

*Если вы хотите раскрыть тайны Вселенной,
мыслите в терминах энергии, частоты и колебаний*

Никола Тесла



Марк Шагал «Виолончелист» (1910)

Секция 6.

Резонансные явления в магнетиках

УДК 537.635

Резонансные явления в пластинах композитных наноматериалов, содержащих частицы Fe в эпоксиаминной матрице в миллиметровом диапазоне длин волн

Кузнецов Е.А.

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН;
старший научный сотрудник
ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет»

Ринкевич А.Б.

д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

Перов Д.В.

к.т.н., старший научный сотрудник
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

Уймин М.А.

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник,
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

***Аннотация.** Экспериментальная часть работы посвящена исследованию изменений микроволновых коэффициентов прохождения и отражения от пластин, содержащих сферические частицы железа в эпоксиаминной матрице, в условиях ферромагнитного резонанса (ФМР) в миллиметровом диапазоне длин волн. Проведено вычисление зависимостей коэффициентов прохождения, отражения и диссипации от магнитного поля и их сравнение с экспериментальными.*

***Ключевые слова:** нанокompозиты, ферромагнитный резонанс (ФМР), эффективная магнитная проницаемость, комплексная диэлектрическая проницаемость, волны миллиметрового диапазона, микроволновые коэффициенты прохождения и отражения*

Resonance phenomena in plates of composites nanomaterials containing Fe nanoparticles in an epoxyamine matrix in millimeter waveband

Kuznetsov E.A.

PhD (Phys.–Math.), Senior Researcher
M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences;
Senior Researcher, The Russian State Vocational Pedagogical University

Rinkevich A.B.

Dr. Sci. (Phys.–Math.), Corresponding member of RAS, Chief Researcher
M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences

Perov D.V.

PhD (Engineering), Senior Researcher
M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences

Uimin M.A.

PhD (Phys.–Math.), Leading Researcher
M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences

Annotation. *Experimental part of the work is devoted to the study of changes in microwave transmission and reflection coefficients from plates containing spherical Fe particles in an epoxyamine matrix under conditions of ferromagnetic resonance (FMR) in millimeter waveband. Calculation of field dependences coefficients of transmission, reflection and dissipation and comparison with experimental data were performed.*

Keywords: *nanocomposites, ferromagnetic resonance (FMR), effective magnetic permeability, complex dielectric permittivity, millimeter waveband, microwave transmission and reflection coefficients*

Работа посвящена исследованию прохождения и отражения волн миллиметрового диапазона от пластин нанокompозита на основе наночастиц Fe сферической формы со средним диаметром 60 нм. Нанокompозит содержит от 10 до 30% весовой доли данных частиц в эпоксидно-аминовой матрице.

Микроволновые измерения проводились в диапазоне 26...38 ГГц в магнитных полях до 12 кЭ методом, развитым ранее и описанным в [1]. Образцы толщиной 2 мм помещались в поперечное сечение волновода, работающего на основной моде H_{10} . Модули коэффициентов прохождения T и отражения R и их зависимости от магнитного поля измерены с помощью скалярного анализатора цепей. Их относительные изменения определялись как $d_m = [|T(H)| - |T(0)|] / |T(0)|$, где $|T(H)|$ - модуль коэффициента прохождения в магнитном поле H , и $r_m = [|R(H)| - |R(0)|] / |R(0)|$, где $|R(H)|$ - модуль коэффициента отражения в магнитном поле H . Постоянное магнитное поле H лежит в плоскости пластины и направлено перпендикулярно к сверхвысокочастотному магнитному полю H_{\sim} , $H \perp H_{\sim}$. Все микроволновые измерения выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены полевые зависимости модулей коэффициентов прохождения и отражения на частотах 26 и 28 ГГц. На полевых зависимостях модуля коэффициента прохождения и отражения (рис. 1 а, б) наблюдаются уменьшения резонансного типа, вызванные поглощением в условиях ФМР.

Расчет зависимостей от магнитного поля коэффициентов прохождения, отражения и диссипации проведен на основе определения комплексных коэффициентов прохождения и отражения по методике, развитой в [2] для композитов, содержащих частицы с формой в виде эллипсоида вращения. Сравнение рассчитанных зависимостей с полученными экспериментально приведено на рис. 2 и 3.

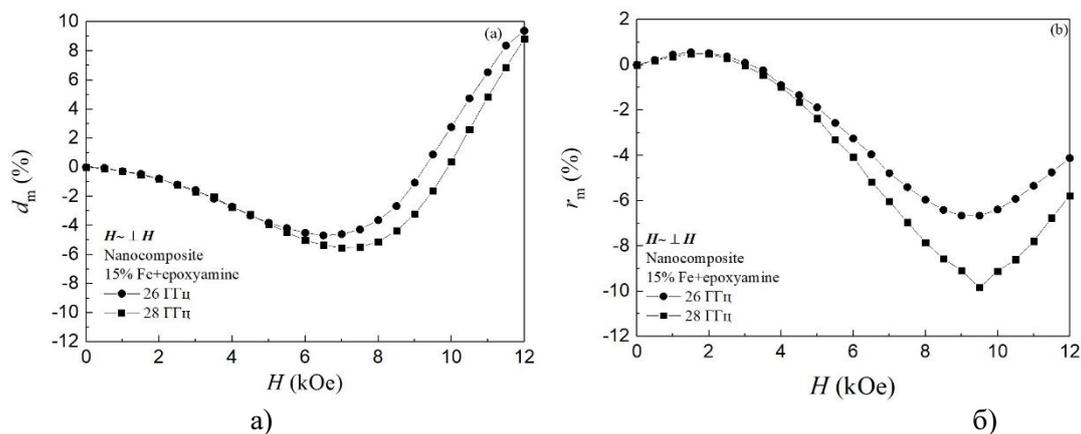


Рис. 1. Экспериментальные зависимости от магнитного поля модулей коэффициентов прохождения (а) и отражения (б) для образца с 15% Fe при перпендикулярной ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}$

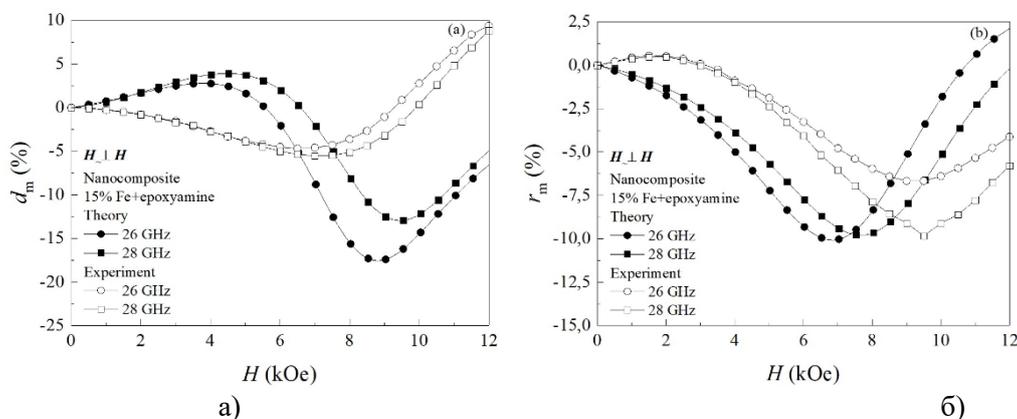


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей от магнитного поля модулей коэффициентов прохождения (а) и отражения (б) для перпендикулярной ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}$

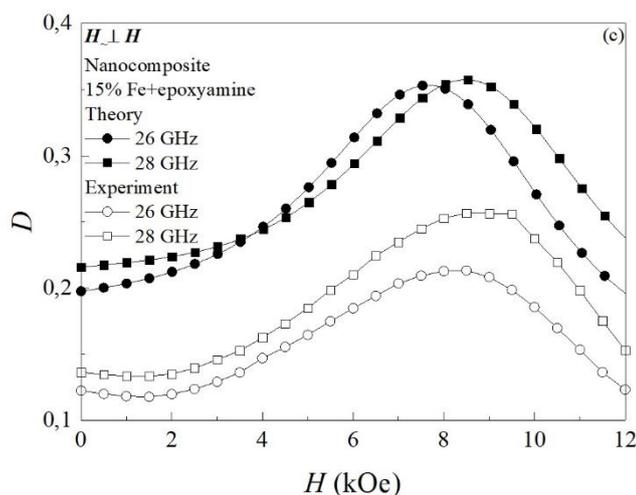


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей от магнитного поля диссипации микроволновой мощности для перпендикулярной ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}$

Отметим ограничения, определяющие область применения метода расчета. Во-первых, это слабое взаимодействие частиц Fe. Выполняется для образцов с объемной долей частиц Fe менее 10% (весовая доля 30% и менее). Во-вторых, не учитывалась магнитная кристаллическая анизотропия частиц, что допустимо для сильно неоднородных в магнитном

отношении сред. Магнитные композиты с поликристаллическими частицами удовлетворяют этим требованиям. В-третьих, предполагалось, что все магнитные частицы одинаковы по форме и размерам. В расчете предполагалась случайная ориентация больших осей частиц.

Необходимые для расчета компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ϵ определены экспериментально с учетом их частотной зависимости. Полагалось, что они не зависят от магнитного поля. Проведено моделирование зависимости от магнитного поля для комплексной динамической магнитной проницаемости $\mu = \mu' - i\mu''$ по результатам магнитных и микроволновых (рис. 1) измерений в приближении эффективной среды. В отличие от [2] предполагалось, что все частицы имеют сферическую форму, поэтому использовалась величина размагничивающего фактора $4\pi/3$.

Сопоставим теоретические и экспериментальные результаты. В частности, на рис. 2 а расчетные зависимости модуля коэффициента прохождения имеют минимум, обусловленный ФМР, примерно при тех же величинах полей, что и экспериментальные. На зависимостях рис. 3 виден максимум диссипации, вызванный поглощением микроволн при ФМР. Величины полей, при которых он наблюдается, показывают хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными кривыми, а также с минимумами на рис. 2 а.

Для отраженных волн (рис 2 б) также есть отличия между расчетом и экспериментом. Они, а также отличия между значениями полученных теоретически и экспериментально величин минимумов коэффициентов прохождения (рис. 2 а) и максимумов диссипации (рис. 3), вероятно, могут быть объяснены следующими причинами. В расчете не учтено, что в реальных образцах, по данным микроструктурного анализа, присутствуют кластеры частиц железа, и кроме того, частицы с формой, отличной от сферической.

В целом, сравнительный анализ расчетных и экспериментальных зависимостей показал их хорошее качественное и, частично, количественное соответствие.

Работа выполнена при поддержке темы «Спин».

Список использованных источников:

1. Rinkevich A.B., Burkhanov A.M., Perov D.V., Samoilovich M.I., Kleshcheva S.M., Kuznetsov E.A. Electromagnetic and magnetic properties of magnetophotonic crystal based on opal matrix with Co and CoO nanoparticles // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. – 2014. – V. 12. – № 2. – P. 144-151.
2. Perov D.V., Rinkevich A.B. Ferromagnetic resonance and antiresonance in composite medium with flakes of finemet-like alloy // *Nanomaterials* . — 2021. — V. 11. — P. 1748—1769.

УДК 537.622.4

Особенности магнитного резонанса в металл-диэлектрических наногранулярных композитах**Дровосеков А.Б.**

к.ф.-м.н., с.н.с., Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН

Дмитриева М.Ю.

студент, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Ситников А.В.

д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный технический университет

Николаев С.Н., Рыльков В.В.

н.с., Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Аннотация. Методом магнитного резонанса исследованы пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом и процентным соотношением металлической и диэлектрической фаз ($M = Fe, Co, Ni, CoFeB$; $D = Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, LiNbO_3$; $x \approx 10-80$ ат.%). Эксперименты проведены в широком диапазоне частот ($f = 7-37$ ГГц) и температур ($T = 4.2-360$ К) при различных ориентациях магнитного поля относительно плоскости пленки. Обнаружено, что при концентрациях металлической ферромагнитной (ФМ) фазы ниже порога перколяции экспериментальные спектры, помимо обычного сигнала ФМ резонанса (ФМР), содержат дополнительный пик поглощения, характеризующийся удвоенным эффективным g-фактором $g \approx 4$. Появление такого пика в спектрах резонанса можно объяснить в рамках модели «гигантского спина» возбуждением внутри ФМ наногранул «запрещенных» («двухквантовых») переходов с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 2$.

Ключевые слова: наногранулярные композиты, магнитный резонанс

Special features of magnetic resonance in metal-insulator nanogranular composites**Drovosekov A.B.**

Ph.D., P.L. Kapitza Institute for Physical Problems, RAS

Dmitrieva M.Yu.

student, National Research University Higher School of Economics

Sitnikov A.V.

Dr.Sc., professor, Voronezh State Technical University

Nikolaev S.N., Rylkov V.V.

National Research Center “Kurchatov Institute”

Annotation. Films of metal-insulator nanogranular composites M_xD_{100-x} with different compositions and percentage of metallic and dielectric phases ($M = Fe, Co, Ni, CoFeB$; $D = Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, LiNbO_3$; $x \approx 10-80$ at.%) were studied by magnetic resonance. The experiments were carried out in a wide range of frequencies ($f = 7-37$ GHz) and temperatures ($T = 4.2-360$ K) at different orientations of the magnetic field with respect to the film plane. It was found that at concentrations

of the metallic ferromagnetic (FM) phase below the percolation threshold, the experimental spectra, besides the usual signal of the FM resonance (FMR), contain an additional absorption peak characterized by a double effective g-factor $g \approx 4$. The appearance of such a peak in the resonance spectra can be explained within the framework of the “giant spin” model by excitation of “forbidden” (“double-quantum”) transitions inside the FM nanogranules with a change in the spin projection $\Delta m = \pm 2$.

Keywords: nanogranular composites, magnetic resonance

Магнитные наночастицы и наногранулярные системы давно являются предметом интенсивных исследований, что обусловлено необычными физическими свойствами этих объектов, а также широкими возможностями практических применений [1].

В настоящей работе методом магнитного резонанса в широком диапазоне частот ($f = 7\text{--}37$ ГГц) и температур ($T = 4.2\text{--}360$ К) исследуются пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов M_xD_{100-x} с различным составом и процентным соотношением металлической и диэлектрической фаз ($M = \text{Fe, Co, Ni, CoFeB}$; $D = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{LiNbO}_3$; $x \approx 10\text{--}80$ ат.%). Исследуемые пленки толщиной $\approx 1\text{--}3$ мкм синтезированы на ситалловых подложках методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Полученные нанокompозиты представляют собой ансамбль ферромагнитных (ФМ) металлических наногранул размером 2–8 нм, случайным образом расположенных внутри аморфной оксидной матрицы [2].

Обнаружено, что при концентрациях металлической ФМ фазы ниже порога перколяции экспериментальные спектры пленок, помимо обычного сигнала ФМР, содержат дополнительный пик поглощения, характеризуемый удвоенным эффективным g-фактором $g \approx 4.3 \pm 0.1$. Заметим, что подобный сигнал часто наблюдается при исследованиях наночастиц на основе железа в различных немагнитных средах и связывается с электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) изолированных ионов Fe^{3+} , присутствующих в системе [3]. Однако в нашем случае пик ЭПР ($g \approx 4.3$) проявляется для нанокompозитов самого разного состава, включая системы Co_xD_{100-x} и Ni_xD_{100-x} на основе чистых кобальта и никеля, с незначительным количеством примесей железа. Кроме того, в отличие от традиционного ЭПР ионов Fe^{3+} , наблюдаемый пик демонстрирует ряд необычных особенностей:

- Имеет примерно одинаковую интенсивность, как в обычной поперечной, так и в продольной геометрии возбуждения резонанса. При этом в параллельной геометрии гораздо лучше разрешается на фоне существенно подавленного пика ФМР (рис. 1а, б);
- Температурная зависимость интенсивности пика ЭПР имеет немонотонный характер с наличием максимума по температуре (рис. 1в). При этом с увеличением концентрации ФМ фазы максимум интенсивности смещается в область высоких температур.

Появление в спектрах резонанса пика с удвоенным эффективным g-фактором можно объяснить в рамках модели «гигантского спина» [4, 5] возбуждением внутри ФМ наногранул «двухквантовых» переходов с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 2$. В рамках этого подхода можно объяснить более яркое проявление пика с $g \approx 4$ в продольной геометрии возбуждения резонанса [5], а также аномальную температурную зависимость его интенсивности [4, 5].

а)

б)

в)

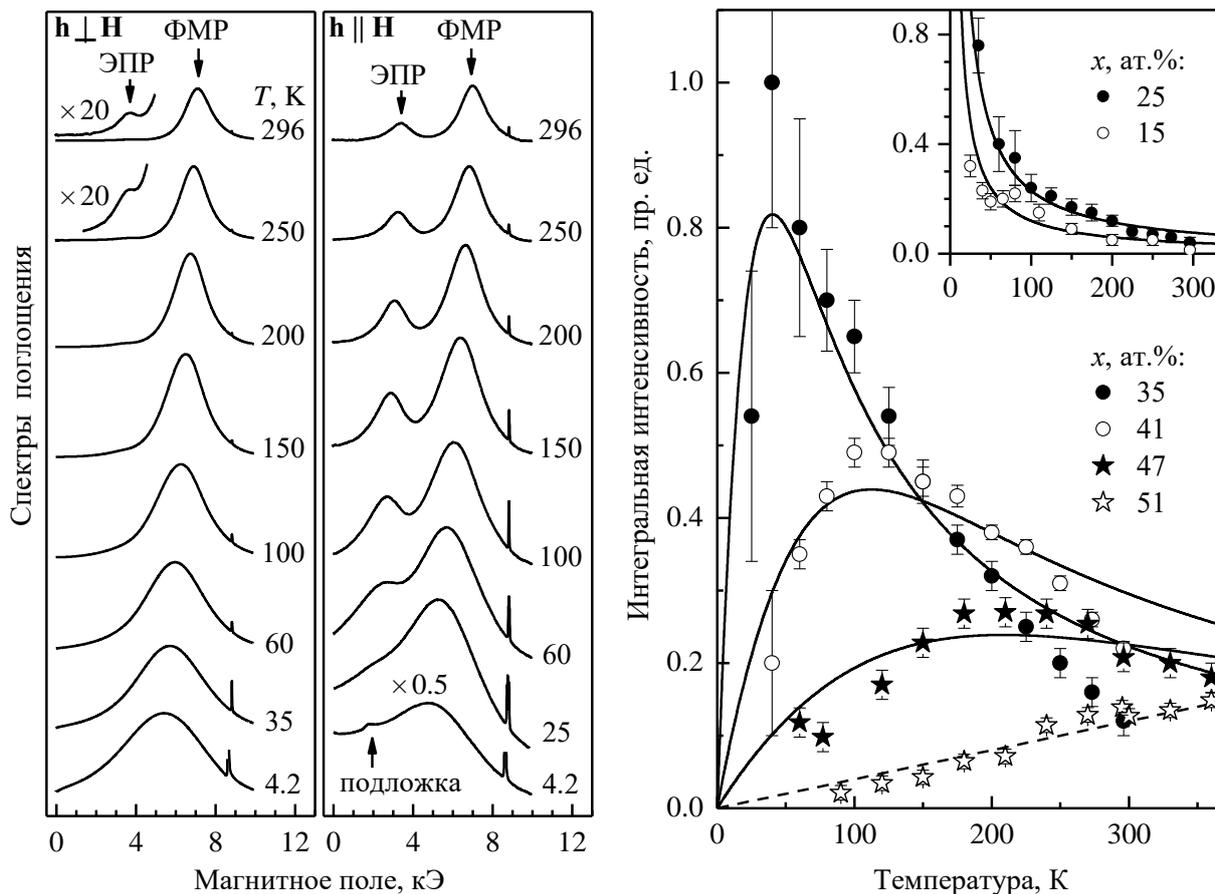


Рис. 1. (а, б) Спектры магнитного резонанса для пленки нанокompозита $(CoFeB)_{35}(Al_2O_3)_{65}$ при различных температурах $T = 4.2–296$ К, полученные в касательном поле на частоте $f \approx 25$ ГГц в поперечной (а) и продольной (б) геометрии возбуждения резонанса. В случае продольной геометрии вертикальный масштаб спектров увеличен в 20 раз по сравнению с поперечной геометрией. (в) Температурные зависимости интегральной интенсивности $I(T)$ линии ЭПР ($g \approx 4.3$) для пленок нанокompозитов $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет в модели «гигантского спина», пунктир — линейная зависимость. Линии на вставке — закон Кюри $I(T) \sim 1/T$.

