

*ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК*

# СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



В журнале «Известия Российской академии наук. Серия физическая» публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.

**НАУКА**

— 1727 —



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, номер 7, 2024

## Люминесценция и лазерная физика

- Нелокальные эффекты в методе интегральных уравнений теории жидкостей  
*Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин* 1006
- Нелинейное возбуждение люминесценции широкозонных кристаллов фемтосекундным лазерным излучением  
*В. И. Барышников, О. В. Горева, Т. А. Колесникова, О. Л. Никонович, Ю. А. Мурзина* 1011
- О влиянии собственных дефектов на структурные и оптические свойства боросиликатных стекол, содержащих редкоземельные ионы  
*Е. В. Мальчукова, В. С. Левицкий, Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина* 1016
- Пределы лазерного охлаждения легких щелочных металлов в полихроматическом световом поле  
*Р. Я. Ильенков, О. Н. Прудников, А. В. Тайченачев, В. И. Юдин* 1025
- Кинетика и траектории интенсивности люминесценции одиночных центров окраски в кристаллах фторида натрия  
*Е. А. Протасова, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович* 1033
- Новые центры окраски коротковолнового диапазона во фторидах натрия и лития  
*Н. Т. Максимова, Д. Д. Мирошник, А. И. Евдокимова* 1039
- Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов щелочноземельных фторидов, имплантированных ионами серебра  
*В. Л. Паперный, А. А. Черных, А. С. Ищенко, С. В. Мурзин, А. С. Мясникова, Р. Ю. Шендрик, Е. Ф. Мартынович, В. П. Дресвянский* 1045
- Сравнение эффективности генерации второй гармоники в алюмо- и германосиликатных стеклах при объемном оптическом полинге  
*Л. И. Вострикова, И. А. Карташев* 1050

## Спиновая физика, спиновая химия и спиновые технологии

- Экспериментальное исследование эффекта близости в тонкопленочных гетероструктурах с варьируемой толщиной сверхпроводящего слоя свинца  
*А. А. Камашев, А. А. Валидов, Д. А. Арбузов, Н. Н. Гарифьянов, И. А. Гарифуллин* 1059
- Исследование температурно-индуцированных одноосных деформаций в планарных ферромагнитных микрочастицах методами ферромагнитного резонанса и зондовой микроскопии  
*Н. И. Нургазизов, Д. А. Бизяев, А. П. Чукланов, А. А. Бухараев, Л. В. Базан, В. Я. Шур, А. Р. Ахматханов* 1065
- Синтез, магнитные свойства и моделирование процесса перемагничивания искусственного антиферромагнетика на базе  $L1_0$ -PdFe  
*М. В. Пасынков, И. В. Янилкин, А. И. Гумаров, А. В. Петров, Л. Р. Тагиров, Р. В. Юсупов* 1072
- Разработка оборудования и методик магнитно-резонансной томографии для исследований биологических и сельскохозяйственных объектов  
*Я. В. Фаттахов, В. Л. Одиванов, А. А. Баязитов, А. Р. Фахрутдинов, В. А. Шагалов* 1077
- Ферромагнитный резонанс и спиновый эффект Холла в бислое  $Fe_3Al/Pt$   
*А. Х. Кадикова, Б. Ф. Габбасов, И. В. Янилкин, А. И. Гумаров, Д. Г. Зверев, А. Г. Киямов, Л. Р. Тагиров, Р. В. Юсупов* 1083

Релаксация многоквантовых когерентностей в спиновых парах $^1\text{H}$ гипса, связанных дипольным взаимодействием <i>Э. Б. Фельдман, Е. И. Кузнецова, А. В. Федорова, К. В. Паничева, С. Г. Васильев, А. И. Зенчук</i>	1089
Модификация поверхности кремния мощными световыми импульсами <i>Б. Ф. Фаррахов, Я. В. Фаттахов, А. Л. Степанов</i>	1099
Кристаллическая структура и спектры ЭПР $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{VO}_5$ <i>Р. М. Еремина, Е. М. Мошкина, И. В. Яцык, В. А. Шустов</i>	1104
Сверхпроводящие свойства гетероструктуры $\text{Co1/Cu/Co2/Cu/Pb}$ на пьезоэлектрической подложке PMN-PT <i>А. А. Камашев, А. А. Валидов, С. А. Большаков, Н. Н. Гарифьянов, И. А. Гарифуллин</i>	1111
Особенности температурной зависимости спектра спиновых волн в тонкой пленке Pd-Fe градиентного состава <i>И. В. Янилкин, А. И. Гумаров, Б. Ф. Габбасов, Р. В. Юсупов, Л. Р. Тагиров</i>	1116
Синтез и магнитные свойства $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ , измеренные методом электронного спинового резонанса <i>И. В. Яцык, Р. М. Еремина, Е. М. Мошкина, Р. Г. Батулин, А. В. Шестаков</i>	1122
Намагничивание системы высокоспиновых ионов в нулевом магнитном поле СВЧ-импульсами при конечных температурах <i>М. Р. Арифуллин, В. Л. Бердинский</i>	1130
Влияние заместителя в лиганде и противоиона на свойства гептаядерного разновалентного комплекса железа <i>Е. Е. Батуева, А. Р. Шарипова, Е. Н. Фролова, Л. И. Савостина, Л. В. Базан, М. А. Черосов, Р. Г. Батулин, О. А. Туранова, А. Н. Туранов</i>	1135
Вязкое трение в коаксиальном слое магнитной жидкости при равномерном поступательном движении стенок <i>А. С. Иванов, М. А. Косков, С. А. Сомов</i>	1141
Особенности поведения сверхпроводящего спинового клапана $\text{Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb}$ на пьезоэлектрической подложке <i>А. А. Камашев, А. А. Валидов, Н. Н. Гарифьянов, С. А. Большаков, Р. Ф. Мамин, И. А. Гарифуллин</i>	1149
Сравнительное исследование структуры и электромагнитных характеристик манганитов, допированных парами катионов (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg) <i>А. Г. Баделин, В. К. Карнасюк, С. Х. Эстемирова</i>	1156

