

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 115

Выпуск 3

10 февраля 2022

*Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН*

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции 119334 Москва, ул. Косыгина 2

тел./факс (499)-137-75-89

e-mail letters@kapitza.ras.ru

Web-страница <http://www.jetpletters.ac.ru>

Интернет-версия английского издания
<http://www.springerlink.com/content/1090-6487>

Зависимость электронных свойств квазикристаллов от неравновесной заселенности двухуровневых электронных ловушек

А. Ф. Прекул¹⁾, Н. И. Щеголихина

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2021 г.

После переработки 2 декабря 2021 г.

Принята к публикации 15 декабря 2021 г.

В квазикристаллах обнаружено новое явление. Показано, что так называемые “экзотические” свойства реальных квазикристаллических материалов обусловлены наличием в основном состоянии системы метастабильных электронных ловушек с неравновесной заселенностью уровней.

DOI: 10.31857/S1234567822030016

1. С самого начала исследований стабильных (упорядочивающихся) икосаэдрических (I-) фаз пристальное внимание исследователей привлекло явление колоссального по величине и обратного по знаку изменения остаточной проводимости $\sigma(0)$ с ростом беспорядка. $\sigma(0)$ может возрастать, причем, на два-три порядка величины. Сформировалось представление, что оптимально упорядоченные I-фазы характеризуются полосой проводимости с глубоким провалом плотности электронных состояний (“псевдощель”) на уровне Ферми. Наличие и глубина псевдощели напрямую зависят от совершенства икосаэдрического дальнего порядка (ILRO – *icosahedral long-range order*). Чем совершеннее ILRO, тем глубже псевдощель, тем меньше $\sigma(0)$ вплоть до перехода металл-изолятор в пределе, когда все волновые векторы квазирешетки являются векторами брэгговского отражения [1]. Колоссальный рост $\sigma(0)$ с беспорядком, в конечном счете, объяснялся тем, что беспорядок “замывает” псевдощель и восстанавливает структуру полосы проводимости типичного металла. На основе подобных представлений возникла довольно стройная зонная парадигма электронных явлений, единая для всего изоструктурного семейства упорядочивающихся икосаэдрических фаз на основе алюминия. В частности, проявилась градация этих фаз на умеренно-резистивные (типа Al–Li–Cu), высоко-резистивные (типа Al–Cu–Fe) и ультравысоко-резистивные (типа Al–Pd–Re) фазы.

Сумятицу в это понимание вопроса внесли “монокристаллические” материалы Al–Pd–Re. Вопреки ожиданиям, эти материалы оказались более дале-

кими от изоляторного состояния, нежели поликристаллические материалы этой же системы [2]. Это наблюдение нарушило описанную выше градацию I-фаз и вызвало сомнение, являются ли ультравысоко-резистивные свойства поликристаллов собственными свойствами изоструктурного семейства [3–7]. Возникла дилемма. Либо отказаться от самого понятия изоструктурного семейства, либо отказаться от зонной парадигмы псевдощели. В этом контексте, интересно было рассмотреть вариант псевдощели с химической локализацией валентных электронов посредством обмена Гайтлера-Лондона (GL-локализация или ковалентное связывание) [1, 8].

2. Ранее, в развитие GL-механизма псевдощели мы выполнили совместные исследования электронной теплоемкости и локальных туннельных спектров и получили экспериментальное обоснование дифференциальной проводимости квазикристаллов в виде суммы элементарных Шоттки-подобных термов [9]

$$G(V) = \sum_i \mu_e n_i k_B \frac{(\delta V_i/V)^2 \exp(\delta V_i/V)}{(1 + \exp(\delta V_i/V))^2}. \quad (1)$$

Здесь μ_e – подвижность электронов, n_i – число электронов, связанных с отдельного типа ловушками, V – напряжение смещения, k_B – постоянная Больцмана, i – кратность ковалентных связей. Это послужило основой для “кристаллохимической” модели электронной структуры, предполагающей простое, безгибридизационное наложение двух типов спектра. Континуального, в виде полосы проводимости с широкой псевдощелью и дискретного, в виде “дираковской гребенки” двукратно расщепленных локальных уровней [10].

¹⁾e-mail: prekul@imp.uran.ru

Интегрирование выражения (1), с эквивалентной заменой V на T и с учетом постоянной интегрирования σ_0 , воспроизводит полную проводимость системы в виде

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sum_i \mu_e n_i \kappa_B / [1 + \exp(\delta E_i / k_B T)], \quad (2)$$

с двумя типами проводимости – металлической σ_0 по состояниям полосы проводимости и квантовой $\sigma_q(T)$ по возбужденным уровням однотипных ловушек.

На первый взгляд, $\sigma(0)$ и σ_0 являются адекватными параметрами. Кажется возможным вновь обратиться к “зонному” механизму колоссального роста $\sigma(0)$, предположив, на этот раз, что беспорядок разрушает ловушки и замыкает псевдощель. Дело, однако, в том, что ловушки – это атрибутика икосаэдрического ближнего порядка (ISRO – *icosahedral short-range order*). Это сугубо локальные образования, число типов которых строго задано химическим составом и ограничено насыщенностью ковалентных связей. Благодаря этому, доля ковалентно-связанных электронов в общем количестве изначально валентных электронов сплава, N_{bound}/N_v , является структурным инвариантом системы, т.е. не зависит ни от структуры, ни от ее совершенства. В силу закона сохранения заряда, доля остаточных свободных электронов N_{free}/N_v также должна быть структурно инвариантной. Значит, величина σ_0 в (2) с ростом беспорядка может либо убывать, либо, в крайнем случае, оставаться неизменной. Для роста σ_0 , тем более колоссального роста, в системе вообще нет ресурсов.

3. В поисках разрешения возникшего конфликта, мы обратили внимание на тот факт, что величина квантовой компоненты проводимости $\sigma_q(T)$ в (2) при 1100–1200 К в оптимально упорядоченных I-фазах сравнима с $\sigma(0)$ предельно разупорядоченных материалов. Возникла догадка, что беспорядок в квазикристаллах не разрушает ловушки и не “замыкает” псевдощель. Ловушки обретают склонность к неравновесной заселенности уровней, т.е. к сохранению состояния высокотемпературной заселенности до предельно низких температур. В результате, $\sigma(0) \equiv \sigma_0$ только в случае, если все ловушки находятся в состоянии устойчивого равновесия. В противном случае,

$$\sigma(0) = \sigma_0 + \sigma_{msq}(0), \quad (3)$$

где $\sigma_{msq}(0)$ – это квантовая (!!!) проводимость по метастабильным ловушкам с неравновесной заселенностью уровней.

В обоснование этого тезиса, мы провели целенаправленный поиск эффектов, доказывающих на-

личие метастабильных ловушек в основном состоянии квазикристаллических материалов, и обнаружили следующее.

а) Если возбужденные уровни метастабильных ловушек при $T = 0$ К заполнены, то тепловая энергия на их заполнение поглощаться не может. Значит, колоссальный рост $\sigma(0)$ за счет $\sigma_{msq}(0)$, в отличие от механизма “замытия” псевдощели, не может сопровождаться адекватным ростом γ , коэффициента Зоммерфельда в линейной теплоемкости. На эксперименте эффект “дефицита теплоемкости” хорошо известен [11]. Это одно из так называемых экзотических свойств квазикристаллов, до сих пор не имевших объяснения.

б) Аналогично, метастабильные GL-пары являются “парамагнитными” центрами по определению. Значит, наличие добавки $\sigma_{msq}(0)$ должен сопутствовать молекулярный ланжевеновский (супер-) парамагнетизм (χ_{sp}) в магнитной восприимчивости при низких температурах. На рисунке 1 показаны полу-

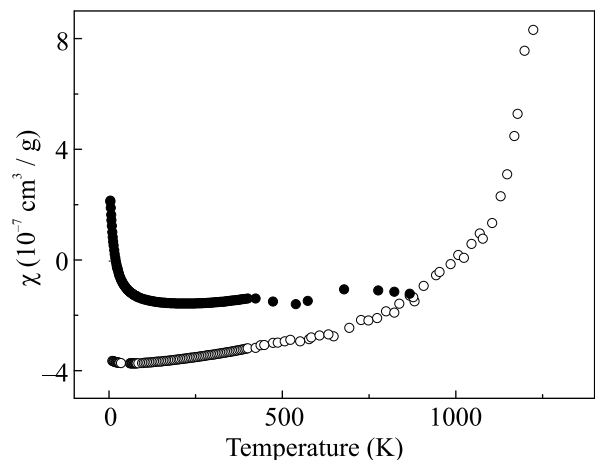


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в упорядоченном (○) и неупорядоченном (●) сплаве $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

ченные нами картины магнитного состояния материала $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ после сверхбыстрой закалки из расплава и после оптимального упорядочения. По видимому, нет квазикристаллообразующих систем, где бы подобный эффект не наблюдался и не объяснялся бы наличием неконтролируемых магнитоактивных примесей. Не ясно было только, почему $\sigma(0)$ и постоянная Кюри в χ_{sp} находятся в практически линейной связи [12]. Ответ очевиден. $\sigma_{msq}(0)$ и постоянная Кюри в χ_{sp} определяются неравновесной заселенностью одних и тех же ловушек.

в) Специфика квантовой проводимости в том, что длина пробега электронов определяется не рассея-

нием на статических дефектах, как в σ_0 , а расстоянием между эквивалентными ловушками. Обычно, эти расстояния $\sim 100 \text{ \AA}$ [13], что равноценно частоте релаксации носителей $\Gamma \leq 10^{14} \text{ с}^{-1}$, характерной для особо чистых металлов. Значит, наличие $\sigma_{msq}(0)$ должен сопутствовать ультраузкий Друде-подобный максимум в $\sigma(\omega)$.

Особенностью $\sigma(\omega)$ реальных квазикристаллических материалов, как известно, является загадочное “отсутствие друдевского максимума” в далекой ИК-области спектра [14, 15]. В оптимально упорядоченных квазикристаллах эту аномалию обычно объясняют малостью Друде-вклада в сравнении с квантовым поглощением. Это действительно так. На рисунке 2 показаны эксперименталь-

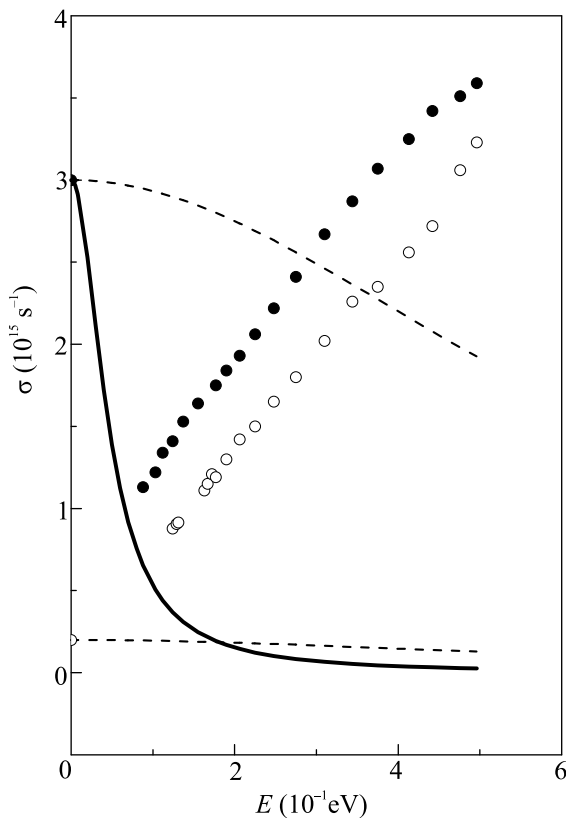


Рис. 2. Оптическая проводимость упорядоченной (○) и неупорядоченной (●) фазы $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ в ИК-области спектра. Пунктирными линиями показаны традиционные металлические Друде-вклады для $\sigma_{\text{stat}} = 2.5 \times 10^{14}$ и $30 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Ультраузкий Друде-максимум условно показан сплошной линией

ные результаты [15] для $\sigma(\omega)$ в оптимально упорядоченной фазе $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ и Друде-вклад для $\sigma_{\text{stat}} = 250 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при частоте релаксации $\Gamma = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, типичной для неупорядоченных металлов. С учетом широкого распределения δE_i ясно, что дело не только и не столько в малости вклада,

сколько в том, что квантовое поглощение быстро возрастает практически с нулевых энергий [10, 14, 15] и скрывает друдевский максимум. Казалось бы, увеличение σ_{stat} хотя бы на порядок при прочих равных условиях, т.е. $\Gamma = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, приведет к тому, что Друде-вклад перекроет рост квантового поглощения и будет наблюдаться во всей ИК-области спектра, см. рис. 2. Выполненная нами экспериментальная проверка в неупорядоченной фазе $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ с $\sigma_{\text{stat}} = 3500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ показала, что ничего подобного не происходит. Быстрый рост квантового поглощения по-прежнему легко наблюдается. Это означает, что $\Gamma \ll 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Действительно, из условия, что кривая Друде проходит левее наименьшей энергии в нашем эксперименте (0.08 эВ), можно оценить $\Gamma \leq 7 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Вполне правдоподобно, что система обладает двумя друдевскими вкладами. Один из них связан с $\sigma_0 \sim 250 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, другой – с $\sigma_{msq}(0) \sim 3300 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma \leq 7 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ в полном соответствии с выражением (3).

г) Квантовая компонента проводимости $\sigma_q(T)$ в выражении (2) является суммой множества дискретных термов. Термы автономны [10]. Значит, проявлением добавки $\sigma_{msq}(0)$ должна быть картина ступенчатого изменения проводимости в процессе релаксации сильнонеравновесного состояния. Воспользуемся результатами [10] и численно смоделируем изменение $\sigma(T)$ в фазе $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ путем последовательного “замораживания” высокоэнергетических термов. На рисунке 3 показана равновесная кривая $\sigma(T)$ с учетом всех шести термов $\delta E_i = 5, 20, 80, 250, 400$ и 1500 мэВ (кривая VI), кривая V – для случая с замороженным термом “1500”, IV – для замороженных термов “1500 и 400”, III – для замороженных термов “1500, 400 и 250”, II – для замороженных термов “1500, 400, 250 и 80” и, наконец, кривая I – для замороженных термов “1500, 400, 250, 80 и 20”. Терм “5” предполагаем равновесным.

При описанной выше процедуре, $\sigma_{msq}(0)$ увеличивается от 0 до $\sim 3300 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Если теперь этот сильнонеравновесный материал нагревать от 0 К, то возрастание проводимости благодаря терму “5” будет наблюдаться только до температуры “разблокировки” терма “20”. Здесь произойдет скачкообразный спад, т.е. переход с кривой I на кривую II (показано стрелкой).

Дальнейшее возрастание проводимости благодаря равновесному терму “20” будет наблюдаться до температуры “разблокировки” терма “80” и т.д. Дальнейший ход событий ясен из графика.

Возникает характерная многоступенчатая картина изменения $\sigma(T)$. Число ступеней, как и число

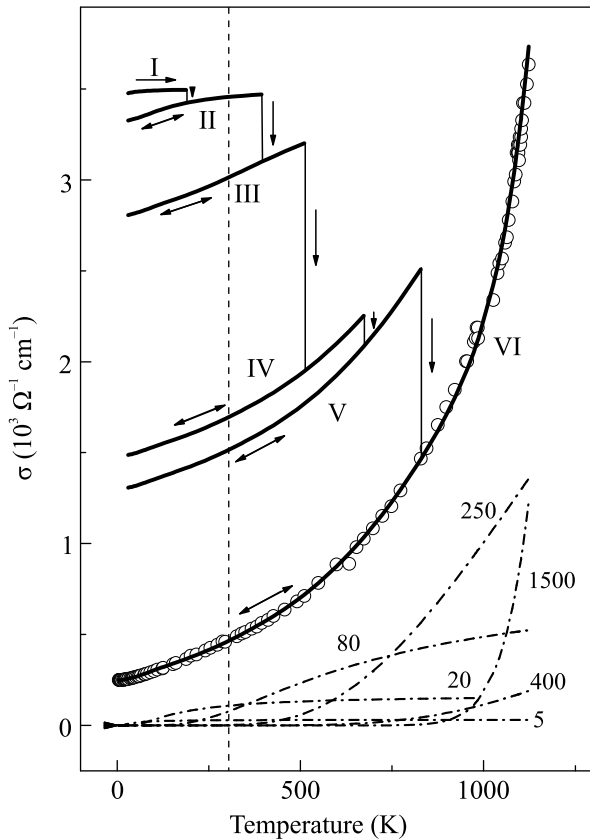


Рис. 3. Схема многоступенчатой релаксации проводимости в сплаве $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ согласно кристаллохимической модели [10] и выражения (2). Температуры разблокировки являются чисто умозрительными. Подробности см. в тексте

термов квантовой проводимости в (2), определяется кратностью ковалентных связей. Теперь, что касается эксперимента.

На рисунке 3 вертикальной пунктирной линией показана граница, разделяющая температуры ниже и выше комнатной, температуры, до которой, как правило, производилась закалка материалов. Левее этой границы, в “параллелизме” кривых легко угадывается картина так называемого Обратного Правила Маттиссена (IMR – *inverse Matthiassen rule* [13]), широко известной и до сих пор не имевшей объяснения эмпирической закономерности. Нетрудно догадаться, что экспериментальная IMR-картина при $T \lesssim 300 \text{ K}$ – это часть модельной диаграммы на рис. 3. По результатам прежних экспериментов [15, 16] для сплава Al-Cu-Fe с номинальным содержанием $\text{Fe} \sim 12.5 \text{ ат. \%}$ мы восстановили полную диаграмму и показываем ее на рис. 4. Качественное сходство модельной и экспериментальной картин поразительное. Особенно впечатляет осциллирующий ха-

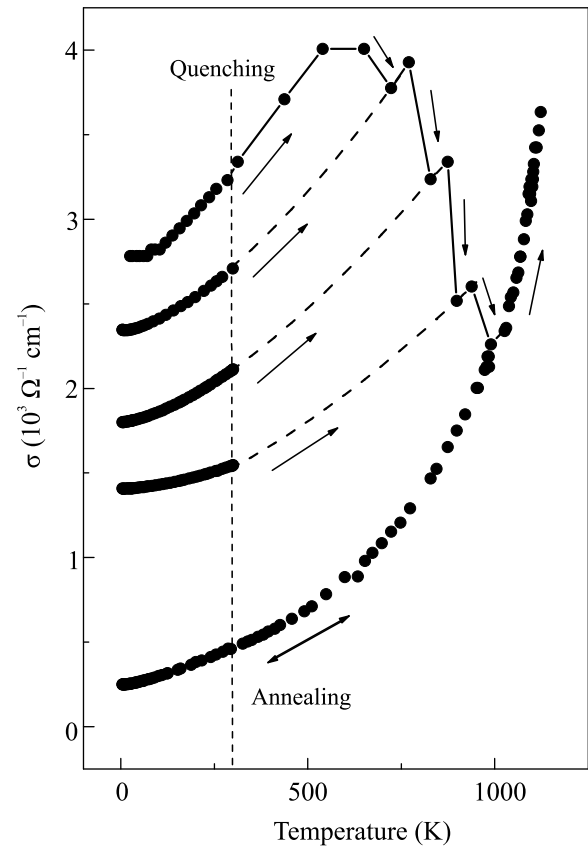


Рис. 4. Реальная картина многоступенчатой релаксации проводимости в сплаве $\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12.5}$ согласно данным [16]

рактер огибающей всех частных петель гистерезиса. Как оказалось, подобные полные диаграммы наблюдались при изучении проводимости квазикристаллообразующих систем Al-Cu-Fe и Al-Pd-Re на различных стадиях структурной релаксации от “аморфных” до “оптимально упорядоченных” состояний [17, 18], но физический смысл этих диаграмм, равно как и IMR-закономерности понять не удалось. Сравнение рис. 3 и 4 с рис. 1b в [17] и рис. 2a в [18] выявляет еще одно важное обстоятельство – хорошее численное совпадение количества ступеней с количеством элементарных термов квантовой проводимости. Все это однозначно доказывает, что особенности электронного транспорта в реальных квазикристаллах определяются наличием двух типов проводимости – металлической σ_0 и квантовой σ_q . Причем, квантовая проводимость проявляет себя двояко. Равновесные ловушки обеспечивают термически-индуцированный рост проводимости при конечных температурах, тогда как неравновесные ловушки обеспечивают рост $\sigma(0)$, создавая тем самым иллюзию колоссального роста металлической проводимости. Ясно, что IMR –

это результат совместного действия этих двух факторов.

4. Таким образом, колоссальный рост $\sigma(0)$ – это определяющее, но далеко не единственное проявление метастабильных ловушек в основном состоянии системы. Обнаружилась феноменальная зависимость электрических, магнитных, тепловых и оптических свойств реальных квазикристаллических материалов от наличия неравновесно заселенных ловушек. Конечно, наиболее знаковым проявлением этой зависимости должно быть нарушение градации I-фаз по степени совершенства ILRO. Тот факт, что монокристаллические Al–Pd–Re материалы не являются ультравысоко-резистивными материалами, означает, что эти материалы являются далекими от состояния устойчивого равновесия. Прямым доказательством этого на эксперименте было бы обнаружение описанных выше проявлений неравновесной заселенности в исходных монокристаллических материалах и “обнуление” этих проявлений в процессе дополнительных термообработок. Однако систематические исследования подобного рода до сих пор практически не проводились. Поэтому мы ограничились рассмотрением эффектов, которые обрели статус эмпирических закономерностей. Это – колоссальный рост $\sigma(0)$ при “дефиците электронной теплоемкости свободных носителей”, молекулярный (супер-) парамагнетизм при низких температурах, это – ультраузкий Друде-максимум в оптике и это, наконец, многоступенчатый характер релаксационных процессов и IMR в электронном транспорте. Этого, очевидно, достаточно для общего вывода, что склонность к неравновесной заселенности является фундаментальной особенностью квазикристаллообразующих сплавов. До сих пор это качество не учитывалось ни в эксперименте, ни в теории. Между тем, как видно, оно является источником комплекса эффектов, осложняющих понимание свойств истинно равновесных квазикристаллических структур.

Выражаем благодарность С. М. Подгорных за помощь в магнитных экспериментах и в обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, # AAAA-A18-118020290104-2).

1. C. Janot, *Quasicrystals*, Oxford Science Publication, 2-nd ed. (1994), p. 324.
2. J. Q. Guo, T. J. Sato, E. Abe, H. Takakura, and A. P. Tsai, *Phil. Mag. Lett.* **80**(7), 495 (2000).
3. I. R. Fisher, X. P. Xie, I. Tudora, C. W. Gao, C. Song, P. C. Canfield, K. Dennis, D. Abanoz, and M. J. Kramer, *Philos. Mag. B* **82**, 1089 (2002).
4. J. Dolinsek, P. J. McGuinness, M. Klanjšek, I. Smiljanić, A. Smontara, E. S. Zijlstra, S. K. Bose, I. R. Fisher, M. J. Kramer, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **74**, 134201 (2006).
5. S. J. Poon and Ö. Rapp, *Phys. Rev. B* **76**, 216201 (2007).
6. J. Delahaye and C. Berger, *Eur. Phys. J. B* **88**, 102 (2015).
7. Ю. Х. Векилов, М. А. Черников, Я. Долинчек, *ФММ* **117**, 19 (2016).
8. В. Ф. Гантмахер, *УФН* **172**, 1283 (2002).
9. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 684 (2016).
10. A. F. Prekul and N. I. Shchegolikhina, *Crystals* **6**(9), 119 (2016).
11. T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).
12. J. J. Prejean, C. Berger, A. Sulpice, and Y. Calvayrac, *Phys. Rev. B* **65**, 140203 (2002).
13. D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
14. C. C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Antounian, A. Sahnoune, and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. Lett.* **67** 2694 (1991).
15. А. Ф. Прекул, Л. В. Номерованная, А. Б. Рольщиков, Н. И. Щеголихина, С. В. Ярцев, *ФММ* **82**, 75 (1996).
16. А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, *Кристаллография* **52**(6), 1032 (2007).
17. R. Haberkern, C. Roth, R. Knoke, F. Zavaliche, and P. Haussler, *Proc. 6-th Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1998), p. 643.
18. R. Haberkern, K. Khedhri, C. Madel, and P. Häussler, *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**, 475 (2000).

Коллективный эффект трансформации сетки водородных связей на начальном этапе роста гидрата метана

В. Р. Белослудов⁺¹⁾, К. В. Гец^{+*}, Р. К. Жданов^{+*}, Ю. Ю. Божко^{+*}, Р. В. Белослудов[×], Л.-Дж. Чен^{°2)}

⁺Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[×]Institute for Materials Research, Tohoku University, 980-8577 Sendai, Japan

[°]Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, 10617 Taipei, Taiwan

Поступила в редакцию 7 декабря 2021 г.

После переработки 11 декабря 2021 г.

Принята к публикации 11 декабря 2021 г.

Используя методы молекулярной динамики, было проведено исследование перестройки динамической сетки водородных связей жидкой воды в кристаллическую сетку водородных связей гидрата метана по ходу его формирования и роста. Для изучения природы нуклеации исследовались временные зависимости степени “кристалличности” ближайшего окружения всех молекул воды, скорость упорядочения сетки водородных связей и связь этих параметров со скоростью роста гидрата метана. Изучено влияние на эти параметры наличия ионов морской соли и гидратной затравки. Были созданы системы с полностью размешанным газом, т.е. с минимальным индукционным временем, и показано, что нуклеация газовых гидратов может проходить одновременно во всем объеме раствора, что в свою очередь позволяет говорить о коллективном эффекте формирования гидратов из жидкого раствора.

DOI: 10.31857/S1234567822030028

Введение. За последние несколько десятилетий проблема доступа к чистой воде стала более актуальной во многих регионах нашей планеты. В настоящее время единственным промышленно применимым решением является опреснение морской воды. Для этого применяется целый набор различных методик, среди которых стоит отдельно выделить опреснение гидратным методом, который очень близок к классическому опреснению замораживанием [1]. Этот метод основан на том, что при формировании кристаллической фазы ионы соли остаются в растворе воды. Однако остаются не до конца решенными проблема разделения гидратной фазы и морской воды после формирования гидрата и проблема медленной кинетикой образования [2].

Газовые гидраты – это соединения включения, которые образуются помещением молекул-гостей, в полости кристаллического каркаса сформированными молекулами воды [3]. Тип образуемого гидрата зависит от газа или смеси газов, участвующих в формировании. Наиболее часто встречающимися структурами гидратов являются: кубическая структура I

(КС-I), кубическая структура II (КС-II) и гексагональная структура III (ГС-III).

Ионы солей, которые присутствуют в морской воде, (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+), обычно используются как ингибиторы образования гидратов, а значит, влияют на кинетику их образования. Понимание механизмов гидратообразования, особенно в присутствии различных ингибирующих добавок, является ключевым фактором для разработки простых способов синтеза гидратов. Экспериментальное изучение кинетики крайне затруднено из-за требований к нано- или даже фемто-секундному временному разрешению для непосредственного наблюдения процессов образования гидратов [3]. В то же время методы молекулярной динамики являются наиболее подходящими теоретическими методами для изучения данных процессов, хоть и по-прежнему являются требовательными к вычислительным мощностям [4].

Для понимания процесса формирования гидратов и динамики их роста необходимо понимать механизм нуклеации, который до сих пор является не до конца понятным из-за стохастичности процесса. В настоящее время имеются две основные теории нуклеации: гомогенная нуклеация и гетерогенная нуклеация. В случае гомогенной нуклеации формирование новой фазы происходит непосредственно из исходной

¹⁾ e-mail: gets@niic.nsc.ru

²⁾ L.-J. Chen.

фазы после формирования так называемого критического зародыша, после чего происходит рост гидратной фазы. Стоит отметить, что данный процесс является стохастическим по своей натуре. В реальных системах крайне затруднительно наблюдать гомогенную нуклеацию из-за наличия примесей и множества побочных факторов, из-за которых реализуется гетерогенный вариант нуклеации [5]. Гетерогенная нуклеация происходит в присутствии третьей фазы, например, примеси или границы раздела фаз. С энергетической точки зрения гетерогенный путь формирования гидрата более выгоден, нежели формирование из чистой фазы, что значительно увеличивает скорость нуклеации [6]. К сожалению, данный механизм слабо изучен из-за своей сложности [7]. Из-за того что до сих пор нет единого мнения в пользу одной или другой теории, исследования по изучению нуклеации гидратов продолжаются [8–11].

В течение последних десятилетий было проведено множество работ по молекулярно-динамическому моделированию, которые позволили на качественном и количественном уровне изучить начальные стадии образования гидрата под действием высокого избыточного давления или низкой температуры при переохлаждении [12, 13]. Ключевым компонентом этих исследований является расчет параметров порядка [14, 15], которые являются количественной мерой степени упорядоченности в системе и используются для оценки прогресса и механизмов образования гидратов, а также других ключевых свойств. Процессы образования гидратов связаны с упорядочением как молекул гостей, так и молекул воды [16], которые формируют сетку водородных связей. Ее роль важна для понимания процесса образования гидратов, так как сетка водородных связей определяет локальные свойства воды, например, структурные неоднородности [17], макроскопические свойства воды, например, вязкость [18], термодинамические свойства гидратов [19 и библиография в ней] и протонная проводимость [20, 21].

В данной работе мы постарались реализовать гетерогенный путь нуклеации. При этом основной целью было изучить процесс перехода сетки водородных связей жидкой воды в стабильную сетку водородных связей гидрата. Для этого мы использовали методы молекулярного моделирования и набор собственных программ для постобработки и анализа полученных данных. Исследование проводилось в модельных системах “вода + метан” и “вода + метан + ионы соли морской воды”, а также “вода + метан + затравка гидрата” и “вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата”.

Детали вычислений. В данной работе нами была использована комбинация методов молекулярной динамики, реализованной в пакете LAMMPS [22], и набор собственных программ для структурного анализа сетки водородных связей молекул воды.

Моделирование проводилось на наборе систем различного размера и состава. Первая группа систем состояла из 1200 молекул воды и 104 молекул метана, такое количество метана позволяет перевести в гидрат половину молекул воды. При этом были созданы варианты этой системы с ионами соли морской воды Na^+ и Cl^- (из-за очень малой концентрации остальных ионов, содержащихся в морской воде, они не учитывались в модели) с концентрацией 1 пара ионов на 100 молекул воды, а также системы с гидратной затравкой, представляющей большую и малую полости структуры КС-I, соединенные вместе, и без гидратной затравки.

Для описания молекул воды был выбран четырехточечный потенциал TIP4P/Ice [23]. Данный потенциал хорошо подходит для описания фазовых переходов между различными фазами воды. Молекулы метана описывались как сферические незаряженные частицы с потенциалом Ван дер Ваальса [24]. Параметры потенциала для Na^+ и Cl^- были взяты из работ [25, 26].

Начальные структуры были созданы случайным распределением требуемого количества молекул нужного типа, после чего производилась оптимизация структуры, чтобы ликвидировать перекрытие молекул. При наличии гидратной затравки, затравка рассматривалась как твердое тело, т.е. положение молекул друг относительно друга было фиксированным. Давление и температура при моделировании контролировалось термостатом и баростатом Нозе-Гувера [27, 28]. Моделирование систем происходило при давлении 50 и 1000 бар и фиксированной температуре 270 К. Шаг моделирования составил 1 фс.

Молекулярная структура растворов, координаты атомов и молекул, а также взаимная ориентация молекул воды, динамически изменялись во времени. В данной работе сетка водородных связей рассматривается как динамическая [17], т.е. объединяющая флуктуирующие водородные связи между соседними молекулами воды, существование, образование и распад которых в каждый момент времени определяется геометрическими критериями: расстояние кислород-кислород $d_{\text{O-O}} < 3.2 \text{ \AA}$, а угол взаимной ориентации $\alpha_{\text{HO-O}} < 30^\circ$ ([29], число связей с $30^\circ < \alpha_{\text{HO-O}} < 40^\circ$ незначительно). Данный критерий применялся для анализа мгновенных конфигураций и при поиске ма-

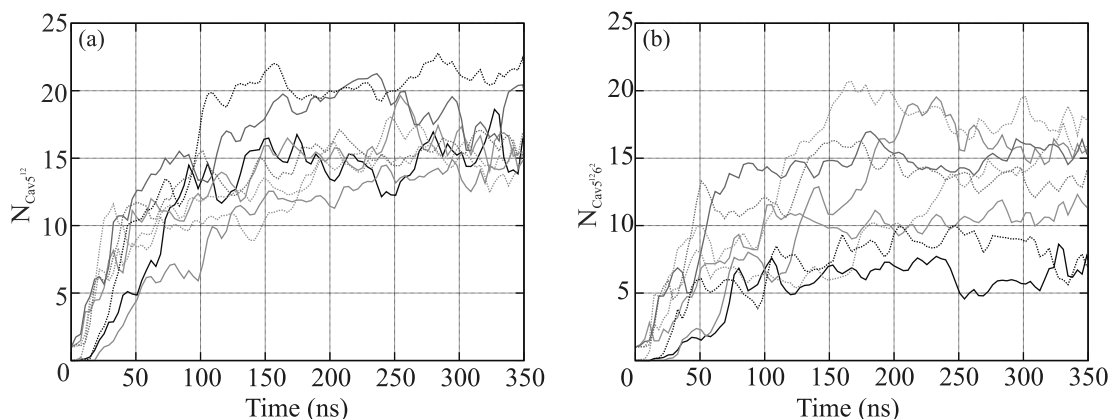


Рис. 1. (Цветной онлайн) Число малых 5^{12} (a) и больших $5^{12}6^2$ (b) полостей, содержащих метан, в зависимости от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы “вода + метан”, оранжевому – “вода + метан + затравка гидрата”, голубому – “вода + метан + ионы соли морской воды”, зеленому – “вода + метан + ионы соли морской воды + затравка гидрата”. Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

лых и больших полостей гидрата КС-I. Число полостей и средние значения описанных ниже характеристик сетки водородных связей рассчитывались для отдельных молекулярных конфигураций, получаемых каждые 100 пс. Важно, что при анализе сетки водородных связей учитывались только связи, образующиеся между молекулами воды.

Для анализа структуры воды использовались параметры F_3 [14] и F_4 [15]. Параметр F_3 характеризует коэффициент отличия локальной структуры молекулы воды от идеальной тетраэдричности и равен 0 в случае идеального кристалла и ≈ 0.1 для случая жидкой воды и рассчитывается как среднее по всем молекулам воды значение $F_3 = \langle \sum_i (|\cos(\alpha)| \cos(\alpha) + \cos^2(109.47^\circ))^2 \rangle$, где α – угол кислород-кислород-кислород между ближайшими молекулами в центре с рассматриваемой молекулой воды, а суммирование ведется по 6 независимым углам, которые образует молекула с четырьмя соседними молекулами, когда выполняется правило льда. Идеальный тетраэдрический угол равен 109.47° . Параметр F_4 отражает среднее значение величины торсионных углов между всеми соседними молекулами воды: $F_4 = \langle \cos(3\varphi) \rangle$, где φ – торсионный угол между ближайшими молекулами. Для гидратов характерным значением F_4 является ≈ 0.7 , для жидкой фазы воды ≈ 0 и для льда ≈ -0.3 .

Результаты и обсуждение. На рисунке 1a и b показана динамика изменения числа малых 5^{12} и больших $5^{12}6^2$ полостей, заполненных молекулами метана гидрата КС-I, образующихся в системе соответственно. В системах, не содержащих гидратные затравки, образование малых полостей происхо-

дит раньше больших, что можно объяснить их большей энергетической выгодностью, при этом образование больших полостей происходит только в непосредственной близости к малым полостям, так как при их образовании участвуют грани малых полостей. Наличие гидратной затравки упрощает образование больших полостей. Наличие ионов соли не существенно сказывается на скорости роста или количестве полостей. В гидрате структуры КС-I соотношение числа малых полостей к большим составляет 2 к 6, однако в нашем случае это отношение оказывается нарушенным из-за небольшого количества молекул метана в системе. Можно видеть, что число полостей для всех систем выходит на постоянное значение за 150–200 нс.

Благодаря выбранному методу получения начальных структур удалось снизить до незначительных величин индукционное время, которое в других работах по молекулярному моделированию может достигать микросекунд [10]. В данной работе создается конфигурация с достаточным для начала процесса роста гидрата содержанием метана в растворе, что является необходимым условием гидратообразования. По предварительным данным для фреона 14, пропана или изо-бутана, данный эффект способен проявлять себя и в других гидратных системах.

Для анализа пространственной ориентации молекул воды и их относительного расположения были использованы часто используемые параметры F_3 и F_4 . Зависимость от времени параметра F_3 приведена на рис. 2a. Из рисунка видно упорядочение структур растворов, о чем свидетельствует снижение значения параметра F_3 со временем. При давлении

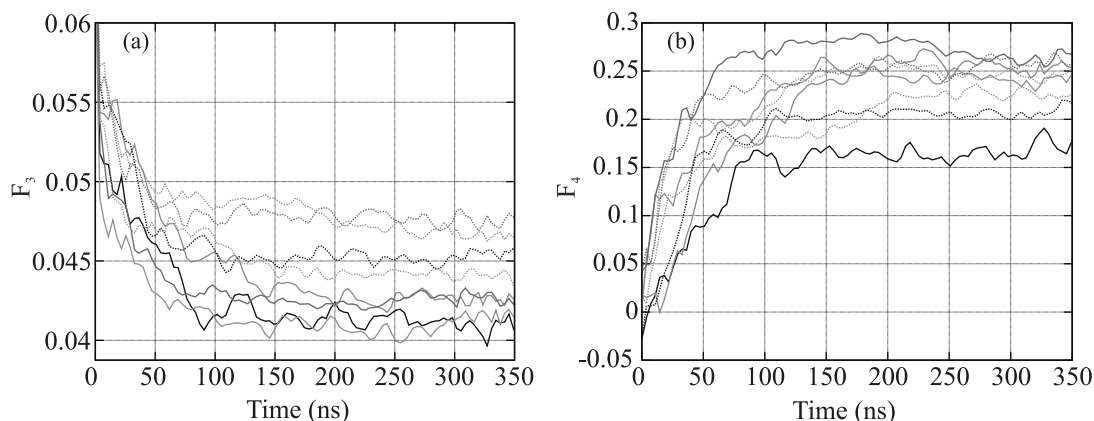


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость параметров F_3 (a) и F_4 (b) от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы “вода + метан”, оранжевому – “вода + метан + заправка гидрата”, голубому – “вода + метан + ионы соли морской воды”, зеленому – “вода + метан + ионы соли морской воды + заправка гидрата”. Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

50 бар упорядочение по тетраэдрическому окружению молекул воды идет быстрее, чем при 1000 бар, что обусловлено больше подвижностью молекул воды при меньшем давлении. Аналогично можно видеть, что наличие соли в воде приводит к ослаблению тетраэдричности ближнего окружения молекул воды в сетке водородных связей, что подтверждается данными рентгеновского рассеяния и моделирования [30], где наблюдалось снижение числа водородных связей в ближнем порядке в растворе Na^+Cl^- по сравнению с чистой водой. Выход зависимостей на постоянное значение и колебание вокруг этого значения определяется тем, что почти все молекулы метана, изначально присутствовавшие в растворе, переходят в фазу гидрата.

Зависимость от времени параметра F_4 приведена на рис. 2b. Можно видеть, что наличие заправки гидрата приводит к более ярко выраженному межмолекулярному упорядочению, независимо от давления, что свидетельствует о постепенном образовании гидрата. Сравнение систем без заправки “вода + метан” и “вода + метан + ионы морской соли” показывает, что наличие соли делает взаимную ориентацию молекул воды более свойственной гидрату, что объясняется понижением подвижности молекул воды, которые взаимодействуют с ионами Cl^- [30]. Как и для параметра F_3 , здесь наблюдается рост гидрата, в который входят почти все молекулы метана, изначально присутствовавшие в растворе. Отличие полученного значения $F_4 \approx 0.2\text{--}0.25$ от идеального значения 0.7 для гидрата обусловлено тем, что в гидрат может перейти только половина молекул воды, а также существенным вкладом образующих гидрат молекул воды, которые находятся на поверхности гидрата.

Видно, что параметры F_3 и F_4 выходят на насыщение за ~ 100 нс, что значительно отличается от аналогичного времени для зависимости числа малых и больших полостей гидрата. Это свидетельствует о том, что упорядочение структуры сетки водородных связей предшествует видимому росту самого гидрата. Другими словами, можно сказать, что процесс роста гидрата захватывает куда больший объем системы, чем объем, занимаемый формируемыми полостями.

На рисунке 3 приведено число молекул, параметр F_3 для которых меньше 0.025 (наиболее близких к кристаллическому веществу для водных фаз), нормированное на общее число молекул воды, а также число водородных связей, соединяющих эти молекулы. Рост числа таких молекул свидетельствует об общем упорядочении сетки водородных связей. Видно, что число тетраэдрически упорядоченных молекул выходит на постоянное значение также в течение первых 100 нс, как и для параметров F_3 и F_4 . К этому же моменту наблюдается наибольшая связанность водородными связями этих молекул, число которых достигает 40–45 % в системах с заправками и $\sim 35\%$ в системах без заправки. При этом степень связанности в первые 50 нс достаточно низкая, особенно в структурах без заправки, что свидетельствует об делокализации таких молекул и отсутствии одного общего центра нуклеации. Высокая степень связанности показывает, что большинство этих молекул образуют твердую фазу. Таким образом, можно видеть, что гидрат продолжает образовываться, когда сетка водородных связей уже трансформировалась и соответствует твердой фазе. При этом может образовываться “аморфная” струк-

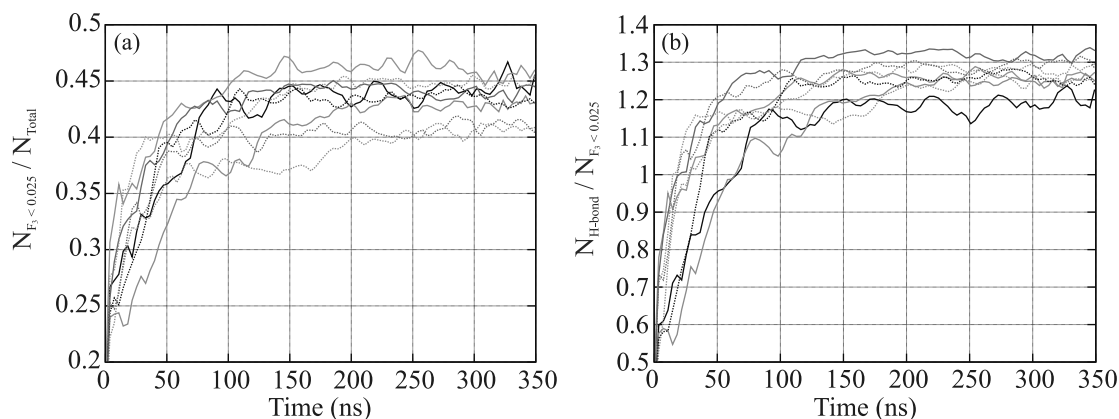


Рис. 3. (Цветной онлайн) Доля молекул, параметр F_3 которых ниже 0.025, от общего числа молекул (а) и нормированного на число молекул с $F_3 < 0.025$ числа водородных связей, связывающих эти молекулы (б) в зависимости от времени. Черному цвету соответствуют данные для системы “вода + метан”, оранжевому – “вода + метан + заправка гидрата”, голубому – “вода + метан + ионы соли морской воды”, зеленому – “вода + метан + ионы соли морской воды + заправка гидрата”. Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

тура гидрата, переходящая со временем в кристаллическую.

Объемный переход сетки водородных связей воды в сетку гидрата в случае равномерного начального распределения газа можно наблюдать в виде формирования малых и больших полостей гидратной структуры по всему модельному объему, а не только в какой-то определенной выделенной области. На рисунке 4 приведена временная зависимость соотношения числа молекул, образующих полости раз-

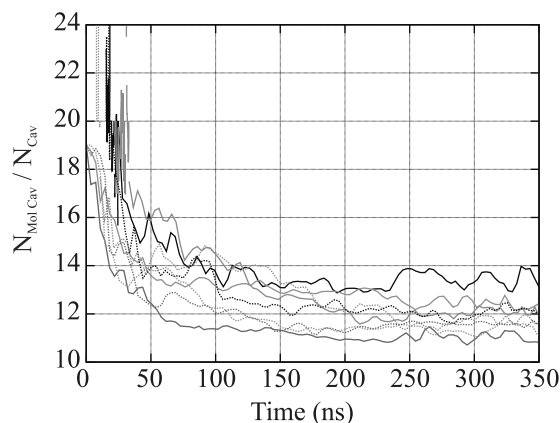


Рис. 4. (Цветной онлайн) Число молекул, образующих полости различного типа, нормированное на число полостей, в зависимости от времени моделирования. Черному цвету соответствуют данные для системы “вода + метан”, оранжевому – “вода + метан + заправка гидрата”, голубому – “вода + метан + ионы соли морской воды”, зеленому – “вода + метан + ионы соли морской воды + заправка гидрата”. Сплошными линиями показаны данные при давлении 50 бар, пунктирными – при 1000 бар

личного типа к числу полостей. Видно, что если на малых временах полости не соединены друг с другом (имеют меньше общих молекул, чем в одной пятиугольной или шестиугольной грани), то со временем они начинают соприкасаться и заполняют собой большую часть объема модельной ячейки, что приводит к снижению соотношения, которое в случае идеального гидрата равно 5.75. При этом в отсутствие заправки в начальные моменты времени чаще образуются большие полости $5^{12}6^2$, которые сформированы 24 молекулами воды, тогда как вокруг заправки начинают с большей скоростью формироваться малые полости, образованные 20 молекулами воды.

Закключение. В представленной работе были исследованы методом молекулярной динамики системы “вода + метан” и “вода + метан + ионы соли морской воды” при различных давлениях. Было показано, что при создании насыщенного газом раствора можно добиться значительного сокращения индукционного времени и наблюдать быстрый рост гидратной фазы из полученного раствора. При этом рост гидрата происходил во всем объеме сразу без явной локализации центров нуклеации. Более того, было показано, что перестроение сетки водородных связей начинается и заканчивается раньше, чем происходит визуально обнаруживаемое выстраивание молекул воды в кристаллическую структуру гидрата. Наличие заправки способствует более высокой скорости гидратообразования даже в условиях полного “перемешивания” метана в воде. Присутствие ионов морской соли не оказывает существенного влияния на кинетику гидратообразования, но оказывает влияние на геометрию ближнего порядка молекул воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и МНТ в рамках совместного научного проекта # 21-52-52001 (номер проекта в Тайване MOST 110-2923-E-002-008-MY3). Мы благодарим команду Центра Вычислительного Материаловедения Института Исследования Материалов в Университете Тохоку (проект # 2012SC0504) за постоянную поддержку в проведении расчетов на суперкомпьютере.

1. C. Xu, X. Li, K. Yan, X. Ruan, Z. Chen, and Z. Xia, *Chinese J. Chem. Eng.* **27**(9), 1998 (2019).
2. E.D. Sloan and C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Taylor & Francis Group: Boca Raton (2008).
3. D. Bai, Z. Wu, C. Lin, and D. Zhou, *Fluid Ph. Equilibria* **487**, 76 (2019).
4. S. Liang, K.W. Hall, A. Laaksonen, Z. Zhang, and P.G. Kusalik, *Phil. Trans. R. Soc. A* **377**, 20180167 (2019).
5. D. Kashchiev and A. Firoozabadi, *J. Crystal Growth* **243**(3–4), 476 (2002).
6. L. Jensen, K. Thomsen, and N. von Solms, *Chem. Eng. Sci.* **63**(12), 3069 (2008).
7. P. Warriar, M.N. Khan, V. Srivastava, C.M. Maupin, and C.A. Koh, *J. Chem. Phys.* **145**(21), 211705 (2016).
8. C.A. Koh, J.L. Savidge, and C.C. Tang, *J. Phys. Chem.* **100**(16), 6412 (1996).
9. T. Uchida, S. Takeya, L. Wilson, C.A. Tulk, J.A. Ripmeester, J. Nagao, T. Ebinuma, and H. Narita, *Can. J. Phys.* **81**(1–2), 351 (2003).
10. M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, and D.T. Wu, *Science* **326**(5956), 1095 (2009).
11. C. Moon, R. Hawtin, and P.M. Rodger, *Faraday Discuss* **136**, 367 (2007).
12. M. Khurana, Z. Yin, and P. Linga, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 11176 (2017).
13. G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, *Chem. Rev.* **116**, 7078–7116 (2016).
14. L. A. Baez and P. Clancy, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **715**(1), 177 (1994).
15. P.M. Rodger, T.R. Forester, and W. Smith, *Fluid Ph. Equilibria* **116**(1–2), 326 (1996).
16. P.M. Rodger, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **912**(1), 474 (2000).
17. V. Belosludov, K. Gets, R. Zhdanov, V. Malinovsky, Y. Bozhko, R. Belosludov, N. Surovtsev, O. Subbotin, and Y. Kawazoe, *Sci. Rep.* **10**, 7323 (2020).
18. V.K. Malinovsky, R.K. Zhdanov, K.V. Gets, V.R. Belosludov, Y.Y. Bozhko, V.A. Zykova, and N.V. Surovtsev, *JETP Lett.* **102**(11), 732 (2015).
19. R.K. Zhdanov, V.R. Belosludov, Y.Y. Bozhko, O.S. Subbotin, K.V. Gets, and R.V. Belosludov, *JETP Lett.* **108**(12), 806 (2018).
20. M.I. Ryzhkin, I.A. Ryzhkin, A.M. Kashin, and V.V. Sinitsyn, *JETP Lett.* **112**(8), 498 (2020).
21. I.A. Ryzhkin and M.I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **113**(7), 461 (2021).
22. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
23. J.L.F. Abascal, E. Sanz, R. Garcia Fernández, and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).
24. M.G. Martin and J.I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2569 (1998).
25. H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **101**(12), 10833 (1994).
26. R. T. Cygan, J. J. Liang, and A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B* **108**(4), 1255 (2004).
27. S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
28. W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**(3), 1695 (1985).
29. R. Kumar, J.R. Schmidt, and J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **126**(20), 05B611 (2007).
30. G.V. Bondarenko, Y.E. Gorbaty, A.V. Okhulkov, and A.G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. A* **110**(11), 4042 (2006).

Эффект Холла в антиферромагнитном состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$

А. Л. Хорошилов⁺¹⁾, А. В. Богач⁺, С. В. Демишев⁺, К. М. Красиков⁺, С. Е. Половец*, Н. Ю. Шицевалова*,
В. Б. Филипов*, Н. Е. Случанко⁺

⁺Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, НАНУ, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 2 декабря 2021 г.

После переработки 13 декабря 2021 г.

Принята к публикации 13 декабря 2021 г.

Выполнены детальные измерения эффекта Холла в антиферромагнетике $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ (температура Нееля $T_N = 5.75$ К) в магнитных полях до 80 кЭ при температурах 1.9–6.6 К при ориентации магнитного поля в плоскости (110). В рамках предложенной процедуры разделения вкладов установлено, что в антиферромагнитном (АФ) состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ в полях 30–50 кЭ доминирующим является анизотропный положительный вклад, который обуславливает двойную инверсию знака холловского сопротивления. Найдено резкое уменьшение амплитуды отрицательного изотропного вклада при переходе в АФ-фазу. Обсуждается природа обнаруженных аномалий в АФ-металле с динамическими зарядовыми страйпами и спин-волновой компонентой магнитной структуры.

DOI: 10.31857/S123456782203003X

1. Введение. Динамические зарядовые страйпы в металлах RB_{12} с сильными электронными корреляциями обуславливают возникновение аномалий термодинамических и транспортных характеристик [1, 2]. Недавно было показано, что в условиях структурной (кооперативный эффект Яна–Теллера [3–7]) и электронной (динамические страйпы в направлении $\langle 110 \rangle$ [2–7]) неустойчивостей в гцк решетке редкоземельных додекаборидов RB_{12} (R – Ho, Er, Tm, Yb и Lu) эффект Холла в немагнитном металле LuB_{12} [8] и в парамагнитной фазе антиферромагнетиков $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$ [9–10] становится мультикомпонентным. При этом в $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$, наряду с практически изотропной нормальной отрицательной компонентой с коэффициентом Холла $R_H(T)$ наблюдается аномальный эффект Холла (АНЕ), определяющий анизотропию холловского сопротивления в диамагнитном (LuB_{12} [8]) и парамагнитном ($\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$ [9–10]) состояниях. Поскольку динамические зарядовые страйпы в RB_{12} являются высокочастотными (~ 240 ГГц, см. [4]) колебаниями электронной плотности, они подавляют косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости (механизм Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды) между ближайшими магнитными редкоземельными (РЗ) ионами в направлении $\langle 110 \rangle$, приводя к возникновению сложных многокомпонентных магнитных фазовых диаграмм в антиферромагнетиках RB_{12}

[2, 11–15]. В частности, в АФ-состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ для трех различных направлений внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [001]$, $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [111]$ по данным [11] на H – T диаграммах наблюдается множество различных магнитоупорядоченных фаз (см. I–IX на рис. 1), тогда как при отклонении вектора $\mathbf{H}$ от направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ на H – φ диаграмме в плоскости (110) в области $H \leq H_N$ (H_N – неелевское поле) регистрируется фаза X (см. круговые магнитные фазовые диаграммы в [11]).

Учитывая, что радиальные и угловые фазовые границы на рис. 1 и круговых диаграммах в [11] отвечают резким изменениям магнетосопротивления, появлению особенностей теплоемкости и магнитной восприимчивости в АФ-состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$, следует ожидать также связанных с этими фазовыми переходами аномалий в эффекте Холла. Кроме того, ожидается, что возникновение сложной АФ-структуры, состоящей из $4f$ - (локализованные магнитные моменты) и $5d$ - (волна спиновой плотности (ВСП)) компонент [11] должно в значительной степени модифицировать нормальный и АНЕ вклады в холловское сопротивление. В связи с этим представляет интерес исследовать особенности эффекта Холла в антиферромагнетике $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ с динамическими зарядовыми страйпами. С этой целью в настоящей работе впервые выполнены измерения с разделением вкладов в эффект Холла в АФ-состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ с магнитной фазовой диаграммой в форме мальтийского креста [11].

¹⁾e-mail: poligon-51@yandex.ru

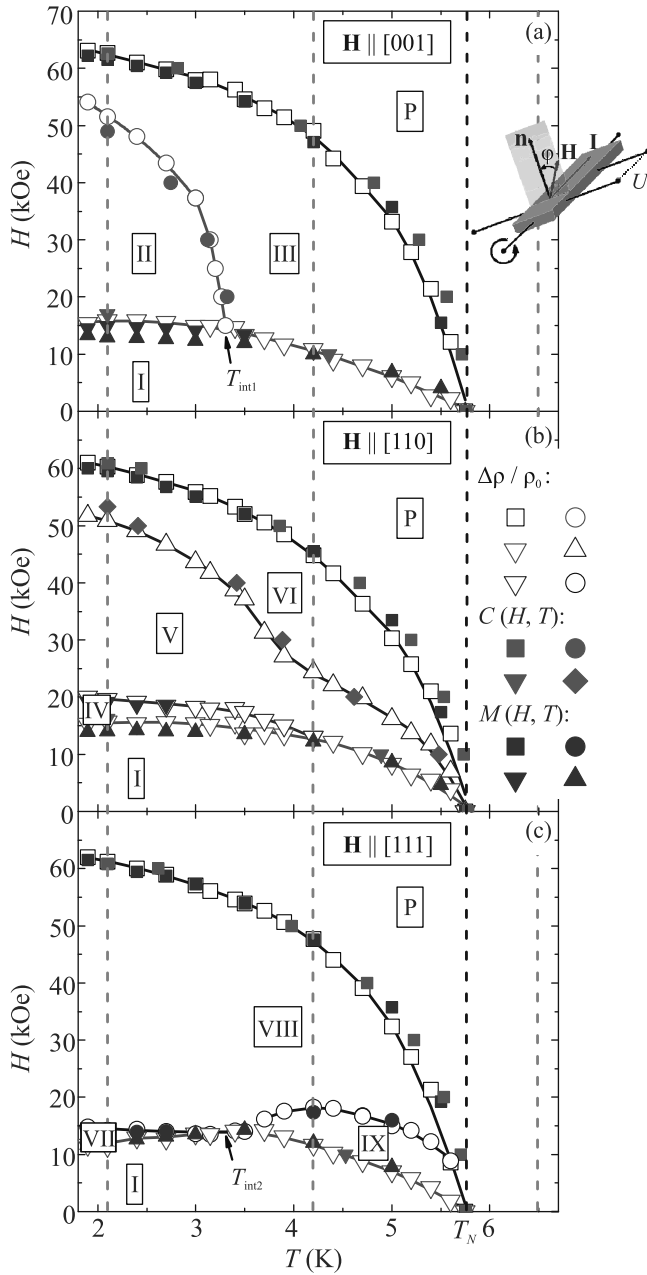


Рис. 1. (Цветной онлайн) Магнитные фазовые H – T диаграммы $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ для направлений нормали (a) – $\mathbf{n} \parallel [001]$, (b) – $\mathbf{n} \parallel [110]$ и (c) – $\mathbf{n} \parallel [111]$, полученные из данных магнетосопротивления, теплоемкости и намагниченности [11]. Вертикальными пунктирными прямыми отмечена T_N и температуры, при которых регистрировались угловые кривые холловского сопротивления. Римскими цифрами обозначены магнитоупорядоченные фазы, P – парамагнитная фаза

2. Методика эксперимента. В работе исследовались монокристаллические образцы $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ высокого качества, выращенные в ИПМ НАН Украины методом бестигельной индукции

онной зонной плавки в инертной атмосфере аргона [16]. Измерения поперечного магнетосопротивления и эффекта Холла во внешнем магнитном поле величиной $H \leq 80$ кЭ в интервале температур 1.9–300 К проводились на образцах с направлением нормали к поверхности $\mathbf{n} \parallel [001]$ стандартным пятиконтактным методом на постоянном токе с коммутацией. Используемая измерительная ячейка обеспечивала пошаговое вращение монокристаллического образца на угол $\varphi = \angle \mathbf{n}, \mathbf{H}$ в плоскости $(\bar{1}10)$, перпендикулярной направлению измерительного тока $\mathbf{I} \parallel [\bar{1}10]$, см. схему на вставке к рис. 1.

3. Результаты и обсуждение. На рисунке 2 представлено сравнение полевых зависимостей маг-

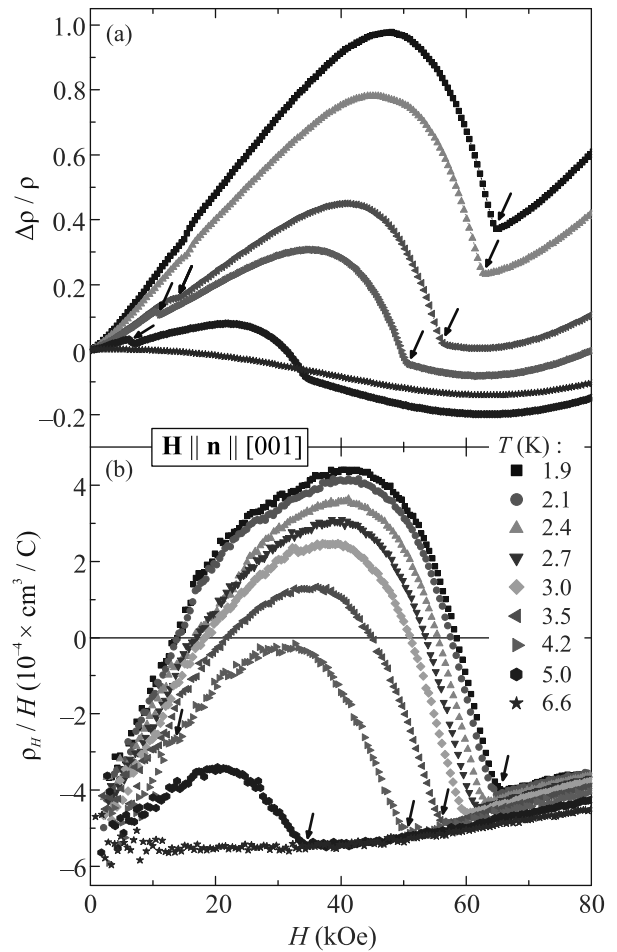


Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевые зависимости (a) – магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ и (b) – приведенного холловского сопротивления ρ_H/H в диапазоне 1.9–6.6 К для $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ с нормалью $\mathbf{n} \parallel [001]$ к поверхности образца. Данные ρ_H/H получены в традиционной схеме измерений с двумя противоположными направлениями магнитного поля $\pm \mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ (см. текст). Стрелками у кривых отмечены ориентационные фазовые переходы и переход АФ-Р при H_N

нетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ (панель а) и приведенного холловского сопротивления $R_H \equiv \rho_{xy}/H = \rho_H/H$ (панель б) для магнитного поля, сонаправленного нормали $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n} \parallel [001]$ (традиционная схема измерений эффекта Холла с двумя противоположными ориентациями $\pm \mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$, стрелками у кривых обозначены фазовые переходы). Видно, что на всех кривых $\Delta\rho/\rho(H)$ (рис. 2а) и $\rho_H/H(H)$ (рис. 2б) в АФ-состоянии ($H < H_N$) наблюдается широкий максимум, отвечающий дополнительной положительной компоненте в эффекте Холла и магнетосопротивлении, тогда как в малых полях регистрируются ориентационные фазовые переходы. Отметим, что при низких температурах добавочный положительный вклад в полях 15–55 кЭ превосходит отрицательную компоненту, приводя к двойной инверсии в магнитном поле знака холловского сопротивления (см. рис. 2б). При переходе в парамагнитное состояние (см., например, $T = 6.6$ К на рис. 2б) амплитуда изменений $\rho_H/H(H)$ резко падает, однако в сильных полях наблюдается небольшое уменьшение отрицательных значений ρ_H/H с понижением температуры.

На рисунках 3а, б и 4а, б представлены примеры угловых зависимостей $\rho_H(\varphi)$ в поле до 80 кЭ для нормали $\mathbf{n} \parallel [001]$ при температурах 2.1 и 4.2 К, соответственно (панели а и б на рис. 3, 4 отвечают парамагнитному и АФ-состояниям). Измеренные угловые кривые $\rho_H(\varphi)$ скорректированы вычитанием малого (менее 2%) вклада магнетосопротивления, обусловленного не эквипотенциальным расположением холловских контактов к образцу (см., например, [8]). Поскольку угловые зависимости магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho(\varphi, H_0)$ при фиксированных H_0 использовались в [11] для построения круговых сечений магнитной фазовой $H-\varphi$ диаграммы (см. рис. 3с и 4с), представляет интерес сравнить положение особенностей холловского сопротивления $\rho_H(\varphi, H_0)$ с фазовыми границами. При этом в малых полях $H < 10$ кЭ, отвечающих фазе I на рис. 3с и 4с, кривые с хорошей точностью описываются косинусоидальной зависимостью вида $\rho_H(\varphi) = \rho_H^0 \cos(\varphi)$ (см., например, кривую для $H_0 = 10$ кЭ на рис. 4б), которая наблюдалась ранее [10] в интервале $H < 40$ кЭ в парамагнитной фазе $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$. В [10] было показано, что с ростом поля в парамагнитном состоянии угловая зависимость холловского сопротивления в $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ становится значительно сложнее и может быть представлена суммой двух вкладов

$$\rho_H(\varphi) = \rho_H^0 \cos(\varphi) + \rho_H^{\text{ан}}(\varphi), \quad (1)$$

включающих отрицательную изотропную компоненту, пропорциональную $\cos(\varphi)$, и положительную ани-

зотропную составляющую со сложной ангармонической зависимостью от угла (см. также рис. 3а и 4а). В АФ-фазе с ростом H в интервале 10–60 кЭ на кривых $\rho_H(\varphi)$ возникают резкие особенности (рис. 3б и 4б) в интервалах углов, отвечающих фазам II–III (сектор в окрестности $[001]$ на рис. 3с, 4с) и фазам IV–V–VI (окрестность $[110]$ на рис. 3с, 4с). Характер особенностей в фазах II–III позволяет предположить общий генезис с холловскими аномалиями, наблюдающимися в парамагнитной фазе в окрестности $[001]$ (см. рис. 3а и 4а), однако их структура оказывается гораздо более сложной. Сингулярности $\rho_H(\varphi)$ в фазах V–VI имеют меньшую амплитуду и наблюдаются в окрестности направления $[110]$, отвечающего нулевым значениям компоненты $\rho_H^0 \cos(\varphi)$ (см. рис. 3б, 4б). Как видно из рис. 3б, 4б, в фазе VIII (сектор в окрестности $[111]$ на рис. 3с и 4с) холловские кривые с хорошей точностью описываются гармонической зависимостью $\rho_H^0 \cos(\varphi)$, что позволяет в рамках (1) провести разделение изотропного и анизотропного вкладов в эффект Холла. На рисунках 3д и 4д для температур 2.1 и 4.2 К соответственно, представлен анизотропный ангармонический вклад $\rho_H^{\text{ан}}(\varphi)$, который приведен в узком диапазоне $90-270^\circ$ с привязкой к различным магнитоупорядоченным фазам на $H-\varphi$ диаграммах (обозначены римскими цифрами на рис. 3с и 4с). Следует подчеркнуть, что кроме резких особенностей $\rho_H^{\text{ан}}(\varphi)$, отвечающих фазовым границам, найденным ранее при измерениях магнетосопротивления [11], в фазах III и VI наблюдаются дополнительные аномалии, положение которых соответствует (i) направлению поля вдоль $(\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle)$ и (ii) поперек $(\mathbf{H} \parallel \langle 001 \rangle)$ динамических страйпов, а также (iii) сингулярностям вблизи углов $\langle 001 \rangle \pm 15^\circ$ (см. рис. 3д и 4д). Одним из возможных объяснений столь резких изменений на $\rho_H^{\text{ан}}(\varphi)$ при $\langle 001 \rangle \pm 15^\circ$ могут быть дополнительные фазовые границы на $H-\varphi$ диаграмме, присутствие которых прослеживается при внимательном рассмотрении также и на угловых кривых магнетосопротивления [11]. Отметим, что, используя подход, развитый для LuB_{12} [8], на рис. 3д и 4д в непосредственной близости $\langle 001 \rangle$ можно выделить две компоненты, отвечающие резким (Δ_{step}) и медленным (Δ_{smooth}) изменениям на зависимостях $\rho_H^{\text{ан}}(\varphi)$ (см. обозначения на рис. 3д и 4д). Сумма указанных составляющих $\rho_H^{\text{ан}}(0) = \Delta_{\text{step}} + \Delta_{\text{smooth}}$ определяет амплитуду аномального анизотропного АНЕ вклада как на угловых кривых для $\varphi = 0$ ($\mathbf{H} \parallel \langle 001 \rangle$ на рис. 3д и 4д), так и на полевых зависимостях, измеряемых в традиционной схеме эксперимента в поле, сонаправленном нормали ($\pm \mathbf{H} \parallel \mathbf{n} \parallel [001]$, см. рис. 2б). Анализ

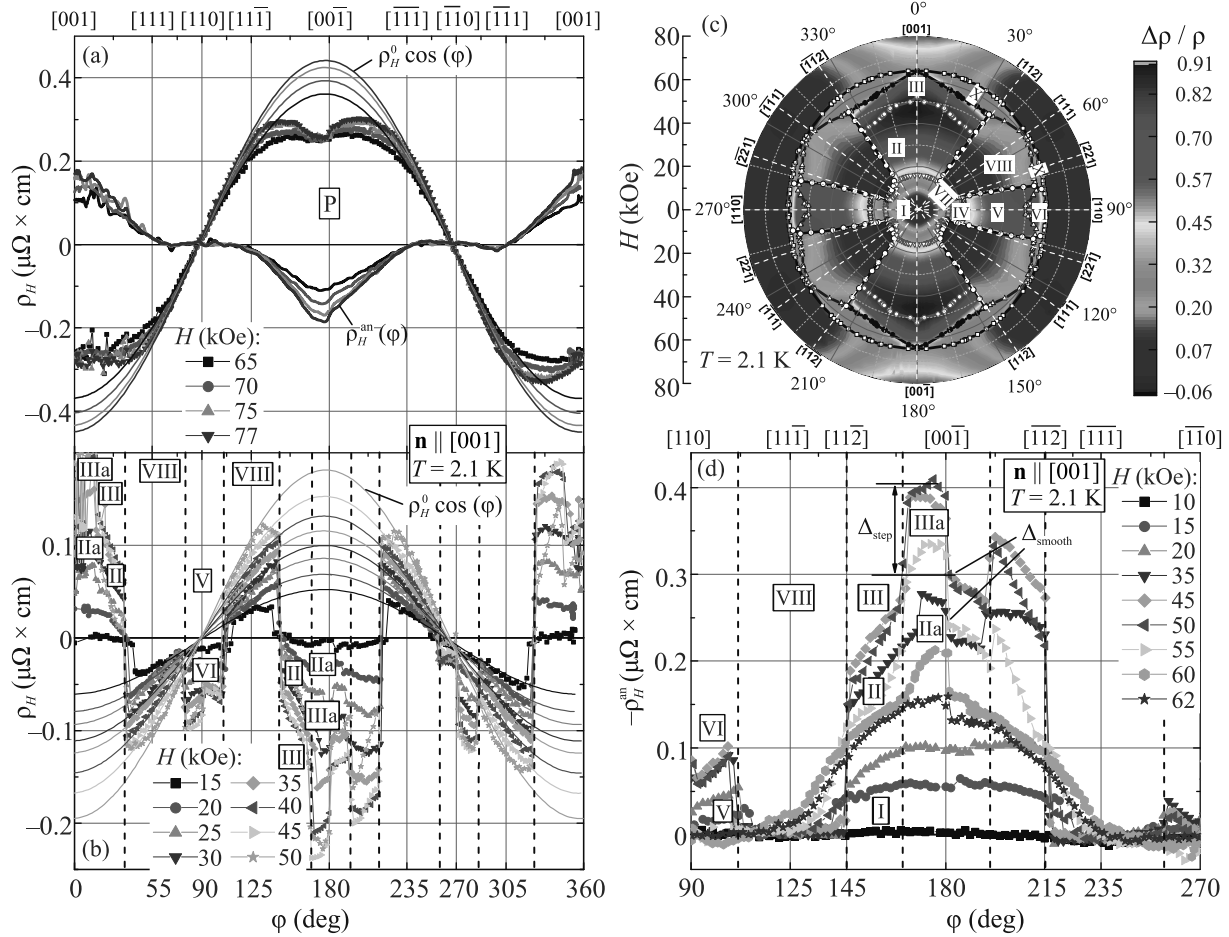


Рис. 3. (Цветной онлайн) Угловые зависимости холловского сопротивления $\rho_H(\varphi)$ (символы) и аппроксимирующие их кривые $\rho_H^0 \cdot \cos(\varphi)$ (тонкие линии) при температуре 2.1 K для направления нормали $\mathbf{n} \parallel [001]$ в (a) – парамагнитном и (b) – антиферромагнитном состоянии. Анизотропный вклад $\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ в P-фазе показан толстыми линиями на панели (a), вклад $-\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ в AF-фазе приведен на панели (d) в области наиболее сильных изменений. Вертикальными пунктирными линиями на панелях (b) и (d) показаны фазовые границы, соответствующие фазы обозначены на круговой магнитной фазовой H – φ диаграмме [11], представленной на панели (c). На панели (d) показано также разделение $\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ на вклады Δ_{step} и Δ_{smooth} (см. текст)

в рамках соотношения (1) позволяет оценить приведенные амплитуды вкладов в эффект Холла для нормали $\mathbf{n} \parallel [001]$ в AF-состоянии ($T = 2.1$ и 4.2 K на рис. 5) и в парамагнитной фазе ($T = 6.5$ K). Крупными символами на рис. 5b показаны амплитуды $\rho_H^{\text{an}}(\mathbf{H} \parallel [001]) = \Delta_{\text{step}} + \Delta_{\text{smooth}}$, мелкими для сравнения компонента $\Delta_{\text{smooth}}(\mathbf{H} \parallel [001])$. На рисунке 5a справа представлено соответствие коэффициента Холла $R_H(H) = \rho_H^0/H(H)$ приведенной концентрации носителей заряда $n/n_R \approx (e \cdot \rho_H^0/H \cdot n_R)^{-1}$, где $n_R = 0.95 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – концентрация редкоземельных ионов, e – заряд электрона. Видно, что при переходе в AF-состояние наблюдается заметное (почти в 2 раза, рис. 5a) подавление амплитуды изотропного отрицательного вклада ρ_H^0/H , которое сопровождается возникновением и усилением в поле ани-

зотропного положительного вклада ρ_H^{an}/H (рис. 5b). В свою очередь, найденная из угловых измерений максимальная амплитуда АНЕ вклада ρ_H^{an}/H более, чем в 2 раза превышает по абсолютной величине компоненту ρ_H^0/H (см. рис. 3b, d, 5). В результате именно возникновение положительного анизотропного АНЕ в AF-состоянии является фактором, определяющим двойную инверсию знака коэффициента Холла в $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ (см. рис. 2b).

Формирование динамических зарядовых страйпов в парамагнитной фазе соединений $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$ рассматривается в качестве основной причины появления анизотропной положительной компоненты как в магнетосопротивлении [2, 11–12, 17], так и в эффекте Холла [10]. В этой связи, обнаруженный в работе резкий рост вклада ρ_H^{an}/H в AF-состоянии,

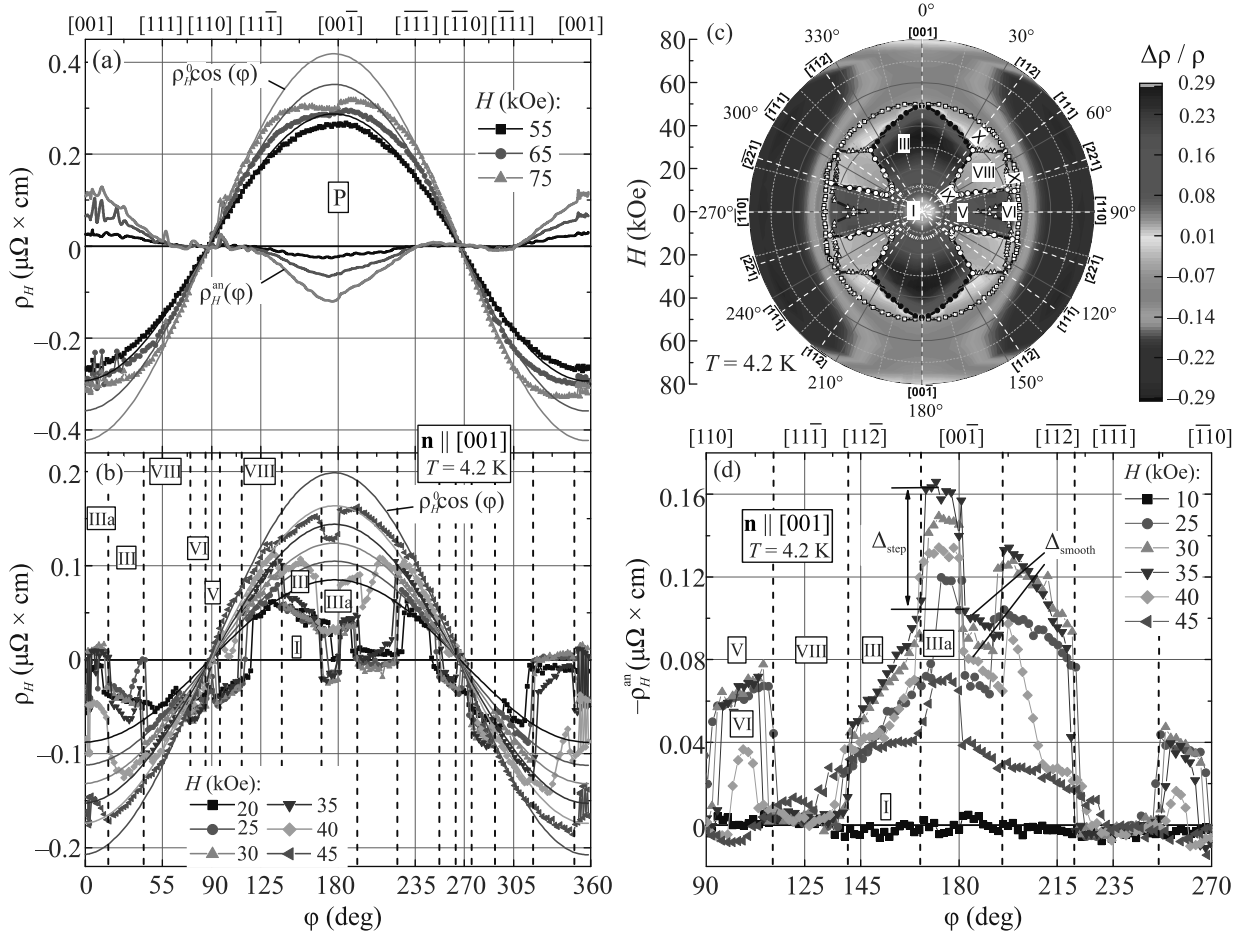


Рис. 4. (Цветной онлайн) Угловые зависимости холловского сопротивления $\rho_H(\varphi)$ (символы) и аппроксимирующие их кривые $\rho_H^0 \cdot \cos(\varphi)$ (тонкие линии) при температуре 4.2 K для направления нормали $\mathbf{n} \parallel [001]$ в (a) – парамагнитном и (b) – антиферромагнитном состоянии. Анизотропный вклад $\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ в Р-фазе показан толстыми линиями на панели (a), вклад $\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ в АФ-фазе приведен на панели (d) в области наиболее сильных изменений. Вертикальными пунктирными линиями на панелях (b) и (d) показаны фазовые границы, соответствующие фазы обозначены на круговой магнитной фазовой H – φ диаграмме [11], представленной на панели (c). На панели (d) показано также разделение $\rho_H^{\text{an}}(\varphi)$ на вклады Δ_{step} и Δ_{smooth} (см. текст)

на наш взгляд, также следует связать с доминирующим влиянием страйпов на зарядовый транспорт в $\text{Ho}_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$. Ранее [11] было показано, что в $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ в АФ-фазе формируется спин-волновая компонента магнитной структуры (спиновая поляризация $5d$ -состояний электронов проводимости), амплитуда которой немонотонно зависит от напряженности внешнего магнитного поля (см. также [18, 19]). Можно предположить, что немонотонное поведение $\rho_H^0/H(H)$ в этом одноэлектронном металле связано с переходом в ВСП состояние значительной части носителей заряда, причем эффект усиления ВСП в поле достигает максимальных значений вблизи 30–50 кЭ (рис. 5a). По-видимому, синхронные изменения происходят и в филаментарной структуре флуктуирующих зарядов, стабилизирующейся в поперечном

страйпам магнитном поле, приводя к усилению АНЕ (рис. 5b). Вблизи H_N подавление в поле областей $5d$ -спиновой поляризации в ВСП [11, 20–21] и связанное с этим усиление нацентровых спиновых флуктуаций обуславливают усиление рассеяния и, как следствие, резкое изменение обеих компонент в эффекте Холла.

4. Заключение. Выполнены полевые, угловые и температурные измерения холловского сопротивления монокристаллических образцов $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ с динамическими зарядовыми страйпами, проведен анализ с разделением вкладов в антиферромагнитном состоянии при $T = 1.9$ – 6.6 K в магнитном поле до 80 кЭ для нормали $\mathbf{n} \parallel [001]$. Установлено, что эффект Холла в АФ-фазах описывается суммой отрицательной изотропной нормальной и положительной анизотропной АНЕ компонент, причем АНЕ до-

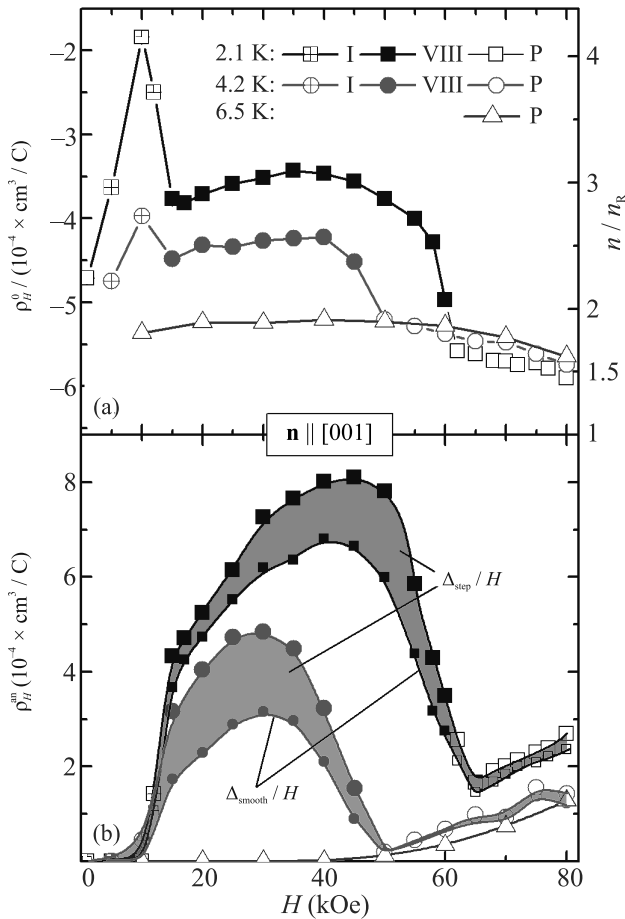


Рис. 5. (Цветной онлайн) Полевые зависимости приведенной амплитуды (a) – изотропного ρ_H^0/H и (b) – анизотропного ρ_H^{an}/H вкладов (см. соотношение (1)) для $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$ с нормалью $\mathbf{n} \parallel [001]$ при температурах 2.1, 4.2 и 6.5 K. На панели (b) крупные символы отвечают АНЕ ρ_H^{an}/H , мелкие символы – компоненте Δ_{smooth} , цветной штриховкой показан вклад $\Delta_{\text{step}}/H = \rho_H^{\text{an}}/H - \Delta_{\text{smooth}}/H$ (см. текст и обозначения на рис. 3d и 4d)

минирует в полях 30–50 кЭ, обуславливая двойную инверсию знака коэффициента Холла. Представлены аргументы в пользу взаимодействия с внешним магнитным полем волны спиновой плотности и зарядовых страйпов, что в конечном итоге приводит к АНЕ и значительной перенормировке изотропного вклада в эффект Холла.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (# 22-22-00243).