В модели «гигантского спина» ФМ наногранула трактуется как парамагнитный центр с гигантским спином $S \sim 10^3–10^4$. Во внешнем поле происходит зеемановское расщепление уровней энергии этого спина по его проекции на направление поля $|m| = -S \dots +S$. Вынужденные переходы с изменением проекции спина $\Delta m = \pm 1$ под действием переменного поля в классическом пределе соответствуют возбуждению обычной моды ФМР. Номинально «запрещенные» («двухквантовые») переходы с $\Delta m = \pm 2$ становятся «разрешенными» с учетом дополнительных возмущающих взаимодействий, например, при наличии эффективного поля анизотропии гранул H_A .

В этом случае квантовомеханическая вероятность переходов между уровнями $m \pm 1$ гранулы в рамках теории возмущений оценивается выражением [6]:

$$W \sim (H_A/H)^2 \cdot U_m^{m-1} \cdot U_{m+1}^m, \text{ где}$$

$$U_m^{m-1} = S(S+1) - m(m-1).$$

Отметим, что для произвольной ориентации оси анизотропии гранулы относительно

направления поля вероятности возбуждения таких переходов поперечным и продольным переменным полем оказываются сравнимы между собой, что согласуется с экспериментально наблюдаемым поведением пика ЭПР ($g \approx 4.3$).

Обратим внимание, что согласно приведенной формуле, максимальные вероятности переходов с $\Delta m = \pm 2$ реализуются при малых значениях $m \ll S$. При этом соответствующие уровни энергии лежат выше основного уровня $m = -S$ на величину $\sim \mu H$, где μ — магнитный момент гранулы. В условиях низких температур ($k_B T \ll \mu H$) заселенности этих уровней падают и интенсивность «двухквантовой» линии $I(T)$ уменьшается. В пределе высоких температур ($k_B T \gg \mu H$) выравнивание заселенностей энергетических уровней гранулы приводит к выходу зависимости $I(T)$ на закон Кюри $I(T) \sim 1/T$. Таким образом, максимум интенсивности линии с $g \approx 4.3$ ожидается при температуре $T \sim \mu H/k_B$. При увеличении концентрации ФМ фазы в нанокompозите магнитный момент гранул растет, что объясняет смещение максимума в область высоких температур.

На рис. 1в представлено сравнение экспериментальных зависимостей $I(T)$ для пика ЭПР ($g \approx 4.3$) с результатами численного расчета в модели «гигантского спина». На качественном уровне экспериментальные данные согласуются с теорией.

Выводы

В магнитных наногранулярных композитах, помимо обычного пика ФМР, обнаружен дополнительный пик поглощения с удвоенным эффективным g -фактором, демонстрирующий ряд необычных особенностей. Появление такого пика можно связать с возбуждением номинально запрещенных двухквантовых переходов ($\Delta m = \pm 2$) между спиновыми уровнями ФМ наногранул. В рамках этого подхода на качественном уровне объясняется немонотонная температурная зависимость интенсивности необычного пика, а также нестандартные условия его возбуждения продольным высокочастотным магнитным полем.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке РФФ (проект № 22–19–00171).

Список использованных источников:

1. S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann *et al.* // Journal of Nanomaterials. – 2013. – V. 2013. – P. 952540.
2. V. V. Rylkov, A. V. Sitnikov S. N. Nikolaev *et al.* // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – V. 459. – P. 197.
3. J. Kliava, I. Edelman, O. Ivanova *et al.* // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – V. 323. – P. 451.
4. N. Noginova, T. Weaver, E.P. Giannelis *et al.* // Phys. Rev. B – 2008. – V. 77. – P. 014403.
5. M. Fittipaldi, R. Mercatelli, S. Sottini *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 3591.
6. B. Clerjoud // Phys. Stat. Sol. (b) – 1975. – V.72. – P. K33.

УДК 537.635

Температурная зависимость магнитной анизотропии тонкой пленки Bi:YIG**Панин М.И.**

младший научный сотрудник РКЦ

аспирант МФТИ

Купчинская Н.Е.

младший научный сотрудник, МФТИ, РКЦ

Полулях С.Н.

д.ф.-м.н., заведующий кафедрой экспериментальной физики КФУ

Чернов А.И.

д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник - заведующий лабораторией, МФТИ, РКЦ

***Аннотация.** Тонкие пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ) активно используются в магноники и фотоники для создания различных устройств благодаря их свойствам. Исследование температурной зависимости констант магнитной анизотропии данных материалов важно для создания гетероструктур. В данной работе мы предложили новый более эффективный метод вычисления констант магнитной анизотропии на основе ферромагнитного резонанса, исследовали температурную зависимость магнитных свойств тонкой пленки висмут-замещенного железо-иттриевого граната и определили константы анизотропии. При этом, для заданного состава было обнаружено, что константа одноосной анизотропии меняет знак в районе 120К, при этом смены типа анизотропии не происходит. Новый метод определения параметров магнитного материала позволяет с большей скоростью определять константы анизотропии и может быть полезен для характеристики пленок толщиной до нескольких нанометров.*

Ключевые слова: ФМР, магнитная анизотропия, ЖИГ

Temperature dependence of Bi:YIG thin film magnetic anisotropy**Panin M.I.**

Junior Researcher, Russian Quantum Center

Kupchinskaya N.E.

Junior Researcher, Russian Quantum Center, Moscow Institute of Physics and Technology

Polulyakh S.N.Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Experimental Physics Department
Crimean Federal University**Chernov A.I.**Doctor of physical and mathematical Sciences, Principal Investigator, Russian Quantum
Center, Moscow Institute of Physics and Technology

Annotation.

Thin films of yttrium iron garnet (YIG) are actively used in magnonics and photonics to create various devices due to their properties. The study of the temperature dependence of the magnetic anisotropy constants of these materials is important for the creation of heterostructures. In this paper, we proposed a new, more efficient method for calculating magnetic anisotropy constants based on ferromagnetic resonance, explored the temperature dependence of the magnetic properties of a thin film of bismuth-substituted iron garnet and calculated the anisotropy constants. For a given composition, it was found that the uniaxial anisotropy constant changes sign in the vicinity of 120K, while there is no change in the anisotropy type. A new method for determining the parameters of a magnetic material makes it possible to determine anisotropy constants at a higher speed and can be useful for characterizing films up to several nanometers thick.

Keywords: FMR, magnetic anisotropy, YIG

Тонкие пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ) активно используются в магнонике для создания различных логических и запоминающих устройств, в фотонике для создания невзаимных элементов, таких как изоляторы и циркуляторы. исследуются эффекты близости со сверхпроводниками и двумерными материалами [1,2].

Монокристаллические пленки ЖИГ обычно выращиваются на парамагнитных подложках гадолиний-галлиевого граната и исследуются при комнатных температурах. Однако данные подложки обладают рядом недостатков. При криогенных температурах они усиливают затухание в пленках ЖИГ, что ухудшает перспективы для приложений [3]. Так же это ведет к необходимости вычитать вклад подложки при исследованиях пленок с помощью вибрационного магнитометра или магнитооптических методов, т.к. подложки толщиной порядка 500 мкм имеют значительный собственный магнитный момент. Особенно сильно парамагнетизм подложки может быть замечен при низких температурах и в тонких пленках.

Традиционные методы вычисления констант магнитной анизотропии с помощью ферромагнитного резонанса (ФМР) путем варьирования полярного или азимутального угла внешнего поля требуют непосредственного измерения намагниченности. Были продемонстрированы работы, в которых константы были измерены с помощью подстройки теоретической кривой $f(H)$ под экспериментальную зависимость с т.н. мягкой модой. Такой метод позволяет избежать прямых измерений намагниченности, позволяет узнавать значения полярного и азимутального угла внешнего поля из аппроксимации но, несмотря на все преимущества, данный способ не является универсальным, т.к. не все образцы обладают “мягкой модой” [4].

Понимание температурной зависимости констант магнитной анизотропии является важной задачей, т.к. позволяет, используя условия минимизации свободной энергии, получать равновесные положения вектора намагниченности при заданных значениях внешнего поля. Соответственно появляется возможность предсказывать тип анизотропии и направление намагниченности в заданных условиях, что необходимо для создания гетероструктур или, например, проведения исследований спиновых волн.

В нашей работе мы модифицировали подход Макино и соавторов [5] для вычисления констант магнитной анизотропии, получив универсальный и быстрый метод для получения констант магнитной анизотропии (111) ориентированных пленок, который хорошо подходит для проведения температурных измерений. С помощью него мы охарактеризовали эпитаксиальную пленку $Y_{1.92}Bi_{1.0}Ca_{0.02}Pt_{0.03}Ga_{0.03}Fe_{1.91}Fe_{2.82}Ga_{0.27}O_{12}$ толщиной 2.1 мкм, выращенную на диамагнитной подложке из иттрий-скандий-галлиевого граната. Использование диамагнитной подложки позволяет расширить диапазон применения железо-иттриевых гранатов в область низких температур [6]. Были получены температурные зависимости g-фактора, констант магнитной анизотропии и значения $4\pi M_{eff}$,

характеризующего тип анизотропии. При помощи вибрационного магнитометра были получены гистерезисы и температурная зависимость намагниченности насыщения. Одноосная анизотропия меняет знак с отрицательного на положительный в районе 120К, при этом смены типа анизотропии не происходит. Температурная зависимость намагниченности насыщения описана с помощью теории молекулярного поля, константы кубической анизотропии с помощью одноионного приближения, модель, использованная для описания одноосной анизотропии, основана на теории П. Хансена для висмут-замещенных гранатов.

Список использованной литературы:

1. Yang Y., Liu T., Bi L., Deng L. Recent advances in development of magnetic garnet thin films for applications in spintronics and photonics //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – 860. – 158235.
2. Kravtsov V. et al. Valley polarization of trions in monolayer MoSe₂ interfaced with bismuth iron garnet //2D Materials. – 2021. – Т. 9. – №. 1. – С. 015019.
3. Jermain C. L. et al. Increased low-temperature damping in yttrium iron garnet thin films //Physical Review B. – 2017. – 95. – №. 17. – 174411.
4. Lee S. et al. Ferromagnetic resonance of a YIG film in the low frequency regime //Journal of Applied Physics. – 2016. – 120. – №. 3.
5. Makino H., Hidaka Y. Determination of magnetic anisotropy constants for bubble garnet epitaxial films using field orientation dependence in ferromagnetic resonances //Materials Research Bulletin. – 1981. – 16. – №. 8. – 957-966.
6. Kupchinskaya N. E. et al. Magneto-optical epitaxial bismuth-substituted yttrium iron garnet thin films on a diamagnetic substrate for low temperature applications //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Т. 591. – С. 171623.

УДК 538

Низкополевые резонансы в нанотолщинных пленках пермаллоя

Вызулин С.А.

д. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Краснодарское высшее военное училище

Аннотация. Исследовано влияние ориентации поля намагничивания на магниторезонансные характеристики нанотолщинных пленок $Fe_{20}Ni_{80}$. Показано, что в таких структурах кроме моды однородного ферромагнитного резонанса могут наблюдаться низкополевые магнитные резонансы.

Ключевые слова: сверхвысокие частоты, ферромагнитный резонанс, пленки пермаллоя, поле намагничивания, гранулированная структура.

Low-field resonances in nano-thick permalloy films

Vyzulin S.A.

Doctor of Physics and Mathematics Sc., senior researcher, Krasnodar Higher Military School

Annotation. The influence of the orientation of the magnetization field on the magnetic resonance characteristics of nanothick $Fe_{20}Ni_{80}$ films has been studied. It is shown that in such structures, in addition to the homogeneous ferromagnetic resonance mode, low-field magnetic resonances can be observed.

Keywords: ultrahigh frequencies, ferromagnetic resonance, permalloy films, magnetization field, granular structure

Номенклатура искусственно синтезированных композиционных магнитоупорядоченных наноматериалов, в том числе и гранулированных нанокompозитов стремительно увеличивается. Первостепенную роль в формировании магнитных свойств гранулированных нанокompозитов играют эффекты взаимодействия между частицами и между частицами и матрицей. Величина взаимодействия сильно зависит от расстояний между частицами и их количества, т.е. от размеров, формы и объемной концентрации магнитных включений в немагнитной матрице. С уменьшением размеров магнитных наночастиц до некоторого определенного значения магнитные гранулы могут переходить из многодоменного состояния в однодоменное [1]. В малых, ненасыщающих полях в гранулированном нанокompозите ориентация намагниченности в соседних гранулах будет различной, т.е. возможна реализация доменной магнитной структуры. Поскольку положение, размеры, форма магнитных частиц практически не зависят от воздействия внешнего магнитного поля и температуры, то проблемы воспроизводимости и устойчивости доменной структуры, существующие в объемных образцах, могут быть уменьшены либо практически полностью сняты. Можно предположить, что в гранулированных наноструктурах резонансное поглощение энергии электромагнитного поля будет не только в высоких полях (больших поля насыщения), но и в малых ненасыщающих полях. Исследования [2] подтвердили это предположение - в гранулированных пленочных наноструктурах типа $CoFeB+SiO_2$ и $CoFeZr+Al_2O_3$ в полях 5-70 Э наблюдались магнитные возбуждения.

Цель работы – изучить особенности проявления низкополевых магнитных резонансов в касательно намагниченных нанотолщинных пленках пермаллоя в зависимости от ориентации поля намагничивания в плоскости исследуемого образца.

1. Объект исследований

Исследованы однослойные пленочные структуры из $Fe_{20}Ni_{80}$. Метод синтеза - магнетронное распыление на постоянном токе. Мишень – $Fe_{20}Ni_{80}$ (изготовитель - фирма Lesker). Напыление осуществлялось в однородном планарном магнитном поле 200 Э (для создания наведенной одноосной магнитной анизотропии в плоскости). Подложка – кварцевое стекло в форме прямоугольного параллелепипеда размерами 12×12 мм² и толщиной 0,5 мм. Температура подложки при напылении – 200°C. Напыление осуществлялось в атмосфере аргона. Давление аргона при напылении – 1 mTorr. Мощность СВЧ излучения на мишени при напылении 400 Вт. Продолжительность напыления – от 3 до 200 с. При напылении в одном цикле сначала осаждался слой монооксида кремния толщиной 200 Å, затем слой пермаллоя $Fe_{20}Ni_{80}$, а затем снова слой SiO толщиной 200 Å. Время напыления контролировалось. Исходя из скорости и времени напыления, оценивалась толщина магнитного слоя. Толщины магнитных слоев t в синтезированных структурах – от 15 до 1000 Å. Структуры синтезированы в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН [3]. Интервал времени с момента синтеза образцов до их исследования не превышал 1,5 лет.

Из синтезированных структур были изготовлены образцы. Для этого сначала вдоль одной из граней исходной структуры (изготовитель ее помечал маркером) отрезалась полоска шириной порядка 2 мм, а затем - полоска шириной 3 мм. От полоски шириной 3 мм последовательно отрезались образцы с продольным размером 2, 4 и 5 мм. (Примерно 1 мм длины исходной структуры уходит на ширину двух резов). Исследованные образцы имели размеры 3×4 мм². (площадь поверхности S каждого из образцов измерялась и учитывалась в дальнейшем, при обработке экспериментальных результатов). Направление в плоскости образца, совпадающее с ребром длиной 3 мм, обозначим вектором i . Условимся считать направление i выделенным направлением в образце.

2. Метод исследований

В работе использовался метод, основанный на изучении спектров ферромагнитного резонанса (ФМР). Измерения проводились резонаторным способом на ЭПР спектрометре "JEOL JES FA-300" на частоте 9.14 ГГц с применением обычной модуляционной техники при комнатной температуре. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения. Записи спектров проводились при возрастающем во времени поле H . В спектрометре используется цилиндрический объемный резонатор с модой TE_{011} . В резонатор вставляется держатель, так что его ось вращения совпадает с ориентацией переменного магнитного поля h и ортогональна ориентации постоянного поля намагничивания H . На держателе закрепляют исследуемый образец. Настройки спектрометра – центральное значение области сканирования магнитного поля H_s , диапазон сканирования магнитного поля ΔH_s , время сканирования T , глубина модуляции ΔH_m и частота переменной составляющей магнитного поля f_m , мощность зондирующего СВЧ сигнала P , в процессе проведения исследований контролировались.

Исследование магниторезонансных характеристик нанотолщинных пленок $Fe_{20}Ni_{80}$ выполнено для касательной ориентации поля намагничивания. Измерения выполнены для различных ориентаций магнитного поля H относительно оси i . Ориентация поля H в плоскости образца характеризуется углом φ , отсчитываемым от оси i . Интервал изменений φ от 0 до 360°, шаг изменения – 6°.

По спектрам определялись резонансное поле H_r , ширина линии поглощения ΔH и интенсивность первой производной сигнала поглощения J_0 .

При измерениях контролировали мощность зондирующего сверхвысокочастотного сигнала P , коэффициент усиления входного тракта спектрометра K и глубину модуляции переменного магнитного поля ΔH_m . Для того, чтобы исключить влияние этих параметров на результаты измерений при обработке, интенсивность нормировали на коэффициент усиления, амплитуду модуляции магнитного поля, корень квадратный из мощности высокочастотного поля. Кроме того, измеренную интенсивность пересчитывали на единицу объема магнитной пленки. Соответствующий параметр обозначен ниже символом – J :

$$J = J_0 / (\Delta H_m K St \sqrt{P}).$$

Исследования выполнялись на оборудовании научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

3. Экспериментальные результаты

Экспериментально установлено, что значения измеряемых характеристик магнитного спектра H_r , ΔH и J_0 зависят от величины устанавливаемых при выполнении эксперимента параметров спектрометра.