---

# CONTENTS

Vol. 88, No. 7, 2024

## Luminescence and Laser Physics

- Nonlocal effects in the method of integral equations of the theory of liquids  
*Y. V. Agrafonov, I. S. Petrushin* 1006
- Nonlinear excitation of luminescence of wide-gap crystals by femtosecond laser emission  
*V. I. Baryshnikov, O. V. Goreva, T. A. Kolesnikova, O. L. Nikonovich, Yu. A. Murzina* 1011
- About the precursors defects influence on structural and optical properties of borosilicate glass containing rare-earth ions  
*E. V. Malchukova, V. S. Levitskiy, N. G. Tyurnina, Z. G. Tyurnina* 1016
- Limits of laser cooling of light alkaline metals in polychromatic light field  
*R. Ya. Ilenkov, O. N. Prudnikov, A. V. Taichenachev, V. I. Yudin* 1025
- Kinetics and quantum trajectories of luminescence intensity of single-color centers in sodium fluoride crystals  
*E. A. Protasova, A. L. Rakevich, E. F. Martynovich* 1033
- New color centers in short-wave range in sodium and lithium fluorides  
*N. T. Maksimova, D. D. Miroshnik, A. I. Evdokimova* 1039
- Spectral luminescent properties of alkaline earth fluoride crystals implanted with silver ions  
*V. L. Paperny, A. A. Chernykh, A. S. Ischenko, S. V. Murzin, A. S. Myasnikova, R. Yu. Shendrik, E. F. Martynovich, V. P. Dresvyanskiy* 1045
- Comparison of second harmonic generation efficiency in alumo- and germanosilicate glasses at volumetric optical poling  
*L. I. Vostrikova, I. A. Kartashev* 1050

## Spin physics, spin chemistry and spin technologies

- Experimental study of the proximity effect in thin-film heterostructures with varying thickness of the superconducting lead layer  
*A. A. Kamashev, A. A. Validov, A. D. Arbuzov, N. N. Garif'yanov, I. A. Garifullin* 1059
- The study of temperature-induced uniaxial deformations in planar ferromagnetic microparticles by ferromagnetic resonance and probe microscopy  
*N. I. Nurgazizov, D. A. Bizyaev, A. P. Chuklanov, A. A. Bukharaev, L. V. Bazan, V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov* 1065
- Synthesis, magnetic properties, and modelling of remagnetization of an artificial antiferromagnet based on  $L1_0$ -PdFe  
*M. V. Pasyнков, I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov, A. V. Petrov, L. R. Tagirov, R. V. Yusupov* 1072
- Development of MRI equipment and techniques for research of biological and agricultural objects  
*Ya. V. Fattakhov, V. L. Odivanov, A. A. Bayazitov, A. R. Fakhrutdinov, V. A. Shagalov* 1077
- Ferromagnetic resonance and the spin Hall effect in the  $Fe_3Al/Pt$  bilayer  
*A. Kh. Kadikova, B. F. Gabbasov, I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov, D. G. Zverev, A. G. Kiiamov, L. R. Tagirov, R. V. Yusupov* 1083
- Relaxation of multiple-quantum coherences in dipolar coupled  $^1H$  spin pairs in gypsum  
*E. B. Fel'dman, E. I. Kuznetsova, A. V. Fedorova, K. V. Panicheva, S. G. Vasil'ev, A. I. Zenchuk* 1089

Modification of the implanted silicon surface by a powerful light pulse <i>B. F. Farrakhov, Ya. V. Fattakhov, A. L. Stepanov</i>	1099
Crystal structure and EPR spectra of $Mn_{2.25}Co_{0.75}BO_5$ <i>R. M. Eremina, E. M. Moshkina, I. V. Yatsyk, V. A. Shustov</i>	1104
Superconducting properties of Co1/Cu/Co2/Cu/Pb heterostructure on piezoelectric substrate PMN-PT <i>A. A. Kamashev, A. A. Validov, S. A. Bol'shakov, N. N. Garif'yanov, I. A. Garifullin</i>	1111
Features of the temperature dependence of the spectra of spin waves in a thin Pd-Fe film of gradient composition <i>I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov, B. F. Gabbasov, R. V. Yusupov, L. R. Tagirov</i>	1116
Synthesis and magnetic properties of $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ measured by electron spin resonance technique <i>I. V. Yatsyk, R. M. Eremina, E. M. Moshkina, R. G. Batulin, A. V. Shestakov</i>	1122
Magnetization of a system of high-spin ions in zero magnetic field with microwave pulses at finite temperatures <i>M. R. Arifullin, V. L. Berdinskiy</i>	1130
Influence of substitute in the ligand and counterion on the properties of heptanuclear iron complex <i>E. E. Batueva, A. R. Sharipova, E. N. Frolova, L. I. Savostina, L. V. Bazan, M. A. Cherosov, R. G. Batulin, O. A. Turanova, A. N. Turanov</i>	1135
Viscous friction in a coaxial layer of magnetic fluid under uniform translational motion of walls <i>A. S. Ivanov, M. A. Koskov, S. A. Somov</i>	1141
Features of the behavior of the superconducting spin valve Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric substrate <i>A. A. Kamashev, A. A. Validov, N. N. Garif'yanov, S. A. Bolshakov, R. F. Mamin, I. A. Garifullin</i>	1149
Comparative study of the structure and electromagnetic characteristics of manganites doped with cation pairs (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg) <i>A. G. Badelin, V. K. Karpasyuk, S. Kh. Estemirova</i>	1156