Авторы признательны В.В.Глушкову за многочисленные полезные дискуссии.

1. S. Gabani, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, and T. Mori, *J. Alloys Compd.* **821**, 153201 (2020).

2. N. E. Sluchanko, *Magnetism, quantum criticality, and metal-insulator transitions in RB_{12}* , in *Rare-Earth Borides*, ed. by D. S. Inosov, Jenny Stanford Publishing, Singapore (2021), ch. 4, p. 331; cond-mat arXiv: 2004.06371.
3. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, and V. S. Mironov, *Crystal structures of dodecaborides: complexity in simplicity*, in *Rare-Earth Borides*, ed. by D. S. Inosov, Jenny Stanford Publishing, Singapore (2021), ch. 3, p. 293; cond-mat arXiv: 2010.16239.
4. N. E. Sluchanko, A. N. Azarevich, A. V. Bogach, N. B. Bolotina, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, V. B. Filipov, N. Yu. Shitsevalova, G. A. Komandin, A. V. Muratov, Yu. A. Aleshchenko, E. S. Zhukova, and B. P. Gorshunov, *J. Phys. Condens. Matter* **31**(6), 065604 (2019).
5. N. Sluchanko, A. Bogach, N. Bolotina, V. Glushkov, S. Demishev, A. Dudka, V. Krasnorussky, O. Khrykina, K. Krasikov, V. Mironov, V. B. Filipov, and N. Shitsevalova, *Phys. Rev. B* **97**, 035150 (2018).
6. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, V. N. Krasnorussky, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 265402 (2018).
7. N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina, V. V. Glushkov, A. N. Azarevich, V. N. Krasnorussky, S. Gabani, N. Yu. Shitsevalova, A. V. Dukhnenko, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *J. Phys. Chem. Solids* **129**, 434 (2019).
8. N. Sluchanko, A. Azarevich, A. Bogach, S. Demishev, K. Krasikov, V. Voronov, V. Filipov, N. Shitsevalova, and V. Glushkov, *Phys. Rev. B* **103**, 035117 (2021).
9. V. Krasnorussky, A. Bogach, N. Sluchanko, S. Demishev, N. Shitsevalova, V. Filipov, G. Pristas, S. Gabani, K. Flachbart, and V. Glushkov, *Acta Phys. Pol. A* **137**, 767 (2020).
10. A. L. Khoroshilov, A. N. Azarevich, A. V. Bogach, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, V. N. Krasnorussky, K. M. Krasikov, A. V. Kuznetsov, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *JETP Lett.* **113**, 526 (2021).
11. A. L. Khoroshilov, V. N. Krasnorussky, K. M. Krasikov, A. V. Bogach, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, N. A. Samarin, V. V. Voronov, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, S. Gabani, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, S. Yu. Gavrilkin, and N. E. Sluchanko, *Phys. Rev. B* **99**, 174430 (2019).
12. K. Krasikov, V. Glushkov, S. Demishev, A. Khoroshilov, A. Bogach, V. Voronov, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabani, K. Flachbart, K. Siemensmeyer, and N. Sluchanko, *Phys. Rev. B* **102**, 214435 (2020).
13. A. Azarevich, A. Bogach, S. Demishev, V. Glushkov, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabani, G. Pristas, K. Flachbart, S. Gavrilkin, and N. Sluchanko, *Acta Phys. Polon. A* **137**, 788 (2020).

14. A. Azarevich, V. Glushkov, S. Demishev, A. Bogach, V. Voronov, S. Gavrilkin, N. Shitsevalova, V. Filipov, S. Gabáni, J. Kačmarčík, K. Flachbart, and N. Sluchanko, *J. Phys.: Condens. Matter.* **34**, 065602 (2022); DOI: 10.1088/1361-648X/ac3536.
15. K. M. Krasikov, A. V. Bogach, S. V. Demishev, V. V. Voronov, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, and N. E. Sluchanko, *J. Magn. Magn. Mater.* **545**, 168796 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168796>.
16. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 065403 (2011).
17. Н. Е. Случанко, А. Л. Хорошилов, А. В. Богач, В. В. Воронов, В. В. Глушков, С. В. Демишев, В. Н. Краснорусский, К. М. Красилов, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филиппов, *Письма в ЖЭТФ* **107**(1), 35 (2018).
18. T. Sasaki, A. Lebed', T. Fukase, and N. Toyota, *Phys. Rev. B* **54**, 12969 (1996).
19. G. Montambaux, *Phys. Rev. B* **38**, 4788 (1988).
20. E. L. Nagaev, *JETP Lett.* **6**(1), 18 (1967).
21. M. Yu. Kagan, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii, *JETP* **93**(2), 470 (2001).

Оптическая левитация ми-резонансных кремниевых частиц в поле блоховских поверхностных электромагнитных волн

Д. А. Шилкин¹⁾, А. А. Федянин

Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 ноября 2021 г.

После переработки 16 декабря 2021 г.

Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Управление движением наночастиц в жидкости с помощью ближнего поля интегральных оптических элементов сопряжено с усилением вязкого трения и повышенной вероятностью адгезии. Одним из путей к решению этой проблемы стал поиск систем с минимумом потенциальной энергии, удаленным от поверхности структуры. В настоящей работе численно исследуются силы, действующие на ми-резонансные кремниевые частицы в воде в эванесцентном поле блоховской поверхностной волны, и предложена методика локализации таких частиц на управляемом расстоянии от поверхности. Для этого используются поверхностные волны на двух оптических частотах, обладающие разным знаком взаимодействия с частицей и разной глубиной проникновения поля в среду. На примере кремниевой сферы диаметром 130 нм и лазерного излучения с длинами волн 532 и 638 нм суммарной мощностью 100 мВт показано, что с учетом броуновского движения предложенный метод обеспечивает стабильную локализацию частицы в диапазоне перестройки равновесного расстояния до поверхности от 60 до 100 нм.

DOI: 10.31857/S1234567822030041

Современные методы оптического управления с использованием элементов интегральной оптики позволяют осуществлять локализацию, перемещение и сортировку микро- и наночастиц в компактных микрофлюидных устройствах [1, 2]. Для этого могут быть задействованы канальные и щелевые оптические волноводы [3–5], фотонно-кристаллические структуры [6, 7], кольцевые микрорезонаторы [8, 9]. Несколько лет назад в качестве новой платформы интегральной оптики было предложено использовать одномерные фотонные кристаллы, поддерживающие блоховские поверхностные волны [11–13]. Такие возбуждения характеризуются низкими потерями в широком диапазоне длин волн, а их дисперсионными свойствами можно управлять, варьируя геометрию структуры [14]. Блоховские поверхностные волны показали свою эффективность и в оптическом управлении микро- и наночастицами. Экспериментально было показано, что они могут использоваться для перемещения полистироловых микросфер [15], захвата металлических наночастиц [16] и агрегации биологических клеток вблизи поверхности фотонного кристалла [17].

В связи с повышенным интересом к оптическим резонансам в неметаллических частицах с высоким показателем преломления в последние годы активно

исследуются суспензии субмикронных кремниевых частиц [18–20]. Было показано, что резонансный характер зависимости силы давления света от размера частицы, характерный для таких суспензий [21, 22], позволяет использовать их для селективной лазерной печати ми-резонансных структур [23], а усиленные эффекты оптического связывания в парах кремниевых сфер могут найти применение в разработке динамически перестраиваемых наноантенн [24]. Экспериментально было показано, что для оптического захвата таких частиц может использоваться стандартный метод оптического пинцета на основе жестко сфокусированного гауссова пучка [25]. В то же время, особенности управления ми-резонансными кремниевыми частицами с помощью ближнего поля микро- и наноструктур остаются мало изученными.

В интегральных схемах оптического управления частицы, как правило, притягиваются к структуре под действием градиентных оптических сил, тогда как силы электростатического отталкивания удерживают их на расстоянии от поверхности и препятствуют адгезии [26]. Необходимость обеспечить электростатическое отталкивание накладывает ограничения на исследуемые суспензии и вынуждает использовать поверхностно-активные вещества [5, 6]. При этом положение частиц в направлении, перпендикулярном поверхности, остается неуправляемым. Для отдельных систем, в частности, для ми-

¹⁾e-mail: shilkin@nanolab.phys.msu.ru

резонансных частиц вблизи поверхности металла, было теоретически предсказано существование положения устойчивого равновесия на конечном расстоянии от поверхности, которое формируется вследствие гибридизации резонансов рассеяния при приближении к ней [27–29]. Возможность управления частицами, удерживая их на расстоянии оптически методами, является привлекательной, поскольку позволяет минимизировать вязкое трение и вероятность адгезии. Использование металлов, однако, зачастую сопряжено с их нагревом и возникновением конвекционных потоков, существенно корректирующих движение частиц [30].

Для оптического захвата атомов в ближнем поле волноводных структур задача формирования минимума потенциальной энергии на расстоянии от поверхности была решена как теоретически [31, 32], так и экспериментально [33], с использованием света на двух длинах волн. Поскольку поляризуемость атомов вблизи частоты перехода меняет знак, силы, действующие со стороны света на частотах, отстроенных от нее в разные стороны, оказываются противоположно направлены. Если при этом степень локализации поля зависит от длины волны, для некоторого диапазона соотношений мощностей эти силы уравнивают друг друга на конечном расстоянии от структуры. Такой подход может оказаться полезен не только для захвата атомов, но и для управления микро- и наночастицами с высоким показателем преломления, поляризуемость которых меняет знак вблизи резонансов рассеяния Ми; однако, насколько нам известно, применимость его для управления частицами ранее не была изучена.

В настоящей работе численно исследуются силы, действующие на мезорезонансные кремниевые частицы в эванесцентном поле блоховской поверхностной волны, распространяющейся в полностью диэлектрической структуре, и предлагается методика локализации частиц на управляемом расстоянии от поверхности с использованием поверхностных волн на двух оптических частотах.

Схема исследуемой структуры изображена на рис. 1а. Фотонный кристалл состоит из четырех пар слоев оксида кремния и оксида тантала на стеклянной подложке. Толщины слоев составляют соответственно 220 и 155 нм, что обеспечивает наличие фотонной запрещенной зоны с центральной длиной волны 1.3 мкм при нормальном падении [34]. Область распространения блоховской поверхностной волны ограничена полимерной полоской шириной 1 мкм и высотой 200 нм, выполняющей роль канального волновода. В качестве материала полоски выбран фото-

полимер SU8, успешно применяемый для изготовления подобных структур [13, 35]. Сферическая кремниевая частица локализована в воде, образуя с поверхностью волновода зазор h .

Численные расчеты проводились методом конечных разностей во временной области с помощью программного пакета *Lumerical FDTD Solutions*. В расчетах использовались табличные данные для дисперсии воды [36], кристаллического кремния [37], пленок оксида кремния и оксида тантала [38], а также данные производителей фотополимера SU8 и стекла Schott D263T. Область моделирования представляла собой куб с ребром 6 мкм и неоднородной сеткой. На все грани куба были установлены поглощающие граничные условия в виде идеально согласованных слоев, а на вертикальную плоскость, проходящую через ось волновода, – условие антисимметрии. В модели использовался источник, генерирующий фемтосекундный импульс с широким спектром в моде блоховской поверхностной волны. После симуляции распространения импульса в исследуемой системе поле на интересующих частотах вычислялось как результат преобразования Фурье. Значения силы определялись методом интегрирования компонент тензора напряжений Максвелла в форме Минковского по поверхности куба, включающего в себя частицу, и нормировались на энергию излучения, распространяющегося в моде блоховской поверхностной волны. Для верификации полученных результатов проводились дополнительные расчеты с увеличением плотности сетки и области моделирования при минимальном зазоре между частицей и поверхностью волновода $h = 15$ нм; отличия в результатах составили не более 2 %.

В области покрытия полимерной пленкой исследуемый фотонный кристалл поддерживает распространение s -поляризованных блоховских поверхностных волн. Спектральные свойства фундаментальной моды исследуемой структуры показаны на рис. 1б. Под глубиной проникновения поля поверхностной волны d_{pen} здесь понимается расстояние от поверхности структуры, на котором амплитуда электрического поля уменьшается в e раз. С эффективным показателем преломления моды n_{eff} она связана следующим соотношением:

$$\frac{1}{d_{\text{pen}}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_e^2}, \quad (1)$$

где n_e – показатель преломления среды, а λ – длина волны света в вакууме. С увеличением длины волны эффективный показатель преломления моды падает, а глубина проникновения поля в воду растет. В част-

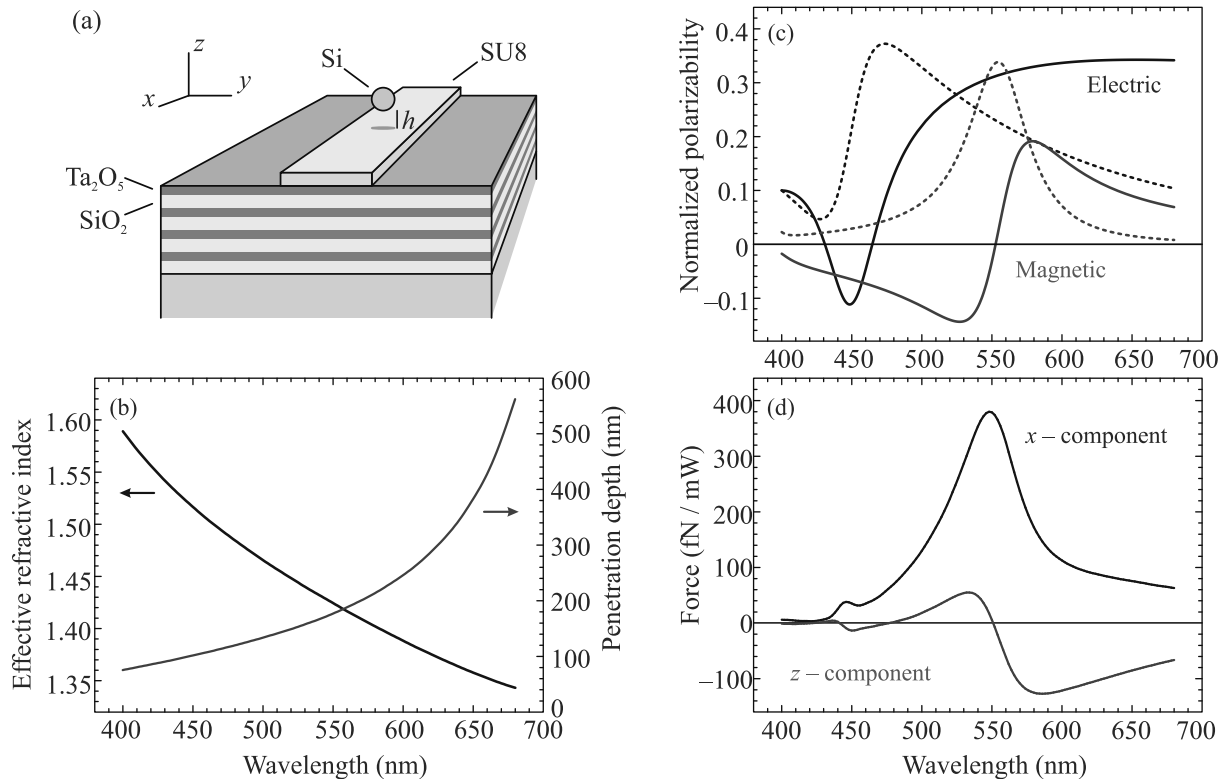


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема структуры. Область возбуждения поверхностных волн ограничена волноводом, направленным вдоль оси x ; частица локализована в воде, образуя с поверхностью волновода зазор h . (b) – Эффективный показатель преломления моды и глубина проникновения поля поверхностной волны в зависимости от длины волны оптического излучения. (c) – Электрическая и магнитная поляризуемости сферической кремниевой частицы диаметром 130 нм, нормированные на объем частицы. Вещественные части показаны сплошными, а мнимые — штриховыми линиями. (d) – Зависимость нормальной и тангенциальной компонент оптической силы, действующей на 130 нм кремниевую частицу при $h = 30$ нм, от длины волны света; значения силы нормированы на мощность излучения в моде поверхностной волны

ности, для типичных длин волн доступных лазерных источников 532 и 638 нм глубина проникновения составляет 159 и 339 нм соответственно. Если в структуре распространяется излучение на двух оптических частотах одновременно, с удалением от поверхности относительный вклад низкочастотной компоненты увеличивается.

В формировании оптических сил, действующих на субволновые кремниевые частицы в излучении видимого диапазона, участвуют в первую очередь электрическая и магнитная дипольные поляризуемости [39, 40]. На рисунке 1c приведены спектральные зависимости этих величин, рассчитанные в соответствии с теорией Ми [39] и построенные для кремниевой сферы диаметром 130 нм. Одно из свойств вынужденных колебаний состоит в изменении фазы на π при переходе частоты вынуждающей силы через резонансную частоту системы. Так, вблизи магнитодипольного и электродипольного резонансов кремниевой сферы действительная часть соответствующей

поляризуемости меняет знак. В неоднородном электромагнитном поле это приводит к смене направления градиентной оптической силы.

Результаты расчета силы, действующей на кремниевую частицу диаметром 130 нм в исследуемой системе, показаны на рис. 1d. Здесь зазор между поверхностью волновода и частицей был положен равным $h = 30$ нм; рассчитанные значения нормированы на мощность излучения в фундаментальной моде поверхностной волны. В области магнитодипольного резонанса тангенциальная компонента силы достигает максимального значения в силу высокой эффективности рассеяния. При этом нормальная компонента меняет знак. В случае, если длина волны света составляет более 551 нм, частица притягивается к поверхности, а если лежит в диапазоне от 477 до 551 нм, то отталкивается от нее.

Рассмотрим теперь силы, действующие в исследуемой системе при использовании двух лазерных источников с длинами волн 532 и 638 нм. На

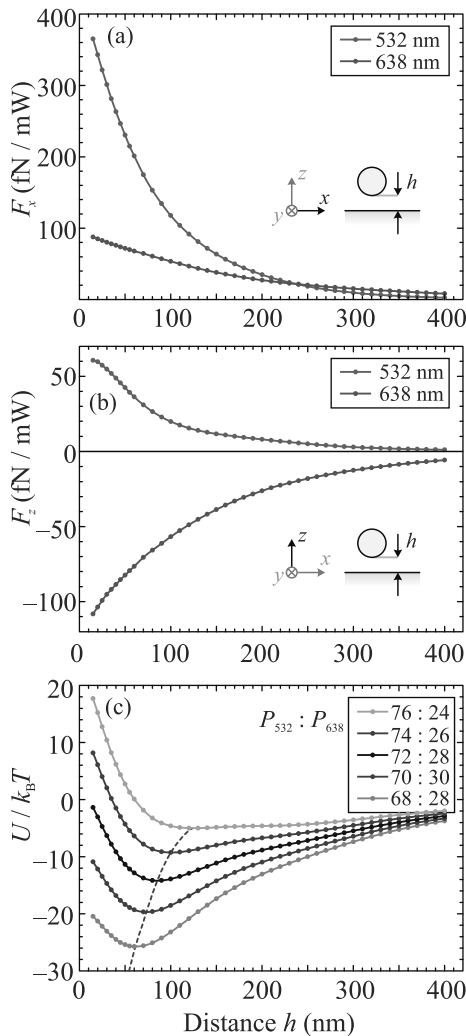


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а), (б) – Зависимость (а) тангенциальной и (б) нормальной компонент оптической силы, действующей на 130-нм кремниевую частицу в поле блоховской поверхностной волны, от зазора между поверхностью волновода и частицей h ; значения силы показаны для длин волн в вакууме 532 и 638 нм и нормированы на мощность излучения в моде поверхностной волны. (с) – Потенциальная энергия 130-нм частицы в поле блоховских поверхностных волн двух цветов общей мощностью 100 мВт и различным отношением мощностей. Серой штриховой линией показана траектория смещения положения устойчивого равновесия

рисунке 2а, б показаны зависимости тангенциальной и нормальной компонент оптической силы от зазора между поверхностью волновода и частицей h , рассчитанные для 130-нм кремниевой сферы в поле поверхностной волны на выбранных длинах волн. С удалением от поверхности обе компоненты стремятся к нулю, причем это происходит быстрее в случае использования зеленого света. Тангенциальная ком-

понента для обеих длин волн действует в направлении распространения поверхностной волны. Нормальная же компонента притягивает частицы к волноводу в случае красного света и отталкивает в случае зеленого.

При одновременном использовании излучения на двух частотах оптические силы суммируются, и в направлении, перпендикулярном поверхности, может формироваться положение устойчивого равновесия на конечном расстоянии от нее. На рисунке 2с показан профиль потенциальной энергии вдоль оси, перпендикулярной поверхности, полученный для исследуемой системы путем интегрирования нормальной компоненты оптической силы. Значения потенциальной энергии нормированы на величину $k_B T$, где k_B – постоянная Больцманна, а $T = 298$ К – комнатная температура. Суммарная мощность излучения зафиксирована и составляет $P_{532} + P_{638} = 100$ мВт, тогда как отношение мощностей $P_{532} : P_{638}$ варьируется. Вместе с этим меняется форма потенциала и смещается положение устойчивого равновесия. Так, при отношении мощностей 70 : 30 минимум потенциальной энергии соответствует величине зазора между поверхностью волновода и частицей $h = 73$ нм, а при отношении 74 : 26 – величине зазора $h = 100$ нм. Заметим, что вместе со смещением минимума энергии меняется жесткость и глубина потенциальной ямы. В оптическом управлении критерием стабильного захвата принято считать глубину потенциала порядка $10 k_B T$ и выше [2]. В приведенном примере это условие выполняется для профилей с минимумом энергии в диапазоне h от 60 до 100 нм. Использование больших мощностей позволит расширить этот диапазон.

Результаты, изложенные выше, получены для фиксированного диаметра частицы. С увеличением размера резонансы Ми смещаются в длинноволновую область спектра [22, 41]. На рисунке 3 показано, как нормальная компонента оптической силы зависит от диаметра частицы и длины волны излучения при фиксированном зазоре между поверхностью волновода и частицей $h = 30$ нм. С увеличением размера спектральные области отталкивания смещаются в сторону больших длин волн, а в видимом диапазоне начинают проявлять себя резонансы следующих порядков. Заметим, наконец, что спектральные свойства одномерных фотонных кристаллов определяются толщинами их слоев [42], что позволяет оптимизировать структуру для управления частицами тех или иных размеров с использованием доступных лазерных источников. Аналогичный подход может найти применения и в других системах, в том числе для

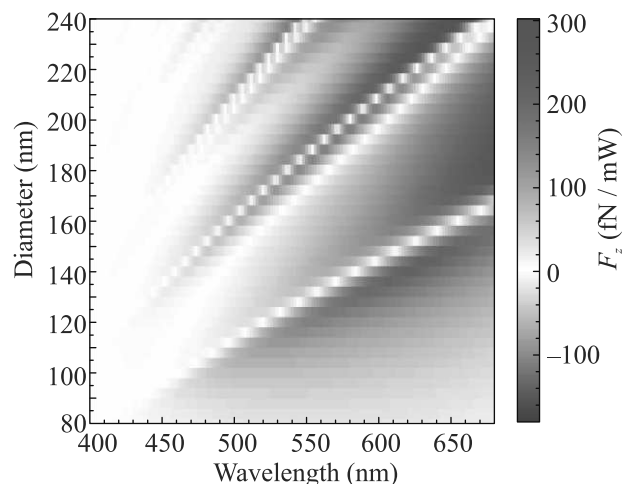


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость нормальной компоненты силы, действующей на кремниевую частицу в поле блоховской поверхностной волны, от длины волны света и диаметра частицы. Зазор между поверхностью волновода и частицей зафиксирован и составляет $h = 30$ нм; значения силы нормированы на мощность излучения в моде поверхностной волны

удержания ми-резонансных частиц вблизи стандартных канальных волноводов и оптических волокон.

Таким образом, оптические силы, действующие на субмикронные кремниевые частицы в поле блоховской поверхностной волны, могут как притягивать частицы к поверхности структуры, так и отталкивать их от нее, в зависимости от длины волны света и размера частицы. Используя излучение на двух оптических частотах, можно добиться локализации частицы на конечном расстоянии от поверхности, величина которого определяется отношением мощностей на используемых частотах. Предложенный метод может позволить минимизировать трение при перемещении частиц вдоль поверхности, а также исключить вероятность адгезии к структуре.

Авторы выражают благодарность за плодотворные дискуссии Станиславу Страупе и Кириллу Сафронову.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 21-72-00123.

1. D. Erickson, X. Serey, Y.-F. Chen, and S. Mandal, *Lab Chip* **11**, 995 (2011).
2. M. Daly, M. Sergides, and S.N. Chormaic, *Laser Photonics Rev.* **9**, 309 (2015).
3. K. Grujic, O. G. Hellesø, J. P. Hole, and J. S. Wilkinson, *Opt. Express* **13**, 1 (2005).
4. B.S. Schmidt, A.H.J. Yang, D. Erickson, and M. Lipson, *Opt. Express* **15**, 14322 (2007).

5. A.H.J. Yang, S.D. Moore, B.S. Schmidt, M. Klug, M. Lipson, and D. Erickson, *Nature* **457**, 71 (2009).
6. S. Mandal, X. Serey, and D. Erickson, *Nano Lett.* **10**, 99 (2010).
7. M. G. Scullion, Y. Arita, T. F. Krauss, and K. Dholakia, *Optica* **2**, 816 (2015).
8. S. Lin, E. Schonbrun, and K. Crozier, *Nano Lett.* **10**, 2408 (2010).
9. H. Cai and A. W. Poon, *Opt. Lett.* **35**, 2855 (2010).
10. L. Yu, E. Barakat, T. Sfez, L. Hvozdar, J. D. Francesco, and H. P. Herzig, *Light Sci. Appl.* **3**, e124 (2014).
11. Е. А. Безус, Л. Л. Досколович, Д. А. Быков, В. А. Сойфер, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 67 (2014).
12. T. Kovalevich, D. Belharet, L. Robert, G. Ulliac, M.-S. Kim, H. P. Herzig, T. Grosjean, and M.-P. Bernal, *Appl. Opt.* **58**, 1757 (2019).
13. K. R. Safronov, D. N. Gulkin, I. M. Antropov, K. A. Abrashitova, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *ACS Nano* **14**, 10428 (2020).
14. W. M. Robertson, *J. Light. Technol.* **17**, 2013 (1999).
15. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, and A. A. Fedyanin, *Opt. Lett.* **40**, 4883 (2015).
16. Y. Xiang, X. Tang, Y. Fu, F. Lu, Y. Kuai, C. Min, J. Chen, P. Wang, J. R. Lakowicz, X. Yuan, and D. Zhang, *Nanoscale* **12**, 1688 (2020).
17. F. Lu, L. Gong, Y. Kuai, X. Tang, Y. Xiang, P. Wang, and D. Zhang, *Photonics Res.* **10**, 14 (2022).
18. L. Shi, J. T. Harris, R. Fenollosa, I. Rodriguez, X. Lu, B. A. Korgel, and F. Meseguer, *Nat. Commun.* **4**, 1904 (2013).
19. W. Chaâbani, J. Proust, A. Movsesyan, J. Béal, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam, A. Chehaidar, and J. Plain, *ACS Nano* **13**, 4199 (2019).
20. V. Valuckas, R. Paniagua-Dominguez, A. Maimaiti, P. P. Patra, S. K. Wong, R. Verre, M. Käll, and A. I. Kuznetsov, *ACS Photonics* **6**, 2141 (2019).
21. A. V. Maslov and V. N. Astratov, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 121113 (2014).
22. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, M. R. Shcherbakov, M. Lapine, and A. A. Fedyanin, *ACS Photonics* **4**, 2312 (2017).
23. C. Zaza, I. L. Violi, J. Gargiulo, G. Chiarelli, L. Schumacher, J. Jakobi, J. Olmos-Trigo, E. Cortes, M. König, S. Barcikowski, S. Schlücker, J. J. Sáenz, S. A. Maier, and F. D. Stefani, *ACS Photonics* **6**, 815 (2019).
24. T. Yano, Y. Tsuchimoto, R. P. Zaccaria, A. Toma, A. Portela, and M. Hara, *Opt. Express* **25**, 431 (2017).
25. A. Andres-Arroyo, B. Gupta, F. Wang, J. J. Gooding, and P. J. Reece, *Nano Lett.* **16**, 1903 (2016).
26. P. Schein, P. Kang, D. O'Dell, and D. Erickson, *Nano Lett.* **15**, 1414 (2015).
27. A. V. Maslov, *Opt. Lett.* **42**, 3327 (2017).
28. A. V. Maslov, *Ann. Phys.* **532**, 2000129 (2020).

29. E. Bulgakov, K. Pichugin, and A. Sadreev, *Phys. Rev. A* **103**, L051501 (2021).
30. J. Chen, J. F.-C. Loo, D. Wang, Y. Zhang, S.-K. Kong, and H.-P. Ho, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 1900829 (2020).
31. A. H. Barnett, S. P. Smith, M. Olshanii, K. S. Johnson, A. W. Adams, and M. Prentiss, *Phys. Rev. A* **61**, 023608 (2000).
32. F. Le Kien, V. I. Balykin, and K. Hakuta, *Phys. Rev. A* **70**, 063403 (2004).
33. E. Vetsch, D. Reitz, G. Sagué, R. Schmidt, S. T. Dawkins, and A. Rauschenbeutel, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 203603 (2010).
34. A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystals*, Wiley, N.Y. (1984).
35. K. A. Abrashitova, D. N. Gulkin, K. R. Safronov, N. G. Kokareva, I. M. Antropov, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *Appl. Sci.* **8**, 63 (2018).
36. D. J. Segelstein, *The complex refractive index of water, Master Thesis*, University of Missouri–Kansas City (1981).
37. M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1305 (2008).
38. L. V. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, and J. A. Aznárez, *Opt. Mater. Express* **6**, 3622 (2016).
39. M. Nieto-Vesperinas, R. Gomez-Medina, and J. J. Saenz, *J. Opt. Soc. Am. A* **28**, 54 (2011).
40. L. Shi and F. Meseguer, *Opt. Express* **20**, 22616 (2012).
41. A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B. S. Luk'yanchuk, and B. N. Chichkov, *Phys. Rev. B* **82**, 045404 (2010).
42. К. Р. Сафронов, В. О. Бессонов, А. А. Федянин, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 360 (2021).

Магнитоплазмон-поляритоны в двумерной электронной системе с тыловым затвором

А. А. Заболотных¹⁾, В. А. Волков

Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 декабря 2021 г.

После переработки 17 декабря 2021 г.

Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Теоретически исследованы магнитоплазмон-поляритонные возбуждения в двумерной (2D) электронной системе с тыловым затвором. Последний представляет собой металлический слой, параллельный слою 2D электронов и отделенный от них диэлектрической подложкой. В отсутствие магнитного поля взаимодействие 2D плазмонов с модами волновода, роль которого играет подложка, ограниченная с одной стороны затвором, приводит к формированию семейства волноводных плазмон-поляритонных мод, две нижние из которых являются ТМ модами и обладают бесщелевой дисперсией. Постоянное магнитное поле $\mathbf{B}$, ортогональное плоскости системы, как известно, гибридизирует разные моды. В работе найдены спектры и магнитодисперсия полученных 2D мод. Разделение всех мод на продольные и поперечные (ТМ–ТЕ классификация), обычно справедливое лишь в отсутствие $\mathbf{B}$, восстанавливается в пределе сильных полей $\mathbf{B}$. На результаты существенно влияет магнитолевая зависимость частот отсечки рассматриваемых мод. Даже слабое магнитное поле открывает частотную щель, линейную по величине $\mathbf{B}$, в спектре одной из нижних магнитоплазмон-поляритонных мод. С ростом поля величина щели насыщается, а мода становится чисто волноводной.

DOI: 10.31857/S1234567822030053

Введение. Известно, что плазменные колебания или плазмоны в двумерной (2D) электронной системе (ЭС), помещенной в диэлектрическую среду с проницаемостью κ в квазистатическом пределе, т.е. без учета электромагнитного запаздывания, имеют корневой закон дисперсии [1] (здесь и далее используется система единиц СГС)

$$\omega_p(q) = \sqrt{\frac{2\pi n e^2 q}{\kappa m}}, \quad (1)$$

где n – 2D концентрация электронов, e и m – их заряд и эффективная масса, q – модуль волнового вектора плазмона, лежащий в плоскости 2D ЭС.

Если вблизи 2D ЭС, параллельно ей на расстоянии d , расположен металлический электрод (затвор), см. рис. 1, то говорят об экранированной 2D ЭС и, соответственно, экранированных (*gated*) плазмонах. В отсутствие внешнего магнитного поля, в длинноволновом пределе ($qd \ll 1$) и в пренебрежении электромагнитным запаздыванием закон дисперсии экранированных плазмонов имеет линейный вид [2]

$$\omega_g(q) = V_p q, \quad (2)$$

где $V_p = \sqrt{4\pi n e^2 d / (m \kappa_d)}$ – (квазистатическая) ско-

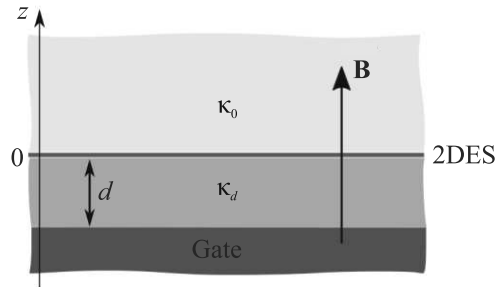


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экранированная 2D электронная система в случае структуры с тыловым расположением затвора (“back-gated” structure). Предполагается $\kappa_d > \kappa_0$, где κ_d – диэлектрическая проницаемость подложки, которая в данном случае является подзатворным диэлектриком, κ_0 относится к внешней среде

рость экранированных плазмонов, κ_d – диэлектрическая проницаемость подзатворного диэлектрика.

Если система помещена во внешнее постоянное магнитное поле $\mathbf{B}$, ортогональное плоскости 2D ЭС, то плазменные колебания в этом случае часто называют магнитоплазмонами, а их спектр $\omega^{mp}(q)$ в квазистатическом пределе определяется выражением

$$\omega_{p,g}^{mp}(q) = \sqrt{\omega_c^2 + \omega_{p,g}^2(q)}, \quad (3)$$

¹⁾mail: andrey.zabolotnyh@phystech.edu

где $\omega_{p,g}(q)$ – частоты обычного (1) и экранированного (2) плазмонов в отсутствие магнитного поля, $\omega_c = |e|B/(mc)$ – циклотронная частота вращения электронов в магнитном поле $\mathbf{B}$, c – скорость света в вакууме.

Экспериментально плазмоны впервые наблюдались в 2D системе электронов на поверхности жидкого гелия [3], а также в кремниевых инверсионных слоях [4, 5]. В настоящее время плазменные колебания исследуются экспериментально в различных структурах, включая квантовые ямы GaAs/AlGaAs [6, 7], графен [8, 9] и др.

Интерес к плазмонам в 2D ЭС на основе полупроводниковых структур связан с тем, что их частоты соответствуют характерным частотам резонансного отклика системы на электромагнитное излучение, которые, кроме того, лежат в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах, интересных с точки зрения приложений [10–21]. Однако отметим, что для определения частот плазменных колебаний в реальных системах необходимо понимать, чем определяется волновой вектор, входящий в формулы (1)–(3). Как правило, волновой вектор определяется характерным размером “неоднородностей”: периодом возбуждающей металлической решетки [4], размером металлических затворов при их близком расположении к 2D ЭС [22–24], размером структуры [25], длиной ультразвуковой волны, распространяющейся по системе [26] и т.д.

В последнее время в связи с развитием технологии стало возможным получение высококачественных полупроводниковых 2D ЭС макроскопических размеров, например, 2D дисков на основе квантовых ям GaAs/AlGaAs диаметром $D \simeq 5$ мкм с концентрацией $n \simeq 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [27]. Для плазмонов в таких структурах ($q \approx 2/D = 4 \text{ см}^{-1}$, $\omega_p(2/D) \approx 4.8 \cdot 10^{10} \text{ рад/с}$ для $\kappa = 12.8$) уже нельзя использовать квазистатический подход и, в частности, формулу (1), так как она справедлива при условии $\omega_p \ll cq/\sqrt{\kappa} \approx 3.4 \cdot 10^{10} \text{ рад/с}$, которое перестает выполняться. Поэтому для описания плазмонов и отклика таких систем важен учет электромагнитного запаздывания.

Электромагнитное запаздывание для плазмонов в неэкранированной 2D ЭС без внешнего магнитного поля и при его наличии было теоретически рассмотрено еще в первых работах по этим темам [1, 28]. Позже влияние эффектов запаздывания на плазменные колебания исследовалось довольно детально в работах [29–39]. Отметим, что плазмоны при учете электромагнитного запаздывания называют плазмон-поляритонами.

Однако, к настоящему времени плазмон-поляритоны в экранированных 2D ЭС исследовались относительно мало. Причина, как было отмечено в работе [40], состоит в следующем. Вспомним, что мерой запаздывания для плазмонов в таких системах является безразмерный параметр, равный отношению (квазистатической) скорости плазменных колебаний V_p (2) к скорости света в подзатворном диэлектрике $c/\sqrt{\kappa_d}$. В стандартных экранированных структурах с $d \simeq 100$ нм это отношение мало, и, соответственно, влияние электромагнитного запаздывания на экранированные плазменные колебания пренебрежимо мало. Под стандартными структурами подразумеваются структуры с фронтальным затвором (“gated” structures).

Тем не менее, совсем недавно экранированные плазмоны в режиме существенного запаздывания, когда V_p того же порядка, что и $c/\sqrt{\kappa_d}$, удалось исследовать экспериментально [41]. Для этого использовались структуры с тыловым затвором (“back-gated” structures), рис. 1, в которых величина d , равная толщине подложки, достигала величины 640 мкм. Важно, что при этом был реализован режим сильной экранировки $qd \ll 1$. В работе [41] было показано, что экспериментальные результаты можно описывать с помощью перенормированных плазменной скорости $V_p/\sqrt{1+A^2}$ [40] и циклотронной частоты $\omega_c/(1+A^2)$ [42], где

$$A = \frac{V_p \sqrt{\kappa_d}}{c} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n d}{m c^2}} \quad (4)$$

уже упоминавшийся выше безразмерный параметр запаздывания для плазмонов в экранированной 2D ЭС. Формула (3) для частоты магнитолазмон-поляритонов ω_g^{mpp} в бесконечной экранированной 2D ЭС принимает вид

$$\omega_g^{mpp}(q) = \sqrt{\frac{\omega_c^2}{(1+A^2)^2} + \frac{V_p^2 q^2}{1+A^2}}. \quad (5)$$

Ниже показано, что это выражение применимо в длинноволновом пределе $|d\sqrt{q^2 - \omega^2 \kappa_d/c^2}| \ll 1$ и малости частоты по сравнению с частотой света во “внешней” части системы: $\omega \ll cq/\sqrt{\kappa_0}$. Отметим, что уравнение, из которого может быть получено выражение (5), рассматривалось в работе [43], но подробно не исследовалось.

Мотивацией для данной работы является упомянутая выше статья [41], в которой уже был развит аналитический подход к описанию магнитолазмон-поляритонов, но только для режима относительно слабого запаздывания $\omega \ll cq/\sqrt{\kappa_0}$, кроме того, была

рассмотрена только нижняя по частоте мода, более высокие (“волноводные”) моды не рассматривались. В данной работе детально исследуется вся структура магнитоплазмон-поляритонных мод в бесконечной экранированной 2D ЭС, в том числе и в режиме сильного запаздывания $\omega \lesssim cq/\sqrt{\kappa_0}$.

Также отметим, что в отличие от статьи [43] в данной работе, как и в [41], исследуется 2D ЭС, экранированная лишь одним металлическим затвором, см. рис. 1, что качественно влияет на спектр иско- мых мод в режиме сильного запаздывания.

Основные уравнения и подход. Рассмотрим 2D ЭС, занимающую плоскость $z = 0$, поверхность идеально проводящего затвора расположена при $z = -d$, диэлектрическая проницаемость среды между 2D ЭС и тыловым затвором ($-d < z < 0$) равна κ_d , вне системы ($z > 0$) – κ_0 . Далее будем считать, что $\kappa_d > \kappa_0$. Система помещена во внешнее постоянное магнитное поле $\mathbf{B}$, ортогональное плоскости 2D ЭС, см. рис. 1.

Ищем решения в виде волн, распространяющихся вдоль 2D ЭС, $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega t)$, где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор в плоскости 2D ЭС, $\mathbf{q}$ – двумерный волновой вектор плазмон-поляритона. Будем интересоваться спектром в длинноволновом пределе $q \ll k_F$, где $\hbar k_F$ – импульс Ферми, так как именно в этом пределе влияние электромагнитного запаздывания наиболее сильное.

Для поиска спектра воспользуемся классическим подходом, основанном на решении уравнений Максвелла для самосогласованных электромагнитных полей плазмон-поляритона, а также локального закона Ома для связи электрического поля $\mathbf{E}$ и тока $\mathbf{j}$ в 2D ЭС $\mathbf{j} = \hat{\sigma}\mathbf{E}$, где $\hat{\sigma}$ – тензор динамической проводимости 2D ЭС в магнитном поле, для которого будем использовать модель Друде. Также, далее будем считать, что волновой вектор плазмон-поляритона направлен вдоль оси x : $\mathbf{q} = (q, 0)$.

Для получения дисперсионного уравнения воспользуемся стандартной процедурой [28, 44, 45]. Решения уравнений Максвелла для компонент электрического поля плазмон-поляритона E_x и E_y в областях $z > 0$ и $0 > z > -d$ имеют вид, соответственно, $E_{x,y}^{(0)} \exp(-\beta_0 z)$ и $E_{x,y}^{(1)} \exp(iq_d z) + E_{x,y}^{(2)} \exp(-iq_d z)$, где $q_d = \sqrt{\omega^2 \kappa_d / c^2 - q^2}$, $\beta_0 = \sqrt{q^2 - \omega^2 \kappa_0 / c^2}$, причем должно выполняться условие $\text{Re } \beta_0 \geq 0$, так как ищем только спадающие при $z \rightarrow +\infty$ решения. Далее используем обычные электродинамические граничные условия для $E_{x,y}(z)$: (i) равенство нулю на поверхности металла $z = -d$; (ii) непрерывность в плоскости 2D ЭС $z = 0$; (iii) разрыв производной по z при $z = 0$, связанный с наличием тока $\mathbf{j}$ в 2D ЭС

$$\frac{\kappa(z)}{q^2 - \omega^2 \kappa(z)/c^2} \partial_z E_x(z)|_{z=0}^{z=+0} = \frac{4\pi}{-i\omega} j_x, \quad (6)$$

$$\partial_z E_y(z)|_{z=0}^{z=+0} = -\frac{4\pi i\omega}{c^2} j_y. \quad (7)$$

Используя граничные условия, находим дисперсионное уравнение для иско- мых магнитоплазмон-поляритонных мод

$$\left(\frac{\kappa_0}{\beta_0} - \frac{\kappa_d}{q_d} \cot q_d d - \frac{4\pi\sigma_{xx}}{i\omega} \right) \times \\ \times \left(\beta_0 + q_d \cot q_d d - \frac{4\pi i\omega\sigma_{xx}}{c^2} \right) + \left(\frac{4\pi}{c} \sigma_{xy} \right)^2 = 0, \quad (8)$$

где σ_{xx} и σ_{xy} – продольная и поперечная (холловская) проводимости 2D ЭС.

Отметим, что уравнение (8) получено для 2D ЭС с произвольной проводимостью $\hat{\sigma}$, единственным условием является применимость закона Ома $\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = \hat{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$. Далее для получения явного вида дисперсионных кривых ограничимся простой бездиссипативной изотропной моделью Друде для проводимости. Однако, уравнение (8) при соответствующем выборе тензора проводимости описывает магнитоплазмон-поляритоны в намного более широком классе 2D ЭС, включая 2D ЭС в сильном магнитном поле [28], графен [45, 46] и др.

В рамках модели Друде в “чистом” пределе, когда частоты ω велики по сравнению с обратным временем релаксации электронов в 2D ЭС, компоненты тензора проводимости σ_{xx} и σ_{xy} имеют вид

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 n}{m} \frac{-i\omega}{-\omega^2 + \omega_c^2}, \quad \sigma_{xy} = \frac{e^2 n}{m} \frac{-\omega_c}{-\omega^2 + \omega_c^2}. \quad (9)$$

Подставляя выражения для проводимости (9) в дисперсионное уравнение (8), получаем спектры электромагнитных мод в экранированной 2D ЭС в магнитном поле. Отметим, что в рассматриваемом случае бездиссипативной 2D ЭС, частота этих мод действительная, а следовательно, величина β_0 – действительна и положительна, в то время как значение q_d может быть как действительным, если $cq/\sqrt{\kappa_d} < \omega < cq/\sqrt{\kappa_0}$, так и чисто мнимым, если $\omega < cq/\sqrt{\kappa_d}$.

Спектры и магнитодисперсия экранированных магнитоплазмон-поляритонов. Прежде чем переходить к анализу спектров в магнитном поле, рассмотрим предельные случаи нулевого и сильного магнитных полей. В нулевом магнитном поле $\sigma_{xy} = 0$ и происходит разделение на ТМ и ТЕ моды. Спектр ТМ моды, которая имеет компоненты (E_x, H_y, E_z) , определяется нулем первой скобки в уравнении (8),

спектр ТЕ моды с компонентами (H_x, E_y, H_z) определяется нулем второй скобки уравнения (8). Важно, что в системе присутствуют две бесщелевых ТМ моды: первая – плазменная, имеющая при $qd \ll 1$ асимптотику (5) при $\omega_c = 0$ [40], вторая – волноводная, расположенная между световыми конусами $cq/\sqrt{\kappa_d} < \omega < cq/\sqrt{\kappa_0}$ и имеющая асимптотику при $qd \ll 1$

$$\omega = \frac{cq}{\sqrt{\kappa_0}} - \frac{cq}{2\sqrt{\kappa_0}} \cdot \frac{d^2 q^2}{(A^2 + \kappa_d/(\kappa_d - \kappa_0))^2}, \quad (10)$$

где параметр A определяется формулой (4).

Более высокие по частоте ТМ моды, а также все ТЕ моды, являются щелевыми, они имеют частоты и волновые вектора отсечки и начинаются на “внешней” световой ветке (как и, например, электромагнитные моды в диэлектрическом волноводе [47]). ТМ моды существуют при $\omega > \omega_{TM,N}$ и $q > q_{TM,N}$, где

$$\omega_{TM,N} = \frac{\pi N c}{d\sqrt{\kappa_d - \kappa_0}}, \quad q_{TM,N} = \frac{\pi N}{d\sqrt{\kappa_d/\kappa_0 - 1}}, \quad (11)$$

$N = 1, 2, \dots$ – номер ТМ моды.

Частоты точек отсечки для ТЕ мод определяются неявным уравнением

$$\frac{\omega_{TE,N} d}{c} \sqrt{\kappa_d - \kappa_0} \cot \left(\frac{\omega_{TE,N} d}{c} \sqrt{\kappa_d - \kappa_0} \right) + A^2 = 0, \quad (12)$$

$N = 1, 2, \dots$

При больших волновых векторах все волноводные моды стремятся к дисперсии света в подложке $\omega = cq/\sqrt{\kappa_d}$. Характерный спектр мод в нулевом магнитном поле приведен на рис. 2а.

Теперь обсудим формальный предельный случай сколь угодно сильного магнитного поля $\omega_c \rightarrow \infty$ (предполагая, что формулы Друде (9) еще применимы). В этом случае компоненты проводимости 2D ЭС становятся сколь угодно малыми ($\hat{\sigma} \rightarrow 0$), а сама 2D ЭС перестает влиять на моды. Соответственно, в этом пределе опять происходит формальное разделение на ТМ и ТЕ моды, но теперь они все являются модами волноводного типа, их параметры определяются величинами d , κ_d и κ_0 . Дисперсионные уравнения ТМ и ТЕ мод определяются нулями первой и второй скобок уравнения (8) при нулевых σ_{xx} и σ_{xy} . Характерный вид спектра в сильном магнитном поле приведен на рис. 2б. Важно, что в этом пределе есть только одна бесщелевая мода при малых волновых векторах.

Возникает следующий вопрос. Рассмотрим систему в нулевом магнитном поле. Фиксируем величину волнового вектора так, чтобы ему соответствовали, например, только две нижние по частоте бесщелевые

моды, а затем будем увеличивать магнитное поле. Каким образом произойдет переход в режим сильного поля, когда этому же волновому вектору соответствует только одна мода? Для ответа проанализируем спектры в конечных магнитных полях.

Спектр плазмон-поляритонов в конечном магнитном поле представлен на рис. 2с. В этом случае существует только одна бесщелевая мода, имеющая в самом низкочастотном $\omega \ll \omega_c$ и длинноволновом $qd \ll 1$ пределах асимптотику (10) при $A = 0$. Асимптотика (5) описывает эту моду при выполнении условий $q_{zd}d \ll 1$ и $\omega \ll cq/\sqrt{\kappa_0}$. Следующая по частоте мода является щелевой, величина щели ω_0 зависит от ω_c :

$$\omega_0 = \frac{\omega_c}{\sqrt{1 + A^2}}, \quad \text{при} \quad \frac{\omega_0 d}{c} \sqrt{\kappa_d - \kappa_0} \ll 1. \quad (13)$$

В отсутствие магнитного поля $\omega_c = 0$, и частота отсечки зануляется, как и должно быть.

Из формулы (13) видно, что действительно, наличие магнитного поля приводит к открытию частотной щели в спектре и, следовательно, изменению числа мод при данном волновом векторе при изменении величины магнитного поля.

На рисунке 3 представлена магнитодисперсия частоты точек отсечки. Частоты отсечки, которые соответствовали волноводным ТМ модам в отсутствие магнитного поля (11), не меняются с магнитным полем, см. рис. 2 точку отсечки с частотой $\omega_{TM,1}$, где $\omega_{TM,1} d \sqrt{\kappa_d}/c = \pi/\sqrt{1 - \kappa_0/\kappa_d} \approx 3.27$. Положение остальных точек изменяется как функция магнитного поля, подчиняясь неявному уравнению

$$\frac{\omega_{\text{cut}} d}{c} \sqrt{\kappa_d - \kappa_0} \cot \left(\frac{\omega_{\text{cut}} d}{c} \sqrt{\kappa_d - \kappa_0} \right) + \frac{A^2 \omega_{\text{cut}}^2}{\omega_{\text{cut}}^2 - \omega_c^2} = 0. \quad (14)$$

Вблизи $\omega \approx \omega_c$ необходимо учитывать конечность времени релаксации, которое не даст обратиться в нуль знаменателям формул Друде (9).

Обсудим кратко магнитодисперсионные зависимости частот рассмотренных мод, которые актуальны для эксперимента [6, 7, 41]. Характерный график магнитодисперсии для длинноволнового предела, $qd \ll 1$, представлен на рис. 4. Для выбранных параметров построения ($A = 1$ и $qd = 0.3$, см. вертикальные пунктиры на рис. 2а, б) в слабых магнитных полях есть две ветки магнитоплазменных волн. Верхняя по частоте мода сильно прижата к внешнему световому конусу, поэтому ее частота почти не реагирует на изменение магнитного поля, и, как и ожидалось из анализа спектров, данная мода пропадает в достаточно сильных магнитных полях из-за увеличения частоты от-

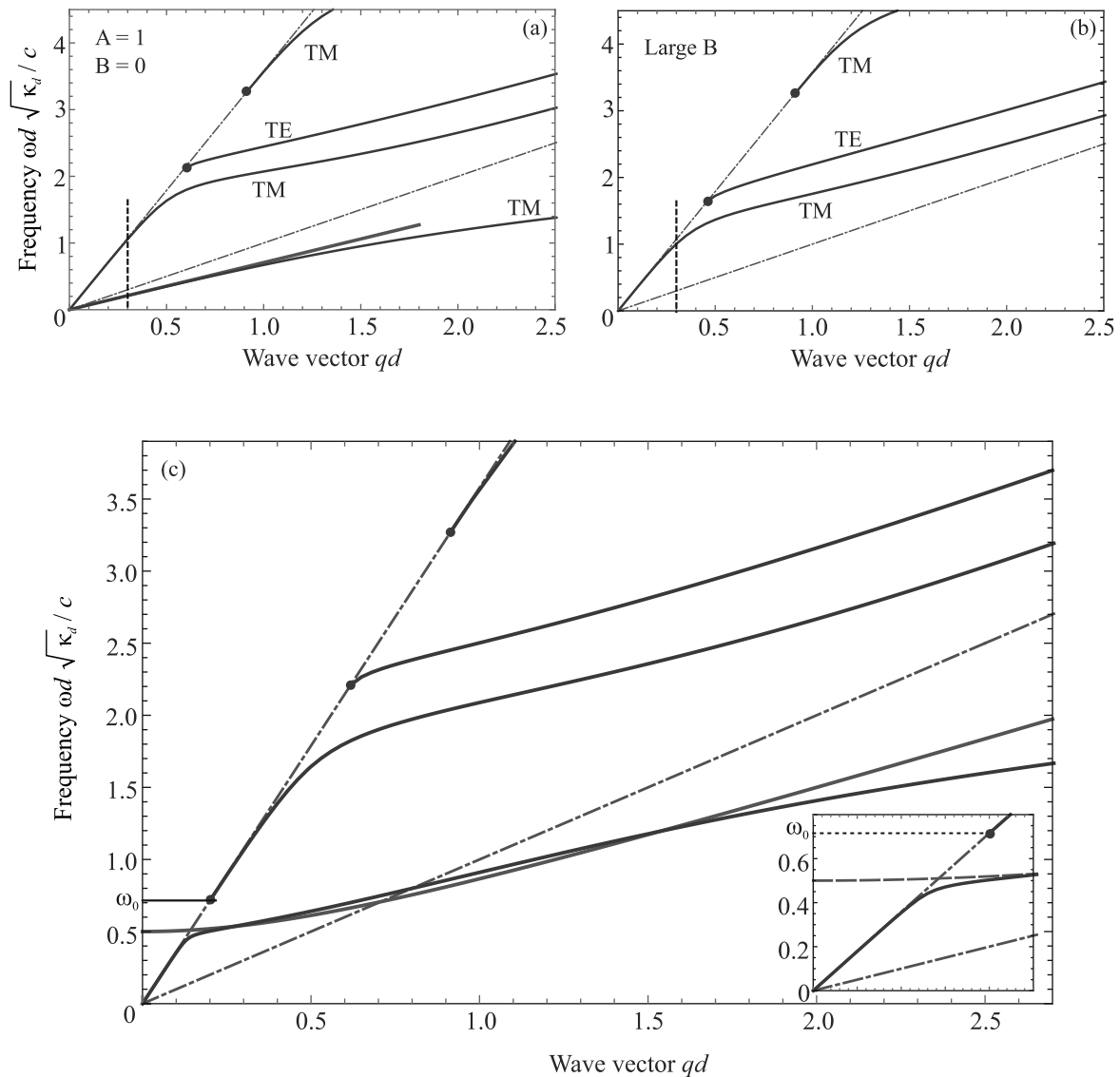


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры электромагнитных мод в экранированной 2D ЭС, помещенной в нулевое $B = 0$ (a), очень сильное (b) и конечное $\omega_c d \sqrt{\kappa_d}/c = 1$ (c) магнитное поле, обозначены синими (сплошными) линиями. Спектры построены для $A = 1$, $\kappa_d/\kappa_0 = 12.8$. Световые конуса $\omega = cq/\sqrt{\kappa_0}$ и $\omega = cq/\sqrt{\kappa_d}$ обозначены красными (штрих-пунктирными) линиями. Зеленый пунктир – асимптотическая формула (5). Частота ω_0 на рис. (c) определяется формулой (13). На вставке – увеличенная часть рис. (c) для $0 \leq qd \leq 0.25$

сечки. Для выбранных параметров мода пропадает в магнитном поле $\omega_c d \sqrt{\kappa_d}/c \approx 1.73$ (при частоте $\omega_{\text{cut}} d \sqrt{\kappa_d}/c \approx 1.07$, см. рис. 3). Нижняя по частоте (“магнитолазмон-поляритонная”) ветка хорошо описывается асимптотикой (5), пока $\omega \ll cq/\sqrt{\kappa_0}$, т.е. в достаточно слабых магнитных полях. В сильных магнитных полях, как уже было отмечено выше, 2D ЭС не играет роли и зависимость от магнитного поля пропадает. Частота в этом пределе определяется частотой волноводной моды, см. рис. 2b.

Обсуждение результатов и заключение. Обсудим случай одинаковых диэлектрических проницаемостей вне системы и между 2D ЭС и затвором $\kappa_0 = \kappa_d = \kappa$. В этом режиме световые конуса, см. рис. 2, сливаются, а все волноводные моды, существовавшие в этой области спектра, превращаются в свет в среде со спектром $\omega = cq/\sqrt{\kappa}$ и, строго говоря, не являются локализованными вблизи 2D ЭС. Нижняя по частоте (соответствовавшая плазмон-поляритону в отсутствие магнитного поля) мода по-прежнему описывается асимптотикой (5) и имеет точку отсечки

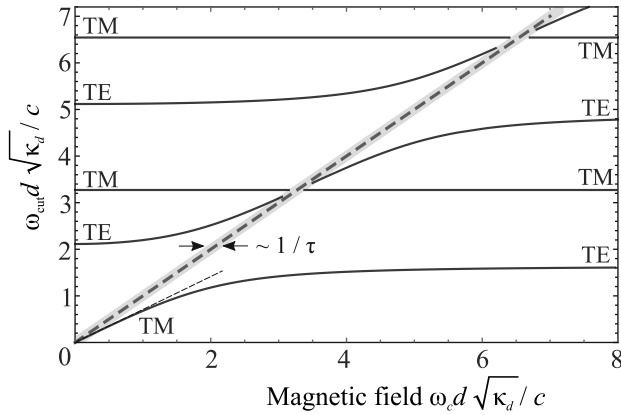


Рис. 3. (Цветной онлайн) Синими линиями обозначены положения точек отсечки ω_{cut} разных мод в зависимости от величины магнитного поля. Черная (пунктирная) линия соответствует низкочастотной формуле (13). Голубым (коротким пунктиром) обозначена линия $\omega_{\text{cut}} = \omega_c$, вблизи которой, в диапазоне порядка $1/\tau$ (здесь τ – время электронной релаксации), вычисления неприменимы, так как использована модель Друде при $\tau \rightarrow \infty$ (9). Подписями ТМ и ТЕ указывается какой по типу моде соответствует частота отсечки в нулевом и сильном магнитном поле. Параметры построения: $A = 1$, $\kappa_d/\kappa_0 = 12.8$

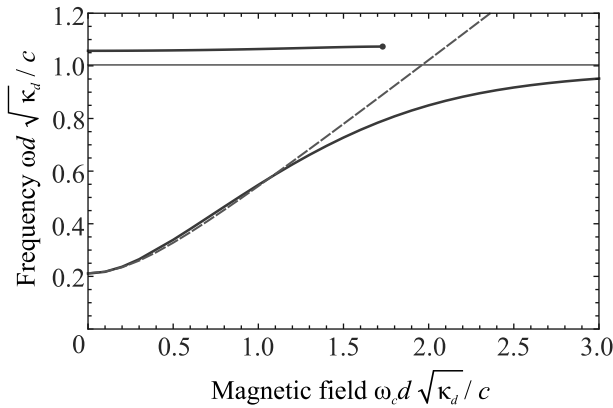


Рис. 4. (Цветной онлайн) Синие (сплошные) линии – магнито-дисперсия экранированных плазмон-поляритонов, построенная из дисперсионного уравнения (8) с учетом (9); зеленой (пунктирной) линией обозначена асимптотика (5), красной (штрих-пунктир) – предельное значение частоты в сильном магнитном поле, см. вертикальный пункт на рис. 2b. Параметры построения: $A = 1$, $\kappa_d/\kappa_0 = 12.8$, $qd = 0.3$

(13) на световой ветке. Таким образом, важно отметить, что случай $\kappa_d > \kappa_0$ намного богаче случая одинаковых диэлектрических проницаемостей, так как в последнем фактически пропадает вся структура волноводных мод и становится невозможным деталь-

но проследить взаимодействие основной по частоте (магнито-плазменной) моды с волноводными модами.

Отметим также, что в поглощении экранированной 2D ЭС в магнитном поле электромагнитной волны, нормально падающей на систему (что формально соответствует $q = 0$ с точки зрения спектров рис. 2) возникает пик на частоте $\omega_c/(1 + A^2)$ [42], отвечающий циклотронному резонансу в экранированной 2D ЭС. Таким образом, можно считать, что формула (5) правильно описывает частоту резонансного отклика системы в области над световым конусом $\omega = cq/\sqrt{\kappa_0}$ при $q = 0$.

Закключение. В работе проанализированы спектры и магнито-дисперсия электромагнитных мод, бегущих вдоль 2D ЭС с тыловым затвором, помещенной в перпендикулярное магнитное поле. Важно, что параметр запаздывания (4) в таких структурах не является малым. Особое внимание уделено учету взаимодействия магнито-плазмонов с модами волновода, роль которого играет диэлектрическая подложка, ограниченная с одной стороны затвором. Без магнитного поля в такой системе существует две бесщелевых моды (помимо волноводного семейства щелевых мод ТЕ и ТМ типа). Включение магнитного поля приводит к открытию частотной щели для одной из мод, причем в слабых магнитных полях и длинноволновом пределе щель линейно растет с магнитным полем (13). С ростом поля величина щели насыщается, и мода становится чисто волноводной. Кроме того, магнитное поле приводит к изменению частот отсечки остальных (более высоких по частоте) мод, рис. 3.

Авторы признательны И. В. Кукушкину и В. М. Муравьеву за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 20-02-00817) и в рамках государственного задания. Работа А. А. Заболотных была поддержана Фондом развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (грант # 19-1-4-41-1).

1. F. Stern, Phys. Rev. Lett. **18**, 546 (1967).
2. А. В. Чаплик, ЖЭТФ **62**, 726 (1972).
3. C. C. Grimes and G. Adams, Phys. Rev. Lett. **36**, 145 (1976).
4. S. J. Allen, Jr., D. C. Tsui, and R. A. Logan, Phys. Rev. Lett. **38**, 980 (1977).
5. T. N. Theis, J. P. Kotthaus, and P. J. Stiles, Solid State Commun. **26**, 603 (1978).
6. В. М. Муравьев, И. В. Кукушкин, УФН **190**, 1041 (2020).

7. А. М. Зарезин, П. А. Гусихин, И. В. Андреев, В. М. Муравьев, И. В. Кукушкин, Письма в ЖЭТФ **113**, 740 (2021).
8. A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov, Nat. Photonics **6**, 749 (2012).
9. D. N. Basov, M. M. Fogler, and F. J. García de Abajo, Science **354**, 195 (2016).
10. M. Dyakonov and M. Shur, Phys. Rev. Lett. **71**, 2465 (1993).
11. W. Knap, M. Dyakonov, D. Coquillat, F. Teppe, N. Dyakonova, J. Lusakowski, K. Karpierz, M. Sakowicz, G. Valusis, D. Seliuta, I. Kasalynas, A. El Fatimy, Y. M. Meziani, and T. Otsuji, J. Infrared Millim. Terahertz Waves **30**, 1319 (2009).
12. X. G. Peralta, S. J. Allen, M. C. Wanke, N. E. Harff, J. A. Simmons, M. P. Lilly, J. L. Reno, P. J. Burke, and J. P. Eisenstein, Appl. Phys. Lett. **81**, 1627 (2002).
13. A. Satou, I. Khmyrova, V. Ryzhii, and M. S. Shur, Semicond. Sci. Technol. **18**, 460 (2003).
14. E. A. Shaner, M. Lee, M. C. Wanke, A. D. Grine, J. L. Reno, and S. J. Allen, Appl. Phys. Lett. **87**, 193507 (2005).
15. G. R. Aizin, V. V. Popov, and O. V. Polischuk, Appl. Phys. Lett. **89**, 143512 (2006).
16. V. V. Popov, D. V. Fateev, T. Otsuji, et al., Appl. Phys. Lett. **99**, 243504 (2011).
17. V. M. Muravev and I. V. Kukushkin, Appl. Phys. Lett. **100**, 082102 (2012).
18. S. Rumyantsev, X. Liu, V. Kachorovskii, and M. Shur, Appl. Phys. Lett. **111**, 121105 (2017).
19. J. Lusakowski, Semicond. Sci. Technol. **32**, 013004 (2017).
20. D. Svintsov, Phys. Rev. Appl. **10**, 024037 (2018).
21. S. Boubanga-Tombet, W. Knap, D. Yadav, A. Satou, D. B. But, V. V. Popov, I. V. Gorbenko, V. Kachorovskii, and T. Otsuji, Phys. Rev. X **10**, 031004 (2020).
22. D. A. Iranzo, S. Nanot, E. J. C. Dias, I. Epstein, C. Peng, D. K. Efetov, M. B. Lundberg, R. Parret, J. Osmond, J.-Y. Hong, J. Kong, D. R. Englund, N. M. R. Peres, and F. H. L. Koppens, Science **360**, 291 (2018).
23. A. Bylinkin, E. Titova, V. Mikheev, E. Zhukova, S. Zhukov, M. Belyanchikov, M. Kashchenko, A. Miakonkikh, and D. Svintsov, Phys. Rev. Applied **11**, 054017 (2019).
24. V. Kaydashev, B. Khlebtsov, A. Miakonkikh, E. Zhukova, S. Zhukov, D. Mylnikov, I. Domaratskiy, and D. Svintsov, Nanotechnology **32**, 035201 (2020).
25. A. L. Fetter, Phys. Rev. B **33**, 5221 (1986).
26. I. V. Kukushkin, J. H. Smet, K. von Klitzing, and W. Wegscheider, Nature (London) **415**, 409 (2002).
27. P. A. Gusikhin, V. M. Muravev, A. A. Zagitova, and I. V. Kukushkin, Phys. Rev. Lett. **121**, 176804 (2018).
28. K. W. Chiu and J. J. Quinn, Phys. Rev. B **9**, 4724 (1974).
29. А. О. Говоров, А. В. Чаплик, ЖЭТФ **95**, 1976 (1989).
30. В. И. Фалько, Д. Е. Хмельницкий, ЖЭТФ **95**, 1988 (1989).
31. В. В. Попов, Т. В. Теперик, Г. М. Цымбалов, Письма в ЖЭТФ **68**, 200 (1998).
32. V. V. Popov, G. M. Tsymbalov, and T. V. Teperik, Nanotechnology **12**, 480 (2001).
33. В. А. Волков, В. Н. Павлов, Письма в ЖЭТФ **99**, 99 (2014).
34. V. A. Volkov and A. A. Zabolotnykh, Phys. Rev. B **94**, 165408 (2016).
35. M. Cheremisin, Solid State Commun. **268**, 7 (2017).
36. Д. А. Родионов, И. В. Загороднев, Письма в ЖЭТФ **109**, 124 (2019).
37. D. O. Oriekhov and L. S. Levitov, Phys. Rev. B **101**, 245136 (2020).
38. I. V. Zagorodnev, D. A. Rodionov, and A. A. Zabolotnykh, Phys. Rev. B **103**, 195431 (2021).
39. E. Nikulin, D. Mylnikov, D. Bandurin, and D. Svintsov, Phys. Rev. B **103**, 085306 (2021).
40. А. В. Чаплик, Письма в ЖЭТФ **101**, 602 (2015).
41. I. V. Andreev, V. M. Muravev, N. D. Semenov, and I. V. Kukushkin, Phys. Rev. B **103**, 115420 (2021).
42. A. A. Zabolotnykh and V. A. Volkov, Phys. Rev. B **103**, 125301 (2021).
43. Y. A. Kosevich, A. M. Kosevich, and J. C. Granada, Phys. Lett. A **127**, 52 (1988).
44. M. Nakayama, J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 393 (1974).
45. D. Jin, L. Lu, Z. Wang, C. Fang, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić, L. Fu, and N. X. Fang, Nat. Commun. **7**, 13486 (2016).
46. S. A. Mikhailov and K. Ziegler, Phys. Rev. Lett. **99**, 016803 (2007).
47. А. А. Барыбин, Электродинамика волноведущих структур, ФИЗМАТЛИТ, М. (2007), с. 65.

Изучение особенностей дифракции рентгеновских лучей в кристалле кварца, модулированном продольными и поперечными ультразвуковыми колебаниями

Я. А. Элиович^{+*1)}, А. Е. Благов⁺⁺, В. Р. Кочарян^{×°}, А. С. Гоголев⁺⁺, А. В. Таргонский⁺⁺, А. Е. Мовсисян[×],
В. А. Коржов⁺⁺, А. Г. Мкртчян[×], М. В. Ковальчук⁺⁺

⁺Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^{*}Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[×]Институт прикладных проблем физики НАН РА, 375014 Ереван, Армения

[°]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2021 г.

После переработки 13 декабря 2021 г.

Принята к публикации 13 декабря 2021 г.

Исследованы особенности одновременного воздействия продольных и толщинных ультразвуковых колебаний в кристалле кварца на параметры отраженного рентгеновского излучения. Показано, что при таком воздействии наблюдается как эффект рентгеноакустической переброски, заключающийся в увеличении интенсивности дифрагированного кристаллом излучения при возбуждении поперечных колебаний с линейной поляризацией, так и уширение кривой дифракционного отражения, возникающее вследствие формирования стоячей волны в кристалле при продольных колебаниях. Впервые продемонстрирована возможность управления сразу несколькими ключевыми параметрами рентгеновского излучения с помощью одного кристалла, при этом поперечные колебания позволяют варьировать интенсивность дифрагированного излучения, а продольные колебания дают возможность контролируемо изменять угловую перестройку дифрагированного кристаллом рентгеновского пучка.

DOI: 10.31857/S1234567822030065

1. Введение. В настоящее время одной из актуальных задач исследований с использованием рентгеновского излучения является разработка подходов, позволяющих непосредственно в процессе эксперимента управлять пространственно-временными параметрами рентгеновского пучка (такими как интенсивность, пространственное и спектральное распределение, фокусное расстояние и т.д.). Обычно управление данными параметрами происходит посредством различных механических систем, изменяющих положение отдельных элементов экспериментальной схемы, которые серьезно ограничивают точность и скорость измерений. Последний параметр особо важен при изучении быстропотекающих явлений, например, фазовых переходов, и исследованиях динамики внутренней структуры. Проведение таких экспериментов требует разработки новых методик, обладающих существенно большим временным разрешением. Одним из таких подходов является способ управления пространственно-временными парамет-

рами рентгеновского излучения, основанный на изменении параметров кристаллической решетки при воздействии различных внешних сил, например, акустических колебаний, электрических волн или температурных градиентов.

Одним из подходов, позволяющих значительно улучшить временное разрешение рентгенодифракционных методов, является использование особых адаптивных элементов рентгеновской оптики (АЭРО), управляемых сигналами различных частот. Ранее было показано, что ультразвук, в зависимости от частоты управляющего сигнала и его типа, может использоваться для эффективного управления пространственно-временными параметрами рентгеновского излучения непосредственно в процессе эксперимента. В частности, было показано, что пространственным положением рентгеновского пучка [1–4] и его спектральными характеристиками [5, 6] можно управлять при возбуждении в кристалле ультразвуковых колебаний “по длине”, а при возбуждении в кристалле колебаний “по толщине” можно управлять интегральной интенсивностью [7–10],

¹⁾e-mail: yan.eliovich@gmail.com

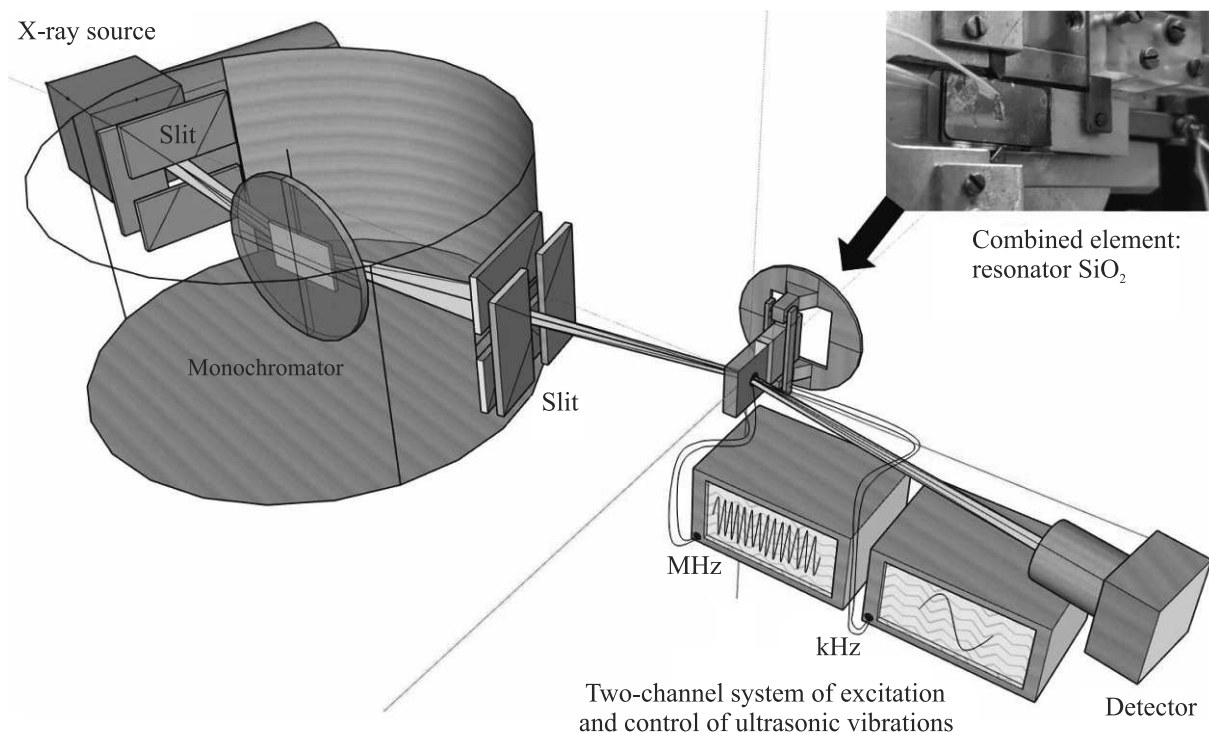


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгенооптическая схема экспериментальной установки

распределением интенсивности [11, 12] и фокусным расстоянием [13, 14]. В работе [15] с помощью численных расчетов были получены трехмерные картины распределения деформаций, которые показали, что распределение напряжений в резонаторе имеет слоистую структуру, причем “слои” параллельны плоскостям кристалла-резонатора. Также в результатах расчетов наблюдается сложная структура локальных максимумов, которая хорошо согласуется с результатами измерений с помощью метода рентгеновской топографии. Аналогичные эксперименты проводились также и на синхротронном источнике “КИСИ-Курчатов” НИЦ “Курчатовский институт”, на станции РКФМ, где благодаря высокой яркости пучка были впервые определены характерные времена наблюдаемых эффектов с использованием современных время-разрешающих методик [16]. Многообещающие результаты получаются также и при использовании адаптивных элементов на основе изгибных колебаний, впервые предложенных в [17], в частности, при их применении для реализации методов быстрой дифрактометрии [18] и рентгеновской спектроскопии поглощения (qEXAFS) [19].

Представляется перспективным изучение способов объединения указанных возможностей по управлению различными характеристиками рентгеновского или синхротронного пучка с помощью ультразву-

ковых колебаний для создания универсальных комбинированных элементов адаптивной рентгеновской оптики, объединяющих в себе все ключевые достоинства каждого из описанных выше типов элементов. Потенциально такие элементы позволят одновременно проводить перестройку углового положения рентгеновского пучка и управлять его интенсивностью или, например, фокусировкой, а возможность их легкой интеграции в рентгенооптические схемы позволит существенно расширить функционал как уже имеющихся синхротронных станций, так и проектируемых.

2. Методика проведения экспериментов.

Эксперименты проводились в лаборатории РМАиСИ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН на модернизированном лабораторном дифрактометре “АССВ”, оснащенном рентгеновской трубкой с молибденовым анодом. Рентгенооптическая схема эксперимента показана на рис. 1. Использовалась двухкристальная схема рентгеновской дифрактометрии. В качестве монохроматора использовался совершенный монокристалл кремния с отражением 400. С помощью щели ($d = 0.15$ мм), расположенной перед образцом, выделялась характеристическая линия $\text{MoK}_{\alpha 1}$. Исследуемый образец – прямоугольный кристалл-резонатор кварца с поверхностью $(11\bar{2}0)$ и размерами $38 \times 10 \times 1$ мм, на боковые поверхности ко-

торого были нанесены две пары электродов для подвода управляющих ультразвуковых сигналов. Образец закреплялся на расстоянии ~ 40 см от монохроматора на основном многокружном гониометре в специализированном рентгеноакустическом держателе. Для проведения экспериментов использовался симметричный рефлекс 101 от атомных плоскостей кристалла кварца в геометрии Лауэ. Интенсивность дифрагированного пучка измерялась сцинтилляционным детектором.

Указанный держатель имел возможность работы в условиях одновременного возбуждения резонансных ультразвуковых колебаний в исследуемом кристалле в двух направлениях – продольном (низкочастотные ультразвуковые колебания) и поперечном (высокочастотные ультразвуковые колебания). Для возбуждения низкочастотных ультразвуковых колебаний (частота 132.1 кГц) половины боковых поверхностей кристалла были покрыты токопроводящим слоем серебра толщиной 200 мкм, через которые с помощью специального держателя на кристалл подавался низкочастотный ультразвуковой сигнал. Для возбуждения в кристалле высокочастотных ультразвуковых колебаний (частота 2.7744 МГц) управляющий сигнал подавался на другую пару контактов, изолированную от держателя и используемую одновременно для фиксации кристалла и подвода управляющего сигнала. Для высокочастотного сигнала использовалась другая конфигурация электродов: они наносились на боковые поверхности кристалла в форме круга, а также на торцевые поверхности кристалла, при этом использовалась другая половина боковой поверхности исследуемого кристалла-резонатора. Схематичная конфигурация резонатора, его контактных площадок, а также принцип подачи управляющих сигналов представлены на рис. 2.

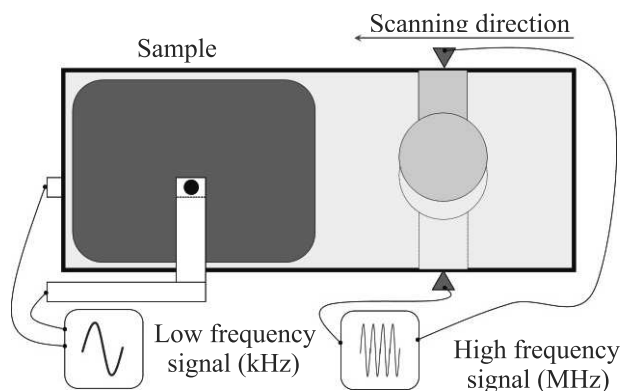


Рис. 2. Схематичная конфигурация электродов на кристалле-резонаторе и принцип подачи управляющих сигналов

После настройки двухканальной системы подачи и контроля ультразвуковых колебаний была проведена юстировка экспериментальной схемы для исследования возможности управления различными характеристиками рентгеновского излучения с помощью изменения параметров возбужденных в кристалле взаимно перпендикулярных ультразвуковых колебаний. Юстировка схемы проводилась следующим образом: сперва для оценки качества кристаллической структуры измерялись КДО кристалла в разных участках поверхности той части, которая использовалась для приложения высокочастотного ультразвукового сигнала, ультразвуковые сигналы при этом на кристалл не подавались. На следующем этапе в тех же точках поверхности измерялись КДО кристалла при возбуждении низкочастотных ультразвуковых колебаний (напряжение сигнала 45 В, частота $f_{\text{res}} = 132.1$ кГц) с целью выбора участка кристалла, соответствующего максимальному изменению межплоскостного расстояния кристаллической решетки.

На рисунке 3 приведены значения ширины КДО на полувысоте (полуширины КДО) исследуемого кристалла вдоль правой половины, с шагом 1 мм без возбуждения (кривая 1) и при возбуждении (кривая 2) низкочастотных ультразвуковых колебаний, вторая пара электродов для высокочастотного сигнала при этом не используется. Начало сканирования (0 мм) соответствует правому (свободному) краю кристалла на рис. 1, а точка 19 мм соответствует центру кристалла.