Для всех исследованных образцов характерным является следующее.

В спектре (см. рис.1) при касательном намагничивании пленки, наряду с линией

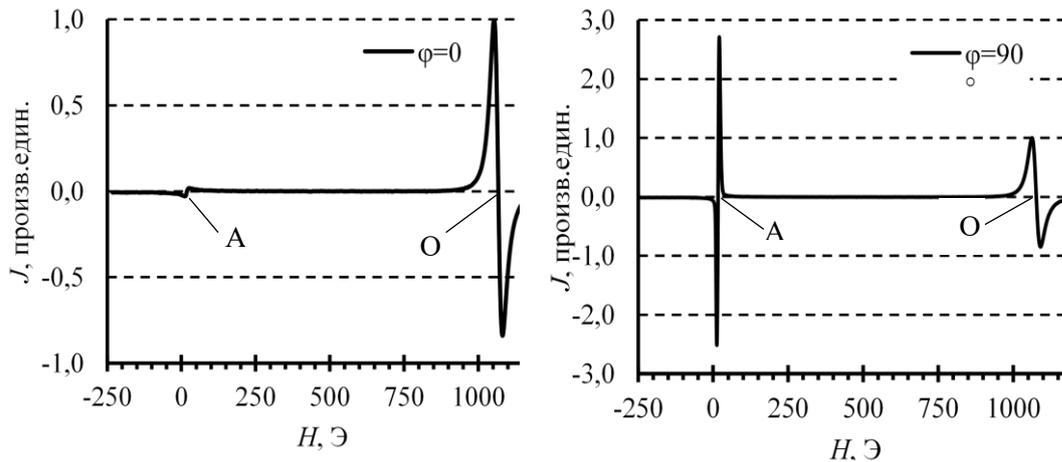


Рис. 1. Вид спектра при намагничивании в плоскости пленки при $\varphi = 0$ и 90°

Условия эксперимента: $t=60 \text{ \AA}$, $H_s=500 \text{ Э}$, $\Delta H_s=\pm 750 \text{ Э}$, $T=30 \text{ с}$, $P=1 \text{ мВт}$, $\Delta H_m=\pm 2 \text{ Э}$, $f=100 \text{ кГц}$.

поглощения, характерной для основной моды ФМР (на рисунке помечена маркером O) наблюдаются дополнительный низкополевой магнитный резонанс (помечен маркером A). Он регистрируется в области очень слабых магнитных полей – до 50–70 Э. Форма сигнала низкополевого резонанса является инвертированной по сравнению с формой основной моды ФМР.

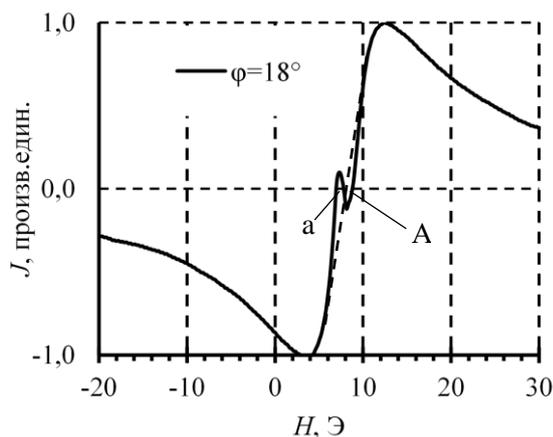


Рис. 2. Возможный модовый состав низкополевой части спектра.

Условия эксперимента: $t=60 \text{ \AA}$, $H_s=0$, $\Delta H_s=\pm 250 \text{ Э}$, $T=30 \text{ с}$, $P=1 \text{ мВт}$, $\Delta H_m=\pm 4 \text{ Э}$, $f=100 \text{ кГц}$.

трех низкополевых магнитных резонансов.

На рис.2. в качестве иллюстрации продемонстрирована ситуация, когда одновременно наблюдается два низкополевых резонанса (на рисунке мода A и a). (На рис. 2 резонансная

Аналогичного вида резонансы наблюдались ранее [4] в пленочных наносистемах $-CoFeB + SiO_2$, $CoFeZr + Al_2O_3$ и $CoFeZr + Al_2O_3$, при намагничивании в плоскости перпендикулярной плоскости образца.

На рис. 1 резонансные кривые нормированы на максимальное значение J , регистрируемое для моды O в демонстрируемой ситуации.

Число дополнительных низкочастотных магнитных резонансов зависит от условий регистрации (периода и диапазона развертки поля намагничивания, мощности зондирующего сверхвысокочастотного поля, глубины модуляции магнитного поля и др.).

Меняя параметры выполнения эксперимента, нам удавалось наблюдать до

кривая нормирована на максимальное значение J , регистрируемое для моды А).

Новые линии поглощения наблюдаются на фоне низкополевой моды А, что существенно усложняет расшифровку спектра и снижает точность определения резонансного поля моды А. Величину резонансного поля определяли путем аппроксимации "неискаженной" резонансной кривой для моды А (пунктирная линия на рисунке). Новые резонансы имеют качественно такую же форму что и сигнал поглощения для основной моды ФМР. Ширина этих резонансов более чем на порядок уже, чем у моды А, а интенсивность зависит от ориентации поля намагничивания H по отношению к оси i .

Получены экспериментальные угловые зависимости $H_r(\varphi)$, $\Delta H(\varphi)$ и $J(\varphi)$. Характерный вид зависимостей $H_r(\varphi)$ продемонстрирован на рис.3. Дискретность вариации угла φ была не более 6° . (Условия эксперимента: $t=60 \text{ \AA}$, $H_s=500 \text{ Э}$, $\Delta H_s=\pm 750 \text{ Э}$, $T=30 \text{ с}$, $P=1 \text{ мВт}$, $\Delta H_m=\pm 2 \text{ Э}$, $f=100 \text{ кГц}$). Для моды О используется дополнительная шкала по оси ординат расположенная справа на рис. 3.

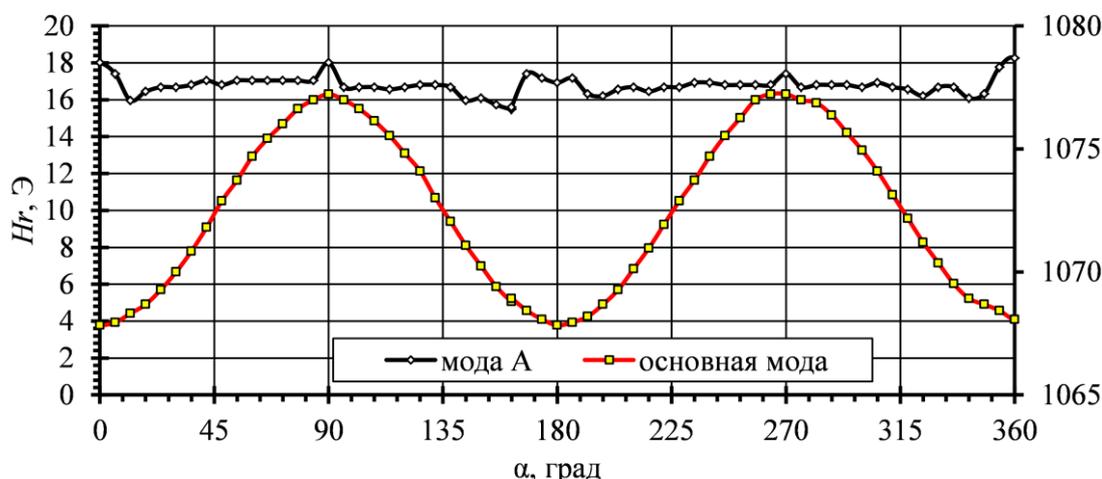


Рис. 3. Угловые зависимости $H_r(\varphi)$, $\Delta H(\varphi)$ и $J(\varphi)$

Заключение

В касательно намагничиваемых пленочных наноструктурах пермаллоя наряду с модой однородного ФМР резонанса могут наблюдаться низкополевые магнитные резонансы. Форма сигнала этих типов колебаний может быть как инвертированная по сравнению с формой основной моды ФМР, так и такая же как форма основной моды ФМР. Установлено, что значения измеряемых характеристик магнитного спектра H_r , ΔH и J_0 зависят от величины устанавливаемых при выполнении эксперимента параметров спектрометра - периода и диапазона развертки поля намагничивания, мощности зондирующего сверхвысокочастотного поля, глубины модуляции магнитного поля и др.

Список использованных источников:

1. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 203–240.
2. Вызулин С.А. и др. Низкополевые магнитные резонансы в гранулированных наноструктурах // Труды всероссийской научной школы-семинара «Волны-2010», Звенигород, 2010. – С. 24-27.
3. Беляев Б.А. и др. Особенности поведения магнитных характеристик вблизи краев тонких пермалловых пленок // Известия ВУЗов. Физика. 2020, т. 63, № 1(745), С.17-23.
4. Вызулин С.А. и др. Низкополевые магнитные резонансы в гранулированных наноструктурах//Известия РАН. Серия физическая, 2010, том 74, № 12, С. 1721–1723.

УДК 537.632

Спин-волновой резонанс в монокристалле железо-галлиевого оксида**Яцык И.В.**

к.ф.-м.н., с. н. с. лаборатории спиновая физика и спиновая химия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

Ерёмина Р.М.

д.ф.-м.н., доцент, в.н.с. лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН

Мошкина Е.М.

к.ф.-м.н., н. с. лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

Попов Д.В.

аспирант института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

Шестаков А.В.

к.ф.-м.н., н. с. отдела низких температур и криогенной техники Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

***Аннотация.** В спектрах электронного спинового резонанса для монокристалла $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ обнаружено множество линий, которые можно отнести к проявлению спин-волнового резонанса. Для данного соединения из температурной зависимости намагниченности определена температура фазового перехода ферримагнетик-парамагнетик $T_C = 288$ К и из температурной зависимости спектров электронного спинового резонанса определена температура Кюри – Вейсса ($\theta_{CW} = 289$ К).*

***Ключевые слова:** Спин-волновой резонанс, электронный спиновый резонанс, ферримагнетик*

Spin-wave resonance in a single crystal of iron-gallium oxide**Yatsyk I. V.**

Ph.D., senior researcher laboratories spin physics and spin chemistry, Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS

Eremina R. M.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, assistant professor, leading Researcher Laboratory of Radiospectroscopy of Dielectrics, Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS

Moshkina E. M.

Ph.D., researcher Laboratory of Radiospectroscopy and Spin Electronics, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

Popov D. V.

graduate student, Institute of Physics of Kazan Federal University

Shestakov A. V.

Ph.D., researcher Department of Low Temperatures and Cryogenic Engineering, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Annotation. *In the electronic spin resonance spectra of the $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ single crystal, many lines were discovered that can be attributed to the manifestation of spin-wave resonance. For this compound, the ferrimagnet-paramagnetic phase transition temperature $T_C = 288$ K was determined from the temperature dependence of the magnetization, and the Curie–Weiss temperature ($\theta_{CW} = 289$ K) was determined from the temperature dependence of the electron spin resonance spectra.*

Keywords: *Spin-wave resonance, electron spin resonance, ferrimagnet*

Оксиды переходных металлов, содержащие катионы Fe и Ga, обладают значительным потенциалом прикладного использования, разнообразными свойствами и широкой вариативностью кристаллических структур. Важной особенностью таких соединений в отношении вышеупомянутых катионов (Fe^{3+} и Ga^{3+}) является существование непрерывного ряда твердых растворов. Замещение магнитного катиона Fe^{3+} диамагнитным Ga^{3+} позволяет в определенной степени контролировать свойства соединений изменяя катионное соотношение [1-14].

Среди железных и галлиевых оксидов может быть выделена область фазовой диаграммы, захватывающая переход от фазы гематита $\alpha-Fe_2O_3$ в фазу моноклинного $\beta-Ga_2O_3$ путем последовательного замещения $Fe^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$. Однако данный переход осуществляется не напрямую, а через ромбическую фазу $Fe_{2-x}Ga_xO_3$. Такие соединения являются достаточно перспективными магнитоэлектрическими мультиферроиками [8-12, 14]. Магнитные и магнитоэлектрические свойства данных соединений в сильной степени зависят от концентрации x . Ромбическая фаза стабильна в диапазоне от $x = 0.6$ до $x = 1.2$ [9].

Целью данной работы является определение магнитных свойств монокристалла $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$.

Измерения спектров электронного спинового резонанса были проведены на спектрометре фирмы Varian E-12 X (9.4 ГГц)-диапазоне оборудованный резонатором ER 4131VT с азотным продувом и возможностью изменения температуры от 300 до 700 К. Угловые зависимости спектров были измерены на спектрометре Bruker ER 200 SRC (EMX/plus) на частоте 9.4 ГГц. Намагниченность измерялась на приборе PPMS-9 в диапазоне температур от 10 до 300 К в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в режиме охлаждения в поле (FC).

Монокристалл $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ имеет форму иголки так, что по длинной стороне направлена ось c кристалла, а соответственно перпендикулярно игле плоскость ab кристалла. На рисунке 1 представлен характерный спектр электронного спинового резонанса (ЭСР) при температуре 300 К, в котором видно множество линий. Данные линии сложно объяснить одним магнитным центром, однако, если построить зависимость положения линий, резонансное поле, от номера линии, то можно увидеть линейную зависимость (см. рис. 2). Такую зависимость можно наблюдать для спин-волнового резонанса [15].

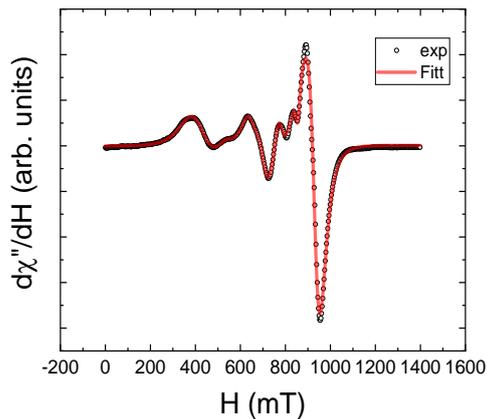


Рис. 1. Характерный спектр электронного спинового резонанса для $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ при температуре 300 К. Открытые круги – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация

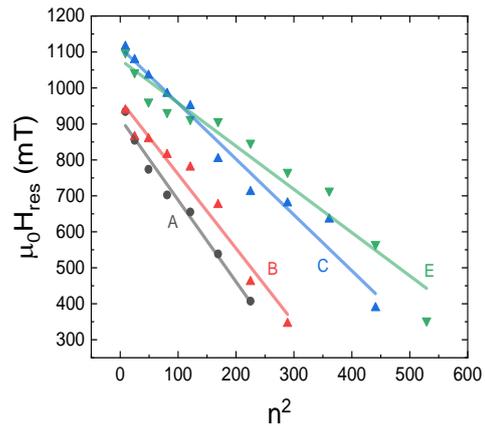


Рис. 2. Зависимость резонансного поля от номера резонансной линии. Различные символы относятся к разным образцам с различными геометрическими размерами, но с одним и тем же составом $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$

На рисунке 3 представлена температурная зависимость намагниченности при различных режимах измерения (FC при 100 Эр и при 50 Эр, ZFC). Данная зависимость не подчиняется закону Кюри-Вейса, только начиная с определённой температуры $T_C=288$ К описывается данным законом, что свидетельствует о фазовом переходе, а температура является температурой фазового перехода.

Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭСР представлена на рисунке 4. Температурный диапазон в данном случае от 300 К до 480 К и видно (см. рис. 4), что образец находится в парамагнитном состоянии, зависимость подчиняется закону Кюри-Вейса ($\theta_{CW} = 289$ К)

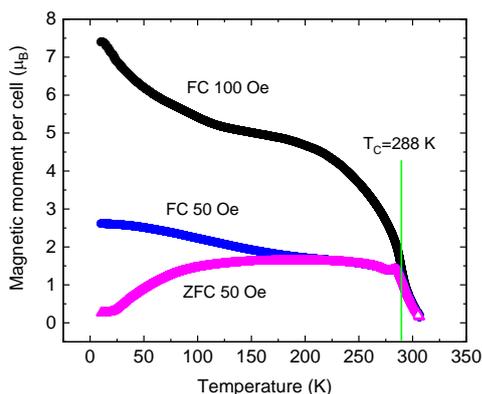


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности, зарегистрированная в разных режимах (FC и ZFC). Определена температура фазового перехода 288 К.

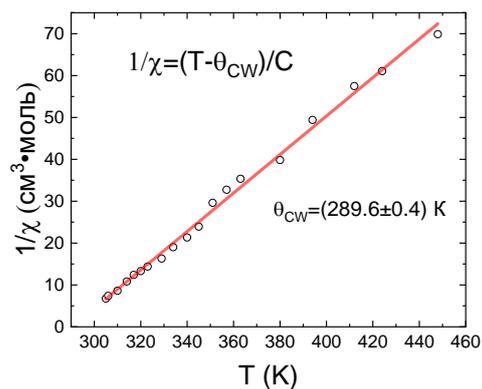


Рис. 4. Температурная зависимость обратной интегральной интенсивности спектра ЭСР. Круги – экспериментальные значения, сплошная линия – закон Кюри Вейса.

Работа авторов (Яцык И.В. и Еремина Р.М.) из Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ-ОСП ФИЦ.

Список использованной литературы:

1. Ерёмина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 999–1002.
2. Курилова А.В., Соколов А.Э., Сухачёв А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ., 2022. Том 86, № 5. С. 726–729.
3. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Кравченко З.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ., 2020. Том 84, № 9. С. 1307–1309.
4. Абдрахманов В.Л., Завьялов Д.В., Конченков В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ., 2020. Том 84, № 1. С. 61–66.
5. Салихов С.В., Толеуханова С.К., Бордюжин И.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ., 2019. Том 83, № 10. С. 1394–1401.
6. Калашникова А.М., Писарев Р.В., Безматерных Л.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ, 2005. Том 81, № 9. С. 568-573.
7. Troyanchuk I.O., Bushinsky M.V., Karpinsky D.V. et al // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 394. P. 212-216.
8. Bezmaternykh L.N., Mashchenko V.G., Temerov V.L. // J. Cryst. Growth 1988. V. 87. P. 578-580.
9. Roy Amritendu, Mukherjee Somdutta, Gupta Rajeev et al // Ferroelectrics 2014. V. 473. P. 154–170.
10. Lefevre Christophe, Roulland Francois, Thomasson Alexandre et al // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 14832–14839.
11. Kaneko Y., Arima T., He J.P. et al // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 555–556.
12. Arima T., Higashiyama D., Kaneko Y. et al // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 064426.
13. Bakr Mohamed M., Fuess H. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2090–2094.
14. Saha Rana, Shireen Ajmala, Shirodkar Sharmila N. et al // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2353–2359.
15. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Москва: Наука, 1973. С. 593.