---



---

# Люминесценция и лазерная физика

Редактор тематического выпуска  
докт. физ.-мат. наук **Е. Ф. Мартынович**

УДК 532.782

## НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТОДЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

© 2024 г. Ю. В. Аграфонов<sup>1</sup>, \*, И. С. Петрушин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

\* E-mail: [agrafonov@physdep.isu.ru](mailto:agrafonov@physdep.isu.ru)

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Рассмотрены интегральные уравнения Орнштейна—Цернике для термодинамически равновесных жидкостей с учетом неприводимых диаграмм. Для пространственно-однородной жидкости сформулирован алгоритм вычисления первой неприводимой диаграммы. Для жидкостей, граничащих с твердой поверхностью получено уравнение, в неявном виде учитывающем все неприводимые диаграммы.

*Ключевые слова:* метод функций распределения, неприводимая диаграмма, синглетное приближение, жидкость

DOI: 10.31857/S0367676524070012, EDN: PCZIQS

### ВВЕДЕНИЕ

Классические жидкости являются системой сильно взаимодействующих частиц, в которой нет малого параметра. Макроскопические свойства такой системы тесно связаны с локальной микроструктурой конкретной жидкости. Изучение локальной микроструктуры (ближний порядок) является приоритетной задачей физики жидкостей. Для решения этой задачи широко используются методы численного эксперимента и интегральных уравнений для частичных функций распределения. Метод интегральных уравнений базируется на соотношениях Орнштейна—Цернике (ОЦ), связывающих между собой прямую и парную корреляционную функцию [1–5]. Формула для прямой корреляционной функции содержит бесконечный функциональный ряд многомерных интегралов (неприводимых диаграмм) от парной корреляционной функции, что приводит к сложной математической проблеме. В настоящее время факторизация таких диаграмм проводится либо их заменой простыми аналитическими выражениями [1–5], либо разложением в медленно сходящиеся ряды по степеням плотности [6, 7]. Тем самым исключается возможность учитывать нелокальные эффекты, которые существенны для молекулярных систем высокой плотности. В том числе нет уверенности, что такой подход правильно учитывает структурные особенности переохлажденных жидкостей при их стекловании [8–10].

Таким образом, вычисление бесконечного ряда неприводимых диаграмм остается актуальной задачей.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Статистическая физика термодинамически равновесных жидкостей базируется на цепочке уравнений Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда—Ивона для частичных функций распределения [1–5], либо эквивалентной ей цепочке уравнений Орнштейна—Цернике для одночастичной  $F_1$  и двухчастичной  $F_{12}$  функций распределения:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int F_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu h_{12} = \\ &= C_{12}^{(2)} + n \int F_3 C_{13}^{(2)} h_{23} d(3). \end{aligned} \quad (1)$$

Заданными параметрами в (1) являются потенциальная энергия частицы во внешнем поле  $\Phi(r_i)$ , энергия межмолекулярного взаимодействия  $\Phi(|r_i - r_j|)$ , температура  $T$  и численная плотность  $n$ , где  $\sigma$  — характерный размер молекулы. Численная плотность изменяется в пределах  $0 \leq n = \frac{N}{V} \sigma^3 \leq \approx 1$ , что соответствует изменению концентрации от идеального газа до плотной жидкости. Для систем, межмолекулярное взаимодействие в которых задано парными потенциалами, наиболее важными являются одночастичная  $F_1 = F_1(r_1) = \exp(-\Phi_1 / kT + \omega_1)$  и двухчастичная  $F_2 = F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\Phi_{12} / kT + \omega_{12})$  функции распределения. Знание этих функций дает возможность вычислить структурные и термодинамические характеристики вещества. В свою очередь, в (1) входят парная  $h_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = F_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - 1$  и прямые  $C_{ij}^{(k)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  корреляционные функции. Интегрирование ведется по координатам  $i$ -й частицы  $d(i) = d\vec{r}_i$ ; где  $n$  — плотность;

$G_i = \exp(-\Phi_i/kT + \omega_i)$  — одночастичная функция распределения, описывающая положение частицы в лабораторной системе координат;  $\Phi_i$  — потенциальная энергия частицы во внешнем поле;  $\omega_i$  — одночастичный термический потенциал;  $\mu$  — химический потенциал, определяемый из условия перехода к пространственно-однородной системе;  $h_{ij} = [\exp(-\Phi_{ij}/kT + \omega_{ij}) - 1]$  — парная корреляционная функция, связанная с двухчастичной функцией распределения соотношением  $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$ ;  $\omega_{ij}$  — двухчастичный термический потенциал, учитывающий опосредованное взаимодействие двух частиц через их окружение;  $C_{ij}^{(k)}$  — прямые корреляционные функции:

$$C_{ij}^{(1)} = h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij} (\omega_{ij} + B_{ij}^{(1)}), \quad (2)$$

$$C_{ij}^{(2)} = h_{ij} - \omega_{ij} + B_{ij}^{(2)}. \quad (3)$$

Здесь  $B_{ij}^{(1)}(r_{ij})$ ,  $B_{ij}^{(2)}(r_{ij})$  — бридж-функционалы (бесконечные функциональные ряды неприводимых диаграмм):

$$B_{ij}^{(1)}(r_{ij}) = \frac{1}{3} B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{[diagram 1]} - \frac{1}{12} \text{[diagram 2]}, \quad (4)$$

$$B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \text{[diagram 3]} + \text{[diagram 4]} + \text{[diagram 5]} + \text{[diagram 6]} + \frac{1}{2} \text{[diagram 7]} + \dots \quad (5)$$