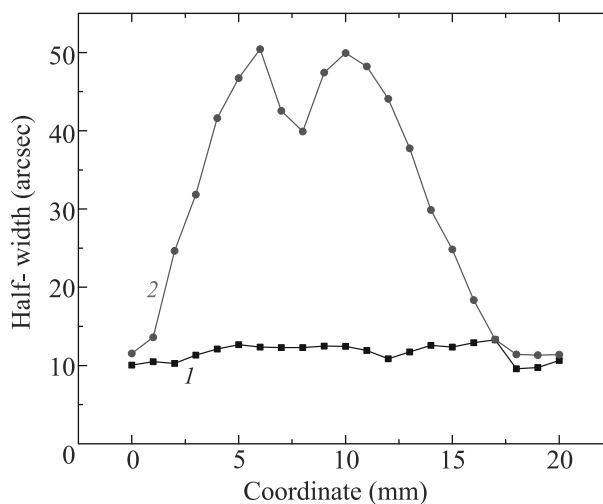


Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределение полуширины пика КДО вдоль поверхности образца при: 1 – отсутствии сигнала; 2 – резонансном сигнале продольных колебаний

Как видно из этих результатов, в случае отсутствия возбуждения ультразвуковых колебаний по всей длине кристалла полуширина КДО почти не меняется, т.е. деформации кристалла при зажиме минимальны, а сам кристалл характеризуется достаточно однородной структурой. В присутствии низкочастотных ультразвуковых колебаний в кристалле полуширина КДО на краю и в центре кристалла почти не меняются, а с приближением к центру второй половины кристалла КДО уширяется, что хорошо согласуется с теоретическими моделями. Как видно из рис. 3, при напряжении электрического сигнала 45 В, подаваемого с частотой, соответствующей низкочастотному резонансу ($f_{\text{res}} = 132.1$ кГц), полуширина КДО достигает максимума на расстоянии 6 мм от края кристалла.

Вследствие длительного ультразвукового воздействия структура исследуемого резонатора ухудшилась, появились сколы, протерся токопроводящий слой. Поэтому в дальнейших исследованиях образец заменили на аналогичный резонатор с идентичным характером распределения деформаций при возбуждении низкочастотных ультразвуковых колебаний, но немного меньшей эффективностью колебаний. Эксперименты проводились в той точке кристалла, где четко наблюдалось характерное двугорбое уширение КДО при возбуждении низкочастотного ультразвукового колебания (рис. 4а, кривая 2). Как известно, наблюдаемая двугорбая кривая дифракционного отражения при измерениях в интегральном режиме [4], соответствует суперпозиции всех фаз колеблющегося кристалла, включая две крайние фазы – максимального расширения и максимального сжатия межплоскостного расстояния кристаллической решетки, а полуширина наблюдаемого двугорбого пика определяется интервалом изменения параметра кристаллической решетки при данной амплитуде ультразвука.

Далее в выбранной точке измерялась КДО в условиях возбуждения в кристалле только высокочастотных ультразвуковых колебаний (напряжение 35 В, частота $f_{\text{res}} = 2.7744$ МГц, показана под номером 3 на рис. 4б), что привело к увеличению интегральной интенсивности отраженного рентгеновского излучения, аналогично описанному в [7, 16].

Далее проводились измерения КДО в случае, когда в кристалле кварца одновременно возбуждались и низкочастотные, и высокочастотные ультразвуковые колебания. В этих измерениях напряжение подаваемого на кристалле низкочастотного сигнала составляло 45 В, а напряжение подаваемого высокочастотного сигнала постепенно увеличивалось в диапа-

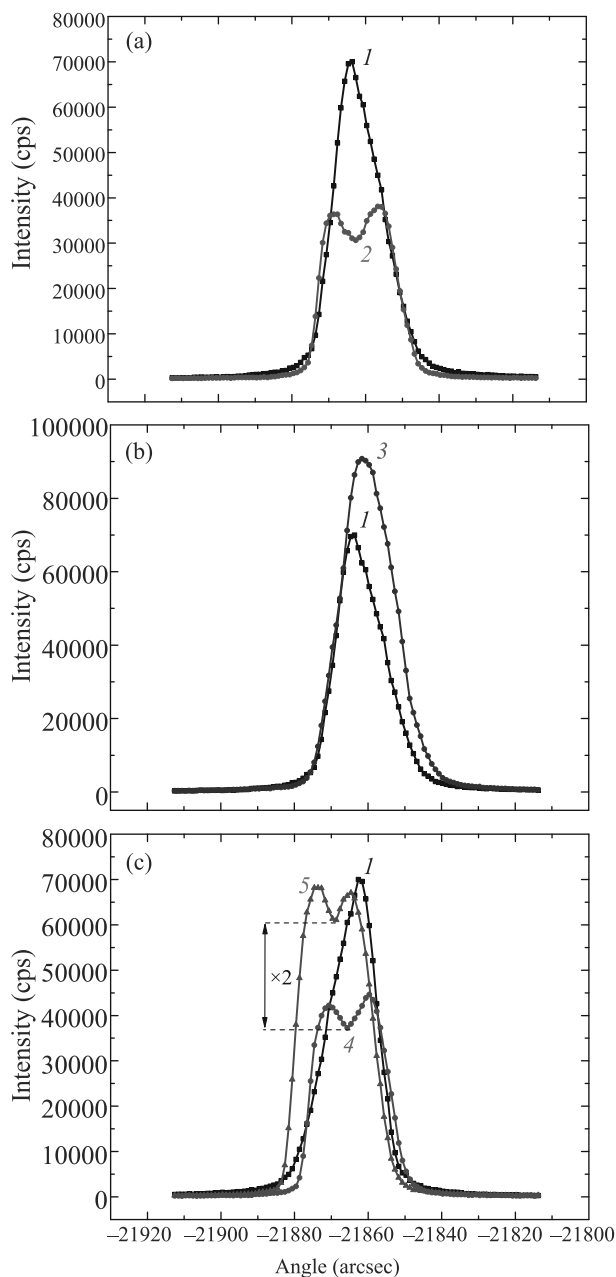


Рис. 4. (Цветной онлайн) КДО кристалла кварца в геометрии Лауэ, рефлекс $10\bar{1}1$: (а) – ультразвуковые сигналы выключены (кривая 1), подается только низкочастотный сигнал с напряжением 45 В и частотой $f_{\text{res}} = 132.1$ кГц (кривая 2); (б) – ультразвуковые сигналы выключены (кривая 1), подается только высокочастотный сигнал с напряжением 35 В и частотой $f_{\text{res}} = 2.7744$ МГц (кривая 3); (с) – ультразвуковые сигналы выключены (кривая 1), одновременно подаются оба сигнала с такими же частотами и напряжениями (кривая 4), одновременно подаются оба сигнала, напряжение высокочастотного сигнала увеличено до 100 В (кривая 5)

зоне от 0 до 100 В. С увеличением напряжения высокочастотного сигнала, подаваемого на кристалл, наблюдалось равномерное увеличение интегральной интенсивности отраженного рентгеновского излучения (двугорбой кривой).

Исходная КДО получилась шире теоретической из-за поглощения рентгеновских лучей на токопроводящем слое и дисперсии рентгенооптической схемы. Смещение углового положения максимума интенсивности КДО (при воздействии высокочастотного ультразвука) и центрального локального минимума двугорбой кривой (при воздействии низкочастотного ультразвука и одновременном воздействии двух типов сигналов) относительно максимума при отсутствии сигналов может быть обусловлено пространственным смещением резонатора в кристаллодержателе во время колебаний.

На полученных результатах (рис. 4) отчетливо видно, что при увеличении амплитуды высокочастотного сигнала происходит двукратное увеличение интенсивности двугорбой кривой, при этом ее форма сохраняется, т.е. сохраняется и синусоидальный характер колебаний параметра решетки в кристалле-резонаторе в соответствии с подаваемым на образец низкочастотным сигналом, что говорит о возможности создания комбинированных элементов, позволяющих одновременно управлять как угловым положением, так и интенсивностью дифрагированного рентгеновского пучка.

3. Заключение. Полученные результаты показывают принципиальную возможность одновременного возбуждения двух ортогональных друг другу типов ультразвуковых колебаний в единственном кристалле-резонаторе с сохранением возможности управления параметрами рентгеновского пучка с помощью каждого из типов колебаний. Показано, что при одновременном воздействии наблюдается как эффект рентгеноакустической переброски, выражающийся в увеличении интенсивности дифрагированного излучения при поперечных линейно поляризованных колебаниях, так и уширение КДО, возникающее из-за формирования стоячей волны в кристалле при продольных колебаниях. При этом поперечные колебания дают возможность управления интенсивностью дифрагированного излучения, а продольные колебания дают возможность осуществления контролируемой угловой перестройки дифрагированного пучка. Таким образом, был впервые предложен первый рабочий прототип комбинированного адаптивного элемента рентгеновской оптики.

Работа выполнена в рамках программы развития ТПУ, а также при поддержке Министерства науки

и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части подготовки образцов и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту #075-15-2021-1362 в части разработки методик проведения экспериментов.

1. А. Е. Благов, М. В. Ковальчук, В. Г. Кон, В. В. Лидер, Ю. В. Писаревский, Письма в ЖЭТФ **128**, 893 (2005).
2. А. Е. Благов, М. В. Ковальчук, В. Г. Кон, Ю. В. Писаревский, Кристаллография **51**, 779 (2006).
3. А. Е. Благов, М. В. Ковальчук, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, Кристаллография **53**, 411 (2008).
4. А. Е. Благов, А. Н. Даринский, М. В. Ковальчук, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Акустический журнал **59**, 561 (2013).
5. А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, М. В. Ковальчук, Кристаллография **61**, 191 (2016).
6. А. Е. Благов, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, Я. А. Элиович, А. И. Проценко, М. В. Ковальчук, Кристаллография **62**, 870 (2017).
7. А. Р. Мкртчян, М. А. Навасардян, Р. Г. Габриелян, Л. А. Кочарян, К. Г. Галоян, А. А. Асланян, Письма в ЖТФ **9**, 1181 (1983).
8. А. Р. Мкртчян, М. А. Навасардян, Л. А. Кочарян, М. А. Навасардян, О. А. Унанян, Р. Г. Габриелян, Р. П. Вардапетян, В. К. Мирзоян, Известия АН Арм. ССР (серия физическая) **21**, 326 (1986).
9. E. Zolotoyabko and J. P. Quintana, Rev. Sci. Instrum. **75**, 699 (2004).
10. A. R. Mkrtchyan, A. N. Mkrtchyan, V. R. Kocharyan, A. E. Movsisyan, S. B. Dabagov, and A. P. Potylicyn, Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) **48**, 141 (2013).
11. В. К. Мирзоян, Т. Г. Довлатян, П. В. Мирзоян, Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 80 (2002).
12. A. R. Mkrtchyan, A. S. Bagdasaryan, V. R. Kocharyan, A. A. Kiziridi, and T. R. Muradyan, Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) **51**, 386 (2016).
13. R. G. Gabrielyan, A. R. Mkrtchyan, H. A. Aslanyan, A. N. Mkrtchyan, R. H. Gasparian, G. M. Garibian, R. H. Avakian, S. P. Taroyan, and A. E. Avetisyan, Phys. Stat. Sol. A **92**, 361 (1985).
14. A. R. Mkrtchyan, M. A. Navasardian, R. G. Gabrielyan, L. A. Kocharian, and R. N. Kuzmin, Solid State Commun. **59**, 147 (1986).
15. A. R. Mkrtchyan, A. E. Blagov, V. R. Kocharyan, A. G. Kulikov, A. E. Movsisyan, T. R. Muradyan,

- A.V. Targonsky, Ya.A. Eliovich, A.N. Darinski, Yu.V. Pisarevski, and M.V. Kovalchuk, *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)* **54**, 210 (2019).
16. A.E. Blagov, V.R. Kocharyan, A.E. Movsisyan, T.R. Muradyan, A.V. Targonsky, Ya.A. Eliovich, Yu.V. Pisarevski, A.Yu. Seregin, V.A. Korzhov, and M.V. Kovalchuk, *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)* **55**, 376 (2020).
17. А.Е. Благов, А.С. Быков, И.В. Кубасов, М.Д. Малинкович, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, Я.А. Элиович, М.В. Ковальчук, *Приборы и техника эксперимента* **5**, 109 (2016).
18. Я.А. Элиович, В.И. Аккуратов, А.В. Таргонский, А.Е. Благов, *Кристаллография* **63**, 708 (2018).
19. А.И. Проценко, А.Е. Благов, Ю.В. Писаревский, А.В. Рогачев, А.В. Таргонский, А.Л. Тригуб, Я.А. Элиович, С.Н. Якунин, М.В. Ковальчук, *Успехи физических наук* **191**, 88 (2021).

Уравнения корреляционной магнитодинамики для ферромагнетиков¹⁾

А. В. Иванов²⁾, Е. В. Зипунова, С. А. Хилков

Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 декабря 2021 г.

После переработки 18 декабря 2021 г.

Принята к публикации 19 декабря 2021 г.

На основе цепочки Боголюбова и новой аппроксимации многочастичных функций распределения, учитывающей корреляции между ближайшими соседями в магнетиках, получена новая система уравнений корреляционной магнитодинамики. Система состоит из уравнения типа Ландау–Лифшица–Блоха и уравнения на парные корреляции. Результаты расчетов в рамках корреляционной магнитодинамики гораздо лучше согласуются с результатами моделирования в рамках атомистической модели, чем результаты традиционного уравнения Ландау–Лифшица–Блоха.

DOI: 10.31857/S1234567822030077

1. Современные исследования магнитных материалов требуют моделей, адекватно учитывающих влияние температурных флуктуаций. Требования обусловлены прогрессом нанотехнологий (поскольку наноструктуры особенно подвержены термическим эффектам) и новыми возможностями по контролю процессов в магнитных наноструктурах на малых временных масштабах. Кроме внешнего поля, переключение намагниченности может проводиться различными способами – при помощи спин-поляризованного тока [1], с применением лазера [2], или даже термически [3].

Полномасштабное численное моделирование неравновесных процессов в магнетиках с учетом температуры необходимо при создании термоассистированных ячеек магниторезистивной памяти, переключаемых в импульсном режиме комбинацией разогрева запоминающего слоя и спин-поляризованного тока или магнитного поля [4].

Модели магнетиков сильно различаются по масштабу. С одной стороны, спин – это квантовое явление, с другой стороны, в ряде случаев предпочтительны модели, оперирующие макропараметрами. Исследуемое явление может зависеть как от дефектов кристаллической решетки, так и от формы и размера образца. Характерные времена разнятся от аттосекунд до лет. В таких условиях обойтись одной моделью невозможно. Для исследования стационарных состояний применяются методы Монте-Карло

[5, 6]. Наиболее популярными являются микромагнитные модели сплошной среды на основе уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта [7–13]. В настоящий момент наиболее полной общепринятой микромагнитной моделью, учитывающей динамику изменения модуля средней намагниченности, является уравнение Ландау–Лифшица–Блоха (УЛЛБ) [14–19].

Корректный переход от атомистической модели к моделям сплошной среды в магнетиках является сложной задачей за счет сильного локального обменного взаимодействия и необходимости учета температурных флуктуаций. Такой переход представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения. Приближение среднего поля, использованное при выводе УЛЛБ, приводит к ряду артефактов из-за потери корреляций между магнитными моментами ближайших атомов. Основными недостатками такого подхода являются нулевая обменная энергия в парамагнитной фазе и заниженные времена релаксации системы [20]. Это может быть серьезным ограничением при моделировании устройств спинтроники и магнитной наноэлектроники, работающих в импульсном режиме.

Аппроксимация многочастичных функций распределения, учитывающая корреляции между ближайшими соседями, позволяет получить модифицированное УЛЛБ. Дополнительно вводится уравнение на парные корреляции (обменную энергию), аналогичное уравнению на плотность энергии в гидродинамике.

2. В качестве исходной атомистической модели магнетика мы будем рассматривать систему стохастических уравнений Ландау–Лифшица, описы-

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: aiv.racs@gmail.com

вающую эволюцию N магнитных моментов $\mathbf{m}_i(t)$, $|\mathbf{m}_i(t)| = 1$. Магнитные моменты расположены в узлах кристаллической решетки с координатами $\mathbf{r}_i$. Система имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}_i}{dt} &= -\gamma[\mathbf{m}_i \times \mathbf{H}_i^{\text{eff}}] - \alpha\gamma[\mathbf{m}_i \times [\mathbf{m}_i \times \mathbf{H}_i^{\text{eff}}]] + \\ &\quad + \sqrt{2\alpha\gamma T}[\mathbf{m}_i \times \boldsymbol{\xi}_i(t)]; \quad (1) \\ \mathbf{H}_i^{\text{eff}} &= -\nabla_{\mathbf{m}_i} W = \mathbf{H}_i^{\text{ex}} + \mathbf{H}_i^{\text{an}} + \mathbf{H}_i^{\text{dip}} + \mathbf{H}_i^{\text{ext}}; \\ \mathbf{H}_i^{\text{ex}} &= \sum_j J_{ij} \mathbf{m}_j; \quad \mathbf{H}_i^{\text{an}} = 2K \mathbf{n}_K (\mathbf{n}_K \cdot \mathbf{m}_i); \\ \mathbf{H}_i^{\text{dip}} &= \sum_j \frac{3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{m}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j; \end{aligned}$$

где γ – гиромагнитное соотношение; α – параметр затухания; $\mathbf{H}^{\text{eff}}$ – эффективное магнитное поле, W – полная энергия системы; T – температура системы в единицах энергии, $\boldsymbol{\xi}_i(t)$ – попарно независимые случайные вектора, составленные из δ -коррелированных случайных источников с нормальным распределением, единичной дисперсией и нулевым математическим ожиданием; $\nabla_{\mathbf{m}_i}$ – оператор ∇ по магнитному моменту $\mathbf{m}_i$; $\mathbf{H}^{\text{ex}}$ – поле обменного взаимодействия, J_{ij} – обменный интеграл (как правило, отличен от нуля только для ближайших соседей); $\mathbf{H}^{\text{an}}$ – поле анизотропии типа легкая ось или легкая плоскость, K – параметр анизотропии, $\mathbf{n}_K$ – направление оси анизотропии, $|\mathbf{n}_K| = 1$; $\mathbf{H}^{\text{dip}}$ – поле диполь-дипольного (магнитостатического) взаимодействия. Здесь и далее мы будем использовать безразмерную систему единиц.

Система уравнений (1) позволяет корректно учитывать температурные флуктуации, дефекты кристаллической решетки и ряд других тонких физических эффектов. Однако она оказывается слишком сложна с вычислительной точки зрения для моделирования реальных устройств. Для упрощения задачи необходимо перейти к уравнениям сплошной среды. При этом основную сложность вызывает корректный учет сильного обменного взаимодействия между ближайшими соседями. Мы будем рассматривать результаты численного интегрирования (1) как “первопринципные” результаты моделирования “атом-в-атом”. На их основе будет проводиться верификация построенной системы уравнений сплошной среды.

3. Введем обозначение

$$\bullet[\mathbf{H}_i, D]_{\mathbf{i}} f \equiv \nabla_{\mathbf{o}i} \left[\gamma \mathbf{m}_i \times \left(\mathbf{H}_i + \alpha [\mathbf{m}_i \times (\mathbf{H}_i - D \nabla_{\mathbf{o}i})] \right) \right] f,$$

где $\nabla_{\mathbf{o}i} = \nabla_{\mathbf{m}_i} - \mathbf{m}_i (\mathbf{m}_i \cdot \nabla_{\mathbf{m}_i}) / \mathbf{m}_i^2$ – градиент вдоль поверхности сферы, $\mathbf{H}_i$ – некоторое эффективное поле, D – коэффициент диффузии в простран-

стве магнитных моментов, $f = f(\dots, \mathbf{m}_i, \dots)$ – некоторая функция распределения магнитных моментов. В дальнейшем мы будем много работать с уравнениями типа Фоккера–Планка (УФП) [21]

$$\dot{f} = \nabla_{\mathbf{o}i} \left[\gamma \mathbf{m}_i \times \left(\mathbf{H}_i + \alpha [\mathbf{m}_i \times (\mathbf{H}_i - D \nabla_{\mathbf{o}i})] \right) \right] f,$$

и обозначение $\bullet[\mathbf{H}_i, D]_{\mathbf{i}} f$ значительно упростит запись.

Пусть $f^{(N)}(\mathbf{m}_1, \dots, \mathbf{m}_N, t)$ – N -частичная функция распределения магнитных моментов, тогда от (1) с учетом температурных флуктуаций можно достаточно строго [22] перейти к N -частичному УФП

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \bullet[\mathbf{H}_i^{\text{eff}}, T]_{\mathbf{i}} f^{(N)}. \quad (2)$$

Введем одночастичную функцию распределения f_i :

$$f_i(\mathbf{m}_i, t) = \int \dots \int_{S_2 \dots S_2} f^{(N)} d\mathbf{m}_{1, \dots, i-1, i+1, \dots, N}$$

(здесь под $\int d\mathbf{m}$ понимается интегрирование по сфере единичного радиуса) и проинтегрируем (2) по $N-1$ магнитному моменту (см. дополнительный материал), что даст нам систему из N одночастичных УФП с интегральными коэффициентами

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \bullet \left[\frac{\mathbf{H}_i^{\text{ex}(2)} + \mathbf{H}_i^{\text{dip}(2)}}{f_i} + \mathbf{H}_i^{\text{an}} + \mathbf{H}_i^{\text{ext}}, T \right]_{\mathbf{i}} f_i, \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_i^{\text{ex}(2)} = \sum_j J_{ij} \int_{S_2} \mathbf{m}_j f_{ij}^{(2)} d\mathbf{m}_j, \quad (4)$$

$$\mathbf{H}_i^{\text{dip}(2)} = \sum_j \int_{S_2} \frac{3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{m}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5} f_{ij}^{(2)} d\mathbf{m}_j, \quad (5)$$

где $f^{(2)}$ – двухчастичная функция распределения

$$f_{ij}^{(2)}(\mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j, t) = \int \dots \int_{S_2 \dots S_2} f^{(N)} d\mathbf{m}_{\dots, i-1, i+1, \dots, j-1, j+1, \dots}$$

4. Для замыкания цепочки Боголюбова необходимо аппроксимировать $f_{ij}^{(2)}$ на основе f_i и f_j . В рамках общепринятого приближения среднего поля предполагается, что $f_{ij}^{(2)} \approx f_i f_j$. Тогда (3) принимает вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \bullet[\bar{\mathbf{H}}_i^{\text{ex}} + \bar{\mathbf{H}}_i^{\text{dip}} + \mathbf{H}_i^{\text{an}} + \mathbf{H}_i^{\text{ext}}, T]_{\mathbf{i}} f_i, \quad (6)$$

$$\bar{\mathbf{H}}_i^{\text{ex}} = \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{m}_j \rangle, \quad (7)$$

$$\bar{\mathbf{H}}_i^{\text{dip}} = \sum_j \frac{3(\langle \mathbf{m}_j \rangle \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} - \langle \mathbf{m}_j \rangle r_{ij}^2}{r_{ij}^5}. \quad (8)$$

Предположим, что существует гладкая (на масштабах много больших, чем расстояние между атомами) шестимерная функция распределения $f(\mathbf{m}, \mathbf{r}, t)$, совпадающая с $f_i(\mathbf{m}, t)$ в узлах кристаллической решетки $\mathbf{r}_i$. Обозначим отвечающее ей распределение средней намагниченности $\langle \mathbf{m} \rangle(\mathbf{r}, t)$. Тогда в случае, если $J_{ij} = J$ только для ближайших соседей, обменное поле (7) можно аппроксимировать как

$$\bar{\mathbf{H}}_i^{\text{ex}} \approx a^2 J \Delta_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{m} \rangle|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_i} + n_b J \langle \mathbf{m} \rangle|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_i},$$

где a – длина обменной связи, $\Delta_{\mathbf{r}}$ – оператор Лапласа по конфигурационному пространству, n_b – число ближайших соседей.

Слагаемые в $\bar{\mathbf{H}}_i^{\text{ex}}$ имеют вполне прозрачный физический смысл. Слагаемое с $\Delta_{\mathbf{r}}$ отвечает за взаимодействие на масштабах больше физически бесконечно малого объема в случае пространственно-неоднородного распределения $\langle \mathbf{m} \rangle(\mathbf{r})$ и приводит к возникновению спиновых волн. Слагаемое $n_b J \langle \mathbf{m} \rangle$ отвечает за взаимодействие внутри физически бесконечно малого объема, возникновение спонтанной намагниченности и фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик.

Поле диполь-дипольного взаимодействия (8) выражается через интеграл по объему, линейно зависит от $\langle \mathbf{m} \rangle$, и методы его расчета хорошо известны [23, 24].

Тогда (6) принимает вид

$$\frac{\partial f(\mathbf{m}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\mathbf{H}^L + n_b J \langle \mathbf{m} \rangle + \mathbf{H}^{\text{an}}, T] f, \quad (9)$$

$$\mathbf{H}^L = a^2 J \Delta_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{m} \rangle + \bar{\mathbf{H}}^{\text{dip}} + \mathbf{H}^{\text{ext}},$$

где в $\mathbf{H}^L$ сгруппированы члены, обеспечивающие взаимодействие на масштабах больших размера физически бесконечно малого объема.

5. Умножая (9) на $\mathbf{m}$ и интегрируя по $d\mathbf{m}$ (см. дополнительный материал), получаем УЛЛБ [14], описывающее эволюцию $\langle \mathbf{m} \rangle(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \dot{\langle \mathbf{m} \rangle} = & -\gamma [\langle \mathbf{m} \rangle \times \mathbf{H}^L] - 2\gamma K (\Phi + \alpha \Theta) - \quad (10) \\ & - \alpha \gamma \hat{\Xi} \cdot (\mathbf{H}^L + n_b \varepsilon_G J \langle \mathbf{m} \rangle) - 2\alpha \gamma T \langle \mathbf{m} \rangle, \\ \Phi = & \langle \mathbf{m} \times \mathbf{n}_K (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}_K) \rangle, \quad \hat{\Xi} = \langle \mathbf{m} \otimes \mathbf{m} - \hat{I} \rangle, \\ \Theta = & \langle \mathbf{m} \times [\mathbf{m} \times \mathbf{n}_K] (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}_K) \rangle, \end{aligned}$$

где $\otimes$ – символ тензорного произведения, $\hat{I}$ – единичная матрица, $\varepsilon_G \sim 0.8$ – множитель, введенный Гараниным для учета флуктуаций среднего поля и обеспечивающий получение правильной критической

температуры [25]. Для вычисления интегральных коэффициентов Φ , Θ , $\hat{\Xi}$, зависящих от старших моментов одночастичной функции распределения, необходимо аппроксимировать $f(\mathbf{m}, \mathbf{r}, t)$, например, как³⁾

$$f \approx \frac{e^{\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}}}{Z(p)}, \quad Z(p) = \int_{S_2} e^{\mathbf{p} \cdot \mathbf{m}} d\mathbf{m} = 4\pi \frac{\text{sh } p}{p}, \quad (11)$$

где $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ – параметр аппроксимации, $\mathbf{p} \parallel \langle \mathbf{m} \rangle$, $|\langle \mathbf{m} \rangle| = \text{cth } p - 1/p \equiv \mathcal{L}(p)$, $\mathcal{L}$ – функция Ланжевена. Коэффициенты Φ , Θ , $\hat{\Xi}$ могут быть посчитаны численно и аппроксимированы аналитически [26] и см. дополнительный материал. В равновесном случае УЛЛБ (10) эквивалентно теории Кюри–Вейсса с точностью до аппроксимации (11).

6. Для учета корреляций между ближайшими соседями аппроксимируем двухчастичную функцию распределения как

$$f_{ij}^{(2)} \approx \frac{1}{Z_{ij}^{(2)}} [f_i(\mathbf{m}_i, t) f_j(\mathbf{m}_j, t)]^\rho e^{\lambda \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}, \quad (12)$$

$$Z_{ij}^{(2)} = \iint_{S_2 S_2} [f_i(\mathbf{m}_i, t) f_j(\mathbf{m}_j, t)]^\rho e^{\lambda \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j} d\mathbf{m}_i d\mathbf{m}_j,$$

где $\lambda \geq 0$ – параметр, описывающий корреляции (включая косвенные) между ближайшими магнитными моментами $\mathbf{m}_i$ и $\mathbf{m}_j$, $\frac{1}{2} \leq \rho \leq 1$ – степень, необходимая для выполнения условия $f_i \approx \int_{S_2} f_{ij}^{(2)} d\mathbf{m}_j$. Проще всего получить ρ из уравнения $\langle \mathbf{m} \rangle = \iint_{S_2 S_2} \mathbf{m}_i f_{ij}^{(2)} d\mathbf{m}_i d\mathbf{m}_j$. Такая аппроксимация применима для любой двухчастичной функции распределения, но нас будут интересовать функции для ближайших соседей.

При $\lambda \ll 1$ аппроксимация (12) переходит в приближение среднего поля и $\rho \rightarrow 1$. При $\lambda \gg 1$ экспонента в аппроксимации (12) фактически переходит в δ -функцию $\delta(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)$ и $\rho \rightarrow \frac{1}{2}$. Несмотря на степень ρ , за счет $Z^{(2)}$ аппроксимация (12) имеет размерность двухчастичной функции распределения.

Уровень парных корреляций задается величиной

$$\langle \eta \rangle = \langle \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j \rangle = \iint_{S_2 S_2} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j f_{ij}^{(2)} d\mathbf{m}_i d\mathbf{m}_j,$$

обменная энергия в расчете на одну частицу равна $-n_b J \langle \eta \rangle / 2$.

Рассмотрим некоторый физически бесконечно малый объем. При фиксированной средней намагниченности $\langle \mathbf{m} \rangle$ возможны различные значения

³⁾ Что позволяет получить качественные результаты, но оказывается недостаточным в ряде случаев.

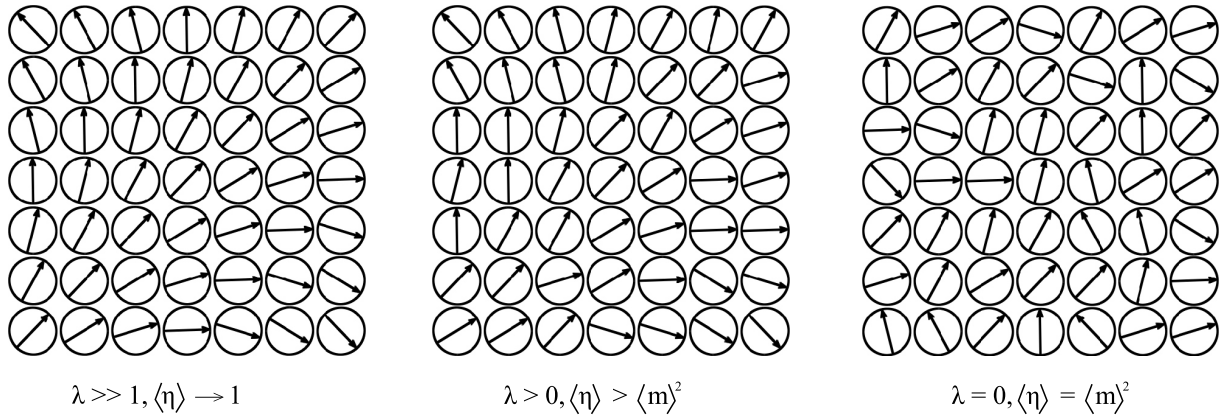


Рис. 1. Варианты взаимного расположения магнитных моментов при одинаковой средней намагниченности физически бесконечно малого объема

парных корреляций $\langle \eta \rangle$, что отвечает различному взаимному расположению магнитных моментов (рис. 1). При $\lambda \rightarrow \infty$ парные корреляции $\langle \eta \rangle \rightarrow 1$ (принимают максимально возможное значение). Другим предельным случаем является приближение среднего поля, при котором $\lambda = 0$ и парные корреляции принимают минимально возможные значения $\langle \eta \rangle = \langle \mathbf{m} \rangle^2$. В реальности система находится между этими двумя состояниями. Гипотетически для ферромагнетика возможна ситуация, при которой $\lambda < 0$ и $\langle \eta \rangle < \langle \mathbf{m} \rangle^2$, что отвечает преимущественно антипараллельной ориентации ближайших соседей.

7. Как уже отмечалось выше, приближение среднего поля удовлетворительно описывает коллективные взаимодействия на больших масштабах. Аппроксимацию (12) необходимо учитывать при расчете вклада обменного взаимодействия внутри физически бесконечно малого объема. Тогда (3) вместо (9) принимает вид (см. дополнительный материал)

$$\frac{\partial f(\mathbf{m}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\mathbf{H}^L + \mathbf{H}^{\text{an}}, T - n_b J \Upsilon] f, \quad \Upsilon = \frac{1 - \rho}{\lambda},$$

при этом обменное поле внутри физически бесконечно малого объема начинает проявлять себя как антидиффузия с коэффициентом $n_b J \Upsilon$ в пространстве магнитных моментов. Конкуренция этого процесса с диффузией, обусловленной температурными флуктуациями, задает величину спонтанной намагниченности и приводит к фазовому переходу.

В итоге использование (12) вместо (10) приводит к УЛЛБ вида

$$\begin{aligned} \dot{\langle \mathbf{m} \rangle} = & -\gamma \left[\langle \mathbf{m} \rangle \times \mathbf{H}^L \right] - 2\gamma K \left(\Phi + \alpha \Theta \right) - \\ & - \alpha \gamma \hat{\Xi} \cdot \mathbf{H}^L - 2\alpha \gamma (T - n_b J \Upsilon) \langle \mathbf{m} \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

при этом коэффициент Υ удобно рассматривать как функцию параметров $\langle m \rangle = |\langle \mathbf{m} \rangle|$ и $\langle \eta \rangle$, рис. 2.

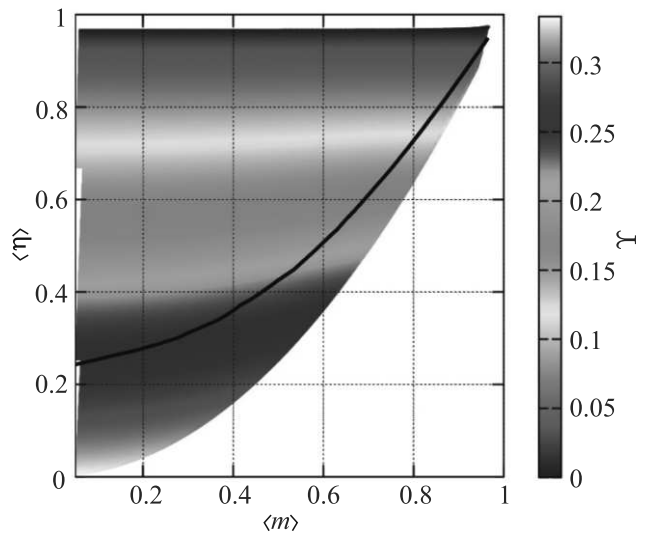


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость $\Upsilon(\langle m \rangle, \langle \eta \rangle)$, черной линией показан пример равновесной зависимости $\langle \eta \rangle(\langle m \rangle)$, полученной из моделирования “атом-в-атом”

В приближении среднего поля $\langle \eta \rangle = \langle m \rangle^2$ и на этой кривой $\Upsilon = \langle m \rangle / p$. Равновесие наступает при условии $T = n_b J \langle m \rangle / p$, откуда $\langle m \rangle = \mathcal{L}(n_b J \langle m \rangle / T)$, что отвечает теории Кюри–Вейсса. При этом критическая температура $T_c = n_b J / 3$ оказывается больше (рис. 3), чем критическая температура, получаемая из результатов моделирования “атом-в-атом” (1). Это фактически связано с заниженными значениями $\langle \eta \rangle$ и завышенными значениями функции Υ . В приближении среднего поля для решения этой проблемы приходится вводить фактор $\varepsilon_G < 1$. Однако, если учитывать парные корреляции и допустить, что $\langle \eta \rangle \geq \langle m \rangle^2$, то значение функции Υ при заданном $\langle m \rangle$

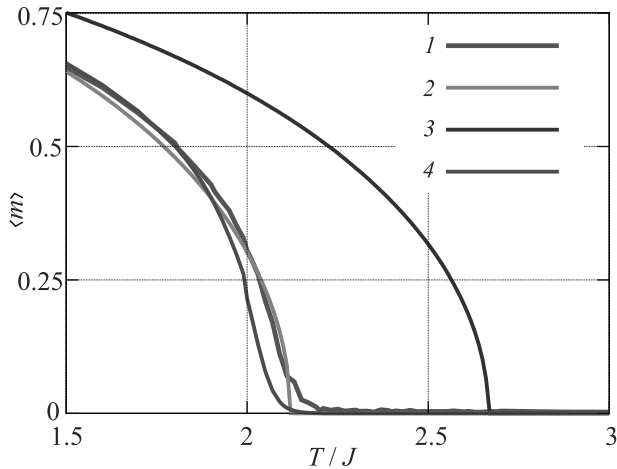


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости $\langle m \rangle (T/J)$ для объемноцентрированной кристаллической решетки ($n_b = 8$) в различных приближениях – “атом-в-атом” (1), УЛЛБ с $\varepsilon_G = 0.795$ (2), УЛЛБ с $\varepsilon_G = 1$ (3), CMD (4)

уменьшается и зависимость $\langle m \rangle (T)$ соответствует результатам моделирования “атом-в-атом” (1).

Для определения параметра $\langle \eta \rangle$ необходимо ввести еще одно уравнение на парные корреляции. Выпишем второе уравнение цепочки Боголюбова

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ij}^{(2)}}{\partial t} &= [\mathbf{H}^L + \mathbf{H}_i^{(3)}, T]_i f_{ij}^{(2)} + [\mathbf{H}^L + \mathbf{H}_j^{(3)}, T]_j f_{ij}^{(2)}, \\ \mathbf{H}_i^{(3)} &= 2K(\mathbf{n}_K \cdot \mathbf{m}_i)\mathbf{n}_K + J\mathbf{m}_j + \\ &+ \sum_{k, k \neq j}^N \frac{J_{ik}}{f_{ij}^{(2)}} \int_{S_2} \mathbf{m}_k f_{ijk}^{(3)} d\mathbf{m}_k. \end{aligned}$$

Умножая его на $\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j$ и интегрируя по $d\mathbf{m}_i d\mathbf{m}_j$, получаем (см. дополнительный материал)

$$\begin{aligned} \frac{\dot{\langle \eta \rangle}}{4\alpha\gamma} &= \mathbf{H}^L \cdot \langle \mathbf{m} \rangle \Upsilon - K\Psi - \\ &- \frac{J}{2} \left[\langle \eta^2 \rangle - 1 + \sum_k Q_k \right] - T \langle \eta \rangle, \quad (14) \\ \Psi &= \langle \mathbf{m}_i \cdot [\mathbf{m}_j \times [\mathbf{m}_j \times \mathbf{n}_K]] (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{n}_K) \rangle, \\ Q_k &= \langle \mathbf{m}_i \cdot [\mathbf{m}_j \times [\mathbf{m}_j \times \mathbf{m}_k]] \rangle, \end{aligned}$$

суммирование ведется по всем соседям атома j , кроме атома i . Уравнения (13) и (14) образуют систему уравнений корреляционной магнетодинамики (CMD).

8. Для вычисления интегральных коэффициентов Q_k требуются трехчастичные функции распределения $f_{ijk}^{(3)}$, зависящие от кристаллической решетки. Мы рассмотрим ферромагнетики с примитивной,

Таблица 1. Характеристики рассматриваемых кристаллических решеток: n_b – число ближайших соседей, $n_{f.t.}$ – число типов функций распределения (ф.р.) $f_{ijk}^{(3)}$, k – номера координационных сфер, R_k – радиусы координационных сфер в периодах решетки, n_{fk} – количество ф.р. $f_{ijk}^{(3)}$, у которых третий атом относится к соответствующей координационной сфере, $\angle_{ijk}$ – угол при втором атоме ф.р. $f_{ijk}^{(3)}$

	sc		ОЦК (bcc)			ГЦК (fcc)			
n_b	6		8			12			
$n_{f.t.}$	2		3			4			
k	2	3	2	3	4	1	2	3	4
R_k	$\sqrt{2}$	2	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	1	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{2}$
$\angle_{ijk}$	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{2\pi}{5}$	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{2\pi}{3}$	π
n_{fk}	4	1	3	3	1	4	2	4	1

объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубическими кристаллическими решетками, см. таблицу 1 и рис. 4.

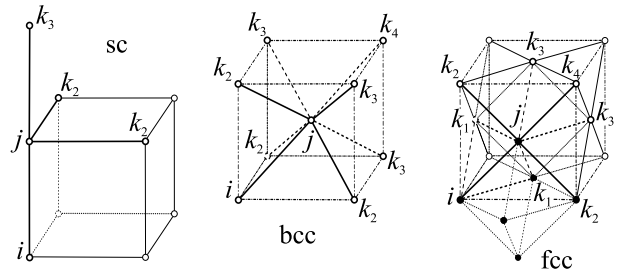


Рис. 4. Примитивная, ОЦК и ГЦК решетки и варианты трехчастичных функций $f_{ijk}^{(3)}$, индексами $k_{1...4}$ показана принадлежность третьего атома к различным координационным сферам

Будем обозначать как $f_{k=s}^{xcc}$ трехчастичные функции распределения для решетки xcc , у которых атом k относится к координационной сфере s . Для начала рассмотрим $f_{ijk}^{(3)}$, у которых все три атома расположены на одной прямой, это $f_{k=3}^{sc}$, $f_{k=4}^{bcc}$ и $f_{k=4}^{fcc}$. Если пренебречь косвенными корреляциями между атомами i и k , то такую функцию распределения можно записать как $f_{\angle}^{(3)} \approx f_{ij}^{(2)} f_{jk}^{(2)} / f_j$, что является обобщением приближения среднего поля на трехчастичные функции распределения. Отвечающий ей коэффициент $Q_{\angle}$ (см. дополнительный материал)

$$Q_{\angle} = \frac{1-\rho}{\rho} \left[1 - \frac{2}{\lambda} \langle \eta \rangle - \langle \eta^2 \rangle \right].$$

Другим предельным случаем является полностью симметричная функция распределения

$$f_{k=1}^{\text{fcc}} \equiv f_{\Delta}^{(3)} \approx \frac{1}{Z^{(3)}} \exp \left[\sigma \mathbf{p} \cdot (\mathbf{m}_i + \mathbf{m}_j + \mathbf{m}_k) + \varsigma (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j + \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{m}_k + \mathbf{m}_k \cdot \mathbf{m}_i) \right],$$

где параметры σ , ς могут быть определены из

$$\iiint_{S_2 S_2 S_2} \mathbf{m}_i f_{\Delta}^{(3)} d\mathbf{m}_{i,j,k} = \langle \mathbf{m} \rangle, \quad \iiint_{S_2 S_2 S_2} \eta f_{\Delta}^{(3)} d\mathbf{m}_{i,j,k} = \langle \eta \rangle.$$

Аналогично, $f_{k=2}^{\text{fcc}} \equiv f_{\oplus}^{(3)}$ может быть получена путем интегрирования симметричной шестичастичной функции распределения, отвечающей правильному октаэдру (рис. 4, вершины октаэдра выделены черным цветом), если пренебречь косвенными корреляциями между противоположащими вершинами октаэдра.

Обобщение приближения среднего поля на $f_{ijkl}^{(4)}$ дает

$$f_{k=3}^{\text{fcc}} \equiv f_{\diamond ijkl}^{(3)} \approx \int_{S_2} \frac{f_{\Delta ijkl}^{(3)} f_{\Delta jkl}^{(3)}}{f_{jl}^{(2)}} d\mathbf{m}_l.$$

Для примитивной решетки при $k = 2$ рассмотрим симметричную функцию с атомами в вершинах квадрата

$$f_{ijkl}^{(4)} \sim \exp \left[\sigma \mathbf{p} \cdot (\mathbf{m}_i + \mathbf{m}_j + \mathbf{m}_k + \mathbf{m}_l) + \varsigma (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j + \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{m}_k + \mathbf{m}_k \cdot \mathbf{m}_l + \mathbf{m}_l \cdot \mathbf{m}_i) + \epsilon \varsigma (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_k + \mathbf{m}_j \cdot \mathbf{m}_l) \right], \quad \epsilon < 1,$$

на ее основе может быть определена

$$f_{k=2}^{\text{sc}} \equiv f_{\boxtimes}^{(3)} = \int_{S_2} f_{ijkl}^{(4)} d\mathbf{m}_l,$$

зависящая от трех независимых параметров σ , ς , ϵ . Есть только два условия на $\langle m \rangle$, $\langle \eta \rangle$. Для получения третьего условия предположим, что связи $\epsilon \varsigma$ на диагональных членах в $f_{ijkl}^{(4)}$, обусловленные косвенными корреляциями, отличаются от связей ς на внешних ребрах на величину J/T , т.е. $\epsilon = 1 - J/T\varsigma$.

Наибольшие сложности возникают с функциями $f_{k=2,3}^{\text{bcc}}$. Атомы этих функций расположены в узлах неправильного октаэдра, что исключает подход, примененный для аппроксимации $f_{k=2}^{\text{fcc}}$. Сравнение с результатами моделирования “атом-в-атом” (1) показывает, что приемлемые результаты дает аппроксимация $f_{k=2}^{\text{bcc}} + f_{k=3}^{\text{bcc}} \approx 2f_{\boxtimes}^{(3)}$.

В итоге (14) принимает следующий вид:

$$\frac{\langle \eta \rangle}{4\alpha\gamma} = \mathbf{H}^L \cdot \langle \mathbf{m} \rangle \Upsilon - K\Psi - \frac{J}{2} [\Lambda + \mathcal{Q}] - T \langle \eta \rangle, \quad (15)$$

$$\Lambda = \langle \eta^2 \rangle - 1 + Q_{\angle}, \quad Q_{\text{sc}} = 4Q_{\boxtimes},$$

$$Q_{\text{fcc}} = 4Q_{\Delta} + 2Q_{\oplus} + 4Q_{\diamond}, \quad Q_{\text{bcc}} = 6Q_{\boxtimes}.$$

Интегральные коэффициенты Ψ , Λ , Q_{Δ} , $Q_{\oplus}$, $Q_{\diamond}$, как и Υ , являются функциями параметров $\langle m \rangle$, $\langle \eta \rangle$. Коэффициент $Q_{\boxtimes} = Q_{\boxtimes}(\langle m \rangle, \langle \eta \rangle, T)$. Все эти коэффициенты рассчитаны численно на кластере K60 ИПМ им. М.В. Келдыша РАН [27]. Для коэффициентов Υ , Ψ , Λ , Q_{Δ} построены аналитические аппроксимации⁴⁾ (см. дополнительный материал), коэффициенты $Q_{\oplus}$, $Q_{\diamond}$ и $Q_{\boxtimes}$ задаются как сеточные функции⁵⁾. Все коэффициенты доступны в библиотеке aiwlib [28].

9. Результаты численного моделирования “атом-в-атом” (1) сравнивались с результатами расчетов на основе традиционного УЛЛБ (10) и системы CMD (13) для различных значений температуры T , внешнего поля H^{ext} и анизотропии K [27]. Некоторые из результатов приведены на рис. 5.

При моделировании “атом-в-атом” во всех случаях рассматривался образец 64^3 ячеек с периодическими граничными условиями. Для УЛЛБ и CMD рассматривалась эволюция намагниченности в пространственно однородном случае.

В качестве начальных условий для расчетов “атом-в-атом” выбиралось состояние с однородной намагниченностью $\mathbf{m}_i|_{t=0} = \mathbf{m}_{\text{start}} \forall i$. Методика оценки времени релаксации описана в дополнительном материале.

Во всех случаях зависимости равновесной намагниченности и восприимчивости в разных приближениях близки. В отсутствие внешнего поля приближение CMD дает несколько сдвинутую точку фазового перехода. Согласно предварительным оценкам это расхождение связано с ошибками аппроксимации одночастичной функции распределения (11). Это предположение косвенно подтверждается практически идеальным согласием приближения CMD с результатами моделирования “атом-в-атом” в случае сильных внешних полей (см. дополнительный материал, рис. S3) для зависимостей $\langle m \rangle(T)$ и $\langle W \rangle(T)$. При усилении внешнего поля ошибка аппроксимации одночастичной функции распределения (11) должна уменьшаться за счет того, что в более сложных аппроксимациях будет увеличиваться вклад линейного члена.

⁴⁾ <https://github.com/aivn/aiwlib/blob/master/include/aiwlib/llbe>.

⁵⁾ <https://github.com/aivn/aiwlib/tree/master/dat/llbe>.

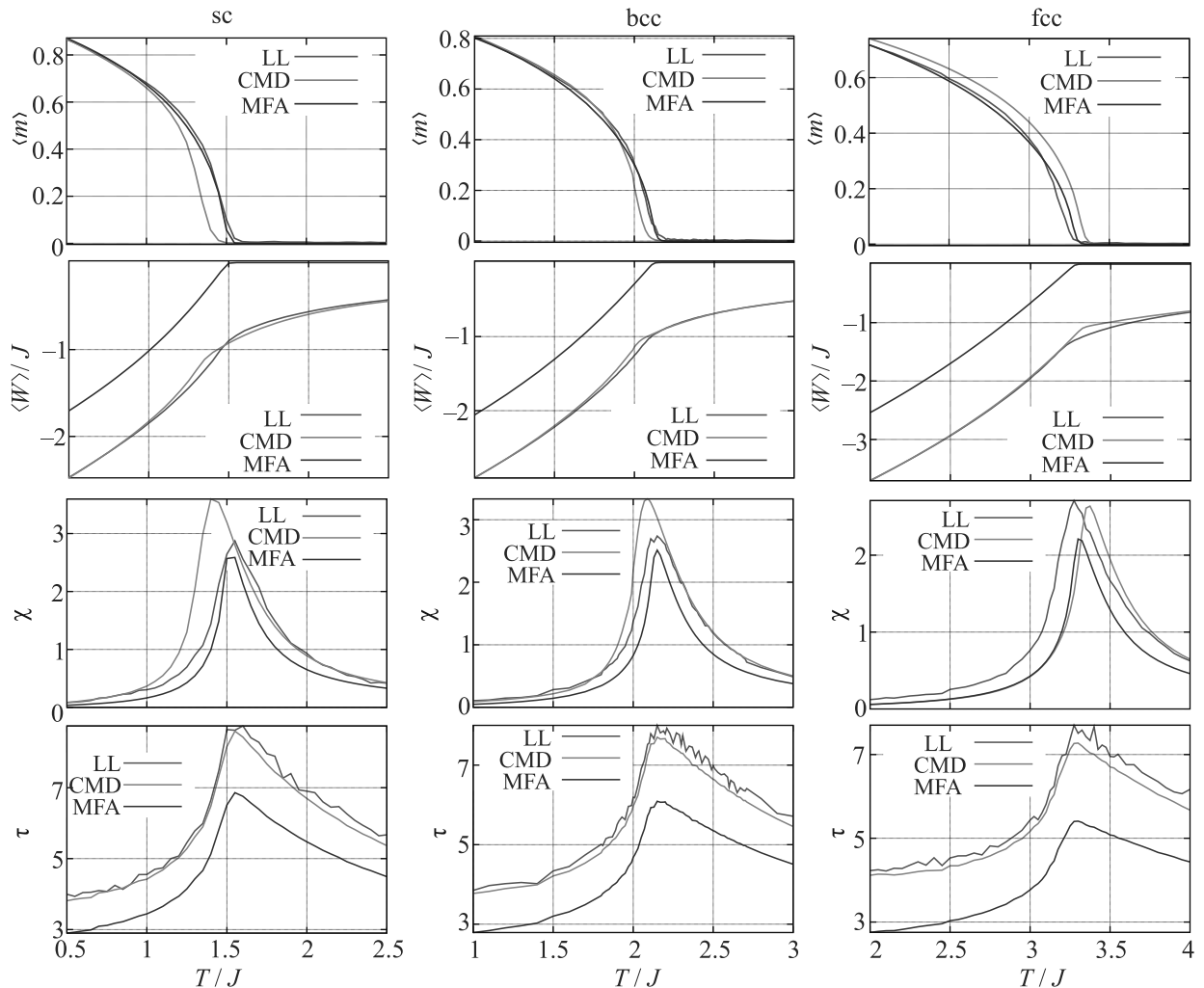


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости равновесной намагниченности $\langle m \rangle$, энергии $\langle W \rangle$, восприимчивости χ и времени релаксации τ от температуры T , полученные в приближениях “атом-в-атом” (LL), корреляционной магнитодинамики (CMD) и среднего поля (MFA) для примитивной (sc), ОЦК (bcc) и ГЦК (fcc) кубических решеток при $H^{\text{ext}} = 0$, $K = 0$

Зависимости энергии и времени релаксации в приближении CMD совпадают с результатами моделирования “атом-в-атом” гораздо лучше, чем в приближении среднего поля. Совпадение зависимости энергии говорит о правильном выборе аппроксимации двухчастичной функции распределения (12). Ошибка времени релаксации в приближении среднего поля может достигать до 50 %, что может играть большую роль при создании устройств, работающих в импульсном режиме. Ошибка времени релаксации в приближении CMD обусловлена в первую очередь сдвинутой точкой фазового перехода.

10. В основе CMD лежит новая аппроксимация многочастичных функций распределения. Эта аппроксимация не имеет строгого обоснования, но тем не менее в итоге дает хорошее совпадение с исходной

атомистической моделью ферромагнетика для различных кристаллических решеток в широком диапазоне значений температуры, внешнего поля и анизотропии.

CMD является полностью самосогласованной теорией, не содержащей каких-либо подгоночных параметров. Преимуществом CMD является возможность явного учета специфики строения кристаллической решетки. В отличие от традиционного УЛЛБ, CMD оперирует расширенным фазовым пространством: кроме средней намагниченности, учитывается уровень парных корреляций. За счет этого CMD более адекватно описывает как стационарные, так и неравновесные процессы в магнетиках, что должно поднять качество моделирования устройств спинтроники и магнитной наноэлектроники.

CMD является новой теорией (первая публикация в конце 2019 г.), чье становление только начинается. Необходимо обобщить CMD на случай антиферро/ферримагнетиков. Расчет интегральных коэффициентов для антиферро/ферримагнетиков значительно более сложен с вычислительной точки зрения, чем для ферромагнетиков.

Необходимо проверить, как повлияет на результаты CMD введение квадратичного члена в аппроксимацию одночастичной функции распределения (11). Такая поправка приведет к усложнению системы уравнений CMD, которую придется дополнить уравнениями на вторые моменты одночастичной функции распределения. С другой стороны, это, возможно, позволит уменьшить расхождения CMD с атомистической моделью ферромагнетика.

1. А. В. Ведяев, УФН **172**(12), 1458 (2002).
2. А. К. Звездин, М. Д. Давыдова and, К. А. Звездин, УФН **188**(11), 1238 (2018).
3. N. I. Polushkin, E. A. Kravtsov, S. N. Vdovichev, D. A. Tatarskiy, M. N. Drozdov, E. Weschke, and A. A. Fraerman, J. Magn. Magn. Mater. **497**, 165930 (2020).
4. A. A. Knizhnik, I. A. Goryachev, G. D. Demin, K. A. Zvezdin, E. V. Zipunova, A. V. Ivanov, I. M. Iskandarova, V. D. Levchenko, A. F. Popkov, S. V. Solov'ev, and B. V. Potapkin, Nanotechnologies in Russia **12**(3–4), 208 (2017).
5. А. К. Муртазаев, Д. Р. Курбанова, М. К. Рамазанов, ЖЭТФ **156**(5), 980 (2019).
6. М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев and, М. А. Магомедов, М. К. Мазагаева, Письма в ЖЭТФ **114**(11), 762 (2021).
7. З. В. Гареева, С. М. Чен, Письма в ЖЭТФ **114**(4), 250 (2021).
8. И. С. Лобанов, М. Н. Поткина, В. М. Уздин, Письма в ЖЭТФ **113**(12), 833 (2021).
9. А. М. Шутый, Д. И. Семенцов, Письма в ЖЭТФ **111**(11), 735 (2020).
10. П. Х. Атанасова, С. А. Панайотова, И. Р. Рахмонов, Ю. М. Шукринов, Е. В. Земляная, М. В. Башапин, Письма в ЖЭТФ **110**(11), 736 (2019).
11. А. А. Мартышкин, С. А. Одинцов, Ю. А. Губанова, Е. Н. Бегинин, С. Е. Шешукова, С. А. Никитов, А. В. Садовников, Письма в ЖЭТФ **110**(8), 526 (2019).
12. Ю. М. Шукринов, М. Наппаат, И. Р. Рахмонов, К. В. Куликов, Письма в ЖЭТФ **110**(3), 149 (2019).
13. С. А. Одинцов, Е. Н. Бегинин, С. Е. Шешукова, А. В. Садовников, Письма в ЖЭТФ **110**(6), 414 (2019).
14. D. A. Garanin, Phys. Rev. B **55**, 3050 (1997).
15. U. Atxitia, D. Hinzke, and U. Nowak, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**(3), 033003 (2017).
16. O. Chubykalo-Fesenko and P. Nieves, *Handbook of Materials Modeling*, Springer, Cham (2018), p. 867.
17. E. Y. Vedmedenko, R. K. Kawakami, D. D. Sheka, P. Gambardella, A. Kirilyuk, A. Hirohata, C. Binek, O. Chubykalo-Fesenko, S. Sanvito, B. J. Kirby, J. Grollier, K. Everschor-Sitte, T. Kampfrath, C.-Y. You, and A. Berger, J. Phys. D: Appl. Phys. **53**(45), 453001 (2020).
18. M. Menarini and V. Lomakin, Phys. Rev. B **102**(2), 024428 (2020).
19. В. А. Ацаркин, В. В. Демидов, ЖЭТФ **143**(1), 109 (2013).
20. А. В. Иванов, Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша **118**, 30 (2019).
21. W. F. Brown, Phys. Rev. **130**(5), 1677 (1963).
22. W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*, World Scientific, Singapore (2004).
23. Y. Takahashi, S. Wakao, T. Iwashita, and M. Kanazawa, J. Appl. Phys. **105**, 07D514 (2009).
24. N. Hayashi, K. Saito, and Y. Nakatani, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 6065 (1996).
25. D. A. Garanin, Phys. Rev. B **53**, 11593 (1996).
26. А. В. Иванов, Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша, **105**, 16 (2019).
27. А. В. Иванов, Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша, **11**, 22 (2021).
28. А. В. Иванов and С. А. Хилков, Научная визуализация **10**(1), 110 (2018).

Алмазо-подобные пленки из нескольких свернутых графенов

Л. А. Чернозатонский¹⁾, В. А. Демин

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2021 г.

После переработки 20 декабря 2021 г.

Принята к публикации 20 декабря 2021 г.

Проведено моделирование атомных и электронных структур алмазоподобных пленок из малослойных муаровых с углом свертки θ графенов в укладках 00θ и $\theta 00\theta$. Химическая адсорбция легких атомов (например, водорода) или молекул на поверхности такого графена приводит к образованию межслоевых связей и, таким образом, к полной sp^3 -гибридизации атомов углерода в структурах. Предложена модель возможного синтеза таких алмазов из 3-х и 4-х свернутых графенов, основывающаяся на имеющихся экспериментальных работах по приготовлению муаровых графеновых структур и алмазов на основе несвернутого биграфена. Также рассмотрен гипотетический муаровый алмазный кристалл, формируемый из стопок подобных четырехслойных графенов. Показана стабильность трех- и четырехслойных муаровых алмазов, а также предлагаемого искусственного кристалла. Величина заперченной зоны уменьшается с ростом количества исходных слоев, однако, ее значение для кристалла оказалась больше из-за большего напряжения связей C–C', которые в предыдущих случаях связывали C- и H-атомы.

DOI: 10.31857/S1234567822030089

Введение. В отличие от обычных кристаллов из ковалентно-связанных атомов двумерные (2D) ван-дер-ваальсовы гетероструктуры характеризуются углом θ , на который могут быть скручены слои друг относительно друга [1, 2]. Варьирование этого угла дает полный контроль над симметрией структуры из двух или нескольких таких слоев и, следовательно, над свойствами. В настоящее время изучением структуры и свойств таких материалов занимается новое научное направление – твистроника. Особенности скрученных гетероструктур позволяют управлять свойствами через легкодоступные внешние параметры, такие как тип упаковки, угол закручивания или деформация слоев. В таких структурах, в частности, открывается возможность реализации и управления большим количеством фундаментальных квантовых моделей, актуальных в области физики конденсированного состояния, и позволяет на них изучать сильно коррелированную физику и топологию в квантовых материалах [3].

Недавно были рассмотрены новые 2D структуры – муаровые алмазы $Dn\theta$ [4–6], основой которых является полностью гидрированный (или фторированный) скрученный бислойный графен, который трансформируется в алмазоподобный слой с муаровой структурой. Было показано, что они обладают уникальными особенностями, отличными от сво-

их собратьев алмазов, сформированных из нескрученных биграфенов [7, 8]. Алмазы из нескольких таких слоев исследованы теоретически и экспериментально [8–10].

В данной работе рассматриваются особенности атомной и электронной структур алмазоподобных пленок, формируемых из малослойных графенов, содержащих до четырех слоев, специальным образом свернутых под углом вблизи 30° .

Метод исследования. Для оптимизации геометрии муаровых алмазов, получения их зонных структур и плотностей электронных состояний был использован программный пакет VASP [11–13], реализующий метод теории функционала электронной плотности (DFT – *density functional theory*). Обменно-корреляционный функционал вычислялся в приближении обобщенного градиента (GGA – *generalized gradient approximation*) в параметризации Пердю–Бурка–Эрнзерхофа (PBE – Perdew–Burke–Ernzerhof) [14]. Ион-электронное взаимодействие описывалось с помощью метода присоединенных плоских волн (PAW – *projector augmented wave*) [15]. Энергия обрезания плоских волн равна 500 эВ, периодические образы разделены вакуумным промежутком не менее $10 \text{ \AA}$ для исключения взаимодействия между ними. Оптимизация структуры проводилась до минимизации силы, действующей на каждый атом до 10^{-4} эВ. DFT-D3 метод Гримма [16] использован для учета взаимодействия ван-дер-

¹⁾e-mail: chernol-43@mail.ru

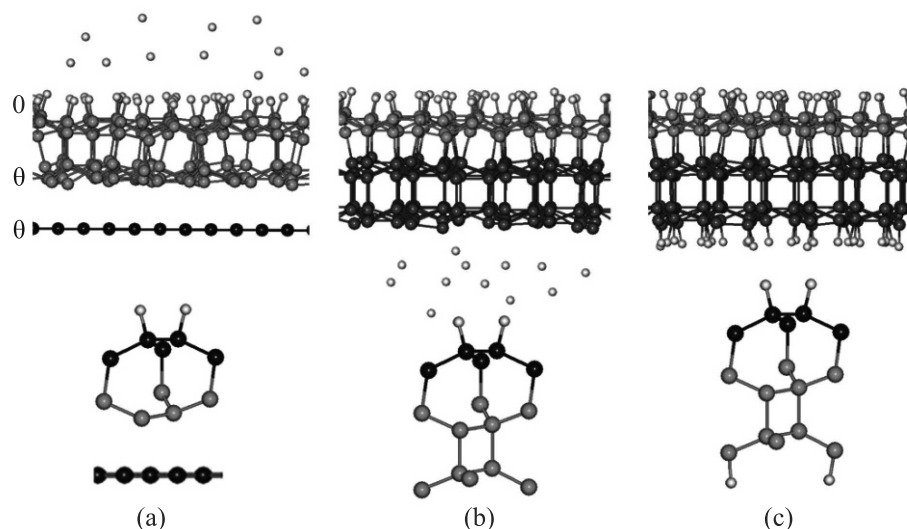


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема формирования алмаза из трехслойной графеновой структуры $0\theta\theta$ при расположении верхнего слоя, свернутого на угол θ по отношению к нижнему бислою с АА упаковкой: (а) – формирование алмаза $\text{Don}\theta$ из $\theta\theta$ слоев; (б) – дальнейший процесс формирования при адсорбции водорода со стороны нижнего слоя, трансформирующегося в алмаз $\text{Don}\theta(3)$; (с) – сформированный алмаз $\text{Dn}\theta(3)$. Под ними фрагменты соответствующих атомных структур

Вaalса. Для оптимизации геометрии структур зона Бриллюэна разбивалась по методу Монкхорст–Пака [17] с использованием решетки $5 \times 5 \times 1$ k -точек. Отметим, что использование данной методики приводит к недооценке величины запрещенной зоны, к примеру, экспериментальное значение для алмаза $E_g = 5.47$ эВ [18], рассчитанное нами – $E_g = 4.20$ эВ.

Результаты и обсуждение. Особенностью структуры бислойного графена с углом Муара $\theta = 30^\circ$ являются перекрестия $\text{C}-\text{C}$ связей одного слоя с $\text{C}'-\text{C}'$ связями другого слоя. В процессе синтеза алмаза атомы, образующие эти связи, не могут образовать межслоевые связи и именно они являются предпочтительными для адсорбции водорода, фтора или молекул. Такая же особенность характерна и для биграфенов с углом Муара от 20° до 30° . В работе [4] подробно описана структура алмазов на основе биграфенов с $\theta = 27.8^\circ$ и 29.4° .

Для получения алмаза $\text{Dn}\theta(\text{M})$ из M -слойного муарового графена необходимо, чтобы он был в специфической упаковке. Второй слой повернут относительно первого на угол θ , третий – образует АА-упаковку со вторым. Назовем такую упаковку трехслойного графена $0\theta\theta$.

Формирование алмаза из трех слоев – $\text{Dn}\theta(3)$ начинается с адсорбирования адатомов, которое может быть выполнено такими же методами, какими экспериментально были получены алмазы [8–10]. Однако, чтобы не начиналось формирование энергетиче-

чески более выгодного АА-алмаза [7] из $\theta\theta$ слоев, необходимо начинать гидрирование только с поверхности слоя 0. В таком случае происходит формирование сэндвич гетероструктуры графен/алмаз (или алмаздол [19] – алмаз, на поверхность которого адсорбированы гидроксильные группы вместо легких атомов из 0θ биграфена (рис. 1а). Этот процесс аналогичен химически индуцированному фазовому переходу от графеновой к новой структуре, рассмотренному ранее для случая образования алмазов из многослойного графена [20]. Таким образом, муаровый алмаз $\text{Don}\theta$ содержит химически активные sp^2 атомы, которые через некоторое время экспозиции адсорбционного потока должны ковалентно связаться с атомами графенового нижнего слоя, формируя алмаз $\text{Don}\theta(3)$ (рис. 1б). $\text{Don}\theta(3)$ также содержит на поверхности ненасыщенные связи (рис. 1б). Подобный процесс образования трансформации многослойного графена в обычной несвернутой укладке впервые рассмотрен в работе [19]. Разница в том, что из-за одинаковости укладки второго и третьего слоев они должны связываться противоположно стоящими парами атомов C и C' , образуя так называемые “2+2” циклы в виде “квадрата” (рис. 2б, с), обычно возникающие при полимеризации C_{60} фуллеренов [21].

Для формирования алмаза $\text{Dn}\theta(3)$ необходимо продолжить процесс адсорбции водорода (или других легких адатомов), но на поверхность нижнего слоя (рис. 1б). При этом через некоторое время на

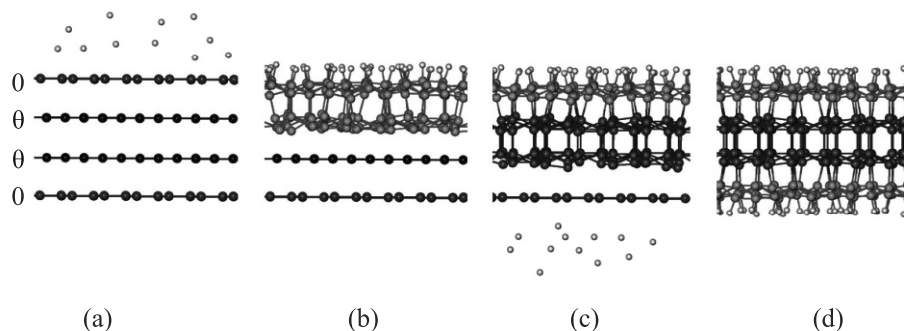


Рис. 2. (Цветной онлайн) Схема формирования диамана из четырехслойного графена: (а) – АА бислои $\theta\theta$ (выделен черным цветом) свернут на угол θ относительно верхнего и нижнего (фиолетовых) слоев в начале процесса адсорбции водорода (или фтора); (б) – формирование из слоев $\theta\theta$ диамона $\text{Don}\theta$, лежащего на графеновом бислое $\theta\theta$; (с) – адсорбция водорода со стороны четвертого слоя после формирования диамона $\text{Don}\theta(3)$; (д) вид сбоку на сформированный диаман $\text{Dn}\theta(4)$

образовавшемся диамоне $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные sp^2 С-атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре. После этого и будет полностью сформирована структура диамана $\text{Dn}\theta(3)$ (рис. 1с).

Формирование диамана $\text{Dn}\theta(4)$ из четырехслойного графена с упаковкой $\theta\theta\theta\theta$ (рис. 2а) также может осуществляться по схеме образования $\text{Dn}\theta(3)$, рассмотренной выше. Здесь также необходимо начинать адсорбционный процесс с поверхности верхнего слоя, когда энергетически выгодным будет формирование из $\theta\theta$ биграфена полугидрированной (в случае Н-адатомов) муаровой алмазоподобной структуры – муарового диамана ($\text{Don}\theta$) с химически активными sp^2 углеродными атомами (рис. 2б). Такие атомы через некоторое время должны будут ковалентно связаться со стоящими напротив атомами графена, реконструируя его с образованием диамана $\text{Don}\theta(3)$ (рис. 2с). При этом, в свою очередь, через некоторое время на образовавшемся диамоне $\text{Don}\theta(3)$ все химически активные атомы должны будут нейтрализоваться присоединением адатомов, подводимым к структуре. Формирование диамана $\text{Don}\theta(4)$ одновременно с добавлением потока атомов со стороны графена и приведет к реорганизации его поверхности с присутствием химически активных атомов углерода, на которых в свою очередь и будут адсорбироваться адатомы. Таким образом будет сформирован диаман $\text{Dn}\theta(4)$ (рис. 2д).

В качестве моделей для DFT расчетов были выбраны диаманы на основе трех- и четырехслойного графена с углом поворота $\theta = 27.8^\circ$. Графеновые слои при таком θ являются соразмерными и образуют периодическую структуру [22]. Каждый слой таких графенов содержит 28 атомов углерода в рас-

четной ячейке. Ниже приведены результаты расчетов атомной и электронной структур многослойных муаровых диаманов $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$.

На рисунке 3 приведены атомные геометрии, электронные зонные структуры и плотности состояний выбранных диаманов.

Видно, что с увеличением числа слоев от трех к четырем (числа углеродных атомов в элементарной ячейке – от 78 до 104) в рассматриваемых диаманах ширина запрещенной зоны уменьшается, $E_g = 2.41$ эВ и $E_g = 2.35$ эВ для $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$ соответственно. Она несколько меньше по величине диэлектрической щели муарового диамана $\text{Dn}27.8 - 3.30$ эВ [3]. Уменьшение величины запрещенной зоны с увеличением толщины диамана характерно также и для несвернутых диаманов [23]. Ветви $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$ спектров, в которых определяется щель, также весьма слабо отличаются друг от друга. Это, по-видимому, связано с возможностью туннелирования электронов с одной С–Н поверхности на другую ($\text{C}'\text{--H}'$) через “стройную” структуру промежуточного АА-бислоя, где атомы двух слоев соединены почти равными ($d_{\text{C--C}} = 1.57 \pm 0.05$ Å) ковалентными связями. Они направлены по нормали к квази-двумерной структуре таких диаманов и в данном случае менее напряжены, чем С–С связи между свернутыми $\theta\theta$ и $\theta\theta$ слоями. Диаманы $\text{Dn}27.8(3)$ и $\text{Dn}27.8(4)$ являются прямозонными полупроводниками с шириной зоны, близкой к диэлектрической щели 2.12 эВ полупроводника AlAs, что открывает возможность их использования в опто-электронных устройствах [24].

Элементарная ячейка (ЭЯ) кристалла (рис. 4а) по структуре атомов аналогична ЭЯ диамана $\text{Dn}27.8(4)$ без наличия адсорбированных атомов. Все С–Н связи заменяются на С–С' связи с периодическими об-

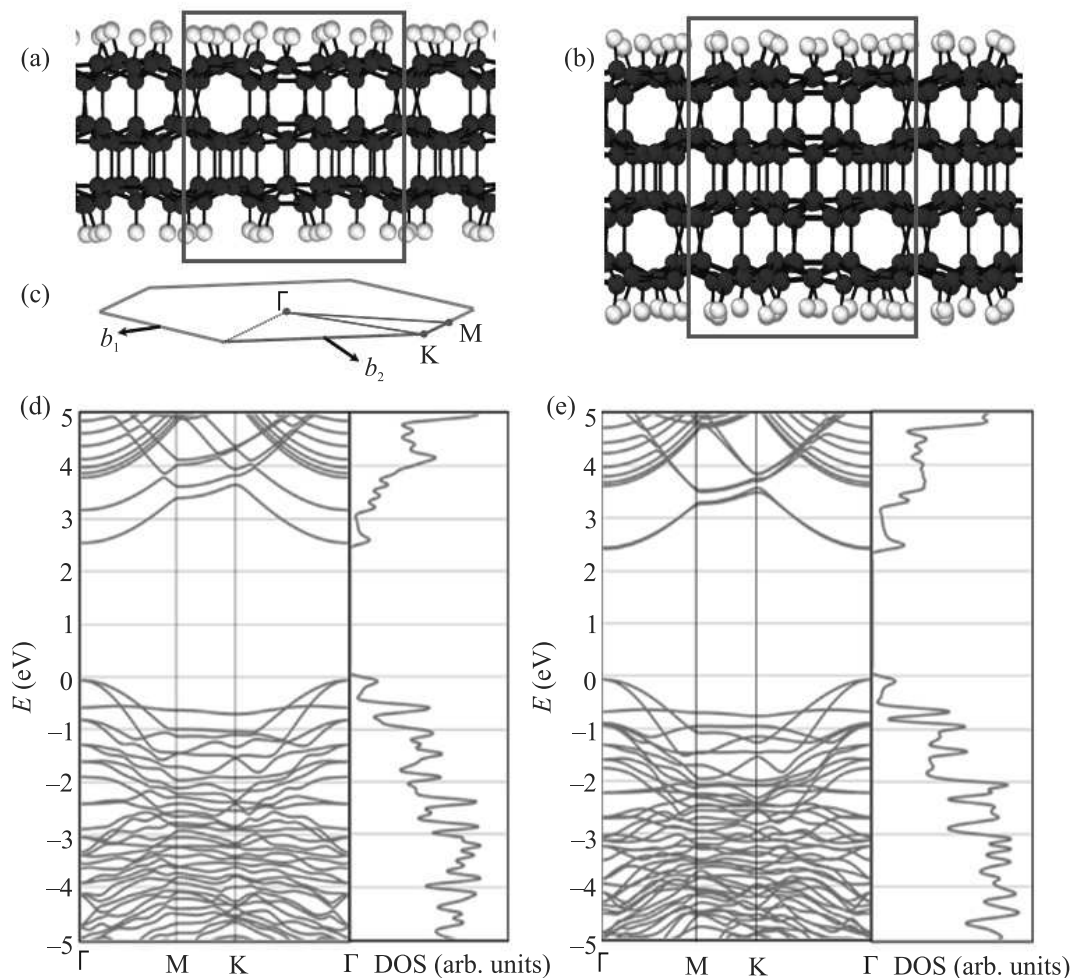


Рис. 3. (Цветной онлайн) Вид сбоку диаманов: (a) – Dn27.8(3) и (b) – Dn27.8(4); (c) – первая зона Бриллюэна двумерной гексагональной решетки; (d) и (e) – электронные зонные структуры и плотности электронных состояний для диаманов на основе (d) – трехслойного и (e) – четырехслойного графена. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур. $E = 0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны

разами ячейки. Кристалл имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 9.10 \text{ \AA}$ и $c = 8.65 \text{ \AA}$. Она близка к ЭЯ искусственного муарового графита Gr27.8(∞), из которого формируется, но имеет другую кристаллографическую орторомбическую сингонию из-за увеличения в ней количества неэквивалентных атомов с “выходом” части C-атомов из плоскостей при фазовом переходе из Gr27.8(∞) в кристалл Dn27.8(∞). Из-за добавления sp^3 -связей между периодическими образами, т.е. между слоями 1 и 4', а также между слоями 4 и 1'' (рис. 4a) происходит перестройка электронного спектра – щель непрямозонного оптического перехода (как и в алмазе) увеличивается до $E_g = 4.02 \text{ эВ}$ по сравнению с щелью $E_g = 2.35 \text{ эВ}$ диамана Dn27.8(4). Это происходит из-за большего напряжения C–C' связей, ко-

торые в предыдущих случаях были менее напряженными C–H связями атомов углерода на поверхностях диаманов Dn27.8(3) и Dn27.8(4).

Все рассмотренные структуры энергетически стабильны. Известно, что Dn27.8 имеет энергию формирования $E_f = 0.13 \text{ эВ/атом}$, сравнимую с $E_f = 0.12 \text{ эВ/атом}$ обычного алмаза. Значение E_f увеличивается с ростом количества слоев M и стремиться к значению энергии муарового кристалла Dn27.8(∞) $E_f = 0.37 \text{ эВ/атом}$, взятого относительно E_f графена.

Выводы. Таким образом, с помощью метода DFT проведено моделирование атомных и электронных структур алмазоподобных пленок Dn27.8(M) ($M = 3, 4$) из малослойных графенов при специальном выборе укладки муаровых слоев **000** и **0000**,

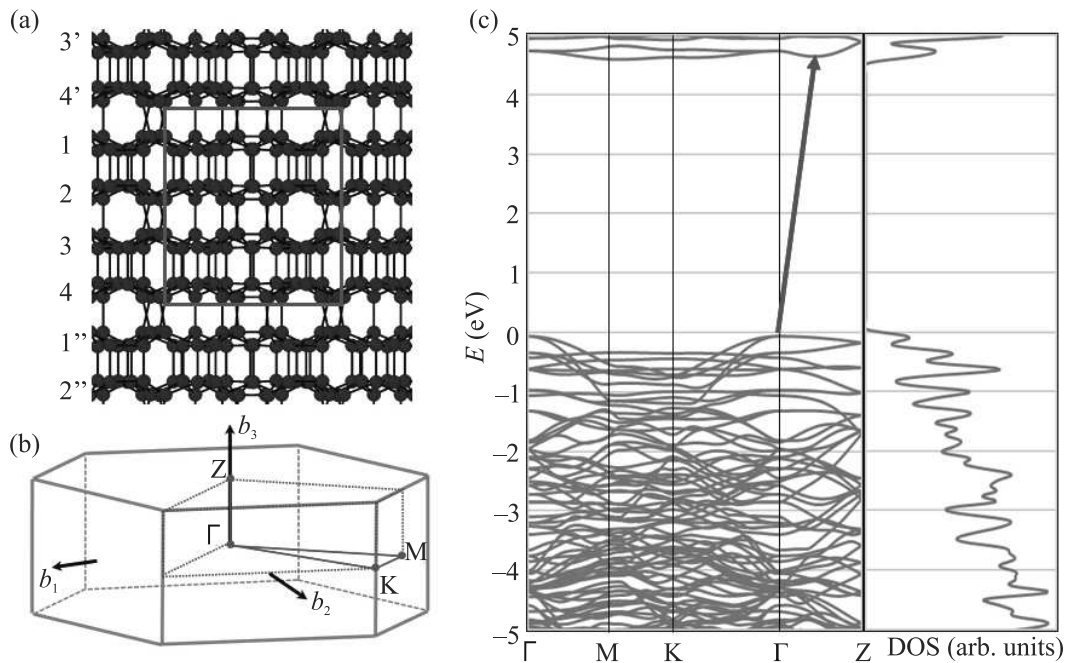


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Вид атомной структуры кристалла $Dn27.8(\infty)$ сбоку; (б) – первая зона Бриллюэна орторомбической кристаллической решетки; (с) – зонная структура и плотность электронных состояний. Красным прямоугольником показана расчетная ячейка структур, непрямой переход показан красной стрелкой. $E = 0$ эВ соответствует значению верха валентной зоны

соответственно, когда в них происходит полная sp^3 -гибридизация углеродных атомов при химической адсорбции легких атомов (H или F). Рассмотрен также гипотетический муаровый 3D алмазоподобный кристалл $Dn\theta(\infty)$, формируемый из стопок муаровых четырехслойных графенов. Наличие в его элементарной ячейке еще двух слоев, образовавшихся из биграфенов AA типа в ЭЯ муарового графита $Gr\theta(\infty)$ служит причиной увеличения его ширины запрещенной зоны по сравнению с муаровым диаманом $Dn\theta(4)$. Выделим также факт – одинаковое поведение ветвей электронного спектра для всех рассмотренных структур вблизи края валентной зоны с характерным выполаживанием (в частности, узкая минизона ниже уровня Ферми на -0.3 эВ). Введение акцепторных примесей или приложение поперечного электрического поля в диаманах $Dn27.8(M)$ ($M = 3, 4$) приведет к сдвигу уровня Ферми в область узкой становящейся при этом проводящей минизоны, что может обнаружить в таких алмазоподобных структурах похожие эффекты, наблюдающиеся в биграфенах с малым углом закрутки [25]. Наличие большого количества узких пиков плотностей состояний может привести к наблюдению в таких муаровых диаманах новых нелинейных электрических и оптических, экситон-

ных и фото-электрических резонансных эффектов [26–28].

Следует ожидать, что с увеличением количества слоев такие диамановые структуры должны обладать более высокими прочностными свойствами, чем диаманы, формируемые из двух свернутых слоев [4, 6].

Результаты данной работы позволяют говорить о возможности синтеза многослойных муаровых диамановых структур при выбранной упаковке графеновых слоев с углами вблизи 30° .

Отметим, что из подобных структур, как и из обычных многослойных диаманов, можно будет создавать твердые прозрачные защитные покрытия наноустройств, элементы оптики с отличными от известных материалов свойствами.