УДК 537.622: 537.635

Локальное зарядовое и магнитное окружение ^{51}V в дихалькогенидах Cr_xVSe_2 ($x \leq 0.5$) по данным ЯМР**Смольников А.Г.**

к.ф.-м.н., стар. науч. сот. Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Оглобличев В.В.

к.ф.-м.н., вед. науч. сот. Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Пискунов Ю.В.

д.ф.-м.н., вед. науч. сот. Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Садыков А.Ф.

к.ф.-м.н., стар. науч. сот. Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Уткин Н.А.

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина

лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Кашникова М.Е.

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина

лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Акрамов Д.Ф.

аспирант, Институт естественных наук и математики УрФУ им. Б.Н. Ельцина,

инженер, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Аннотация. В данной работе проведено ЯМР-исследование магнитных и структурных свойств дихалькогенида ванадия, интеркалированного хромом Cr_xVSe_2 ($x \leq 0,5$). По спектрам ЯМР ядер ^{51}V в исходном VSe_2 определен тензор градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра зонда. Определены температурные изменения зарядового и магнитного окружений ядра ^{51}V в Cr_xVSe_2 ($x \leq 0,5$) широкой области температур (20 – 300 К). При внедрении ионов хрома в структуру VSe_2 спектр ЯМР уширяется, тонкая структура исчезает, а сдвиг линии меняет свой знак относительно диамагнитной точки. Такие изменения в спектре свидетельствуют о появлении локальных как зарядовых, так и магнитных неоднородностей.

Ключевые слова: дихалькогенид, ядерный магнитный резонанс, интеркаляция

Local charge and magnetic environment of ^{51}V in Cr_xVSe_2 dichalcogenides ($x \leq 0.5$) according to NMR data**Smolnikov A.G.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Ogloblichev V.V.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Piskunov Yu.V.

Doctor of physical and mathematical Sciences, Leading researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Sadykov A.F.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences., Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Utkin N.A.

student, B.N. Yeltsin UrFU Institute of Physics and Technology
laboratory assistant, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Kashnikova M.E.

Student, B.N. Yeltsin UrFU Institute of Physics and Technology
laboratory assistant, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Akramov D.F.

Postgraduate student, Institute of Natural Sciences and Mathematics of the B.N. Yeltsin UrFU
Engineer, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Annotation. *In this work, an NMR study of the magnetic and structural properties of vanadium dichalcogenide intercalated with chromium Cr_xVSe_2 ($x \leq 0.5$) was carried out. From the NMR spectra of ^{51}V nuclei in the initial VSe_2 , the electric field gradient tensor (EFG) at the location of the probe nucleus was determined. Temperature changes in the charge and magnetic environment of the ^{51}V nucleus in Cr_xVSe_2 ($x \leq 0.5$) over a wide temperature range (20 – 300 K) have been determined. When chromium ions are introduced into the VSe_2 structure, the NMR spectrum broadens, the fine structure disappears, and the line shift changes its sign relative to the diamagnetic point. Such changes in the spectrum indicate the appearance of local both charge and magnetic inhomogeneities.*

Keywords: *dichalcogenide, nuclear magnetic resonance, intercalation*

В настоящее время слоистые дихалькогениды переходных элементов являются предметом многочисленных научных исследований в связи с разнообразием физических и физико-химических свойств материалов на основе этих соединений. Дихалькогениды имеют квазидвумерную кристаллическую структуру, что является следствием слабой Ван-дер-Ваальсовой связи между трехслойными блоками $\text{X} - \text{Me} - \text{X}$. Между блоками основной матрицы могут быть интеркалированы атомы различных элементов. При этом, физические свойства полученных таким путем материалов существенно отличаются от свойств исходных дихалькогенидов. На сегодняшний день имеется большое число экспериментальных работ, посвященных интеркалированным дихалькогенидам, однако, методами ЯМР данный класс соединений начал исследоваться сравнительно недавно [1]. Данные ЯМР имеют локальный характер, что особенно важно при исследовании соединений, физические свойства которых демонстрируют сильные изменения уже при малых концентрациях интеркалята.

Ядра ионов ванадия, входящих в состав интеркалированного дихальгенида Cr_xVSe_2 ($x \leq 0.5$), являются отличным ЯМР-зондом для исследования изменений его локального зарядового и магнитного окружений. Ядра ^{51}V обладают значительным спином ($^{51}I = 7/2$) и квадрупольным моментом ($e^{51}Q = -0.0515 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$), что позволяет исследовать локальные электрические и магнитные поля на их позициях в твердом теле.

На Рис 1. представлен спектр ЯМР ^{51}V , полученный на порошке исходного VSe_2 . Спектр представляет собой симметричную линию с ярко выраженными максимумами на

частотах, соответствующих центральному и спутным переходам. Такая структура спектра обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением. Значения квадрупольной частоты ($\nu_Q = 370$ кГц) и параметра асимметрии ($\eta = 0$) определяют тензор ГЭП. Как видно из рисунка, экспериментальный спектр удовлетворительно описывается одной кривой, что свидетельствует об эквивалентности всех позиций ядер ванадия в структуре [2,3] и высокой стехиометрии образца. Следует отметить, что в структуре VSe_2 возможны процессы самоинтеркаляции или выход ионов ванадия из регулярной решетки в «Ван-дер-Ваальсову щель» с образованием вакансий [4]. Обращает на себя внимание отрицательный сдвиг линии $^{51}K < 0$, что может свидетельствовать о наличии 3d электронов иона ванадия на уровне Ферми.

На вставке рис. 1 представлена зависимость квадрупольной частоты от температуры. Из рисунка видно, что в температурном диапазоне от 300 К до 100 К происходит незначительный рост ν_Q , что, по-видимому, связано с уменьшением как тепловых флуктуаций атомов, так и межатомного расстояния. Вместе с тем, как видно из температурной зависимости магнитной восприимчивости для VSe_2 (рис. 1b) в области $T \sim 110$ К наблюдается резкий спад намагниченности, что связано с формированием волны зарядовой плотности [5]. Аппроксимация низкотемпературной части данных $\chi(T)$ позволяет выявить зависимость χ_0 .

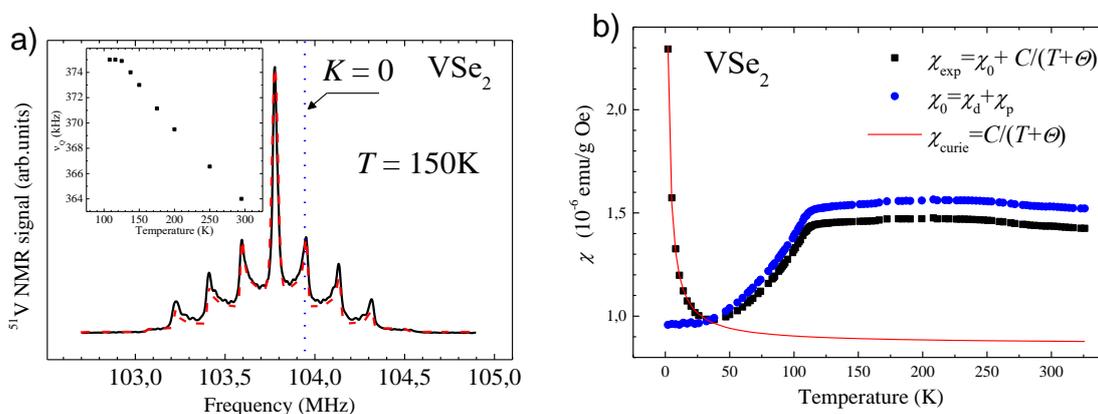


Рис. 1. а) Спектр ЯМР ^{51}V в поликристаллических образцах VSe_2 в магнитном поле $H_0 = 9,27$ Тл при температуре $T = 150$ К и результат их моделирования б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости VSe_2 и аппроксимация низкотемпературной части данных.

При внедрении ионов хрома в структуру VSe_2 тонкая структура спектра исчезает, линия уширяется, а средний сдвиг увеличивается (Рис. 2а). Такие изменения в спектре свидетельствуют о появлении локальных неоднородностей, как зарядовых, так и магнитных, возникающих из-за интеркаляции ионов хрома. Появление магнитных неоднородностей связано со спиновым магнетизмом ионов Cr в структуре Cr_xVSe_2 ($x < 0,5$). На это указывает и совместный анализ данных магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и сдвигов $^{51}K(T)$ для Cr_xVSe_2 ($x < 0,5$) (Рис. 2б). Поведение сдвига во многом повторяет поведение магнитной восприимчивости, в том числе и ниже критической температуры, что позволяет сделать вывод об отсутствии в исследуемых соединениях дальнего магнитного порядка. Ниже критической температуры формируется состояние типа спинового или кластерного стекла. Отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях Cr_xVSe_2 отличается от поведения ряда других подобных систем, интеркалированных хромом, в частности, таких как Cr_xTiSe_2 , в которой, при $x > 0,33$ реализуется антиферромагнитный порядок, а в соединениях $Cr_{0,33}NbSe_2$ и $Cr_{0,65}TiTe_2$ наблюдается ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [6-8].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00220).

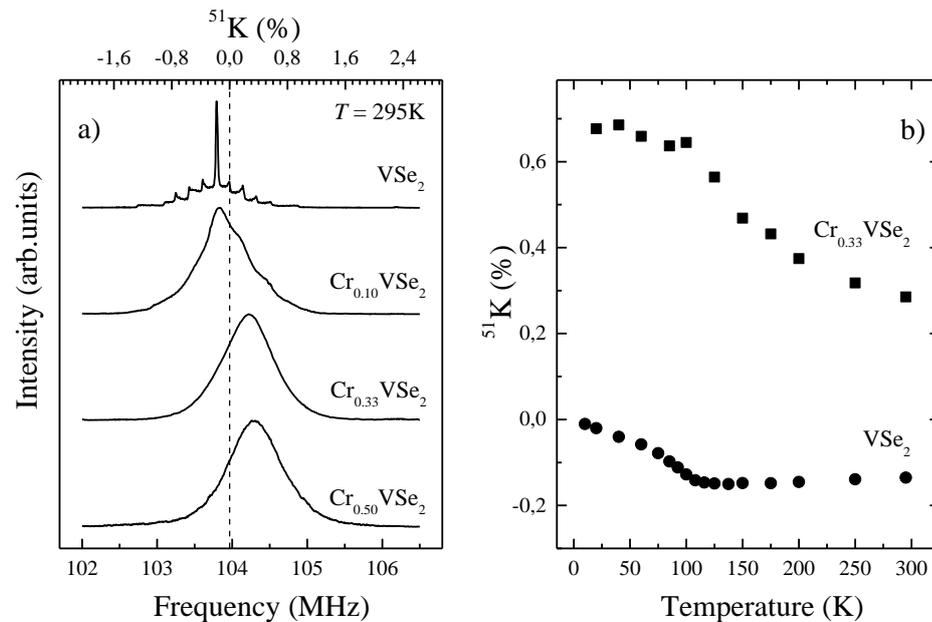


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{51}V в поликристаллических образцах Cr_xVSe_2 ($x < 0,5$) в магнитном поле $H_0 = 9,27$ Тл при температуре $T = 293$ К б) Температурная зависимость магнитных сдвигов $^{51}\text{K}(T)$ в образцах Cr_xVSe_2 ($x = 0, 0.33$).

Список использованной литературы:

1. Ogloblichev V.V., Baranov N.V., Agzamova P. A. et. al. // Phys. Rev. B **104**, 245115
2. Tsuda T., Kitaoka Y., Yasuoka H. // Physica 105B, 414 (1981).
3. Skripov A.V., Stepanov A.P., Shevchenko A.D., Kovalyuk Z.D. // Phys. stat. sol. (b) 119, 401 (1983).
4. Di Salvo F.J., Waszczak J.V. // Physical review B. –1981.–V. 23. – 2.–P. 457-461.
5. Thompson A.H., Silbernagel B.G. // Physical Review B. – 1979. – 19. – P. 3420-3426
6. Hu W.Z., Wang G.T. // Physical review B 78, 085120 (2008).
7. Inoue M., Hughes H.P., Yoffe A.D. // Adv. Phys. 38, 565 (1989).
8. Pleschov V.G. et.al. // J. Alloys Compd. 320, 13 (2001).

УДК 527.635

 ^{11}B ЯМР-исследование кобальтового людвигита Co_3VO_5 **Кашникова М. Е.**

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина
лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Уткин Н.А.

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина
лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Смольников А.Г.

к.ф.-м. н., стар. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Пискунов Ю.В.

к.ф.-м. н., вед. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Садыков А.Ф.

к.ф.-м. н., стар. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Казак Н.В.

д.ф.-м. н., стар. науч. сот., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, обособленное
подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

***Аннотация.** Впервые методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) выполнено исследование порошков оксибората кобальта Co_3VO_5 в широкой области температур (85 – 295 К) во внешнем магнитном поле $H_0 = 9.27$ Тл. Определены параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) и магнитного сдвига линии ЯМР на позициях ядра-зонда ^{11}B . Выделены орбитальный $^{11}\text{K}_0$ и спиновый $^{11}\text{K}_s$ вклады в сдвиг. Из температурных зависимостей сдвига и магнитной восприимчивости в Co_3VO_5 была определена константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) иона B^{3+} с ближайшим магнитным окружением.*

***Ключевые слова:** ядерный магнитный резонанс, людвигит, бор, сверхтонкое поле.*

 ^{11}B NMR study of the cobalt ludwigite Co_3VO_5 **Kashnikova M. E.**

student, Institute of Physics and Technology,
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

laboratory assistant,

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Utkin N. A.

student, Institute of Physics and Technology,
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

laboratory assistant,

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Smolnikov A.G.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Piskunov Yu.V.

Doctor of physical and mathematical Sciences, Leading researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Sadykov A.F.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences., Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Kazak N.V.

Doctor of physical and mathematical Sciences, Senior Researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

Annotation. For the first time cobalt oxyborate powders Co_3BO_5 were studied using nuclear magnetic resonance (NMR) methods in a wide temperature range (85 – 295 K) in an external magnetic field $H_0 = 9.27$ T. The parameters of the electric field gradient tensor (EFG-tensor) and the magnetic shift of the NMR line at the positions of the ^{11}B nuclei probe were determined. The contributions of orbit $^{11}\text{K}_0$ and spin $^{11}\text{K}_s$ to the shift are distinguished. Based on the temperature dependences of the shift and magnetic susceptibility of Co_3BO_5 , the constant of the hyperfine (HF) interaction of the B^{3+} ion with the nearest magnetic environment was determined.

Keywords: nuclear magnetic resonance, ludwigite, boron, hyperfine field.

Магнетики со структурой людвигита интенсивно исследуются последнее время из-за наличия множества необычных примеров дальнего и ближнего магнитного порядка [1, 2]. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвящённых данным структурам, резонансными методами они исследованы недостаточно хорошо. В частности, в литературе нами не было найдено данных ЯМР на ядрах бора (^{11}B и ^{10}B) оксибората Co_3BO_5 . Вместе с тем, ядра иона бора являются чувствительным ЯМР-зондом. Изотоп ^{11}B имеет значительное природное содержание (80,1%), спин ($^{11}I = 3/2$), квадрупольный момент ($e^{11}Q = 4,059$ фм²), что позволяет исследовать его локальное зарядовое и магнитное окружения.

Разнообразие магнитных состояний в людвигитах обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий и спиновой фрустрацией. В таких системах важную роль может играть и сравнительно небольшое супер-обменное взаимодействие с участием ионов бора в цепочках $\text{Me} - \text{O} - \text{B} - \text{O} - \text{Me}$. Выявить такие взаимодействия можно с использованием данных ЯМР ^{11}B . Ионы бора в структуре Co_3BO_5 имеют лишь одну кристаллографическую позицию, а ионы кобальта четыре (рис.1). При этом, в зависимости от позиций в кристалле ионы кобальта могут иметь валентность от +2 до +3, а также, различные спиновые состояния [2,3].

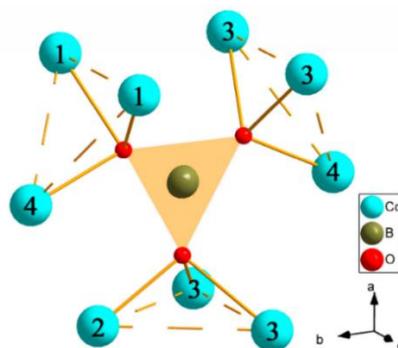


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры Co_3BO_5 . Цифрами обозначены различные позиции ионов кобальта.

Монокристаллы оксибората кобальта синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора расплава [4]. Подробная информация о методе приготовления и аттестации образцов представлены в работе [5]. В измерениях использовался порошок измельченных монокристаллов. ЯМР-спектры ^{11}B были получены в широком диапазоне температур (от 85 К до 295 К) выше температуры магнитного фазового перехода.

Спектры регистрировались методом спинового эха ($\tau - t_{del} - \tau - t_{del} - echo$) на импульсном спектрометре SXP 4100 фирмы «Bruker», оснащенный сверхпроводящим соленоидом фирмы «Oxford» с магнитным полем $H_0 = 9,27$ Тл. Регистрация спектров осуществлялась путем накопления сигналов в широком диапазоне частот с последующим суммированием Фурье-массивов.

Полученные спектры ЯМР на ядрах ^{11}B (Рис. 2а) не являются типичными спектрами для поликристаллических образцов. Форма линии ЯМР на ядрах ^{11}B характерна для спектров ЯМР для монокристаллов. Это можно объяснить преимущественной ориентацией кристаллитов Co_3VO_5 , свободно находящихся в ампуле, в сильном внешнем магнитном поле H_0 . Кристаллиты ориентируются так, что легкая ось намагничивания направлена вдоль силовых линий магнитного поля. Все спектры ^{11}B в температурном диапазоне выше точки фазового перехода удовлетворительно обрабатываются одной квадрупольно расщепленной линией со значением $\nu_Q = 0,61(1)$ МГц со сдвигом линии относительно диамагнитной точки $^{11}\text{K} = -0.089(1)$ %. Наличие одной линии в спектре указывает на эквивалентное состояние всех ионов бора в исследуемом соединении. Следует отметить, что полученные из аппроксимации данных значения относятся лишь к случаю приложения внешнего магнитного поля H_0 вдоль легкой оси намагничивания, совпадающей с осью b кристалла.