Каждая диаграмма является многомерным интегралом. Линии соответствуют парным корреляционным функциям  $h_{ij}(r_{ij})$ . Черные точки означают умножение на  $nG_i$  с интегрированием по соответствующей координате  $d\vec{r}_i$ . Светлые точки соответствуют аргументам  $r_{ij}$ . Таким образом, значения бридж-функционалов зависят не только от аргумента  $r_{ij}$ , но и от распределения плотности в окрестности точек  $\vec{r}_i, \vec{r}_j$ . При решении конкретных задач нелокальные бридж-функционалы заменяют локальной функцией  $B_{ij}^{(1)}(r_{12}) = B_{ij}^{(1)}(h(r_{12}))$ ,  $B_{ij}^{(2)}(r_{12}) = B_{ij}^{(2)}(h(r_{12}))$ . Логическое обоснование такой замены отсутствует, тем не менее такой подход до сих пор активно используется и приводит к приближенным интегральным уравнениям для парной корреляционной функции  $h(r_{12})$ .

### ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ. ЛОКАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Важное значение имеют пространственно-однородные изотропные среды (объемные жидкости в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей). В этом случае  $F_1 = 1$ , и уравнение для одночастичной функции распределения сводится к определению избыточного химического потенциала  $\mu$ . Уравнение (3) определяет парную

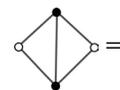
корреляционную функцию  $h_{12}(r_{12})$ , зависящую от расстояния между центрами двух частиц  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . При вычислении бридж-функций в этих рядах оставляют слагаемые, которые сводятся к интегралам типа свертки.

В результате получается связь между прямой и парной корреляционной функцией (замыкание). Это сводит соотношение ОЦ к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкус—Йефика, Роджерса—Янга, Мартынова—Саркисова [1—5]. Аналитическое решение нелинейных уравнений получено только для системы твердых сфер в аппроксимации Перкус—Йефика [13]. Как правило, для решения нелинейных уравнений приходится прибегать к численным методам. Основной вывод по результатам численных расчетов сводится к тому, что любое из перечисленных замыканий дает лучшие результаты по сравнению с другими, в зависимости от вида потенциала межмолекулярного взаимодействия, температуры и плотности [1—5]. Таким образом, на данный момент нет однозначных физических критериев, позволяющих отдать предпочтение какому-либо приближению (замыканию). Оценка погрешности решения приближенных нелинейных уравнений проводится сравнением с данными численного эксперимента, являющимися эталоном точности.

Попытки получить все более точные интегральные уравнения [1—5] в рамках замены бридж-функционалами бридж-функциями, так и не привели к какому-либо значимым результатам.

### ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Рассмотрим первую неприводимую диаграмму в (5):



$$= I_{12}(r_{12}) = \iint d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13}) h(r_{23}) h(r_{14}) h(r_{24}) h(r_{34}). \quad (6)$$

Выражая парную корреляционную функцию  $h(r_{34})$  через ее фурье-компоненту  $h_\chi$  с помощью обратного фурье-преобразования получим

$$I_{12}(r_{12}) = \iint d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13}) h(r_{23}) h(r_{14}) h(r_{24}) 4\pi \times \int_0^\infty \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_\chi \frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}}. \quad (7)$$

При вычислении внутреннего интеграла применим теорему сложения для цилиндрических функций. Ось  $z$  декартовой системы координат направим вдоль вектора  $\vec{r}_{12}$ , проходящего через центры частиц 1 и 2:

$$\frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_\ell(\chi r_{13}) j_\ell(\chi r_{14}) P_\ell(\cos \gamma), \quad (8)$$

$$P_\ell(\cos\gamma) = P_\ell(\cos\theta_{13})P_\ell(\cos\theta_{14}) + \\ + 2\sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(\cos\theta_{13})P_\ell^m(\cos\theta_{14}) \times \quad (9) \\ \times \cos m(\varphi_{13} - \varphi_{14}),$$

где  $\theta_{13}$ ,  $\theta_{14}$  и  $\varphi_{13}$ ,  $\varphi_{14}$  — полярные и азимутальные углы, задающие ориентацию векторов  $\vec{r}_{13}$  и  $\vec{r}_{14}$  соответственно;  $P_\ell(\cos\gamma)$  — полиномы Лежандра,  $P_\ell^m(\cos\theta_{ij})$  — присоединенные полиномы Лежандра.