Перспективы использования обычных диаманов, описанные в последнем обзоре [10], могут быть распространены и на рассмотренные многослойные муаровые структуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 20-02-00558).

Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительного кластера межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. J. M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, and M. I. Heggie, *Phys. Rev. B* **75**, 235449 (2007).
2. L. Sun, Z. Wang, Y. Wang et al. (Collaboration), *Nat. Commun* **12**, 2391 (2021).
3. D. M. Kennes, M. Claassen, L. Xian, A. Georges, A. J. Millis, J. Hone, C. R. Dean, D. N. Basov, A. N. Pasupathy, and A. Rubio, *Nat. Phys.* **17**, 155 (2021).
4. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 253104 (2020).
5. L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, and M. M. Maslov, *Applied Surface Science* **537**, 148011 (2021).
6. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, *Applied Surface Science* **572**, 151362 (2022).
7. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, *JETP Lett.* **90**, 134 (2009).
8. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, *C* **7**, 17 (2021); <https://doi.org/10.3390/c7010017>.
9. F. Piazza, M. Monthieux, P. Puech, I. C. Gerber, and K. Gough, *C* **7**, 9 (2021); <https://doi.org/10.3390/c7010009>.
10. P. B. Sorokin and B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **21**, 5475 (2021).
11. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
17. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
18. C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, and W. C. Price, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **277**, 312 (1964).
19. A. P. M. Barboza, M. H. D. Guimaraes, D. V. P. Massote, L. C. Campos, N. M. B. Neto, L. G. Cancado, R. G. Lacerda, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni, and B. R. A. Neves, *Adv. Mater.* **23**, 3014 (2011).
20. A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, B. I. Yakobson, and P. B. Sorokin, *Nano Lett.* **14**, 676 (2014).
21. P. C. Eklund and A. M. Rao, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Springer Science & Business Media (2013).
22. J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125504 (2008).
23. L. Zhu, H. Hu, Q. Chen, S. Wang, J. Wang, and F. Ding, *Nanotechnology* **22**, 185202 (2011).
24. M. Levinshtein and M. Shur, *Handbook Series on Semiconductor Parameters: Ternary and Quaternary III-V Compounds*, World Scientific, Singapore (1999), v. 2.
25. E. Y. Andrei and A. H. MacDonald, *Nat. Mater.* **19**, 1265 (2020).
26. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **160**(6), 884 (2021).
27. A. S. Vedenev, V. A. Luzanov, and V. V. Rylkov, *JETP Lett.* **109**, 171 (2019).
28. M. M. Glazov and E. L. Ivchenko, *JETP Lett.* **113**, 7 (2021).

Магнитные необратимости и невзаимность микроволнового поглощения шпинели FeCr_2O_4 ¹⁾

Р. В. Юсупов²⁾, М. А. Черосов, Б. Ф. Габбасов, К. В. Васин, Р. Г. Батулин, А. Г. Киямов, М. В. Еремин

Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2021 г.

После переработки 20 декабря 2021 г.

Принята к публикации 20 декабря 2021 г.

Методом зонной плавки с оптическим нагревом выращен монокристалл FeCr_2O_4 со структурой шпинели. По зависимостям теплоемкости и магнитной восприимчивости от температуры определены критические температуры установления орбитального упорядочения $T_{OO} = 138$ К, формирования состояния коллинеарного ферримагнетика $T_N = 65$ К и формирования спиральной модуляции магнитной структуры при $T_s = 38$ К. Аномалия восприимчивости при $T \sim 21$ К, ниже которой кривые гистерезиса приобретают бабочкоподобный вид, вероятно, обусловлена изменением магнитной анизотропии. Обнаружено, что спектр магнитного резонанса в микроволновом X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при $T = 30$ К меняется при переключении направления внешнего магнитного поля на противоположное (явление невзаимности). Проведены теоретические оценки магнитных и индуцированных электрических дипольных переходов. Обнаруженная невзаимность объясняется интерференцией этих переходов.

DOI: 10.31857/S1234567822030090

Кристаллы со структурой шпинели давно привлекают повышенное внимание как в прикладном аспекте, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Подробное обсуждение проведенных исследований недавно подытожено в обзоре [1]. Современные исследования соединений со структурой шпинели стимулированы обнаружением в них магнитоэлектрических эффектов. Обзор по этой проблеме представлен в работе [2]. Среди разнообразия соединений со структурой шпинели ярко выделяются ферримагнетики FeCr_2S_4 , FeCr_2O_4 и FeV_2O_4 . Магнитоэлектрические эффекты, пока еще не вполне ясного происхождения, в ферримагнитной фазе FeCr_2S_4 обнаружены в работах [3, 4]. Температурные зависимости электрической поляризации в FeCr_2O_4 и FeV_2O_4 , индуцированной магнитным упорядочением, приведены в работах [5, 6] и [7], соответственно.

Обнаруженные магнитоэлектрические эффекты в [3–7] можно квалифицировать как статические. Тензор магнитоэлектрической связи не зависит от частоты. Зависимость тензора магнитоэлектрической связи от частоты обуславливает новые эффекты. Так явление изменения интенсивности прохождения света через пластинку CuB_2O_4 , при переключении направления магнитного поля на

обратное получило название невзаимности (или *nonreciprocal directional dichroism*) [8]. Явление невзаимности в области терагерцовых частот наблюдается в кристаллах $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ [9]. Описание магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных парамагнетиках $\text{Ho}_x\text{La}_{3-x}\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ недавно подытожено в работе [10].

В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств монокристаллов FeCr_2O_4 , выращенных по оригинальной методике. Приводятся результаты измерений температурных зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости, зависимостей намагниченности от температуры при разных значениях приложенного магнитного поля, кривых перемагничивания, спектров магнитного резонанса.

При комнатной температуре кристаллическая структура соединения FeCr_2O_4 кубическая с пространственной группой симметрии $Fd\text{-}3m$ [11]. Ионы Fe^{2+} имеют тетраэдрическое окружение из ионов кислорода и находятся в орбитально-вырожденных состояниях 5E . Ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические позиции. Они находятся в орбитально-невырожденных состояниях 4A_2 . При $T \simeq 135$ К происходит структурный переход в тетрагональную фазу с пространственной группой $I41/amd$ [12, 13]. Кооперативное упорядочение орбитальных состояний иона Fe^{2+} обусловлено их взаимодействием через поле деформаций, а также влиянием электростатических квадруполь-квадрупольных вза-

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

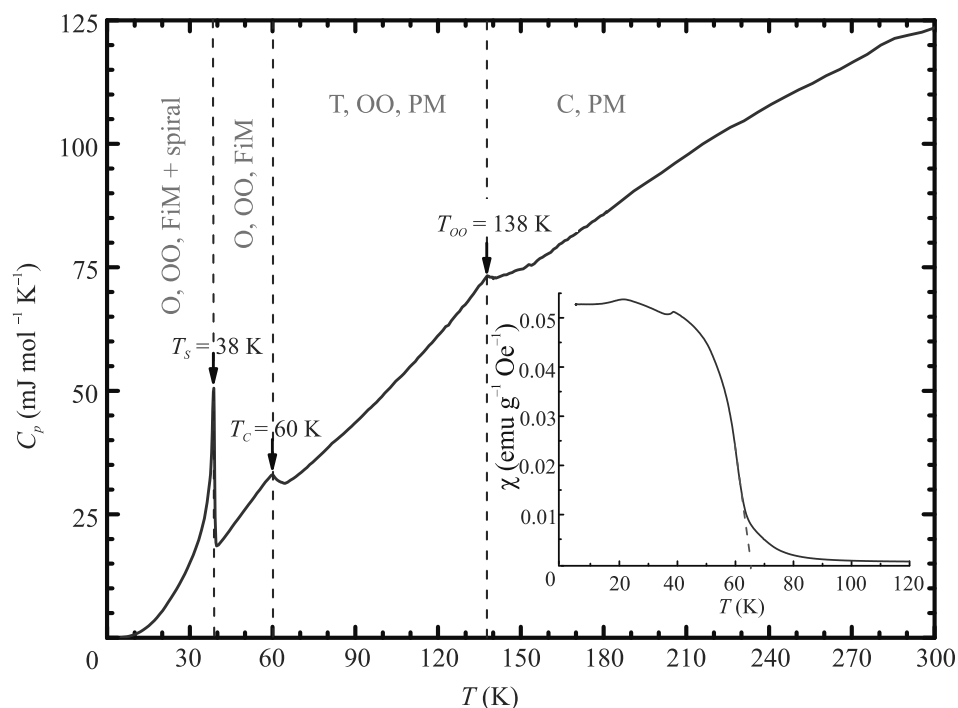


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость молярной теплоемкости монокристаллического образца FeCr_2O_4 . На вставке показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная в поле 100 Э. Обозначения, использованные на рисунке: С – кубическая кристаллическая структура, Т – тетрагональная, О – орторомбическая; ОО – орбитально-упорядоченное состояние; PM – парамагнитное состояние, FiM – ферримагнитное, FiM + spiral – ферримагнитное со спиральной модуляцией

имедействий [14, 15]. При понижении температуры до $T \simeq 75$ К появляются орторомбические искажения кристаллической решетки. Пространственная группа симметрии $Fddd$ [16]. Одновременно с этим из-за обменных взаимодействий происходит упорядочение спинов. Отметим, что температура этого перехода сильно зависит от содержания ионов Fe^{3+} , зачастую образующихся в образце в ходе синтеза, и возрастает по мере увеличения их концентрации.

Кристаллы были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом из заготовки, полученной твердофазным синтезом. В качестве исходных компонент использовались оксид хрома Cr_2O_3 и двухводный оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чистоты не хуже 99.995 % (Alfa Aesar). Синтез осуществлялся в атмосфере особо чистого аргона при атмосферном давлении. Основной сложностью получения соединения FeCr_2O_4 , в котором ионы железа находятся в состоянии Fe^{2+} , является легкое окисление последних до состояния Fe^{3+} . Во избежание такого окисления другие авторы проводят синтез в слегка восстановительной атмосфере, содержащей водород [17] либо монооксид углерода CO [18]. При использовании оксалата железа последний

распадается в области температур 470–570 К на оксид железа FeO , углекислый газ CO_2 и монооксид углерода CO, который автоматически создает в нужный момент восстановительную атмосферу в камере печи. Рост кристалла выполнялся со скоростью 4 мм/ч на поликристаллическую затравку при вращении затравки и заготовки с частотой 10 оборотов в минуту в противоположных направлениях. Детальное описание синтеза монокристаллов FeCr_2O_4 будет предметом отдельной публикации. Кристаллическая структура и фазовый состав контролировались методом порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance), присутствие ионов Fe^{3+} – методом мессбауэровской спектроскопии. Ориентация монокристаллических образцов выполнялась на том же рентгеновском дифрактометре, оснащенный столиком Эйлера.

Измерения теплоемкости и статическая магнетометрия проводились с использованием универсальной системы исследования физических свойств PPMS-9 компании Quantum Design. В зависимости теплоемкости полученного образца от температуры (рис. 1) проявляются три аномалии при температурах $T_{OO} = 138$ К, $T_N = 65$ К и $T_s = 38$ К, отвеча-

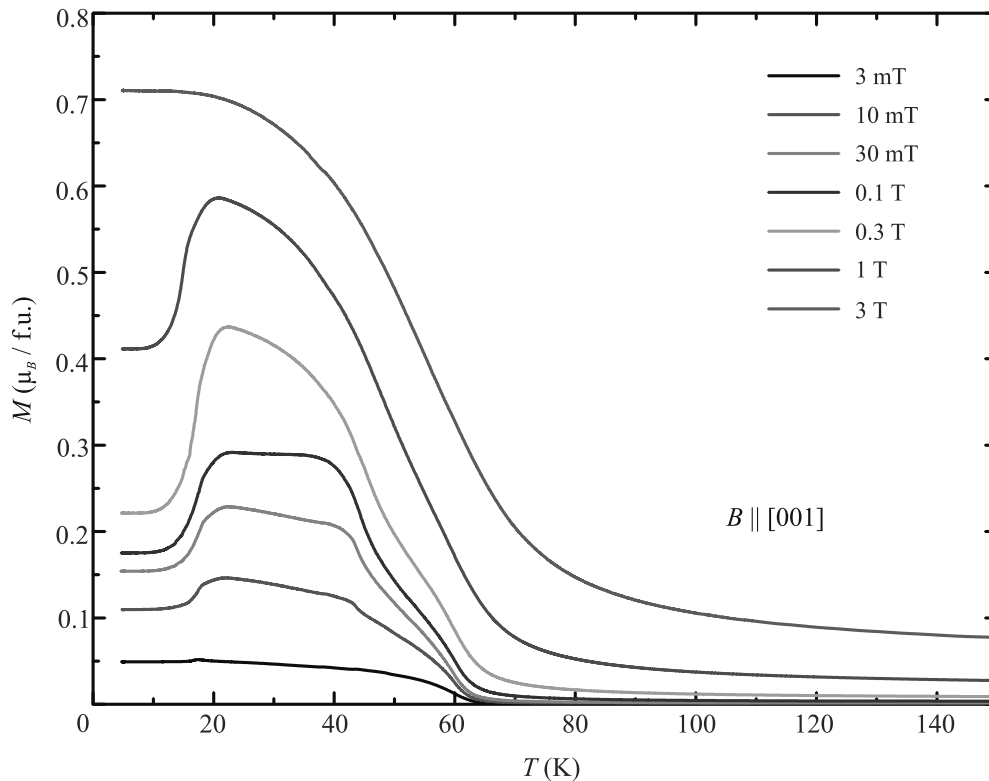


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности монокристаллического образца FeCr_2O_4 при различных значениях магнитного поля, приложенного вдоль кубической оси [001]. Зависимости измерены в процессе охлаждения образца от комнатной температуры в магнитных полях обозначенной на рисунке величины

ющих известным фазовым переходам в состояние с дальним орбитальным порядком в подрешетке железа [12, 13], состояние с ферромагнитной структурой и состояние со спиральной модуляцией магнитной структуры, соответственно [11]. Магнитные переходы проявляются также в температурной зависимости магнитной восприимчивости от температуры, показанной на вставке рис. 1. Кроме перечисленных выше, в данных по магнитной восприимчивости отметим широкий максимум при ~ 20 К, природу которого мы обсудим позже. Определенная для нашего образца температура Нееля в 65 К является одной из самых низких для подобных образцов, что указывает на минимальное содержание ионов Fe^{3+} в нем. В целом, полученные величины критических температур согласуются с результатами предшествующих исследований [11–13, 17], которые выполнены на поликристаллических порошковых образцах. Однако, имеются и новые результаты, в частности, детализирующие температурные зависимости среднего магнитного момента на одну формульную единицу и форму петли гистерезиса.

На рисунке 2 показан набор температурных зависимостей намагниченности, измеренных при разных

величинах приложенного к образцу магнитного поля. Поле прикладывалось вдоль кубической оси [001] образца. Форма зависимостей изменяется с величиной поля. При увеличении напряженности поля все более выраженной оказывается аномалия в области 20 К, проявляющаяся в резком спаде величины магнитного момента. Интересным фактом здесь является то, что эта аномалия слабо проявляется в зависимости $M(T)$, измеренной в поле 3 мТ и вообще отсутствует при измерении в поле 3 Т. Обращает на себя внимание, что величина магнитного момента на одну формульную единицу даже при охлаждении в поле 3 Т достаточно невелика, $\sim 0.7 \mu_B$.

Для дальнейшего выяснения особенностей магнитных свойств соединения FeCr_2O_4 были исследованы кривые перемангничивания того же образца при температурах 10 и 23 К (рис. 3), ниже и выше температуры аномалии, проявляющейся в зависимостях $M(T)$ на рис. 2. Наблюдаемые кривые качественно различаются. При $T = 23$ К зависимость квазиобратимая с коэрцитивной силой ~ 48 мТ и выходом на почти линейную в полях выше 3 Т. При $T = 10$ К наблюдается бабочкоподобная кривая с выраженной необратимостью в диапазоне полей вплоть до 5 Т,

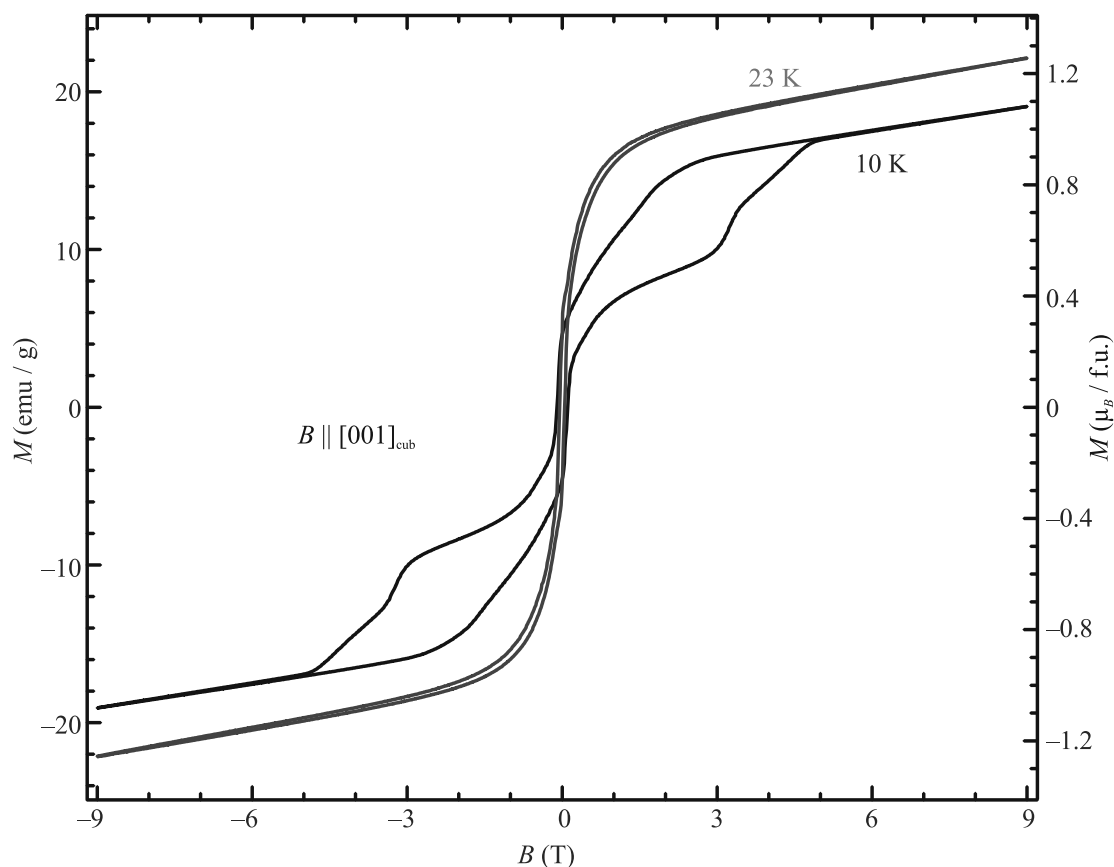


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кривые перемангничивания монокристаллического образца FeCr_2O_4 при температурах 10 и 23 K в поле, приложенном вдоль “кубической” оси [001]

также выходящая на почти линейную с малым положительным наклоном; при этом коэрцитивная сила в области малых магнитных полей остается сравнительно небольшой, ~ 98 мТ. Медленное линейное нарастание намагниченности в области больших полей, скорее всего, связано со скапчиванием относительных направлений спинов в подрешетках хрома и железа. Возможным объяснением существенной необратимости в кривых перемангничивания при 10 K может быть формирование доменной структуры, приводящее в зависимостях $M(T)$ на рис. 2 к спаду намагниченности при $T \sim 20$ K. В пользу этого факта говорят отсутствие аномалий в температурных зависимостях теплоемкости, измеренных в ненулевом приложенном магнитном поле и исчезновение скачка намагниченности в зависимости $M(T)$, измеренной в поле 3 T. В реальности, ситуация может быть более сложной, поскольку помимо спада намагниченности при 20 K, в кривых $M(T)$ на рис. 2 проявляется также положительный скачок намагниченности при ~ 44 K, происхождение которого трудно связать с формированием магнитных доменов. Поэтому наблюдаемые

на рис. 2 аномалии при 20 и 44 K, а также существенную необратимость в кривых перемангничивания на рис. 3 с большей вероятностью следует связать с индуцированной магнитным полем перестройкой магнитной структуры или магнитокристаллической анизотропии. О качественно сходном наблюдении в изоструктурном сульфидном соединении FeCr_2S_4 сообщалось в недавней статье [19]. Третий вариант интерпретации может быть связан с динамикой структурных доменов (двойникования), возникающих при понижении симметрии кристаллической структуры (как до тетрагональной при 138 K, так и до ромбической при 65 K), обусловленной магнитоупругими эффектами. Однако такое объяснение нам представляется маловероятным, поскольку в этом случае трудно ожидать симметричной относительно знака поля кривой перемангничивания $M(B)$.

Повышенного внимания, на наш взгляд, заслуживает величина магнитного момента соединения FeCr_2O_4 в магнитоупорядоченном состоянии, не превышающая в полях до 9 T величины $1.25 \mu_B$ на формульную единицу (рис. 3). 90-градусное суперобмен-

ное взаимодействие спинов Cr^{3+} через ионы кислорода способствует их ферромагнитному упорядочению. Обменная связь спинов Fe^{2+} ($S = 2$) со спинами Cr^{3+} ($S = 3/2$) носит антиферромагнитный характер, но является относительно слабой. В результате этих взаимодействий можно ожидать установления коллинеарной ферримагнитной структуры. При идеальном ферримагнитном упорядочении средний магнитный момент на одну формульную единицу ожидается быть равным $2 \cdot 3\mu_B(\text{Cr}^{3+}, S = 3/2) - 4\mu_B(\text{Fe}^{2+}, S = 2) = 2\mu_B$. Однако, согласно данным работы [17] и нашим результатам (рис. 2, 3), его реальная величина значительно меньше. Если не подвергать сомнению экспериментально установленного факта коллинеарной ферримагнитной структуры, то для объяснения наблюдаемого отличия измеренного магнитного момента от вышеприведенной оценки, следует допустить, что магнитные моменты (по крайней мере, частично) имеют не чисто спиновую природу. В самом деле, в приведенной выше оценке не учитывается роль орбитального момента иона железа. Рассчитав энергетическую схему уровней, мы нашли, что в эффективный магнитный момент нижайшего состояния терма $\text{Fe}^{2+}(^5E)$ значительный вклад дает орбитальный момент, причем этот вклад его анизотропный (см. дополнительный материал). Для исследования магнитной структуры FeCr_2O_4 недавно были предприняты исследования мессбауэровских спектров [20] на предварительно слегка сжатых образцах при температурах ниже 75 К. Однако, авторы отметили, что для определения спиновой структуры требуются дополнительные исследования.

Новые результаты были получены при исследовании ориентационной зависимости спектра ЭПР/ФМР монокристаллического образца FeCr_2O_4 . Спектры измерялись на серийном спектрометре Bruker ESP300 непрерывного действия. Соединение FeCr_2O_4 является магнитоконцентрированной системой, поэтому вследствие сильного диполь-дипольного уширения в парамагнитном состоянии каких-либо выраженных спектров магнитного резонанса в микроволновом X-диапазоне (частота 9.4 ГГц) обнаружено не было. Достаточно широкополосное поглощение появляется при температурах ниже 60 К. Наиболее ярко структура спектров выражена при магнитном поле, направленном вдоль квазикубических осей $\langle 100 \rangle$. При понижении температуры ниже 20 К спектры снова не наблюдаются, что может быть связано как с формированием магнитной доменной структуры, так и с перестройкой ферримагнитного состояния, обсуждавшейся выше.

Ориентационная зависимость спектров при $T = 30$ К показана на рис. 4 в двумерном интенсивностном представлении (верхняя панель) и в традиционном виде для избранных углов, отвечающих направлениям кубических осей $\langle 100 \rangle$. Важная особенность заключается в неидентичности спектров при повороте образца на 180 градусов (для пар спектров 0–180, 90–270 и 180–360 градусов на нижней панели рис. 4) при практически идентичной их структуре для пары 0–360 градусов. Это нехарактерно как для парамагнитных, так и магнитоупорядоченных систем, обладающих симметрией по отношению к обращению знака времени [21]. Система FeCr_2O_4 , согласно фазовой диаграмме, при 30 К имеет орторомбическую симметрию, т.е. каждая из кубических осей четвертого порядка при этой температуре становится осью второго порядка. Образец представлял собой прямоугольный параллелепипед с гранями, перпендикулярными осям $\langle 100 \rangle$ в кубической фазе, поэтому фактор размагничивания также характеризуется симметрией второго порядка. Иначе говоря, симметрия кристаллической структуры и формы описанного явления не объясняет.

В нашем случае образец находился в прямоугольном СВЧ-резонаторе с модой TEM_{210} в линейно-поляризованном квазиоднородном СВЧ-поле (его магнитной компоненте B_1), и при повороте образца на 180 градусов вокруг направления поля B_1 ситуация по отношению к последнему не изменяется. Изменяется лишь направление внешнего постоянного магнитного поля B . Подобная зависимость спектра поглощения от направления намагниченности была описана в последнее время для мультиферроиков $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ [9], $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [22]. Эффекту присваивались названия “односторонней прозрачности”, “квадхроизма”, “магнитоуправляемого оптического диода” и “невзаимного дихроизма по отношению к направлению распространения”. Как следует из названий, явление может лежать в основе функциональных устройств [23, 24]. Для соединения FeCr_2O_4 , насколько нам известно, о таком эффекте ранее не сообщалось.

В заключение отметим, что для наблюдения обнаруженной нами невзаимности в спектре ферромагнитного резонанса не требуется предварительной процедуры поляризации образца внешним электрическим полем, как это делалось в работе [6] для наблюдения статического магнитоэлектрического эффекта в FeCr_2O_4 . Мы склонны считать, что обнаруженное нами явление динамической невзаимности обусловлено интерференцией магнитных и элек-

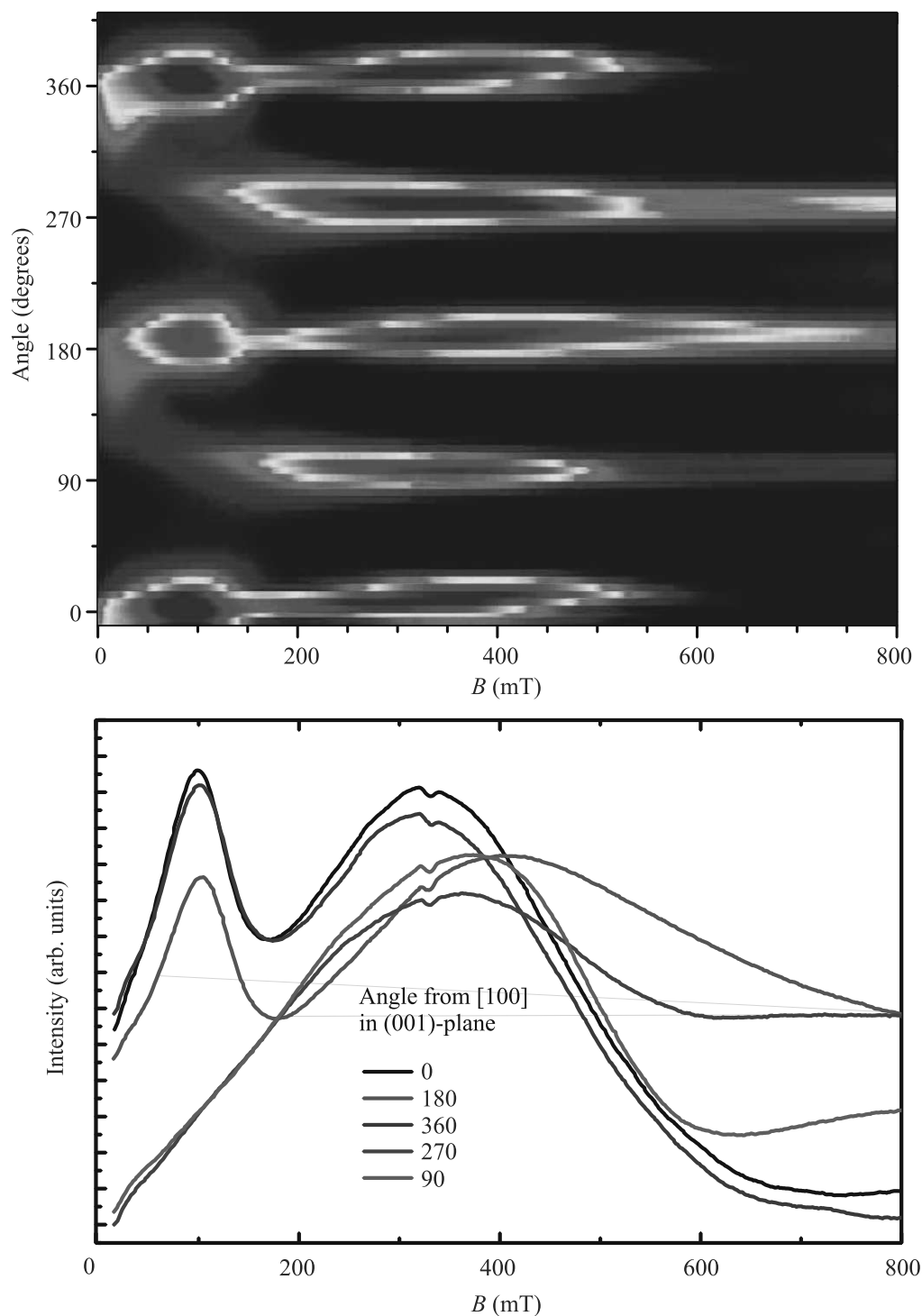


Рис. 4. (Цветной онлайн) Ориентационная зависимость спектра ЭПР/ФМР монокристаллического образца FeCr_2O_4 , измеренная при $T = 30$ К при вращении в квазикубической плоскости (001); частота СВЧ 9.414 ГГц. Угол отсчитывается от одного из направлений $\langle 100 \rangle$ в плоскости (001). Верхняя панель – интенсивностное представление ориентационной зависимости, измеренной при вращении образца более чем на полный оборот с шагом 5 градусов; нижняя панель – избранные спектры из измеренной ориентационной зависимости для углов 0, 90, 180, 270 и 360 градусов

трических дипольных переходов между состояниями иона Fe^{2+} . При этом мы полагаем, что взаимо-

действие спиновых моментов с электрическим полем связано с совместным действием нечетного кристал-

лического поля на ионах Fe^{2+} , спин-орбитального и обменных взаимодействий, как это обсуждалось в работе [25]. Основания для такого предположения приведены в дополнительном материале.

Работа была поддержана Российским научным фондом, проект # 19-12-00244.

1. V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, *Phys. Rep.* **926**, 1 (2021).
2. A. Sundaresan and N. V. Ter-Oganessian, *J. Appl. Phys.* **129**, 060901 (2021).
3. J. Bertinshaw, C. Ulrich, A. Günther, F. Schrettle, M. Wohlaue, S. Krohns, M. Reehuis, A. J. Studer, M. Avdeev, D. V. Quach, J. R. Groza, V. Tsurkan, A. Loidl, and J. Deisenhofer, *Sci. Rep.* **4**, 6079 (2014).
4. L. Lin, H. X. Zhu, X. M. Jiang, K. F. Wang, S. Dong, Z. B. Yan, Z. R. Yang, J. G. Wan, and J.-M. Liu, *Sci. Rep.* **4**, 6530 (2014).
5. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172903 (2011).
6. A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O. I. Lebedev, and S. Turner, *J. Solid State Chem.* **195**, 41 (2012).
7. Q. Zhang, K. Singh, F. Guillou, C. Simon, Y. Breard, V. Caignaert, and V. Hardy, *Phys. Rev. B* **85**, 054405 (2012).
8. S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 267207 (2015).
9. I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Rößler, and U. Nagel, *Nat. Commun.* **5**, 3203 (2014).
10. L. Weymann, L. Bergen, T. Kain et al. (Collaboration), *Quantum Materials* **5**, 1 (2020).
11. G. Shirane, D. E. Cox, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **35**, 954 (1964).
12. A. Wold, R. J. Arnett, E. Whipple, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **34**, 1085 (1963).
13. K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **81**, 180102 (2010).
14. K. V. Vasin and M. V. Eremin, *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 225501 (2021).
15. К. В. Васин and М. В. Еремин, *ЖЭТФ* **156**, 1129 (2019).
16. S. Kawaguchi, H. Ishibashi, K. Nagami, and Y. Kubota, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 296001 (2016).
17. S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, and Y. Noda, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 176003 (2010).
18. H. J. Levinstein, M. Robbins, and C. Capio, *Mater. Res. Bull.* **7**, 27 (1972).
19. L. Prodan, S. Yasin, A. Jesche, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, S. Zherlitsyn, J. Wosnitzer, A. Loidl, and V. Tsurkan, *Phys. Rev. B* **104**, L020410 (2021).
20. S. Nakamura and A. Fuwa, *Physics Procedia* **75**, 747 (2015).
21. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford University Press, Oxford (2012), 911 p.
22. Y. Iguchi, Y. Nii, and Y. Onose, *Nature Commun.* **8**, 1 (2017).
23. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, М. (1994), 464 с.
24. А. В. Садовников, К. В. Бубликов, Е. Н. Бегинин, С. Е. Шешукова, Ю. П. Шараевский, С. А. Никитов, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 167 (2015).
25. М. В. Еремин, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 242 (2019).

Взаимодействие двух заряженных диэлектрических шаров с сильно отличающимися радиусами

А. В. Филиппов¹⁾

Государственный научный центр РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
108840 Троицк, Москва, Россия

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 ноября 2021 г.

После переработки 2 декабря 2021 г.

Принята к публикации 16 декабря 2021 г.

Рассмотрено взаимодействие двух заряженных диэлектрических шаров на малых расстояниях между их поверхностями в случае, когда радиус одного из них много больше радиуса второго. Впервые найдены аналитические решения для коэффициентов разложения потенциала для больших мультипольных моментов. Получены точные аналитические выражения для силы взаимодействия в методе разложения потенциала в бисферической системе координат в случае совпадения диэлектрической проницаемости одного из шаров с диэлектрической проницаемостью среды, в которой находятся шары. Выполнен переход к случаю бесконечного радиуса шара с диэлектрической проницаемостью, отличной от диэлектрической проницаемости среды. Показано, что эти решения совпадают с известными решениями задач о взаимодействии точечного заряда с диэлектрическим шаром и с плоской заряженной границей диэлектриков. Выполнен переход к бесконечному радиусу одного из шаров в случае, когда диэлектрические проницаемости обоих шаров отличны от диэлектрической проницаемости среды и впервые найдено аналитическое решение задачи о взаимодействии заряженного диэлектрического шара с плоской заряженной границей однородных диэлектриков.

DOI: 10.31857/S1234567822030107

1. Введение. Точное описание взаимодействия двух заряженных диэлектрических шаров с сильно отличающимися радиусами является актуальной задачей в связи с тем, что такая задача возникает при описании процесса взаимодействия наночастиц со стенкой в технологиях производства наночастиц с уникальными свойствами [1, 2] и в технологии нанесения нанослоев [3], при калибровке атомных силовых микроскопов и при точном выделении ван-дер-ваальсовского взаимодействия на малых расстояниях [4–8], изучении адгезии заряженных частиц тонера к пластине [9], моделировании процесса удаления мелких пылевых частиц из воздуха [10] и т.д. Эта задача может быть решена с использованием бисферической системы координат, в которой система уравнений для коэффициентов разложения потенциала по мультипольным моментам имеет блочно-диагональный вид и может быть решена методом матричной прогонки. При этом в случае сильно отличающихся радиусов частиц возникает проблема задания значений коэффициентов разложения при больших номерах мультипольного мо-

мента, которая вызвана медленным убыванием выражений вида $e^{-(2\ell+1)\xi_1}$ (более подробно см. в работе [11]). Здесь ℓ – номер мультипольного момента, а ξ_1 – координата в бисферической системе координат поверхности шара большего радиуса, которая является малой величиной при малых расстояниях между поверхностями макрочастиц L . Например, при радиусе малого шара $a_2 = 100$ нм, радиусе большого $a_1 = 10^4 a_2$ и $L = 0.1$ нм имеем $\xi_1 = 4.473 \times 10^{-6}$, а координата поверхности малого шара равна $\xi_2 = 4.473 \times 10^{-2}$. Именно на расстояниях $L = 0.1$ – 1 нм силы электростатического и ван-дер-ваальсовского взаимодействия оказываются сравнимыми друг с другом [5], поэтому эти расстояния и вызывают повышенный интерес.

Настоящая работа посвящена решению задачи о взаимодействии двух заряженных диэлектрических шаров на малых расстояниях между их поверхностями в случае, когда радиус одного из них много больше радиуса второго, включая предельный случай плоской границы между однородными диэлектриками. Для упрощения выкладок рассматривается случай однородного распределения свободных зарядов по поверхностям шаров. Также принято, что

¹⁾e-mail: fav@triniti.ru

внешнее электрическое поле отсутствует. Для решения задачи используется метод разложения потенциала по гармоникам в бисферической системе координат. Этим же методом данная задача решалась в работах [12, 13], а в работах [15, 14] решалась с использованием разложения в сферической системе координат. В последних работах отмечается трудность решения данной задачи методом разложения в сферической системе координат. Нужно отметить, что во всех этих работах взаимодействие заряженного шара с плоской границей между однородными диэлектриками рассматривалось как взаимодействие заряженного шара с другим шаром большего радиуса (например, в работе [15] радиус большого шара был в 64 раза больше радиуса малого). Трудность решения рассматриваемой задачи связана с тем, что при использовании метода разложения в сферической системе координат для коэффициентов разложения потенциала возникает система уравнений с квадратной матрицей, порядок которой для достижения требуемой точности при уменьшении межчастичного расстояния быстро растет, а коэффициенты разложения все медленнее убывают с ростом номера. При использовании метода разложения в бисферической системе координат система уравнений для коэффициентов разложения потенциала, как уже отмечалось выше, становится блочно-диагональной, которая при сравнимых размерах шаров успешно решается, например, методом матричной прогонки [11]. Но при сильно отличающихся размерах и здесь, как будет показано ниже, возникают проблемы, которые остались незамеченными в работах [12, 13].

2. Решение задачи о взаимодействии двух диэлектрических заряженных шаров с сильно отличающимися радиусами. Геометрия рассматриваемой задачи в бисферической системе координат представлена на рис. 1. Здесь и далее $a_1, a_2, q_1, q_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ – радиусы, заряды и диэлектрические проницаемости частиц, соответственно, ε – диэлектрическая проницаемость среды, R – расстояние между центрами частиц, L – расстояние между поверхностями частиц: $L = R - a_1 - a_2$. Переход к пределу $a_1 \rightarrow \infty$ при конечных L и плотности свободного заряда $\sigma_1 = q_1/(4\pi a_1^2)$ в сферической системе координат затруднен (см., например, [15, 14]), поэтому рассмотрим задачу с использованием бисферической системы координат [11]. В настоящей работе не будем приводить общее решение задачи, которое приведено, например, в работе [11], а запишем окончательные уравнения для определения коэффициентов мультипольного разложения потенциала по полиномам Лежандра для рассматриваемой

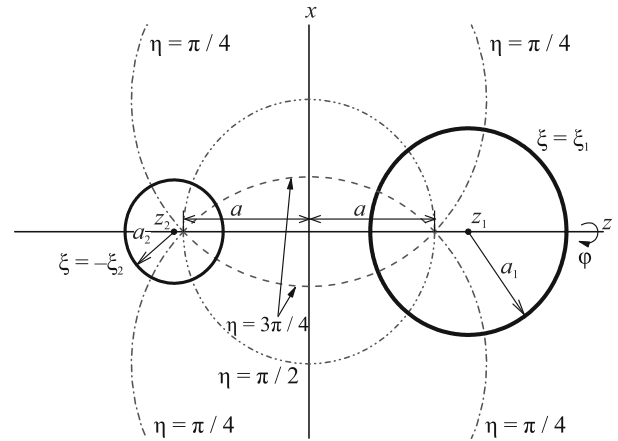


Рис. 1. (Цветной онлайн) Геометрия взаимодействия двух шаров радиусами a_1 и a_2 в бисферической системе координат (ξ, η, φ) ; $\xi = \xi_1$ и $\xi = -\xi_2$ – координаты поверхностей шаров, a – параметр бисферической системы координат: $a = a_1 \sinh \xi_1 = a_2 \sinh \xi_2$, расстояние между центрами шаров $R = (z_1 - z_2)$

здесь аксиально-симметричной задачи с однородным распределением свободных зарядов. В этом случае решение для потенциала в однородной диэлектрической среде (вакууме) в области вне частиц определяется выражением [16]:

$$\phi(\xi, \eta) = \sqrt{\cosh \xi - \cos \eta} \times \sum_{l=0}^{\infty} \left[C_l e^{-(l+1/2)\xi} + D_l e^{(l+1/2)\xi} \right] P_l(\cos \eta), \quad (1)$$

ξ и η – ортогональные координаты в бисферической системе координат [17]. Граничные условия непрерывности потенциала и разрыва нормальных составляющих вектора электрической индукции приводят к системе уравнений [11] для нахождения коэффициентов разложения (1) ($l = 0, 1, \dots, \infty$):

$$\begin{aligned} -le^{-\xi_1} D_{l-1} + [-\tau_1 \sinh \xi_1 + (2l+1) \cosh \xi_1] D_l - \\ - (l+1) e^{\xi_1} D_{l+1} = \frac{2\sqrt{2} \sinh \xi_1}{\varepsilon + \varepsilon_1} \frac{q_1}{a_1} e^{-(2l+1)\xi_1} + \\ + \tau_1 \{ l e^{\xi_1} C_{l-1} + [\sinh \xi_1 - (2l+1) \cosh \xi_1] C_l + \\ + (l+1) e^{-\xi_1} C_{l+1} \} e^{-(2l+1)\xi_1}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} -le^{-\xi_2} C_{l-1} + [-\tau_2 \sinh \xi_2 + (2l+1) \cosh \xi_2] C_l - \\ - (l+1) e^{\xi_2} C_{l+1} = \frac{2\sqrt{2} \sinh \xi_2}{\varepsilon + \varepsilon_2} \frac{q_2}{a_2} e^{-(2l+1)\xi_2} + \\ + \tau_2 \{ l e^{\xi_2} D_{l-1} + [\sinh \xi_2 - (2l+1) \cosh \xi_2] D_l + \\ + (l+1) e^{-\xi_2} D_{l+1} \} e^{-(2l+1)\xi_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь σ_1, σ_2 – плотности свободных зарядов на поверхностях частиц, соответственно: $\sigma_i = q_i/4\pi a_i^2$,

$i = 1, 2$; $\xi = \xi_1$, $\xi = -\xi_2$ – координаты поверхностей частиц в бисферической системе координат, соответственно; величины τ_1 и τ_2 определены соотношениями:

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon}, \quad \tau_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + \varepsilon}. \quad (4)$$

Выражение для силы в случае аксиально-симметричной задачи имеет вид [11]

$$F_{1z} = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{\ell=0}^{\infty} D_{\ell} [(2\ell+1) C_{\ell} - \ell C_{\ell-1} - (\ell+1) C_{\ell+1}]. \quad (5)$$

Сначала рассмотрим простой случай, когда диэлектрическая проницаемость одного из шаров совпадает с диэлектрической проницаемостью среды, в которой они находятся. В этом случае не происходит поляризация заряда на поверхности этого шара и потенциал вне него совпадает с потенциалом точечного заряда, помещенного в его центр.

2.1. Случай $\varepsilon_2 = \varepsilon$. В этом случае $\tau_2 = 0$ и из уравнения (3) для C_{ℓ} получаем:

$$-\ell e^{-\xi_2} C_{\ell-1} + (2\ell+1) \cosh \xi_2 C_{\ell} - (\ell+1) e^{\xi_2} C_{\ell+1} = \frac{2\sqrt{2}q_2}{a_2(\varepsilon + \varepsilon_2)} \sinh \xi_2 e^{-(2\ell+1)\xi_2}. \quad (6)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$C_{\ell} = \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} \frac{q_2}{a_2} e^{-(2\ell+1)\xi_2}. \quad (7)$$

Подставим это решение в уравнение (2) и для D_{ℓ} получаем уравнение, которое при достаточно больших $\ell > \ell_{\min}$ приобретает следующий вид:

$$\ell e^{-\xi_1} D_{\ell-1} + [-\tau_1 \sinh \xi_1 + (2\ell+1) \cosh \xi_1] D_{\ell} - (\ell+1) e^{\xi_1} D_{\ell+1} = \frac{2\sqrt{2}q_1}{a_1(\varepsilon + \varepsilon_1)} \sinh \xi_1 e^{-(2\ell+1)\xi_1}. \quad (8)$$

Значение $\ell_{\min}$ определяется точностью вычисления силы взаимодействия. В настоящей работе значение $\ell_{\min}$ определялось из выражения:

$$\ell_{\min} \approx -\frac{1}{2} \ln \delta / (\xi_1 + \xi_2). \quad (9)$$

В расчетах задавалось $\delta = 10^{-31}$, при этом точность вычисления силы будет не такой высокой, но число учитываемых членов разложения потенциала в расчетах будет достаточным для определения силы с точностью 11–13 знаков. Такая высокая точность бывает необходимой для сравнения точности вычисления силы разными методами и в различных приближениях.

Решение уравнения (8) имеет вид, аналогичный (7):

$$D_{\ell} = \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} \frac{q_1}{a_1} e^{-(2\ell+1)\xi_1}. \quad (10)$$

Следовательно, решением системы уравнений (2), (3) для больших мультипольных моментов $\ell > \ell_{\min}$ как при $\varepsilon_2 = \varepsilon$, так и при $\varepsilon_1 = \varepsilon$ будет выражение (7) для C_{ℓ} и (10) для D_{ℓ} . В случае $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ эти решения будут справедливы для всех ℓ и для силы взаимодействия можно получить выражение:

$$F_{1z} = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon a_1 a_2} \frac{\sinh \xi_1 \sinh \xi_2}{\sinh^2 (\xi_1 + \xi_2)}. \quad (11)$$

Используя соотношения, связывающие бисферические координаты с радиусами частиц и расстоянием между их центрами (см. [18, 19]):

$$\sinh \xi_1 = \frac{a}{a_1}, \quad \sinh \xi_2 = \frac{a}{a_2}, \quad (12)$$

$$\sinh (\xi_1 + \xi_2) = \frac{R}{a_2} \sinh \xi_1 = \frac{R}{a_1} \sinh \xi_2,$$

из (11) можно легко получить закон Кулона:

$$F_C = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon R}. \quad (13)$$

2.2. Общий случай $\varepsilon_2 \neq \varepsilon$, $\varepsilon_1 \neq \varepsilon$. Анализ уравнений (2) и (3) показывает, что при достаточно больших $\ell > \ell_{\min}$ члены при τ_1 и τ_2 в правых частях этих уравнений при сравнимых радиусах частиц и, соответственно, сравнимых ξ_1 и ξ_2 убывают как $e^{-(2\ell+1)(\xi_1+\xi_2)}$ и ими можно пренебречь. Следовательно, решение этих уравнений при больших $\ell > \ell_{\min}$ будет иметь вид (7) и (10). В работе [11] система уравнений (2), (3) решалась методом матричной прогонки, используя нулевые значения коэффициентов C_{ℓ} и D_{ℓ} в качестве граничных значений при $\ell = \ell_{\min}$, что, как видно из (7) и (10), оправдано при сравнимых радиусах частиц. Отметим, что нулевые граничные значения можно использовать для любого соотношения радиусов частиц при достаточно больших $\ell \gtrsim \ell_{\max}$, где число $\ell_{\max}$ определено соотношением:

$$\ell_{\max} \approx -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\delta}{\xi_{\min}} \right), \quad \xi_{\min} = \min\{\xi_1, \xi_2\}. \quad (14)$$

Для упомянутых выше радиусов малого шара $a_2 = 100$ нм и большого $a_1 = 10^4 a_2$, при $L = 0.1$ нм и точности $\delta = 10^{-31}$ из (14) находим, что $\ell_{\max} \approx 7.98 \cdot 10^6$, в то время как (9) дает на четыре порядка меньшее число: $\ell_{\min} \approx 798$.

В настоящей работе численное решение системы уравнений для коэффициентов разложения методом

матричной прогонки начиналось со значений (7) и (10) при $\ell = \ell_{\min}$.

2.3. *Переход к пределу* $a_1 \rightarrow \infty$. Из определения координат частиц в бисферической системе координат [17]:

$$\cosh \xi_1 = \frac{R^2 + a_1^2 - a_2^2}{2Ra_1}, \quad \cosh \xi_2 = \frac{R^2 - a_1^2 + a_2^2}{2Ra_2}, \quad (15)$$

следует, что

$$\lim_{a_1 \rightarrow \infty} \xi_1 = 0, \quad \lim_{a_1 \rightarrow \infty} \cosh \xi_2 = 1 + \frac{L}{a_2}. \quad (16)$$

При этом произведение $a_1 \sinh \xi_1 = a_2 \sinh \xi_2 \equiv a$ остается конечной величиной, что будет учтено в выкладках ниже.

При выполнении условия $\ell > \ell_{\min}$, как уже отмечалось выше, решением уравнений (2) и (3) будут выражения (7) и (10). Из последнего выражения в пределе $a_1 \rightarrow \infty$ можно получить:

$$D_\ell^0 = \lim_{a_1 \rightarrow \infty} D_\ell = \frac{4\pi\sqrt{2}}{\varepsilon} \sigma_1 [a_1 - (2\ell + 1)a]. \quad (17)$$

Поэтому введем новые коэффициенты:

$$d_\ell = D_\ell - D_\ell^0, \quad (18)$$

подставим в уравнение (2) и после несложных преобразований в пределе $a_1 \rightarrow \infty$ получим:

$$-\ell d_{\ell-1} + (2\ell + 1)d_\ell - (\ell + 1)d_{\ell+1} = \tau_1 [\ell C_{\ell-1} - (2\ell + 1)C_\ell + (\ell + 1)C_{\ell+1}]. \quad (19)$$

Из (19) следует, что коэффициенты $\tau_1 C_\ell$ и d_ℓ отличаются только на постоянную (не зависящую от ℓ) величину, которая из вида решений (7) и (10) при $\ell > \ell_{\min}$ должна быть положена равной нулю. Следовательно, мы имеем равенство для всех $\ell = 0, 1, \dots$

$$d_\ell = -\tau_1 C_\ell. \quad (20)$$

Подстановка D_ℓ из (18) с решением (19) в (3) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} & -\ell e^{-\xi_2} (1 - \beta_{\ell-1}) C_{\ell-1} + \\ & + \{(1 - \tau_2) \sinh \xi_2 + (1 - \beta_\ell) \times \\ & \times [(2\ell + 1) \cosh \xi_2 - \sinh \xi_2]\} C_\ell - \\ & - (\ell + 1) e^{\xi_2} (1 - \beta_{\ell+1}) C_{\ell+1} = \alpha_1 \sinh \xi_2 e^{-(2\ell+1)\xi_2} + \\ & + 2\alpha_2 \tau_2 \sinh \xi_2 [(2\ell + 1) \sinh \xi_2 - \cosh \xi_2] e^{-(2\ell+1)\xi_2}, \end{aligned} \quad (21)$$

где введены обозначения:

$$\beta_\ell = \tau_1 \tau_2 e^{-(2\ell+1)\xi_2}, \quad \alpha_1 = \frac{2\sqrt{2}}{\varepsilon + \varepsilon_2} \frac{q_2}{a_2}, \quad \alpha_2 = \frac{4\pi\sqrt{2}}{\varepsilon} a_2 \sigma_1.$$

В итоге, для нахождения коэффициентов разложения потенциала C_ℓ при $a_1 = \infty$ получилась система с трехдиагональной матрицей, которая может быть успешно решена методом простой прогонки.

Найдем решение уравнения (21) для больших ℓ , когда становятся пренебрежимо малыми β_ℓ и ими можно пренебречь. После несложных выкладок находим решение этого уравнения, которое справедливо при $\ell > \ell_{\min}$:

$$C_\ell = \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} e^{-(2\ell+1)\xi_2} \left\{ \frac{q_2}{a_2} + 4\pi\sigma_1 a_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_2} [(2\ell + 1) \sinh \xi_2 - \cosh \xi_2] \right\}. \quad (22)$$

Появление дополнительного члена в выражении (22) по сравнению с (7) связано с тем, что при $a_1 \gg a_2$ величина $e^{-2(\ell+1)\xi_1}$ практически не убывает (в пределе $a_1 \rightarrow \infty$, который мы здесь рассматриваем, она равна единице).

Сила взаимодействия через коэффициенты d_ℓ при $a_1 = \infty$ определяется выражением:

$$F_{z\infty} = \sum_{\ell=0}^{\infty} C_\ell [-\ell d_{\ell-1} + (2\ell + 1)d_\ell - (\ell + 1)d_{\ell+1} + \alpha_2 \sinh \xi_2]. \quad (23)$$

Используя приближенное решение (22), после суммирования (23) и подстановки вместо $\cosh \xi_2$ его значение из (16), находим:

$$\begin{aligned} F_{z\infty}^a &= \frac{4\pi\sigma_1 q_2}{\varepsilon} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon + \varepsilon_1} \frac{1}{(L + a_2)^2} \frac{q_2^2}{4\varepsilon} + \\ &+ \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon + \varepsilon_1} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_2} \frac{2\pi\sigma_1 a_2^3}{\varepsilon(L + a_2)^3} \times \\ &\times \left[q_2 - \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_2} \right) \frac{3\pi a_2^3 \sigma_1}{(L + a_2)} \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Верхняя строка в этом выражении совпадает с выражением для силы взаимодействия точечного заряда с заряженной плоской границей (см. [16], задача 144):

$$F_{pp} = -\frac{4\pi\sigma_1 q_2}{\varepsilon} + \frac{q_2^2}{4\varepsilon(L + a_2)^2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon}. \quad (25)$$

Это выражение автоматически получается при $\varepsilon_2 = \varepsilon$. А при $\varepsilon_1 = \varepsilon$ остается только первый член вне зависимости от значения ε_2 , поскольку в этом случае заряд на поверхности диэлектрика не поляризуется и однородное распределение свободного заряда создает однородное же электрическое поле. Под действием этого поля на второй частице наводится только дипольный момент, сила взаимодействия которого с однородным полем равна нулю.

Отметим, что сила взаимодействия точечного заряда с диэлектрическим заряженным шаром описывается выражением [20, 16]:

$$F_{ps} = -\frac{q_1 q_2}{\varepsilon R^2} + \frac{q_2^2}{\varepsilon R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 n + \varepsilon(n+1)} \left(\frac{a_1}{R}\right)^{2n+1}. \quad (26)$$

3. Результаты расчетов и обсуждение. Расчеты в настоящей работе проведены для следующих параметров: радиус малой частицы $a_2 = 100$ нм, радиус крупной $a_1 = 10^4 a_2$, для крупной частицы задается однородная плотность поверхностного свободного заряда $\sigma_1 = 10^{-3} e/\text{нм}^2$, заряд малой частицы $q_2 = 100e$, их диэлектрические проницаемости, если не оговорено иное, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, диэлектрическая проницаемость среды (вакуума) $\varepsilon = 1$, расстояние между поверхностями частиц менялось от 0.1 нм до 1 см.

На рисунках 2, 3 приведены значения коэффициентов C_ℓ и D_ℓ как функции номера мультипольного

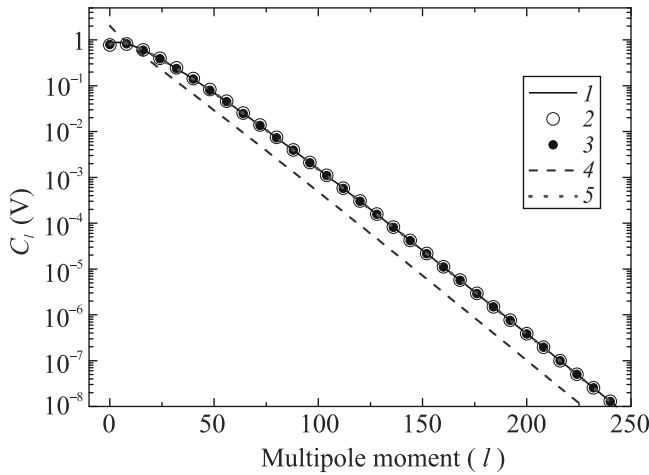


Рис. 2. (Цветной онлайн) Коэффициенты разложения потенциала C_ℓ при $L = 0.1$ нм, $a_2 = 100$ нм, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$, $\sigma_1 = 10^{-3} e$, $q_2 = 100e$: кривая 1 – решение уравнений (2) и (3) со значениями при $\ell = \ell_{\min}$ из (7) и (10); 2 – выражение (22); 3 – решение уравнения (21); 4 – решение уравнений (2) и (3) с нулевыми значениями при $\ell = \ell_{\min}$: $C_{\ell_{\min}} = D_{\ell_{\min}} = 0$; 5 – решение уравнений (2) и (3) с граничными значениями для D_ℓ при $\ell = \ell_{\min}$ из (10) и $C_{\ell_{\min}} = 0$

момента при $L = 0.1$ нм, рассчитанные в различных приближениях. Видно, что данные хорошо согласуются друг с другом и выделяется только решение с нулевыми граничными значениями $C_\ell = 0$ и $D_\ell = 0$ при $\ell = \ell_{\min}$. При этом решение с $C_\ell = 0$ и со значением D_ℓ при $\ell = \ell_{\min}$ согласно (10) практически ничем

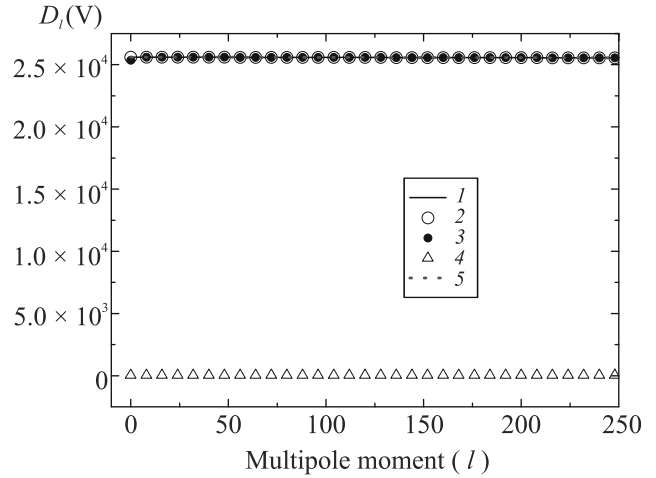


Рис. 3. (Цветной онлайн) Коэффициенты разложения потенциала D_ℓ : кривая 1 – решение уравнений (2) и (3) со значениями при $\ell = \ell_{\min}$ из (7) и (10); 2 – выражение (10); 3 – решение уравнения (21); 4 – решение уравнений (2) и (3) с нулевыми значениями при $\ell = \ell_{\min}$: $C_{\ell_{\min}} = D_{\ell_{\min}} = 0$; 5 – решение уравнений (2) и (3) с начальными значениями для D_ℓ при $\ell = \ell_{\min}$ из (10) и $C_{\ell_{\min}} = 0$

не отличается от точного решения системы (2), (3) с граничными значениями при $\ell = \ell_{\min}$ из (7), (10).

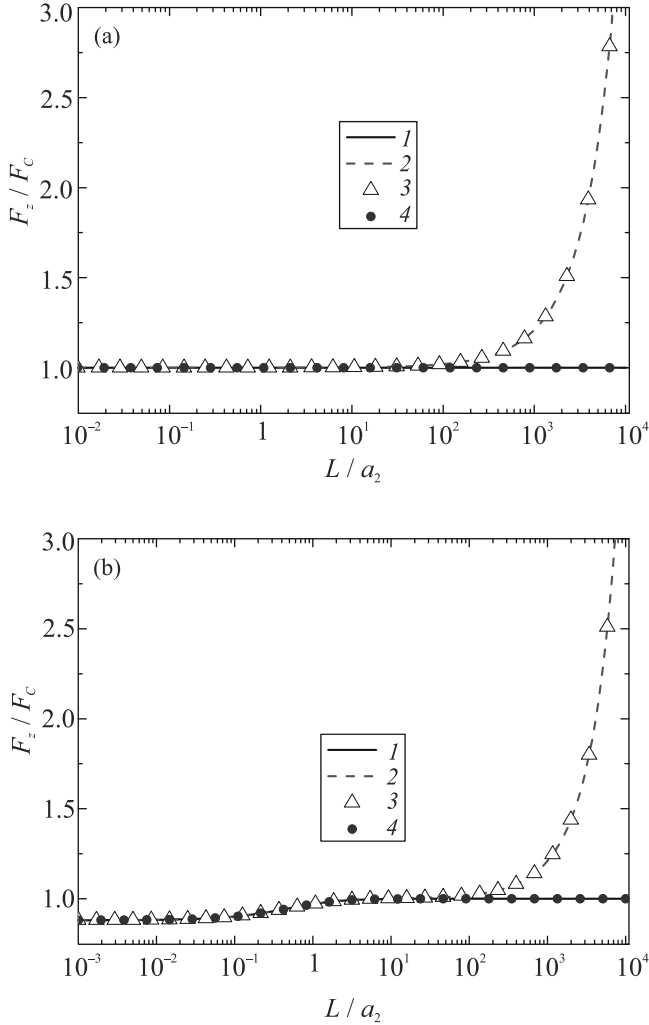
В таблице 1 приведены значения силы взаимодействия частиц при $L = 0.1$ нм, а на рис. 4 и 5 – зависимости силы от L , рассчитанные для различных параметров и в различных приближениях. Из 1-го ряда таблицы 1 видно, что конечный размер (или учет ее поляризуемости) 2-й частицы оказывает заметное влияние на силу взаимодействия (отличие значений как F_{1z} и F_{ps} друг от друга, так и $F_{z\infty}$ и F_{pp} составляет почти 8%). В то же время отличие между F_{1z} при $a_1 = 10^4 a_2$ и $F_{z\infty}$ при $a_1 = \infty$ проявляется только в третьем знаке после десятичной точки и относительное их отличие составляет величину порядка 0.03%. Такого же порядка относительное отличие имеет место для сил взаимодействия точечного заряда со сферой радиуса $a_1 = 1$ мм и точечного заряда с плоской границей диэлектриков.

При задании нулевых значений для коэффициентов разложения потенциала $C_\ell = D_\ell = 0$ при $\ell = \ell_{\min}$, как видно из табл. 1, сила взаимодействия оказывается на порядок меньше, чем при задании асимптотических значений этих коэффициентов из (7), (10). В то же время, если задавать нулевое значение при $\ell = \ell_{\min}$ только для C_ℓ , то для силы взаимодействия получается не отличающаяся в 11 десятичных знаках величина.

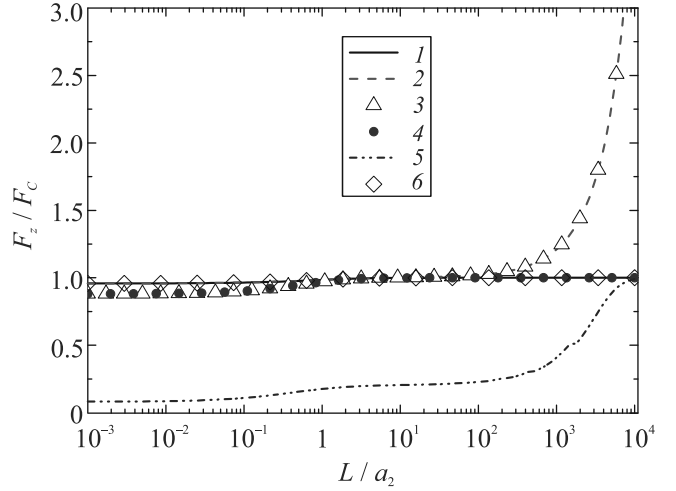
При $\varepsilon_1 = 1$ учет размера 2-й частицы при $a_1 = 10^4 a_2$ приводит к незначительному изменению силы

Таблица 1. Силы взаимодействия частиц в 10^{-10} Н при $L = 0.1$ нм, $a_2 = 100$ нм, вычисленные с $\ell_{\min} = 1081$

	$a_1 = 1$ мм		$a_1 = \infty$	
	F_{1z} из (5)	F_{ps} из (26)	$F_{z\infty}$ из (23)	F_{pp} из (25)
$\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = 4$	2.77719582129	2.55322165285	2.77812264405	2.55378813877
$C_\ell = D_\ell = 0$ при $\ell = \ell_{\min}$	0.23691354841	—	—	—
$C_\ell = 0$ при $\ell = \ell_{\min}$	2.77719582129	—	—	—
$\varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = 4$	2.89821402039	2.89818502941	2.89915862150	2.89915862150
$\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = 1$	2.55322151314	2.55322165285	2.55378813877	2.55378813877
$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$	2.89857815821	2.89857829708	2.89915862150	2.89915862150

**Рис. 4.** (Цветной онлайн) Зависимость силы взаимодействия частиц, приведенной к кулоновской, от приведенного расстояния между их поверхностями при $a_2 = 100$ нм: (а) – $\varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = 4$; (б) – $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = 1$. Кривая 1 – из (5) при $a_1 = 10^4 a_2$; 2 – из (23) при $a_1 = \infty$; 3 – сила взаимодействия точечного заряда с плоской заряженной границей диэлектриков (25); 4 – сила взаимодействия точечного заряда с шаром (26)

взаимодействия (в 4-м знаке после десятичной точки), причем сила оказывается больше при $a_2 = 0$.

**Рис. 5.** (Цветной онлайн) Зависимость силы взаимодействия частиц, приведенной к кулоновской, от приведенного расстояния между их поверхностями при $a_2 = 100$ нм и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$. Кривая 1 – из (5) при $a_1 = 10^4 a_2$; 2 – из (23) при $a_1 = \infty$; 3 – сила взаимодействия точечного заряда с плоской заряженной границей диэлектриков из (25); 4 – сила взаимодействия точечного заряда с шаром (26); 5 – из (5) при $a_1 = 10^4 a_2$ и $C_{\ell_{\min}} = D_{\ell_{\min}} = 0$; 6 – из (5) при $a_1 = 10^4 a_2$ и $C_{\ell_{\min}} = 0, D_{\ell_{\min}}$ из (10)

В то же время при $a_1 = \infty$ значения силы совпадают в обоих случаях: как при конечном a_2 , так и при точечном заряде $a_2 = 0$, причина чего отмечалась выше.

В случае $\varepsilon_2 = 1$ должны совпадать значения силы как при $a_1 = 10^4 a_2$, рассчитанные из (26) и (5), так и при $a_1 = \infty$, рассчитанные из (25) и (23). Из таблицы 1 видно, что значения силы совпадают с высокой точностью при $a_1 = \infty$, а при $a_1 = 10^4 a_2$ отличие появляется в 7-м знаке после десятичной точки, что позволяет судить о точности решения блочно-диагональной системы (2), (3) методом матричной прогонки и точности вычисления силы взаимодействия. Отметим, что при сравнимых радиусах частиц, как было показано в работе [11], этот метод оказывался значительно точнее.

На рисунке 6 проводится сравнение решения системы (2), (3) методом матричной прогонки при раз-

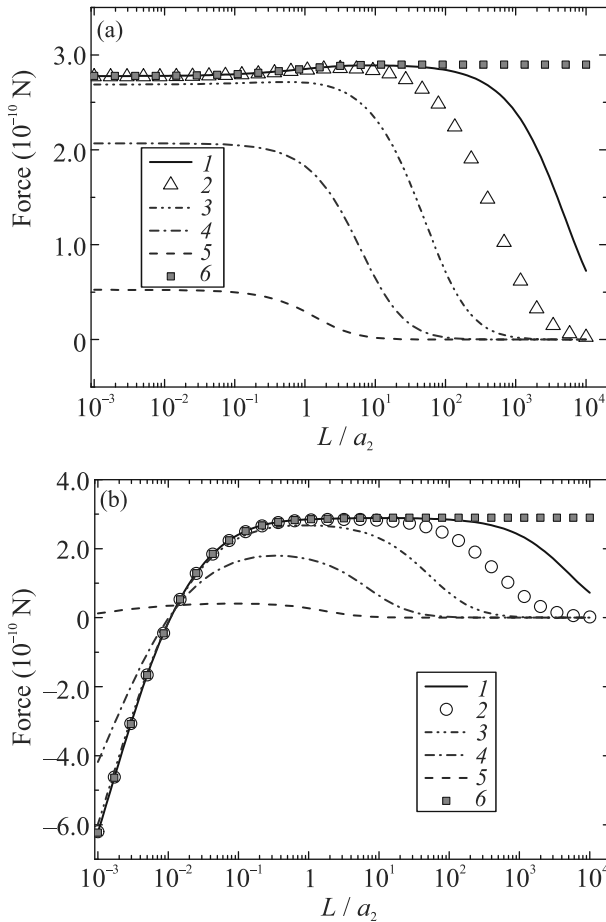


Рис. 6. (Цветной онлайн) Сила взаимодействия как функция от приведенного расстояния между поверхностями частиц L/a_2 при $a_2 = 100$ нм и следующих параметрах: (а) – $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$; (б) – $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 80$; кривая 1 – $a_1 = 10^4 a_2$; 2 – $a_1 = 10^3 a_2$; 3 – $a_1 = 10^2 a_2$; 4 – $a_1 = 10 a_2$; 5 – $a_1 = a_2$; 6 – $a_1 = \infty$ из (23)

личных радиусах большей частицы и уравнения (21) методом простой прогонки при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 80$. Видно, что отличие этих решений на малых расстояниях становится заметным при $a_1 = 100a_2$ и отклонения растут по мере уменьшения радиуса большей частицы. На больших расстояниях сила взаимодействия частицы с плоской границей медленнее убывает и, как видно из рис. 6, выходит на решение (25) на расстояниях $L \sim a_2$. Следовательно, можно сделать вывод, что для получения хорошей точности для силы взаимодействия заряженного шара с плоской заряженной границей задачу о взаимодействии двух шаров необходимо решать при $a_1 \gtrsim 10^3 a_2$ и расстоянии $L \lesssim a_2$. Отметим, что при

$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 80$ переход от отталкивания на больших расстояниях к притяжению на малых для рассмотренных здесь зарядов не наблюдается только при $a_1 = a_2$, а при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4$ этот переход вообще не имеет места.

4. Заключение. В настоящей работе впервые найден ряд аналитических решений для коэффициентов разложения потенциала в бисферической системе координат для больших номеров мультипольного момента. Выполнен переход к бесконечному радиусу одного из шаров и впервые найдено аналитическое решение данной задачи. Показано, что найденные аналитические решения позволяют с высокой точностью рассчитать силу взаимодействия заряженной диэлектрической частицы сферической формы с частицей, значительно большего радиуса или с плоской границей диэлектриков при расстояниях между их поверхностями в области 0.1–1 нм, в которой силы электростатического и ван-дерваальсовского взаимодействия сравнимы друг с другом.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение #075-15-2020-785).

1. T. B. Jones, *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press, Cambridge (2005).
2. A. Castellanos, *Adv. Phys.* **54**(4), 263 (2005).
3. X. Meng, J. Zhu, and J. Zhang, *J. Phys. D* **42**, 065201 (2009).
4. B. Gady, D. Schleef, R. Reifengerger, D. Rimai, and L. P. DeMejo, *Phys. Rev. B* **53**, 8065 (1996).
5. B. Gady, R. Reifengerger, D. S. Rimai, and L. P. DeMejo, *Langmuir* **13**, 2533 (1997).
6. Y. Liu, C. Song, G. Lv, N. Chen, H. Zhou, and X. Jing, *Applied Surface Science* **433**, 450 (2018).
7. M. C. Stevenson, S. P. Beaudoin, and D. S. Corti, *J. Phys. Chem. C* **124** 3014 (2020).
8. M. C. Stevenson, S. P. Beaudoin, and D. S. Corti, *J. Phys. Chem. C* **125** 20003 (2021).
9. H. Zhou, M. Götzinger, and W. Peukert, *Powder Technology* **135–136**, 82 (2003).
10. Y. Gao, E. Tian, and J. Mo, *ACS EST Engg.* **1**(10), 1449 (2021).
11. В. Р. Муниров, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **144**, 931 (2013).
12. A. Khachatourian, H.-K. Chan, A. J. Stace, and E. Bichoutskaia, *J. Chem. Phys.* **140**, 074107 (2014).
13. A. T. Pérez and R. Fernández-Mateo, *Journal of Electrostatics* **112** 103601, (2021).
14. E. Bichoutskaia, A. L. Boatwright, A. Khachatourian, and A. J. Stace, *J. Chem. Phys.* **133**, 024105 (2010).

15. Y. Nakajima and T. Sato, *Journal of Electrostatics* **45**, 213 (1999).
16. В. В. Батыгин, И. Н. Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике*, Наука, М. (1970).
17. P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw Hill, N.Y. (1953).
18. А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **136**, 601 (2009).
19. A. V. Filippov, *Contributions to Plasma Physics* **49**, 433 (2009).
20. В. Смайт, *Электростатика и электродинамика*, Иностранная литература, М. (1954).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 115

Выпуск 4

25 февраля 2022

*Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН*

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции 119334 Москва, ул. Косыгина 2

тел./факс (499)-137-75-89

e-mail letters@kapitza.ras.ru

Web-страница <http://www.jetpletters.ac.ru>

Интернет-версия английского издания
<http://www.springerlink.com/content/1090-6487>

Оптические солитоны с наклонными волновыми фронтами

С. В. Сазонов¹⁾

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993 Москва, Россия

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 января 2022 г.

После переработки 10 января 2022 г.

Принята к публикации 11 января 2022 г.

Исследовано распространение нерезонансных солитонов с наклонными по отношению друг к другу фазовыми и групповыми волновыми фронтами. Показано, что наклон фронтов приводит к переопределению параметра дисперсии групповой скорости, внося в него дополнительный аномальный вклад. Следствием этого является возможность формирования светлых временных и пространственно-временных солитонов при нормальной дисперсии групповой скорости и фокусирующей нелинейности, включая случаи отсутствия данной дисперсии. Пространственно-временной солитон представляет собой структуру, вытянутую вдоль групповых фронтов, нормально к плоскости поляризации, и локализованную во всех направлениях, перпендикулярных к направлению вытянутости солитона.

DOI: 10.31857/S1234567822040012

Введение. Оптические солитоны бывают пространственными и временными. Пространственные солитоны представляют собой непрерывные пучки световой энергии, бесконечно вытянутые в направлении распространения и ограниченные в поперечных направлениях. Они формируются в результате взаимной компенсации нелинейной поперечной самофокусировки и дифракционной расходимости. Временные солитоны – это короткие импульсы, локализованные в направлении распространения и бесконечно вытянутые в поперечных направлениях. Данные солитоны являются результатом взаимной компенсации нелинейного самосжатия и дисперсионного расплывания. Важно, что при фокусирующей нелинейности временной солитон формируется, если дисперсия групповой скорости (ДГС) является аномальной. Если же нелинейность носит дефокусирующий характер, ДГС должна быть нормальной. Таким образом, в формировании пространственных солитонов принимают участие фокусирующая нелинейность и дифракция, а в формировании временных солитонов – нелинейность и дисперсия.

Пространственно-временной солитон (или световая пуля) представляет собой распространяющийся в пространстве устойчивый локализованный во всех направлениях сгусток энергии. Рассматривая световую пулю как симбиоз пространственного и временного солитона, приходим к выводу, что для ее форми-

рования в однородной среде необходимо присутствие фокусирующей нелинейности, аномальной ДГС и дифракции.

В настоящее время в лабораторных условиях для различных целей используются лазерные импульсы с наклонными волновыми фронтами [1–8]. Фазовые и групповые волновые фронты в таких импульсах неколлинеарны по отношению друг к другу, образуя между собой угол θ . Понятно, что такой же угол образуется между направлениями фазовой v_{ph} и групповой v_g скоростей импульса.

Влияние дифракции сводится к искривлению фазовых волновых фронтов. Это, в свою очередь, приводит к поперечному уширению импульса. Из-за наклона фазовых волновых фронтов проекция дифракционного уширения на направление групповой скорости сигнала приводит к его расплыванию в направлении распространения. Такое расплывание аналогично влиянию дисперсии. Таким образом, изменяя угол между фазовыми и групповыми волновыми фронтами, за счет дифракции можно управлять эффективной дисперсией, включая ее знак. Способна ли в таком случае дифракция заменить дисперсию и выступить, таким образом, одним из механизмов формирования временных и пространственно-временных солитонов? Ответу на этот вопрос посвящена данная работа.

2. Уравнение для огибающей нерезонансного импульса. Пусть фазовые волновые фронты импульса с несущей частотой ω , подаваемого на

¹⁾e-mail: sazonov.sergey@gmail.com

изотропную нерезонансную среду, распространяются вдоль оси z' . При этом групповая скорость направлена вдоль оси z , лежащей в плоскости (z', x') декартовой системы координат и образующей угол θ с осью z' (рис. 1). Плоскость поляризации импульса будем

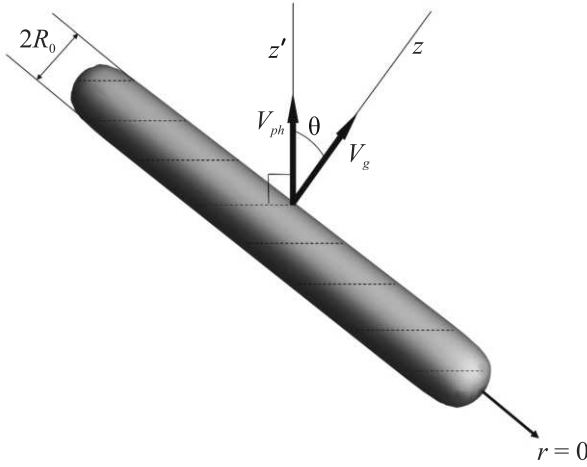


Рис. 1. Схематическое изображение пространственно-временного солитона с наклонными по отношению друг к другу под углом θ фазовыми (пунктирные линии) и групповыми волновыми фронтами

считать параллельной оси y . В соответствии со сказанным представим электрическое поле E импульса в виде

$$E = \psi e^{i(\omega t - k z')} + \psi^* e^{-i(\omega t - k z)}, \quad (1)$$

где $\psi(z, x, y, t)$ – медленно меняющаяся огибающая (ММО) поля импульса, k – волновое число.

Из-за быстрых осцилляций в (1) мнимых экспонент относительно координаты z' выделим в волновом уравнении вторую производную по данной координате:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z'^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \Delta'_\perp E. \quad (2)$$

Здесь c – скорость света в вакууме, $\Delta'_\perp = \partial^2/\partial x'^2 + \partial^2/\partial y'^2$ – поперечный по отношению к оси z' лапласиан, P – поляризационный отклик среды, индуцированный электрическим полем импульса.

Далее стандартным образом представим поляризационный отклик P в виде суммы его линейной и нелинейной частей, учтем по теории возмущений временную дисперсию его линейной части и пренебрежем дисперсией нелинейной части. В результате после подстановки (1) в (2), пренебрегая производ-

ными от ψ выше второй степени, будем иметь (см., например, [9])

$$i \left(\frac{\partial \psi}{\partial z'} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = \frac{c}{2n\omega} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z'^2} - \frac{1}{v_g^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right) - \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + F(|\psi|^2) \psi + \frac{c}{2n\omega} \Delta'_\perp \psi. \quad (3)$$

Здесь n – показатель преломления, соответствующий частоте ω , $\beta = \partial(1/v_g)/\partial\omega$ – коэффициент ДГС второго порядка, $F(|\psi|^2)$ – функция, описывающая оптическую нелинейность.

Перейдем к системе координат z, x , повернутой относительно системы z', x' на угол θ , используя формулы преобразования $z = z' \cos \theta + x' \sin \theta$, $x = -z' \sin \theta + x' \cos \theta$. Тогда (3) примет вид

$$i \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) = i \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{c}{2n\omega} \times \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{v_g^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \Delta_\perp \psi \right) - \frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + F(|\psi|^2) \psi, \quad (4)$$

где $\Delta_\perp = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ – лапласиан, поперечный по отношению к оси z .

Правая часть уравнения (4) содержит относительно малые слагаемые в виде производных по поперечным к направлению групповой скорости координатам, а также слагаемые, малые по параметру $(\omega \tau_p)^{-1}$, где τ_p – временная длительность импульса. В этих условиях применимо приближение однонаправленного распространения вдоль оси z [10], что соответствует, в частности, учету поперечной динамики импульса в параксиальном приближении. Как видно из левой части (4), скорость такого распространения равна $v_g \cos \theta$. Поэтому в правой части (4) можно положить приближенно $\frac{\partial \psi}{\partial z} \approx -\frac{1}{v_g \cos \theta} \frac{\partial \psi}{\partial t}$. В результате придем к уравнению

$$i \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial z} - \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -\frac{\beta_{\text{ef}}}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} + F(|\psi|^2) \psi + \frac{c}{2n\omega} \Delta_\perp \psi, \quad (5)$$

где $\tau = t - z/v$,

$$v = v_g \cos \theta, \quad (6)$$

$$\beta_{\text{ef}} = \beta - \frac{c}{n\omega v_g^2} \tan^2 \theta. \quad (7)$$

Второе, слагаемое в (7), возникшее из-за дифракции, вносит вклад в ДГС второго порядка. Так как данный вклад отрицателен, дифракция импульса с наклонными волновыми фронтами способствует формированию аномальной ДГС. Ниже второе слагаемое в (7) будем называть дифракционной ДГС.

Похожая ситуация отмечалась ранее в [1, 11] при рассмотрении оптического метода генерации терагерцового излучения.