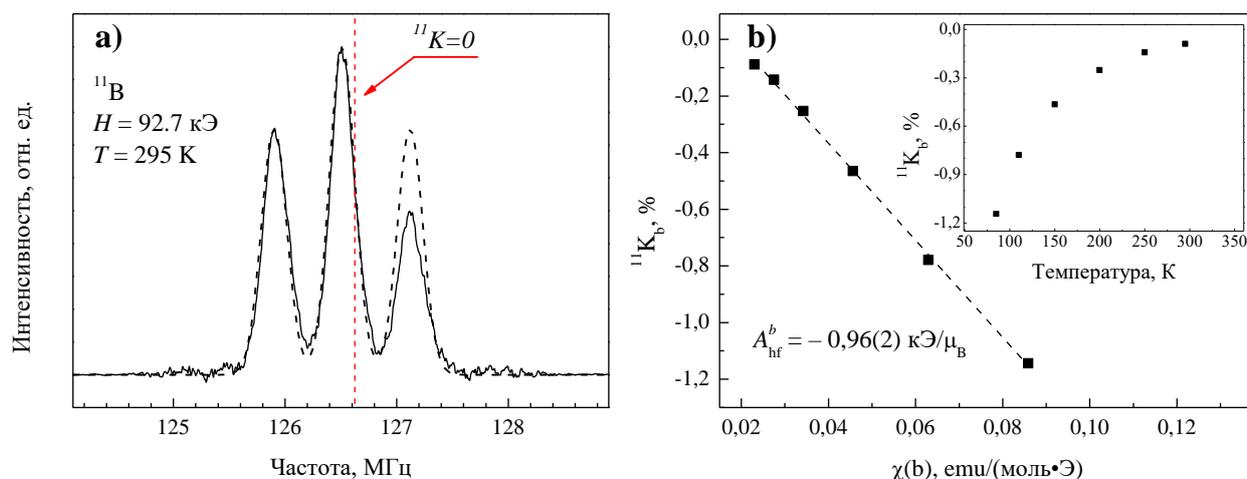


Рис. 2 а) Спектр ЯМР ^{11}B (сплошная линия). Штриховая линия представляет собой результат аппроксимации данных; б) Зависимость $^{11}\text{K}(\chi)$ с температурой в качестве скрытого параметра, аппроксимированная прямой. На вставке представлена температурная зависимость сдвига.

Зависимость сдвига линии ЯМР от температуры в парамагнитной фазе удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейса и повторяет поведение магнитной восприимчивости по направлению оси кристалла b . Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейной зависимостью $K - \chi$ (Рис. 2б). В общем случае магнитный сдвиг линии ЯМР может быть представлен в виде суммы зависимой и независимой от температуры частей: $K^\alpha(T) = K_0^\alpha + K_S^\alpha(T)$. В свою очередь однородная магнитная восприимчивость также может быть представлена в виде суммы двух слагаемых: спиновой восприимчивости, зависящей от температуры по закону Кюри-Вейса, и независимой от температуры составляющей. Зависящий от температуры спиновый вклад $K_S^\alpha(T)$ пропорционален спиновой восприимчивости $\chi_S(T)$ и определяется константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ) A_{hf}^α : $K^\alpha(T) = K_0^\alpha + \frac{A_{hf}^\alpha}{N_A \mu_B} \chi_S(T) = K_0^\alpha + \frac{A_{hf}^\alpha}{N_A \mu_B} (\chi(T) - \chi_0)$, где N_A –

постоянная Авогадро, μ_B – магнетон Бора. Из аппроксимации зависимости $K^\alpha(\chi)$ прямой линией можно оценить константу СТВ:
 $A_{hf}^b = -0.96(2) \text{ кЭ}/\mu_B$.

Полученное значение константы СТВ A_{hf}^b можно представить в виде суммой двух вкладов $A_{hf}^b = A_e + A_{dip}^b$. Первый (A_e) определяется спиновой поляризацией собственных электронов иона, второй, дипольным полем (A_{dip}^b), наведённым от ближайшего магнитного окружения иона. Дипольный вклад зависит от особенностей пространственного расположения, величины и направления магнитных моментов относительно ядра-зонда в структуре магнетика и может быть оценен путем численно расчета ($A_{dip}^b = -0.1 \text{ кЭ}/\mu_B$). Расчет для структуры оксибората кобальта был выполнен с использованием данных о величине магнитных моментов ионов Co^{2+} и Co^{3+} полученных методом нейтронной дифракции: $3.6 \mu_B$ ($\text{Co}1$), $3.1 \mu_B$ ($\text{Co}2$), $3.8 \mu_B$ ($\text{Co}3$), $0.5 \mu_B$ для иона Co^{3+} ($\text{Co}4$) [6].

Полученное значение A_{dip}^b примерно на порядок отличается от полученного в эксперименте значения A_{hf}^b , что указывает на наличие спиновой поляризации электронных орбиталей иона V^{3+} ($A_e \neq 0$). Спиновая поляризация орбиталей иона V^{3+} может возникнуть в результате их участия в супер-обменном взаимодействии между магнитными ионами Co .

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Функция», номер госрегистрации 122021000035-6)

Список использованных источников:

1. Князев Ю. В. и др. Магнитные свойства монокристаллов $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) со структурой людвигита // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т. 151. – №. 4. – С. 730-735.
2. Иванова Н. Б. и др. Влияние диамагнитного разбавления на магнитное упорядочение и электрическую проводимость в людвигите $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3: \text{Ga}$ // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 11. – С. 2080-2088.
3. Knyazev Y. V. et al. Effect of magnetic frustrations on magnetism of the Fe_3VO_5 and Co_3VO_5 ludwigites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 474. – С. 493-500.
4. Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, Ю.В. Князев, Д.А. Великанов, Л.Н. Безматерных, С.Г. Овчинников, А.Д. Васильев, М.С. Платунов, J. Bartolome, Г.С. Патрин. Кристаллическая структура и магнитная анизотропия в людвигите $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$. ЖЭТФ 140, 1160 (2011).
5. Иванова Н. Б. и др. Магнитные и электрические свойства оксибората Co_3VO_5 // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 651-653.
6. Freitas D.C., Medrano C.P.C., Sanchez D.R., Nüñez Regueiro M., Rodríguez-Velamaz'an J.A., Continentino M.A. Magnetism and charge order in the ladder compound $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ // Phys. Rev. B – 2016. – V. 94. – P. 174409.

УДК 537.622: 537.635

^{93}Nb ЯМР-исследование дихалькогенидов, интеркалированных хромом Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$)

Уткин Н.А.

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина
 лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Кашникова М.Е.

студент, Физико-технологический институт УрФУ им. Б.Н. Ельцина

лаборант, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Смольников А.Г.

к.ф.-м. н., стар. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Оглобличев В.В.

к.ф.-м. н., вед. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Пискунов Ю.В.

к.ф.-м. н., вед. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Садыков А.Ф.

к.ф.-м. н., стар. науч. сот., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

Акрамов Д.Ф.

аспирант, Институт естественных наук и математики УрФУ им. Б.Н. Ельцина

инженер, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

***Аннотация.** Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) выполнено исследование порошков дихалькогенида ниобия, интеркалированного ионами хрома. В качестве ЯМР-зондов выступили ядра ^{93}Nb . На основе анализа спектров было обнаружено наличие трех магнито-неэквивалентных позиций ниобия, в ближайшем окружении которых находятся 0, 1 и 2 иона хрома соответственно. Для каждой из неэквивалентных позиций Nb в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля (ГЭП). Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка наведенных сверхтонких полей.*

***Ключевые слова:** дихалькогенид, ядерный магнитный резонанс, ниобий, сверхтонкое поле*

^{93}Nb NMR study of chromium intercalated dichalcogenides Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$)

Utkin N.A.

student, B.N. Yeltsin UrFU Institute of Physics and Technology

laboratory assistant, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Kashnikova M.E.

Student, B.N. Yeltsin UrFU Institute of Physics and Technology

laboratory assistant, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Smolnikov A.G.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Ogloblichev V.V.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Piskunov Yu.V.

Doctor of physical and mathematical Sciences, Leading researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Sadykov A.F.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences., Senior Researcher, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Akramov D.F.

Postgraduate student, Institute of Natural Sciences and Mathematics of the B.N. Yeltsin UrFU

Engineer, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Annotation. The study of niobium dichalcogenide powders intercalated with chromium ions was performed using nuclear magnetic resonance (NMR) methods. ^{93}Nb nuclei were used as NMR probes. Based on the analysis of the spectra, the presence of three magnetically nonequivalent niobium positions was found, in the immediate environment of which there are 0, 1 and 2 chromium ions, respectively. For each of the nonequivalent Nb positions in Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$), the values of the components of the magnetic shift tensors and the electric field gradient (EFG) are determined. From the temperature dependences of the shift and susceptibility in $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, an estimate of these induced hyperfine fields is made.

Keywords: dichalcogenide, nuclear magnetic resonance, niobium, hyperfine field

В работе представлены результаты ЯМР-исследования ^{93}Nb порошков дихалькогенида ниобия, интеркалированных ионами хрома Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$). В недавних работах [1,2] было обнаружено, что интеркаляция атомов 3d металла (M) между отдельными трехслойными блоками Nb-X-Nb в $2H\text{-NbS}_2$ и $2H\text{-NbSe}_2$ не только подавляет сверхпроводимость, но и генерирует различные магнитные состояния в $M_x\text{NbX}_2$ в зависимости от типа и концентрации интеркалированных атомов M . Таким образом, открываются широкие возможности существенного влияния на свойства дихалькогенидов.

Ядра ^{93}Nb обладают высоким квадрупольным моментом $e^{93}Q = -0.28 \cdot 10^{-24}$ см², значительным спином $^{93}I = 9/2$ и гиромагнитным отношением $^{93}\gamma_n/2\pi = 1.042$ МГц/кЭ, что позволяет использовать их в качестве ЯМР-зонда при исследовании изменений локального магнитного и зарядового окружения в твердом теле. Все представленные в этой работе данные были получены в температурной области парамагнитного состояния исследуемых соединений. Подробная информация о методе приготовления и аттестации образцов представлена в работе [3].

На рис.1 представлены ЯМР-спектры ^{93}Nb зарегистрированные при комнатной температуре во внешнем магнитном поле $H_0 = 11.7$ Тл. Полученные спектры, могут быть удовлетворительно обработаны в предположении наличия трех линий с особенностями на частотах, соответствующих центральному ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$) и сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$), ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) и ($m = \pm 9/2 \leftrightarrow \pm 7/2$).

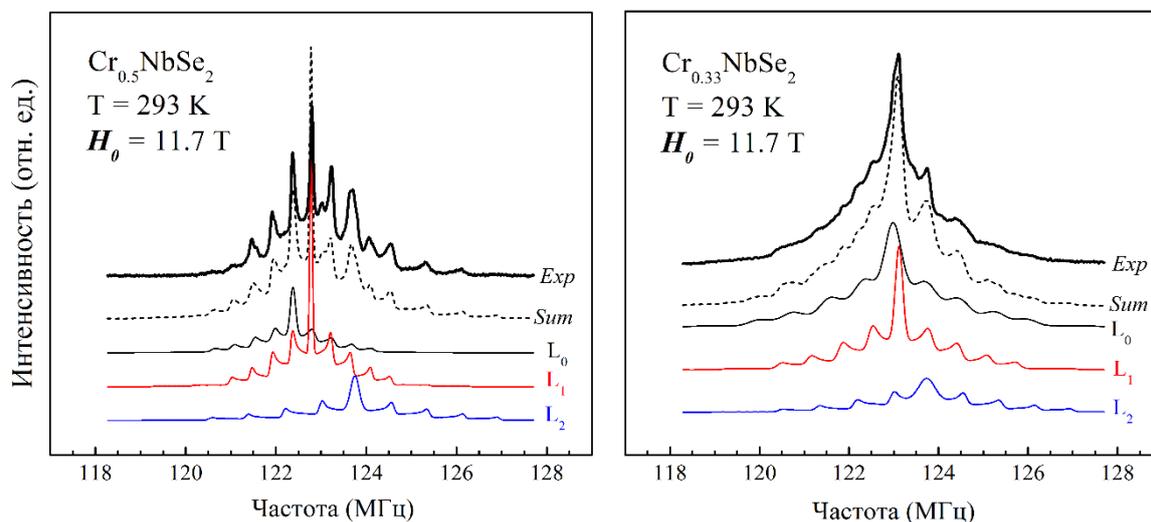


Рис. 1. Спектры ЯМР ядер ^{93}Nb в поликристаллических образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в магнитном поле $H_0 = 11.7$ Тл при температуре $T = 293$ К и результат моделирования экспериментальных спектров набором из трех подспектров (L_0, L_1, L_2). Спектр *Sum* является суммой подспектров L_0, L_1, L_2 .

Каждой из линий соответствует свой набор параметров аппроксимации, представленных в таблице 1. При обработке для каждой линии определены параметры тензора ГЭП (квадрупольная частота ν_Q , параметр асимметрии $\eta = 0$), сдвиги ^{93}K относительно диамагнитной точки, а также, относительная интенсивность I_n .

Таблица 1. Параметры линий используемых для аппроксимации спектров ЯМР ^{93}Nb (рис.1)

	$\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$			$\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$		
	L_0	L_1	L_2	L_0	L_1	L_2
^{93}K (%)	0.626	0.731	1.241	0.116	0.444	1.247
ν_Q (МГц)	1.57	1.34	1.63	0.89	0.90	1.60
I_n (%)	50	33	17	24	49	27

Каждая из линий в спектре обусловлена различиями в локальном магнитном и зарядовом окружении ядер ^{93}Nb в структуре образцов. Линии можно идентифицировать следующим образом: L_0, L_1 и L_2 соответствуют ядрам ионов $\text{Nb}(0), \text{Nb}(1)$ и $\text{Nb}(2)$, в ближайшем окружении которых либо отсутствуют ионы хрома, $\text{Nb}(0)$, либо имеются один ($\text{Nb}(1)$) или два ($\text{Nb}(2)$) иона хрома (рис. 2). Относительные интенсивности близки к значениям ожидаемому при статистически равномерном распределении ионов Cr в слоях между блоками Se-Nb-Se.

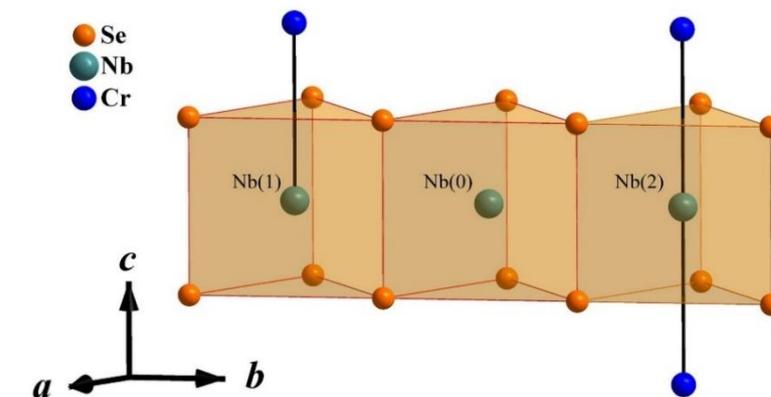


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры Cr_xNbSe_2 .

В парамагнитной области магнитные сдвиги повторяют поведение восприимчивости и удовлетворительно описываются законом Кюри-Вейсса. Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейной зависимостью $K - \chi$ со скрытым параметром – температурой (рис. 3). Такое поведение сдвигов может быть связано со спиновой магнитной восприимчивостью ионов хрома, расположенных вблизи ядер ниобия.

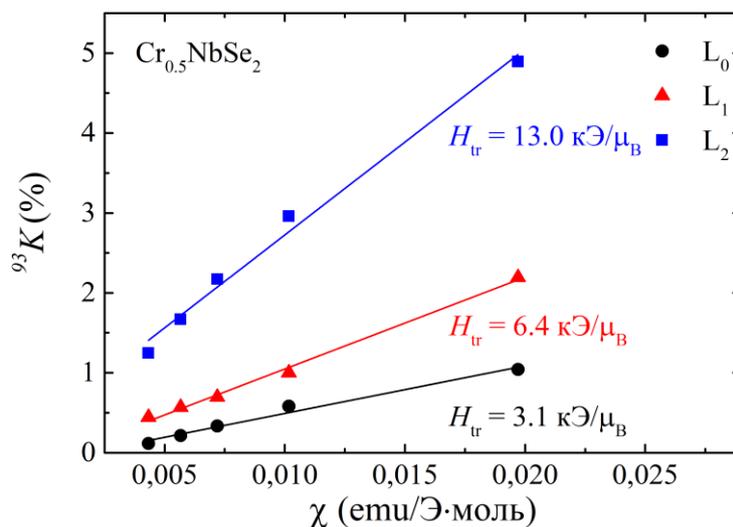


Рис. 3. Зависимости $K(\chi)$ с температурой в качестве скрытого параметра, аппроксимированные прямыми линиями.

По наклону прямых в $K - \chi$ диаграммах можно определить сверхтонкое поле, возникающие на ядрах иона Nb из-за переноса спиновой поляризации от ближайших ионов Cr. Таким образом, данные ЯМР ^{93}Nb свидетельствуют о наличие ненулевого положительного наведенного от 3d электронов Cr СТП. Это поле может возникать в результате перекрытия 4d, 5s оболочек ионов ниобия и 3d орбиталей иона хрома. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0,5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка этих наведенных на ядра Nb(0), Nb(1) и Nb(2) сверхтонких полей. Результат этой оценки представлен на рис.3.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00220).

Список использованной литературы:

1. Y. Cao, Z. Huang, Y. Yin, et. al., Mater. Today Adv. 7, 100080 (2020).
2. N. M. Toporova, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, et. al., J. Alloys Compd. 848, 156534 (2020).
3. Toporova N.M., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Ogloblichev V.V., Baranov N.V. Crystal structure, properties and griffiths-like phase in niobium diselenide intercalated with chromium // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 848. 156534 (11 pp.).

УДК 538.9

Структурный анализ высокоэнтропийных сплавов TiHfZrNb методом ЯМР

Гермов А.Ю.

к.ф.-м.н., с.н.с, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

Упоров С.А.

к.ф.-м.н., с.н.с, Институт металлургии УрО РАН

Аннотация. Для определения локальных искажений, возможных структурных дефектов и неоднородностей структуры высокоэнтропийных сплавов TiHfZrNb проведена регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{93}Nb , ^{91}Zr , $^{47,49}\text{Ti}$ при комнатной температуре. Сравнительный анализ квадрупольного расщепления спектров показывает, что ближнее окружение ядер-зондов каждого сорта не отличается. Проведены измерения ЯМР ^{93}Nb для образцов спустя 9 месяцев после синтеза и после отжига.

Ключевые слова: ЯМР, высокоэнтропийные сплавы, TiHfZrNb

NMR structural analysis of high-entropy TiHfZrNb alloys

Germov A.Yu.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior researcher,
M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Uporov S.A.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior researcher,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Annotation. Local distortions, possible structural defects and structural inhomogeneities of high-entropy TiHfZrNb alloys we determined using the ^{93}Nb , ^{91}Zr , $^{47,49}\text{Ti}$ NMR spectroscopy at room temperature. A comparative analysis of quadrupole splitting of spectra shows the nearest environment does not differ. The ^{93}Nb NMR measurements were carried out for samples 9 months after synthesis and after annealing.