При интегрировании по угловым переменным  $\varphi_{13}$ ,  $\varphi_{14}$ , слагаемые, содержащие присоединенные полиномы Лагранжа, обращаются в нуль, что приводит к следующему выражению:

$$I_{12}(r_{12}) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_\chi \sum_{\ell=0}^\infty (2\ell+1) [I_\ell(r_{12}, \chi)]^2, \quad (10)$$

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) h(r_{23}) j_\ell(\chi r_{13}) P_\ell(\cos\theta_{13}). \quad (11)$$

При вычислении внутреннего интеграла парную корреляционную функцию  $h(r_{23})$  выразим через ее фурье-образ, тем самым:

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = 4\pi \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) \times \\ \times \frac{\sin kr_{23}}{kr_{23}} j_\ell(\chi r_{13}) P_\ell(\cos\theta_{13}). \quad (12)$$

Применяя теорему сложения для цилиндрических функций, аналогично (8) и выполняя интегрирование по угловым переменным, получим

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty k^2 dk h_k j_\ell(kr_{12}) \times \\ \times \int_0^\infty r_{13}^2 h(r_{13}) j_\ell(\chi r_{13}) j_\ell(kr_{13}). \quad (13)$$

Меняя местами порядок интегрирования и вынося фурье-образ  $h_\chi$  с помощью прямого преобразования через парную корреляционную функцию, придадим (13) следующий вид:

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = 2\pi \int_0^\infty r_{13}^2 d\vec{r}_{13} h(r_{13}) j_\ell(\chi r_{13}) K_\ell(r_{12}, r_{13}), \quad (14)$$

$$K_\ell(r_{12}, r_{13}) = \frac{1}{r_{12}r_{13}} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r dr h(r) P_\ell\left(\frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r^2}{2r_{12}r_{13}}\right). \quad (15)$$

Таким образом, получаем окончательное выражение для первой неприводимой диаграммы:

$$I_{12}(r_{12}) = 2\pi^2 \sum_{\ell=0}^\infty (2\ell+1) \int_0^\infty r^2 dr h(r) K_\ell(r_{12}, r) \times \\ \times \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_\ell(r_{12}, R) K_\ell(r, R). \quad (16)$$

Заметим, что первый член ряда ( $\ell = 0$ ) является уточнением аппроксимации Мартынова—Саркисова. Действительно, в этом случае полином Лежандра равен единице и первая неприводимая диаграмма принимает вид

$$I_{12}(r_{12}) = \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) K_0(r_{12}, r_{13}) \times \\ \times \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_0(r_{12}, R) K_0(r_{13}, R). \quad (17)$$

Делая предположение, что основной вклад в неприводимую диаграмму (6) вносит значение  $h(r_{34}) = -1$  и соответственно в (17) полагая  $K_0(r_{13}, R) = -1$ , получаем аппроксимацию Мартынова—Саркисова [1]:

$$I_{12}(r_{12}) = -\frac{1}{2} \omega_{12}^2. \quad (18)$$

Таким образом, (17) является обобщением аппроксимации Мартынова—Саркисова. Естественно, для полного вычисления неприводимой диаграммы  $I_{12}(r_{12})$  в (16) необходимо учитывать все члены ряда по полиномам Лежандра.

### ПРОСТРАНСТВЕННО- НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. СИНГЛЕТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В случае пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой поверхности) для вычисления микроструктуры вещества и его термодинамических параметров необходимо знать обе функции распределения — одночастичную  $F_1$  и двухчастичную  $F_{12}$ . Функция  $F_1$  зависит только от одной переменной  $z_1$  — удаления частицы от поверхности. Однако функция  $F_{12}$  теперь зависит от трех переменных: расстояния между центрами частиц  $r_{12}$  и удаления каждой из них от поверхности —  $z_1$  и  $z_2$ . В синглетном приближении [11] полагают, что  $F_{12}$  зависит только от переменной  $r_{12}$  и система уравнений (2) и (3) распадается на два независимых уравнения. Второе уравнение системы решается численно для пространственно-однородной системы (граничное условие для  $F_{12}$ ) и определяет парную корреляционную функцию  $h_{12}(r_{12})$ . Первое уравнение системы в зависимости от замыканий между прямой и парной корреляционной функции, приводит к нелинейным интегральным уравнениям для одночастичной функции распределения  $F_1(z_1)$ . Обзор численных решений различных синглетных уравнений приведен в работе [11]. Отметим, что аналитическое решение уравнения для одночастичной функции распределения возможно лишь для частных случаев, например для одномерной и двумерной задачи [12].

### МОДИФИЦИРОВАННОЕ СИНГЛЕТНОЕ УРАВНЕНИЕ. СУММИРОВАНИЕ НЕПРИВОДИМЫХ ДИАГРАММ

В трехмерном случае для молекулярной системы, граничащей с твердой поверхностью, аналитическое

решение получить не удается. В подобной ситуации возникло предположение, что можно учитывать бесконечный ряд неприводимых диаграмм в уравнении ОЦ так, чтобы они взаимно компенсировали друг друга и в результате получалось линейное уравнение. Такая идея была реализована в наших работах [14—16], в соответствии с которой мы полагаем:

$$G_1(z_2)C_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) = C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) + S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}), \quad (19)$$

где  $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12})$  учитывает вклад всех неприводимых диаграмм. Однако в работах [14—16] не было учтено, что в химическом потенциале  $\mu$ , входящем в уравнения ОЦ, также необходимо выделять неприводимые диаграммы. С учетом этого обстоятельства подстановка (19) в уравнения ОЦ с последующим интегрированием в цилиндрической системе приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} & \left( e^{\omega_1(z_1)} - 1 \right) - 2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left( e^{\omega_1(z_2)} - 1 \right) \times \\ & \times \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & = -2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}), \\ & 2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left( e^{\omega_1(z_2)} - 1 \right) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2) - \\ & - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - \left( e^{\omega_1(z_1)} - 1 \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Уравнение (20) является интегральным уравнением Фредгольма второго рода. Его ядро и правая часть зависят только от прямой корреляционной функции пространственно-однородной жидкости. Алгоритм решения уравнения (20) приведен нами в [14—16]. Рассмотрим уравнение (21), которое также должно решаться в синглетном приближении, то есть  $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow S_{12}^{(1)}(r_{12})$ . В результате получается уравнение