3. Временной солитон. Рассмотрим (5) при керровской нелинейности, когда $F(|\psi|^2) = \alpha|\psi|^2$, где $\alpha = 6\pi\omega\chi^{(3)}/cn$, $\chi^{(3)}$ – нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка. В этом случае (5) принимает вид

$$i \left(\cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial z} - \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -\frac{\beta_{\text{ef}}}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2} + \alpha |\psi|^2 \psi + \frac{c}{2n\omega} \Delta_{\perp} \psi. \quad (8)$$

Положив здесь $\partial \psi / \partial x = \Delta_{\perp} \psi = 0$, получим решение уравнения (8) в виде одномерного (временного) солитона

$$\psi = \psi_m e^{i \frac{\beta_{\text{ef}} z}{2\tau_p^2 \cos \theta}} \text{sech} \left(\frac{t - z/v}{\tau_p} \right), \quad (9)$$

где амплитуда

$$\psi_m = \frac{1}{\tau_p} \sqrt{-\frac{\beta_{\text{ef}}}{\alpha}}, \quad (10)$$

а скорость распространения определяется выражением (6).

Отсюда видно, что светлый временной солитон (9) существует, если $\beta_{\text{ef}}/\alpha < 0$. В большинстве твердых диэлектриков керровская нелинейность имеет фокусирующий характер ($\alpha \sim \chi^{(3)} > 0$). Следовательно, должно быть $\beta_{\text{ef}} < 0$. Пусть, в частности, несущая частота такова, что $\beta = 0$. Например, для плавленого кварца данное равенство выполняется при $\omega \approx 1.0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ [12]. Тогда, воспользовавшись (7), (10) и выражением для α , запишем

$$\psi_m = \frac{c \tan \theta}{v_g \omega \tau_p \sqrt{6\pi\chi^{(3)}}}. \quad (11)$$

Для пиковой интенсивности $I = c\psi_m^2/2\pi$ солитона имеем

$$I = \frac{1}{nn_2} \left(\frac{c \tan \theta}{nv_g \omega \tau_p} \right)^2. \quad (12)$$

Здесь n_2 – нелинейный показатель преломления, определяющий аддитивную добавку $n_2 I$ к линейному показателю n и связанный с $\chi^{(3)}$ соотношением $cn^2 n_2 = 12\pi^2 \chi^{(3)}$ [13].

Взяв для плавленого кварца $nn_2 \approx 5 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$ [13], при длительности $\tau_p \sim 10^{-12} \text{ с}$ и угле наклона $\theta = 45^\circ$ найдем $I \sim 10^9 - 10^{10} \text{ Вт/см}^2$.

Таким образом, дифракционная ДГС в условиях реального эксперимента вполне способна содействовать формированию временного солитона с наклонными волновыми фронтами.

4. Пространственно-временной солитон.

Так как дифракционная ДГС является аномальной, то она должна способствовать формированию пространственно-временного солитона [14–20]. Для соответствующего исследования, следуя стандартному подходу [14, 18], представим огибающую ψ в виде

$$\psi = \sqrt{\rho} e^{iqx - n\omega\varphi/c}, \quad (13)$$

где ρ и φ – неизвестные функции переменных z , y и

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{n\omega|\beta_{\text{ef}}|}} \tau. \quad (14)$$

При этом эффективная ДГС считается аномальной ($\beta_{\text{ef}} < 0$).

Очевидно, что величина ρ пропорциональна локальной интенсивности импульса.

Подставляя (13) в (5) с учетом (14), после отделения действительной и мнимой частей приходим к системе уравнений

$$\frac{\partial \rho}{\partial \zeta} + \nabla_2(\rho \nabla_2 \varphi) = 0, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + \frac{(\nabla_2 \varphi)^2}{2} - \frac{c}{n\omega} F(\rho) + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{n\omega} \right)^2 \left(q^2 + \frac{2n\omega}{c} q \sin \theta \right) = \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{n\omega} \right)^2 \frac{\Delta_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $\zeta = z/\cos \theta$, ∇_2 – дифференциальный оператор “набла” в плоскости переменных y и ξ , Δ_2 – лапласиан в плоскости этих же переменных.

Пусть функция оптической нелинейности имеет вид

$$F(|\psi|^2) = \alpha|\psi|^2 - \sigma|\psi|^4 = \alpha\rho - \sigma\rho^2. \quad (17)$$

Здесь $\sigma = -20\pi\omega\chi^{(5)}/cn$, $\chi^{(5)}$ – нелинейная оптическая восприимчивость пятого порядка, а коэффициент α был определен выше и связан с керровской нелинейностью.

Если $\chi^{(5)} < 0$, что встречается довольно часто [14], то оптическая нелинейность имеет характер насыщения. В этом случае $\sigma > 0$.

Рассматривая аксиально-симметричное решение системы (15), (16) с учетом (17), используем цилиндрические координаты $r = \sqrt{y^2 + \xi^2}$ и ζ . Полагая при этом

$$\varphi = \frac{c}{n\omega} gz = \frac{c}{n\omega} g \cos \theta \zeta, \quad (18)$$

где g – положительная постоянная, будем иметь $\nabla_2 \varphi = 0$. Тогда из (15) следует, что $\partial \rho / \partial \zeta = 0$. Таким образом, переменная ρ зависит только от y и ξ .

Уравнение (16) в рассматриваемом случае принимает вид

$$\Delta_2 Q = \frac{1}{R_0^2} Q - \frac{2n\omega}{c} (\alpha Q^2 - \sigma Q^4), \quad (19)$$

где $Q = \sqrt{\rho}$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_0^2} &= q^2 + \frac{2n\omega}{c} (g \cos \theta + q \sin \theta) \approx \\ &\approx \frac{2n\omega}{c} (g \cos \theta + q \sin \theta). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь мы пренебрегли q^2 , так как по смыслу параксиального приближения и приближения ММО справедливы неравенства $q, g \ll n\omega/c$ (см. (13) и (20)).

Уравнение (19) при $R_0^2 > 0$ имеет локализованные, исчезающие на бесконечности ($r \rightarrow \infty$), решения [14]. При этом R_0 имеет смысл характерного размера области локализации в плоскости (y, ξ) . Вдоль поперечной оси x локализация световой энергии не происходит из-за наклона волновых фронтов (см. второе слагаемое в скобках уравнения (5)). Таким образом, пространственно-временной солитон уравнения (5) с наклонными волновыми фронтами имеет форму “сигары”, вытянутой вдоль направления, ортогонального к скорости и к плоскости поляризации солитона (рис. 1).

Перейдем к рассмотрению вопроса об устойчивости данного солитона. Для этого используем аксиально-симметричное автомодельное решение уравнения (15) [21–23]

$$\rho = \rho_0 \frac{R_0^2}{R^2} G\left(\frac{r}{R}\right), \quad \varphi = f(\zeta) + \frac{r^2}{2R} \frac{dR}{d\zeta}. \quad (21)$$

Здесь ρ_0 – величина, пропорциональная интенсивности световой энергии на центральной оси ($r = 0$) пространственно-временного солитона (рис. 1) при равновесном значении R_0 его радиуса, R – радиус данного солитона, зависящий от координаты ζ , $f(\zeta)$ и $G(r/R)$ – произвольные гладкие функции своих аргументов.

Так как решение локализовано в плоскости (y, ξ) , аппроксимируем функцию гауссовой экспонентой [14]:

$$G = e^{-r^2/R^2}. \quad (22)$$

Тогда в правой части (16) имеем

$$\frac{\Delta_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} = \frac{\Delta_2 \sqrt{G}}{\sqrt{G}} = -\frac{2}{R^2} + \frac{r^2}{R^4}.$$

При подстановке (21) и (22) при учете (17) в левую часть (16) используем приосевое приближение [21], согласно которому в выражении для G существенны только первые два члена разложения в

ряд Тейлора по параметру r^2/R^2 : $G \approx 1 - r^2/R^2$, $G^2 \approx 1 - 2r^2/R^2$. Приравнявая затем коэффициенты при r^0 и r^2 в левой и правой частях (16), получим

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\zeta} &= -\frac{c}{n\omega} \left(\frac{c}{n\omega} - \alpha \rho_0 R_0^2 \right) \frac{1}{R^2} + \frac{c}{n\omega} \sigma \rho_0^2 \frac{R_0^4}{R^4} - \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{c}{n\omega} \right)^2 \left(q^2 + \frac{2n\omega}{c} q \sin \theta \right), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{d^2 R}{d\zeta^2} = -\frac{\partial U}{\partial R}, \quad (24)$$

$$U = \frac{c}{2n\omega} \left(\frac{c}{n\omega} - 2\alpha \rho_0 R_0^2 \right) \frac{1}{R^2} + \frac{c}{n\omega} \sigma \rho_0^2 \frac{R_0^4}{R^4}. \quad (25)$$

Уравнение (24) формально схоже с уравнением движения ньютоновской частицы единичной массы во внешнем силовом поле с потенциальной энергией (25).

Устойчивому пространственно-временному солитону должен соответствовать локальный минимум в зависимости $U(R)$. Как видно из (25), при наличии только фокусирующей керровской нелинейности ($\sigma = 0$) такого минимума нет. Следовательно, в этом случае, как и в отсутствие наклона волновых фронтов [14], формирование пространственно-временного солитона невозможно. Если $\sigma = 0$, то при $2\alpha \rho_0 R_0^2 > c/n\omega$ возникает самофокусировка импульса, в противоположном случае – дефокусировка. Используя выражение для α и связь между $\chi^{(3)}$ и n_2 , перепишем данное неравенство в виде условия на интенсивность импульса

$$IR_0^2 > \frac{c^2}{2n^3 \omega^2 n_2}. \quad (26)$$

Заметим, что левая часть (26) отнюдь не пропорциональна мощности солитона, как это имеет место в случае световых импульсов без наклона волновых фронтов. Дело в том, что R_0 – это радиус сечений импульса не поперек, а вдоль распространения импульса (рис. 1). Данный радиус можно оценить, используя (14) и (7) при $\beta = 0$. Тогда имеем $R_0 \sim v_g \tau_p \cot \theta$. Взяв $\theta = 45^\circ$ и $\tau_p \sim 10^{-12}$ с, найдем $R_0 \sim 10^{-2}$ см. Используя, кроме того, приведенные выше оценки параметров для плавленого кварца, из (26) будем иметь для интенсивности $I > 10^{10}$ Вт/см².

Из (25) легко видеть, что функция $U(R)$ имеет локальный минимум при $\sigma > 0$, т.е. при насыщающей нелинейности. Используя это, мы можем выразить параметр σ через α и интенсивность насыщения I_s . Действительно, при насыщающей нелинейности

$$\begin{aligned} F(|\psi|^2) &= \frac{\alpha |\psi|^2}{1 + I/I_s} \approx \alpha |\psi|^2 \left(1 - \frac{I}{I_s} \right) = \\ &= \alpha |\psi|^2 \left(1 - \frac{c |\psi|^2}{2\pi n I_s} \right) = \alpha |\psi|^2 - \sigma |\psi|^4. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\sigma = \frac{c\alpha}{2\pi n I_s}. \quad (27)$$

Используя условие минимума $(\partial U/\partial R)_{R=R_0} = 0$, придем из (25) к квадратному уравнению $\rho_0^2 - \frac{\alpha}{2\sigma}\rho_0 + \frac{c}{4n\omega\sigma R_0^2} = 0$. Отсюда и из (27) видно, что данное уравнение имеет вещественные корни при условии $R_0^2 > \frac{2c^2}{\pi n^2 \omega \alpha I_s}$. После использования выражения для α перепишем это условие в виде

$$R_0 > R_{\min} = \frac{2c}{n\omega\sqrt{\pi n_2 I_s}}. \quad (28)$$

Взяв $I_s \sim 10^{12}$ Вт/см² [14] и другие приведенные выше параметры для плавленого кварца, будем иметь $R_{\min} \sim 10^{-3}$ см.

Условия (26) и (28) играют ключевую роль в возможности формирования пространственно-временных солитонов с наклонными волновыми фронтами в виде “сигар”, вытянутых поперек их распространения.

При $R_0 = R_{\min}$ из (26) имеем $I > I_s/8$. Если $R_0 > R_{\min}$, условие на интенсивность (26) является менее жестким. Таким образом, приведенные выше условия вполне удовлетворительно согласуются с использованными приближениями.

Заключение. Проведенное в настоящей работе исследование показывает, что наклон волновых фронтов оптического импульса может существенным образом влиять на характер формирования и распространения как временных, так и пространственно-временных солитонов. Дифракционное уширение импульса вдоль фазовых волновых фронтов в проекции на направление групповой скорости выглядит подобно его дисперсионному расплыванию. Формально это приводит к переопределению коэффициента ДГС второго порядка в виде соотношения (7). Таким образом, появляется возможность управления дисперсией групповой скорости изменением угла наклона волновых фронтов. Важно, что аддитивная добавка, вызванная дифракционной ДГС, является отрицательной. Как результат, эффективная ДГС может стать аномальной. Это, в свою очередь, способствует формированию солитонов в средах с фокусирующей керровской нелинейностью при $\beta > 0$, когда временные и пространственно-временные солитоны с волновыми фронтами без наклона образоваться не могут. Такая ситуация имеет место, например, при распространении лазерных импульсов видимого частотного диапазона в плавленом кварце. Подобрав в этих случаях угол наклона так, чтобы выполнялось условие $\beta_{\text{ef}} < 0$, можно создать благоприятные условия для солитонных режимов распространения. В качестве

частного случая можно рассматривать возможность солитонного режима при $\beta = 0$. Здесь мы говорим о бездисперсионных солитонах с наклонными волновыми фронтами.

Наклон волновых фронтов приводит к тому, что пространственно-временные солитоны представляют собой структуры, по форме напоминающие “сигары”, сильно вытянутые вдоль групповых фронтов, перпендикулярно к плоскости поляризации. В то же время они локализованы во всех направлениях, перпендикулярных к направлению вытянутости солитона.

Здесь не исследована устойчивость пространственно-временных солитонов по отношению к азимутальным возмущениям [24], а также по отношению к возмущениям изгибного типа, соответствующим искривлениям групповых волновых фронтов [25–28]. Эти важные вопросы мы планируем рассмотреть отдельно.

В настоящей работе рассмотрена возможность формирования нерезонансных квазимонохроматических солитонов с наклонными волновыми фронтами. В дальнейшем также представляет интерес аналогичное исследование резонансных солитонов в режиме самоиндуцированной прозрачности. Особенно это касается исследования возможности формирования резонансных световых пульс с наклонными волновыми фронтами.

С укорочением временной длительности оптических солитонов возникает необходимость учета ДГС высших порядков. Следует ожидать, что наклон волновых фронтов должен играть существенную роль и в этих случаях вплоть до световых импульсов длительностью в несколько периодов колебаний.

1. J. Hebling, G. Almasi, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express **10**, 1161 (2002).
2. А. Г. Степанов, А. А. Мельников, В. О. Компанец, С. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **85**, 279 (2007) [A. G. Stepanov, A. A. Mel'nikov, V. O. Kompanets, and S. V. Chekalin, JETP Lett. **85**, 227 (2007)].
3. G. Kh. Kitaeva, Laser Phys. Lett. **5**, 559 (2008).
4. M. I. Bakunov, S. B. Bodrov, and V. V. Tsarev, J. Appl. Phys. **104**, 073105 (2008).
5. J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Barta, and K. A. Nelson, JOSA B **25**, 6 (2008).
6. S. W. Huang, E. Granados, W. R. Huang, K. H. Hong, L. E. Zapata, and F. X. Kaertner, Opt. Lett. **38**, 796 (2013).
7. M. A. Porras, Phys. Rev. A **104**, L061502 (2021).
8. А. Н. Бугай, ЭЧАЯ **50**, 185 (2019) [A. N. Bugay, Physics of Particles and Nuclei **50**, 210 (2019)].

9. С. А. Ахманов, В. А. Выслоух, А. С. Чиркин, *Оптика фемтосекундных лазерных импульсов*, Наука, М. (1988), 312 с. [S. A. Akhmanov, V. A. Vysloukh, and A. S. Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses*, Nauka, Moscow (1988) [in Russian]].
10. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, А. С. Чиркин, ЖЭТФ **55**, 1430 (1968) [S. A. Akhmanov, A. P. Sukhorukov, and A. S. Chirkin, Sov. Phys. JETP **28**, 748 (1969)].
11. А. Н. Бугай, С. В. Сазонов, А. Ю. Шашков, Квантовая электроника **42**, 1027 (2012) [A. N. Bugay, S. V. Sazonov, and A. Yu. Shashkov, Quantum Electron. **42**, 1027 (2012)].
12. С. А. Козлов, С. В. Сазонов, ЖЭТФ **111**, 404 (1997) [S. A. Kozlov and S. V. Sazonov, JETP **84**, 221 (1997)].
13. Д. В. Сизмин, *Нелинейная оптика*, Саровский физико-технический институт-филиал НИЯУ МИФИ, Саров (2015).
14. Ю. С. Кившарь, Г. П. Агравал, *Оптические солитоны: от волоконных световодов к фотонным кристаллам*, Физматлит, М. (2005) [Yu. S. Kivshar and G. P. Agrawal, *Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals*, Academic Press, N.Y. (2003)].
15. Ya. V. Kartashov, G. E. Astrakharchik, B. A. Malomed, and L. Torner, Nat. Rev. Phys. **1**, 185 (2019).
16. Е. Д. Залозная, А. Е. Дормидонов, В. О. Компанец, С. В. Чекалин, В. П. Кандидов, Письма в ЖЭТФ **113**, 787 (2021).
17. А. Е. Дормидонов, Е. Д. Залозная, В. П. Кандидов, В. О. Компанец, С. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **115**, 15 (2022).
18. Y. Silberberg, Opt. Lett. **15**, 1282 (1990).
19. S. V. Sazonov, M. S. Mamaikin, M. V. Komissarova, and I. G. Zakharova, Phys. Rev. E **96**, 022208 (2017).
20. С. В. Сазонов, М. В. Комиссарова, Письма в ЖЭТФ **111**, 355 (2020) [S. V. Sazonov and M. V. Komissarova, JETP Lett. **111**, 320 (2020)].
21. С. А. Ахманов, А. П. Сухоруков, Р. В. Хохлов, УФН **93**, 19 (1967) [S. A. Akhmanov, A. P. Sukhorukov, and R. V. Khokhlov, Sov. Phys.-Uspekhi **10**, 609 (1968)].
22. С. В. Сазонов, ЖЭТФ **130**, 145 (2006) [S. V. Sazonov, JETP **103**, 126 (2006)].
23. S. V. Sazonov, Laser Phys. Lett. **17**, 095401 (2020).
24. D. V. Petrov, L. Torner, J. Martorell, R. Vilaseca, J. P. Torres, and C. Cojocar, Opt. Lett. **23**, 1444 (1998).
25. B. A. Malomed, D. Mihalache, F. Wise, and L. Torner, J. Opt. B: Quantum Semiclassical Opt. **7**, R53 (2005).
26. В. Е. Захаров, А. М. Рубенчик, ЖЭТФ **65**, 99 (1973) [V. E. Zakharov and A. M. Rubenchik, Sov. Phys. JETP **38**, 494 (1974)].
27. D. E. Pelinovsky, Math. Comput. Simul. **55**, 585 (2001).
28. С. В. Сазонов, Письма в ЖЭТФ **112**, 305 (2020) [S. V. Sazonov, JETP Lett. **112**, 283 (2020)].

Гибридные резонансные металлодиэлектрические наноструктуры для локального окрашивания

Э. И. Агеев⁺¹⁾, В. А. Иудин⁺, Я. Сун⁺²⁾, Е. А. Петрова⁺, П. Н. Кустов⁺, В. В. Ярошенко⁺, Ю. В. Михайлова⁺,
А. С. Гудовских*, И. С. Мухин⁺⁺, Д. А. Зуев⁺

⁺ Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж. И. Алферова РАН,
194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 2021 г.

После переработки 12 января 2022 г.

Принята к публикации 12 января 2022 г.

В настоящей работе экспериментально и теоретически продемонстрировано лазерно-индуцированное изменение локального цвета за счет изменения формы золото-кремниевых асимметричных наноструктур. Изменение характеристик рассеяния, происходящее вследствие изменения формы, показывает потенциал гибридных металл-диэлектрических наноструктур для приложений цветной печати. За счет изменения формы можно настроить положение резонанса наноструктуры в диапазоне длин волн от 500 до 800 нм, что приводит к разным цветам освещенных наноструктур. Более того, моделирование диаграмм рассеяния гибридных наночастиц до и после изменения формы под воздействием излучения фемтосекундного лазера показывает, что изменение цвета одновременно сопровождается существенной перестройкой диаграммы рассеяния для обоих спектральных пиков.

DOI: 10.31857/S1234567822040024

Возникновение структурных цветов, большое количество которых можно найти в природе и повседневной жизни, основано на взаимодействии между видимым светом и периодическими микроструктурами с размером порядка длины волны. Не так давно было показано получение структурных цветов при взаимодействии света с отдельными субволновыми резонаторами, такими как наноантенны [1]. Формирование цвета связано либо с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (LSPR) в случае взаимодействия света с металлическими наноструктурами [2, 3], либо может происходить за счет резонансов Ми в полностью диэлектрических структурах [4, 5].

В случае металлических структур, поддерживающих LSPR, результирующий цвет (резонансная частота) зависит от геометрии, размера и окружения частицы [6]. Типичные металлы, используемые для генерации плазмонных цветов (золото, серебро и алюминий [7–9]), по своей природе страдают от омических потерь, которые влияют на оптические резонансы, что ограничивает палитру возможных цветов. Однако при использовании щелевых плазмон-

ных резонаторов [9] сообщалось о цветовом охвате $\approx 50\%$ sRGB цветового пространства.

Альтернативой плазмонным структурам являются диэлектрики/полупроводники с высоким показателем преломления, поддерживающие резонансы Ми и обладающие пренебрежимо малыми оптическими потерями. Типичными материалами здесь являются нитрид кремния (SiN) [10], кремний (как гидрогенизированный аморфный (α -Si:H) [11], так и кристаллический (c-Si) [12]) и оксид титана (TiO₂) [13], где могут возникать резонансы высокой добротности.

Металлодиэлектрические (гибридные) наноструктуры сочетают в себе преимущества диэлектрических и плазмонных частей и обладают рядом свойств (например, сильные нелинейно-оптические свойства [14]), которые необходимы для практических приложений. Для таких структур возможно перекрытие плазмонной моды с электрическим дипольным (ED) и магнитным дипольным (MD) резонансами кремниевого наноконуса за счет постепенного изменения формы металлического компонента под действием локального лазерно-индуцированного плавления на наномасштабе. Это было продемонстрировано для одиночных наночастиц металл-диэлектрик (Au/Si) [15], димеров [16] и олигомеров [17], что обеспечивает возможность

¹⁾ e-mail: eiageev@itmo.ru

²⁾ Y. Sun.

управления их оптическими свойствами, такими как рассеяние и распределение ближнего поля.

При этом идентичные наноструктуры можно использовать для локального окрашивания поверхности с возможностью изменения цвета после изготовления. Такая настройка может быть усилена наличием резонансов как от золотых, так и от кремниевых частей. Более того, изменение цвета одновременно сопровождается модификацией картины рассеяния света. В данной работе мы как экспериментально, так и теоретически демонстрируем лазерно-индуцированное изменение локального цвета с помощью гибридных наноструктур.

В левой части рис. 1 представлена концепция лазерно-индуцированного изменения формы. Исходные наночастицы золота в форме нанодисков располагаются на усеченных кремниевых конусах, и вместе образуют гибридную асимметричную наноструктуру. Метод изготовления гибридных наноструктур был разработан в [15] с использованием электронно-лучевой литографии для получения массивов металлических нанодисков, состоящих из слоев Cr/Au , и технологии высокочастотной индуктивно-связанной плазмы для травления слоя кремния через изготовленную металлическую маску. Типичное изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), исходной гибридной структуры представлено на рис. 1d, желтая рамка.

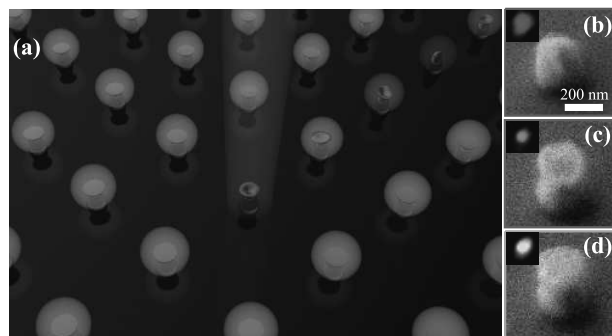


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Концепция лазерно-индуцированного изменения формы и характерные СЭМ-изображения гибридных наноструктур после (b), (c) и до (d) модификации. На вставках показано микроизображение, наблюдаемое при освещении в темном поле

Для изменения формы гибридных наноструктур использовалась коммерчески доступная фемтосекундная лазерная система (фемтосекундный генератор TiF-100F, Avesta Project), генерирующая лазерные импульсы на центральной длине волны 790 нм (FWHM ≈ 11 нм) с максимальной энергией

импульса 5 нДж, длительностью импульса 100 фс при частоте следования 80 МГц. Энергия лазера варьировалась и контролировалась акустооптическим модулятором (R23080-3-LTD, Gooch и Housego) и измерителем мощности (FieldMax II, Coherent), соответственно. Облучение происходило в импульсно-периодическом режиме с помощью акустооптического модулятора, открывавшегося на 2 мкс, с одновременным сканированием лазерного пятна по поверхности. Таким образом, на одну структуру в области лазерного пятна приходилось $\approx 10^5$ импульсов. Длительность лазерного импульса измерялась автокоррелятором (Avesta Project). Лазерное излучение фокусировалось объективом Olympus 40x с числовой апертурой (NA), равной 0.75. Образцы помещались на трехмерный трансляционный столик на воздушном подшипнике, приводимом в движение бесщеточными серводвигателями (ABL1000, Aerotech), что позволяло перемещать образцы с точностью около 0.1 мкм.

Изменение формы наночастиц золота в гибридных наноструктурах с помощью фемтосекундного лазера основано на процессе распада тонкой пленки при нагреве. Эксперимент показал, что можно подобрать такой режим облучения, при котором усеченный кремниевый конус остается неизменным, а преобразуются только наночастицы золота из нанодисков в наночашечки. Это связано с относительно более высокими температурой плавления и энтальпией плавления кремния (около 1687 К и 50.21 кДж/моль в отличие от 1337 К и 12.55 кДж/моль для золота). Кроме того, очень тонкая пленка Cr толщиной 2 нм предотвращает изменение объема наночастиц золота. Для изменения формы наночастицы были облучены при различных плотностях энергии в диапазоне 20–100 мДж/см² (рис. 1b, c).

Предварительное оптическое изображение структур обеспечивалось непосредственно во время лазерной обработки встроенной ПЗС-камерой. Характеризация морфологии с высоким разрешением была проведена с помощью сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss, Neon 40). Измерения спектров рассеяния проводились в темнопольной схеме. Облучение массивов проводилось неполяризованным светом галогенной лампы (Avantes AvaLight-HAL-S-Mini) под углом падения 70° к нормали поверхности, сфокусированным с помощью объектива Mitutoyo Plan Apo NIR, 10x, NA = 0.26. Сбор рассеянного сигнала осуществлялся с использованием объектива Mitutoyo Plan Apo NIR HR, 100x, NA = 0.7, который направлял свет в спектрометр (Horiba LabRam HR) с дифракционными решетками 150 л/мм и 600 л/мм,

оснащенный ПЗС-камерой (Andor DU 420A-OE 325). Конфокальная оптическая схема была оптимизирована для сбора сигналов от отдельных наноструктур.

На рисунке 2а показаны СЭМ-изображения (вид сбоку) типичных структур после обработки с различной плотностью энергии лазерного излучения, значения которой представлены в подписи к рисунку. Можно увидеть, что гибридные структуры лишь незначительно видоизменяются при воздействии 20 мДж/см². Однако, когда наноструктуры облучаются с плотностью энергии выше 40 мДж/см², они начинают плавиться и принимают форму наночашек. Более того, при дальнейшем увеличении плотности энергии до 80 мДж/см² золотые нанополоски трансформируются в полусферы. Также можно отметить, что немодифицированные кремниевые наноструктуры сохраняют свою первоначальную форму. В то же время возможна прецизионная модификация геометрических параметров золотых компонентов за счет изменения их формы под действием фемтосекундного лазера.

На рисунке 2б представлены измеренные спектры рассеяния гибридных наноструктур с различной степенью модификации. Как показано на рис. 2, немодифицированные наноструктуры и модифицированные при плотности энергии ниже 20 мДж/см² имеют один и тот же резонанс, в то время как спектры рассеяния начинают менять свой профиль для структур, облученных с плотностью энергии выше 40 мДж/см². В частности, эта модификация приводит к коротковолновому сдвигу положения оптического резонанса, что хорошо согласуется с результатами моделирования.

Для подтверждения полученных экспериментальных результатов было проведено численное моделирование оптических свойств. С помощью программного пакета CST Microwave Studio были численно исследованы свойства гибридных наноструктур в оптическом диапазоне частот и диаграммы рассеяния. Параметры моделирования были согласованы с экспериментальными размерами. Исследуемая гибридная наноструктура на стеклянной подложке освещалась плоской электромагнитной волной под углом 68 градусов вдоль оси z , т.е. оси симметрии структуры. Область сбора была ограничена небольшой дистанцией сверху от структуры в соответствии с собирающим объективом, использованным в эксперименте.

Для численного моделирования мы рассматриваем рассеивающие свойства отдельной гибридной наночастицы, состоящей из кремниевого наноконуса и золотого нанодиска. Диаметры нижнего и верхнего

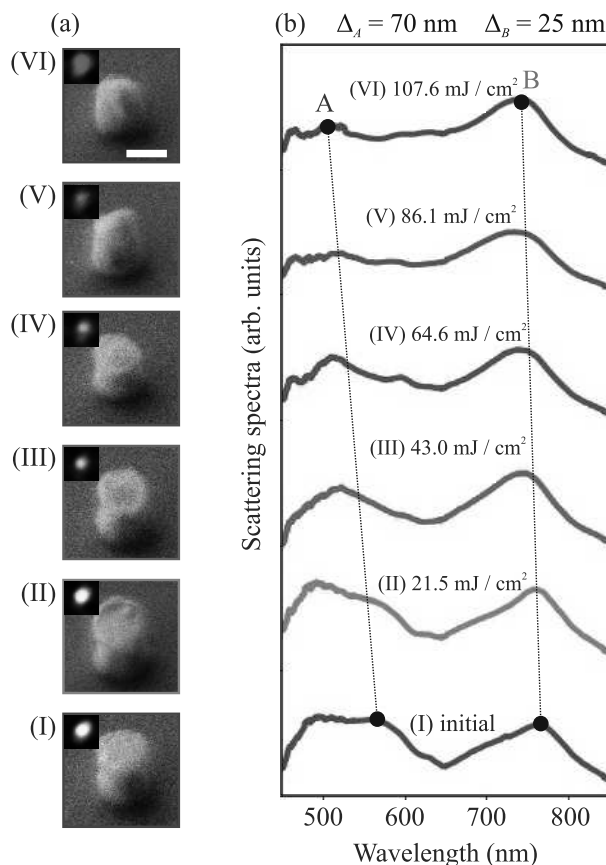


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – СЭМ-изображения (вид сбоку) и (б) измеренные спектры рассеяния типичных гибридных структур до и после облучения с различными плотностями энергии: (I) – исходная, (II) – 21.5 мДж/см², (III) – 43.0 мДж/см², (IV) – 64.6 мДж/см², (V) – 86.1 мДж/см², (VI) – 107.6 мДж/см². Масштабный отрезок соответствует 200 нм

основания наноконуса равны 240 и 160 нм соответственно. Будем считать, что диаметр золотого нанодиска равен диаметру нижнего основания кремниевого наноконуса, что диктуется процессом литографии (т.е. 240 нм, рис. 3а). Высота наноконуса равна 200 нм. Примем также, что толщина нанодиска Au равна 20 нм. Учитывая, что объем золота постоянен, в качестве чашеобразной формы золотого компонента примем полую сферу с толщиной стенки 20 нм и внешним радиусом 94.7 нм. Геометрическим параметром формы полусферы является радиус, равный 75.6 нм. Свойства материалов взяты из [18] для золота и [19] для аморфного кремния. На рисунке 3 показаны результаты моделирования для сечения рассеяния и диаграмма направленности излучения гибридных наноструктур с различной степенью модификации.

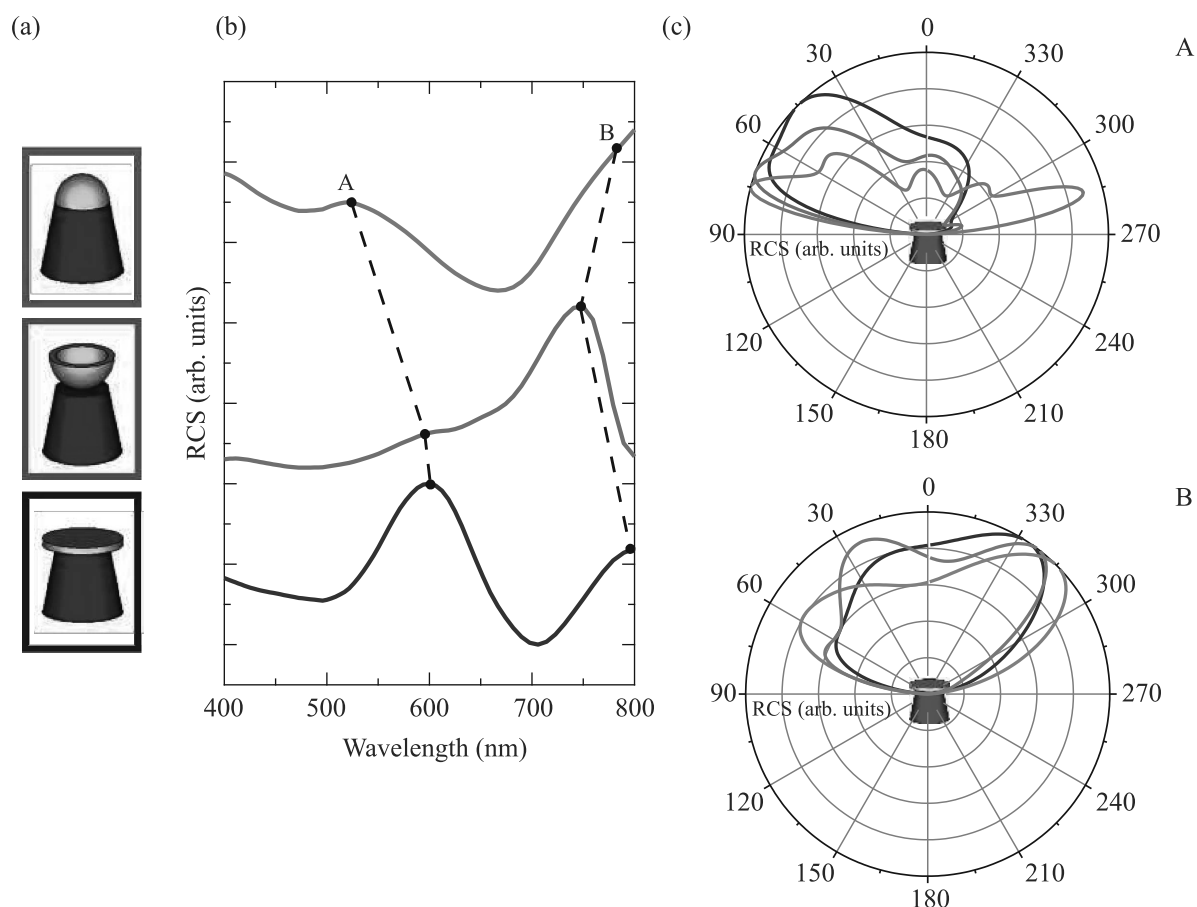


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Схематичное изображение гибридных структур при различных формах золотого компонента: диск, чаша и полусфера (т.е. до и после изменения формы), его расчетные сечения рассеяния (б) и диаграммы рассеяния света для спектральных позиций “А” и “В” (с). “А” и “В” соответствуют точкам локального максимума; цвет спектра на (б) соответствует состоянию гибридной структуры, показанному на (а)

Как показано на рис. 3, при изменении формы золотого компонента от диска к чашке локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR), возникающий в золотых наноструктурах, а также взаимодействие между модами металлических и диэлектрических компонент, изменяются. Пик LSPR демонстрирует умеренное коротковолновое смещение, в то время как режим взаимодействия перестраивается. Это явление наблюдается и в процессе изменения формы от чашки к полусфере. LSPR сильно зависит от формы металлических наночастиц; таким образом, положение LSPR в видимом диапазоне можно точно настроить, изменяя интенсивность фемтосекундного лазера, который облучает гибридную наноструктуру и определяет возникновение различных форм металлического компонента. Кроме того, LSPR обычно является широкополосным резонансом без возможности управления излучением, как показано на рис. 3с. Диаграммы рассеяния для трех гибридных

конфигураций в резонансе В являются идентичными в дальней зоне. Напротив, резонанс А соответствует взаимодействию плазмонных и электрических мод и демонстрирует более узкополосное излучение в процессе изменения формы при лазерном воздействии, как показано на рис. 3с.

Как экспериментальные результаты, так и теоретические расчеты указывают на сильное коротковолновое смещение широкополосного магнитного резонанса ($\Delta_A > 70$ нм), обозначенного как “А”, и незначительное смещение для плазмонного резонанса ($\Delta_B \approx 20$ нм), обозначенного “В” на рис. 2 и 3.

В заключение, модификация рассеивающих свойств, обеспечиваемая изменением формы золотого компонента при облучении фемтосекундным лазером, показывает потенциал гибридных металл-диэлектрических наноструктур для приложений цветной печати. Процесс изменения формы может настроить положение резонанса наноструктуры во

всем видимом диапазоне длин волн, что приводит к различным цветам освещенных наноструктур в диапазоне от желтого до зеленого и красного. Поэтому становится возможным изменение цвета после изготовления исходных наноструктур литографическими методами. Такая настройка может быть усилена наличием резонансов как от золотых, так и от кремниевых частей. Более того, настройка цвета одновременно сопровождается изменением диаграммы рассеяния света. Такой тип настраиваемых гибридных наноструктур обладает перспективами не только для приложений цветной печати, но и для разработки сенсоров или биомедицинских приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 19-79-10259).

1. S. Daqiqeh Rezaei, Z. Dong, J. You En Chan, J. Trisno, R. J. H. Ng, Q. Ruan, C.-W. Qiu, N. A. Mortensen, and J. K. W. Yang, *ACS Photonics* **8**, 18 (2020).
2. M. Song, D. Wang, S. Peana, S. Choudhury, P. Nyga, Z. A. Kudyshev, H. Yu, A. Boltasseva, V. M. Shalae, and A. V. Kildishev, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041308 (2019).
3. A. Kristensen, J. K. W. Yang, S. I. Bozhevolnyi, S. Link, P. Nordlander, N. J. Halas, and N. A. Mortensen, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1 (2016).
4. T. Lee, J. Jang, H. Jeong, and J. Rho, *Nano Convergence* **5**, 1 (2018).
5. B. Yang, H. Cheng, S. Chen, and J. Tian, *Mater. Chem. Front.* **3**, 750 (2019).
6. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2002).
7. C. U. Hail, G. Schnoering, M. Damak, D. Poulikakos, and H. Eghlidi, *ACS Nano* **14**, 1783 (2020).
8. T. Chen and B. M. Reinhard, *Adv. Mater.* **28**, 3522 (2016).
9. S. D. Rezaei, R. J. Hong Ng, Z. Dong, J. Ho, E. H. H. Koay, S. Ramakrishna, and J. K. W. Yang, *ACS Nano* **13**, 3580 (2019).
10. J.-H. Yang, V. E. Babicheva, M.-W. Yu, T.-C. Lu, T.-R. Lin, and K.-P. Chen, *ACS Nano* **14**, 5678 (2020).
11. V. Flauraud, M. Reyes, R. Paniagua-Domínguez, A. I. Kuznetsov, and J. Brugger, *ACS Photonics* **4**, 1913 (2017).
12. Y. Nagasaki, M. Suzuki, I. Hotta, and J. Takahara, *ACS Photonics* **5**, 1460 (2018).
13. S. Sun, Z. Zhou, C. Zhang, Y. Gao, Z. Duan, S. Xiao, and Q. Song, *ACS Nano* **11**, 4445 (2017).
14. N. Maccaferri, A. Zilli, T. Isoniemi, L. Ghirardini, M. Iarossi, M. Finazzi, M. Celebrano, and F. De Angelis, *ACS Photonics* **8**, 512 (2021).
15. D. A. Zuev, S. V. Makarov, I. S. Mukhin, V. A. Milichko, S. V. Starikov, I. A. Morozov, I. I. Shishkin, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, *Adv. Mater.* **28**, 3087 (2016).
16. Y. Sun, S. Kolodny, S. Lepeshov, D. Zuev, L. Huang, P. Belov, and A. Krasnok, *Annalen der Physik* **529**, 1600272 (2016).
17. S. Lepeshov, A. Krasnok, I. Mukhin, D. Zuev, A. Gudovskikh, V. Milichko, P. Belov, and A. Miroschnichenko, *ACS Photonics* **4**, 536 (2017).
18. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
19. D. T. Pierce and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **5**, 3017 (1972).

Влияния гидростатического давления на электросопротивление керамики $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи T_C

А. Г. Гамзатов⁺¹⁾, С. А. Гудин*, Т. Р. Арсланов⁺, М. Н. Маркелова[×], А. Р. Кауль[×]

⁺Институт физики им. Х. И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, 367003 Махачкала, Россия

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

[×]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 ноября 2021 г.

После переработки 16 декабря 2021 г.

Принята к публикации 23 декабря 2021 г.

Проведено исследование влияния гидростатического давления до 8.5 ГПа на транспортные свойства гранулированного керамического манганита $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи температуры максимума магнитосопротивления. Проведены измерения удельного электросопротивления в интервале температур 275–320 К при приложении давления $P = 0, 0.44, 2.32, 3.81$ и 4.84 ГПа. С ростом приложенного давления в интервале давлений 0–4.82 ГПа температура перехода от металлического типа проводимости к полупроводниковому монотонно возрастает с положительным барическим коэффициентом 4.54 К/ГПа. На барической зависимости электросопротивления при температуре 296 К обнаружена аномалия в виде излома линейного хода логарифма барической зависимости сопротивления, соответствующая давлению 3.85 ГПа. Показано, что обнаруженный переход с одного линейного изменения барической зависимости удельного сопротивления на другой (построенный в логарифмическом масштабе) связан с существованием двух процессов рассеяния: внутризернового и приграничного. Вблизи точки перехода оба процесса рассеяния вносят сравнимые по величине вклады в удельное сопротивление. Для давлений $P < 3.85$ ГПа преобладает вклад в электросопротивление от механизмов рассеяния в приграничных слоях зерен, а для области высоких давлений преобладает вклад от области однородного зерна.

DOI: 10.31857/S1234567822040036

Допированные манганиты являются яркими представителями сильнокоррелированных электронных систем, в которых взаимодействие между транспортными и магнитными свойствами приводит к появлению эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), и одновременно к переходам металл-изолятор (МИ) и ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ) [1].

Исследованию влияния внешнего гидростатического давления на магнитотранспортные свойства манганитов посвящено множество работ [2–17]. Известно, что влияние магнитного поля (H) и давления (P) на магнитные, транспортные и теплофизические свойства манганитов вызывает схожие эффекты [2]. Тем не менее, следует отметить, что механизмы, посредством которых давление и магнитное поле изменяют транспорт носителей заряда, сильно отличаются. Магнитное поле, способствуя выравниванию спинов между соседними ионами Mn, увеличивает полосу пропускания свободных электронов, и, сле-

довательно, увеличивает их подвижность. Давление непосредственно увеличивает ширину полосы пропускания, изменяя длину связи Mn–O и распределение углов связи Mn–O–Mn [6]. Также существенную роль в формировании магнитотранспортных свойств выше и ниже температуры фазовых переходов играет эффект Яна–Теллера, связанный с искажением октаэдров MnO_6 на ионах Mn^{3+} [18, 19]. Еще более сложная картина будет наблюдаться в гранулированных манганитах керамической природы, где межгранульные границы очень чувствительны к внешним воздействиям (давление, магнитное поле).

Большинство имеющихся в литературе сведений о влиянии внешнего гидростатического давления на электросопротивление и магнитотранспортные свойства манганитов ограничено давлениями порядка 2 ГПа [2, 7–10]. В данной работе представлены результаты влияния гидростатического давления до 8.5 ГПа на транспортные свойства манганита $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи температуры максимума магнитосопротивления (МС) (температуры фазового перехода в ферромагнитное состояние), который,

¹⁾e-mail: gamzatov_adler@mail.ru

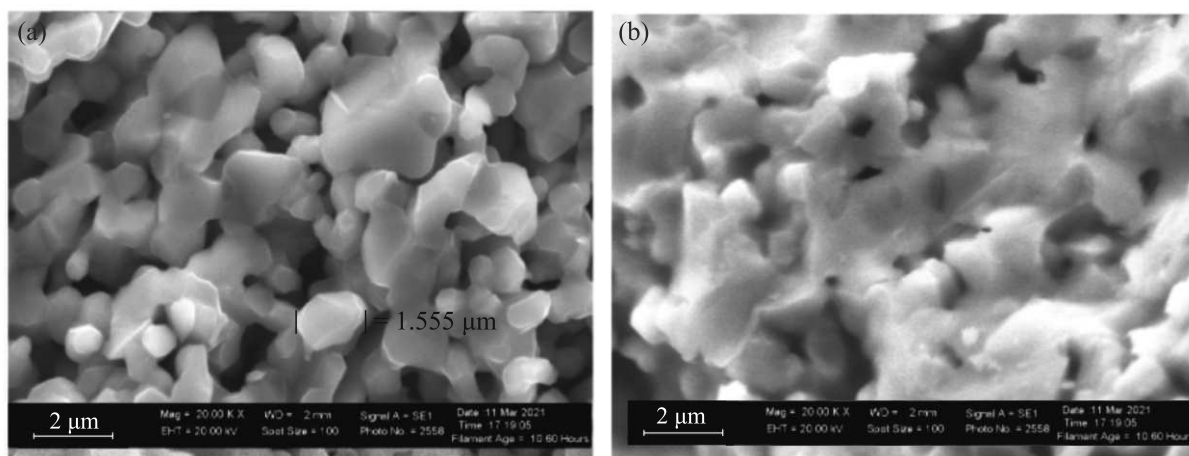


Рис. 1. Микроструктура поверхности образца: (а) – до приложения гидростатического давления и (б) – после снятия давления, примененного к образцу при измерениях до 8 ГПа

как правило, в манганитах совпадает с переходом металл-полупроводник.

Синтез керамических образцов $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ проводился методом химической гомогенизации из водных растворов нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. На первом этапе смешивались растворы нитратов в необходимом соотношении, затем полученным раствором пропитывались беззольные фильтры, высушивались при 120°C и сжигались. Остаток дожигали при температуре 600°C в течение 30 мин, затем прессовали в таблетки и спекали при 1200°C в потоке кислорода при 1 атм (30 ч). На рисунке 1 приведена микроструктура поверхности образца до и после приложения давления 8 ГПа. Керамика представляет зернистую структуру со средним размером гранул 1 мкм (рис. 1а). Из рисунка 1б видно, что наблюдается уплотнение гранул, но принципиальных изменений в размерах гранул не наблюдается после снятия нагрузки.

Температурная зависимость электросопротивления при $H = 0$ и $H = 1.8$ Тл измерялась стандартным четырехконтактным методом. Измерения удельного сопротивления под давлением проводились вблизи комнатной температуры (296 К) с использованием шестиконтактного метода в аппарате высокого давления типа Тороид в режиме гидростатического сжатия [20]. Температурные измерения удельного сопротивления под давлением проводились с использованием специальных вольфрам-кобальтовых наковален меньшего размера и контейнера для азота. В качестве измерительной ячейки давления использовалась тефлоновая капсула с рабочим объемом $\sim 80\text{ мм}^3$, снабженная 8–12 вводными контактами. Конфигурация капсулы позволяла одновременно измерять

удельное сопротивление и эффект МС под давлением в условиях комнатной температуры. Размеры образцов составляли $2.8 \times 1 \times 1\text{ мм}^3$. В качестве среды, передающей давление, использовалась чистая смесь этанол-метанол в соотношении 4 : 1. Давление внутри ячейки непрерывно контролировалось манганиновым датчиком, откалиброванным по реперным точкам фазового превращения в Bi.

Магнитотранспортные и теплофизические свойства системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ранее многократно обсуждались в [21–23]. На рисунке 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ соединения $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, измеренные в интервале температур 275–320 К при приложенном давлении $P = 0, 0.44, 2.32, 3.81$ и 4.84 ГПа. Достаточно узкий температурный интервал связан с техническими ограничениями экспериментальной установки. Температурное поведение удельного электросопротивления в отсутствие приложенного давления (кривая при $P = 0$ ГПа) имеет характерный для манганитов куполообразный вид с переходом от металлического типа проводимости к полупроводниковому при $T_M = 296\text{ К}$. Для сравнения с барическими зависимостями $\rho(T, P)$ приведена зависимость $\rho(T)$ в магнитном поле 1.8 Тл (штрих-пунктирная кривая на рис. 2).

Как видим, влияние давления на электросопротивление аналогично влиянию магнитного поля. С ростом приложенного давления электросопротивление уменьшается, при $T = 296\text{ К}$ при приложении давления 4.84 ГПа сопротивление уменьшилось примерно в 4 раза, т.е. при $T = 296\text{ К}$ $\rho(0\text{ ГПа}) = 0.08\text{ Ом}\cdot\text{см}$, а $\rho(4.84\text{ ГПа}) = 0.019\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Пик на кривой удельного электросопротивления с рос-

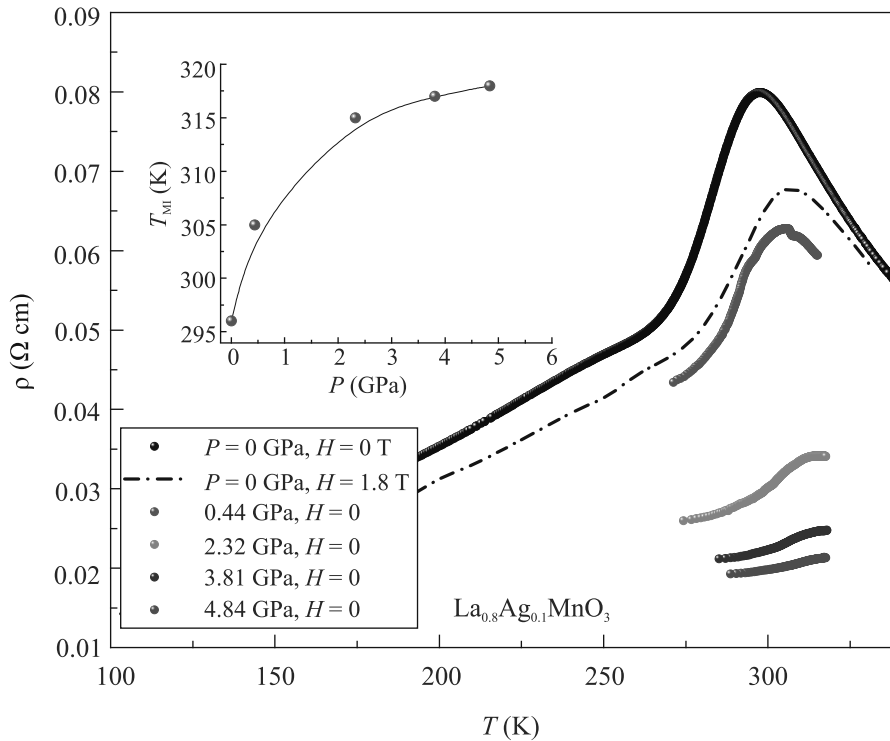


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость удельного электросопротивления от температуры при $H = 0$, $H = 1.8$ Т, $P = 0$, 0.44, 2.32, 3.81 и 4.84 ГПа. На вставке – зависимость T_M от давления

том приложенного давления сдвигается вправо по температуре. Зависимость T_M – температуры максимума на кривой удельного электросопротивления от приложенного давления представлена на вставке на рис. 2. С ростом приложенного давления T_M возрастает с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 4.54$ К/ГПа [11].

Увеличение температуры максимума на кривой удельного электросопротивления с ростом давления можно интерпретировать в рамках модели двойного обмена (DE). Известно, что в модели двойного обмена температура Кюри манганитов определяется шириной зоны носителей заряда W , которая зависит от средних значений межатомного угла Mn-O-Mn (φ) и длины связи Mn-O (l) как $T_C \sim W \sim \cos^2(\varphi)/l^{3.5}$ [11]. Выравнивание связей Mn-O-Mn , вызванное сжатием [2, 9], приводит к делокализации носителей заряда, образованию ферромагнитной фазы и уменьшению электросопротивления (см. рис. 2). Здесь отметим, что угол φ с ростом давления может как монотонно увеличиваться, так и уменьшаться [9], а также иметь некоторые особенности [4], тогда как величина l уменьшается для всех типов манганитов.

Как известно, транспортные свойства керамики определяются как размерами самих гранул, так и границами гранул. Выражение для удельного сопро-

тивления гранулированных керамик R можно записать в виде:

$$R = R_{cr} + R_{sub} + R_g, \quad (1)$$

где R_{cr} , R_{sub} , R_g – удельные сопротивления ядра кристаллита, приповерхностного слоя кристаллита и границы между гранулами соответственно.

Приповерхностный слой гранулы имеет диэлектрическую природу и его удельное сопротивление на много порядков превышает удельное сопротивление кристаллита [24]. Так в [25] показано, что при уменьшении размера гранул от 10 мкм до 20 нм (т.е. увеличении объемного содержания приповерхностного слоя гранул) сопротивление керамических образцов системы La-Sr-Mn-O растет более чем на 5 порядков. Проводимость через границу между гранулами осуществляется за счет спин-поляризованного туннелирования [26].

Проводимость в самой грануле определяется двумя механизмами проводимости: “ориентационным” [27, 28] и “спин-поляронным” $\sigma_r(H)$ [29]. Первый механизм связан с зависимостью сопротивления между ферромагнитными включениями от угла между направлениями их магнитных моментов. “Спин-поляронный” механизм проводимости кристаллита определяется прыжковой проводимостью носителей с одного спинового (ферромагнитного) полярона на

соседний [30, 31]. Под спиновыми поляронами понимаются квазичастицы, описывающие ферромагнитные зарядовые неоднородности нанометровых размеров. Сами спиновые поляроны являются малоподвижными, так как они запинингованы зарядовыми неоднородностями, возникающими из-за разной валентности ионов La^{3+} и Ag^{1+} , находящихся на эквивалентных кристаллических позициях. Размер спинового поларона увеличивается как с ростом приложенного магнитного поля, так и уменьшением температуры. Величина энергетического барьера обратно пропорциональна размеру спинового поларона [32]. В [33–36] показано, что в монокристаллических манганитах величина колоссального магнитосопротивления обеспечивается за счет увеличения (вдоль приложенного внешнего магнитного поля) линейного размера поларона.

На рисунке 3 приведена зависимость удельного сопротивления от приложенного давления (в логарифмическом масштабе по оси ρ) для $T = 296$ К до 8.5 ГПа.

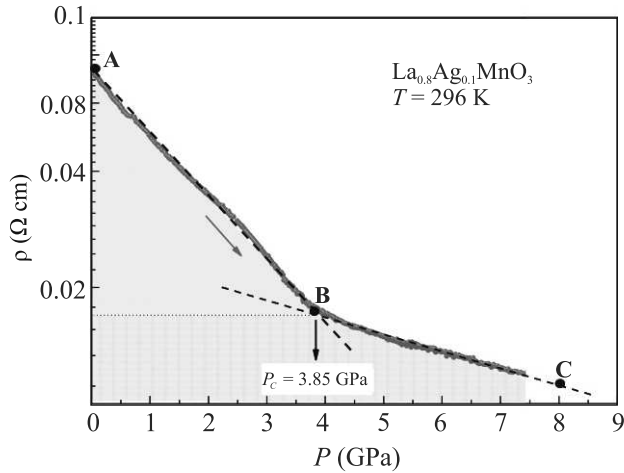


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость удельного электросопротивления ρ от приложенного давления при $T = 296$ К

Обнаружен аномальный характер изменения удельного сопротивления при приложении давления $\rho(P)$. Как видно из рис. 3, на участках АВ и ВС с увеличением приложенного давления удельное электросопротивление, отложенное в логарифмическом масштабе, изменяется практически линейно. В точке В наклон линейной зависимости меняется, т.е. при некотором значении P_C происходит изменение барической зависимости удельного сопротивления. С ростом давления на отрезке АВ до значений $P_C = 3.85$ ГПа величина логарифма удельного сопротивления монотонно убывает с постоянной скоростью $(d\rho/dP)_{AB} = 0.0145 \text{ } \Omega \text{ см/ГПа}$. Дальнейший

рост давления на отрезке ВС также приводит к монотонному уменьшению сопротивления, но с меньшей скоростью $(d\rho/dP)_{BC} = 0.00144 \text{ } \Omega \text{ см/ГПа}$. Можно было бы предположить, что при $P_C = 3.85$ ГПа в системе $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ имеет место фазовый переход, тогда такую зависимость сопротивления от давления математически можно записать в виде:

$$\rho(P) = F \exp(-M(P))\theta(P - P_C) + D \exp(-N(P))\theta(P_C - P), \quad (2)$$

где

$$\theta(P - P_C) = \begin{cases} 0, & P < P_C, \\ 1, & P \geq P_C. \end{cases} \quad (3)$$

В выражении (2) параметры F , D имеют размерность удельного электросопротивления, F – значение удельного электросопротивления при $T = 296$ К, приложенном давлении, меньшем 3.85 ГПа и $M(P) = 0$, D – значение удельного электросопротивления при $T = 296$ К, приложенном давлении большем 3.85 ГПа и $N(P) = 0$. Здесь M и N – показатели экспоненты, описывающие скорость уменьшения удельного сопротивления при приложении давления (коэффициенты F , D , M , N – положительные).

Однако в исследуемом нами составе для образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ (соединение с ромбоэдрической структурой симметрии $R\bar{3}c$), основное ферромагнитное состояние остается стабильным вплоть до давлений 8 ГПа с барическим коэффициентом роста температуры Кюри $dT_C/dP = 4.3 \text{ К/ГПа}$ [11], близким к $P_C = 3.85$ ГПа, что исключает возможность магнитного или структурного фазового перехода. В таком случае, обнаруженный переход от одной линейной зависимости логарифмического сопротивления к другой линейной зависимости ясно указывает на одновременное сосуществование двух механизмов рассеяния, имеющих экспоненциальный вид и зависящих линейно от приложенного давления:

$$\rho = F \exp(-M(P)) + D \exp(-N(P)). \quad (4)$$

В (4) первое и второе слагаемое определяют два механизма рассеяния. Если в (4) первое слагаемое на отрезке АВ с ростом приложенного давления уменьшается быстрее второго, т.е. $M(P) > N(P)$, и в отсутствии приложенного давления для $P = 0$ ГПа $F \exp(-M) > D \exp(-N)$, то на отрезке АВ наклон кривой $\ln(\rho(P))$ будет определяться значением $M(P)$, т.е. первым слагаемым. При дальнейшем увеличении давления, достигнув точки P_C , более быстрое уменьшение первого слагаемого приводит к уравновешиванию вкладов от этих двух механизмов рассеяния и на отрезке ВС наклон кривой $\ln(\rho(P))$ уже

будет определяться значением $N(P)$ второго слагаемого. Таким образом, на отрезке АВ изменение хода сопротивления с приложенным давлением в основном определяется первым механизмом рассеяния, а на отрезке ВС – вторым механизмом рассеяния, что определяет разные наклоны линейных зависимостей логарифмического сопротивления на отрезках АВ и ВС.

Рассматриваемые сосуществующие два механизма рассеяния, необходимые для интерпретации температурно-барической зависимости сопротивления, мы связываем с гранулированным состоянием исследуемого манганита. Один механизм связан с изменением собственного сопротивления зерна гранулы под действием гидростатического давления. В соответствии с ДЕ-моделью, давление сжимает связи Mn–O, тем самым увеличивая перекрытие e_g полосы Mn^{3+} и $2p$ полосы O^{2-} [4]. Это в свою очередь приводит к монотонному уменьшению энергии активации поляронного прыжка E_P и, следовательно, к улучшению проводимости образца $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$. Второй механизм связан с изменением сопротивления приграничного слоя гранулы под действием гидростатического давления. Прохождение тока через межгранульные контакты влияет слабо на рассматриваемые процессы. Кроме того, как видим, из рис. 1b, микроструктура образца после приложения давления изменяется, происходит уплотнение гранул и тем самым улучшаются межзерновые контакты. Связано это с тем, что межгранульная проводимость определяется величиной энергетического барьера, создаваемого на границе, который определяется свободной поверхностной энергией гранулы (E_B). E_B пропорциональна площади поверхности гранулы S_{gr} , т.е.

$$E_B \sim S_{gr} \sim r^2, \quad (5)$$

где r – радиус гранулы. Гидростатическое давление прежде всего уменьшает межзатомное расстояние образца. При увеличении давления на ΔP гранула сжимается на Δr , если для первых двух членов в уравнении (1) R_{cr} и R_{sub} изменение сопротивления будет зависеть от приложенного давления как Δr , то удельное сопротивление границы между гранулами R_g согласно (5) будет зависеть от приложенного давления как Δr^2 . С ростом приложенного давления приграничный слой уплотняется, улучшается качество его структуры и сопротивление приграничного слоя гранулы уменьшается. Тогда в рассматриваемом нами случае ($M(P) > N(P)$) первое слагаемое в (4) определяет вклад в сопротивление от зерен гранул, а второе – вклад от приграничных областей гра-

нул. С ростом приложенного давления вклад в сопротивление от приграничных областей гранул должен уменьшаться. Связано это с тем, что при достаточно больших приложенных давлениях образец должен становиться однородным, а, следовательно, вклад от межгранульных контактов должен исчезать. Поэтому должно существовать такое критическое значение приложенного давления P_C , при котором вклады двух механизмов рассеяния становятся равной величины. Вблизи точки P_C два механизма рассеяния вносят сравнимые вклады в удельное сопротивление, что отклоняет от линейной зависимости барическую зависимость логарифмического значения сопротивления.

Закключение. В гранулированном керамическом манганите $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$ исследовано влияние высокого гидростатического давления до 8.5 ГПа на транспортные свойства вблизи температуры перехода металл-полупроводник. Проведены измерения удельного электросопротивления в интервале температур 275–320 К при приложении давления $P = 0, 0.44, 2.32, 3.81$ и 4.84 ГПа. Обнаружено, что поведение удельного сопротивления в условиях высокого давления аналогично поведению удельного сопротивления во внешнем магнитном поле. С ростом приложенного давления температура перехода от металлического типа проводимости к полупроводниковому T_M монотонно возрастает с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 4.54$ К/ГПа в интервале давлений 0–4.84 ГПа.

Для температуры 296 К на логарифмической зависимости удельного сопротивления от приложенного давления $\ln(\rho(P))$ обнаружена аномалия в виде излома линейного хода барической зависимости сопротивления при $P_C = 3.85$ ГПа. Показано, что обнаруженный переход в точке P_C из одного линейного изменения барического хода удельного сопротивления в другое (построенный в логарифмическом масштабе) (рис. 3) однозначно связан с существованием в керамическом образце двух процессов рассеяния, – внутризернового и приграничного. Вблизи P_C оба процесса рассеяния вносят сравнимые по величине вклады в удельное сопротивление. Для давлений меньше 3.85 ГПа преобладает вклад в сопротивление от механизмов рассеяния в приграничных слоях зерен, а для высоких давлений преобладает вклад от области однородного зерна.

Авторы выражают благодарность В. Маркович и К. И. Кугелю за внимание к работе и полезные комментарии.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов Российского фонда фундаменталь-

ных исследований (# 20-58-54006 и 19-02-01000). Гудиным С.А. работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ “Квант” # АААА-А18-118020190095-4.

1. E. Dagotto, *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds*, Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg (2013), v. 136.
2. V. Markovich, A. Wisniewski, and H. Szymczak, *Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications, Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands (2014), v. 22.
3. H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S. W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **52**(21), 15046 (1995).
4. C. Cui, T. A. Tyson, Z. Zhong, J. P. Carlo, and Y. Qin, *Phys. Rev. B* **67**(10), 104107 (2003).
5. T. Roch, S. Yaghoubzadeh, F. S. Razavi, B. Leibold, R. Praus, and H.-U. Habermeier, *Appl. Phys. A* **67**, 723 (1998).
6. V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. Garcia-Munoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **56**, 10009 (1997).
7. F. S. Razavi, G. V. Sudhakar Rao, H. Jalili, and H.-U. Habermeier, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 174103 (2006).
8. V. Markovich, I. Fita, R. Puzniak, E. Rozenberg, C. Martin, A. Wisniewski, A. Maignan, B. Raveau, Y. Yuzhelevskii, and G. Gorodetsky, *Phys. Rev. B* **70**, 024403 (2004).
9. R. Thiyagarajan, S. Arumugam, P. Sivaprakash, M. Kannan, C. Saravanan, and W. Yang, *J. Appl. Phys.* **121**, 215902 (2017).
10. V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, D. Mogilyansky, B. Revzin, and J. Pelleg, *J. Appl. Phys.* **90**, 2347 (2001).
11. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, *J. Phys. Condens. Matter* **16**(37), 6755 (2004).
12. Д. П. Козленко, Т. А. Чан, А. В. Труханов, С. Е. Кичанов, С. В. Труханов, Л. С. Дубровински, Б. Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **94**(7), 619 (2011).
13. Е. С. Ицкевич, В. Ф. Крайденев, Физика твердого тела **43**, 1220 (2001).
14. V. Markovich, E. Rozenberg, A. I. Shames, G. Gorodetsky, I. Fita, K. Suzuki, R. Puzniak, D. A. Shulyatev, and Ya. M. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **65**, 144402 (2002).
15. V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **91**, 10 (2002).
16. M. Kumaresavanji, E. M. B. Saitovitch, J. P. Araujo, and M. B. Fontes, *J. Mater. Sci.* **48**, 1324 (2013).
17. S. Arumugam, C. Saravanan, R. Thiyagarajan, and G. Narsinga Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* **507**, 166775 (2020).
18. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
19. L. Wang, J. Yin, S. Y. Huang, X. F. Hunag, J. Xu, Z. G. Liu, and K. J. Chen, *Phys. Rev. B* **60**, R6976 (1999).
20. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High Pressure Res.* **24**, 371 (2004).
21. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, Ш. Б. Абдулвагидов, О. В. Мельников, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, ЖЭТФ **132**(4), 885 (2007).
22. A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov, I. K. Kamilov, A. R. Kaul, and N. A. Babushkina, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 032404 (2013).
23. A. G. Gamzatov and I. K. Kamilov, *J. Appl. Phys.* **114**, 093902 (2013).
24. Н. В. Волков, УФН **182**, 263 (2012).
25. L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martizen, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).
26. А. Г. Гамзатов, Т. А. Гаджимурадов, Ж. Ли, Л. Пи, Ю. Чжан, ЖЭТФ **149**(1), 172 (2016).
27. С. А. Гудин, М. И. Куркин, Э. А. Нейфельд, А. В. Королев, Н. Н. Гапонцева, Н. А. Угрюмова, ЖЭТФ **148**(5), 1005 (2015) [S. A. Gudin, M. I. Kurkin, E. A. Neifel'd, A. V. Korolev, N. A. Ugryumova, and N. N. Gapontseva, *JETP* **121**, 878 (2015)].
28. М. И. Куркин, Э. А. Нейфельд, А. В. Королев, Н. А. Угрюмова, С. А. Гудин, Н. Н. Гапонцева, ЖЭТФ **143**, 948 (2013) [M. I. Kurkin, E. A. Neifel'd, A. V. Korolev, N. A. Ugryumova, S. A. Gudin, and N. N. Gapontseva, *JETP* **116**(5), 823 (2013)].
29. С. А. Гудин, Н. И. Солин, Н. Н. Гапонцева, ФТТ **60**(6), 1067 (2018) [S. A. Gudin, N. I. Solin, and N. N. Gapontseva, *Phys. Solid State* **60**(6), 1078 (2018)].
30. A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, Ya. M. Blanter, and M. Yu. Ragan, *Phys. Rev. B* **63**, 174424 (2001).
31. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков, М. Ю. Каган, И. В. Бродский, А. В. Клапцов, ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
32. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**(6), 577 (2001) [M. Yu. Kagan and K. I. Kugel', *Phys.-Usp.* **44**(6), 553 (2001)].
33. С. А. Гудин, Н. И. Солин, ЖЭТФ **157**(4), 648 (2020) [S. A. Gudin and N. I. Solin, *JETP* **130**(4), 543 (2020)].
34. С. А. Гудин, Н. И. Солин, ФТТ **62**(5), 669 (2020) [S. A. Gudin and N. I. Solin, *Phys. Solid State* **62**(5), 756 (2020)].
35. N. I. Solin, *JMMM* **401**, 677 (2016).
36. D. Khomskii and L. Khomskii, *Phys. Rev. B* **67**, 052406 (2003).

Индукцированная светом модификация спектров ФМР пленки висмут-замещенного феррита-граната иттрия

С. Н. Полулях⁺¹⁾, Е. Ю. Семук⁺, А. К. Звездин^{*×}, В. Н. Бержанский⁺, В. И. Белотелов^{+°▽}

⁺Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Физико-технический институт, 295007 Симферополь, Россия

^{*}Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия

[×]Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[°]Российский Квантовый Центр, 121205 Москва, Россия

[▽]Школа фотоники и квантовых технологий, Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2021 г.

После переработки 19 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 декабря 2021 г.

Экспериментально обнаружена модификация низкополевых спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) легкоплоскостной пленки $\text{BiY}_2\text{Fe}_{4.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{12}$ при облучении линейно поляризованным светом с длиной волны 680 нм при комнатной температуре. Показано, что фотоиндуцированное изменение магнитной анизотропии не связано с термическими эффектами и приводит к сдвигу частоты ФМР. Продemonстрировано фотоиндуцированное уменьшение магнитоупругой связи, что следует из уменьшения глубины провалов ФМР спектров на частотах, соответствующих резонансу поперечных мод упругих колебаний по толщине эпитаксиальной структуры. Наблюдаемые эффекты обусловлены изменением заселенностей энергетических уровней фотоактивных центров в примесном магнетике. Показано, что зависящий от направления поляризации света вклад в фотоиндуцированный сдвиг частоты ФМР на порядок меньше основного, не зависящего от направления поляризации сдвига. Зависимость частоты ФМР от направления вектора электрического поля световой волны обусловлена нелинейным взаимодействием света и намагниченности, описываемым материальным тензором четвертого ранга.

DOI: 10.31857/S1234567822040048

Введение. Изучению эффектов, связанных с фотоиндуцированным изменением магнитных свойств вещества, посвящено большое число работ, которые достаточно подробно рассмотрены в обзоре [1]. Например, облучение линейно поляризованным светом может приводить к изменению одноосной магнитной анизотропии или к появлению фотоиндуцированных механических напряжений. Наиболее сильно эти эффекты проявляются в примесных кристаллах железо-иттриевого граната (ЖИГ), где имеет место зависимость величины фотомагнитного эффекта от направления поляризации света относительно осей кристалла [1, 2]. Природа эффекта связана с наличием примесных фотоактивных центров, формирующихся в результате зарядовой компенсации в катион-замещенных ферритах-гранатах [1].

Действие неполяризованного света проявляется в изменении кубической магнитной анизотропии [3]. С магнитной кристаллографической анизотропией

тесно связана магнитоупругость. И магнитоупругость, и магнитная анизотропия имеют одну и ту же природу и для переходных $3d$ элементов доминирует одно-ионный вклад, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием. Фотоиндуцированное уменьшение магнитоупругих взаимодействий наблюдалось экспериментально в работе [4] при магнитоупругом возбуждении основной моды упругих колебаний круглой монокристаллической пластины ЖИГ, ориентированной в плоскости (110). Эффект наблюдался после засветки образца лампой накаливания во внешнем магнитном поле при температуре жидкого азота. В работе [5] сообщается о фотоиндуцированном изменении магнитоупругих взаимодействий, которое обнаружено при изучении магнитострикции монокристаллических образцов ЖИГ после засветки лампой накаливания как при температуре жидкого азота, так и при комнатной температуре.

Возрождение интереса к индуцированной светом модификации магнитной анизотропии обуслов-

¹⁾e-mail: sergey.polulyakh@cfuv.ru

лено развитием фотоники и связано с экспериментами по сверхбыстрому перемангничиванию эпитаксиальных пленок висмут-замещенного [6] и кобальт-замещенного [7] феррита-граната иттрия при комнатной температуре. В работах [6, 7] перемангничивание осуществлялось мощными фемтосекундными импульсами линейно поляризованного лазерного излучения, которые индуцируют изменение магнитной кристаллографической анизотропии при комнатной температуре. Наряду с модификацией магнитной анизотропии, механизмы сверхбыстрого перемангничивания также могут быть обусловлены как тепловыми эффектами, так и нелинейными оптомагнитными эффектами: обратный эффект Фарадея (в циркулярно поляризованном свете) и обратный эффект Коттона–Мутона (в линейно поляризованном свете) [8].

Для аттестации свойств магнитных материалов широко применение находит метод ферромагнитного резонанса (ФМР). В работе [9] приведены низкочастотные спектры ФМР легкочастотных эпитаксиальных (111) пленок катион-замещенных феррит-гранатов иттрия. Исследованные в [9] образцы эпитаксиальных пленок феррит-гранатов (ЭПФГ) представляют интерес, в первую очередь, как рабочие материалы для датчиков слабых магнитных полей. Благодаря использованию частотной развертки обнаружена модуляция ФМР спектров в виде провалов на частотах, соответствующих резонансу поперечных мод упругих колебаний по толщине эпитаксиальной структуры [10]. Интерес к такого рода эффектам обусловлен прогрессом в спинтронике и связан с возможностью переноса углового момента с помощью фононов [11, 12].

В настоящей работе мы сообщаем об экспериментально обнаруженной при комнатной температуре фотоиндуцированной модификации спектров ФМР образца висмут-замещенного феррит-граната, использованного в работах [9, 10].

Эксперимент. Регистрация спектров ФМР осуществлялась путем регистрации частотной зависимости комплексного коэффициента пропускания S_{21} измерительной ячейки с образцом. Процедура регистрации спектров ФМР приведена в [9, 10]. Измерительная ячейка, использованная в настоящей работе, подобна ячейке, использованной в [9, 10] и состоит из двух плоскопараллельных металлических пластин, между которыми помещается исследуемый образец. В отличие от ячейки, использованной в [9, 10], в одной из пластин проделано специальное отверстие диаметром 5 мм для освещения образца. Лазер с длиной волны $\lambda = 680$ нм и размером светового пят-

на примерно 6 мм^2 обеспечивал засветку около 24 % площади образца размером 5×5 мм. Взаимно перпендикулярные постоянное и переменное магнитные поля лежали в плоскости образца. С целью повышения отношения сигнал/шум при регистрации спектров использовалось накопление из 50 сканов.

Эксперименты проводились с пленкой феррита-граната $\text{BiY}_2\text{Fe}_{4.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{12}$ толщиной $d = 12$ мкм. Пленка синтезирована методом жидкофазной эпитаксии на подложке из гадолиний, галлиевого граната, ориентированной в плоскости (111).

В постоянном магнитном поле 8 Э, приложенном вдоль трудной оси в плоскости пленки [9], спектр ФМР представлен одиночной широкой линией, на фоне которой видны провалы, обусловленные резонансом упругих колебаний [10] (рис. 1а). При температуре 300 К облучение образца светом лазера приводит к увеличению частоты ФМР $f_{\text{ФМР}}$ так, что величина фотоиндуцированного сдвига частоты монотонно растет при увеличении мощности лазера. Наряду со сдвигом частоты экспериментально наблюдается фотоиндуцированное подавление величины провалов ФМР спектра, обусловленных магнитоупругими резонансами.

Увеличение частоты ФМР так же наблюдается и при нагреве неосвещенного образца горячим воздухом до температур не выше 335 К (рис. 2). Дальнейший нагрев, наоборот, приводит к уменьшению частоты ФМР. В случае освещенного образца нагрев выше 300 К приводит к монотонному уменьшению частоты ФМР. При этом максимальный сдвиг частоты ФМР неосвещенного образца вследствие нагрева заметно меньше, чем фотоиндуцированный сдвиг частоты ФМР при температуре 300 К (рис. 2).

При направлении постоянного магнитного поля 8 Э вдоль легкой оси в плоскости пленки (рис. 1б) на частотах ФМР спектра магнитоупругие колебания не наблюдаются [10]. В этом случае освещение образца при температуре 300 К приводит к незначительному уменьшению частоты основной линии спектра и появлению уширенной спектральной линии в низкочастотной области. Нагрев неосвещенного образца приводит к более сильному, по сравнению с действием света, уменьшению частоты ФМР. При освещении нагретого образца также наблюдается смещение спектров ФМР в низкочастотную область. Для температурной зависимости частоты ФМР (рис. 2) использованы значения, соответствующие наиболее интенсивной высокочастотной линии спектра. При температурах выше 345 К наблюдается сильное неоднородное уширение спектральной линии так, что определить частоту ФМР не представляется возможным.

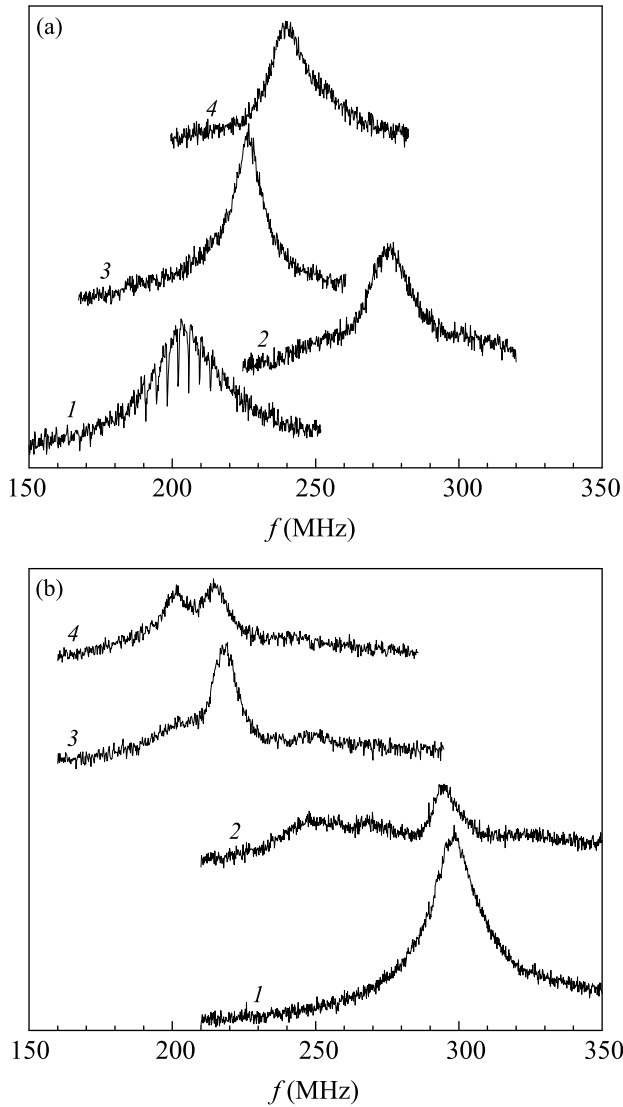


Рис. 1. Спектры ФМР в поле $H = 8 \text{ Э}$, направленном вдоль трудной (а) и легкой (б) оси в плоскости пленки. Накопление 50 сканов. 1 – неосвещенный образец при температуре $T = 300 \text{ К}$; 2 – образец, освещенный лазером мощностью 40 мВт при температуре $T = 300 \text{ К}$; 3 – неосвещенный образец при температуре $T = 335 \text{ К}$; 4 – образец, освещенный лазером мощностью 40 мВт при температуре $T = 335 \text{ К}$

Обсуждение результатов. При анализе полученных результатов будем полагать, что частота ФМР f_{FMR} определяется внешним магнитным полем и эффективными полями магнитной анизотропии и, при направлении постоянного магнитного поля в плоскости пленки (111), имеет вид [9]:

$$f_{\text{FMR}} = \gamma \sqrt{H - \frac{1}{3} H_{a2} \cos 6\varphi} \times \sqrt{H - H_u^{\text{eff}} + \frac{1}{6} H_{a2} - \frac{1}{9} H_{a2} \cos^2 3\varphi}. \quad (1)$$

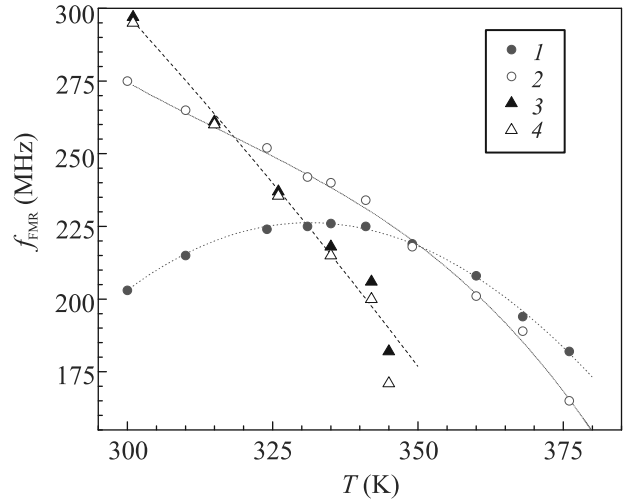


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость частоты ФМР в поле $H = 8 \text{ Э}$. 1 – неосвещенный образец при намагничивании вдоль трудной оси; 2 – облучение лазером с мощностью 40 мВт при намагничивании вдоль трудной оси, 3 – неосвещенный образец при намагничивании вдоль легкой оси; 4 – облучение лазером с мощностью 40 мВт при намагничивании вдоль легкой оси. Пунктирные линии построены для удобства восприятия

Здесь $\gamma = 2.88 \text{ МГц/Э}$ – гиромагнитное отношение, H_{a2} – эффективное магнитное поле, обусловленное второй константой кубической анизотропии, φ – угол между внешним магнитным полем и направлением $\langle 11\bar{2} \rangle$ кристалла. Эффективное магнитное поле одноосной анизотропии H_u^{eff} имеет три вклада:

$$H_u^{\text{eff}} = -4\pi M_s + H_{a1} + H_{ua}, \quad (2)$$

где M_s – намагниченность насыщения и первое слагаемое в (2) обусловлено размагничиванием образца, H_{a1} и H_{ua} – эффективные магнитные поля, обусловленные первой константой кубической анизотропии и одноосной анизотропией соответственно.