Keywords: NMR, high-entropy alloys, TiHfZrNb

Высокоэнтропийные сплавы представляют собой материалы без доминирующего элемента, чаще эквиатомного состава, и имеющие множество потенциальных применений. Эти многокомпонентные сплавы обладают рядом преимуществ, таких как высокая прочность, коррозионная стойкость и высокотемпературная стабильность, что делает их пригодными для использования в агрессивных внешних условиях и в биомедицинской области [1]. Однако имеется проблема возникновения структурного упорядочения, которая может сказываться на их механических и физических свойствах [2,3]. Долгосрочная стабильность сплавов в связи с их возможным применением также представляет интерес.

В работе [4] с помощью рентгеноструктурного анализа и *ab initio* расчетов по парциальным радиальным функциям распределения было показано равномерное распределение компонентов сплава в решетке. Эти результаты относятся к поверхности

образца, исходя из ограничения метода, которая может отличаться от внутреннего объема.

Указанная проблема, связанная со структурными особенностями, может быть решена путем исследования локальной структуры на атомном уровне методами ЯМР спектроскопии для анализа возможного наличия кластеризации или выявления наноскопических фаз [5].

Для этого была проведена регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{93}Nb , ^{91}Zr , $^{47,49}\text{Ti}$ при комнатной температуре в поле $H_0 = 11.747$ Т и проанализированы спектры на предмет структурных искажений ближайшего окружения. Сплавы представляют собой пластинки (10 мм x 5 мм) толщиной около 150 мкм и имеют ОЦК структуру [4]. Для такой структуры квадрупольное расщепление спектров ЯМР должно отсутствовать, поэтому в случае большого количества локальных искажений или кластеризации атомов одного сорта в спектре должны возникнуть квадрупольные сателлиты. Для части образцов проведен отжиг при 400 °С и проведено сравнение спектров ^{93}Nb .

На всех полученных спектрах из-за кубического окружения спектральные линии не разрешены, но за счёт разного сорта атомов окружения, вызывающего асимметрию зарядового распределения, наблюдается небольшое квадрупольное расщепление спектра <0.1 МГц. Для сравнения результатов это значение для разных ядер-зондов нормировано с учетом спина и квадрупольного момента ядра. Приведённые относительные значения квадрупольных частот для каждой из пар ядер-зондов не отличаются от теоретически оцененных в пределах погрешности, что говорит об отсутствии кластеризации. Отсутствие ярко выраженных сателлитных линий или дополнительных компонент с другим сдвигом, а также симметричность спектральных линий говорят о высокой степени однородности и однофазности образца. Временная стабильность подтверждается совпадением спектров ЯМР ^{93}Nb , зарегистрированных с разницей в 9 месяцев.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Функция», Г.р.№ 122021000035-6).

Список использованных источников:

1. Pham Tran Hung et al., *Materials Characterization* 168 (2020) 110550.
2. Xiaoyuan Yuan et al., *Journal of Materials Science & Technology* 152 (2023) 135–147.
3. Wu Y et al., *Front. Mater.* 7 (2020) 589052.
4. R.E. Ryltsev et al., *Materialia* 21 (2022) 101311.
5. M. Wencka et al., *Physical Review B* 105 (2022) 174208.

УДК 537.6

**Сравнительная характеристика микроволнового поведения
керамических и полимерных композитных материалов на основе
ферритов со структурой шпинели**

Ткачя А.Л.

студент магистратуры, НИТУ «МИСиС»

Щерба К.А.

студент магистратуры, НИТУ «МИСиС»

Морченко А.Т.

к.ф.-м.н., доцент кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС»

***Аннотация.** Изучение магнитных свойств композитных магнитных материалов играет важную роль в разработке стабильных высокочастотных устройств. На магнитные и электромагнитные характеристики таких материалов кроме свойств и концентрации магнитной фазы большое влияние оказывают размер частиц и пористость материала. В данной работе предложен метод изготовления керамического композитного материала, проводится сравнение спектров комплексной магнитной проницаемости керамических и полимерных композитных материалов.*

***Ключевые слова:** композитные магнитные материалы, пористые керамики, магнитные и микроволновые свойства.*

Comparative characteristics of microwave behavior of ceramic and polymer composite materials based on ferrites with spinel structure

Tkachyena A.L.

Master student, National University of Science and Technology «MISiS»

Shcherba K.A.

Master student, National University of Science and Technology «MISiS»

Morchenko A.T.

PhD, associate professor, National University of Science and Technology «MISiS»

***Annotation.** The study of the magnetic properties of composite magnetic materials plays an important role in the development of stable high-frequency devices. In addition to the properties and concentration of the magnetic phase, the magnetic and electromagnetic characteristics of such materials are greatly influenced by the particle size and porosity of the material. In this paper, a method for manufacturing ceramic composite material is proposed, and the spectra of complex magnetic permeability of ceramic and polymer composite materials are compared.*

***Keywords:** composite magnetic materials, porous ceramics, magnetic and microwave properties.*

В настоящее время магнитные композиционные материалы (КМ) на основе ферритов со структурой шпинели занимают важное место в радиоэлектронных устройствах высокочастотного (ВЧ) диапазона, таких как дроссели или материалы для обеспечения

электромагнитной совместимости [1]. Наибольший интерес представляют исследования зависимости комплексной магнитной проницаемости от концентрации ферромагнитной фазы и повышение её значений на высоких частотах. Однако в соответствии с законом Сноука с ростом частоты ферромагнитного резонанса, который чаще всего является наиболее высокочастотным резонансом в магнитной системе, статическая магнитная проницаемость уменьшается, что затрудняет решение проблемы расширения рабочей полосы частот по величине магнитной проницаемости [2]. Увеличение резонансной частоты возможно путем использования плоских частиц или тонкопленочных слоев взамен вытянутых эллипсоидальных частиц, что в ряде случаев представляет определенные технологические трудности. После синтеза частиц необходимой формы или роста пленки нужной толщины, магнитная фаза вводится в диэлектрическую матрицу, образуя полимерную матричную композицию или многослойную структуру, разделенную диэлектрическими прослойками.

В работе предложен метод изготовления альтернативного керамического композитного материала, позволяющий получать после отжига феррита общедоступной марки готовый материал, обладающего более высокими ВЧ магнитными характеристиками, чем образцы, изготовленные по стандартной полимерной композиционной технологии. Для получения керамических КМ шихта смешивалась с алюмохромфосфатным связующим и высушивалась в сушильном шкафу. После сушки и формовки заготовки помещались в высокотемпературную печь для проведения твердофазного синтеза. Для сравнения ВЧ магнитных свойств образцов, полученных двумя способами, были также изготовлены полимерные композитные материалы путем смешивания ферритового порошка той же марки и эпоксидной смолы с последующим отверждением при комнатной температуре.

Для изучения фазового состава и микроструктуры керамических композитов их образцы после твердофазного синтеза были исследованы методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, для определения среднего размера пор и химического состава композита был проведен энергодисперсионный анализ. Магнитные характеристики изучались с помощью вибрационной магнитометрии. Комплексная магнитная проницаемость исследовалась в коаксиальной ячейке на векторном анализаторе цепей в диапазоне 1 МГц-1 ГГц.

Для проведения моделирования путем разложения спектров мнимой части магнитной проницаемости на составляющие, соответствующие пикам резонанса доменных границ и ферромагнитного резонанса, порошки феррита были исследованы методом лазерной дифракции, позволяющей оценить исходный средний размер зерен. На рис. 1 приведены спектры комплексной магнитной проницаемости двух образцов, имеющих одинаковую плотность ($2,8 \text{ г/см}^3$ и $2,82 \text{ г/см}^3$), но изготовленных по разным технологиям.

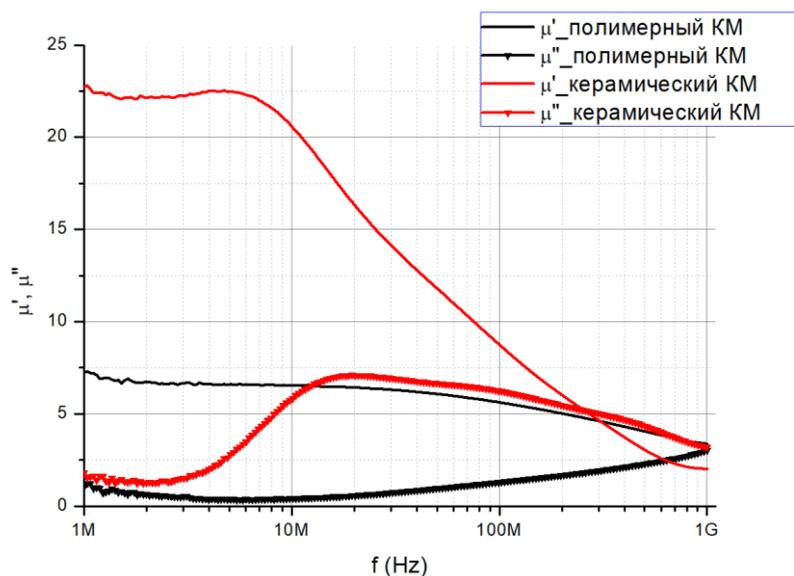


Рисунок 1 – Сравнение комплексных проницаемостей КМ, приготовленных по двум технологиям

Было обнаружено, что на спектрах мнимой части магнитной проницаемости положение и высота высокочастотных пиков зависят от температуры сушки керамических КМ, что может быть связано с изменением размера пор в объеме материала. Благодаря удобству регулирования размера пор от температуры сушки, результаты исследований разработанных керамических композитов дают возможность выявить закономерности влияния размера пор на положение и форму пиков мнимой части магнитной проницаемости и провести моделирование микроволнового поведения таких материалов. Использование предложенного метода изготовления керамических КМ позволило увеличить ВЧ магнитную проницаемость образцов более чем в три раза по сравнению с полимерными КМ при сохранении схожего значения плотности, что может найти применение в материалах, используемых для обеспечения электромагнитной совместимости.

Список использованных источников:

1. Розанов К. Н. Частотно-зависимые магнитные и диэлектрические свойства композитных материалов для широкополосных СВЧ применений // Дис.... докт. физ.-мат. наук. М.: ИТПЭ РАН. – 2018.
2. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. – М.: Наука. – 1973.

УДК 537.633

Влияние локальных искажений на магнитный резонанс в ионах гольмия в замещенных магнитоэлектрических лангаситах

Кузьменко А.М.

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник ИОФ РАН

Иванов В.Ю.

к.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник ИОФ РАН

Тихановский А.Ю.

младший научный сотрудник ИОФ РАН

Пименов А.Г.

Доктор естественных наук, декан Факультета физики Венского технического университета

Мухин А.А.

к.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник ИОФ РАН

***Аннотация.** Методом квазиоптической терагерцовой спектроскопии проведено исследование спинового резонанса в ионах Ho^{3+} в легированном редкоземельном лангасите $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0.01 - 0.05$) при низких температурах до 1.8 К в магнитных полях до 7 Т. Обнаружены резонансные линии, связанные с переходами между состояниями основного квазидублета иона Ho^{3+} расщепленного кристаллическим и внешним магнитным полем.*

Линии оказались сильно неоднородно уширены, что свидетельствует о наличии искажений локального кристаллического поля, приводящих к распределению параметров отдельных ионов, модель которого представлена в данной работе. Моделирование спектров пропускания и сдвига фазы прошедшего излучения позволило установить характер влияния локальных искажений на основное состояние Ho^{3+} .

Ключевые слова: терагерцовая спектроскопия, электронный спиновый резонанс, изинговский магнетик, редкоземельные лангаситы

Effects of local distortions on magnetic resonance in holmium ions in substituted magnetoelectric langasites

Kuzmenko A.M.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, GPI – Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Ivanov V.Yu.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, GPI – Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Tikhanovskii A.Yu.

Junior Researcher, GPI – Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Pimenov A.

Dr. rer. nat., dean of the Faculty of Physics, Vienna University of Technology

Mukhin A.A.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, GPI – Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences

Annotation. *Using quasi-optical terahertz spectroscopy, a study of spin resonance in Ho^{3+} ions in doped rare-earth langasite $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \sim 0.01 - 0.05$) was carried out at low temperatures up to 1.8 K in magnetic fields up to 7 T. Resonance lines associated with transitions between the states of the ground quasi-doublet of the Ho^{3+} ion split by the crystal and external magnetic fields have been discovered. The lines are strongly inhomogeneously broadened, which indicates the presence of distortions of the local crystal field, leading to the distribution of parameters of individual ions, the model of which is presented in this work. Modeling the transmission spectra and the phase shift of transmitted radiation made it possible to establish the nature of the influence of local distortions on the ground state of Ho^{3+} .*

Keywords: *terahertz spectroscopy, electron spin resonance, Ising-like magnetic, rare-earth langasites*

Кристаллы с нецентросимметричной тригональной структурой лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, в которых производится замещение немагнитного иона La на магнитные редкоземельные ионы, в частности Ho^{3+} , представляют интерес благодаря возможности проектирования новых материалов, обладающих сильными магнитоэлектрическими свойствами [1, 2]. Однако наличие в кристаллической структуре позиций, которые заполняются с равной вероятностью ионами Ga и Si, приводит к наличию локальных структурных искажений, которые приводят к нарушению локальной симметрии редкоземельного иона [2].

Для исследования основного состояния ионов Ho^{3+} в $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \approx 0.015$ и 0.045) проведены квазиоптические спектроскопические исследования спектров пропускания и сдвига фазы прошедшего излучения во внешнем магнитном поле до 7 Т. При данных концентрациях резонансные моды оказались слишком слабыми для наблюдения в спектрах с разверткой по частоте, поэтому было применено сканирование по магнитному полю на

фиксированной частоте (Рис. 1) при помощи спектрометра с перестраиваемыми источниками излучения на основе ламп обратной волны (ЛОВ).

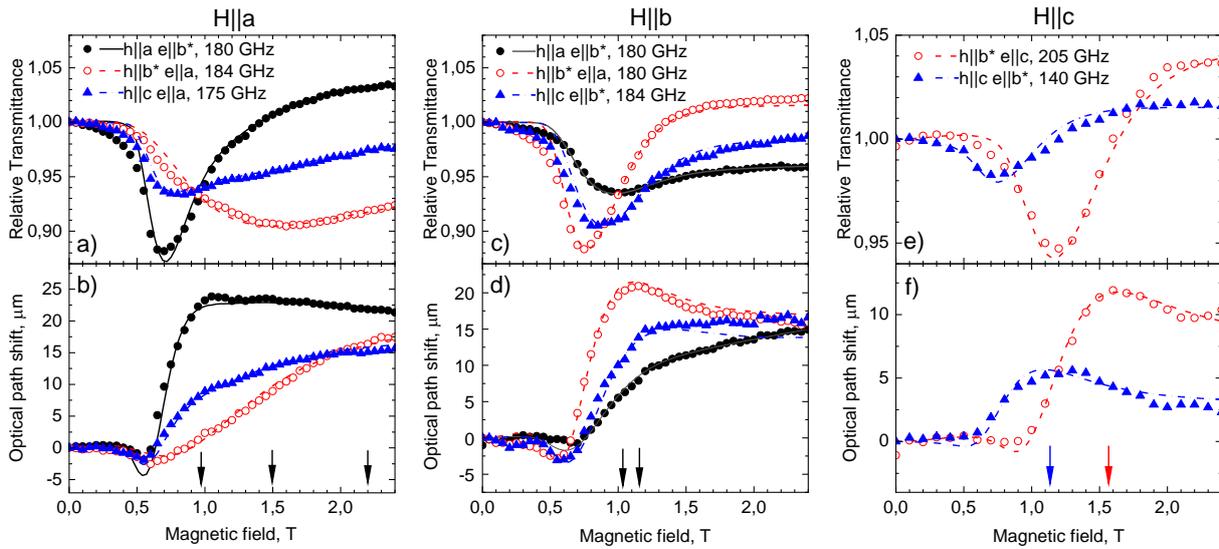


Рис. 1. Примеры зависимостей от магнитного поля относительного пропускания (a, c, e) и сдвига оптической разности хода (b, d, f). Ориентации внешнего магнитного поля $H||a$ (a, b), $H||b^*$ (c, d) и $H||c$ (e, f) при температуре $T = 1.8$ К. Указаны поляризации и частоты излучения. Точки – эксперимент, кривые – теория. Стрелками показаны положения резонансных полей, соответствующие наиболее вероятным значениям частот $\bar{\nu}_q(H)$ (см. Рис. 2).

На рисунке 1 приведены примеры полевых зависимостей относительного пропускания и изменения оптической разности хода, которое отражает изменение сдвига фазы излучения, прошедшего через образец. Картина наблюдаемых резонансных линий оказалась достаточно сложной. Линии явно уширены даже при низких температурах (1.8 К), что свидетельствует о распределении локальных искажений кристаллического поля вблизи редкоземельных ионов Но, которое приводит к распределению направлений локальной оси намагничивания (изинговской оси), что учитывалось при моделировании намагниченности в работе [1]. Картина линий сильно зависит как от ориентации внешнего магнитного поля H , так и поляризации излучения (магнитной компоненты переменного магнитного поля h).

Моделирование спектров пропускания и сдвига фазы выполнено с использованием формул Френеля для плоскопараллельного слоя с учетом дисперсии магнитной μ^* проницаемостей вблизи наблюдаемых резонансных линий в виде гармонических осцилляторов:

$$\mu^*(\nu) = \mu'(\nu) + i\mu''(\nu) = 1 + \sum_k \Delta\mu_k \frac{\nu_k^2}{\nu_k^2 - \nu^2 + i\nu_k\gamma_k}, \quad (1)$$

где ν_k – резонансные частоты, $\Delta\mu_k$ – вклады в магнитную и проницаемость, γ_k – параметры затухания, определяющие ширины линий.

Локализованные уширенные резонансные линии, наблюдаемые при низких температурах в полевых зависимостях пропускания и сдвига фазы (Рис. 1), идентифицированы как магнитодипольные переходы между состояниями основного квазидублета, который имеет небольшое расщепление Δ_{cf}^k в локальном кристаллическом поле, и расщепляется внешним магнитным полем H . Энергии состояний квазидублета в магнитном поле $\pm \varepsilon_k$.

$$\varepsilon_k = \sqrt{(m_k H)^2 + (\Delta_{cf}^k)^2}, \quad (2)$$

где m_k – вектор магнитного момента, направленный вдоль изинговской оси, определяемой для конкретного иона локальным кристаллическим полем. Частота соответствующего электронного перехода $\nu_k = \varepsilon_k / (2\pi\hbar)$, \hbar – постоянная Планка. Выражения для вклада основного квазидублета Но³⁺ в магнитную проницаемость получены путем решения уравнений движения

для средних значений матриц Паули основного квазидублета с применением метода неравновесного статистического оператора.