$$\begin{aligned} & 2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left( e^{\omega_1(z_2)} - 1 \right) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) - \\ & - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) = \end{aligned} \quad (22)$$

$$= \omega_1(z_1) - \left( e^{\omega_1(z_1)} - 1 \right).$$

Неизвестной функцией является сумма всех неприводимых диаграмм —  $S_{12}^{(1)}(r_{12})$ . Дифференцированием по переменной  $z_1$ , уравнение (22) сводится к уравнению Вольтерра первого рода:

$$\begin{aligned} & 2\pi n \int_{-z_1}^\infty x dx \left( e^{\omega_1(z_1+x)} - 1 \right) S_{12}^{(1)}(|x|) + \\ & + 2\pi n \int_{z_1}^\infty x dx S_{12}^{(1)}(x) = \omega_1^{(1)}(z_1) \left( 1 - e^{\omega_1(z_1)} \right), \end{aligned} \quad (23)$$

которое может быть решено стандартными методами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ интегральных уравнений физики жидкостей для одночастичной и двухчастичной функции распределения, которые описывают микроструктуру молекулярной системы. Отмечено, что все известные на настоящий момент уравнения получены в рамках локального приближения. Однако для молекулярных систем высокой плотности необходимо учитывать нелокальные эффекты, вклад которых в структурные характеристики жидкостей описывается бесконечным рядом неприводимых диаграмм в уравнении Орнштейна—Цернике. Нами построен алгоритм вычисления первой неприводимой диаграммы в уравнении для парной функции распределения макроскопической молекулярной системы. Показано, что широко известная аппроксимация Мартынова—Саркисова является частным случаем предложенного нами алгоритма.

Получено уравнение, обобщающее известное в литературе синглетное уравнение для одночастичной функции распределения граничных слоев жидкостей. Показано, что в структура уравнения такова, что позволяет записать сумму всех неприводимых диаграмм в виде интегрального уравнения Вольтерра первого рода.

Авторы признательны Ю. Д. Фомину и В. Н. Рыжову за беседы, способствовавшие написанию данной публикации.

Исследование проведено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-00523а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 647; *Sarkisov G.N.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 6. P. 597.
2. *Martynov G.A.* Fundamental theory of liquids: method of distribution functions. Bristol: A. Hilger, 1992. P. 470.
3. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
4. *Vompe A.G., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. No. 14. P. 6095.
5. *Rogers F.J., Young D.A.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. No. 2. P. 999.
6. *Kwak S.K., Kofke D.A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. No. 10. Art. No. 104508.
7. *Gerasimenko V.I., Gapyak I.V.* // Adv. Math. Phys. 2018. V. 2018. Art. No. 6252919.
8. *Parisi G., Urbani P., Zamponi F.* Theory of Simple Glasses. Exact Solutions in Infinite Dimensions. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 349 p.
9. *Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N., Brazkin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. No. 7. P. 1381.

10. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 3. С. 291; *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S. // Condens. Matter Interphases. 2020. V. 22. No. 3. P. 291.*
11. Tikhonov D.A., Kiselyov O.E., Martynov G.A., Sarkisov G.N. // J. Mol. Liquids. 1999. V. 82. No. 1-2. P. 3.
12. He Y., Rice S.A., Xu X. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. No. 23. Art. No. 234508.
13. Wertheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. No. 8. P. 321.
14. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 951; *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 783.*
15. *Agrafonov Yu., Petrushin I. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1847. Art. No. 012035.*
16. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С., Халаимов Д.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 985; *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S., Khalaimov D.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 820.*

## Nonlocal effects in the method of integral equations of the theory of liquids

Yu. V. Agrafonov<sup>1, \*</sup>, I. S. Petrushin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia*

*\*e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru*

The Ornstein-Zernike integral equations for thermodynamically equilibrium liquids are considered, considering irreducible diagrams. An algorithm for calculating the first irreducible diagram is formulated for a spatially homogeneous fluid. For liquids bordering a solid surface, an equation is obtained that implicitly considers all irreducible diagrams.

*Keywords:* method of distribution functions, irreducible diagram, singlet approximation, liquid

УДК 535.530.182

## НЕЛИНЕЙНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2024 г. В. И. Барышников<sup>1,\*</sup>, О. В. Горева<sup>1</sup>, Т. А. Колесникова<sup>1</sup>, О. Л. Никонович<sup>1</sup>,  
Ю. А. Мурзина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский государственный университет путей сообщения», Иркутск, Россия

\* E-mail: vibh@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследованы особенности нелинейного возбуждения фотолюминесценции широкозонных кристаллов фемтосекундным лазерным излучением. Установлено, что в ходе многофотонной ионизации собственного вещества кристаллов возбуждение собственной  $2pO^{2-}$  валентной фотолюминесценции имеет длинноволновый порог. Выход фотолюминесценции примесей, возбуждаемой захватом наведенных зонных электронов и дырок в ходе нелинейной ионизации вещества, достигает насыщения с увеличением интенсивности фемтосекундных лазерных импульсов.