Используя экспериментальные значения частоты ФМР для $\varphi = 0$ и $\varphi = 30^\circ$ в поле $H = 8.0 \text{ Э}$ при температуре 300 К в отсутствие действия света, получаем $H_u^{\text{eff}} = -970.0 \pm 5.0 \text{ Э}$ и $H_{a2} = 9.2 \pm 0.2 \text{ Э}$, а при воздействии света $H_{a2} = 1.6 \pm 0.2 \text{ Э}$ и $H_u^{\text{eff}} = -1220 \pm 5.0 \text{ Э}$. Объяснить фотоиндуцированное изменение частоты ФМР только уменьшением кубической анизотропии не представляется возможным, так как, по оценкам работы [9], вклад $H_{a1} \approx 30 \text{ Э}$ недостаточен для изменения H_u^{eff} . Кроме вклада H_{a1} , следует учесть фотоиндуцированное изменение H_{ua} . Для оценки поля размагничивания используем известные значения намагниченности для $S\text{-}$ замещенного граната [13]. В результате получаем $4\pi M_s \approx 1830 \text{ Э}$ и

рост отрицательного значения H_u^{eff} под действием света указывает на фотоиндуцированное подавление вклада H_{ia} .

Следуя известным подходам к анализу фотоиндуцированных эффектов в катион-замещенных ферритах-гранатах, будем полагать, что эти эффекты связаны с вкладом фотоактивных центров [1]. При этом фотоактивные центры будем полагать такими, что увеличение заселенности возбужденного состояния приводит к подавлению как кубической, так и одноосной анизотропии. Нагрев образца в отсутствие света приводит к росту заселенности возбужденного состояния и соответствующему уменьшению анизотропии. С другой стороны, с ростом температуры падает намагненность, что приводит к уменьшению поля размагничивания $4\pi M_s$.

Для образца, намагненного вдоль трудной оси, при нагреве до температур ниже 335 К доминирует вклад, приводящий к увеличению частоты ФМР вследствие уменьшения анизотропии и частота ФМР растет с ростом температуры. При дальнейшем нагреве доминирующим оказывается вклад, обусловленный уменьшением намагненности, что приводит к уменьшению частоты ФМР (зависимость 1 на рис. 2). При освещении образца лазером мощностью 40 мВт увеличение частоты ФМР обусловлено ростом заселенности возбужденного состояния. Нагрев образца не приводит к существенному перераспределению заселенностей энергетических уровней фотоактивных центров и в результате наблюдается термоиндуцированное уменьшение частоты ФМР вследствие уменьшения намагненности (зависимость 2 на рис. 2).

В случае намагничивания вдоль легкой оси в плоскости как уменьшение магнитной анизотропии, так и уменьшение намагненности приводят к уменьшению частоты ФМР. В результате нагрев приводит к уменьшению частоты ФМР как при действии света, так и в его отсутствии так, что доминирующим является вклад, обусловленный уменьшением намагненности. Неоднородное уширение спектральной линии ФМР при освещении образца, намагненного вдоль легкой оси, свидетельствует об образовании пространственно неоднородного распределения намагненности.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые эффекты фотоиндуцированного сдвига частоты ФМР не могут быть сведены к нагреву образца светом лазера.

В катион-замещенных ферритах-гранатах процессы, связанные с изменением магнитной анизотропии, должны приводить к изменению магнитоупру-

гой связи. В случае исследуемого образца эффекты магнитоупругой связи проявляются в виде провалов в спектре ФМР [9]. Глубина магнитоупругой модуляции ФМР спектра зависит не только от величины связи, но и от частотного положения линии ФМР, что обусловлено толщиной магнитной пленки [10]. Строго говоря, фотоиндуцированное подавление магнитоупругих эффектов, приведенное на рис. 1, может быть связано с изменением частоты ФМР. Однако фотоиндуцированный сдвиг частоты ФМР можно компенсировать постоянным магнитным полем. На рисунке 3 приведены спектры ФМР, зарегистрированные при температуре 300 К и при разной мощности лазера. Фотоиндуцированное изменение частоты ФМР компенсировалось постоянным магнитным полем, направленным вдоль трудной оси в плоскости пленки так, что частота ФМР оставалась примерно одинаковой. Фотоиндуцированное подавление магнитоупругих колебаний при этом сохраняется.

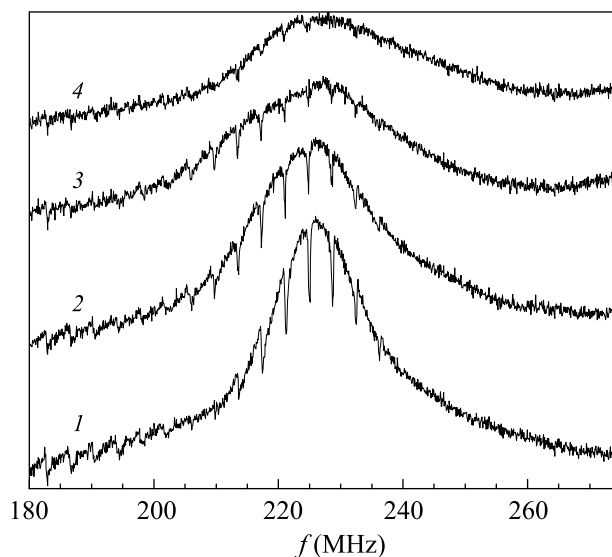


Рис. 3. Модификация ФМР спектров при изменении мощности лазера P и компенсации частотного сдвига постоянным магнитным полем H , направленным вдоль трудной оси в плоскости пленки. Здесь 1 – $P = 0$ мВт, $H = 8.5$ Э; 2 – $P = 13$ мВт, $H = 8.0$ Э; 3 – $P = 27$ мВт, $H = 6.5$ Э; 4 – $P = 34$ мВт, $H = 5.5$ Э

Приведенные выше результаты получены при направлении вектора поляризации света вдоль постоянного поля. Изменение направления поляризации света в плоскости пленки изменяет сдвиг частоты ФМР не более, чем на 10 % (например, рис. 4). Интересно заметить, что направление поляризации изменяется вокруг оси симметрии третьего порядка, в то время как наблюдаемое изменение частоты ФМР

демонстрирует 180-градусную симметрию. Для определения частоты ФМР будем использовать выражение [14]

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} \sqrt{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}\right) \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi}\right)^2}, \quad (3)$$

где θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление намагниченности, F – свободная энергия. Для вычисления f_{FMR} используются значения производных от F по углам θ и φ при значениях этих углов, соответствующих минимуму свободной энергии.

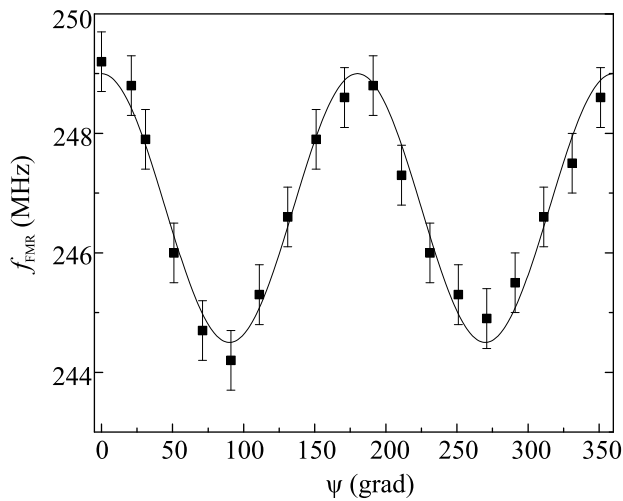


Рис. 4. Зависимость частоты ФМР от направления поляризации световой волны в плоскости пленки при температуре 300 К. Постоянное магнитное поле $H = 8$ Э направлено вдоль трудной оси в плоскости пленки. Световой луч мощностью $P = 25$ мВт составляет угол $\approx 5^\circ$ с нормалью к плоскости образца. Сплошная линия построена согласно (6) при $f_0 = 246.75$ МГц и $f_1 = 2.25$ МГц

Будем полагать, что взаимодействие линейно поляризованного света с магнитной подсистемой образца может быть описано вкладом в свободную энергию вида

$$F_1 = \beta_{ijkl} E_i E_j M_k M_l, \quad (4)$$

где β – материальный тензор 4-го ранга, $\mathbf{E}$ – вектор электрического поля световой волны, $\mathbf{M}$ – намагниченность образца. Если оба вектора лежат в плоскости пленки, а симметрия тензора β , для простоты, соответствует изотропной среде [15], то выражение (4) можно привести к виду

$$F_1 = B_0 M E + B_1 M E \cos 2(\varphi - \psi), \quad (5)$$

где φ и ψ – азимутальные углы векторов $\mathbf{M}$ и $\mathbf{E}$ соответственно, B_0 и B_1 – материальные константы. Пренебрегая вкладом кубической анизотропии, в выражении для свободной энергии будем учитывать взаимодействие намагниченности с постоянным магнитным полем и с эффективным магнитным полем одноосной анизотропии H_u^{eff} , а также вклад (5). Полагая, что $\varphi = 0$, а взаимодействие света с намагниченностью вносит малый вклад в f_{FMR} , выражение для частоты, ФМР получим в виде

$$f_{\text{FMR}} = f_0 + f_1 \cos 2\psi, \quad (6)$$

где f_0 совпадает с (1) при $H_{a1} = H_{a2} = 0$, f_1 – добавка к частоте ФМР, обусловленная (4) при $|f_1| \ll f_0$. Результат аппроксимации экспериментальных данных выражением (6) приведен сплошной линией на рис. 4. Теоретическая зависимость частоты ФМР от направления поляризации света хорошо согласуется с экспериментальной, что подтверждает справедливость предположения о вкладе (4) в фотоиндуцированный сдвиг частоты ФМР.

Взаимодействие линейно поляризованной электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси симметрии третьего порядка, с магнитной подсистемой легкоплоскостного образца теоретически рассмотрено в [16] на примере слабого ферромагнетика FeVO_3 . В [16] предполагалось, что взаимодействие обусловлено обратным эффектом Коттона–Мутона, имеющим вид (4), и получено, что энергия этого взаимодействия также пропорциональна $\cos 2(\varphi - \psi)$.

Следует отметить, что с помощью тензора четвертого ранга (4) описывается не только обратный эффект Коттона–Мутона. Вклад в свободную энергию имеет вид (4) и в случае фотоиндуцированной магнитной анизотропии [17]. При анализе экспериментальных результатов по возбуждению спиновой динамики в ЖИГ с помощью импульсов линейно поляризованного света авторам работы [17] удалось разделить эти вклады. В наших экспериментах такое разделение не представляется возможным, поскольку требует работы с субпикосекундными импульсами и измерений с высоким разрешением по времени. Вместе с тем, в [17] показано, что вклад от эффекта фотоиндуцированной анизотропии почти на два порядка величины меньше вклада от обратного эффекта Коттона–Мутона. При этом данные значения получены для допирования пленки ЖИГ ионами кобальта. Величина эффекта фотоиндуцированной анизотропии сильно зависит от концентрации примесных иновалентных ионов [18]. В нашем случае в роли таких ионов могут выступить ионы Pb^{2+} или Pt^{4+} , концентрация которых при жидкофазной эпи-

таксии пленок может составлять порядка нескольких сотых долей формульной единицы. Следовательно, в представленных результатах вкладом от данного эффекта можно пренебречь.

Заключение. Спектры ФМР эпитаксиальной пленки феррита-граната $\text{BiY}_2\text{Fe}_{4.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{12}$ зарегистрированы путем частотной развертки в слабых, близких к переходу в полидоменное состояние, магнитных полях. При комнатной температуре обнаружено фотоиндуцированное изменение частоты ФМР и подавление магнитоупругих взаимодействий, проявляющихся в спектрах ФМР. Путем сравнения фото- и термоиндуцированных эффектов показана нетепловая природа действия света линейной поляризации с длиной волны 680 нм. Фотоиндуцированное изменение магнитной анизотропии и магнитоупругих взаимодействий связано с изменением заселенностей энергетических уровней фотоактивных центров в катион-замещенном феррите-гранате. Детальный анализ природы формирования фотоактивных центров остается за рамками настоящего сообщения. Выделен фотоиндуцированный вклад в сдвиг частоты ФМР, зависящий от направления поляризации света в плоскости пленки и показано, что этот вклад обусловлен нелинейным взаимодействием световой волны с намагнитченностью и это взаимодействие описывается материальным тензором четвертого ранга.

Авторы благодарны Д. Кричевскому, Н. Хохлову, С. Ляшко, С. Томилину и Ю. Егорову за полезные обсуждения и техническую поддержку экспериментальных исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Мегагрант проект # 075-15-2019-1934.

1. В.Ф. Коваленко, Э.Л. Нагаев, УФН **148**(4), 561 (1986).
2. D. G. Makarov, O. V. Tychko, and V. F. Kovalenko, J. Alloys Compd. **369**, 222 (2004).
3. Ж.В. Гуменюк-Сычевская, В.Ф. Коваленко, С.Н. Ляхимец, ФТТ **28**(3), 675 (1986).
4. Р.А. Дорошенко, С.В. Серегин, ФТТ **39**(6), 1081 (1997).
5. Н.В. Воробьева, В.Б. Митюхляев, Физика и техника полупроводников **50**(4), 457 (2016).
6. F. Hansteen, A. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Phys. Rev. B **73**, 014421 (2006).
7. F. Atoneche, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Stupakiewicz, A. Maziewski, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, Phys. Rev. B **81**, 214440 (2010).
8. А.М. Калашникова, А.В. Киммель, Р.В. Писарев, УФН **185**(10), 1064 (2015).
9. С.Н. Полулях, В.Н. Бержанский, Е.Ю. Семук, В.И. Белотелов, П.М. Ветошко, В.В. Попов, А.Н. Шапошников, А.Г. Шумилов, А.И. Чернов, ЖЭТФ **159**(2), 307 (2021).
10. С.Н. Полулях, В.Н. Бержанский, Е.Ю. Семук, В.И. Белотелов, П.М. Ветошко, В.В. Попов, А.Н. Шапошников, А.И. Чернов, ЖТФ **91**(7), 1124 (2021).
11. K. An, A. N. Litvinenko, R. Kohn, A. A. Fuad, V. V. Naletov, L. Vila, U. Ebels, G. de Loubens, H. Hurdequint, N. Beaulieu, J. Ben Youssef, N. Vukadinovic, G. E. W. Bauer, A. N. Slavin, V. S. Tiberkevich, and O. Klein, Phys. Rev. B **101**, 060407 (2020).
12. A. Rückriegel and R. A. Duine, Phys. Rev. Lett. **124**, 117201 (2020).
13. P. Röschmann and P. Hansen, J. Appl. Phys. **52**, 6257 (1981).
14. H. Suhl, Phys. Rev. **97**, 555 (1955).
15. Дж. Най, *Физические свойства кристаллов*, Мир, М. (1967).
16. А.К. Звездин, А.В. Киммель, Д.И. Плохов, К.А. Звездин, ЖЭТФ **158**(1), 128 (2020).
17. I. Yoshimine, T. Satoh, R. Iida, A. Stupakiewicz, A. Maziewski, and T. Shimura, J. Appl. Phys. **116**, 043907 (2014).
18. R. Alben, E. M. Gyorgy, J. F. Dillon, and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **5**, 2560 (1972).

Краевой и объемный транспорт в двумерном топологическом изоляторе на основе квантовой ямы CdHgTe

М. С. Рыжков^{+*1)}, Д. А. Худайбердиев^{+,*}, Д. А. Козлов⁺, З. Д. Квон⁺, Н. Н. Михайлов⁺, С. А. Дворецкий⁺

⁺ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 8 декабря 2021 г.

После переработки 21 декабря 2021 г.

Принята к публикации 21 декабря 2021 г.

Работа посвящена экспериментальному изучению транспортного отклика квантовой ямы (КЯ) CdHgTe толщиной 11.5 нм. Получены зависимости локального и нелокального сопротивления в диапазоне температур от 0.1 до 20 К. Показано, что исследуемая система является двумерным топологическим изолятором (2Д ТИ). По сравнению с традиционными 2Д ТИ на основе HgTe КЯ толщиной 8 нм, исследуемая КЯ характеризуется одновременно значительно меньшей величиной энергетической щели и большей подвижностью носителей. Анализ полученных данных проведен с использованием компьютерного моделирования, учитывающего реальную геометрию образца, а также рассеяние между краевыми и объемными носителями. Показано, что вероятность рассеяния назад топологических электронов внутри края практически не зависит от температуры. Напротив, вероятность рассеяния из края в объем экспоненциально зависит от температуры, а подгонка этой зависимости стандартной активационной формулой является наиболее точным способом определения щели подвижности исследуемой системы. При этом даже при самой высокой температуре вероятность рассеяния между противоположенными состояниями одного края на порядок превышает вероятность рассеяния в объем, что делает этот механизм доминирующим и определяющим длину пробега краевых электронов.

DOI: 10.31857/S123456782204005X

Квантовые ямы и тонкие пленки на основе HgTe находятся в неослабевающем внимании физики конденсированного состояния уже более десяти лет. Эта популярность связана с недавним появлением нового класса физических объектов с яркими физическими свойствами – двумерных и трехмерных топологических изоляторов и их первой реализацией в квантовых ямах HgTe [1].

С момента возникновения первой идеи 2Д ТИ [2, 3] было подтверждено большое количество теоретических предсказаний и обнаружены новые яркие эффекты. В частности, подтвержден баллистический транспорт на микроскопических масштабах [1], с помощью нелокальных измерений продемонстрирован краевой характер транспорта на образцах макроскопических размеров [4–7], продемонстрирована возможность реализации 2Д ТИ даже в ямах с узкой энергетической щелью [6]. Существенные успехи были достигнуты в изучении спиновой поляризации краевых состояний, как с помощью инжекции/детекции в обычный двумерный металл и использованием квантового спинового эффекта Холла

[8], так и с помощью зонда атомно-силового микроскопа [9, 10] изучено формируемое краевыми токами локальное магнитное поле, также продемонстрирована генерация спин-поляризованных токов под воздействием циркулярно-поляризованного терагерцового излучения [11] и при использовании ферромагнитных туннельных контактов [12].

Однако до сих пор не только не удалось реализовать баллистические краевые каналы в 2Д ТИ длиной более чем несколько мкм, но и прийти к однозначному ответу относительно основного механизма рассеяния электронов в них. В недавней работе [13] было показано, что слабое магнитное поле ослабляет топологическую защиту и при сверхнизких температурах приводит к Андерсоновской локализации, проявляемой в экспоненциальном росте сопротивления краевых каналов, но это не может служить объяснением отсутствия баллистики в общем случае. Наиболее реалистичной является идея взаимодействия неоднородностей двумерного объема (электронных или дырочных капель) и краевых каналов [14], однако экспериментально этот вопрос изучен недостаточно, поскольку локализация может происходить и в объеме [15]. В настоящей работе мы существенно

¹⁾ e-mail: m.ryzhkov@g.nsu.ru

расширили подход, представленный в работе [7], на случай, когда соотношение между характерной двумерной и одномерной проводимостью изменяется на 2 порядка при изменении температуры в диапазоне от 0.1 до 10 K.

В работе исследовались квантовые ямы $\text{Cd}_{0.06}\text{Hg}_{0.94}\text{Te}$ толщиной 11.5 нм, выращенные по технологии молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs с ориентацией (013) (рис. 1а). Для изучения транспортного отклика на основе указанных ям были изготовлены оснащенные TiAu затвором 10-контактные холловские транзисторы, центральная часть которых представляет собой три последовательные секции шириной 50 мкм и длиной 100, 250 и 100 мкм соответственно (рис. 1б). Измерения сопротивления проводились по 4-х точечной схеме в локальной и нелокальной геометрии с одновременной фиксацией как падающего напряжения, так и протекающего через образец тока. Одной из особенностей данной работы является широкий диапазон температур (от 80 мК до 20 K) и сопротивлений (от 1 Ом до сотен МОм). Поэтому, в зависимости от условий, во избежание разогрева образца и одновременно увеличения соотношения сигнал/шум, применялась как схема источника тока (с тянущим током 0.1–10 нА), так и источника напряжения (с тянущим напряжением 1–10 мВ), осциллирующих на частотах 1–12 Гц.

Результаты измерений удельного сопротивления ρ_{xx} от затворного напряжения V_g представлены на рис. 1с. Зависимость $\rho_{xx}(V_g)$ демонстрирует характерный пик, расположенный в точке зарядовой нейтральности (ТЗН) при $V_g^0 = -2.1$ В. Справа от V_g^0 расположена электронная сторона, а слева – дырочная, что подтверждается измерениями холловской компоненты сопротивления ρ_{xy} (рис. 1с). На этой зависимости отчетливо видны плато квантового эффекта Холла с факторами заполнения $\nu = 1$ –3 для электронов. Максимальная подвижность носителей составляет $250 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для электронов и $10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для дырок.

Перейдем к анализу поведения системы вблизи ТЗН. Для удобства будем отсчитывать затворное напряжение от V_g^0 и введем величину $V_g^* \equiv V_g - V_g^0$. Величина ρ_{xx} при $V_g^* = 0$ и температуре $T = 4.7$ K составляет $82 \text{ кОм}/\square$, что превышает величину h/e^2 , и поэтому указывает на диэлектрическое поведение и наличие энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Для квантовой ямы это означает отклонение ее толщины от критической в большую или меньшую сторону. Проанализируем

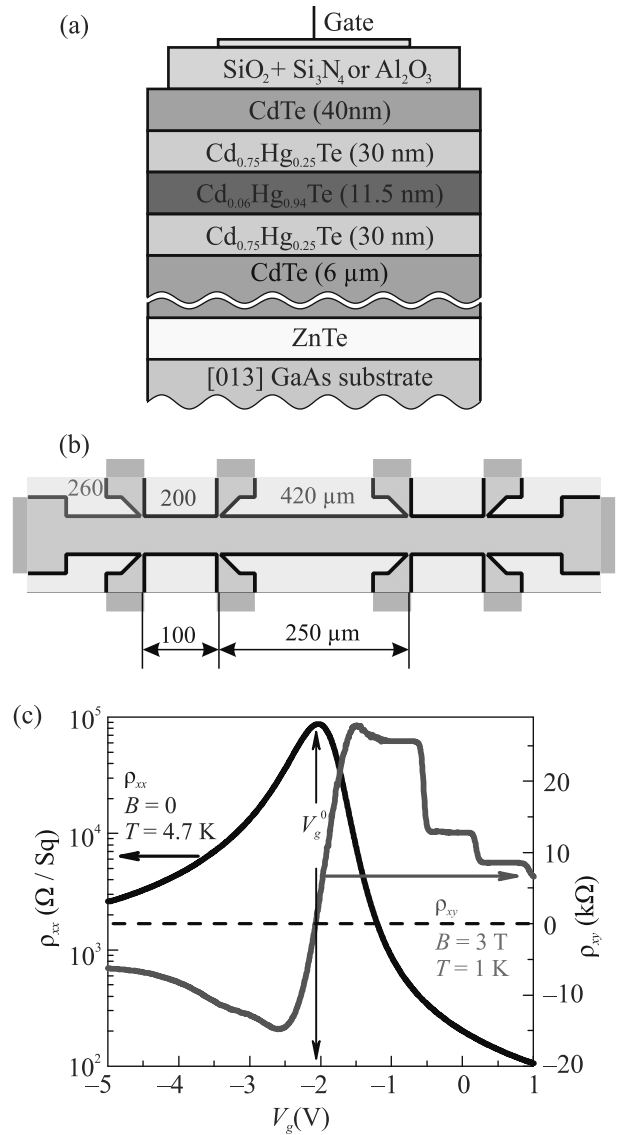


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Поперечный разрез исследованной гетероструктуры. (б) – Схематическое изображение холловского мостика, покрытого металлическим затвором. Снизу указаны расстояния между потенциометрическими контактами, а сверху – длины краев, расположенных под затвором. (с) – Зависимость $\rho_{xx}(V_g)$, измеренная в нулевом магнитном поле B и при температуре $T = 4.7$ K и $\rho_{xy}(V_g)$, измеренная при $B = 3$ Тл и $T = 1$ K. Вертикальная стрелка с меткой V_g^0 соответствует одновременно максимуму ρ_{xx} и точке зарядовой нейтральности

эволюцию зависимостей $\rho_{xx}(V_g)$, измеренных в диапазоне от 80 мК до 21 K и представленных на рис. 2а.

В ТЗН и вблизи нее (в диапазоне $V_g^* = -1 \dots 1$ В) система демонстрирует диэлектрическое поведение: при охлаждении от 21 до 1 K удельное сопротивление возрастает от 5 до 500 кОм/ $\square$. При дальней-

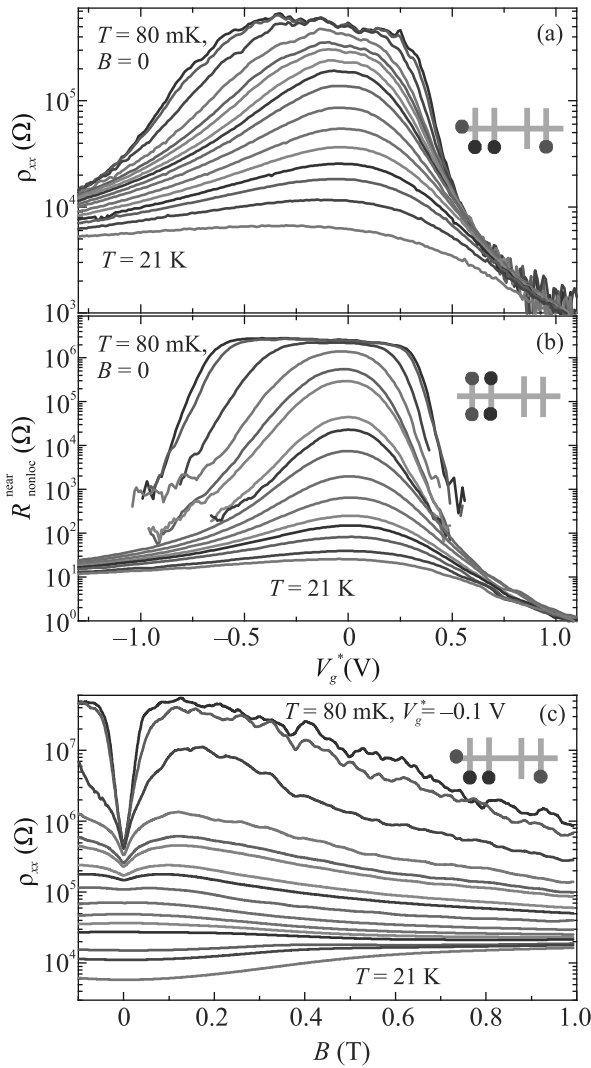


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости локального удельного сопротивления $\rho_{xx}(V_g^*)$ (a) и нелокального сопротивления $R_{\text{nonloc}}^{\text{near}}(V_g^*)$ (b) при $B = 0$ и $T = 0.08, 0.13, 0.28, 0.53, 0.8, 1.1, 1.8, 2.6, 3.6, 5.2, 6.8, 8.6, 10, 12, 15$ и 21 К. (c) – Зависимости $\rho_{xx}(B)$, измеренные вблизи ТЗН ($V_g^* = -0.1$ В) при тех же температурах. На вставках: схема расположения токовых (красным цветом) и потенциометрических (синим) контактов

шем понижении температуры максимум сопротивления выходит на насыщение, увеличиваясь на 15 % до 600 кОм/□ при минимальной температуре (80 мК). При этом сам пик становится значительно шире по затворному напряжению, на его вершине формируется плоский участок, изрезанный случайными квантовыми флуктуациями сопротивления. Такое поведение $\rho_{xx}(V_g)$ характерно для 2Д ТИ: насыщение температурной зависимости при $T < 1$ К соответствует переходу от объемного режима проводимости к проводимости по топологическим краевым каналам.

Отметим, что в режиме краевого транспорта расчет удельного сопротивления на единицу площади уже теряет смысл, поскольку физически значимой величиной становится длина края L , которая составляет для используемой секции мостика ≈ 200 мкм (рис. 1b). В приближении, что сопротивление краевого канала линейно зависит от длины [7], получаем длину пробега, равную $l_B = L[h/e^2/(2 \cdot R_{\text{loc}} = 2.4 \times 10^6 \Omega)] = 2.2$ мкм, что совпадает с типичными экземплярами образцов на основе HgTe КЯ.

Для проверки утверждения, что исследуемая КЯ обладает присущим 2Д ТИ свойством нелокальной проводимости, был изучен нелокальный транспортный отклик в двух различных конфигурациях. В первом случае токовые и потенциометрические контакты были разнесены на расстояние 100 мкм (см. рис. 1b и вставка к рис. 2b), во втором – на 350 мкм (не показано). Полученные в различных конфигурациях результаты качественно совпадают и количественно укладываются в единую физическую картину, поэтому, в целях экономии пространства, данные для конфигурации с 350 мкм будут опущены (хотя и будут учитываться в компьютерном моделировании, рис. 3c и d). Зависимости нелокального сопротивления $R_{\text{nonloc}}^{\text{near}}(V_g^*)$ для первой конфигурации контактов показаны на рис. 2b. На первый взгляд, представленные кривые повторяют зависимости $\rho_{xx}(V_g^*)$, однако между ними есть существенные отличия. При высокой температуре ($T > 5$ К) величина нелокального сопротивления оказывается на порядки меньше, чем локального, что типично для систем с объемной проводимостью. Однако, по мере понижения температуры нелокальное сопротивление в максимуме не только становится сравнимым с локальным, но и превышает его, достигая 2.8 МОм при $T = 80$ мК. Эта величина достаточно хорошо совпадает с теоретической, равной 4 МОм и рассчитанной с учетом реальной длины топологических каналов (рис. 1b) и значения $l_B = 2.2$ мкм. Отклонение в 30 процентов связано с влиянием беспорядка в системе [5] и, в меньшей мере, с неидеальностью оптической литографии (несимметричным расположением затвора относительно центра холловского мостика).

Качественно температурные зависимости максимумов локального и нелокального сопротивления объясняются следующим образом. Полная проводимость системы складывается из вкладов объемных носителей (рис. 3a, верхняя строчка) и краевых топологических состояний (рис. 3a, нижняя строчка). При низкой температуре делокализованные объемные носители в области ТЗН отсутствуют, поэтому проводимость определяется исключительно кра-

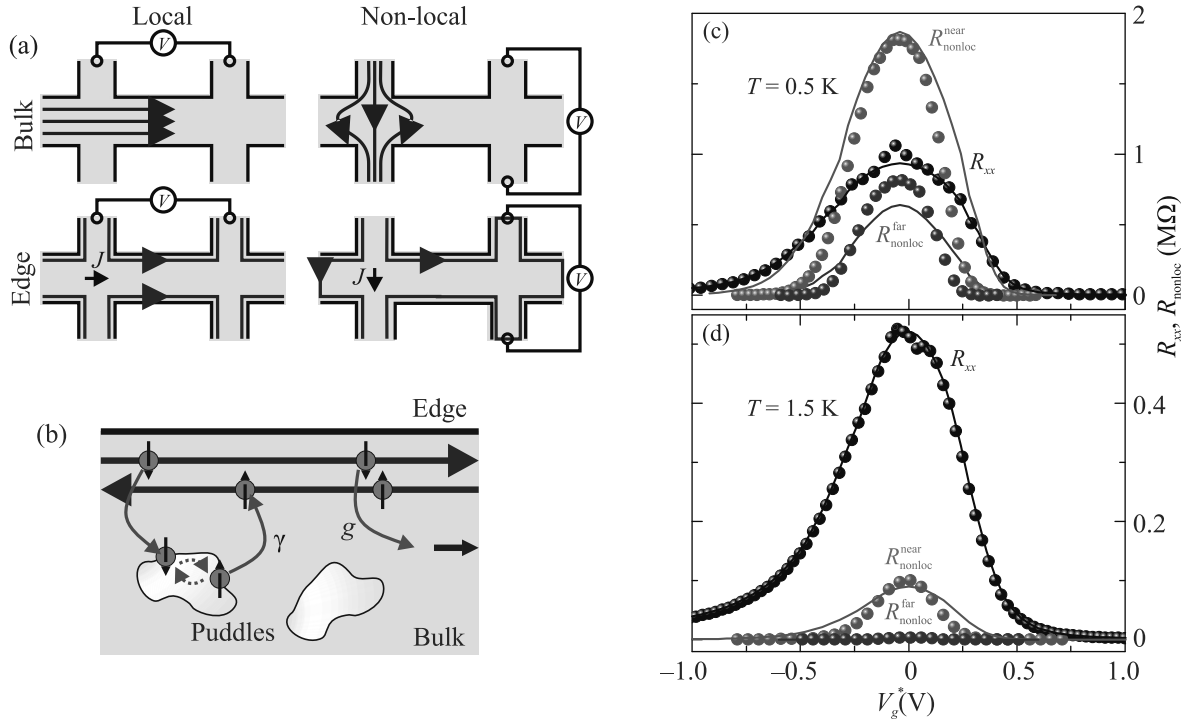


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Схематическое изображение протекающих токов для объемного (верхняя строка) и краевого (нижняя строка) режимов транспорта в локальной (столбец слева) и нелокальной (справа) геометрии. (b) – Два механизма рассеяния, учитываемых в компьютерной модели. Рассеяние внутри края (γ) предполагает наличие электрон-дырочных капель, в которых происходит переворот спина. При рассеянии в объеме (g) переворот спина не обязателен. (c) и (d) – Подгонка зависимостей локального R_{xx} и нелокального сопротивления в двух конфигурациях $R_{\text{nonloc}}^{\text{near}}$ и $R_{\text{nonloc}}^{\text{far}}$ (с расстоянием между токовыми и потенциметрическими контактами, равным 100 мкм и 350 мкм соответственно) для $T = 0.5$ K (c) и $T = 1.5$ K (d). Отдельными точками изображены экспериментальные данные, сплошными линиями – результат подгонки компьютерной моделью

евым транспортом. По мере повышения температуры происходит активация носителей и рост объемной проводимости. В локальной геометрии это приводит к плавному снижению измеряемого сопротивления за счет аддитивного сложения объемной и краевой проводимости. При температуре более 2 K объемная проводимость начинает доминировать, а краевая дает лишь относительно малый вклад. Для нелокального сопротивления эффект увеличения температуры приводит к существенно более резкой температурной зависимости. Это связано с тем, что объемная проводимость шунтирует краевую. По этой же причине полуширина пиков нелокального сопротивления, определяемая началом заполнения объемных зон, оказывается существенно меньше, чем у локального (рис. 3c и d).

Дополнительное подтверждение принадлежности исследуемой системы к 2Д ТИ было получено из ее отклика в магнитном поле. Как было недавно показано, слабое магнитное поле даже в несколько мТл приводит к разрушению топологической за-

щиты от обратного рассеяния в краевых каналах и возникновению локализации по механизму Андерсона [13]. Результаты наших измерений $\rho_{xx}(B)$ при $V_g^* = -0.1$ В согласуются с этой моделью и представлены на рис. 2с. При температурах ниже 1 K наблюдается положительное магнетосопротивление, экспоненциально зависящее от магнитного поля. Абсолютный максимум достигается в магнитном поле 0.13 Тл и составляет 53 МОм/□, что соответствует 106 МОм. После нормирования на длину края, равную 200 мкм, получаем существенно меньшее удельное одномерное сопротивление, чем в работе [13], где то же значение сопротивления края и в тех же условиях достигалось на участке длиной всего лишь 38 мкм.

Количественный анализ температурных зависимостей был проведен с помощью компьютерного моделирования процесса протекания электрического тока в соответствии с моделью, впервые представленной в [7] и адаптированной под нашу задачу. В рамках этой модели вводится два канала проводимости: по объему и по краям. Распределение электрическо-

го потенциала было раздельным для краев образца и объема и дискретизировано с шагом 1 мкм. Объемная проводимость задавалась друдевской проводимостью σ_{bulk} , а проводимость каждого из краевых каналов изначально была равна e^2/h , но уменьшалась из-за рассеяния в краевых каналах. Процессы рассеяния задавались с помощью феноменологических параметров γ и g , определяющих вероятности рассеяния на единицу длины края внутри краевого канала и в объем соответственно (рис. 3b).

Процедура подгонки для каждой из температур проходила следующим образом. В качестве подгоночных параметров служили γ и g , а в качестве исходных экспериментальных данных использовались три зависимости: одна зависимость $R_{\text{local}}(V_g)$ и две зависимости $R_{\text{nonloc}}(V_g)$, измеренные на расстоянии 100 и 350 мкм между токовыми и потенциометрическими контактами (рис. 3с и d). На первом этапе подгонки происходил расчет зависимости $\sigma_{\text{bulk}}(V_g)$ по формуле $1/R_{\text{local}}(V_g) = W/L \times \sigma_{\text{bulk}}(V_g) + 1/R_{\text{edge}}$, где L и W – длина и ширина измеряемого участка образца, а R_{edge} – эквивалентное сопротивление его краев. Для определения величины R_{edge} мы предположили, что она слабо зависит от температуры и затворного напряжения (по крайней мере, вблизи ТЗН), а также предположили, что $\sigma_{\text{bulk}} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Поскольку в исследуемой системе переход от объемного к краевому типу транспорта происходит при температуре порядка 1 К, то при $T = 80$ мК $R_{\text{edge}} \ll W/L \times \sigma_{\text{bulk}}^{-1}$. Таким образом, $R_{\text{edge}} = \langle R_{\text{local}}|_{T=80 \text{ мК}} \rangle$, где $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по V_g (усреднение необходимо из-за квантовых флуктуаций сопротивления, не описываемых моделью). Далее происходил процесс поиска оптимальной пары параметров γ и g , минимизирующих сумму квадратов разницы между экспериментальными и теоретическими зависимостями. Для разницы, получаемой с нелокальных зависимостей, использовался вес $W = R_{\text{local}}/R_{\text{nonloc}}$ в ТЗН.

Примеры подгонки экспериментальных данных для температур 0.5 и 1.5 К представлены на рис. 3с и d. Для обеих температур достигнуто хорошее согласие между моделью и экспериментом. Одновременная подгонка трех кривых одним набором параметров g и γ является существенным моментом. Это связано с тем, что обе подгоночные кривые $R_{\text{nonloc}}(V_g)$ чувствительны к изменению как g , так и γ , однако величина эффекта зависит от расстояния между токовыми и потенциометрическими контактами. Благодаря одновременной подгонке нелокального отклика в двух различных конфигурациях контактов, извлеченные параметры оказываются однозначными, а подгонка – самосогласованной. Полуши-

рина пиков подгоночных зависимостей определяется поведением зависимости $\sigma_{\text{bulk}}(V_g)$ и практически не зависит от g и γ .

Перейдем к главным результатам работы. На рисунке 4а изображены экспериментальные зависимости

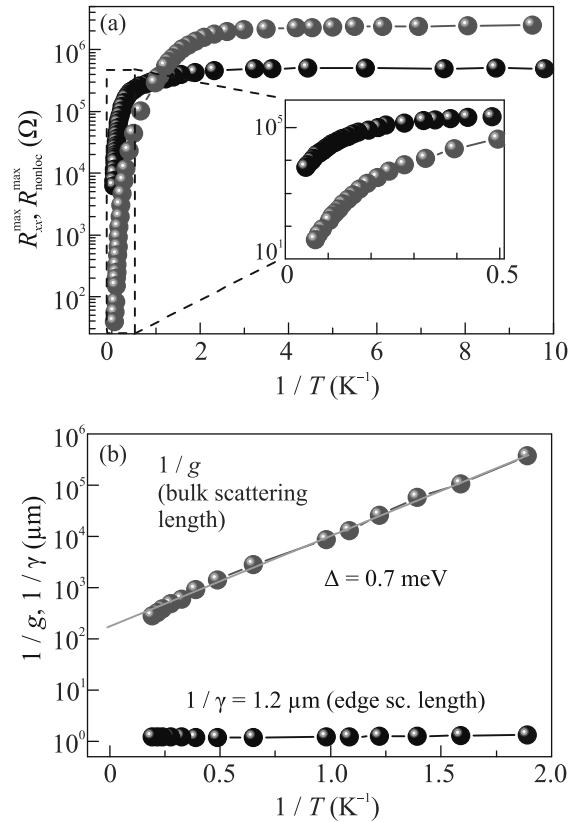


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Зависимости максимумов локального (R_{xx}^{max}) и нелокального ($R_{\text{nonloc}}^{\text{max}}$) сопротивления от обратной температуры. На вставке – область от 0 до 0.5 K^{-1} в увеличенном масштабе. (б) – Зависимость обратных параметров подгонки $1/g$ и $1/\gamma$, определяющих парциальную длину свободного пробега топологических электронов при рассеянии в объеме и внутри края соответственно от обратной температуры. Подгонка зависимости $1/g(1/T)$ активационной формулой $A \exp(\Delta/2T)$ позволяет определить величину щели подвижности $\Delta = 0.7 \text{ мэВ}$

сти величины пика локального и нелокального сопротивления от температуры, а на рис. 4б – зависимости подгоночных параметров g и γ , извлеченные в ходе подгонки при тех же температурах. На экспериментальных кривых отчетливо виден переход от краевого режима транспорта, с практически отсутствующей температурной зависимостью, к объемному, где наблюдается изменение величины сопротивления на несколько порядков. Попытка извлечь характерную активационную энергию не может увенчаться

успехом, поскольку при высоких температурах на полученных кривых нет выраженного линейного (в соответствующих координатах) участка. По-видимому, это связано с тем, что энергетическая щель совпадает по порядку величины с характерным беспорядком в системе.

Проанализируем теперь поведение подгоночных параметров g и γ . Из рисунка 4b отчетливо видно, что параметр γ практически не зависит от температуры и по порядку величины $\gamma^{-1} = 1.2$ мкм совпадает с экспериментальной оценкой длины баллистичности $l_B = 2.2$ мкм. Зависимость параметра g от температуры полностью противоположна: при изменении температуры от 0.5 до 5 К его величина увеличивается на 3 порядка, а сама зависимость в этом диапазоне хорошо подгоняется активационной кривой $Ae^{-\Delta/2kT}$ с энергетическим параметром $\Delta = 0.7$ мэВ. При более высоких температурах подгонка теряет свою однозначность из-за слишком малой величины нелокального сопротивления, измеряемого на более длинном участке. Поскольку параметр g определяет вероятность выйти из края в делокализованное объемное состояние, то величина Δ есть ни что иное, как щель подвижности исследуемой системы. При этом используемый способ ее определения является более правильным, чем прямой анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 4а. Полученная величина Δ оказалась на порядки меньше, чем в HgTe яме толщиной 8 нм (30 мэВ) и существенно меньше, чем в ямах толщиной 14 нм (3 мэВ). Практически во всем диапазоне температур величина $1/g$ на порядки превышает $1/\gamma$, а при минимальной температуре величина $1/g$ достигает 10^5 мкм, т.е. 100 мм. Это доказывает, что даже при высокой температуре, т.е. в условиях доминирующей объемной проводимости, сопротивление краевых каналов определяется рассеянием внутри края, а не взаимодействием с объемом.

Таким образом, в данной работе был изучен транспортный отклик КЯ CdHgTe толщиной 11.5 нм. Показано, что исследуемая КЯ является 2Д ТИ, характеризующейся значительно меньшей величиной энергетической щели и большей подвижностью носителей по сравнению с обычными 2Д ТИ на основе HgTe. С помощью компьютерного моделирования проведен анализ экспериментальных данных. Показано, что вероятность рассеяния назад топологических электронов внутри края практически не зависит от температуры. Напротив, вероятность рассеяния из края в объем экспоненциально зависит от температуры, а подгонка этой зависимости стандартной активационной формулой является наиболее точным

способом определения щели подвижности исследуемой системы и дает величину $\Delta = 0.7$ мэВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках проекта # 20-42-543014.

1. M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
2. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
3. C.L. Kane and E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
4. A. Roth, C. Brüne, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **325**, 294 (2009).
5. G.M. Gusev, Z.D. Kvon, O.A. Shegai, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, and J.C. Portal, *Phys. Rev. B* **84**, 121302(R) (2011).
6. E.B. Olshanetsky, Z.D. Kvon, G.M. Gusev, A.D. Levin, O.E. Raichev, N.N. Mikhailov, and S.A. Dvoretzky, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 126802 (2015).
7. A. Rahim, A.D. Levin, G.M. Gusev, Z.D. Kvon, E.B. Olshanetsky, N.N. Mikhailov, and S.A. Dvoretzky, *2D Mater.* **2**, 044015 (2015).
8. C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, E.M. Hankiewicz, L.W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Nature Phys.* **8**, 485 (2012).
9. M. Baenninger, M. König, A.G.F. Garcia, M. Mühlbauer, C. Ames, P. Leubner, C. Brüne, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, and D. Goldhaber-Gordon, *J. Appl. Phys.* **112**, 103713 (2012).
10. K.C. Nowack, E.M. Spanton, M. Baenninger, M. König, J.R. Kirtley, B. Kalisky, C. Ames, P. Leubner, C. Brüne, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, D. Goldhaber-Gordon, and K.A. Moler, *Nature Mater.* **12**, 787 (2013).
11. K.-M. Dantscher, D.A. Kozlov, M.T. Scherr, S. Gebert, J. Bärenfänger, M.V. Durnev, S.A. Tarasenko, V.V. Bel'kov, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, Z.D. Kvon, J. Ziegler, D. Weiss, and S.D. Ganichev, *Phys. Rev. B* **95**, 201103(R) (2017).
12. A.A. Kononov and E.V. Deviatov, *JETP Lett.* **104**, 811 (2016).
13. S.U. Piatrusha, E.S. Tikhonov, Z.D. Kvon, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretzky, and V.S. Khrapai, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 056801 (2019).
14. J. I. Värynen, M. Goldstein, and L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216402 (2013).
15. Z.D. Kvon, E.B. Olshanetsky, M.A. Drofa, and N.N. Mikhailov, *JETP Lett.* **114**, 341 (2021).

Утоньшение смектических нанопленок, инициированное мениском

П. В. Долганов⁺¹⁾, В. К. Долганов⁺, Е. И. Кац^{*}

⁺Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черногловка, Россия

^{*}Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черногловка, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2021 г.

После переработки 24 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

Обнаружен новый механизм утоньшения смектических нанопленок, отличающийся от ранее описанного в экспериментальных и теоретических работах. При температуре выше объемного фазового перехода Смектик-А – изотропная жидкость происходит изменение размера и формы мениска. Вблизи температуры неустойчивости нанопленок граница мениска углубляется в нанопленку, а толщина мениска становится порядка и меньше толщины нанопленки. Участок пленки меньшей толщины, который образуется в мениске у границы с пленкой, инициирует утоньшение всей нанопленки.

DOI: 10.31857/S1234567822040061

Послойные переходы утоньшения свободно подвешенных смектических нанопленок – одно из наиболее впечатляющих открытий в физике жидких кристаллов последних нескольких десятилетий [1–8]. Смектические жидкие кристаллы обладают одномерным упорядочением молекулярных слоев. Важная физическая особенность смектического упорядочения состоит в частности в том, что при нагреве объемный образец начинает плавиться не с поверхности, как у большинства кристаллов, а с внутренних слоев. Это связано с большой амплитудой смектических флуктуаций и с тем, что эти флуктуации “заморожены” у поверхности. Трансляционный параметр порядка поверхностных слоев больше, чем в объеме. Это приводит к нетривиальному поведению тонких свободно подвешенных пленок, две поверхности которых граничат с воздухом. При нагреве параметр порядка внутренних слоев становится таким малым, что можно говорить о плавлении этих слоев. В результате пленка становится структурно неустойчивой. Существующее теоретическое описание этого явления предполагает, что разность давлений между воздухом и пленкой $\Delta P = P_{\text{air}} - P_{\text{film}}$ и зависимость ее от толщины пленок приводит к выдавливанию внутреннего “расплавленного” слоя пленки. Вещество этого слоя уходит в мениск, толщина пленки уменьшается. В оставшейся более тонкой пленке поверхностное упорядочение, длина которого сохраняется при утоньшении, приводит к устойчивости внутренних слоев пленки. Последующий нагрев вызывает новые переходы утоньшения. Скачкообразное уменьшение

толщины пленки при переходах утоньшения наблюдалось в различных фазах смектиков: в неполярных смектиках-А (SmA) с ортогональной ориентацией длинных осей молекул в слоях [1–6], в сегнетоэлектрических смектиках C^* (SmC^{*}) [7]. Проведенные численные и аналитические расчеты [5, 8–15], в том числе основанные на теории пре-смектической пленки де Жена [16, 17] подтвердили структурную неустойчивость пленок при высокой температуре и возможность выхода из этой неустойчивости путем переходов послойного утоньшения.

Следует отметить ряд обстоятельств, существенных для переходов утоньшения. Ниже температуры объемного фазового перехода мениск свободно подвешенной пленки образован большим числом дислокаций, выше температуры объемного перехода смектическая пленка контактирует с мениском из фазы без слоевого упорядочения и дислокаций. Основное внимание в предыдущих экспериментальных и теоретических исследованиях уделялось температурной зависимости переходов утоньшения. Что касается динамики этих переходов, были проведены исследования [18], в которых измерялась скорость движения фронта утоньшения (краевой дислокации) между пленками двух толщин при температуре ниже объемного фазового перехода T_C , т.е. ниже температуры абсолютной неустойчивости пленок. Утоньшение инициировалось локальным нагревом небольшого участка пленки. В последующих работах [19–22] исследовалась динамика трансформации островов и дырок (участков большей и меньшей толщин, чем пленка), в том числе были проведены уникальные измерения на дырках в один молекулярный слой [21].

¹⁾e-mail: pauldol@issp.ac.ru

Исследования были выполнены при $T < T_C$. Наблюдались также спонтанные переходы выше T_C [19]. Панкратс и соавторы [4] в тонких пленках толщиной 3, 4, 5 слоев выше температуры объемного фазового перехода SmA – изотропная жидкость наблюдали увеличение скорости фронта утоньшения с увеличением температуры. Переходы также инициировались локальным нагревом небольшого участка пленки.

В экспериментальных исследованиях в ряде веществ наблюдались послойные переходы утоньшения с воспроизводимыми температурами переходов. В то же время в большом числе веществ выше температуры объемного фазового перехода плавления смектические нанопленки не плавятся, однако наблюдаются как послойные утоньшения, так и переходы с уменьшением толщины пленки на несколько смектических слоев, при этом температуры утоньшения и разрушения пленок не воспроизводятся. Утоньшение и разрушение пленок в этих веществах может происходить выше T_C при различных температурах. В связи с необычностью явления утоньшения нанопленок, общим интересом к образованию различного типа низкоразмерных структур [23–36] переходы утоньшения интенсивно исследуются в последние десятилетия. Однако целый ряд вопросов остается без ответа. В первую очередь это относится к начальному этапу образования тонкой пленки из более толстой.

В настоящей работе обнаружен механизм утоньшения нанопленок, ранее в экспериментальных работах не наблюдавшийся и теоретически не предсказывавшийся. Исследования проведены в области структурной неустойчивости нанопленок цианобифенила 12CB (Synthon Chemicals). В объемном образце фазовый переход SmA – изотропная жидкость происходит при 58°C . Обнаружено существенное изменение формы мениска вблизи перехода утоньшения, образование в нем у границы с пленкой участка меньшей толщины, увеличение размера этого участка, что приводит к утоньшению всей пленки.

В оптических измерениях использовался микроскоп Olympus BX51, работающий в отраженном свете. Микроскоп сопряжен со спектрометром AvaSpec-2048L (Avantes) и скоростной видеокамерой Baumer VCXU-02C, что давало возможность параллельно регистрировать изменение числа слоев в нанопленке и динамику переходов утоньшения. Видеосъемка проводилась со скоростью до 600 кадров в секунду. В исследованиях использовались термостатирующие устройства, позволяющие проводить оптические измерения. Пленки готовились в смектической фазе, в круглом отверстии диаметром 4 мм в тонкой стеклянной пластине. После приготовления

пленки, как правило, содержали участки неоднородной толщины. Перед началом эксперимента пленки выдерживались при постоянной температуре в течение нескольких десятков минут для достижения однородной толщины.

При исследовании поведения пленок вблизи точек неустойчивости важно знать число молекулярных слоев N в нанопленке до и после каждого перехода утоньшения. Переходы утоньшения регистрировались по интенсивности отраженного от пленки света и по фронту перехода, проходящему через пленку (движение краевой дислокации, разделяющей пленки двух толщин, приводит к уменьшению толщины пленки). В нанопленках толщиной менее 9 молекулярных слоев интенсивность отраженного назад света с хорошей точностью пропорциональна квадрату числа слоев $I(N) \sim [N\pi d(n^2 - 1)/\lambda]^2$ [27], где d – толщина смектического слоя, n – показатель преломления. В более толстых пленках толщину (число слоев) можно восстановить с использованием более сложной зависимости $I(N)$ [27].

На рисунке 1 сплошными символами показаны максимальные температуры, до которых нам удава-

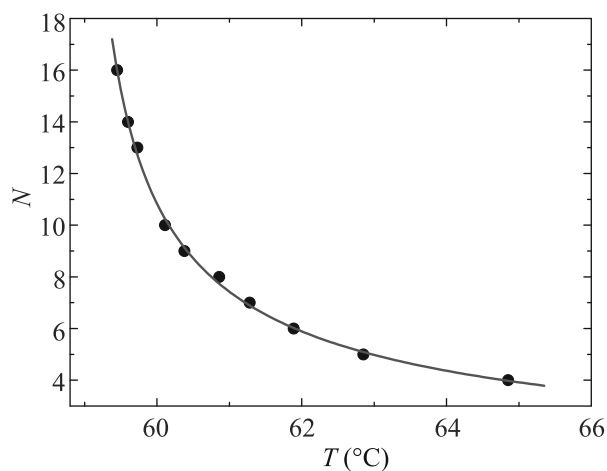


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температуры утоньшения смектических плёнок в процессе нагрева выше температуры T_C объемного фазового перехода в изотропную жидкость. N – число смектических слоев. Кривая – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$, $\nu = 0.61$

лось нагревать пленки с различным числом слоев N . Переходы утоньшения и разрушения пленки могли происходить и при более низких температурах. Можно предположить, что сплошные символы находятся вблизи температур абсолютной неустойчивости пленок с данным числом слоев N . Это предположение подтверждается приводимыми далее в статье

результатами по форме мениска и процессу образования пленок меньшей толщины. Выше температуры объемного фазового перехода вблизи температур неустойчивости может происходить образование капель высокотемпературной фазы без слоевого упорядочения, точечных и линейных дефектов [23, 28–30]. В сериях переходов утоньшения, представленных в работе, образование капель и дефектов в пленках не наблюдалось.

Согласно теории де Жена пресмектических пленок, температуры структурной неустойчивости пленок T_N связаны с числом слоев N выражением $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$, где критическая температура T^* близка к температуре фазового перехода в структуру без слоевого упорядочения T_C , ν – критический индекс. Подгонка экспериментальных данных рис. 1 с использованием зависимости $N = N_0[(T_N - T^*)/T^*]^{-\nu}$ дает $\nu \approx 0.6$, что близко к полученным ранее значениям [5, 31]. В теоретических и экспериментальных работах основное внимание уделялось неустойчивости самих смектических нанопленок. Роль мениска как ниже T_C , так и выше T_C , в предыдущих работах, как правило, сводилась к созданию давления Лапласа γ/R из-за кривизны мениска $1/R$. В то же время само существование пленок обязано мениску, в котором при T_C происходит фазовый переход. При низкой температуре ($T < T_C$) сложный профиль мениска образован смектическими слоями (рис. 2а) с большим числом дислокаций с гигантским вектором Бюргерса. Выше T_C объемный образец смектика расплавлен. Образуется граница раздела между смектической пленкой и фазой мениска без слоевого упорядочения (рис. 2б). Такая граница раздела в свою очередь может рассматриваться как еще один мениск, ограничивающий смектическую пленку. Изучение литературы показывает, что до настоящего времени, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических публикаций по послойному утоньшению, этому изменению формы мениска при нагреве уделялось мало внимания, за исключением статьи Освальда [31].

В нашей работе мы обращаем внимание на трансформацию мениска. Дело в том, что при переходе первого рода смектик–изотропная жидкость большая кривизна границы раздела между фазами может оказывать существенное влияние на динамику утоньшения. Если граница между смектической пленкой и мениском имеет кривизну $1/r_N$, где $r_N = Nd/2$, это приводит к наличию давления Лапласа $\Delta P_N = 2\gamma_1/Nd$, где γ_1 – поверхностное натяжение на границе раздела. Принимая $\gamma_1 \approx 10^{-5}$ Н/м [32], получаем для пленки толщиной 10 слоев ΔP_N по-

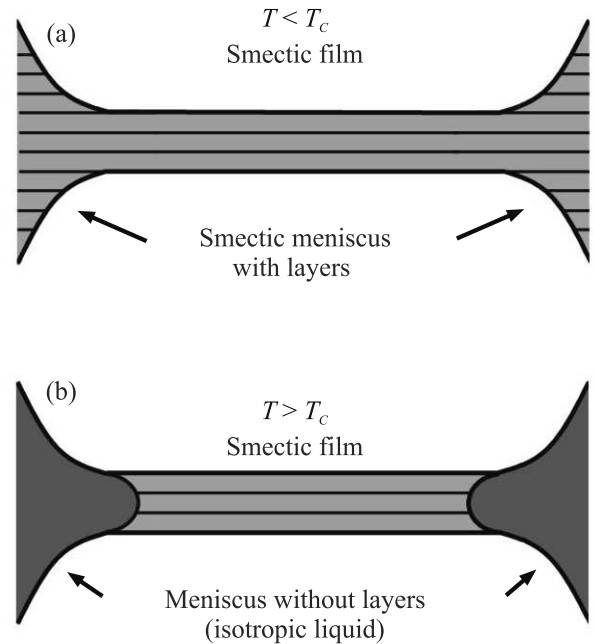


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Схематическое изображение нанопленки со смектическим мениском при температуре ниже объемного фазового перехода плавления $T < T_C$. (б) – При $T > T_C$ образуется интерфейс (мениск), разделяющий смектическую пленку и изотропную фазу со слоевым упорядочением только у границы с воздухом

рядка $6 \cdot 10^2$ Па. Это давление заметно больше, чем избыточное давление, создаваемое мениском пленки между смектиком и воздухом 7–40 Па [5] при $T < T_C$ или между жидкостью и воздухом при $T > T_C$. Сказанное выше не учитывает наличие в изотропном мениске приповерхностного смектического слоя, толщина которого (корреляционная длина поверхностного упорядочения) изменяется с температурой и может приводить к плавному увеличению ΔP между переходами утоньшения. Для полного понимания динамики послойного утоньшения требуется дальнейшее развитие теории пре-смектических нанопленок, в том числе: (1) изучение формы наноразмерной границы раздела между смектической пленкой и фазой без слоевого упорядочения; (2) давления, создаваемого такой границей раздела; (3) учет эффектов просачивания и неравновесной динамики дислокаций.

Нами проведены исследования изменения формы мениска вблизи переходов утоньшения (рис. 3). При нагреве выше температуры объемного фазового перехода плавления происходит смещение края мениска к центру пленки, трансформация фронта мениска (рис. 3а, б). Наиболее радикальная трансформация мениска нами наблюдалась вблизи перехода

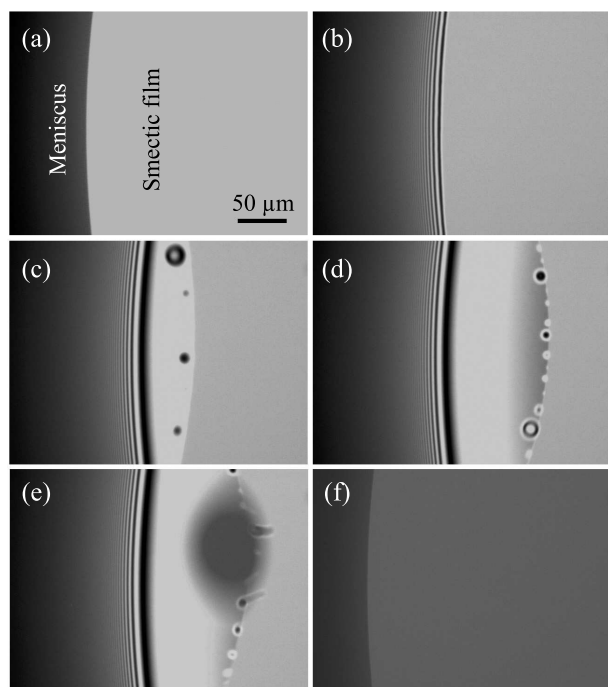


Рис. 3. Смектическая пленка с $N = 9$ вблизи мениска до перехода утоньшения (a)–(d). (a) – Пленка вдали от температуры утоньшения. (b) – Трансформация при нагреве формы мениска вблизи контакта со смектической пленкой. (c) – Образование плоского широкого участка мениска. (d) – Мениск с плавным изменением толщины (интенсивность отражения уменьшается при приближении к пленке). Образование тонкого участка в мениске (темная область) (e) приводит к утоньшению пленки. (f) – Мениск и более тонкая пленка непосредственно после перехода утоньшения. (a) – $T = 59.5^\circ\text{C}$; (b) – $T = 60.15^\circ\text{C}$; (c) – $T = 60.26^\circ\text{C}$; (d) – $T = 60.29^\circ\text{C}$; (e) – $T = 60.31^\circ\text{C}$; (f) – $T = 60.34^\circ\text{C}$

утоньшения. После плавного изменения положения и формы мениска (рис. 3a, b), непосредственно перед переходом утоньшения тонкая часть мениска углубляется в нанопленку (рис. 3c, d), образуя слой толщиной порядка и меньше 50 нм. В этой части мениска также зарождаются капли большей толщины (круглые темные и светлые включения, рис. 3c, d). При релаксации толщина мениска уменьшается вблизи границы мениск–смектическая пленка (рис. 3d). Непрерывное изменение толщины мениска (мениск более темный у границы с пленкой (рис. 3d)) указывает на отсутствие слоевой (дискретной) структуры по крайней мере в середине мениска. Следует отметить, что даже когда толщина мениска становится меньше толщины пленки (фронт мениска темней, чем пленка, рис. 3d), граница между мениском и пленкой существует, что указывает на значительное различие их структур. Отсутствие слоевого упорядочения в ме-

ниске и возможность плавного изменения его толщины может приводить к большой величине флуктуаций толщины. Если толщина мениска локально становится меньше толщины пленки, состояние со смектическим упорядочением слоев становится энергетически выгодным. Образование тонкой области с меньшим числом смектических слоев, чем в пленке, наблюдалось в эксперименте (темный участок в тонкой части мениска на рис. 3e). Подчеркнем, что состояние со слоевым упорядочением и с меньшим, чем в исходной пленке, числом слоев образуется в мениске и затем распространяется по всей пленке (рис. 3f). Происходит переход утоньшения во всей пленке, при этом сам мениск уменьшается в размерах (рис. 3f).

Проведенные нами исследования позволили выявить новые особенности переходов утоньшения в свободно подвешенных смектических нанопленках. Обнаружен механизм утоньшения нанопленок, который ранее в экспериментах не наблюдался и теоретически не предсказывался. Вблизи перехода утоньшения происходит изменение размера и формы мениска. Продольный размер мениска существенно увеличивается. Фронт мениска углубляется в нанопленку, его толщина в тонком участке становится порядка и меньше толщины нанопленки. Более тонкая пленка образуется в мениске у его границы и распространяется по всей пленке. Трансформация мениска инициирует утоньшение пленки.

Описанная выше неустойчивость мениска – главный новый результат нашей работы. Ранее считалось, что выше T_C утоньшение смектических нанопленок вызвано нестабильностью слоевого упорядочения в пленках. В настоящей работе нами показано, что выше T_C не только пленка становится нестабильной, но и мениск. Вопрос состоит в том, какая нестабильность сработает раньше. Это, в частности, может зависеть от материальных параметров, вероятности зарождения тонкой пленки, от предыстории. Мы обнаружили и экспериментально продемонстрировали, что нестабильность мениска может инициировать утоньшение нанопленки. Полученные результаты указывают на то, что процессы утоньшения смектических пленок значительно сложнее и богаче, чем считалось ранее. Понимание этих процессов в настоящее время еще далеко от совершенства и требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

1. T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **77**, 1384 (1994).

2. E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, and K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52**, R 1285 (1995).
3. P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedel, F. Lintgen, M. Neubert, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **55**, 4386 (1997).
4. S. Pankratz, P. M. Johnson, A. Paulson, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **61**, 6689 (2000).
5. F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).
6. M. Veum, E. Kutschera, N. Voshell, S. T. Wang, S. L. Wang, H. T. Nguyen, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **71**, 020701(R) (2005).
7. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V. K. Dolganov, and H. T. Nguyen, Phys. Rev. E **72**, 031713 (2005).
8. E. J. L. de Oliveira, D. C. S. de Melo, Maria S. S. Pereira, L. R. Evangelista, and I. N. de Oliveira, Phys. Rev. E **102**, 022702 (2020).
9. L. V. Mirantsev, Liq. Cryst. **20**, 417 (1996).
10. Y. Martinez-Raton, A. M. Somoza, L. Mederos, and D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **55**, 2030 (1997).
11. E. E. Gorodetskii, E. S. Pikina, and V. E. Podnek, JETP **88**, 35 (1999).
12. L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **63**, 061701 (2001).
13. A. N. Shalaginov and D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **65**, 031715 (2002).
14. E. S. Pikina, B. I. Ostrovskii, and W. H. de Jeu, Eur. Phys. J. E **38**, 13 (2015).
15. A. V. Zakharov and I. Sliwa, J. Chem. Phys. **142**, 214703 (2015).
16. P. G. de Gennes, Langmuir **6**, 1448 (1990).
17. P. Oswald and P. Pieranski, *Smectic and Columnar Liquid Crystals*, Taylor and Francis, Boca Raton (2005).
18. J. C. G  minard, R. Holyst, and P. Oswald, Phys. Rev. Lett. **78**, 1924 (1997).
19. S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **60**, R2456 (1999).
20. A. Zywockinski, F. Picano, P. Oswald, and J. C. G  minard, Phys. Rev. E **62**, 8133 (2000).
21. Z. H. Nguyen, C. C. Park, J. Pang, and N. A. Clark, PNAS **109**, 12873 (2012).
22. N. S. Shuravin, P. V. Dolganov, and V. K. Dolganov, Phys. Rev. E **99**, 062702 (2019).
23. P. V. Dolganov, P. Cluzeau, and V. K. Dolganov, Liq. Cryst. Rev. **7**, 1 (2019).
24. V. M. Masalov, K. A. Aldushin, P. V. Dolganov, and G. A. Emel'chenko, Phys. Low-Dim. Struct. **5/6**, 45 (2001).
25. В. А. Делев, В. Н. Назаров, О. А. Скалдин, Э. С. Батыршин, Е. Г. Екомасов, Письма в ЖЭТФ **110**, 607 (2019).
26. В. А. Делев, Письма в ЖЭТФ **113**, 26 (2021).
27. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, пер. с англ., Наука, М. (1970).
28. P. V. Dolganov and P. Cluzeau, Phys. Rev. E **78**, 021701 (2008).
29. P. V. Dolganov and B. M. Bolotin, JETP Lett. **77**, 429 (2003).
30. P. V. Dolganov, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, Soft Matter **14**, 7174 (2018).
31. P. Oswald, *Thinning transitions in freestanding smectic A films*, in *Phase Transitions. Applications to Liquid Crystals, Organic Electronic and Optoelectronic Field*, ed. by V. Popa-Nita, Research Signpost, Kerala, India (2006).
32. P. Oswald and G. Poy, Phys. Rev. E **92**, 062512 (2015).

Электронная, спиновая структура и магнитные свойства собственных антиферромагнитных топологических изоляторов семейства $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ (Миниобзор)

А. М. Шикин¹⁾, Д. А. Естюнин, Д. А. Глазкова, С. О. Фильнов, И. И. Климовских

Санкт-Петербургский государственный Университет, 198504 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2021 г.

После переработки 23 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

Магнитные топологические изоляторы (ТИ) являются узкозонными полупроводниковыми материалами, сочетающими нетривиальную зонную структуру и магнитный порядок. В отличие от своих немагнитных аналогов, магнитные ТИ могут иметь запрещенную зону в электронной структуре поверхностных состояний, что делает возможным ряд экзотических явлений, таких как квантовый аномальный эффект Холла и хиральные фермионы Майораны, которые имеют потенциальное применение в спинтронике. До сих пор магнитные ТИ создавались только путем легирования 3d элементами переходных металлов (Cr, Co, V, Fe, Mn). Однако такой подход приводит к сильно неоднородным магнитным и электронным свойствам этих материалов, ограничивая наблюдение упомянутых эффектов очень низкими температурами. Собственный магнитный ТИ – стехиометрическое хорошо упорядоченное магнитное соединение – может стать идеальным решением этих проблем. В данном обзоре будут представлены результаты экспериментального изучения электронных и магнитных свойств первого представителя собственного магнитного ТИ – MnBi_2Te_4 , а также семейства подобных ТИ – $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$, $m \geq 1$, конструируемых из последовательности магнитных блоков $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)$, разделенных различным числом (m) немагнитных блоков (Bi_2Te_3) . Влияние магнетизма на электронную структуру сильнее всего проявляется в MnBi_2Te_4 и спадает с увеличением m . Так, MnBi_2Te_4 имеет антиферромагнитное упорядочение слоев Mn в соседних блоках и температуру магнитного перехода (температуру Нееля) около 24.5 К. Антиферромагнитный порядок также наблюдается для соединений с $m = 1$ и 2, однако, со значительно меньшей температурой упорядочения, равной 13 и 11 К, соответственно. При больших значениях m магнитные блоки MnBi_2Te_4 практически не взаимодействуют и, по сути, оказываются двумерными магнетиками. Электронная структура топологических поверхностных состояний для данного семейства характеризуется одним конусом Дирака, вид и свойства которого зависят от m и от магнитной/немагнитной термации при $m \geq 1$. В случае магнитной термации поверхности возможно открытие запрещенной зоны в точке Дирака. Для MnBi_2Te_4 она максимальна и ожидается на уровне 80–90 мэВ. Однако, экспериментально показана возможность ее изменения в диапазоне практически от 0 и до 70 мэВ для разных образцов. На основе расчетов методом теории функционала плотности будут представлены причины подобных отклонений.

DOI: 10.31857/S1234567822040073

Одной из наиболее важных и значимых научных проблем современной физики твердого тела является поиск, изучение и эффективное использование новых топологических квантовых эффектов и систем с уникальным сочетанием топологических и магнитных свойств. Наиболее яркими проявлениями подобных эффектов являются квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ) и топологический квантовый магнитоэлектрический (МЭ) эффект [1–5]. Интенсивное

изучение данных эффектов началось с получения магнитных топологических изоляторов (ТИ), первым из которых оказались ТИ, легированные атомами магнитных металлов [1–10]. В чистых ТИ, например, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 , комбинация симметрии относительно обращения времени и большого спин-орбитального взаимодействия приводит к изменению топологии системы и формированию топологических поверхностных состояний (ТПС) на границе с тривиальным изолятором (например, вакуумом). Электронная структура ТПС имеет форму дираков-

¹⁾e-mail: ashikin@inbox.ru

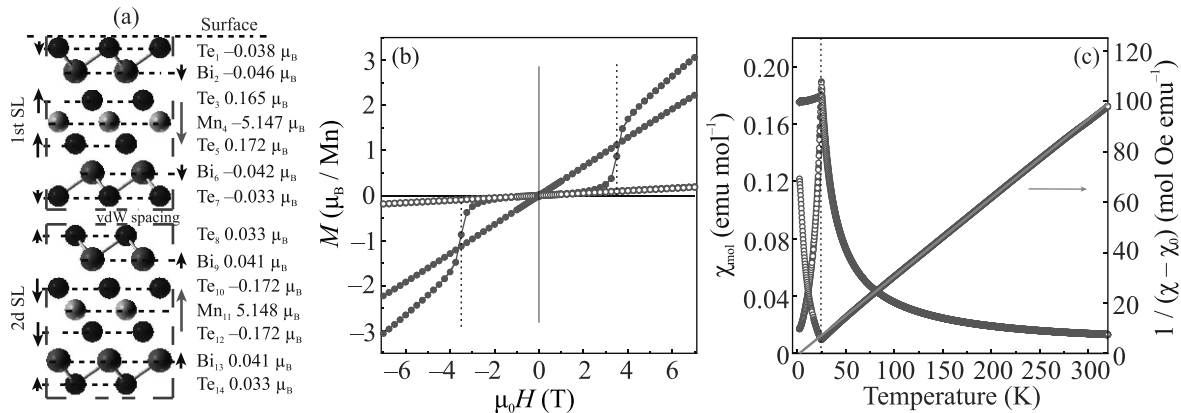


Рис. 1. (Цветной онлайн) MnBi_2Te_4 . (a) – Кристаллическая структура с представлением ориентации и значений магнитных моментов атомов в первых двух поверхностных блоках. (b) – Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля $M(H)$ в направлении перпендикулярно (синие символы) и параллельно (красные символы) поверхности при температурах 2 и 300 К, закрытые и открытые символы соответственно. (c) – Экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная при приложении магнитного поля 1 Тл перпендикулярно и вдоль поверхности образца (синие и красные символы соответственно). Для поля, направленного перпендикулярно поверхности, представлена также обратная зависимость магнитной восприимчивости (шкала справа), которая была аппроксимирована модифицированным законом Кюри–Вейса $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_{CW})$ в диапазоне температур 100–250 К. Закрытые и открытые символы соответствуют измерениям с охлаждением при нулевом магнитном поле и в приложенном магнитном поле соответственно. Взято из статей [27, 49]

ского конуса с линейной дисперсией, геликоидальной спиновой структурой и единственной точкой вырождения по спину – точкой Дирака. ТПС имеют энергетическую локализацию вблизи уровня Ферми в области объемной запрещенной зоны. Таким образом ТИ оказываются проводниками на поверхности за счет ТПС и изоляторами в объеме. Введение магнитного обменного взаимодействия в ТИ нарушает симметрию относительно обращения времени, снимает вырождение по спину и может открывать энергетическую запрещенную зону (далее ЭЗЗ) в точке Дирака. Собственно, появление магнитной ЭЗЗ на уровне Ферми позволяет реализовать в ТИ различные новые квантовые явления, включая КАЭХ, МЭ отклик, и может привести к появлению фазы аксионного изолятора [1–10]. Все это делает магнитные ТИ чрезвычайно привлекательными для приложений в современной наноэлектронике и зарождающейся двухмерной и антиферромагнитной спинтронике [11–16]. Однако, все известные ТИ состоят из тяжелых *sp* элементов с сильным спин-орбитальным взаимодействием, таких как Bi, Sb, Te, Se, и являются немагнитными соединениями. Таким образом, основной задачей для реализации фазы магнитного ТИ и всех упомянутых эффектов является поиск и изучение способов создания магнетизма в ТИ и открытия ЭЗЗ в точке Дирака [4].

Введение обменного взаимодействия в ТИ может быть достигнуто путем легирования магнитными атомами чистого ТИ [1–5, 17–23], что, например, позволило впервые реализовать состояние КАЭХ в Ст-легированном $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ [3]. Магнитное легирование является эффективным, однако, все еще экспериментально сложным методом для обеспечения магнитного обменного взаимодействия. Причиной этого является неоднородность распределения магнитных примесей, что приводит к существенной вариации магнитных свойств по поверхности и, как следствие, величины ЭЗЗ [24]. Кроме этого, достаточно перспективными могут быть способы поверхностного легирования ТИ, что также приводит к появлению ЭЗЗ, но не вносит дополнительные дефекты в объем ТИ [25, 26].

На данный момент наиболее эффективным способом формирования индуцированного обменного взаимодействия в ТИ является введение магнитного атома непосредственно в структуру элементарной ячейки ТИ, т.е. получение собственного магнитного ТИ. В таком материале магнитные атомы оказываются равномерно распределены по объему и могут достаточно эффективно взаимодействовать с ТПС. Первым успешно синтезированным и изученным представителем подобных ТИ является соединение MnBi_2Te_4 [27–35]. Данный ТИ, как и Bi_2Te_3 , является блочным Ван-дер-Ваальсовым кристаллом с

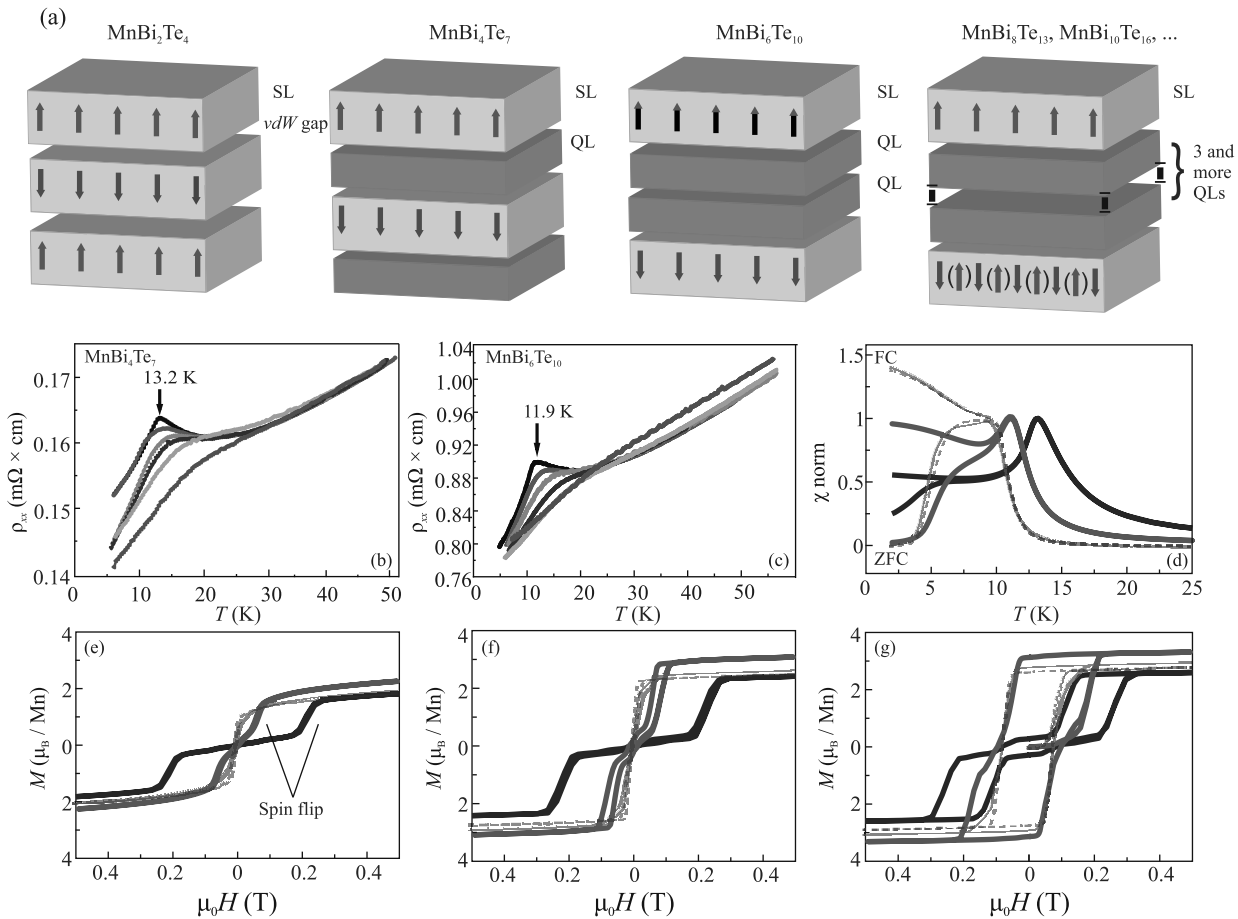


Рис. 2. (Цветной онлайн) $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. (a) – Схематическое представление структуры для соединений семейства $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. (b), (c) – Температурная зависимость удельного сопротивления для MnBi_4Te_7 и $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ при различных магнитных полях, направленных перпендикулярно поверхности образцов (0 Тл – черные, 0.2 Тл – красные, 0.35 Тл – зеленые, 0.5 Тл – синие, 1 Тл – голубые, 2 Тл – фиолетовые символы соответственно). (d) – Нормированная магнитная восприимчивость для соединений MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ и $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ (синие ($T_N = 13$ К), красные ($T_N = 11$ К), зеленые ($T_C = 12$ К) и фиолетовые кривые соответственно) в зависимости от температуры, измеренная с охлаждением при нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле (FC) 0.1 Тл для MnBi_4Te_7 и 5 мТл для $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ и $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$. (e)–(g) – Зависимости $M(H)$, измеренные при различных температурах ($T = 10$ К (e), $T = 5$ К (f) и $T = 2$ К (g)), для MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ и $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ – синие, красные, зеленые и фиолетовые кривые, соответственно). Взято из работы [41]

группой симметрии $R\bar{3}m$, где каждый блок имеет вид $\text{Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te}$ (рис. 1a) [32]. Таким образом MnBi_2Te_4 можно представить как Bi_2Te_3 со вставкой электронейтрального блока MnTe в середину блока, при этом не нарушая инверсионную симметрию ТИ. Подобным способом возможно “спрятать” и другие элементы в элементарной ячейке Bi_2Te_3 , например Pb , Ge , Sn [36–38]. Кроме того блоки, содержащие MnTe , т.е. MnBi_2Te_4 , могут чередоваться с блоками чистого Bi_2Te_3 , образуя целое семейство соединений вида $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$, где $m \geq 1$ (рис. 2a) [32–43].