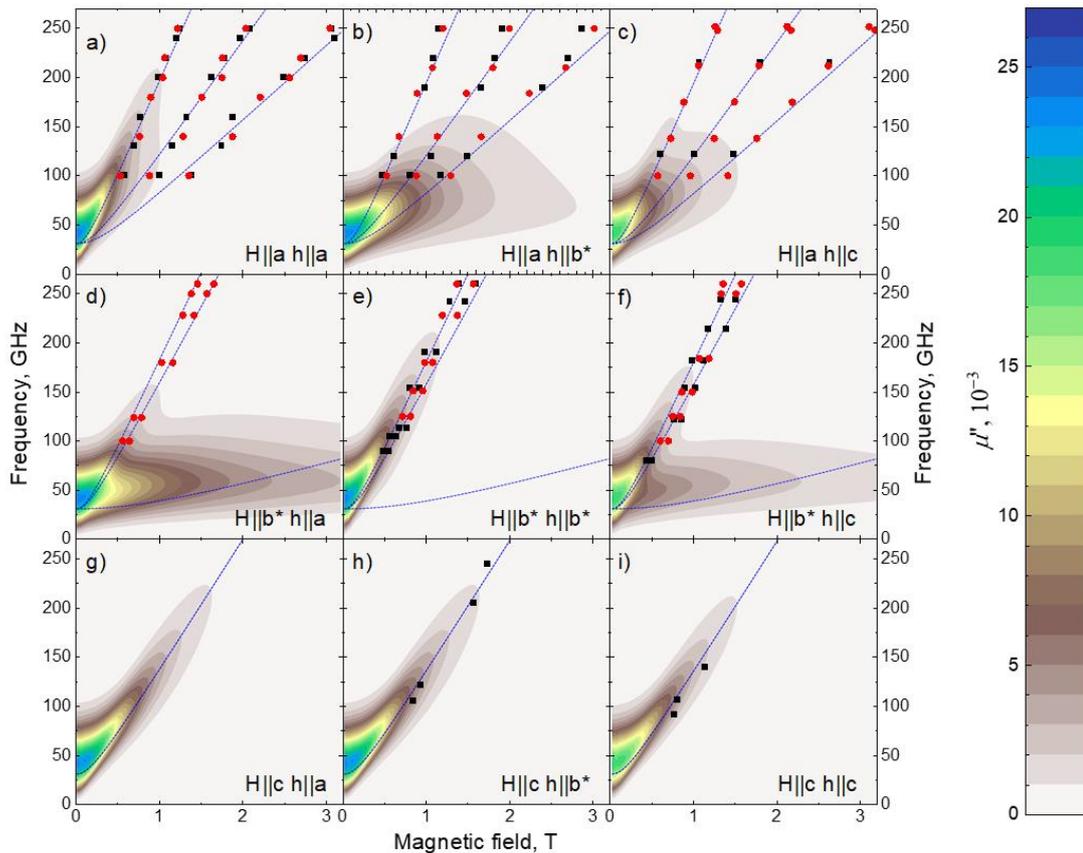


Рис. 2. Теоретическая зависимость вклада наблюдаемого резонансного поглощения в мнимую часть магнитной проницаемости от частоты излучения и внешнего магнитного поля $\mu''(\nu, H)$. Указаны ориентации постоянного внешнего магнитного поля H и переменного магнитного поля h излучения. Линии – зависимости наиболее вероятного значения частоты от магнитного поля $\bar{\nu}_q(H)$ для разных групп q . Точки – значения $\bar{\nu}_q(H)$, полученные при моделировании конкретных спектров пропускания (кружки – образцы с концентрацией $x = 0.015$, квадраты – $x = 0.045$).

Редкоземельные ионы в кристаллической решетке лангасита обладают локальной симметрией C_2 . В таком кристаллическом поле локальная изинговская ось может быть направлена только вдоль локальной оси второго порядка a либо в b^*c плоскости. Однако, сильные искажения кристаллического поля вблизи редкоземельных ионов нарушают локальную симметрию, что может приводить к произвольному отклонению оси намагничивания. Будем описывать направления изинговских осей двумя углами α – задает отклонение от исходного высокосимметричного положения, совпадающего с a -осью к c -оси, β – угол последующего поворота вокруг a -оси. Случайные искажения описываем двумерным распределением Гаусса вблизи наиболее вероятных положения $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$. Для восстановления C_2 симметрии позиции редкой земли выделяем ионы, наиболее вероятное направление изинговских осей которых соответствует углам $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}-\pi$, то есть повороту на 120° вокруг a -оси. Кроме того, в кристалле необходимо учесть еще двух позиций, связанных с рассмотренными поворотом $\pm 120^\circ$ вокруг c -оси для обеспечения глобальной C_3 симметрии кристалла. Таким образом, получаем 6 групп ионов Ho^{3+} $q = 1\pm, 2\pm, 3\pm$, с разными значениями средних направлений изинговских осей. Для каждой группы распределение направлений аппроксимировалось двумерным распределением Гаусса. К этой модели было добавлено распределение величины расщепления в кристаллическом поле Δ_{cf} , к которому чувствительна форма резонансного поглощения в низких полях, когда влияние распределения изинговских направлений мало. Для Δ_{cf} использовано асимметричное распределение Райса, поскольку

дисперсия оказалась близка к значению положения максимума функции плотности вероятности распределения. Однако, асимметричная форма линии и дополнительное уширение, потребовали также учета распределения величины магнитного момента m изинговского редкоземельного иона. Примеры описания относительного пропускания и изменения оптической разности хода (отражающего сдвиг фазы) прошедшего излучения приведены на Рис. 1. В каждой зависимости учтен собой суммарный вклад от разных позиций q с учетом распределений параметров.

На Рисунке 2 показаны полученные в результате моделирования зависимости суммарного вклада наблюдаемых мод в мнимую часть комплексной магнитной проницаемости от величины магнитного поля и частоты сканирования $\mu''(\nu, H)$ в виде цветowych карт. Вклад в магнитную проницаемость μ'' определяет интенсивность и форму резонансного поглощения. Линии на Рис. 2 показывают наиболее вероятные значения частот (определяемых (3)) в зависимости от магнитного поля для каждой из позиций $\bar{\nu}_q(H)$ для разных групп q . Все 6 позиций дают, благодаря симметрии, максимум три различных частоты $\bar{\nu}_q(H)$ в поле, направленном вдоль одной из кристаллографических осей. Зависимости $\mu''(\nu, H)$ (Рис. 2) наглядно демонстрируют причину отсутствия в спектрах линий от разных кристаллографических позиций, большие дисперсии распределений приводят к уширению и перекрытию линий. Минимумы пропускания (см. Рис. 1) лежат ниже положений резонансных полей, соответствующих наиболее вероятным значениям частот $\bar{\nu}_q(H)$, поскольку в широком распределении осцилляторы с большей частотой имеют большую добротность. Таким образом, максимум вклада в магнитную проницаемость смещается к большим частотам (меньшим резонансным полям). Особенность изинговского характера иона Ho проявляется в возможность возбуждения резонанса переменным магнитным полем в направлении постоянного внешнего магнитного поля. Параметры моделирования оказались близки по величине к параметрам, использованным для моделирования статических магнитных свойств [1, 2].

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-42-05004.

Список использованной литературы:

1. Weymann L. et al. Unusual magnetoelectric effect in paramagnetic rare-earth langasite // NPJ Quantum Mater. 2020. Vol. 5, № 1. P. 61.
2. Тихановский А.Ю. Влияние локальных нарушений симметрии на магнитоэлектрические свойства $(\text{La}_{0,985}\text{Ho}_{0,015})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых «Прохоровские недели». 2023. Vol. 1.

УДК 538.22:539.28

О распределении сверхтонких полей и поляризации электронов проводимости в некоторых сплавах Гейслера

Суриков В.В.

д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики и физики конденсированного состояния МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет

***Аннотация.** Сплавы Гейслера второе столетие интенсивно изучаются многими методами. Особый интерес проявляется к поиску сплавов со 100% поляризацией электронов проводимости, что может привести к созданию материалов с уникальными физическими свойствами. В работе с помощью метода ядерного спинового эха, который отличается высокой разрешающей способностью, исследуются различные влияния на распределение сверхтонких полей на ядрах сплавов, что позволяет высказать некоторые предположения по проведению обобщающих комплексных экспериментальных и теоретических работ.*

***Ключевые слова:** сплавы Гейслера, ядерное спиновое эхо, поляризация электронов проводимости*

On the distribution of hyperfine fields and polarization of conduction electrons in some Heusler alloys

Surikov V. V.

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics

***Annotation.** Heusler alloys have been intensively studied by many methods for the second century. Particular interest is shown in the search for alloys with 100% polarization of conduction electrons, which can lead to the creation of materials with unique physical properties. In this work, using the nuclear spin echo method, which is characterized by high resolution, various effects on the distribution of ultrathin fields on alloy cores are investigated, which allows us to make some assumptions on the generalization of complex experimental and theoretical work.*

***Keywords:** Heusler alloys, nuclear spin echo, polarization of conduction electrons*

Интерес к сплавам Гейслера достиг такого уровня, что создает объективные трудности для исследователей: за последние 5 лет опубликовано более 15000 работ. Однако работ с помощью прецизионного метода ядерного спинового эха крайне мало – значительно менее одного процента. Да и другими методами даже в перспективных сплавах Гейслера систематического изучения изменения различных свойств в зависимости от их состава ранее не проводилось, что отмечено в диссертации Семянниковой А.А. «Электронные и магнитные свойства сплавов Гейслера на основе кобальта» (ноябрь 2023г., Институт физики металлов имени М.Н. Михеева).

В работе [1] показано, что для некоторых сплавов Гейслера Co_2MnSn , Co_2MnAl , Co_2MnGa и Co_2FeSi поляризация по спину составила 60 %. Особый интерес представляет сплав Co_2MnSi , в котором поляризация достигла 93% [2]. Измерения проводились в ферромагнитных тонких пленках методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии. Относительная погрешность спиновой поляризации определена в 12%. Важный вопрос: а есть ли какая-либо возможность повысить степень поляризации до предсказанной величины в 100%? Ведь именно вблизи такой поляризации возможны самые

разные и рекордные физические характеристиками. За 10 прошедших лет с момента публикации работы [2] прогресса не наблюдается.

Нами было проведено много измерений распределения сверхтонких полей методом ядерного спинового эха в сплавах Гейслера как вблизи стехиометрического состава Co_2MnSi , так и при различных замещениях, например, при замещении кремния на алюминий. В литературе есть сообщение о высокой поляризации при замещении кремния на олово: в сплаве Co_2MnSn поляризация зафиксирована на уровне 76% [3].

Образцы готовились особенно тщательно. Порошки исходных компонент повышенной чистоты перемешивались, прессовались и плавилась в аргоновой атмосфере как в индукционной печи, так и в дуговой. Были и образцы, сплавленные из навесок без предварительного прессования в дуговой печи. Применялись отжиги в откачанных кварцевых ампулах при 800°C различной длительности в пределах трех недель. Состав образцов контролировался с помощью химического анализа.

В системе $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ при увеличении концентрации кремния наблюдается четкое сужение линий спектров, причем как на ядрах марганца, так и на ядрах кобальта. Наблюдаемые сигналы спутанных линий, интенсивность которых на несколько порядков меньше главной линии, свидетельствуют о высокой степени упорядочения данных сплавов и существовании небольшого избытка (менее 1 ат.%) марганца, что для образца Co_2MnSi подтверждается результатами химического анализа.

Соответствующие измерения проводились и в системе с замещением кремния на галлий $\text{Co}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Si}_x$. Обобщая все наблюдаемые влияния на спектры ядерного спинового эха можно предложить для эффективного поиска сплава со 100% поляризацией электронов проводимости обширное комплексное исследование многими экспериментальными методами большой серии сплавов с ничтожно малыми шагами концентраций всех компонент сплавов. Но зато нахождение сплава с рекордной поляризацией может открыть ряд рекордных свойств материала.

Список использованной литературы:

1. Takahashi Y.K. Heusler alloy. Spin polarization in Heusler alloy films – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 486 p.
2. Jourdan M., Minar J., Braun J. et al, Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi // Nat. Commun. – 2014. – Vol. 5. – P. 3974.
3. Singh M., Saini H.S., Thakur J., Kashyap M.K. Enhancement of spin polarization via Fermi level tuning in $\text{Co}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Heusler alloys // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1591. – P. 1606.

УДК 537.635

**Естественный ферромагнитный резонанс
в порошках феррита кобальта на частоте 8,9 ГГц****Столяр С.В.**

д. ф.-м. н., начальник МНЦИЭСО ФИЦ КНЦ СО РАН

Ли О.А.к. т. н., доцент кафедры физики ИИФирЭ СФУ,
инженер МНЦИЭСО ФИЦ КНЦ СО РАН**Баяков О.А.**д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник лаборатории резонансных свойств
магнитоупорядоченных веществ ИФ СО РАН**Николаева Е.Д.**

к. б. н., научный сотрудник МНЦИЭСО ФИЦ КНЦ СО РАН

Воротынов А.М.к. ф.-м. н., старший научный сотрудник Лаборатории резонансных свойств
магнитоупорядоченных веществ ИФ СО РАН**Великанов Д.А.**д. ф.-м. н., старший научный сотрудник Лаборатории резонансных свойств
магнитоупорядоченных веществ ИФ СО РАН**Исхаков Р.С.**

д. ф.-м. н., главный научный сотрудник Лаборатории физики магнитных пленок ИФ СО РАН

Шохрина А.О.

лаборант МНЦИЭСО ФИЦ КНЦ СО РАН

Райхер Ю.Л.д. ф.-м. н., главный научный сотрудник Лаборатории динамики дисперсных систем
ИМСС УрО РАН

***Аннотация.** В работе исследованы структура, магнитные свойства и спектры ферромагнитного резонанса частиц феррита кобальта, синтезированных химическим методом. Показана возможность резонансного нагрева порошка в поле магнитной анизотропии частиц, что может найти применение в медицине для магнитной гипертермии.*

***Ключевые слова:** феррит кобальта, ферромагнитный резонанс.*

Natural ferromagnetic resonance in cobalt ferrite powders at frequency 8.9 GHz**Stolyar S.V.**Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the International Scientific Research Center
for Social Sciences of the Federal Research Center of the KSC SB RAS**Li O.A.**Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Siberian Federal University,
Engineer, International Scientific Research Center for Social Sciences of the Federal Research
Center of the KSC SB RAS

Bayukov O.A.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Resonance Properties of Magnetically Ordered Substances, Kirensky Institute of Physics SB RAS

Nikolaeva E.D.

Candidate of Biological Sciences, Researcher, International Scientific Research Center for Social Sciences of the Federal Research Center of the KSC SB RAS

Vorotynov A.M.

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Resonance Properties of Magnetically Ordered Substances, Kirensky Institute of Physics SB RAS

Velikanov D.A.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Resonance Properties of Magnetically Ordered Substances, Kirensky Institute of Physics SB RAS

Iskhakov R.S.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Laboratory of Magnetic Film Physics, Kirensky Institute of Physics SB RAS

Shokhrina A.O.

Laboratory assistant, International Scientific Research Center for Social Sciences of the Federal Research Center of the KSC SB RAS

Raikher Yu.L.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher of the Laboratory of Dynamics of Disperse Systems, ICMM, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

Annotation. *This work investigates the structure, magnetic properties and ferromagnetic resonance spectra of cobalt ferrite particles synthesized by a chemical method. The possibility of resonant heating of powder in the field of internal magnetic anisotropy of particles is demonstrated, this effect may find its application in medicine for magnetic hyperthermia.*

Keywords: *cobalt ferrite, ferromagnetic resonance.*

Использование магнитных наночастиц в качестве медиаторов нагрева в такой важной области биомедицины как экспериментальная онкология активно исследуется как в России, так и за рубежом [1,2]. Умеренный нагрев опухолевых клеток (гипертермия) может существенно усиливать эффективность основного метода лечения. Данная работа посвящена получению частиц феррита кобальта, изучению их структуры, свойств и спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) с целью использовать такие частицы для магнитной гипертермии. Относительно других вариантов разогрева частиц переменным магнитным полем ФМР обладает значительным конкурентным преимуществом: он позволяет значительно снизить уровень физического воздействия при сохранении лечебного эффекта.

В отличие от большинства других ферритов порошковые наночастицы феррита кобальта обладают высокой магнитной анизотропией и, таким образом, сильным внутренним полем. Это означает возможность возбуждения в них естественного (т.е. в нулевом внешнем поле) ферромагнитного резонанса с пиком поглощения в СВЧ диапазоне [3]. Для синтезированных авторами наночастиц феррита кобальта были реализованы условия естественного ФМР и проведены измерения разогрева образца за счёт резонансного поглощения энергии излучения гигагерцевого диапазона.

Нанопорошок феррита кобальта был синтезирован методом химического осаждения; затем часть синтезированных частиц была подвергнута отжигу для формирования структуры

шпинели. На рис. 1 представлены изображения частиц до отжига (а), полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), и распределения частиц по размерам (б). На рис. 2 приведены микрофотографии частиц после отжига при температуре 700 °С в течение 5 часов и их распределение по размерам. Мёссбауэровский спектр частиц до отжига (рис. 3) содержит квадрупольные дублеты, что указывает на суперпарамагнитное состояние. Мёссбауэровский спектр отожжённого образца (рис. 4) подтверждает структуру шпинели.

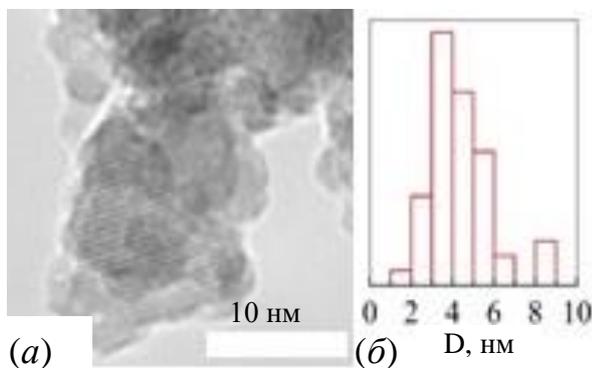


Рис. 1. ПЭМ изображение частиц порошка до отжига (а) и их распределение по размеру (б)

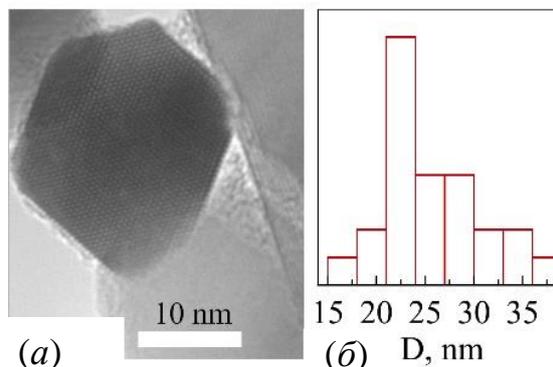


Рис. 2. ПЭМ изображение отожженных частиц порошка (а) и их распределение по размеру (б)

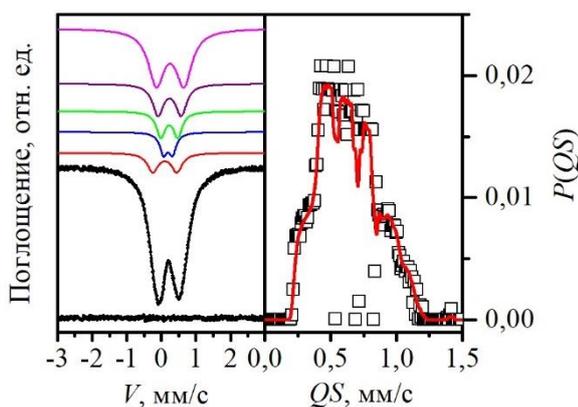


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр образца до отжига при комнатной температуре (слева) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений (справа)

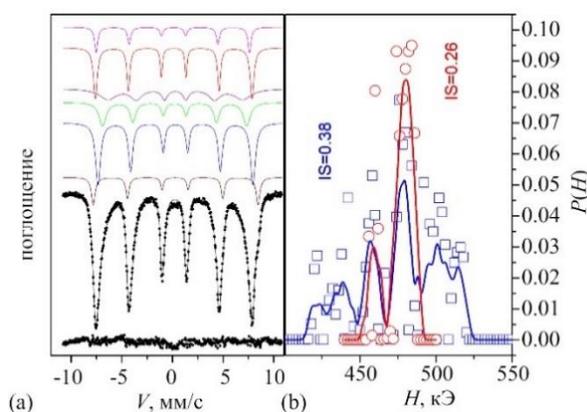


Рис. 4. (а) Мёссбауэровский спектр отожженного образца при комнатной температуре. (б) Распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических (красная линия) и в октаэдрических позициях (синяя линия)

На рис. 5 и 6 приведены дифференциальные спектры ФМР образца до и после отжига соответственно, частота источника 8,9 ГГц. Как видно из сопоставления спектров, резонансное поглощение энергии СВЧ наблюдается только при температурах выше комнатной.