*Ключевые слова:* фемтосекундный Ti:  $Al_2O_3$ -лазер, многофотонная ионизация кристаллов, фотолюминесценция церия, валентная  $2pO^{2-}$ -люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524070029, EDN: PCYPWF

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное фемтосекундное лазерное облучение широкозонных особо чистых и номинальной чистоты кристаллов:  $H_2O$ ;  $Al_2O_3$ ;  $SiO_2$ ;  $YAlO_3$ ;  $Y_3Al_5O_{12}$ ; Ti:  $BeAl_2O_4$ ;  $MgSiO_3$  и др. сопровождается  $2pO^{2-}$  валентной фотолюминесценцией (ФЛ) собственного вещества [1, 2] и ФЛ примесных ионов металлов редкоземельной и переходной группы [3, 4]. Основной электронно-дырочных механизмов возбуждения указанной ФЛ является нелинейная ионизация собственного вещества при взаимодействии плотного фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами [5–7]. Данный подход нелинейного фемтосекундного лазерного возбуждения ФЛ в широкозонных радиационно стойких кристаллах по уровню ионизации собственного вещества близок к воздействию сильноточных наносекундных электронных пучков [8]. Поэтому исследования особенностей нелинейного фемтосекундного лазерного возбуждения ФЛ указанной группы кристаллов, легированных ионами металлов редкоземельной и переходной группы, актуальны, как для разработки лазерных сред [9, 10] и элементов светодиодных излучателей [11, 12], так и кристаллических импульсных преобразователей рентгеновского изображения и сцинтилляторов [13].

Фемтосекундное лазерное возбуждение кристаллов позволяет выявить кинетику формирования возбужденных состояний собственных и примесных ионов и их короткоживущие зарядовые состояния [8]. Вместе с тем, для изучения фундаментальных особенностей нелинейного взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с кристаллами необходимы исследования пороговых условий многофотонной ионизации собственного вещества, при которых возможно возбуждение собственной  $2pO^{2-}$  ФЛ. Кроме того, представляет значительный интерес возможность достижения ~ 100 % возбужденного состояния примесного состава в зависимости от частоты следования фемтосекундных импульсов и времени жизни ФЛ примесей.

### ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали полированные монокристаллы ( $10 \times 5 \times 5$  мм): особо чистые  $Al_2O_3$  (примесей  $< 10^{-7}$  вес. %); номинальной чистоты ( $\sim 10^{-5}$  вес. %) —  $Y_3Al_5O_{12}$ ;  $YAlO_3$ . Для сравнения были измерены спектры ФЛ таких же по размерам монокристаллов Ce:  $YAlO_3$  ( $Ce^{3+}$  0.1 вес. %) и Ce:  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $Ce^{3+}$  0.1 вес. %).

Собственную  $2pO^{2-}$  ФЛ и ФЛ примесей исследовали в режиме нелинейного возбуждения второй гармоникой фемтосекундного (50 фс) перестраиваемого (360–440 нм) Ti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лазера TIF-50. Спектральные и временные параметры фемтосекундных лазерных импульсов контролировали соответственно с помощью спектрометра ASP-100M и автокоррелятора на основе прецизионного интерферометра Майкельсона. Работой спектрометра и интерферометра управляли посредством специального программного обеспечения.

Прецизионная система юстировки широкополосного сферического зеркала и продольного перемещения исследуемого кристалла обеспечивала плавную регулировку интенсивности в кристалле лазерного фемтосекундного пучка, вплоть до области гауссовой перетяжки. Импульсная интенсивность лазерного излучения находилась в диапазоне значений 0.02–2.5 ГВт·см<sup>-2</sup>.

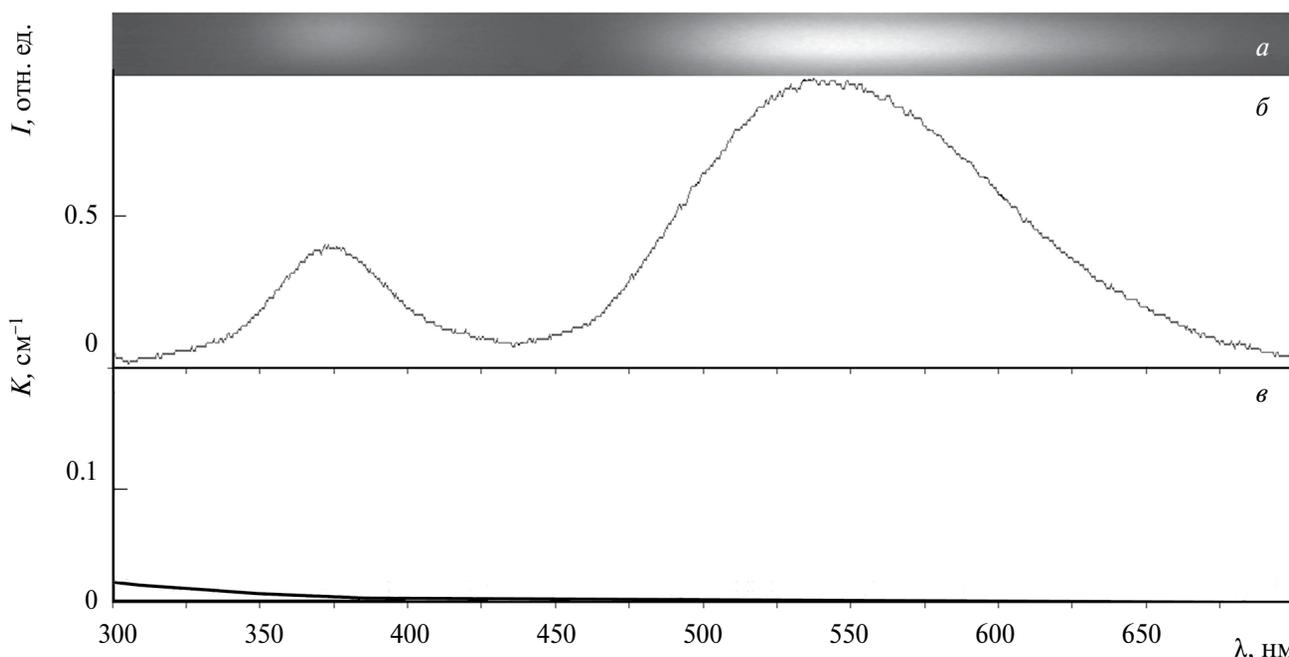
Фемтосекундные лазерные импульсы посредством юстировочной системы, направляли на торцевую поверхность кристалла под углом полного внутреннего отражения. С противоположной поверхности кристалла излучение фемтосекундного лазера прошедшее кристалл направляли через кварцевую призму на два *p-i-n* фотодиода (S1722-O1, Hamamatsu) с двухканальным осциллографом Tektronix TDS3032B. Синхронное измерение одноимпульсных спектров ФЛ выполняли под углом 90° к оси лазерного луча в кристалле. Одноимпульсные спектры регистрировали системой, состоящей из спектрографа МДР-4, стробируемого с наносекундным разрешением микроканальный электронно-оптический преобразователя (ЭОП), импульсной