MnBi_2Te_4 имеет антиферромагнитное (АФМ) упорядочение атомов Mn между блоками и ферромагнитное упорядочение внутри блока, как показано на рис. 1a. При этом объемная температура магнитного упорядочения – температура Нееля (T_N) – для MnBi_2Te_4 оказывается наиболее высокой среди магнитных ТИ – 24.5 К [27, 31, 44]. Для АФМ изоляторов классификация $\mathbb{Z}_2$ может быть введена на основе симметрии $S = \theta T_{1/2}$, где θ – симметрия относительно обращения времени, а $T_{1/2}$ – примитивная трансляционная симметрия решетки [45]. Действительно, для MnBi_2Te_4 $\mathbb{Z}_2 = 1$, что классифицирует

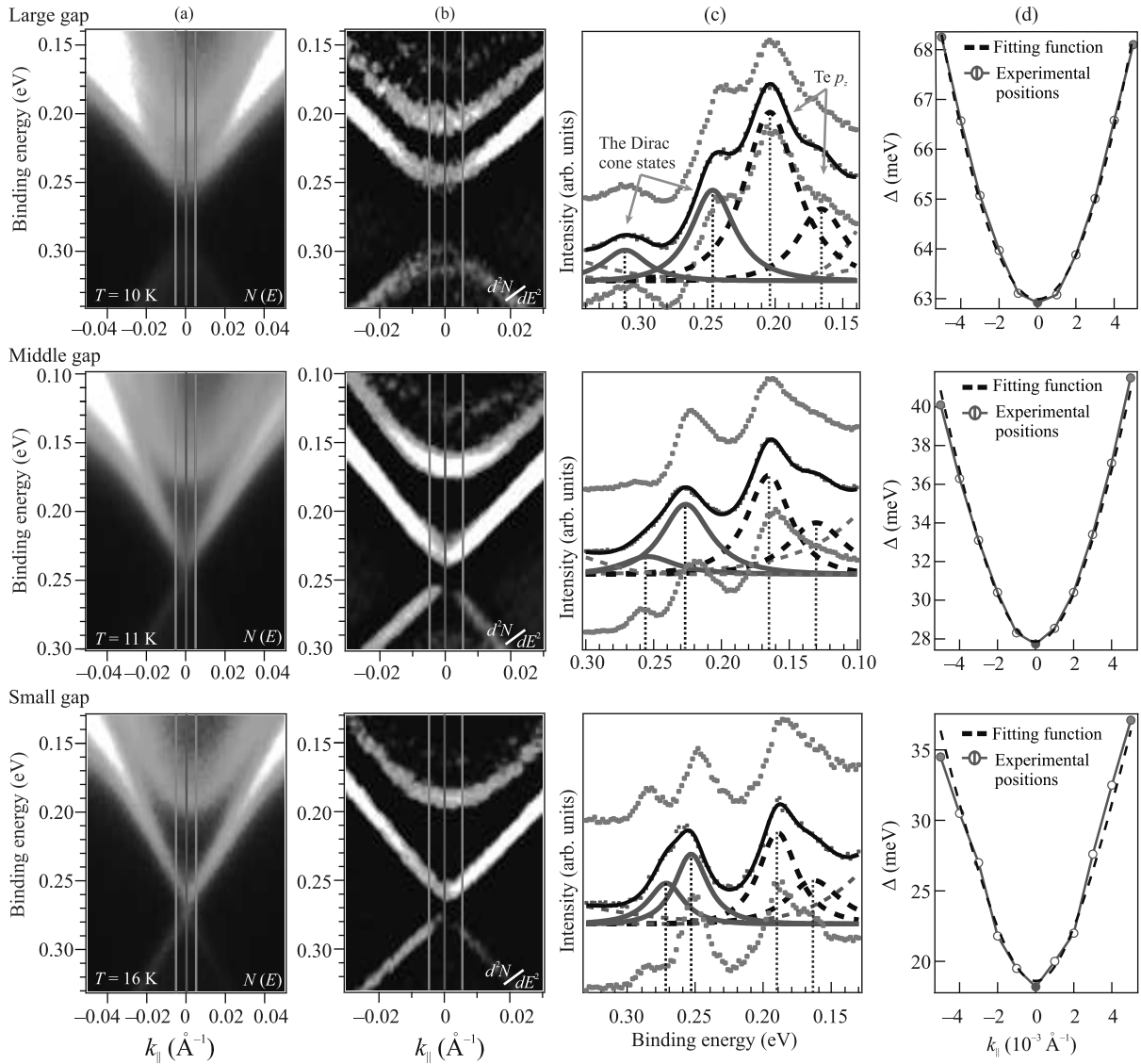


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Дисперсионные зависимости ТПС, измеренные для MnBi_2Te_4 методом ФЭСУР при $h\nu = 6.3$ эВ ($T = 10$ – 16 К) для образцов с различной величиной ЭЗЗ в точке Дирака и (б) – их представление в виде d^2N/dE^2 для лучшей визуализации. (с) – Соответствующие профили плотности электронных состояний в точке $\bar{\Gamma}$ (т.е. при $k_{\parallel} = 0$) – красными и зелеными символами показаны профили вне точки $\bar{\Gamma}$. Здесь же представлено разложение на спектральные компоненты – красным цветом для состояний конуса Дирака, показывающее величину ЭЗЗ. Черным цветом показаны состояния, соответствующие обменно-расщепленным состояниям $\text{Te } p_z$. (д) – Зависимость расщепления между состояниями верхней и нижней части конуса Дирака в зависимости от величины волнового вектора ($k_{\parallel}$). Взято из работы [48]

его как АФМ ТИ [27]. На поверхности (0001) для MnBi_2Te_4 S -симметрия оказывается нарушенной, в результате чего намагниченность, направленная перпендикулярно этой поверхности (далее *out-of-plane*), от ближайшего слоя Мп открывает ЭЗЗ в точке Дирака. Стоит отметить, что при этом материал меняет свой топологический класс с $\mathbb{Z}_2$ на $C = 0, \pm 1$ и становится так называемым изолятором Черна. Это оказывается также справедливо и для

других членов семейства $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. Согласно теоретическим оценкам для идеальной структуры в MnBi_2Te_4 данная ЭЗЗ оказывается около 80–90 мэВ, экспериментальные оценки дают сильно различающиеся результаты в диапазоне от 0 и до 70 мэВ (также рис. 3) [27, 29, 31, 46–49].

С ростом m в $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ уменьшается взаимодействие между магнитными блоками. При $m = 1$ (MnBi_4Te_7) и $m = 2$ ($\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$), антиферро-

магнитный порядок между слоями сохраняется. Однако, уже при $m \geq 3$ блоки MnBi_2Te_4 практически не взаимодействуют и, по сути, оказываются двумерными магнетиками. Изменение ориентации магнитных моментов с ростом m показано на рис. 2а. Также для $m \geq 1$ возможны различные терминции поверхности (7-5- и 5-7- для $m = 1$, 7-5-5-, 5-7-5- и 5-5-7- для $m = 2$ и т.д., где 7 – блок MnBi_2Te_4 , 5 – блок Bi_2Te_3), обладающие различными электронными свойствами.

Упорядоченное расположение магнитных атомов, достаточно большая ЭЗЗ в точке Дирака и высокая температура магнитного упорядочения делает семейство $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ перспективным для наблюдения высокотемпературного КАЭХ. Действительно, в работе [7] была показана возможность реализации КАЭХ в тонких слоях MnBi_2Te_4 при температуре 1.4 К, а при приложении внешнего магнитного поля температура перехода составила 6.5 К. Также была показана возможность реализации КАЭХ для системы $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ [40], которая, по сути, является двумерным магнетиком. Тем не менее до сих пор остается ряд существенных проблем, решение которых позволило бы наблюдать высокотемпературный КАЭХ в MnBi_2Te_4 . К таким проблемам в первую очередь можно отнести наличие естественных точечных дефектов кристаллической структуры [50] и, как возможное следствие наличия данных дефектов, экспериментально наблюдаемую дисперсию с близкой к нулевой ЭЗЗ в точке Дирака [33, 35, 51, 52].

Анализ магнитных свойств систем $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. Изменение степени взаимодействия между магнитными Mn-слоями при введении промежуточных немагнитных слоев Bi_2Te_3 изменяет магнитные свойства системы $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ и влияет на температуру и характер объемного магнитного упорядочения (ФМ или АФМ). Различие в характере и величине магнитного взаимодействия в данных системах в свою очередь будет сказываться на изменениях электронной структуры ТПС, а также на величине и свойствах ЭЗЗ в точке Дирака, так как магнетизм играет определяющую роль в ее формировании. Таким образом, изучение магнитных свойств ТИ может дать важную информацию о модификации ТПС. Ниже будут показаны результаты измерений магнитных свойств, полученных методом сверхпроводящей магнитометрии (СКВИД), температурной зависимости удельного сопротивления, и представлены оценки изменений величины T_N в ряду $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$.

MnBi_2Te_4 . На рисунке 1b представлена зависимость намагничивания системы от приложенно-

го магнитного поля $M(H)$ для случаев направления магнитного поля перпендикулярно и параллельно поверхности образца. Измерения проводились при температурах 2 и 300 К (т.е. существенно ниже и выше T_N). Представленные зависимости подтверждают общий АФМ характер взаимодействия в объеме образца с ярко-выраженным спин-флоп (*spin-flop*) переходом при величине приложенного магнитного поля 3.5 Тл. При спин-флоп переходе направления намагниченности подрешеток становятся перпендикулярными внешнему магнитному полю, которое направлено по нормали к поверхности, что подтверждает “*out-of-plane*” АФМ ориентацию магнитных моментов в нулевом магнитном поле.

На рисунке 1с представлены зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости от температуры, измеренные методом СКВИД для MnBi_2Te_4 при приложении внешнего магнитного поля 1 Тл, направленного перпендикулярно и вдоль поверхности [27]. Измерения проводились двумя способами – с охлаждением без приложения магнитного поля (*zero-field-cooled* (ZFC)) и при охлаждении/нагревании в условиях приложенного магнитного поля (*field-cooled-warming* (FCW)). Представленная температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет вид, характерный для АФМ с ярко выраженным пиком при температуре 24.2 К, что соответствует значению T_N для данного соединения. Ниже T_N наблюдается сильная анизотропия в поведении зависимости магнитной восприимчивости с резким (ступенчатым) уменьшением для случая магнитного поля, приложенного перпендикулярно поверхности. При этом расщепления зависимости магнитной восприимчивости при низких температурах для случаев охлаждения/нагревания в условиях приложенного магнитного поля и при нулевом магнитном поле не наблюдается. Аппроксимация зависимости обратной магнитной восприимчивости в рамках модифицированного закона Кюри–Вейсса в диапазоне температур 100–250 К дает положительное значение температуры Кюри–Вейсса ($\theta_{CW} = 3–6$ К), несмотря на общий АФМ характер температурной зависимости магнитной восприимчивости. Это свидетельствует о возможности локальных ФМ взаимодействий в системе [27].

$(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. На рисунке 2b,с представлены температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные при нулевом магнитном поле, которые демонстрируют металлический характер как для MnBi_4Te_7 , так и $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ [41]. При низких температурах для обоих соединений наблюдается хорошо определяемый излом при 13.2 К (для

MnBi_4Te_7) и 11.9 К (для $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$). При приложении внешнего магнитного поля эти особенности размываются, что указывает на их магнитное происхождение.

На рисунке 2d голубым цветом представлены сравнительные зависимости магнитной восприимчивости от температуры, измеренные для MnBi_4Te_7 с охлаждением в нулевом поле и в поле 0.1 Тл. Аппроксимация зависимости магнитной восприимчивости законом Кюри–Вейсса дает значение (θ_{CW}), равное 13.2 К [41]. Положительный знак и относительно высокое значение θ_{CW} (по сравнению со значением 3–6 К, наблюдаемым для MnBi_2Te_4 [27]) указывает на наличие доли ФМ-типа взаимодействия для MnBi_4Te_7 , несмотря на общий преобладающий АФМ характер магнитного упорядочения. Наблюдаемое понижение $T_N = 13$ К для MnBi_4Te_7 по сравнению с $T_N = 24.5$ К, характерной для MnBi_2Te_4 , обусловлено ослаблением обменного магнитного взаимодействия между Мп-слоями вследствие введения немагнитного блока Bi_2Te_3 в пространство между магнитными блоками.

Аналогичное поведение удельного сопротивления (рис. 2с) и магнитной восприимчивости (рис. 2d, кривая красного цвета) наблюдается и для $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$. Только в этом случае температура Нееля понижается до 11 К, вследствие введения второго дополнительного блока Bi_2Te_3 в пространство между магнитными блоками, что ведет к дальнейшему понижению обменного магнитного взаимодействия между магнитными Мп-слоями. Для данного соединения наличие взаимодействий ФМ-типа проявляется уже более явно – в более значительном расщеплении кривых магнитной восприимчивости при низких температурах при измерениях с охлаждением в магнитном поле (FC) и без приложения магнитного поля (ZFC). Это свидетельствует об усилении конкуренции между АФМ и ФМ типами взаимодействий в данном соединении. Соединения со стехиометрическим составом $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ и $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ (т.е. следующие члены ряда $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ при $m = 3$ и 4) характеризуются уже скорее ФМ типом взаимодействия с температурой Кюри ($T_C = 12$ К). Доля ФМ взаимодействий для данных соединений, проявляющаяся в явном и значительном расщеплении кривых магнитной восприимчивости (рис. 2d), существенно увеличена. Аналогичное поведение ожидается и для следующих членов ряда с $m = 5$ и $m = 6$ (соединения со стехиометрией $\text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$ и $\text{MnBi}_{14}\text{Te}_{22}$, соответственно) вследствие дальнейшего уменьшения обменного магнитного взаимодействия между блоками MnBi_2Te_4

при дальнейшем увеличении числа промежуточных немагнитных слоев Bi_2Te_3 [41].

На рисунке 2e–g представлены зависимости $M(H)$ индуцированной намагниченности от приложенного магнитного поля, измеренные при различных температурах для всех соединений с $m = 1–4$. При температуре 10 К (что немного ниже T_N для всех данных соединений) $M(H)$ зависимость для MnBi_4Te_7 демонстрирует явно выраженное поведение, характерное для АФМ со спин-флип (*spin-flip*) разворотами при магнитном поле 0.2 Тл. При этом намагниченности подрешеток выравниваются параллельно внешнему магнитному полю, причем при существенно меньших значениях полей в сравнении со спин-флоп переходом при 3.5 Тл, характерным для MnBi_2Te_4 (см. рис. 1b) [27]. Постепенное уменьшение межслоевого обменного взаимодействия при увеличении m приводит к дальнейшему уменьшению данной величины. Для $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ зависимость $M(H)$ (см. красную кривую на рис. 2e) демонстрирует спин-флип переход уже при 0.07 Тл. При этом для ТИ со стехиометрией $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ и $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$ ход зависимости $M(H)$ имеет вид, скорее характерный для ФМ типа взаимодействия. При более низких температурах ($T = 5$ и 2 К на рис. 2f, g) зависимости спин-флип переходов проявляют уже характер гистерезиса.

Для MnBi_4Te_7 ($m = 1$) формирование гистерезисной петли имеет место в области магнитных полей от 0.1 до 0.3 Тл. Для $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ($m = 2$) наблюдается аналогичное ФМ-подобное поведение $M(H)$ зависимости с явной гистерезисной петлей, но уже при более низких магнитных полях [41]. Более того, при температуре 2 К в отсутствие внешнего поля, намагниченность не падает до нуля и образует ФМ гистерезисную петлю с малой и большой остаточной намагниченностью для соединений с $m = 1$ и 2, соответственно. Такое двойное комплексное метамангнитное поведение можно объяснить наличием доменов как с ФМ, так и АФМ упорядочением между соседними магнитными Мп-слоями. Однако для соединения с $m = 2$ остаточная намагниченность близка к насыщению, что показывает, что принудительное ФМ состояние может выжить при нулевых и даже при небольших отрицательных магнитных полях, когда термические флуктуации достаточно слабы.

Аналогичное метамангнитное поведение для MnBi_4Te_7 и $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ отмечалось недавно в работах [39, 40, 43, 44, 53]. При этом $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ($m = 3$) отчетливо демонстрирует почти идеальную гистерезисную петлю, характерную для чистого ФМ материала. Небольшие отклонения от S-образной

кривой можно отличить только при $T = 5$ К. Отметим, что объемное ФМ упорядочение для $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ наблюдалось также в работе [54].

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что для соединений стехиометрического ряда $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ сила АФМ обменного взаимодействия между блоками постепенно уменьшается с увеличением m . При этом характер взаимодействия меняется от АФМ ($m = 0, 1, 2$) к ФМ ($m = 3$), а затем следует переход в чисто двумерный магнитный режим, начиная с $m = 4$. В сочетании с нетривиальной топологией соединений $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ эти магнитные состояния приводят к появлению фаз АФМ ТИ и ФМ ТИ для $m = 0, 1, 2$ и $m = 3$ соответственно, в то время как для $m=4$ образуется новая фаза магнитных ТИ, в которой ниже температуры перехода намагниченность двумерных ФМ-упорядоченных слоев Mn в блоках MnBi_2Te_4 оказывается разупорядоченной вдоль $[0001]$ направления. Экспериментальные данные по магнитной структуре хорошо согласуются с расчетами, демонстрирующими как ферромагнетизм внутри блока MnBi_2Te_4 , так и существенное уменьшение обменного взаимодействия между блоками MnBi_2Te_4 с увеличением количества промежуточных немагнитных блоков Bi_2Te_3 .

Анализ величины ЭЗЗ в точке Дирака для соединений семейства $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ и возможность ее модуляции. MnBi_2Te_4 . Величина ЭЗЗ в точке Дирака для MnBi_2Te_4 , согласно теоретическим оценкам, должна составлять 80–90 мэВ [27, 48, 49]. Однако, согласно экспериментальным исследованиям, величина ЭЗЗ может варьироваться от максимальных значений 55–70 мэВ до минимальных около 10 мэВ и ниже [27, 31] при измерениях на различных образцах. Более того, в литературе появился ряд работ [33, 35, 51, 52], в которых предполагается возможность дисперсии ТПС с нулевой ЭЗЗ, измеренной методом ФЭС с угловым разрешением. При этом в наших последних работах [47–49] было показано, что величина ЭЗЗ в точке Дирака может значительно варьироваться для разных образцов в зависимости от энергии фотонов и других факторов, таких как дефектность образцов, локальная вариация стехиометрии, модификация поверхностного магнитного упорядочения и т.п. В частности, в ряде работ отсутствие ЭЗЗ в дисперсионных зависимостях ТПС связывалось с модификацией магнитного порядка в верхнем слое. В этом случае, согласно теоретическому моделированию [33], предполагается, что формирование дисперсии без ЭЗЗ в фотоэлектронных спектрах топологических состояний

для MnBi_2Te_4 может происходить за счет магнитной реконструкции поверхности, которая приводит к эффективному уменьшению компоненты out-of-plane магнитного момента в поверхностном слое Mn, отвечающей за открытие ЭЗЗ в точке Дирака. Это может быть обусловлено следующими причинами: (а) – образованием локальной АФМ связи вдоль поверхности в поверхностном магнитном слое, (б) – поворотом магнитных моментов в поверхностном магнитном слое вдоль поверхности, и (в) – образованием магнитно-неупорядоченного парамагнитного слоя на поверхности, т.е. формированием на поверхности “мертвого” магнитного слоя, приводящего к закрытию ЭЗЗ в точке $\bar{\Gamma}$ [33]. Однако, данные предположения, с одной стороны, противоречат результатам магнитных измерений методами рентгеновского рассеяния и магнитной магнитометрии (СКВИД), которые свидетельствуют об общем out-of-plane АФМ типе магнитного упорядочения в поверхностных слоях MnBi_2Te_4 [27, 44, 55, 56]. При этом магнитные измерения поверхностно-чувствительным методом магнитного циркулярного дихроизма внутренних уровней [27, 46, 47] указывают на сохранение out-of-plane ФМ ориентации в поверхностном блоке в MnBi_2Te_4 , независимо от разницы в измеренных величинах энергетической ЭЗЗ в точке Дирака. С другой стороны, теоретически было показано [33, 57], что сохранение out-of-plane ФМ типа магнитного упорядочения в поверхностном блоке, как представлено на рис. 1а является более энергетически выгодным, чем другие, отмеченные выше.

В то же время, согласно теоретическим оценкам [47], размер ЭЗЗ в точке Дирака для АФМ ТИ MnBi_2Te_4 может быть также изменен за счет уменьшения ван-дер-ваальсовых расстояний между первым и вторым блоками, сопровождающегося изменением локализации ТПС (при сохранении общего магнитного порядка в верхнем слое [47]). Смещение локализации ТПС в сторону второго более нижележащего блока, для которого характерна противоположная ориентация магнитных моментов на атомах (см. рис. 1а), может приводить к компенсации эффективного out-of-plane магнитного момента в области локализации ТПС и соответствующей модуляции величины ЭЗЗ в точке Дирака. Аналогичным образом, изменение величины ЭЗЗ может происходить за счет наличия и накопления поверхностных дефектов донорного или акцепторного типов различной концентрации, а также адсорбции молекул остаточных газов, которые могут вызывать изменения градиента поверхностного потенциала, что также сопровождается перераспределением плотности ТПС и соответ-

ствующей модуляцией величины ЭЗЗ в точке Дирака [48, 49]. Ниже, с одной стороны, будут показаны результаты экспериментальных исследований структуры ТПС и изменений величины ЭЗЗ в точке Дирака для различных образцов MnBi_2Te_4 . С другой стороны, будут представлены результаты расчетов методом теории функционала плотности (ТФП), показывающие влияние изменений градиента поверхностного потенциала, вызываемое вариацией электрического поля, приложенного перпендикулярно поверхности (или соответствующего заряда, локализованного на поверхности) на модуляцию величины ЭЗЗ в точке Дирака. Это сопровождается перераспределением в локализации ТПС и индуцированными изменениями магнитных моментов, локализованных на атомах Mn, Te и Bi в первых двух поверхностных блоках [48, 49]. При этом предполагается, что изменения в величине градиента поверхностного потенциала могут быть обусловлены влиянием различных факторов, в том числе вследствие накопления в области поверхности положительно или отрицательно заряженных дефектов различной концентрации (адсорбированных атомов, поверхностных ступенек и т.п.).

Экспериментальные наблюдения вариации ЭЗЗ в точке Дирака для MnBi_2Te_4 . На рисунке 3а показаны дисперсионные зависимости ТПС, измеренные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) для различных образцов MnBi_2Te_4 в области ЭЗЗ, открываемой в точке Дирака. Представлены дисперсионные зависимости ТПС для случаев трех различных величин ЭЗЗ для разных образцов MnBi_2Te_4 . Спектры были измерены с использованием лазерного излучения с энергией фотонов 6.3 эВ при температурах ниже температуры Нееля ($T_N = 24.5$ K). В левой колонке (а) представлены дисперсионные зависимости в форме $N(E)$, измеренные вдоль направления, проходящего через $\bar{\Gamma}$ -точку, для различных величин ЭЗЗ в точке Дирака из отмеченных выше энергетических диапазонов. В колонке (b) данные дисперсионные зависимости представлены в форме d^2N/dE^2 для лучшей визуализации изменений размеров ЭЗЗ. В колонке (с) красными символами и черными линиями показаны соответствующие срезы при постоянном волновом векторе, измеренные непосредственно в $\bar{\Gamma}$ -точке. Здесь же, для сравнения представлены срезы, измеренные по обе стороны от $\bar{\Gamma}$ -точки (при положительном и отрицательном $k_{\parallel}$), которые показаны синими и зелеными символами. В колонке (а) данные значения $k_{\parallel}$ соответствуют вертикальным линиям также синего и зеленого цвета. В колонке (с) черными пунктирными линиями

представлено разложение измеренных спектров на спектральные составляющие. Энергетические положения данных спектральных компонент соответствуют краям ЭЗЗ в точке Дирака, и показывают ее изменения для различных образцов (см. вертикальные черные линии в области максимумов пиков в спектральных разложениях). Здесь же (колонка (с)) представлены особенности, обусловленные вкладом обменно-расщепленных Te p_z состояний (два пика, показанных черными пунктирными линиями в области состояний зоны проводимости). Энергетическое расщепление данных состояний может служить хорошим индикатором магнитного состояния системы [46]. Колонка (d) показывает изменения в энергетическом расщеплении между состояниями верхнего и нижнего конуса ТПС (полученные из аналогичных разложений на спектральные составляющие) при изменении значения $k_{\parallel}$ в положительном и отрицательном направлениях относительно $\bar{\Gamma}$ -точки. Представленные зависимости аппроксимируются модельной кривой, характерной для дираковского конуса с ЭЗЗ: $E \sim (\alpha^2 k^2 + \Delta^2)^{1/2}$, где Δ определяет размер ЭЗЗ в точке Дирака, α – пропорциональна скорости Ферми. Такой подход позволяет уменьшить ошибку при оценке величины ЭЗЗ до ~ 5 мэВ. Минимальное энергетическое расщепление в $\bar{\Gamma}$ -точке соответствует величине ЭЗЗ в точке Дирака.

В ходе измерений по серии образцов было выявлено, что разные измеренные образцы характеризуются различными экспериментально измеренными ЭЗЗ в точке Дирака, величины которых концентрировались в энергетических диапазонах 50–65, 28–33 и 15–21 мэВ. Данные измерения (совместно с данными, представленными в литературе, отмеченными выше) показывают возможность изменения величины ЭЗЗ от нескольких мэВ и до нескольких десятков мэВ для различных образцов с различным состоянием поверхности, предположительно, с различной концентрацией и типом дефектов и адсорбированных атомов. При этом величина обменного расщепления Te p_z состояний в зоне проводимости для образцов, характеризующихся различной величиной ЭЗЗ в точке Дирака (см. рис. 3с), практически не изменяется. С учетом температурных изменений величины расщепления Te p_z состояний $E_{ex} = 38$ мэВ ($T = 10$ K), 36 мэВ ($T = 11$ K) и 27 мэВ ($T = 16$ K). Исходя из предполагаемой температурной зависимости обменного расщепления Te p_z состояний ($E_{ex} = E_0(1 - T/T_0)^{1/2}$) можно оценить величину расщепления E_0 при $T = 0$ K, равной ~ 45 мэВ для всех случаев 3-х представленных величин ЭЗЗ в точке Дирака [46]. При температуре выше T_N данные состояния

“схлопываются” по энергии для всех исследуемых образцов [27, 48, 49].

Таким образом, в то время как размер ЭЗЗ в точке Дирака значительно варьируется от образца к образцу, величина обменного расщепления $\text{Te } p_z$ состояний (в насыщении) практически не меняется, указывая на эквивалентность магнитного состояния для всех исследуемых образцов, вне зависимости от величины ЭЗЗ в точке Дирака.

Теоретические оценки модуляции величины ЭЗЗ в точке Дирака при вариации градиента поверхностного потенциала. Ниже будут представлены результаты расчетов методом ТФП зависимости величины ЭЗЗ от внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно поверхности. Данное электрическое поле (и соответствующий градиент поверхностного потенциала) рассматривается в качестве обобщенного параметра влияния различного типа заряженных поверхностных дефектов, без детализации факторов, вызывающих эти изменения. Известно, что на поверхности кристалла вследствие обрыва периодической решетки формируется поверхностный потенциал и соответствующее электрическое поле, проникающее вглубь кристалла. Напряженность поля (или соответствующая величина градиента поверхностного потенциала) может изменяться в зависимости от изменений локальной работы выхода системы, а также от эффективной плотности нескомпенсированных дефектов на поверхности и в приповерхностной области. Поэтому величина градиента поверхностного потенциала может оказаться различной для разных экспериментально измеряемых образцов. И более того, локальный градиент поверхностного потенциала может изменяться и для различных областей одного и того же образца. Это может приводить к тому, что величина ЭЗЗ для различных образцов MnBi_2Te_4 может значительно изменяться.

На рисунке 4а–с представлены результаты расчетов электронной и спиновой структуры MnBi_2Te_4 для нескольких различных значений напряженности электрического поля, приложенного перпендикулярно поверхности, и соответствующего градиента поверхностного потенциала (-0.45 , 0 и $+0.3 \text{ В/Å}$). Левые и правые панели на каждом вкладыше показывают спиновую структуру топологических состояний со спиновой ориентацией перпендикулярно поверхности (out-of-plane) и вдоль поверхности (in-plane), соответственно. Противоположные направления спиновой компоненты (S_z и $-S_z$) и (S_x и $-S_x$) для ориентации перпендикулярно и вдоль поверхности показаны красными и синими цветами, соответственно.

Соответствующие изменения величины ЭЗЗ в точке Дирака при вариации градиента поверхностного потенциала (или соответствующего заряда, локализованного на поверхности) в диапазоне напряженности электрического поля от -0.45 В/Å до $+0.45 \text{ В/Å}$, показаны на рис. 4d [48, 49]. Представленные дисперсионные зависимости ТПС наглядно демонстрируют изменения величины ЭЗЗ в точке Дирака в зависимости от величины напряженности электрического поля (градиента поверхностного потенциала) или поверхностного заряда. При приложении электрического поля “отрицательной” направленности (или при изменении хода поверхностного потенциала, соответствующего увеличению отрицательного заряда на поверхности) величина ЭЗЗ может уменьшаться практически до нуля при значении градиента поверхностного потенциала поля -0.45 В/Å . Для противоположного направления приложенного электрического поля величина ЭЗЗ сначала увеличивается с 81 до 89 мэВ , а затем также начинает уменьшаться, хотя и гораздо медленнее, чем для случая электрических полей “отрицательной” направленности. Аналогичные изменения в величине ЭЗЗ показывают расчеты методом ТФП зависимости ЭЗЗ от величины спин-орбитального взаимодействия приповерхностных атомов Te и Bi [49]. Потенциально данный эффект может сосуществовать с зарядовыми эффектами и оказывать влияние на электронную структуру ТПС.

Для получения более конкретного ответа на вопрос, какими факторами могут быть обусловлены представленные изменения в величине ЭЗЗ в точке Дирака, на рис. 4е, f показаны результаты расчетов пространственного перераспределения ТПС верхней и нижней частей дираковского конуса (т. е. изменение их локализации) при изменении знака и напряженности приложенного электрического поля. В работе [47] высказывалась идея, что перераспределение ТПС в область второго блока с противоположными направлениями магнитных моментов на атомах приводит к уменьшению эффективного магнитного момента, действующего на ТПС и, как результат, уменьшению величины ЭЗЗ в точке Дирака.

Из анализа данных, представленных на рис. 4е, f, можно сделать вывод, что внешнее электрическое поле действительно существенно влияет на перераспределение локализации ТПС между первым и вторым блоками, причем по-разному для состояний верхней и нижней частей дираковского конуса. Состояния верхней части дираковского конуса локализованы, в основном, в верхнем (поверхностном) блоке при всех приложенных электрических полях. В то время как

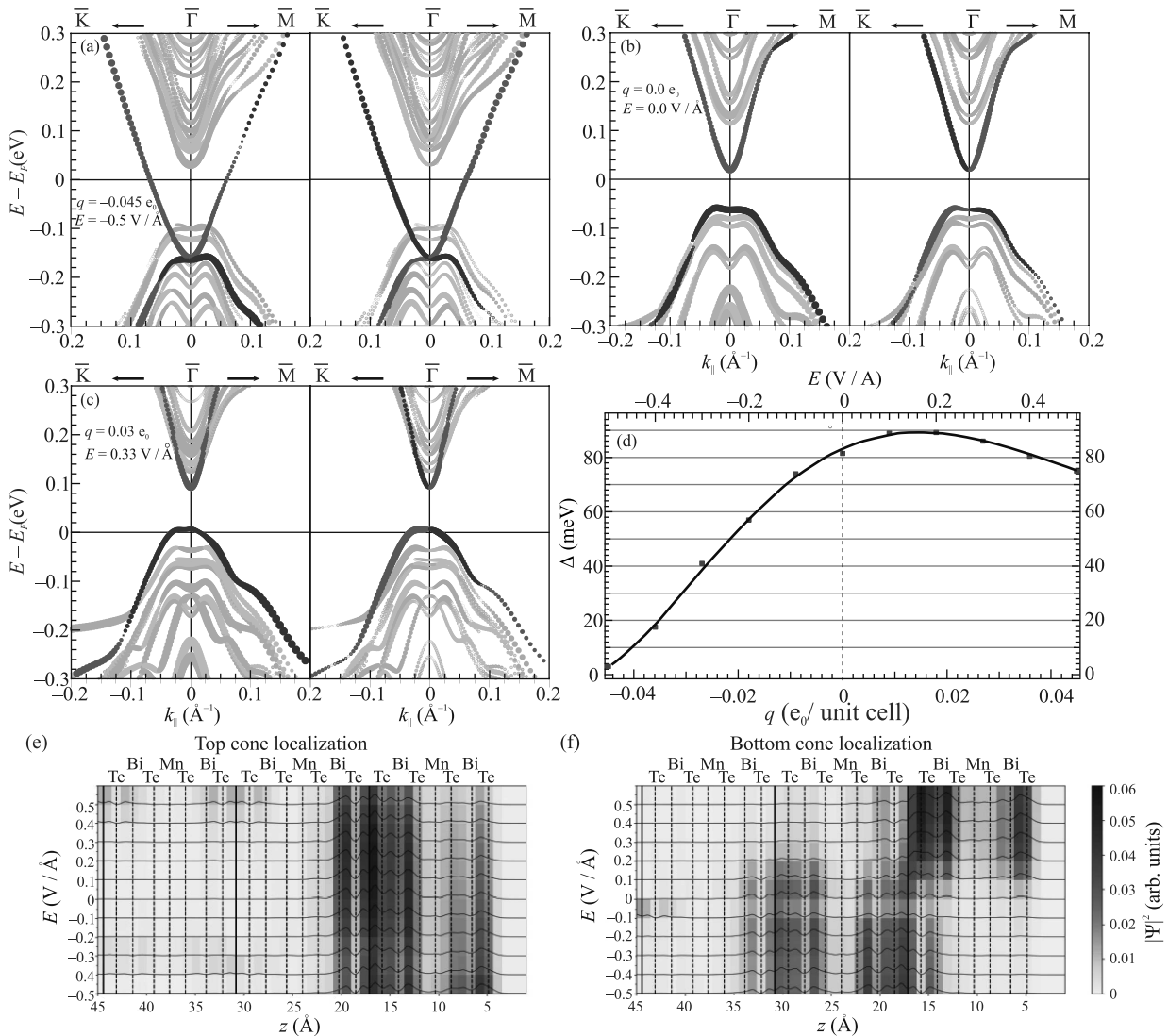


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a)–(c) – Рассчитанные методом ТФП дисперсионные зависимости ТПС при приложении различного по величине электрического поля перпендикулярно поверхности. Левая и правая панели показывают спиновую структуру ТПС в проекции на направление перпендикулярно (out-of-plane) и вдоль (in-plane) поверхности. Размер кружков соответствует значению проекции вектора спина, направление $+/-$ показано цветом. (d) – Зависимость изменения величины ЭЗЗ в точке Дирака от величины поверхностного заряда (нижняя ось) и градиента поверхностного потенциала (верхняя ось). (e), (f) – Изменение локализации квадрата волновой функции нижней (f) и верхней (e) частей дираковского конуса в области первых трех блоков при вариации напряженности электрического поля от -0.45 до $+0.45 \text{ В/\AA}$. Взято из работ [48, 49]

локализация состояний нижней части конуса распространяется значительно глубже, в область второго более низко лежащего блока. Это связано с их частичной гибридизацией с состояниями валентной зоны, что может быть подтверждено некоторым искажением дисперсионных зависимостей для состояний нижней части дираковского конуса (см. рис. 4a–c). При приложении электрического поля “отрицательной” направленности локализация ТПС нижней ча-

сти дираковского конуса сдвигаются в сторону второго блока, что действительно может приводить к компенсации эффективного магнитного момента, воздействующего в общем на ТПС, и как результат, к уменьшению величины ЭЗЗ в точке Дирака. При этом для электрического поля “положительной” направленности топологические состояния обеих частей дираковского конуса локализованы, в основном, в области верхнего блока. Компенсирующее влияние

магнитных моментов от второго блока на ТПС в этом случае минимизируется, что и обуславливает максимальную величину ЭЗЗ в точке Дирака. Однако стоит отметить, что при этом изменения в локализации ТПС происходят существенно резче, чем изменения в величине ЭЗЗ в точке Дирака. Проблема влияния приложенного электрического поля (и формируемого градиента потенциала) на соответствующую модификацию величины ЭЗЗ в точке Дирака является сложной проблемой и требует дальнейшего более детального анализа. Однако при этом представленные результаты показывают возможность модуляции величины ЭЗЗ в точке Дирака приложенным электрическим полем.

(MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_m. Детальный анализ электронной структуры ТПС магнитных ТИ семейства (MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_m для $m = 1, 2, 3$ представлен в работах [41, 58–64]. Структура ТПС для данного семейства ТИ существенно отличается для различных поверхностных терминаций, когда на поверхность выходит либо магнитный блок MnBi₂Te₄, либо немагнитный блок Bi₂Te₃. Причем ситуация различна для случаев, когда на поверхности находится один немагнитный блок ($m = 1$), два ($m = 2$) и т.д. Для терминаций с одним или двумя немагнитными блоками на поверхности ($m = 2$) наблюдается существенное различие в энергиях связи для точки Дирака, а также более сложная электронная структура ТПС и состояний валентной зоны и зоны проводимости [41, 58–63, 65]. В качестве иллюстрации на рис. 5 представлены изменения структуры ТПС для различных поверхностных терминаций для ТИ MnBi₄Te₇ и MnBi₆Te₁₀ [41]. Подобная структура ТПС для данных материалов наблюдается также в работах [58–65].

В случае терминации поверхности магнитным блоком MnBi₂Te₄ электронная структура ТПС для различных ТИ (MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_m приблизительно похожа, см. рис. 5а, d, но значительно отличается от MnBi₂Te₄ ($m = 0$) (рис. 3). Данные изменения в первую очередь проявляются в появлении дополнительных ветвей состояний зоны проводимости справа и слева от состояний дираковского конуса.

Предполагается, что появление этих состояний обусловлено гибридизацией состояний дираковского конуса в верхнем семислойнике MnBi₂Te₄ с объемными состояниями из нижележащего немагнитного блока Bi₂Te₃ [41, 58–63, 65]. Причем эти состояния появляются при фотоэлектронных измерениях с использованием лазерного излучения [58, 59–61, 63–65], которые характеризуются значительно большей глубиной выхода фотоэлектронов, что позволяет чув-

ствовать вклад в фотоэлектронные спектры и второго более нижележащего немагнитного блока. При измерениях с использованием синхротронного излучения данные состояния проявляются в значительно меньшей степени [41]. При этом положение точки Дирака (E_D) практически не меняется. Помимо этого, эффекты гибридизации особенно ярко проявляются для случаев поверхностной терминации одним блоком Bi₂Te₃ (рис. 5b, e) путем формирования ярко выраженной запрещенной гибридизационной зоны в верхней части дираковского конуса (энергия связи около 0.3 эВ), в местах пересечения с валентными состояниями нижележащего магнитного блока. В случае поверхностной терминации двумя немагнитными блоками данные гибридизационные эффекты проявляются уже в меньшей степени.

Что касается возможности открытия ЭЗЗ в точке Дирака для данного семейства ТИ, существуют как работы, предполагающие отсутствие ЭЗЗ в точке Дирака [59–61], так и работы, утверждающие обратное [41, 58, 62–65]. На рисунке 6а, b представлены детальные дисперсионные зависимости ТПС, измеренные методом ФЭСУР с высоким энергетическим и угловым разрешением для различных образцов MnBi₄Te₇ с магнитной терминацией, для которой ожидаются наиболее явно выраженные изменения ЭЗЗ в точке Дирака. На данном рисунке, подобно рис. 3, показаны и проанализированы дисперсионные зависимости ТПС. Представленные данные показывают, что магнитная терминация MnBi₄Te₇ характеризуется наличием ЭЗЗ в точке Дирака, так же, как это имеет место и для поверхности MnBi₂Te₄. При этом на поверхности MnBi₄Te₇ величина ЭЗЗ в точке Дирака также может изменяться для различных образцов. Для образцов, представленных на рис. 6, были выявлены ЭЗЗ размером 55 и 34 мэВ, аналогично как и для различных образцов MnBi₂Te₄. При этом ненулевая интенсивность фотоэмиссионного сигнала внутри ЭЗЗ в точке Дирака, которые можно выделить для спектра с ЭЗЗ, равной 34 мэВ, предполагает также возможность формирования дисперсионных зависимостей ТПС без ЭЗЗ подобно [59–61]).

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что для образцов ТИ из серии (MnBi₂Te₄)(Bi₂Te₃)_m также возможно открытие энергетической ЭЗЗ в точке Дирака. Причем величина ЭЗЗ может варьироваться в пределах от 55 до 35 мэВ (и ниже), в зависимости от различных факторов, в том числе, возможно в зависимости от концентрации и типа дефектов на поверхности, как и в случае MnBi₂Te₄.

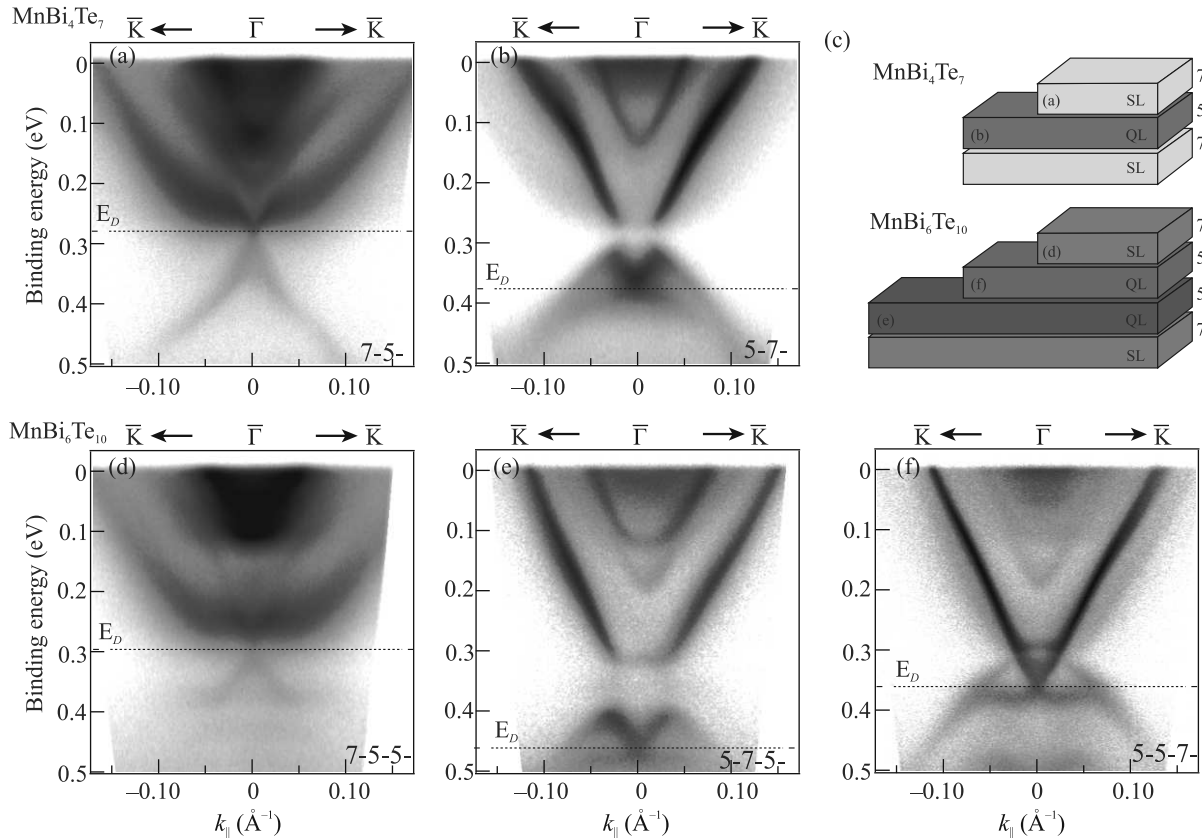


Рис. 5. (Цветной онлайн) Дисперсионные зависимости ТПС для различных терминаций поверхности MnBi_4Te_7 – (a), (b) и $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ – (d), (e), (f), измеренные ФЭСУР при $h\nu = 6.3$ эВ. (c) – Схематические представления поверхности образцов MnBi_4Te_7 и $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ с различными терминациями. Взято из работы [41]

Закключение. Семейство ТИ $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$, $m \geq 0$, имеет общий тип кристаллической структуры, состоящей из магнитных блоков MnBi_2Te_4 , чередующихся различным числом (m) немагнитных блоков Bi_2Te_3 . Подобная конструкция блоков позволяет управлять магнитными свойствами материала. Так для соединений с $m = 0, 1, 2$ (MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$) связь между магнитными слоями имеет трехмерный антиферромагнитный характер. При этом величина обменного взаимодействия между блоками падает с увеличением m , что сказывается на температуре магнитного упорядочения (температура Нееля, T_N), которая максимальна для $m = 0$ ($T_N = 24.5$ К), а для $m = 1$ и 2 уже составляет 13 и 11 К соответственно. При $m \geq 3$ блоки MnBi_2Te_4 практически не взаимодействуют и, по сути, оказываются двухмерными магнетиками.

Электронная структура данного семейства характеризуется одним конусом Дирака топологических поверхностных состояний, вид и свойства которого зависят от числа промежуточных немагнитных блоков m и от магнитной/немагнитной терминации по-

верхности при $m > 0$. Для немагнитной терминации форма ТПС с увеличением m ожидаемо стремится к виду ТПС, характерному для Bi_2Te_3 , и уже практически совпадает с ней в случае терминации 5-5-7- для $m = 2$. Для немагнитных терминаций типа 5-7- наблюдаются значительные отличия за счет влияния состояний нижележащего магнитного блока и наблюдаемых гибридационных эффектов. В случае магнитной терминации поверхности возможно открытие запрещенной зоны в точке Дирака. Для MnBi_2Te_4 она максимальна и ожидается на уровне 80–90 мэВ, согласно оценкам методом ТФП. Для $m = 1$ и 2 расчетные оценки также дают значение ЭЗЗ на уровне 70 мэВ, что вполне ожидаемо, так как наибольшее влияние на ТПС оказывает магнетизм верхнего блока.

Однако экспериментально показана существенная неоднозначность ЭЗЗ для $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$. Так для $m = 0$ возможны изменения ЭЗЗ в диапазоне практически от 0 и до 70 мэВ для различных образцов. Для $m = 1$ также наблюдается вариация величины ЭЗЗ для разных точек на образце (рис. 6).

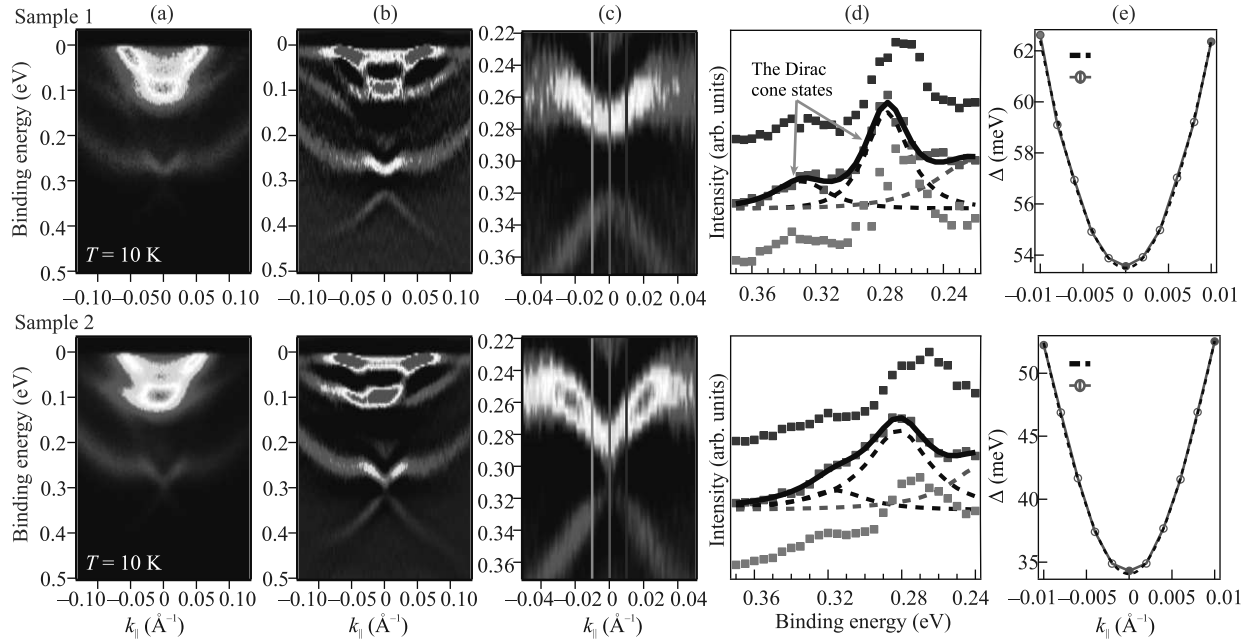


Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Дисперсионные зависимости ТПС, измеренные для MnBi_4Te_7 методом ФЭСУР с $h\nu = 6.3$ эВ ($T = 10$ K) для образцов с различной величиной ЭЗЗ в точке Дирака, представленные в виде d^2N/dE^2 для лучшей визуализации, в полном энергетическом интервале (b) и в области точки Дирака (c). (d) – Спектр, полученный в $\bar{\Gamma}$ точке (т.е. при $k_{\parallel} = 0$) – красные символы, и вне $\bar{\Gamma}$ точки – зеленые и синие символы. Пунктирными линиями представлено разложение на спектральные компоненты для состояний конуса Дирака. (e) – Зависимость расщепления между состояниями верхней и нижней части конуса Дирака от величины волнового вектора $k_{\parallel}$

На данный момент основной причиной, определяющей неоднозначность величины ЭЗЗ, считается наличие естественных точечных и/или макроскопических дефектов кристаллической структуры. Данные дефекты могут влиять на магнитное упорядочение (например, за счет замещения атомов Bi на атомы Mn для магнитных блоков), на локализацию ТПС (за счет изменения межслоевых и межблоковых (ван-дер-ваальсовых) расстояний) или появление нескомпенсированного заряда на поверхности. Расчеты методом ТФП для MnBi_2Te_4 показали существенное влияние заряда на поверхности или приложенного электрического поля на величину ЭЗЗ в точке Дирака, которая может изменяться практически от 0 и до 90 мэВ в зависимости от значения заряда или поля.

В целом, несмотря на ряд актуальных проблем, изучение и совершенствование собственных магнитных топологических изоляторов является важной задачей современной физики твердого тела. Перестраиваемые магнитные фазы в семействе $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ при изменении m и модуляция ЭЗЗ в точке Дирака предоставляют возможность проектирования перспективных систем для эффективной реализации высокотемпературного

квантового аномального эффекта Холла, состояния аксионного изолятора, а также для развития новых направлений в антиферромагнитной и двухмерной спинтронике и наноэлектронике.

Работа выполнена в рамках финансовой поддержки Российского научного фонда (РНФ) (грант # 18-12-00062).

1. X. L. Qi, T. L. Hughes, S.-Ch. Zhang, Phys. Rev. B **78**, 195424 (2008).
2. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
3. C. Z. Chang, J. Zhang, X. Feng et al. (Collaboration), Science **340**, 167 (2013).
4. Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki, Nat. Rev. Phys. **1**, 126 (2019).
5. C.-Z. Chang, W. Zhao, D. Y. Kim, H. Zhang, B. A. Assaf, D. Heiman, S.-C. Zhang, C. Liu, M. Chan, and J. Moodera, Nat. Mater. **14**, 473 (2015).
6. J. Wang, B. Lian, X. Qi, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B **92**, 081107 (2015).
7. Y. Deng, Y. Yu, M. Shi, Z. Guo, Z. Xu, J. Wang, X.-H. Chen, and Yu. Zhang, Science **367**, 895 (2020).
8. A. Essin, J. Moore, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **102**, 146805 (2009).

9. Z. Liu and J. Wang, Phys. Rev. B **101**, 205130 (2020).
10. S. Coh, D. Vanderbilt, A. Malashevich, and I. Souza, Phys. Rev. B **83**, 085108 (2011).
11. M. Gibertini, M. Koperski, A. Morpurgo, and K. Novoselov, Nat. Nanotechnol. **14**, 408 (2019).
12. K. Burch, D. Mandrus, and J. Park, Nature **563**, 47 (2018).
13. X. Lin, W. Yang, K. Wang, and W. Zhao, Nat. Electron. **2**, 274 (2019).
14. T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, Nat. Nanotechnol. **11**, 231 (2016).
15. L. Smejkal, Y. Mokrousov, B. Yan, and A. H. MacDonald, Nat. Phys. **14**, 242 (2018).
16. V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, and Y. Tserkovnyak, Rev. Mod. Phys. **90**, 015005 (2018).
17. Y. Chen, J. Chu, J. Analytis et al. (Collaboration), Nat. Phys. **329**, 659 (2010).
18. A. Shikin, A. Rybkina, D. Estyunin et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **97**, 245407 (2018).
19. A. Shikin, D. Estyunin, Yu. Surnin, A. V. Koroleva, E. V. Shevchenko, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Kumar, E. F. Schwier, K. Shimada, T. Yoshikawa, Y. Saitoh, Y. Takeda, and A. Kimura, Sci. Rep. **18**, 4813 (2019).
20. J. Checkelsky, J. Ye, Y. Onose, Y. Iwasa, and Y. Tokura, Nat. Phys. **8**, 729 (2012).
21. J. Henk, A. Ernst, S. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, and I. Mertig, Phys. Rev. Lett. **108**, 206801 (2012).
22. Y. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J. G. Checkelsky, L. A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M. Z. Hasan, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava, Phys. Rev. B **81**, 195203 (2010).
23. S. Filnov, Yu. Surnin, A. Koroleva, I. I. Klimovskikh, D. A. Estyunin, A. Yu. Varykhalov, K. A. Bokai, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, V. A. Golyashov, E. V. Shevchenko, and A. M. Shikin, JETP **129**, 404 (2019).
24. I. Lee, C. Kim, J. Lee, S. Billinge, R. Zhong, J. Schneeloch, T. Liu, T. Valla, J. Tranquada, G. Gu, and J. Davis, PNAS **112**(5), 1316 (2015).
25. A. K. Kaveev, S. M. Suturen, V. A. Golyashov, K. A. Kokh, S. V. Eremeev, D. A. Estyunin, A. M. Shikin, A. V. Okotrub, A. N. Lavrov, E. F. Schwier, and O. E. Tereshchenko, Phys. Rev. Materials **5**, 124204 (2021).
26. T. Makarova, D. Estyunin, S. Filnov et al. (Collaboration), JETP **161**(3), 1 (2022).
27. M. Otrokov, I. Klimovskikh, H. Bentmann et al. (Collaboration), Nature **576**, 416 (2019).
28. D. Zhang, M. Shi, T. Zhu, D. Xing, H. Zhang, and J. Wang, Phys. Rev. Lett. **122**, 206401 (2019).
29. J. Li, Y. Li, S. Du, Z. Wang, B.-L. Gu, S.-C. Zhang, K. He, W. Duan, and Y. Xu, Sci. Adv. **15**, eaaw5685 (2019).
30. Y. Gong, J. Guo, J. Li et al. (Collaboration), Chinese Phys. Lett. **36**, 076801 (2019).
31. S. Lee, Y. Zhu, Y. Wang et al. (Collaboration), Phys. Rev. Research **1**, 012011 (2019).
32. Z. Aliev, I. Amiraslanov, D. Nasonova, A. Shevelkov, N. Abdullayev, Z. Jahangirli, E. Orujlu, M. Otrokov, N. Mamedov, M. Babanly, and E. Chulkov, J. Alloys Compd. **789**, 443 (2019).
33. Y. Hao, P. Liu, Y. Feng et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **9**, 041038 (2019).
34. Y. Chen, L. Xu, J. Li et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **9**, 041040 (2019).
35. P. Swatek, Y. Wu, L. Wang, K. Lee, B. Schruink, J. Yan, and A. Kaminski, Phys. Rev. B **101**, 161109 (2020).
36. K. Okamoto, K. Kuroda, H. Miyahara, K. Miyamoto, T. Okuda, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, D. A. Samorokov, T. V. Menshchikova, E. V. Chulkov, and A. Kimura, Phys. Rev. B **86**, 195304 (2012).
37. K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **108**, 206803 (2012).
38. T. Menshchikova, S. Eremeev, and E. Chulkov, Appl. Surf. Sci. **267**, 1 (2013).
39. J. Wu, F. Liu, M. Sasase, K. Ienaga, Y. Obata, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Okuma, T. Inoshita, and H. Hosono, Sci. Adv. **5**, eaax9989 (2019).
40. C. Hu, K. Gordon, P. Liu et al. (Collaboration), Nat. Commun. **11**, 97 (2020).
41. I. Klimovskikh, M. Otrokov, D. Estyunin et al. (Collaboration), npj Quantum Mater. **5**, 54 (2020).
42. Z. Jahangirli, E. Alizade, Z. Aliev, M. Otrokov, N. Ismayilova, S. Mammadov, I. Amiraslanov, N. Mamedov, G. Orudzhev, M. Babanly, A. Shikin, and E. Chulkov, J. Vacuum Sci. Technol. B **37**, 062910 (2019).
43. R. Vidal, A. Zeugner, J. Facio et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **9**, 041065 (2019).
44. J. Yan, Q. Zhang, T. Heitmann, Z. Huang, K. Chen, J.-G. Cheng, W. Wu, D. Vaknin, B. Sales, and R. McQueeney, Phys. Rev. Materials **3**, 064202 (2019).
45. R. Mong, A. Essin, and J. Moore, Phys. Rev. B **81**, 245209 (2010).
46. D. Estyunin, I. Klimovskikh, A. Shikin, E. F. Schwier, M. M. Otrokov, A. Kimura, S. Kumar, S. O. Filnov, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, and E. V. Chulkov, APL Materials **8**, 021105 (2020).
47. A. Shikin, D. Estyunin, I. Klimovskikh et al. (Collaboration), Sci. Rep. **10**, 13226 (2020).
48. A. Shikin, D. Estyunin, N. Zaitsev et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **104**, 115168 (2021).

49. A. Shikin, D. Estyunin, N. Zaitsev et al. (Collaboration), JETP **161**, 126 (2022).
50. M. Garnica, M. Otrokov, P. Casado Aguilar et al. (Collaboration), Quantum Materials **7**, 7 (2022).
51. D. Nevola, H. Li, J. Yan, R. Moore, H.-N. Lee, H. Miao, and P. Johnson, Phys. Rev. Lett. **125**, 117205 (2020).
52. C. Yan, S. Fernandez-Mulligan, R. Mei, S. Lee, N. Protic, R. Fukumori, B. Yan, C. Liu, Z. Mao, and S. Yang, Phys. Rev. B **104**, L041102 (2021).
53. H. Sun, B. Xia, Z. Chen, Y. Zhang, P. Liu, Q. Yao, H. Tang, Y. Zhao, H. Xu, and Q. Liu, Phys. Rev. Lett. **123**, 096401 (2019).
54. C. Hu, L. Ding, K. Gordon et al. (Collaboration), arXiv:910.12847 (2019).
55. A. Zeugner, F. Nietschke, A. Wolter et al. (Collaboration), Chem. Mater. **31**, 2795 (2019).
56. B. Li, J. Yan, D. Pajkowski, E. Gordon, A.-M. Nedic, Y. Sizyuk, L. Ke, P. Orth, D. Vaknin, and R. McQueeney, Phys. Rev. Lett. **124**, 167204 (2020).
57. S. Ereemeev, M. Otrokov, and E. Chulkov J. Alloys Compd. **709**, 172 (2017).
58. R. Vidal, H. Bentmann, J. Facio et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **126**, 176401 (2021).
59. Y. Hu, L. Xu, M. Shi, A. Luo, S. Peng, Z. Wang, J. Ying, T. Wu, Z. Liu, C. Zhang, Y. Chen, G. Xu, X.-H. Chen, and J.-F. He, Phys. Rev. B **101**, 161113(R) (2020).
60. X.-M. Ma, Z. Chen, E. Schwier et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **102**, 245136 (2020).
61. L. Xu, Y. Mao, H. Wang et al. (Collaboration), Sci. Bull. **65**, 2086 (2020).
62. K. Gordon, H. Sun, C. Hu, A. Linn, H. Li, Y. Liu, P. Liu, S. Mackey, Q. Liu, N. Ni, and D. Dessau, arXiv:1910.13943 (2019).
63. S. Tian, S. Gao, S. Nie et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **102**, 035144 (2020).
64. R. Lu, H. Sun, S. Kumar et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **11**, 011039 (2021).
65. X. Wu, J. Li, X. Ma et al. (Collaboration), Phys. Rev. X **10**, 031013 (2020).

Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход

В. Г. Лебедев¹⁾

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067 Ижевск, Россия

Институт математики, информационных технологий и физики,
Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 20 декабря 2021 г.

После переработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 28 декабря 2021 г.

Предложена термодинамически согласованная фазово-полевая модель локально-неравновесного затвердевания двухфазных концентрированных бинарных растворов. В основе модели лежит разделение концентрационного поля примеси на независимые поля концентраций, формально определенные во всем доступном пространстве, для каждой из фаз. Уравнения динамики примеси следуют из разделения полного закона сохранения примеси на отдельные фазы. Уравнение фазового поля и выражения для потоков получены из общих принципов неравновесной термодинамики. Особенностью полученных уравнений является захват примеси растущей фазой при движении границы раздела. Диффузионный поток разделен по процессам и по фазам. Полученная модель апробирована с помощью численного моделирования одномерной задачи направленного затвердевания раствора Si–As.

DOI: 10.31857/S1234567822040085

Исследование фазовых превращений в материалах остается актуальным направлением до настоящего времени [1, 2]. Теоретическое описание превращений в растворах, находящихся в неравновесных условиях, затруднено проблемой перераспределения примеси вблизи границ фаз [3]. Основы современного понимания превращений в концентрированных растворах с резкой границей между фазами предложены Хиллертом [4]. Для систем с диффузной границей такая задача далека от завершения. Она является существенной как для правильного описания процессов структурообразования [5] в концентрированных растворах [6], так и, в конечном счете, для разработки компьютерных систем прогнозирования микроструктуры [7]. Именно на понятии диффузной границы (точнее метода фазового поля [8]) основаны все последние достижения в численном моделировании фазовых переходов [9, 10]. По принципу соответствия, движущие силы в картине резкой границы должны адекватно проявлять себя также в рамках фазово-полевой картины.

Фактически последней работой, традиционно не заострявшей вопрос о перераспределении примеси на границе фаз для фазового поля [11], была ЕФКР-модель [12]. На сегодня, в рамках фазового поля, известно несколько вариантов взаимодействия фаз на

границе и определения движущих сил фазовых превращений в растворах [13–15]. Однако все они обладают теми или иными недостатками, существующими до сегодняшнего дня. В данной работе развивается идея о введении диссипативных источников, но, в отличие от работы [14], согласованных с процессами тепло-массо-переноса на границе фаз. Динамика примеси в рамках предложенной модели апробируется на численном моделировании фазового перехода в расплаве Si–As в задаче направленного затвердевания.

Рассмотрим неравновесное затвердевание бинарного раствора, состоящего из растворителя и некоторого количества примеси с мольной концентрацией x при постоянной температуре T и постоянном давлении. Будем полагать, что в системе сосуществуют две различные термодинамически равновесные фазы α ($\alpha = L, S$), ассоциированные с жидкой (L) и твердой (S) фазами. Мольные концентрации примеси в фазах обозначим как x^α , полагая, что каждая из функций определена во всем пространстве. Пренебрегая изменением плотности вещества при фазовых переходах ($\rho/\mu = \text{const}$), и, соответственно, внутренними напряжениями в системе (считая, что давление внутри фаз постоянно), для описания термодинамически равновесных состояний раствора используем суперпозицию объемных плотностей потенциалов Гиббса фаз $G^\alpha(x^\alpha, T)$:

¹⁾e-mail: lvlg@udsu.ru

$$G_{eq} = \sum_{\alpha} p^{\alpha}(\varphi) \tilde{G}^{\alpha}(x^{\alpha}, T) + Wg(\varphi), \quad (1)$$

где $\tilde{G}^{\alpha} = \rho G^{\alpha} / \mu$, $\tilde{G}^{\alpha}$ – объемная плотность, а G^{α} – мольная плотность потенциала Гиббса фазы α . Мдельные интерполяционные функции

$$g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2 \\ p^S(\varphi) = 1 - p^L(\varphi) = p(\varphi) \equiv \varphi^2(3 - 2\varphi),$$

позволяют описывать термодинамические характеристики многофазных систем с помощью переменной фазового поля φ [16], являющейся параметром порядка фазового превращения. Функция $Wg(\varphi)$ определяет потенциальный барьер между равновесными состояниями, выбор функций $p^{\alpha}(\varphi)$ связан с требованием монотонности на интервале $[0, 1]$ и граничными условиями равенства нулю производных p^{α} по φ на концах единичного интервала, необходимыми для устойчивости термодинамических фаз [17].

Критическая динамика термодинамических переменных и фазового поля определяется функционалом энергии Гиббса локально-равновесной системы вида (1), дополненных, в силу аддитивности, неравновесными вкладами: поверхностной энергией границы раздела между фазами, описываемой градиентным слагаемым $\frac{1}{2}\varepsilon^2(\nabla\varphi)^2$ [16] и локальной неравновесностью, представленной квадратичными выражениями [18] для скорости изменения параметра порядка для несохраняющихся величин ($\dot{\varphi}$ для фазового поля) и потоков для сохраняющихся величин (поток $\mathbf{J}$ для концентрации примеси). Полная энергия Гиббса двухфазного раствора G^{sol} будет иметь вид:

$$G^{\text{sol}}(t) = \int \left[G_{eq} + \frac{1}{2}\varepsilon^2(\nabla\varphi)^2 + \frac{1}{2}\beta\mathbf{J}^2 + \frac{1}{2}\gamma\dot{\varphi}^2 \right] dV, \quad (2)$$

где dV – элемент объема в пространстве. Коэффициент ε^2 характеризует поверхностную энергию границы раздела фаз, в то время как кинетические коэффициенты β и γ определяют влияние потоков и скоростей изменения несохраняющегося параметра порядка на релаксацию неравновесной системы.

Вывод уравнений динамики основан на требовании монотонного уменьшения энергии Гиббса со временем. Предполагая, для простоты, бесконечность системы в пространстве, находим, что дифференцирование энергии Гиббса (2) по времени приводит к выражению:

$$\frac{d}{dt} G^{\text{sys}}(t) = \int \left[\left(\sum_{\alpha} \tilde{G}^{\alpha} p^{\alpha'} + Wg' \right) \dot{\varphi} + \sum_{\alpha} \mu^{\alpha} p^{\alpha} \dot{x}^{\alpha} - \dot{\varphi} \varepsilon^2 \nabla^2 \varphi + \beta \mathbf{J} \dot{\mathbf{J}} + \gamma \dot{\varphi} \ddot{\varphi} \right] dV, \quad (3)$$

где использованы следующие обозначения: $p^{\alpha'} \equiv \partial p^{\alpha} / \partial \varphi$, $g' \equiv \partial g / \partial \varphi$, $\dot{\varphi} \equiv \partial \varphi / \partial t$, $\dot{x}^{\alpha} \equiv \partial x^{\alpha} / \partial t$. Далее для определенности примем, что жидкой фазе (L) соответствует $\varphi = 0$, а твердой (S) – $\varphi = 1$.

Разделим закон сохранения примеси на отдельные фазы как:

$$p^{\alpha} \dot{x}^{\alpha} = -\dot{\varphi} \theta^{\alpha} \sum_{\beta} x^{\beta} p^{\beta'} - p^{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{J} - q^{\alpha}. \quad (4)$$

Если отбросить источники и диффузию, то слагаемые с θ^{α} в соотношениях (4) описывают захват примеси движущимся фронтом. Действительно, при движении фазового поля, вся примесь из убывающей фазы попадает в растущую фазу. Поэтому далее для краткости будем называть полученную модель как модель с захватом примеси, или сокращенно – ICM (*impurity capture model*). Диссипативные источники q^{α} связаны с произволом, возникающим из-за разделения полного закона сохранения на отдельные фазы в ICM. При выполнении условий

$$\theta^S + \theta^L = 1, \quad q^L + q^S = 0,$$

сумма уравнений (4) по фазам приводит к общему закону сохранения примеси во всем пространстве

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (5)$$

где $\mathbf{J}$ – диффузионный поток примеси, ξ – средняя по фазам концентрация примеси.

$$\xi = \sum_{\alpha} p^{\alpha} x^{\alpha}. \quad (6)$$

Функции $\theta^{\alpha} \equiv \theta(\dot{\varphi}^{\alpha})$ в уравнении (4) определяются функцией Хэвисайда

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \\ \frac{1}{2}, & x \equiv 0, \end{cases} \quad (7)$$

поэтому условие $\dot{\varphi}^{\alpha}(\theta^S + \theta^L) = \dot{\varphi}^{\alpha}$ выполняется по определению.

Подставляя уравнения (4) в производную (3), из требования монотонного убывания функционала энергии Гиббса при релаксации к равновесию определяем диффузионные потоки и уравнение для фазового поля:

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}} + \mathbf{J} = -M_D \nabla \left(\sum_{\alpha} p^{\alpha} \mu^{\alpha} \right), \quad (8)$$

$$\tau_{\varphi} \ddot{\varphi} + \dot{\varphi} = M_{\varphi} (\varepsilon^2 \nabla^2 \varphi - Wg' - \Delta \Omega p'), \quad (9)$$

где движущие силы миграции границы равны:

$$\Delta\Omega = G^S(x^S) - G^L(x^L) - \Delta x \sum_{\alpha} \theta^{\alpha} \mu^{\alpha}(x^{\alpha}), \quad (10)$$

$\Delta x = x^S - x^L$, $\tau_D = \gamma M_D$ – время релаксации потока примеси, $M_D > 0$ – коэффициент мобильности для B -атомов, $\tau_{\varphi} = \beta M_{\varphi}$ – время релаксации скорости изменения фазового поля и $M_{\varphi} > 0$ – коэффициент мобильности фазового поля. Получившееся выражение (10) точно соответствует определению движущих сил в работе [4].

Для определения диссипативных источников заметим, что в силу линейности, потоки есть частные решения уравнения (8), соответствующие неоднородностям в правой части. Разделим полный поток на диффузионный (фиковский) $\mathbf{J}_F$ и сегрегационный $\mathbf{J}_S$:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_F + \mathbf{J}_S,$$

определяя $\mathbf{J}_S$ как частное решение уравнения

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}}_S + \mathbf{J}_S = -M_D \Delta \mu \nabla p, \quad (11)$$

соответствующее неоднородному источнику $\Delta \mu \nabla p$, где $\Delta \mu = \mu^S - \mu^L$. Для диффузионной части потока имеем уравнение

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}}_F + \mathbf{J}_F = -M_D \sum_{\alpha} p^{\alpha} \nabla \mu^{\alpha}, \quad (12)$$

связывающее фиковский поток $\mathbf{J}_F$ с неоднородностью химпотенциала. С учетом того, что при затвердевании процесс вытеснения примеси (сегрегация) может наблюдаться только в убывающей (более неупорядоченной) фазе, определим диссипативные источники q^S , q^L в рамках ICM как

$$q^S = -q^L = -p^S \nabla \cdot \mathbf{J}_S. \quad (13)$$

Такое определение диссипативных источников на границах фаз позволяет избавиться от сегрегации в твердой фазе и полностью замкнуть модель ICM для бинарных растворов.

В итоге, уравнения диффузии (4) при затвердевании раствора в ICM примут вид

$$\begin{cases} p^S \dot{x}^S = -\dot{\varphi} \Delta x p' - p^S \nabla \cdot \mathbf{J}_F, \\ p^L \dot{x}^L = -p^L \nabla \cdot \mathbf{J}_F - \nabla \cdot \mathbf{J}_S. \end{cases} \quad (14)$$

При условии положительности мобильностей, уравнения (9)–(12), (14) гарантируют невозрастание энергии Гиббса и выполнение закона сохранения вещества для примеси.

Для численного моделирования полученной ICM-модели, в целях простоты, пренебрежем локально-неравновесным вкладом в уравнениях (9), (11), (12), полагая значения $\tau_D = 0$ и $\tau_{\varphi} = 0$. В этом случае уравнения (14) сводятся к виду:

$$\begin{cases} p^S \dot{x}^S = -\dot{\varphi} \Delta x p' + p^S \nabla \left(\sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha} \nabla x^{\alpha} \right), \\ p^L \dot{x}^L = p^L \nabla \left(\sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha} \nabla x^{\alpha} \right) + \nabla \left(M_D \Delta \mu \nabla p \right), \end{cases} \quad (15)$$

где коэффициенты диффузии определены через диффузионную мобильность:

$$D_{\alpha} = M_D \frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}}.$$

Умножая последнее соотношение на p^{α} и суммируя по α , находим обратную связь:

$$M_D = \frac{\sum_{\alpha} p^{\alpha} D_{\alpha}}{\sum_{\alpha} p^{\alpha} (\partial \mu^{\alpha} / \partial x^{\alpha})}. \quad (16)$$

В силу того, что на границах диффузного межфазного слоя уравнения (15) плохо определены, удобно использовать среднюю по фазам концентрацию (6), уравнение для которой

$$\dot{\xi} = \nabla \left(M_D \nabla \left(\sum_{\alpha} p^{\alpha} \mu^{\alpha}(x^{\alpha}) \right) \right) \quad (17)$$

хорошо определено в обеих фазах.

В целях простоты рассмотрим одномерную задачу затвердевания раствора Si–As на бесконечном интервале при заданном переохлаждении (при постоянной температуре $T = \text{const}$, которая меньше температуры ликвидуса при заданной концентрации $T < T_L(x^L)$). Будем полагать, что направление движения фронта совпадает с положительным направлением оси z .

Из стационарного одномерного решения уравнения (9) вида

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{z - z_0}{2\delta} \right) \right), \quad (18)$$

где δ – полуширина, z_0 – положение диффузной границы, находим соотношения [17]

$$\varepsilon^2 = 6\sigma\delta, \quad W = \frac{3\sigma}{\delta}, \quad (19)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Для перехода к безразмерным переменным в уравнениях (9), (10), (15), (17) сделаем замену $z \rightarrow z\delta$

и $t \rightarrow t\delta^2/\nu$, выразив подвижность фазового поля через параметр ν [19]:

$$M_\varphi = \frac{\nu}{6\sigma\delta}. \quad (20)$$

В этом случае уравнение для фазового поля в одномерном случае будет иметь вид

$$\dot{\varphi} = \nu \left(\varphi'' - \frac{1}{2}g' - \Delta\tilde{\Omega}p' \right), \quad (21)$$

где $\Delta\tilde{\Omega} = \Delta\Omega\delta/6\sigma$ выступает в роли безразмерной движущей силы фазового перехода, $\varphi'' = \partial^2\varphi/\partial z^2$.

При переходе к безразмерным переменным вид уравнений (15) и (17) изменится только за счет переопределения координат, времени и коэффициента диффузии

$$D^\alpha \rightarrow \bar{D}^\alpha = D^\alpha/\nu.$$

Численное моделирование уравнений (15), (17), (21) выполнялось на конечном интервале длины L . Для имитации бесконечного интервала, при приближении границы фронта к правой границе, выполнялся сдвиг в противоположном направлении. На границах расчетной области выставлялись однородные граничные условия фон Неймана. Для численного интегрирования уравнений использован следующий алгоритм:

- явно выполнялся шаг по времени для фазового поля при заданных концентрациях;
- по явной схеме для (17) находились новые значения ξ во всей расчетной области;
- в интервале $0 \leq p \leq 1/2$ решалось уравнение для x^L , в интервале $1/2 \leq p \leq 1$ определялось x^S из системы (14);
- недостающая концентрация внутри диффузной границы восстанавливалась по ξ из соотношения (6);
- в областях, где доли второй фазы малы ($p(\varphi) < \varepsilon$ или $p(\varphi) > 1 - \varepsilon$, при $\varepsilon < 10^{-8}$), считалось, что концентрация второй фазы совпадает с концентрацией в преобладающей фазе.

Для верификации модели рассмотрим численное моделирование изотермического процесса направленного затвердевания в расплаве Si–As. Из общей теории [20] затвердевания следует, что в этом случае могут наблюдаться два сценария. В первом случае, если переохлаждение (отклонение от температуры ликвидуса) задано вне двухфазной зоны диаграммы равновесия (ниже солидуса), должен наблюдаться

квазистационарный режим движения фронта (движение с определенной постоянной скоростью). Этот случай отмечен как ΔT_1 на рис. 1. Во втором случае,

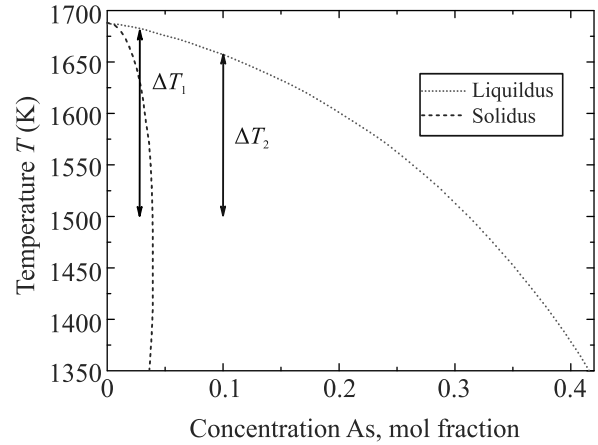


Рис. 1. (Цветной онлайн) Часть равновесной диаграммы Si–As и переохлаждение системы ΔT_2 внутри и ΔT_1 вне двухфазной зоны

если переохлаждение соответствует области двухфазной зоны, движение фронта (при заданной температуре) происходит до установления концентрационного равновесия в растворе, случай ΔT_2 , рис. 1. Для численного решения были использованы параметры из табл. 1. Потенциалы Гиббса взяты из работы [21]. Характер движения фронта затвердевания полностью подтверждается численными расчетами. На рисунке 2 представлены сформировавшиеся про-

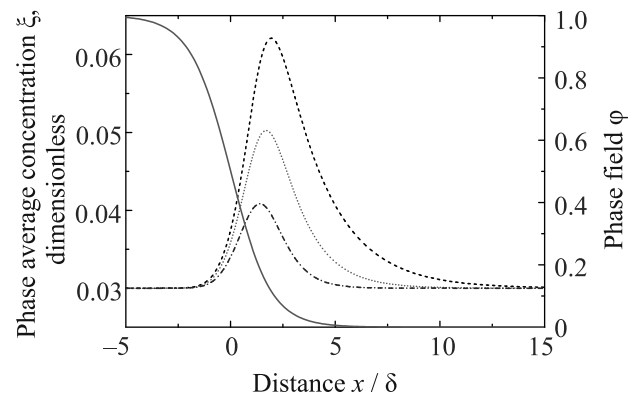


Рис. 2. (Цветной онлайн) Профили средней концентрации при разных переохлаждениях ΔT в интервале $40 \text{ K} \leq \Delta T \leq 200 \text{ K}$. Красная сплошная линия соответствует профилю фазового поля. Черная штриховая линия соответствует установившемуся профилю средней по фазам концентрации ξ при переохлаждении на величину $\Delta T = 41 \text{ K}$, зеленый пунктир – при переохлаждении $\Delta T = 45 \text{ K}$, синий штрих-пунктир – при переохлаждении $\Delta T = 60 \text{ K}$

фили примеси относительно положения фронта, задаваемого фазовым полем. Отметим, что движение фронта происходит с полным захватом примеси, т.е. концентрации примеси в жидкой и твердых фазах совпадают. На рисунке 3 представлен график зави-

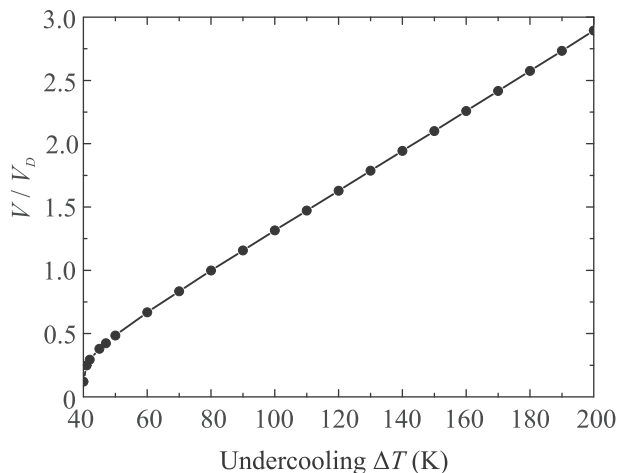


Рис. 3. Зависимость скорости движения фронта от переохлаждения системы ΔT

симости скорости движения фронта от величины переохлаждения в растворе. Из приведенного графика видно, что при больших переохлаждениях наблюдается линейная зависимость $V(\Delta T)$. Такая зависимость, в общем случае, не характерна для $V(\Delta T)$, являясь, в данном случае, артефактом вида потенциалов Гиббса для Si-As. Кроме того, из графика $V(\Delta T)$ видно, что при переохлаждениях $T \leq 40$ K движение фронта происходит уже по второму варианту.