На рис. 7 показаны кривые приращения температуры порошка до отжига при СВЧ накачке на частоте 8,9 ГГц в различных магнитных полях. Наиболее значительный нагрев $\Delta T_{max} = 13$ К наблюдался в нулевом магнитном поле, с ростом напряжённости поля нагрев снижался. Эксперименты на отожжённом образце дали аналогичный результат: в нулевом магнитном поле нагрев был максимален ($\Delta T_{max} = 11$ К), при увеличении магнитного поля температура частиц падала. Тем самым, оказалось, что отсутствие внешнего поля – это наилучшее условие для нагрева. Единственное непротиворечивое объяснение обнаруженного факта заключается в том, что причиной нагрева является поглощение СВЧ энергии за счёт естественного ферромагнитного резонанса.

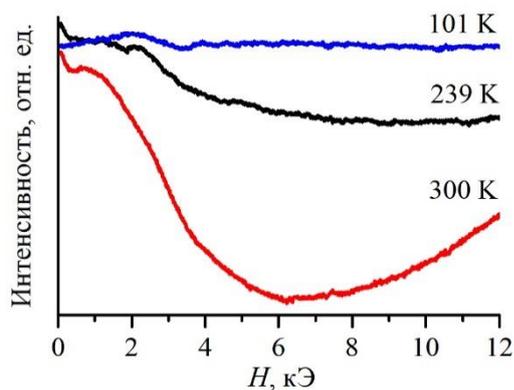


Рис.5. Спектр ФМР образца до отжига

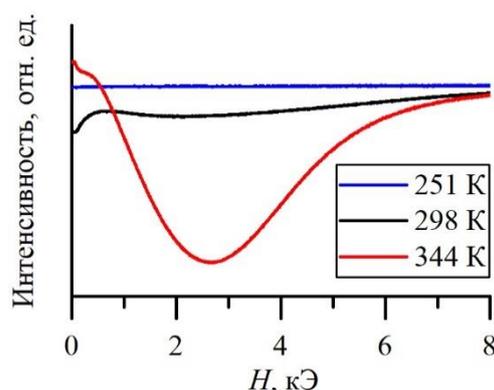


Рис.6. Спектр ФМР феррита кобальта после отжига

Таким образом, главный результат работы – экспериментальная демонстрация нагрева нанопорошков феррита кобальта за счёт резонансного поглощения энергии СВЧ в собственном поле анизотропии частиц. Подчеркнём, что возможность – без использования подмагничивающего поля – получать высокий тепловой эффект, возбуждая ферромагнитный резонанс, существенно упрощает терапевтическое применение магнитной гипертермии. При этой методике отпадает необходимость в электромагнитах или постоянных магнитах и в контроле за условиями попадания наночастиц в резонанс в области терапевтического воздействия.

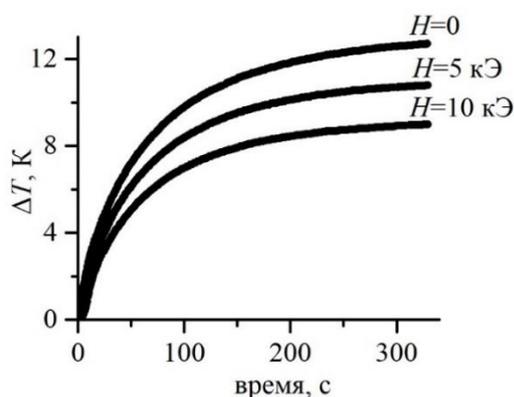


Рис. 7. Зависимости приращения температуры нанопорошка феррита кобальта до отжига от времени при накачке с частотой 8,9 ГГц; кривые соответствуют различным значениям подмагничивающего поля.

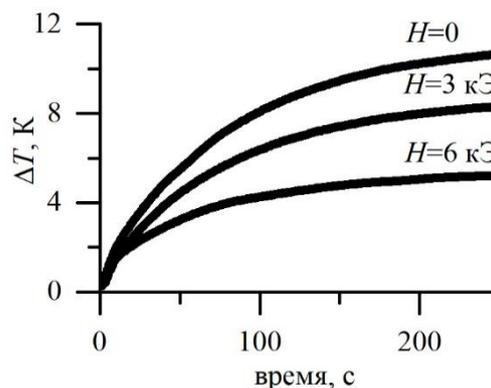


Рис. 8. Зависимости приращения температуры нанопорошка феррита кобальта после отжига от времени при накачке с частотой 8,9 ГГц; кривые соответствуют различным значениям подмагничивающего поля.

Список использованной литературы

1. Lee J.-H., Kim Y., Kim S.-K. Highly efficient heat-dissipation power driven by ferromagnetic resonance in $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) ferrite nanoparticles // Scientific Reports. 2022. Vol. 12, № 1. P. 5232.
2. Stolyar S. V. et al. Preparation and properties of magnetic composites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Aptamer}(\text{FAS9})$ for magnetic resonance hyperthermia // Physics of Metals and Metallography. 2023. Vol. 124, № 14. P. 1689–1696.
3. Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. К теории дисперсии магнитной восприимчивости мелких ферромагнитных частиц // ЖЭТФ. 1974. Т. 67, № 3. С. 1060–1073.

УДК 538.9

Методология оценки свойств композитов с Fe^{3+} при экстремальных давлениях и температурах

Шаповалов В.А.

д. ф.-м. н., в. н. с., ФГБНУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Шаповалов В.В.

PhD, Department of Physics Queens College of the City University of New York, США

Дрокина Т.В.

к. ф.-м. н., ст. н. с., Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск

Воротынов А.М.

к. ф.-м. н., ст. н. с., Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск

Юрасов А.Н.

д.ф.-м.н., профессор, зам. директора ФТИ, зам. зав. Кафедрой, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

Вальков В.И.

д. ф.-м. н., профессор, зав. Отделом, ФГБНУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

***Аннотация.** В статье исследованы порошки цементов, широко используемые в прикладном материаловедении и в стоматологической практике. Такие цементы содержат кристаллы каолинита, в которых всегда присутствуют примесные ионы железа Fe^{3+} . Для характеристики цементов используется методология измерения энергии активации иона железа Fe^{3+} (электронный парамагнитный резонанс ЭПР). Исследованы образцы порошков с кристаллами каолинита, в том числе обработанных давлением. Этот метод позволяет изучать ориентацию частиц композита. Показана ориентация кристаллов каолинита по градиенту давления. Спектр ЭПР иона железа Fe^{3+} состоит из двух линий с $g=2$ и $g=4$. Определены динамические характеристики E_0 образцов. Такое измерение энергии активации позволяет охарактеризовать свойства, важные для материаловедения полимерных композитов.*

***Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), кристаллы каолинита, энергия активации, полимерные композиты.*

Methodology for evaluating the properties of composites with Fe^{3+} at extreme pressures and temperatures

Shapovalov V.A.

Doctor of Physics and Mathematics, Leading Researcher

Donetsk Institute of Physics and Technology n.a. A. A. Galkin, Donetsk, Russia

Shapovalov V.V.

PhD, Department of Physics Queens College of the City University of New York, USA

Drokina T.V.

PhD, Senior Researcher, L.V. Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch of Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Vorotynov A.M.

PhD, Senior Researcher, L.V. Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch of Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Yurasov A.N.

Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Deputy Director of the Physicotechnical Institute, Deputy Head of the Department MIREA - Russian Technological University, Moskva

Valkov V.I.

Doctor of Physics and Mathematics, Professor, head of department
Donetsk Institute of Physics and Technology n.a. A. A. Galkin, Donetsk, Russia

Annotation. *The article examines cement powders widely used in applied materials science and in dental practice. Such cements contain kaolinite crystals, which always contain impurity ions of Fe^{3+} iron. A methodology for measuring the activation energy of the Fe^{3+} iron ion (electron paramagnetic resonance EPR) is used to characterize cements. Samples of powders with kaolinite crystals, including those treated with pressure, were studied. This method allows us to study the orientation of the composite particles. The orientation of kaolinite crystals along the pressure gradient is shown. The EPR spectrum of the Fe^{3+} iron ion consists of two lines with $g=2$ and $g=4$. The dynamic characteristics of the E_0 samples are determined. This measurement of the activation energy makes it possible to characterize properties important for the materials science of polymer composites.*

Key words: *electronic paramagnetic resonance (EPR), kaolinite crystals, activation energy, polymer composites.*

Получение новых функциональных материалов, особенно созданных в экстремальных внешних условиях, является одной из наиболее актуальных тем научных исследований в области перспективных материалов [1]. Композиционные материалы являются одним из важнейших направлений исследований по созданию новых функциональных материалов в современной технике, особенно если в процессе их создания использовались экстремальные внешние условия [2-3]. Разработка новых методов характеристики таких новых функциональных материалов является важной частью таких исследований [4]. В настоящее время существует огромная потребность в открытии композитов нового поколения за счет внедрения новых эффективных производственных процессов [5].

Исследования материалов после воздействия высокого давления в настоящее время становятся все более популярными. Измерения при высоких давлениях и низких температурах позволяют изучать состояния, которые невозможно создать химическими методами в обычных условиях. Давление может быть применено для улучшения соответствующих свойств типичных функциональных материалов. Эти улучшенные характеристики обычно не были доступны в условиях окружающей среды, за исключением применений с высоким давлением [1, 3, 4].

Для характеристики стеклоиономерных цементов используем метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в диапазоне от низких ($T=4.2K$) до комнатных ($T=300K$) температур. Методика, представленная в этой статье, применима к широкому кругу нанокompозитов. В данной публикации методика применена к конкретным материалам, используемым в прикладном материаловедении и в стоматологической практике. В состав цементов входят минеральные кристаллы каолинита $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ [6].

На рис. 1 представлены спектры ЭПР трех образцов. Величина магнитного поля H показана по горизонтальной оси рис.1. Интенсивность линий спектра ЭПР отложена по вертикальной оси. На рис. 1 представлены спектры ЭПР ионов железа Fe^{3+} в цементах –

стеклоиономерном цементе CX-Plus Triplekit -TM (первый образец), стеклоиономерном цементе CX-Plus (второй образец) и GC Fuji 1 (третий образец).

Линии спектра ЭПР первого образца представлены при температурах $T=4,2\text{K}$ (линия А), $T=80\text{K}$ (линия В), $T=260\text{K}$ (линия С). С ростом температуры интенсивность резонансной линии 2 уменьшается, а интенсивность линии 3 возрастает.

При $T=4,2\text{K}$ во всех образцах интенсивность линии 2 во много раз превышает интенсивность линии 3. Спектр ЭПР второго образца (D) представлен при $T=4,2\text{K}$. Спектр состоит из двух линий (линии 2 и 3).

Спектр третьего образца (E) представлен при $T=4,2\text{K}$. Спектр состоит из трех линий (линии 1, 2 и 3). Значение g-фактора линии 1 при температуре $T = 4,2\text{K}$ равно $g_1 = 5,0 \pm 0,1$. Значение g-фактора линии 2 для всех образцов при температуре $T = 4,2\text{K}$ равно $g_2 = 4,1 \pm 0,1$. Значение g-фактора линии 3 для всех образцов при температуре $T = 4,2\text{K}$ равно $g_3 = 2,1 \pm 0,1$.

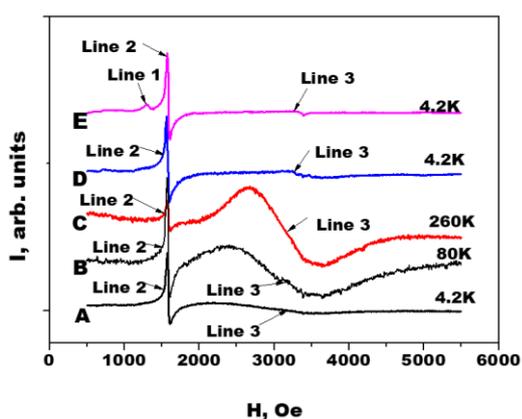


Рис. 1. Линии А, В, С представляют спектры ЭПР в первом образце. Линия D — спектр ЭПР ионов железа Fe^{3+} во втором образце. Линия E — спектр ЭПР ионов железа Fe^{3+} в третьем образце.

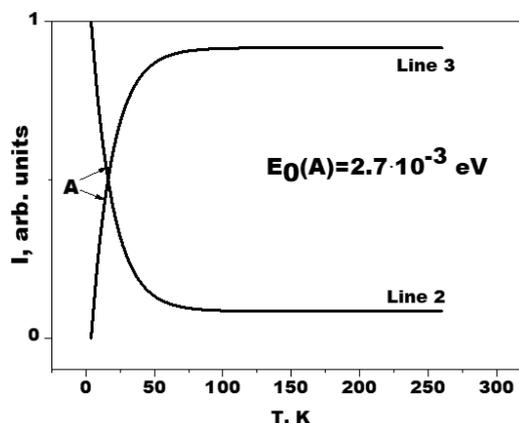


Рис. 2. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 2 и 3 спектра ЭПР ионов железа Fe^{3+} в первом образце – Стекло иономер цемент CX-Plus Триплекит –TM.

На рис. 2 показано температурное перераспределение интенсивностей линий 2 и 3 спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в первом образце в диапазоне от низкой ($T=4,2\text{K}$) до комнатной ($T=300\text{K}$) температуры. Для каждой температуры сумма приведенных относительных интенсивностей линий 2 и 3 представляет собой постоянную величину, равную 1. Перераспределение интенсивностей линий обусловлено многомимимальным потенциалом в структурах [7, 8, 9]. Характер перераспределения интенсивности определяется высотой потенциального барьера кристаллического поля в месте нахождения иона Fe^{3+} $E_0 \cong kT$ [7]. Барьер определяет температурный переход из анизотропного состояния в изотропное. Высота барьера E_0 потенциала кристаллического поля определена из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР. Высота барьера E_0 зависит от структуры ближайшего окружения ионов Fe^{3+} . Зависимости, представленные на рис. 2, описываются соотношением

$$I = \exp(E_0/kT)$$

где k — постоянная Больцмана, E_0 — высота барьера адиабатического потенциала кристаллического поля.

Первый образец — стеклоиономерный цемент CX-Plus Triplekit-TM имеет E_0 (высоту барьера адиабатического потенциала кристаллического поля), равную $2,7 \times 10^{-3} \text{ эВ}$; $21,7 \text{ см}^{-1}$. Второй образец — стеклоиономерный цемент CX-Plus имеет $E_0 = 1,4 \times 10^{-3} \text{ эВ}$; $11,2 \text{ см}^{-1}$. Третий образец – GC Fuji 1 содержит два магнитных центра E1 и E2. Магнитный центр E1 имеет $E_0 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ эВ}$; $12,9 \text{ см}^{-1}$. Магнитный центр E2 имеет $E_0 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ эВ}$; $4,0 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что все три образца имеют свойства, сильно отличающиеся друг от друга. Это необходимо учитывать при использовании материалов. Кроме того, третий образец состоит из двух компонентов, сильно отличающихся друг от друга по свойствам. Этот факт указывает на то, что в некоторых случаях использование этого цемента может быть не лучшим решением из-за очень разных свойств компонентов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в зависимости от технологии производства материала на разных предприятиях и разного применения порошков с кристаллами каолинита с применением давления происходит упорядочивание пластин каолинита и, как следствие, изменяются свойства материала. Давление превращает изотропный композит с хаотичным распределением в анизотропный композит с выделенным распределением кристаллов каолинита. Структура образца трансформируется под давлением. Детальный анализ этих изменений спектра позволяет получить количественные характеристики распределения кристаллов в композите по направлениям.

Список использованных источников

1. Guanjun Xiao, Ting Geng Bo Zou. Emerging Functional Materials under High Pressure toward Enhanced Properties.//ACS Materials Lett. – 2020. – №2. – С.1233–1239.
2. Rajak D.K., Pagar D.D., Kumar R. et al. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials.//Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – С.6354–6374.
3. James S. The use of high pressure in basic and materials science. //Journal of Physics and Chemistry of Solids. –1998 – №59. – С.553-568.
4. Tse J.S. A chemical perspective on high pressure crystal structures and properties.// National Science Review. – 2020, – №7. – С.149–169.
5. Wu C., Xu F., Wang H., Liu H., Yan F., Ma C. Manufacturing Technologies of Polymer Composites—A Review.//Polymers. – 2023 – № 15. – С.712–736.
6. Macedo Neto J.C., Nascimento N.R., Bello R.H. et al. Kaolinite Review: Intercalation and Production of Polymer Nanocomposites. //Engineered Science. – 2022. – №17. – С.28–44.
7. Shapovalov V.A., Shapovalov V.V., Rafailovich M. et al, Dynamic Characteristic of Molecular Structure of Poly(ortho-methoxyaniline) with Magnetic Probes.//A. J. Phys. Chem. C. – 2013. – №117. – С.7830– 7834.
8. Shapovalov V.A., Zhitlukhina E.S., Lamonova K.V., et al, Multiminimum potential of a crystal field in the monocystal normal spinel $ZnAl_2O_4$, doped by Cu^{2+} ions.//Journal of Physics: Cond. Matter. – 2010. – №22. –С.245504–245510.
9. Шаповалов В.А., Житлухина Е.С., Ламонова К.В., Орел С.М., Барило С.М., Пашкевич Ю.Г. Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди. //ФНТ. – 2014. – Т.40, №5. – С.595-603.