Таблица 1. Параметры для расплава Si-0.1 ат. % As [19]

Величина	Значение
v_m	$1.2 \cdot 10^{-5}$ м ³ /моль
D_L	$1.5 \cdot 10^{-9}$ м ² /с
D_S	$3 \cdot 10^{-13}$ м ² /с
σ	0.477 Дж/(м ²)
M_φ	8.777 м ³ /(Дж·с)
ν	$1.22 \cdot 10^{-8}$ м ² /с
δ	$1.875 \cdot 10^{-9}$ м

Поведение фронта затвердевания $\Delta T = 200$ K для второго варианта представлено на рис. 4, где показаны профили концентрации относительно фазового поля. Из рисунка 4 видно, что эти профили выравниваются, принимая в итоге вид ступеньки. Параллельно с процессом релаксации концентрации, граница фронта движется, постоянно замедляясь, до полной остановки в равновесии.

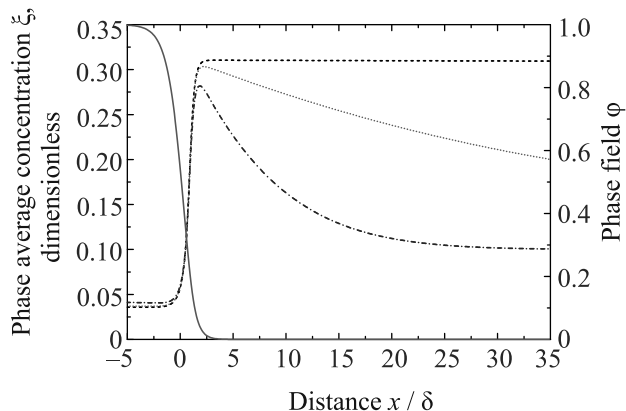


Рис. 4. (Цветной онлайн) Профили средней по фазам концентрации в разные моменты времени относительно положения фазового поля при переохлаждении $\Delta T = 200$ K. Красная сплошная линия соответствует профилю фазового поля. Черная штриховая линия соответствует установившемуся профилю средней по фазам концентрации ξ в момент времени t_3 , зеленый пунктир – в момент t_2 , синий штрих-пунктир – в момент t_1 , такие, что $t_1 < t_2 < t_3$

Таким образом, в работе получены уравнения термодинамически согласованной модели затвердевания бинарных концентрированных растворов. Особенностью модели является учет захвата примеси растущей фазой и сегрегационного потока примеси в неупорядоченной фазе. Численное моделирование затвердевания расплава Si-As и сравнение с известными ранее результатами показывает адекватность модели и ее пригодность для использования в задачах моделирования микроструктуры материалов.

1. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, Письма в ЖЭТФ **113**(5), 341 (2021).
2. В. В. Бражкин, Т. И. Дюжева, И. П. Зибров, Письма в ЖЭТФ **114**(8), 541 (2021).
3. P. K. Galenko, V. Ankudinov, K. Reuther, M. Rettenmayr, A. Salhoumi, and E. V. Kharanzhevskiy, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **377**, 2143, 20180205 (2019).
4. M. Hillert and V. Rettenmayr, Acta Mater. **51**, 2803 (2003).
5. I. Singer-Loginova and H. M. Singer, Rep. Prog. Phys. **71**, 106501 (2008).
6. M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: their thermodynamic basis*, Cambridge University Press, UK, Cambridge (2008).
7. <http://web.micress.de/> from 10.11.2021.

8. N. Provatas and K. Elder, *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
9. T. Pinomaa, M. Lindroos, M. Walbrühl, N. Provatas, and A. Laukkanen, *Acta Mater.* **184**, 1, (2020).
10. B. Bottger, M. Apel, M. Budnitzki, J. Eiken, G. Laschet, and B. Zhou, *Comput. Mater. Science* **184**, 109909 (2020).
11. N.A. Ahmad, A.A. Wheeler, W.J. Boettinger, and G.B. McFadden, *Phys. Rev. E* **58**(3), 3436 (1998).
12. B. Echebarria, R. Folch, A. Karma, and M. Plapp, *Phys. Rev. E* **70**(6), 061604 (2004).
13. M. Plapp, *Phys. Rev. E* **84**(3), 031601 (2011).
14. I. Steinbach, L. Zhang, and M. Plapp, *Acta Mater.* **60**, 2689 (2012).
15. H.F. Wang, P.K. Galenko, X. Zhang, W.W. Kuang, F. Liu, and D.M. Herlach, *Acta Mater.* **90**, 982 (2015).
16. S.M. Allen and J.W. Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
17. D. Kessler, *J. Cryst. Growth* **224**, 175 (2001).
18. P. Galenko and D. Jou, *Phys. Rev. E* **71**, 046125 (2005).
19. P.K. Galenko, E.V. Abramova, D. Jou, D.A. Danilov, V.G. Lebedev, and D.M. Herlach, *Phys. Rev. E* **84**, 041143 (2011).
20. W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans. Tech. Publications, Switzerland (1992).
21. S. Li, J. Zhang, and P. Wu, *J. Cryst. Growth* **312**, 982 (2010).

Подобие механизмов формирования областей фазового расслоения в $Y_3Fe_5O_{12}$, $EuFeO_3$, $YCrO_3$, Eu_2CuO_4 и в мультиферроиках RMn_2O_5 (Миниобзор)

Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина¹⁾

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 14 декабря 2021 г.

После переработки 28 декабря 2021 г.

Принята к публикации 29 декабря 2021 г.

При исследовании магнитной динамики ряда магнитных кристаллов с $3d$ ионами различной симметрии в них были обнаружены области фазового расслоения, которые оказались подобными областям фазового расслоения в мультиферроиках RMn_2O_5 с зарядовым упорядочением. Скорее всего это обусловлено тем, что в доменных стенках исследованных кристаллов возникают флексоупругие, магнито-электрические неоднородности с повышенной концентрацией электронов, изменяющей зарядовый состав ионов в таких стенках. При этом энергетически выгодным оказывается такое изменение валентностей у $3d$ ионов, при котором возникает их зарядовое упорядочение. В результате в доменных стенках этих кристаллов возникает фазовое расслоение, подобное формирующемуся в мультиферроиках RMn_2O_5 .

DOI: 10.31857/S1234567822040097

Введение. В представленной работе обнаружено, что в целом наборе магнитных кристаллов с различной симметрией и различными типами магнитного упорядочения при низких температурах наблюдается общая магнитная динамика на СВЧ. Изучались следующие кристаллы: ферритмагнетик железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ ($YFeG$) с кубической симметрией O_h^{10} с температурой магнитного упорядочения ($T_N = 560$ K); антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом (ортоферрит европия $EuFeO_3$ ($EuFeO$) и ортохромит иттрия $YCrO_3$ ($YCrO$)) с симметрией $Pbnm$ и $T_N = 666$ K и $T_N = 142$ K соответственно. Подобная магнитная динамика наблюдалась также в ранее изученном двумерном антиферромагнетике Eu_2CuO_4 ($EuCuO$) с тетрагональной симметрией (пр. гр. $I4 = mmm$), $T_N = 270$ K [1]. Во всех этих кристаллах наблюдался один и тот же набор линий ферромагнитного резонанса (ФМР), что и в исследованных ранее мультиферроиках RMn_2O_5 и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ с различными редкоземельными ионами, имеющих при комнатной температуре центральную симметрию $Pbam$ [2–4]. Задачей данной работы явилось выяснение природы формирования подобной магнитной динамики в $YFeG$, $EuFeO$, $YCrO$ и $EuCuO$ и в мультиферроиках RMn_2O_5 и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$, а также изучение свойств областей фазового расслоения в этих кристаллах.

RMn_2O_5 и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ относятся к классу мультиферроиков II-го типа, в которых при температурах ниже температур Кюри ($T \leq T_C = 30–35$ K) возникает сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное магнитным упорядочением с температурами Нееля $T_N \leq 35–40$ K [5, 6]. Однако, как оказалось, такое мультиферроидное состояние не является однородным. Наличие в кристаллах RMn_2O_5 и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ одинакового количества разновалентных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (зарядового упорядочения), расположенных в соседних плоскостях, перпендикулярных оси c (2D расположение ионов), обуславливает появление в матрице кристаллов локальных областей фазового расслоения, существующих в широком диапазоне температур от гелиевых до комнатных. Они представляют собой нанобласти – сверхрешетки масштаба $700–900$ Å, состоящие из слоев, перпендикулярных оси c , содержащих различное количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и перезаряжающих их электронов. При комнатной температуре области фазового расслоения (сверхрешетки) были обнаружены в рентгеновском дифракционном исследовании [7].

Аналогично $La(Sr)MnO_3$ [8–12], в RMn_2O_5 и $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$ области фазового расслоения спонтанно формируются при балансе трех сильных конкурирующих взаимодействий: двойного обмена (с характерной энергией 0.3 эВ, обеспечивающего перенос электронов между ферромагнитными ионами $Mn^{3+}–Mn^{4+}$); эффекта Яна–Теллера (с характерной энер-

¹⁾e-mail: sanina@mail.ioffe.ru

гией 0.7 эВ, вызывающего локальное искажение решетки вблизи ян-теллеровских ионов Mn^{3+} и способствующего накоплению электронов в нанобластях; и кулоновского отталкивания электронов (1 эВ), приводящего к равновесному состоянию областей фазового расслоения. Формирование состояний областей фазового расслоения сильными взаимодействиями обуславливает их существование до высоких температур.

При низких температурах, при мультиферроидном упорядочении $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$, области фазового расслоения в них представляют собой мультиферроидные доменные стенки между объемными доменами в матрице этих кристаллов [2]. При $T > T_N$ эти области формируют замороженные суперпарамагнитное и суперпараэлектрическое состояния [13]. Суперпараэлектрическое состояние реализуется до температур, близких комнатной температуре, в то время как суперпарамагнитное состояние наблюдается до более низких температур. В таких состояниях нами были обнаружены указанные выше ФМР [2–4] и электрическая поляризация в целом наборе мультиферроиков $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ [14–20]. Оба эти состояния существуют от самых низких до температур, при которых $kT \leq E_A$ (E_A – активационный барьер на границах областей фазового расслоения с матрицей кристалла).

Локальные области фазового расслоения в $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ представляют собой набор ферромагнитных слоев (сверхрешеток), содержащих различное количество ферромагнитных пар ионов $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ и электронов, перезаряжающих эти ионы. Было установлено, что свойства слоев сверхрешеток определяются соотношением количества ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в отдельных слоях, что определяло и соотношение интенсивностей линий ФМР от соответствующих слоев [2–4]. В работах [3, 4] была продемонстрирована возможность управления свойствами сверхрешеток при изменении температуры, магнитного поля, а также оптической накачки, перераспределяющих число ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в слоях сверхрешеток в $Eu_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$. На рисунке 1 при $T = 5$ К представлены линии ФМР (2L, 1L, L0, 1R, 2R) в $Eu Mn_2 O_5$ (ЕМО) и $Eu_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$ (ЕСМО). Видно, что наборы линий ФМР в обоих кристаллах подобны, но интенсивность таких линий в ЕСМО значительно больше.

Объекты и методы исследования. Изученные в работе монокристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, описанном для случая выращивания $R Mn_2 O_5$ в [21, 22]. Они имели форму пластинок толщиной 1–

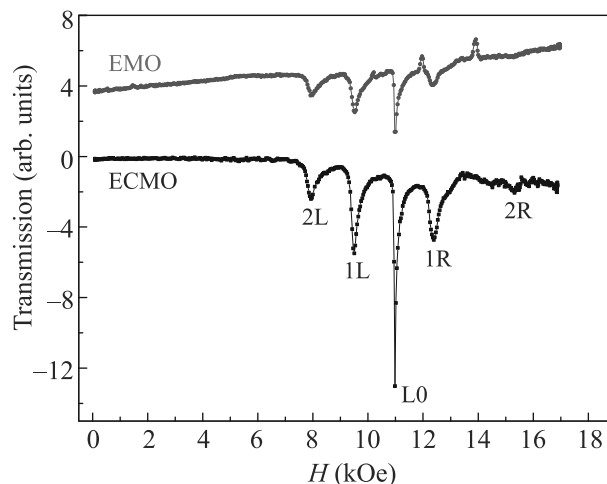


Рис. 1. (Цветной онлайн) Набор ФМР от отдельных слоев сверхрешеток областей фазового расслоения в ЕМО и ЕСМО. $F = 31.6$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel b$

3 мм и площадью 3–5 мм². Для измерений ФМР использовался спектрометр магнитного резонанса проходного типа с малой магнитной модуляцией. Измерения проводились в диапазоне температур 5–300 К, на частотах 30–40 ГГц в магнитном поле до 2 Тл, создаваемом электромагнитом. Криостат с оптически окнами помещался в микроволновый канал, обеспечивающий однородное распределение СВЧ волны вблизи образца. СВЧ излучение (волновой вектор k) было перпендикулярно развитой плоскости пластинки. Постоянное магнитное поле H ориентировано вдоль различных осей кристалла и перпендикулярно направлению микроволнового поля h . Сигналы ФМР усиливались SR530 Lock-in усилителем. Симметрия кристаллов и их состав определялись рентгеновским фазовым анализом и рентгеновским флюоресцентным методом соответственно.

Экспериментальные результаты и их анализ. На рисунках 2а–д представлены наборы линий ФМР при $T = 5$ К для кристаллов YFeG, EuFeO, RCrO ($R = Y, Eu$), EuCuO, соответственно, на частотах, указанных на рисунках.

Как видно из рис. 2, во всех этих магнитных кристаллах наблюдаются наборы ФМР, подобные представленным на рис. 1 ФМР в мультиферроиках ЕМО и ЕСМО.

Важным свойством, ответственным за формирование областей фазового расслоения в мультиферроиках $R Mn_2 O_5$ и $R_{0.8} Ce_{0.2} Mn_2 O_5$, является наличие в матрицах этих кристаллов одинакового количества 3d ионов различной валентности $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ (зарядового упорядочения). Однако матрицы кристаллов YFeG, EuFeO, RCrO и EuCuO не содержат 3d ионов

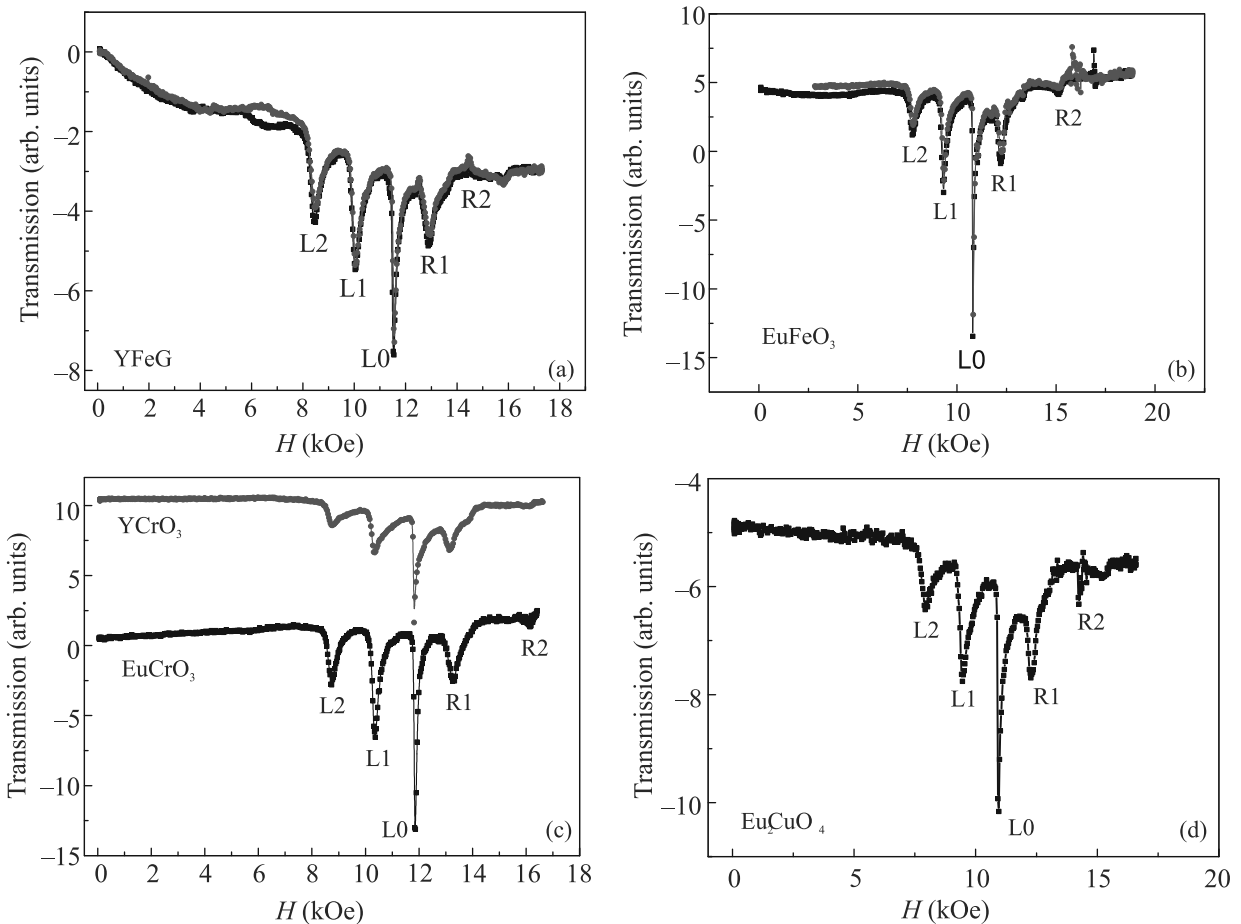


Рис. 2. (Цветной онлайн) Наборы линий ФМР при $T = 5$ К, на частотах, указанных на рисунках, в кристаллах: YFeG (a), $F = 32.8$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel a$, $k \parallel c$; EuFeO₃ (b), $F = 31$ ГГц, $T = 5$ К, $H \perp c$; RCrO₃ (c) (R = Y – верхняя, красная кривая, Eu – нижняя черная кривая), $F = 33.86$ ГГц, $T = 5$ К, $H \parallel c$; и EuCuO₄ (d), $F = 31.4$ ГГц, $T = 5$ К. На рисунках 2a и b черные точки нарастание поля, красные – снижение поля

с различной валентностью. Объемные домены этих кристаллов содержат ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} соответственно. Наблюдение же в этих кристаллах наборов линий ФМР, подобных набору таких линий в RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$, свидетельствует о том, что и в этих кристаллах имеются локальные области, свойства которых подобны свойствам областей фазового расслоения в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. При этом они должны представлять собой сверхрешетки из ферромагнитных слоев, содержащих пары ионов 3d с разными валентностями, обеспечивающих такой набор конкурирующих взаимодействий, который формирует страйп-структуры, подобные тем, которые наблюдаются в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

В работах [23, 24] показано, что в доменных стенках магнитных кристаллов, расположенных между объемными доменами, с противоположно ориентированными магнитными моментами, возника-

ют модулированные в пространстве спиновые структуры, приводящие к появлению неоднородных состояний с локальными механическими, магнитными и электрическими (флексо-магнитоэлектрическими (ФМЭ)) искажениями. При этом группа симметрии в таких доменных стенках понижается до нецентральной. Этот эффект должен иметь место в любых магнитных кристаллах, в том числе и с центром симметрии [23, 24]. В такой доменной стенке возникает внутреннее электрическое поле, что повышает энергию. Это состояние понижает энергию за счет экранировки электрического поля натекающими носителями заряда из матрицы внутрь доменных стенок. При этом изменяется зарядовый состав ионов внутри стенок (т.е. возникают ионы с различной валентностью), что обуславливает возможность формирования областей фазового расслоения, аналогичных тем, которые возникали в мультиферроиках RMn_2O_5 . Отметим, что в RMn_2O_5 области фазового расслоения

возникали внутри магнитных доменов матрицы, изначально содержащих ионы различной валентности. При этом они концентрировались вблизи искажений решетки внутри доменных стенок (фактически являясь доменными стенками). В то время как в YFeG, EuFeO и YCrO области фазового расслоения появляются непосредственно в доменных стенках между магнитными доменами матрицы, содержащими ионы одинаковой валентности (Fe^{3+} и Cr^{3+}).

В работе [25] показано, что переход Мотта в орбитально вырожденных системах может происходить не в стандартной последовательности “изолятор Мотта–слабо коррелированный металл”, а через новую промежуточную фазу с зарядовым (а не орбитальным) упорядочением. При этом отключение орбитального вырождения и возникновение зарядового упорядочения являются альтернативой искажению Яна–Теллера (E_{JT}). Это происходит при переключениях между состояниями с локализованными и подвижными электронами, которые способствуют формированию полос зонных состояний и зарядового упорядочения. По мере роста концентрации электронов кулоновское отталкивание (U) становится сравнимым с кинетической энергией электронов E_b (*bandwidth*) и с внутриатомным взаимодействием Хунда (J_H). Рост энергии, обусловленный зарядовым упорядочением, устойчив к образованию нерасщепленных эффектом Яна–Теллера полос состояний. Даже при неполном зарядовом изменении возникает картина полной спиновой поляризации со значениями спинов, соответствующих зарядовому упорядочению (см. (для примера) правую часть рис. 3 для EuCuO [1]). В [25] эта ситуация рассмотрена не только теоретически, но и на примере экспериментальных ситуаций в никелатах [26–31] и в соединениях с ионами железа [32, 33]. В [25] указано также, что подобные явления могут иметь место во многих других системах.

Рассмотрим, какие ионы с разной валентностью и их зарядовые упорядочения могут возникать в доменных стенках YFeG, EuFeO, YCrO и EuCuO. Как отмечалось выше, в объемных доменах кристаллов ортоферрита EuFeO и ортохромита YCrO со слабым ферромагнетизмом имеются ионы с одинаковыми валентностями Fe^{3+} и Cr^{3+} соответственно, с одинаковыми $3d^3$ состояниями. В YFeG также имеются только ионы Fe^{3+} . Эти ионы не являются ян-теллеровскими. Но благодаря наличию ФМЭ взаимодействий в доменных стенках этих кристаллов вместо пар ионов Fe^{3+} – Fe^{3+} и Cr^{3+} – Cr^{3+} энергетически выгодно образовываться парам ян-теллеровских ионов $[\text{Fe}^{2+}(3d^4)$ – $\text{Fe}^{4+}(3d^2)]$ и

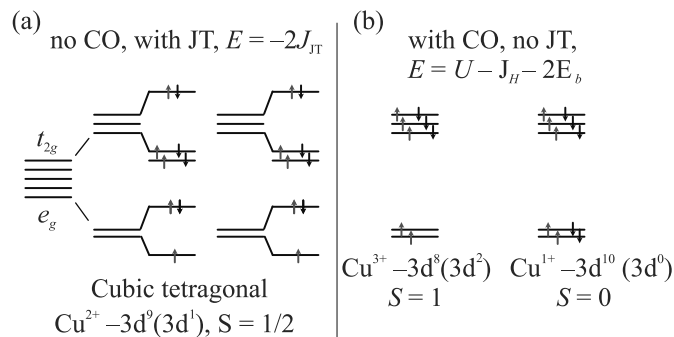


Рис. 3. (Цветной онлайн) Схемы электронных состояний и ориентаций спинов электронов для двух качественно различающихся состояний: орбитальных расщеплений (левая часть рис. (a)), оба иона имеют валентность Cu^{2+} ; нет зарядового упорядочения CO; присутствует ян-теллеровское JT расщепление с энергией $E = -2JT$ из кубической фазы в тетрагональную). Для случая зарядового упорядочения CO пар ионов Cu^{3+} – Cu^{1+} (правая часть рисунка (b)), отсутствует JT искажение, энергия состояния с CO: $E = U - J_H - 2E_b$)

$[\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ – $\text{Cr}^{4+}(3d^2)]$. Этим парам, в свою очередь, выгодно формировать зарядовые упорядочения уже не ян-теллеровских пар ионов $[\text{Fe}^{5+}(3d^1)$ – $\text{Fe}^{1+}(3d^5)]$ и $[\text{Cr}^{5+}(3d^1)$ – $\text{Cr}^{1+}(3d^5)]$ [32, 33]. В результате, в доменных стенках в YFeG, EuFeO и YCrO возникает новая ситуация, характеризующаяся наличием зарядового упорядочения, повышенного фона подвижных зонных электронов и обмена по Хунду, что обеспечивает появление областей фазового расслоения, подобных областям в RMn_2O_5 . Не исключается возможность и непосредственного преобразования пар ионов Fe^{3+} – Fe^{3+} и Cr^{3+} – Cr^{3+} в пары ионов $[\text{Fe}^{5+}(3d^1)$ – $\text{Fe}^{1+}(3d^5)]$ и $[\text{Cr}^{5+}(3d^1)$ – $\text{Cr}^{1+}(3d^5)]$ при достаточно высокой концентрации носителей в доменных стенках. Предварительные ян-теллеровские искажения пар ионов $[\text{Fe}^{2+}(3d^4)$ – $\text{Fe}^{4+}(3d^2)]$ и $[\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ – $\text{Cr}^{4+}(3d^2)]$ в доменных стенках способствуют повышению концентрации электронов в стенках.

Несколько особая ситуация имеется в EuCuO. В этом случае в объемных доменах самой матрицы кристалла, содержащей два ян-теллеровских иона Cu^{2+} – Cu^{2+} , возникает зарядовое упорядочение пар ионов Cu^{3+} – Cu^{1+} разной валентности [1]. При этом также воспроизводится ситуация, подобная RMn_2O_5 . На рисунке 3 (для примера) приведены схемы электронных состояний и ориентаций спинов электронов в доменах матрицы EuCuO для состояний с парами ионов Cu^{2+} – Cu^{2+} (левая часть рисунка) и с парами ионов Cu^{3+} – Cu^{1+} (правая часть рисунка) [1].

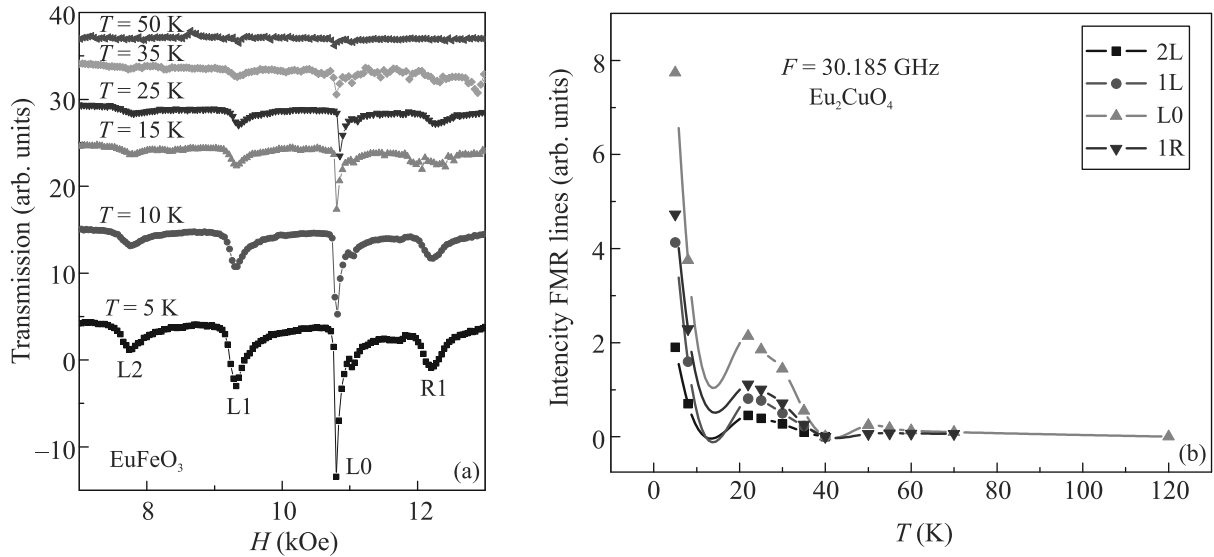


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости интенсивностей линий ФМР в EuFeO_3 (a), Eu_2CuO_4 (b)

Рассмотрим, до каких температур может существовать магнитная динамика на СВЧ областей фазового расслоения в виде набора ФМР от сверхрешеток в изученных магнитных кристаллах. В ЕМО и ЕСМО такие линии ФМР наблюдались до температур 60 и 80 К соответственно (рис. 10 в [2]). На рисунке 4а и б показаны температурные зависимости интенсивностей линий набора ФМР для EuFeO и EuCuO соответственно. Как видно, в EuFeO такие области существуют до температуры $T \approx 50$ К, а в EuCuO – до температур 60–70 К. Мы полагаем, что температуры, до которых наблюдаются наборы ФМР в областях фазового расслоения соответствуют температурам, до которых существуют замороженные суперпарамагнитные области.

Как отмечалось выше, при искажении кристаллической структуры вблизи магнитной неоднородности (внутри доменной стенки) локально понижается симметрия кристалла и возникает внутреннее электрическое поле, которое частично экранируется протекающими носителями заряда из матрицы внутрь доменной стенки. В результате состояние доменных стенок изменяется с температурой, так как при нагревании температуры нарастает проводимость. Мы измеряем реальную часть проводимости $\sigma_1 = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0$ [34], которая вычисляется из диэлектрических потерь ε'' (ω – угловая частота, ε_0 – диэлектрическая проницаемость ε' при $\omega = 0$). Эта проводимость зависит как от частоты, так и температуры. Низкочастотные (не зависящие от частоты) проводимости являются сквозными (*percolation conductivity* σ_{dc}). Проводимости σ_{ac} обладают частотной дисперсией: чем

выше частота, тем выше проводимость. Частотная дисперсия такого типа характерна для локальной проводимости [34]. В нашем случае локальная проводимость относится к областям фазового расслоения, в то время как сквозная проводимость – к матрице кристалла. Относительная локальная проводимость $\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc})/\sigma_{dc}$ определяется соотношением между локальной и сквозной проводимостями. Интервалы температур, в которых σ_{loc} превышает σ_{dc} , показывают, при каких температурах существуют области фазового расслоения. При этом величины σ_{loc} характеризуют концентрации электронов в областях фазового расслоения, перезаряжающих ионы различной валентности внутри этих областей. Температуры, при которых σ_{loc} стремятся к нулю, показывают, что при этом кинетические энергии электронов под барьерами локальных областей сравниваются с высотой этих барьеров и локальная проводимость превращается в сквозную. При таких температурах исчезают области фазового расслоения.

На рисунке 5 приведены температурные и частотные зависимости проводимости EuCuO , а также (на вставке) температурные зависимости локализованной проводимости σ_{loc} областей фазового расслоения. С ростом температуры в областях фазового расслоения увеличивается число носителей с нарастающей кинетической энергией. В результате эти носители заряда при определенных температурах экранируют барьеры на границах областей фазового расслоения, формирующих как замороженные суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические состояния, превращая их в обычные суперпарамагнитные и

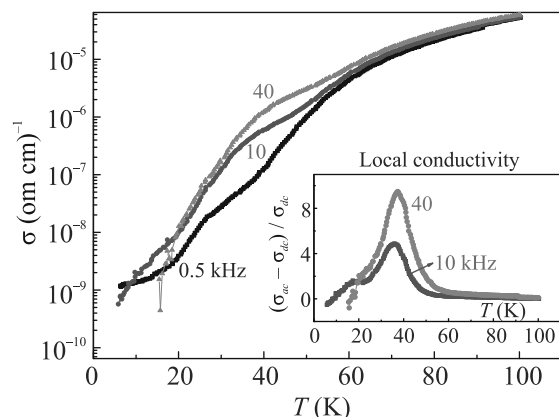


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость проводимости Eu_2CuO_4 для ряда частот, указанных на рисунке. На вставке указана температурная зависимость локальной проводимости для ряда частот

суперпараэлектрическое состояния. При таких температурах возникают фазовые превращения, при которых исчезают наборы линий ФМР в суперпарамагнитных областях и электрические поляризации в суперпараэлектрических состояниях. Из рисунка 5 видно, что низкотемпературные локальные проводимости областей фазового расслоения в замороженном суперпарамагнитном состоянии существуют в EuCuO до температур 60–70 К, до которых в этом кристалле наблюдаются ФМР от локальных областей фазового расслоения (рис. 4b).

Отметим, что как замороженные суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические области являются мультиферроидными, обладая электрической поляризацией. На рисунке 6a приведены петли гистерезиса измеренной нами электрической поляризации областей фазового расслоения в YCrO при различных температурах [15].

Электрическая поляризация измерялась PUND методом, исключаяющим вклад проводимости [17]. Как видно из рис. 6b, относительно малая по величине электрическая поляризация наблюдалась в интервале температур ниже температуры магнитного упорядочения в YCrO_3 со слабым ферромагнетизмом ($T_N \approx 142$ К), при которой существуют магнитные домены и доменные стенки с ФМЭ искажениями. Как отмечалось выше, в таких стенках из-за повышенного фона электронов вместо пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ выгодно формирование пар ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$, являющихся аналогами ионов $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ в RMn_2O_5 . В результате при этих температурах в доменных стенках YCrO_3 появляется двойной обмен, обусловленный перезарядкой электронами пар ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$. Это запускает всю цепочку взаимодей-

ствий (двойной обмен, эффект Яна–Теллера вблизи ионов Cr^{2+} и кулоновское отталкивание), которые приводят к возникновению областей фазового расслоения в YCrO_3 , аналогичных таким состояниям в RMn_2O_5 . Эти области формируют низкотемпературную локальную проводимость на рис. 6с, обусловленную избыточными электронами в таких областях. Выше температуры Нееля электроны, ранее локализованные двойным обменом на парах ионов $\text{Cr}^{4+}-\text{Cr}^{2+}$, освобождаются и формируют с ростом температуры участок без дисперсионной сквозной проводимости в интервале температур 175–225 К (рис. 6с). Мы полагаем, что при $T \approx 175$ К кинетическая энергия электронов сравнивается с активационным барьером замороженных суперпарамагнитных областей в YCrO_3 . При дальнейшем росте температуры повышенная концентрация электронов с нарастающей кинетической энергией начинает преодолевать более высокие барьеры на границах областей с электрической поляризацией, формируя более высокотемпературную область локальной проводимости при температурах выше 225 К (рис. 6с). Эти электроны в областях фазового расслоения постепенно формируют зарядовое упорядочение ионов с валентностями $\text{Cr}^{5+}-\text{Cr}^{1+}$. В момент возникновения зарядового упорядочения наблюдается скачок поляризации при $T \approx 225$ К (рис. 6b). При дальнейшем росте температуры постепенно падает электрическая поляризация и при некой температуре kT энергия электронов начинает преодолевать активационный барьер на границах областей с электрической поляризацией и замороженное суперпараэлектрическое состояние превращается в обычное суперпараэлектрическое состояние и электрическая поляризация исчезает [13]. В рентгеноструктурном исследовании YCrO_3 в работе [15, рис. 8] показано, что и при комнатной температуре на фоне основного рефлекса все еще проявляют себя слабо отщепленные рефлексy иной структуры, которые мы относим к суперпараэлектрическим областям.

Как уже отмечалось, области фазового расслоения, формирующие замороженные суперпарамагнитные состояния в матрицах магнитных кристаллов, возникают внутри доменных стенок этих кристаллов благодаря существованию в этих стенках флексо-магнитоэлектрических взаимодействий [23, 24]. При этом области фазового расслоения имеют структуры типа ферромагнитных полос в марганец-кислородных плоскостях с различным содержанием пар ионов марганца различной валентности, аналогичные существующим в мультиферроиках RMn_2O_5 и $\text{R}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. На

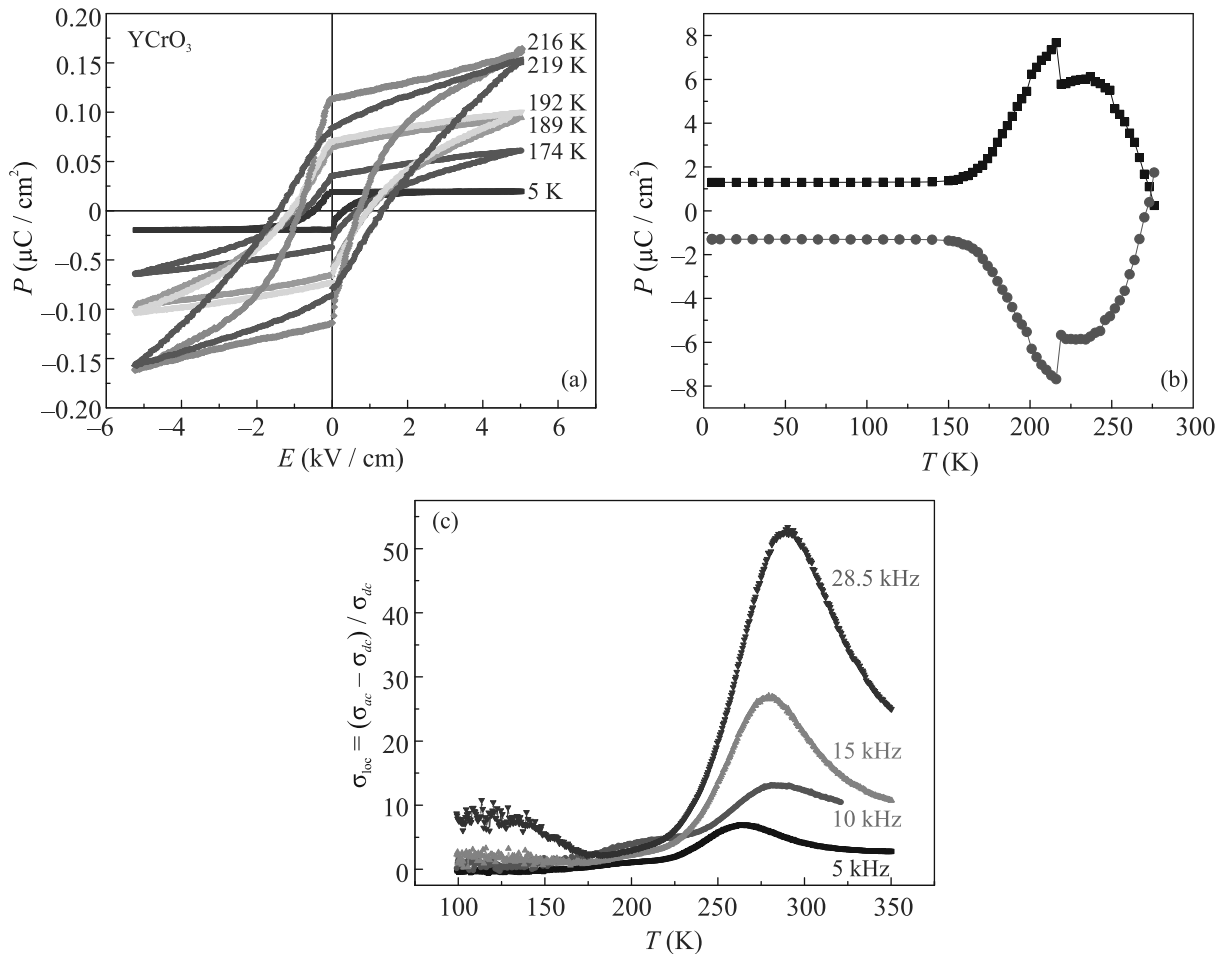


Рис. 6. (Цветной онлайн) YCrO_3 , $E \parallel c$. Температурные зависимости петель гистерезиса электрической поляризации (а); остаточной электрической поляризации (б): для положительной поляризации – черные точки, для отрицательной – красные точки; локальной проводимости (с), активационный барьер для высокотемпературных максимумов – 330 мэВ

это указывает подобие наблюдаемых наборов ферромагнитных резонансов в этих кристаллах (рис. 1 и 2) до температур существования замороженного суперпарамагнитного состояния (рис. 4 и 5). Магнитоэлектрические взаимодействия формируют в доменных стенках электрическую поляризацию, не нарушающую слоистую структуру доменных стенок.

Как описано выше, причина формирования электрической поляризации в YCrO_3 с ростом температуры обусловлена повышением концентрации электронов с нарастающей кинетической энергией, формирующих зарядовое упорядочение ионов с валентностями Cr^{5+} – Cr^{1+} , которое увеличивает барьеры на границах областей с электрической поляризацией. Это приводит к увеличению как поляризации, так и температуры ее существования. Такой механизм также не предполагает изменение слоистой структуры областей фазового расслоения, приводя лишь к изменению зарядных состояний слоев.

В YFeO_3 и EuFeO_3 температуры магнитного упорядочения значительно выше комнатной температуры. При этом спиновые магнитоэлектрические неоднородности в магнитных доменных стенках, формирующие электрическую поляризацию, должны проявляться при комнатных температурах. Это наблюдалось в пленках YFeO_3 , в которых электрическое поле при комнатной температуре смещало магнитные доменные стенки [35].

Закключение. В наборе диэлектрических магнитно-упорядоченных кристаллов различной симметрии (YFeO_3 , EuFeO_3 , RCrO_3 ($\text{R} = \text{Eu}$, Y)), в матрице которых не содержатся ионы разной валентности, обнаружены локальные области фазового расслоения со свойствами, подобными областям фазового расслоения в мультиферроиках RMn_2O_5 . В этих мультиферроиках области фазового расслоения обусловлены зарядовыми упорядочениями разно-валентных ионов Mn^{3+} – Mn^{4+} . Во всех ис-

следованных кристаллах наблюдался набор из 5-ти линий ферромагнитных резонансов от отдельных слоев сверхрешеток, представляющих собой области фазового расслоения. В RMn_2O_5 такие сверхрешетки формируются в объемных доменах матрицы и размещаются между исходными доменами, являясь по существу доменными стенками. В (YFeG , EuFeO , RCrO ($\text{R} = \text{Eu}$, Y)) подобные области фазового расслоения формируются непосредственно в доменных стенках. При этом флексо-магнитоэлектрические искажения в таких стенках обеспечивают появление в них $3d$ ионов с различной валентностью и с зарядовым упорядочением, т.е. возникает ситуация, подобная существующей в доменах матрицы мультиферроиков RMn_2O_5 . В результате в этих магнитных кристаллах возникают замороженные как суперпарамагнитные, так и суперпараэлектрические (мультиферроидные) области фазового расслоения. На примере YFeG [35] и YCrO [15] показано, что они существуют вплоть до комнатной температуры.

1. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, and B. Kh. Khannanov, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 336001 (2013).
2. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and V. G. Zalesskii, *J. Phys.: Conds. Matter* **24**, 346002 (2012).
3. Е. И. Головенчиц, В. Х. Ханнанов, В. А. Санина, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 826 (2020).
4. V. Sanina, B. Khannanov, and E. Golovenchits, *Nanomaterials* **11**, 1664 (2021).
5. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guba, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
6. Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunago, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
7. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, S. G. Lushnikov, M. P. Scheglov, S. N. Gvasaliya, A. Savvinov, R. S. Katiyar, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
8. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 655 (1998).
9. М. Ю. Кеган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 533 (2001).
10. M. Yu. Kagan, K. I. Kugel, and A. L. Rakhmanov, *Phys. Rep.* **916**, 1 (2021).
11. J. Lorenzana, J. C. Castellani, and C. di Castro, *Europhys. Lett.* **57**, 704 (2002).
12. K. I. Kugel, A. L. Rakhmanov, A. O. Sboyshakov, F. V. Kustmarsev, N. Poccia, and A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 014007 (2009).
13. M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska, *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
14. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *J. Magn. Magn. Mater* **421**, 326 (2017).
15. В. А. Санина, Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, М. П. Щеглов, *ФТТ* **61**, 95 (2019).
16. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *Pis'ma v ZhETF* **103**, 274 (2016).
17. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, and E. I. Golovenchits, *J. Phys. Conf. Ser.* **572**, 012046 (2014).
18. Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, *ФТТ* **62**, 257 (2020).
19. Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, *ФТТ* **62**, 660 (2020).
20. Б. Х. Ханнанов, В. Г. Залесский, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, Т. А. Смирнова, М. П. Щеглов, В. А. Боков, С. Г. Лушников, *ЖЭТФ* **157**, 523 (2020).
21. В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, *ФТТ* **30**, 3015 (1988).
22. Е. И. Головенчиц, Н. В. Морозов, В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, *ФТТ* **34**, 108 (1992).
23. V. G. Bar'yakhtar, V. A. Lvov, and D. A. Yablonskii, *Pis'ma ZhETF* **37**, 565 (1983).
24. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *УФН* **182**, 593 (2012).
25. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martinez-Lope, and M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176406 (2007).
26. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casafs, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, and M. A. G. Aranda, *Phys. Rev. B* **64**, 094102 (2001).
27. J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).
28. J. A. Alonso, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope, and M. T. Casais, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3871 (1999).
29. U. Staub, G. I. Meijer, F. Fauth, R. Allenspach, J. G. Bednorz, J. Karpinski, S. M. Kazakov, L. Paolasini, and F. d'Acapito, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126402 (2002).
30. J. S. Zhou, J. B. Goodenough, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127204 (2005).
31. R. Lengsdorf, A. Barla, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, H. Micklitz, and M. M. Abd-Elmeguid, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3355 (2004).
32. M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, and T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **12**, 923 (1977).
33. K. Kuzushita, Sh. Morimoto, S. Nasu, and Sh. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2767 (2000).
34. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).
35. A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. V. Nikolaev, E. P. Nikolaeva, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 182510 (2008).

О перколяционном режиме объемного транспорта в топологическом изоляторе $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$

В. О. Сахин⁺, Е. Ф. Куковицкий⁺, Ю. И. Таланов⁺, Г. Б. Тейтельбаум⁺¹⁾, Л. А. Моргун*, А. Э. Борисов*,
А. С. Усольцев*, В. М. Пудалов*

⁺Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр РАН”, 420029 Казань, Россия

*Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга
Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 декабря 2021 г.

После переработки 31 декабря 2021 г.

Принята к публикации 5 января 2022 г.

С помощью электронного спинового резонанса было зафиксировано формирование наноразмерных “капель” заряда в объеме трехмерного топологического изолятора $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$. Поскольку электроны и дырки “заперты” в этих каплях на большом расстоянии друг от друга, их участие в проводимости путем обычного переноса заряда невозможно. Наши транспортные измерения показывают, что при относительно высоких температурах объемная проводимость носит активационный характер с энергиями активации, которые из-за перколяции могут быть намного меньше половины запрещенной зоны. При достаточно низких температурах электроны и дырки начинают туннелировать между каплями и термоактивированный транспорт сменяется прыжками переменной длины.

DOI: 10.31857/S1234567822040103

Введение. Трехмерные (3D) топологические изоляторы (ТИ) привлекательны бесщелевыми поверхностными состояниями [1–3], обладающими такими нестандартными квантовыми особенностями как жесткая привязка спина и импульса (*spin-momentum locking*) и отсутствие обратного рассеяния. С другой стороны, большинство 3D ТИ, которые удалось обнаружить или синтезировать, являются довольно плохими изоляторами в объеме, что затрудняет исследование поверхностных свойств при транспортных измерениях. По этой причине установление объемных транспортных свойств и реализация изоляционного состояния в объеме между поверхностями ТИ остается актуальной областью исследований [4–14].

Более того, в исследованиях ТИ в настоящее время выявился растущий интерес к природе сильного воздействия различных дефектов и локальных неоднородностей заряда [15–19], существующих в области между проводящими поверхностями или краями, на фундаментальные свойства поверхностных носителей тока в ТИ.

Важным вопросом является обнаружение и анализ таких неоднородностей в реальных трехмерных ТИ, где их присутствие также представляется весь-

ма вероятным (если не неизбежным). Дело в том, что полное подавление объемной проводимости в них достигается за счет компенсации носителей заряда добавлением в структуру небольшого количества примесных ионов – доноров в том случае, когда необходимо “нейтрализовать” дырки, или акцепторов, когда дело касается “нейтрализации” электронов. В результате в структуре появляются зарядовые дефекты, вызывающие локальные искажения запрещенной зоны, которые становятся аномально сильными из-за подавления экранирования по причине небольшой плотности носителей заряда. Это обстоятельство может приводить к появлению в объеме образца трехмерных наноразмерных капель заряда (лужиц), известных в физике полупроводников [14, 20], а также сильнокоррелированных 2D электронных систем [21], манганитов [22] и др.

В связи с этим значительно возросла роль различных локальных методов в изучении свойств ТИ. Одним из перспективных инструментов решения таких задач является электронный спиновой резонанс (ЭПР), который может быть использован для исследования локальных неоднородностей в распределении зарядовых и спиновых возбуждений.

Основная цель данной работы – исследование локальных зарядовых неоднородностей в непроводящей области между проводящими поверх-

¹⁾e-mail: grteit@kfti.knc.ru; grteit@yahoo.com

ностями трехмерного топологического изолятора $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$. Мы используем данные ЭПР, характеризующие распределение локальных неоднородностей заряда, вместе с измерениями удельного сопротивления, чтобы исследовать их влияние на объемные транспортные свойства соединения.

Методика эксперимента и результаты.

1. Наши исследования трехмерных топологических изоляторов проводились на изоструктурном варианте соединения теллурида висмута $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ (BSSTS), которое, как известно, является одним из лучших трехмерных топологических изоляторов. Исследуемые монокристаллы были выращены по методике, описанной в [23]. Следует отметить, что компенсация последних оставшихся собственных дефектов была достигнута за счет замены 1% Bi на Sn. Детальная характеристика выращенных монокристаллов показала [24, 25], что их структура, транспортные и магнитотранспортные свойства аналогичны тем, которые были опубликованы в [23]. Основная часть кристаллов BSSTS обладает высокой изоляционной способностью. Удельное сопротивление экспоненциально увеличивается с уменьшением T , достигает максимального значения (до $\sim 60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) при $\sim 100 \text{ K}$ и начинает уменьшаться с уменьшением T . Это уменьшение указывает на то, что сопротивление изоляционного объемного материала шунтируется “металлическими” поверхностными носителями. Объемная запрещенная зона равна 330 мэВ. Плотность носителей (n) составляет всего $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

2. Поверхность образцов исследовалась методом сканирующей туннельной спектроскопии с использованием сверхнизкотемпературного микроскопа STM Unisoku – USM 1300. Дифференциальная проводимость (dI/dV) измерялась по 24 линиям на поверхности, которые были смещены друг от друга на 0.5 нм. Соответствующая карта поверхности, полученная при температуре 2 K, показана на рис. 1. Затем кривые проводимости усреднялись по всему набору линий, смещенных на 0.5 нм. Стрелки на усредненной кривой, показанной на рис. 2, указывают приблизительное положение “потолка” объемной валентной зоны (vbt), “дна” зоны проводимости (cbb), точки Дирака (DP) и уровня Ферми (E_F). Соответствующая схема приведена на рис. 3. Полученные нами оценки параметров зонной структуры BSSTS были использованы для анализа транспортных свойств исследуемых образцов.

3. Теперь перейдем к обсуждению данных ЭПР, поскольку они дают решающее представление о

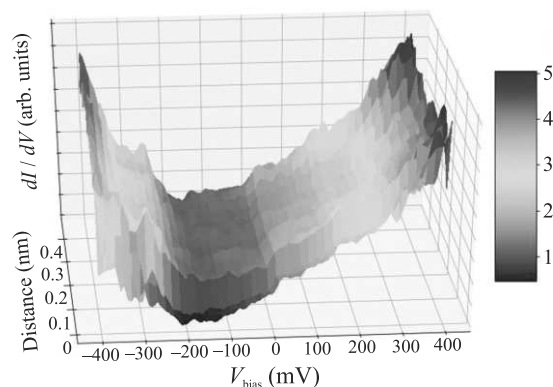


Рис. 1. (Цветной онлайн) СТМ-карта дифференциальной проводимости (dI/dV), построенная путем измерений вдоль параллельных линий на поверхности, смещенных друг от друга на 0.5 нм

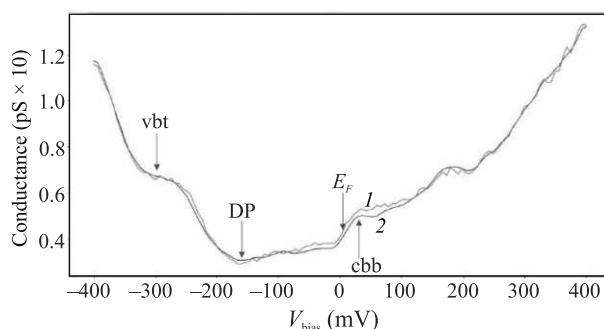


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривая дифференциальной проводимости, усредненная по линиям, смещенным на 0.5 нм (2), в сравнении с необработанной кривой (1). Стрелки на усредненной кривой указывают приблизительное положение верха объемной валентной зоны и дна зоны проводимости (vbt и cbb), а также положение точки Дирака (DP) и уровня Ферми (E_F)

характере локальных неоднородностей в объеме BSSTS. Спектры ЭПР регистрировались на стандартном спектрометре X-диапазона (9.2–9.6 ГГц) Bruker BER-418s в диапазоне температур от 1.4 до 100 K. Образцы для измерения ЭПР представляли собой кристаллические пластинки толщиной $\sim 0.15\text{--}0.2 \text{ мм}$.

Типичный сигнал ЭПР состоял из двух линий, наблюдавшихся в полях в диапазоне от 150 до 250 Э (низкополевой пик соответствует дыркам, а высокополевой – электронам). Положения этих сигналов сильно зависят от ориентации магнитного поля относительно оси c , перпендикулярной базисной плоскости ab кристалла (см. рис. 4). ЭПР в таких слабых магнитных полях соответствует необычно большим значениям g -факторов носителей заряда [26–28], что

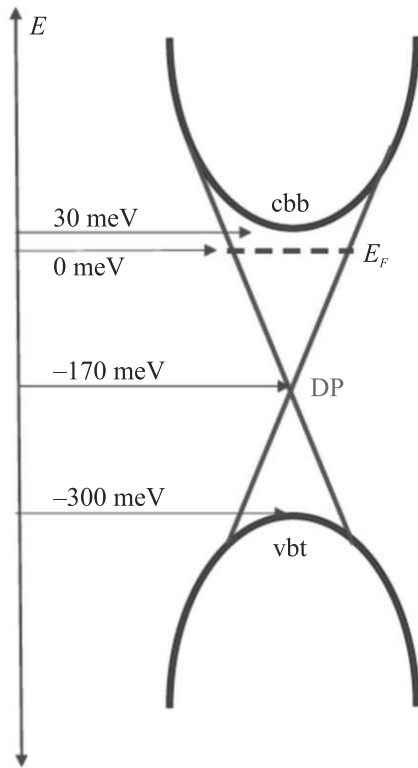


Рис. 3. (Цветной онлайн) Схема зонной структуры исследованных образцов BSSTS

указывает на сильное спин-орбитальное взаимодействие, характерное для топологических изоляторов.

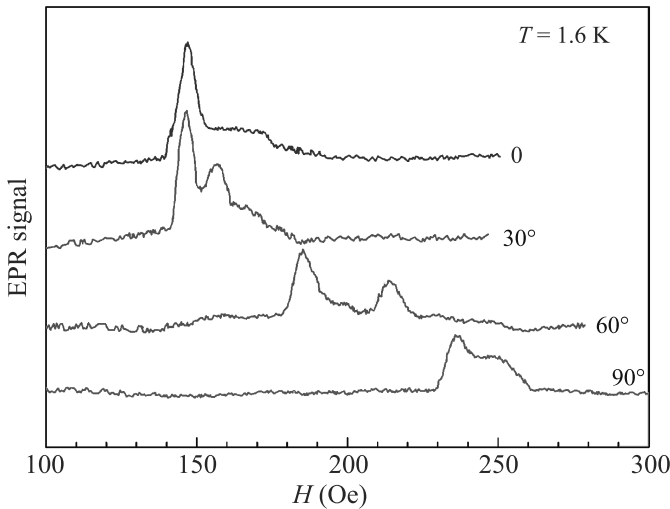


Рис. 4. (Цветной онлайн) Угловая зависимость спектров ЭПР от ориентации магнитного поля относительно оси c (характеризуемой углом θ), которая свидетельствует о суперпозиции двух различных линий ЭПР, соответствующих дыркам и электронам

Обратимся теперь к угловой зависимости спектров спинового резонанса от ориентации магнитного поля относительно оси c (характеризуемой углом θ), которая свидетельствует о наличии суперпозиции двух различных линий ЭПР (рис. 4), соответствующих дыркам и электронам (см. подробнее в [29]). Из анализа наблюдаемых спектров, используя для угловой зависимости g -фактора каждой из этих линий стандартное выражение $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$, мы установили, что для дырок $g_{\perp} = 28.3 \pm 1$; $g_{\parallel} = 47.4 \pm 1$, а для электронов $g_{\perp} = 26.4 \pm 1$; $g_{\parallel} = 44.7 \pm 1$.

Особо следует отметить сильную температурную зависимость наблюдаемых линий: интенсивность линий быстро уменьшается с ростом температуры (рис. 5). При температурах выше 15 К линии становятся ненаблюдаемыми.

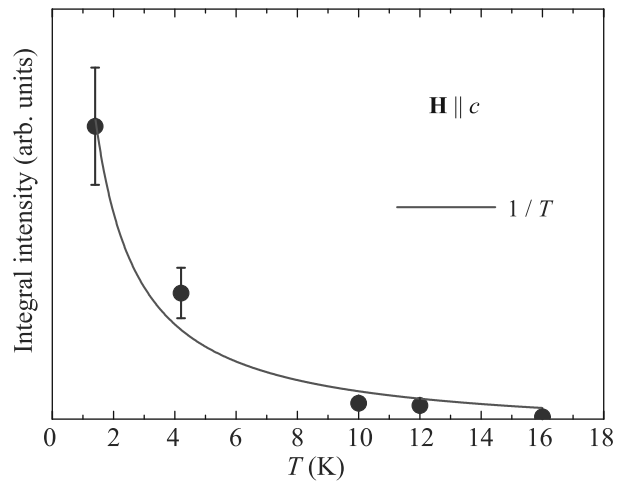


Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР

Перейдем к анализу интегральной интенсивности сигнала (рис. 5), которая, как известно, соответствует магнитной восприимчивости системы спинов, ответственных за резонансный сигнал. Вместо независимости от температуры, ожидаемой в соответствии с законом Паули, интегральная интенсивность сигнала спинового резонанса от носителей заряда быстро растет ($\sim 1/T$) при понижении температуры подобно зависимости типа Кюри. Для системы без каких-либо локальных магнитных моментов такое необычное поведение можно рассматривать как указание на то, что объемные носители заряда организованы в ансамбль наноразмерных “металлических” частиц, случайно распределенных в объеме образца [30, 31].

Малость объема частиц приводит к выраженной дискретности электронных уровней, что может приводить к аномальным свойствам мелких частиц

по сравнению со свойствами массивного металла. Дисперсия частиц по размерам, различия формы и неконтролируемые дефекты, в том числе шероховатость их поверхности, делают распределение уровней в ансамбле мелких “металлических” частиц полностью случайным. Поэтому среднее расстояние между электронными уровнями в частице можно найти, используя обычную плотность состояний ν на уровне Ферми для массивных металлов [30, 31]

$$\nu = V m^* p_0 / 2\pi^2 \hbar^3, \quad (1)$$

где V – объем частицы, m^* – эффективная масса носителей, p_0 – граничный импульс.

Было предположено [31], что для таких малых “металлических” частиц (далее мы будем называть их каплями) реализуется квантованный спектр, в котором расстояние между уровнями превышает $k_B T$. Среднее расстояние между уровнями $\delta E = 1/\nu$ является конечной величиной и согласно формуле (1) зависит от объема частиц V . Для $\delta E < k_B T$ температурная зависимость восприимчивости описывается законом Паули, тогда как для $\delta E > k_B T$ она задается законом Кюри.

Температура кроссовера $T_{\text{сг}}$, разделяющая эти режимы, позволяет оценить характерный размер капель ($\sim V^{1/3}$). Используя $T_{\text{сг}} \sim 10\text{--}20\text{ K}$, $p_0 \sim 0.03\text{ \AA}^{-1}$, $m^*/m_0 \sim 0.1\text{--}0.5$, получаем, что размер электронных и дырочных капель R_e, R_h составляет примерно 10–20 нм. Таким образом, анализ интегральной интенсивности сигнала вместе с другими данными ЭПР свидетельствует в пользу образования зарядовых капель.

Происхождение зарядовых капель следующее. Подавление объемной проводимости в ТИ достигается за счет компенсации носителей заряда добавлением в их структуру небольшого количества примесных ионов – доноров в том случае, когда необходимо “нейтрализовать” дырки (или акцепторы, если речь идет о “нейтрализации” электронов). В результате в структуре появляются заряженные дефекты, вызывающие локальные искажения запрещенной зоны (см. рис. 6, адаптированный из [14, 20]), которые являются аномально сильными при подавлении экранирования ввиду малого количества носителей заряда [20]. Из-за таких искажений может возникнуть ситуация, когда вершина валентной зоны может локально подняться выше химического потенциала. В этом случае пустые состояния образуют некую дырочную каплю. Если дно зоны проводимости локально опускается ниже химического потенциала, электроны, заполняющие образовавшуюся полость, создают электронную каплю.

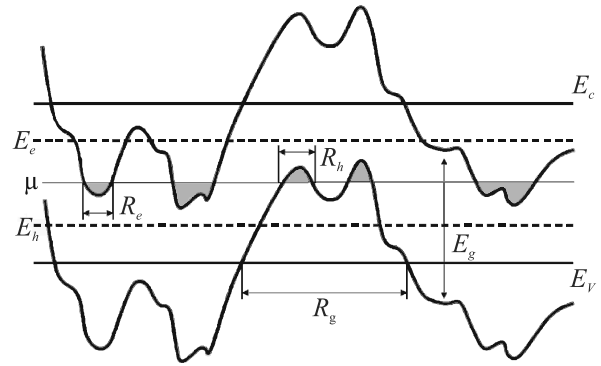


Рис. 6. (Цветной онлайн) Неоднородности зонной структуры по координате R . Верхняя прямая – это дно зоны проводимости E_c , нижняя – потолок валентной зоны E_v . Жирные изогнутые линии соответствуют деформированным границам запрещенной зоны шириной E_g . Залитые области под химическим потенциалом μ соответствуют электронным каплям, ограниченные снизу залитые области – дырочным. R_g – масштаб изменения запрещенной зоны, R_e и R_h – размеры электронных и дырочных капель. Энергии E_e и E_h соответствуют уровням перколяции для электронов и дырок соответственно

4. Транспортные измерения монокристаллов BSSTS проводились в диапазоне температур от 4 до 300 К. Обнаружено, что при высоких температурах удельное сопротивление экспоненциально растет с уменьшением T , достигает максимального значения (до $\sim 60\text{ Ом}\cdot\text{см}$) при $\sim 100\text{ K}$ и начинает уменьшаться с уменьшением T . Ниже $\sim 100\text{ K}$ транспорт интерпретируется в рамках модели, представляющей собой параллельное соединение изолирующего компонента, характеризующегося трехмерным прыжковым поведением, и “металлического компонента”. При низких температурах объемное сопротивление закорачивается металлическими поверхностными носителями.

Для анализа и сравнения температурных зависимостей различных образцов мы принимаем во внимание, что все они имеют одинаковую величину запрещенной зоны E_g между верхом валентной зоны и низом проводящей. По нашим измерениям с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (рис. 2) $E_g = 330\text{ мэВ}$. (Измерения ARPES [23] дают $E_g = 350\text{ мэВ}$). При относительно высоких температурах объемная проводимость за счет электронов и дырок характеризуется активационным законом с удельным сопротивлением $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$. Заметим что для полностью компенсированного полупроводника следует ожидать величину энергии термоактивации $\Delta = E_g/2$.

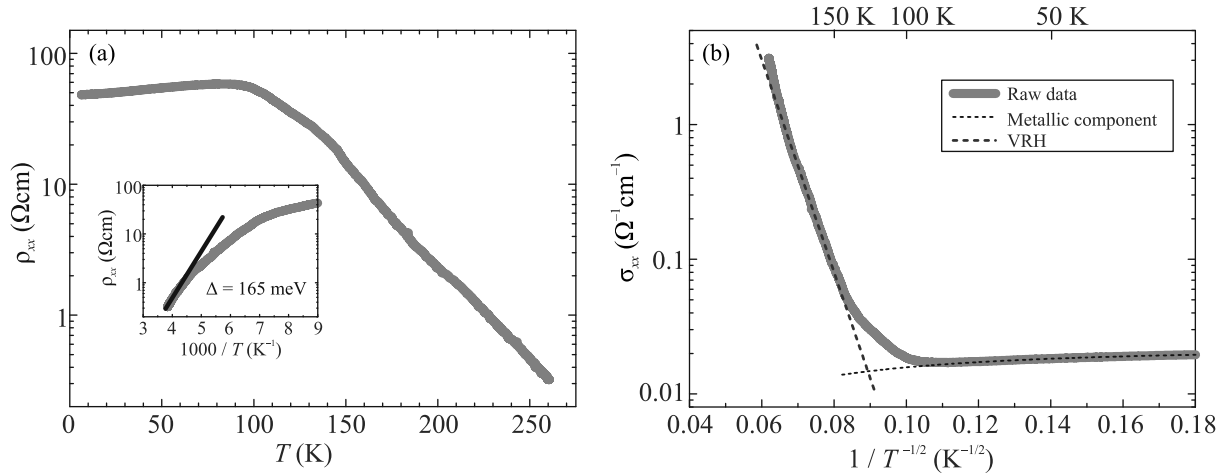


Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурная зависимость транспортных свойств образца BSSTS с максимальным удельным сопротивлением ($\sim 60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$): (a) – ρ_{xx} vs T , на вставке: ρ_{xx} от $1/T$; (b) – проводимость $\rho_{xx}(=1/\rho_{xx})$ от $T^{-1/2}$, штриховая линия – аппроксимация данных с помощью $\sigma_{xx} \sim \exp\{-(T_{\text{ES}}/T)^{1/2}\}$

Однако некоторое время назад с помощью численного моделирования было установлено [14], что при высоких температурах проводимость может характеризоваться относительно небольшой энергией активации по сравнению с $E_g/2$. Дело в том, что при $T < E_g$ электроны оптимизируют свою проводимость, перескакивая между примесями, энергетически близкими к уровню Ферми. Под энергией активации можно понимать результирующий уровень перколяции для прыжков на ближайшие соседние узлы. Другими словами, если электроны активируются только на этих узлах, то именно при $\Delta = 0.17E_g$ возникает траектория бесконечной длины для электронов проводимости, состоящая из прыжков между ближайшими соседями [14]. В сильно легированном полупроводнике эта энергия эквивалентна энергии активации электронов с уровня Ферми до края подвижности зоны проводимости E_c . Поскольку такого рода проводимость наблюдалась в некоторых ТИ старого поколения [12], возникает соблазн проверить, справедливо ли подобное поведение для новых ТИ.

Изложение полученных экспериментальных результатов начнем с удельного сопротивления образца BSSTS с наибольшим максимальным сопротивлением ($\sim 60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Его температурная зависимость, показанная на рис. 7, демонстрирует термическую активацию от уровня Ферми до дна зоны проводимости с $\Delta = 165 \text{ мэВ}$. Такое поведение связано с тем, что для этого образца концентрация капель слишком мала для обеспечения проводимости за счет перколяции. При достаточно низких температурах ($\sim 100 \text{ К}$) электроны и дырки могут туннелировать между каплями, так что происходящие при этом

прыжки с переменной длиной (VRH) заменяют термоактивированный транспорт. Ожидается, что в пределе низких температур сопротивление будет подчиняться закону Эфроса–Шкловского (ES) [14, 20] $\rho = \rho_0 \exp\{(T_{\text{ES}}/T)^{1/2}\}$, где T_{ES} – характерная температура ES. Для BSSTS мы оценили $T_{\text{ES}} \sim 3200 \text{ К}$, а переход в режим VRH ES происходит при 60–70 К.

Обсудим теперь характерное поведение удельного сопротивления и проводимости для образцов с наименьшим значением максимума удельного сопротивления (см. рис. 8). Существенно, что в отличие от предыдущего образца термоактивационное поведение сопротивления характеризуется энергией активации $\Delta = 60 \text{ мэВ}$, что значительно меньше, чем $E_g/2$.

Для объяснения этого обстоятельства существенно, что для подобных образцов характерны достаточно большие концентрации зарядовых капель. Как было отмечено в начале раздела, в этом случае проводимость может быть связана с совокупностью прыжков на ближайшие соседние узлы, т.е. имеет перколяционный характер. Соответствующая эффективная энергия активации равна $\Delta = 0.17E_g$ [14]. Заметим, что полученная нами энергия активации $\Delta = 60 \text{ мэВ}$ (см. рис. 8a) составляет $0.18E_g$, что весьма близко к порогу перколяции и свидетельствует в пользу перколяционного механизма проводимости при высоких температурах.

При более низких температурах ($\sim 50\text{--}60 \text{ К}$) электроны и дырки начинают туннелировать между каплями, так что VRH заменяет активированный транспорт (см. рис. 8b), и при 60–70 К происходит переход к режиму VRH ES.

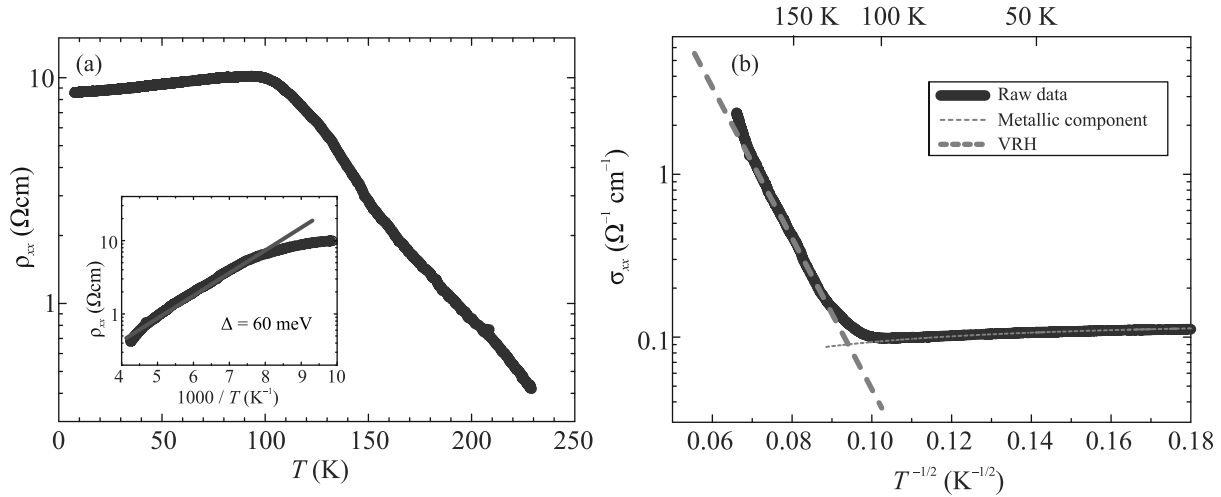


Рис. 8. (Цветной онлайн) Температурная зависимость транспортных свойств для образца с максимальным удельным сопротивлением ($\sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$): (a) – ρ_{xx} vs T , на вставке: ρ_{xx} от $1/T$; (b) – проводимость $\sigma_{xx} (= 1/\rho_{xx})$ от $T^{-1/2}$, штриховая линия – фиттинг данных с помощью $\sigma_{xx} \sim \exp\{-(T_{\text{ES}}/T)^{1/2}\}$

Заключение. Бесконтактное выявление локальных зарядовых и спиновых неоднородностей с использованием электронного спинового резонанса (ЭПР) объемных носителей заряда показало, что носители заряда, участвующие в резонансе, представляют собой случайно расположенный массив электронных или дырочных капель нанометровых размеров. Ожидается, что носители заряда из этих капель не участвуют в обычном переносе, поскольку они не могут свободно перемещаться от одной капли к другой.

Наши транспортные измерения показывают, что для соединения BSSTS при относительно высоких температурах проводимость, обусловленная электронами и дырками, следует активационному поведению с удельным сопротивлением $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_B T)$. Однако величины энергии активации не всегда равны половине запрещенной зоны, $E_g/2$, которая для наших образцов BSSTS составляет 165 мэВ. Наблюдаемая картина транспорта в значительной степени зависит от концентрации зарядовых капель в исследуемых образцах.

Для образцов с наибольшим максимумом сопротивления температурная зависимость сопротивления демонстрирует термическую активацию от уровня Ферми до дна проводящей щели с $\Delta = 165 \text{ мэВ}$. Такое поведение связано с тем, что для таких образцов концентрация зарядовых капель слишком мала для обеспечения проводимости за счет перколяции.

Если концентрация капель такова, что достигается перколяционный предел для трехмерного непрерывного случайного потенциала, то, в соответствии

с [14], эффективная энергия активации дается соотношением $\Delta = 0.17 E_g$. Анализ наших данных по температурной зависимости сопротивления (рис. 8a) в образцах BSSTS с высокой концентрацией зарядовых капель показал, что энергия активации в них может составлять $\Delta = 60 \text{ мэВ}$ ($= 0.18 E_g$). Эта величина очень близка к порогу перколяции $\Delta = 0.17 E_g$, обеспечивая создание бесконечного пути проводимости для электронов, состоящего из прыжков между ближайшими соседями.

Отметим, что рассмотренная выше физическая картина дает серьезные аргументы в пользу возможности перколяционного режима объемного транспорта в топологических изоляторах.

Важно, что при достаточно низких температурах электроны и дырки начинают туннелировать между каплями, так что термоактивированный транспорт сменяется прыжками переменной длины, обеспечивая VRH режим.

Работа выполнена при частичной поддержке государственного задания ФИЦ Казанского научного центра РАН. Измерения температурной зависимости транспорта заряда выполнены Л. Моргуном и А. Борисовым, в рамках проекта РНФ # 21-72-20153, измерения спектров методом STS выполнены А. Усольцевым и В. Пудаловым при поддержке проекта РФФИ # 21-52-12043. Е. Куковицкий, В. Сахин и Г. Тейтельбаум выражают признательность за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект # 20-02-00910).

- 82**, 3045 (2010); DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
2. J. E. Moore, *Nature (London)* **464**, 194 (2010); doi: 10.1038/nature08916.
3. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011); DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>.
4. D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Science* **329**, 821 (2010).
5. J. G. Analytis, R. D. McDonald, S. C. Riggs, J.-H. Chu, G. S. Boebinger, and I. R. Fisher, *Nat. Phys.* **6**, 960 (2010).
6. J. Xiong, Y. Luo, Y. H. Khoo, S. Jia, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **86**, 045314 (2012).
7. J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, M.-H. Liu, D.-X. Qu, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246601 (2009).
8. N. P. Butch, K. Kirshenbaum, P. Syers, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. D. Drew, and J. Paglione, *Phys. Rev. B* **81**, 241301 (2010).
9. J. G. Analytis, J.-H. Chu, Y. Chen, F. Corredor, R. D. McDonald, Z. X. Shen, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **81**, 205407 (2010).
10. K. Eto, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **81**, 195309 (2010).
11. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **84**, 075316 (2011).
12. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **84**, 165311 (2011).
13. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **85**, 155301 (2012).
14. B. Skinner, T. Chen, and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 176801 (2012).
15. Y. V. Stadnik and O. P. Sushkov, *Phys. Rev. B* **88**, 125402 (2013).
16. N. Tenen, A. Yu. Kuntsevich, V. M. Pudalov, and M. Reznikov, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226403 (2012).
17. P. Novelli, F. Taddei, A. K. Geim, and M. Polini, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 016601 (2019).
18. J. I. Väyrynen, M. Goldstein, and L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 216402 (2013).
19. J. I. Väyrynen, M. Goldstein, Y. Gefen, and L. I. Glazman, *Phys. Rev. B* **90**, 115309 (2014).
20. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
21. N. Tenen, A. Yu. Kuntsevich, V. M. Pudalov, and M. Reznikov, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 226403 (2012).
22. M. Yu. Kagan, K. I. Kugel, and A. L. Rakhmanov, *Phys. Rep.* **916**, 1 (2021).
23. S. K. Kushwaha, I. Pletikoscic', T. Liang, A. Gyenis, S. H. Lapidus, Y. Tian, H. Zhao, K. S. Burch, J. Lin, W. Wang, H. Ji, A. V. Fedorov, A. Yazdani, N. P. Ong, T. Valla, and R. J. Cava, *Nat. Commun.* **7**, 11456 (2016); doi: 10.1038/ncomms11456.
24. V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, and G. Teitel'baum, *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 290 (2018).
25. V. Sakhin, E. Kukovitsky, A. Kiiamov, R. Khasanov, Yu. Talanov, and G. Teitel'baum, *JETP Lett.* **109**(7), 465 (2019).
26. Ch.-X. Liu, X.-L. Qi, H.-J. Zhang, X. Dai, Zh. Fang, and Sh.-Ch. Zhang, *Phys. Rev. B* **82**, 045122 (2010).
27. M. Orlita, B. A. Piot, G. Martinez, N. K. Sampath Kumar, C. Faugeras, M. Potemski, C. Michel, E. M. Hankiewicz, T. Brauner, S. Schreyeck, C. Brüune, H. Buhmann, and L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 186401 (2015).
28. O. Ly and D. M. Basko, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 155801 (2016).
29. V. Sakhin, E. Kukovitsky, Yu. Talanov, and G. Teitel'baum, *JETP Lett.* **113**(4), 273 (2021).
30. R. Kubo, *Phys. Soc. Japan* **17**, 976 (1962).
31. L. P. Gor'kov and G. M. Eliashberg, *JETP* **48**, 1407 (1965).

Содержание
Том 115, выпуск 3
Конденсированное состояние

Прекул А.Ф., Щеголихина Н.И. Зависимость электронных свойств квазикристаллов от неравновесной заселенности двухуровневых электронных ловушек	139
Белослудов В.Р., Гец К.В., Жданов Р.К., Божко Ю.Ю., Белослудов Р.В., Чен Л.-Дж. Коллективный эффект трансформации сетки водородных связей на начальном этапе роста гидрата метана	144
Хорошилов А.Л., Богач А.В., Демишев С.В., Красиков К.М., Половец С.Е., Шицеева Н.Ю., Филипов В.Б., Случанко Н.Е. Эффект Холла в антиферромагнитном состоянии $\text{Ho}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{B}_{12}$	150
Шилкин Д.А., Федянин А.А. Оптическая левитация ми-резонансных кремниевых частиц в поле блоховских поверхностных электромагнитных волн	157
Заболотных А.А., Волков В.А. Магнитоплазмон-поляритоны в двумерной электронной системе с тыловым затвором	163
Элиович Я.А., Благов А.Е., Кочарян В.Р., Гоголев А.С., Таргонский А.В., Мовсисян А.Е., Коржов В.А., Мкртчян А.Г., Ковальчук М.В. Изучение особенностей дифракции рентгеновских лучей в кристалле кварца, модулированном продольными и поперечными ультразвуковыми колебаниями	170
Иванов А.В., Зипунова Е.В., Хилков С.А. Уравнения корреляционной магнитодинамики для ферромагнетиков	176
Чернозатонский Л.А., Демин В.А. Алмазо-подобные пленки из нескольких свернутых графенов	184
Юсупов Р., Черосов М.А., Габбасов Б.Ф., Васин К.В., Батулин Р.Г., Киямов А.Г., Еремин М.В. Магнитные необратимости и необычная анизотропия магнитного резонанса шпинели FeCr_2O_4	190

Разное

Филиппов А.В. Взаимодействие двух заряженных диэлектрических шаров с сильно отличающимися радиусами	197
--	-----

Содержание
Том 115, выпуск 4
Оптика, лазерная физика

Сазонов С.В. Оптические солитоны с наклонными волновыми фронтами	207
Агеев Э.И., Иудин В.А., Сун Я., Петрова Е.А., Кустов П.Н., Ярошенко В.В., Михайлова Ю.В., Гудовских А.С., Мухин И.С., Зуев Д.А. Гибридные резонансные металлодиэлектрические наноструктуры для локального окрашивания	213
Конденсированное состояние	
Гамзатов А.Г., Гудин С.А., Арсланов Т.Р., Маркелова М.Н., Кауль А.Р. Влияния гидростатического давления на электросопротивление керамики $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи T_C	218
Полулях С.Н., Семук Е.Ю., Звездин А.К., Бержанский В.Н., Белотелов В.И. Индуцированная светом модификация спектров ФМР пленки висмут-замещенного феррита-граната иттрия	224
Рыжков М.С., Худайбердиев Д.А., Козлов Д.А., Квон З.Д., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А. Краевой и объемный транспорт в двумерном топологическом изоляторе на основе квантовой ямы CdHgTe	230
Долганов П.В., Долганов В.К., Кац Е.И. Утоньшение смектических нанопленок, инициированное мениском	236
Шикин А.М., Естюнин Д.А., Глазкова Д.А. Электронная, спиновая структура и магнитные свойства собственных антиферромагнитных топологических изоляторов семейства $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ (Миниобзор)	241
Лебедев В.Г. Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход	256
Ханнанов Б.Х., Головенчиц Е.И., Санина В.А. Подобие механизмов формирования областей фазового расслоения в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, EuFeO_3 , YCrO_3 , Eu_2CuO_4 и в мультиферроиках RMn_2O_5 (Мини-обзор)	262
Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б., Моргун Л.А., Борисов А.Э., Усольцев А.С., Пудалов В.М. О перколяционном режиме объемного транспорта в топологическом изоляторе $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	270