ПЗС-матрица с объективом и модуля микропроцессорного управления, контроля и передачи данных. ЭОП запускается через быстродействующий цифровой блок задержки с наносекундной точностью по фронту лазерного импульса. Выбор оптимальной чувствительности импульсной ЭОП-ПЗС-системы обеспечивался специальным программным обеспечением. Спектры стационарного оптического поглощения были измерены спектрометром PerkinElmer при 300 К.

Наносекундная фотопроводимость кристаллов при многофотонном возбуждении собственной  $2pO^{2-}$  ФЛ и ФЛ примесей измерена по методике, подробно изложенной в работе [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллах номинальной чистоты Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce<sup>3+</sup> ~ 10<sup>-5</sup> вес. %), возбуждаемых излучением  $2\omega$ : Ti: Sr лазера (50 фс, 390 нм, 100 МВт·см<sup>-2</sup>) вне полосы поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> при экспозиции спектрографа 150 нс и синхронным наблюдением в каналах *p-i-n* фотодиодов установлено, что ФЛ УФ полосы (325–425 нм,  $\lambda_m = 370$  нм) затухает при 300 К с  $\tau < 1$  нс, а в спектральном диапазоне излучения (480–675 нм,  $\lambda_m = 530$  нм) наблюдается спектр ФЛ с  $\tau = 125$  нс (рис. 1). Согласно предварительным данным, полосу ФЛ при 530 нм с  $\tau = 125$  нс можно отнести к излучению ионов Ce<sup>3+</sup>. Для проверки, в этих же условиях эксперимента, использован кристалл Ce: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> легированный церием (Ce<sup>3+</sup> 0.1 вес. %). В данном эксперименте наблюдается интенсивная полоса ФЛ



**Рис. 1.** Спектрограмма (а) и одноимпульсный спектр ФЛ Ce<sup>3+</sup> и валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ в номинальной чистоты кристаллах Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при 300 К (б). Возбуждение  $2\omega$ : Ti: Sr лазера:  $\lambda = 390$  нм; 50 фс; 0.1 ГВт·см<sup>-2</sup>. Регистрация: задержка 5 нс, экспозиция 100 нс. Стационарный спектр оптического поглощения (в).

$Ce^{3+}$  с  $\lambda_m = 530$  нм и  $\tau = 125$  нс. Полученный результат позволяет отнести данную полосу ФЛ к излучению ионов  $Ce^{3+}$  ( $5d-4f$  электронные переходы).

Ранее нами установлено, что при внутрицентровом возбуждении ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  время затухания ФЛ составляет 60 нс, а при последовательном захвате ионами  $Ce^{3+}$  наведенных при ионизации собственного вещества зонных дырок ( $h$ ) и электронов ( $e$ ) возникает ФЛ с  $\tau = 125-140$  нс [14]. Таким образом, в номинально чистых кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  возбуждение наблюдаемой ФЛ с полосой при 530 нм и  $\tau = 125$  нс происходит путем захвата наведенных зонных дырок и электронов в результате трехфотонной ионизации собственного вещества согласно неравенству  $3h\nu = 9.5$  эВ  $>$   $E_g = 6.5$  эВ, где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Как отмечено выше, в кристаллах номинальной чистоты  $Y_3Al_5O_{12}$  синхронно с полосой ФЛ при 530 нм зарегистрирована малоинерционная ФЛ в полосе при 370

нм (рис. 1) с  $\tau < 1$  нс (рис. 2). Данный вид люминесценции нельзя отнести к излучению примесных дефектов в кристалле  $Y_3Al_5O_{12}$ , поскольку выход этой ФЛ и время затухания не зависят от температуры в диапазоне 78–900 К. Идентичные особенности малоинерционной  $2pO^{2-}$  ФЛ в полосе 390 нм с  $\tau < 1$  нс наблюдаются в ходе трехфотонного возбуждения излучением  $4\omega$ : Ti: Sr лазера (100 фс; 210 нм;  $1.0$  ГВт·см $^{-2}$ ) при 78–900 К особо чистых кристаллов  $Al_2O_3$  [1]. Сравнение полученных результатов указывает на принадлежность независимой от температуры малоинерционной ( $\tau < 1$ ) ФЛ в полосе при 370 нм к валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ при возбуждении кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  в режиме трех фотонной ионизации собственного вещества.

Распределение плотности состояний валентной зоны для оксидных соединений с решеткой класса NaCl имеет типичную структуру, состоящую из двух слегка перекрывающихся полос (подзон) [15, 16]. Энергетическое распределение плотности состояний

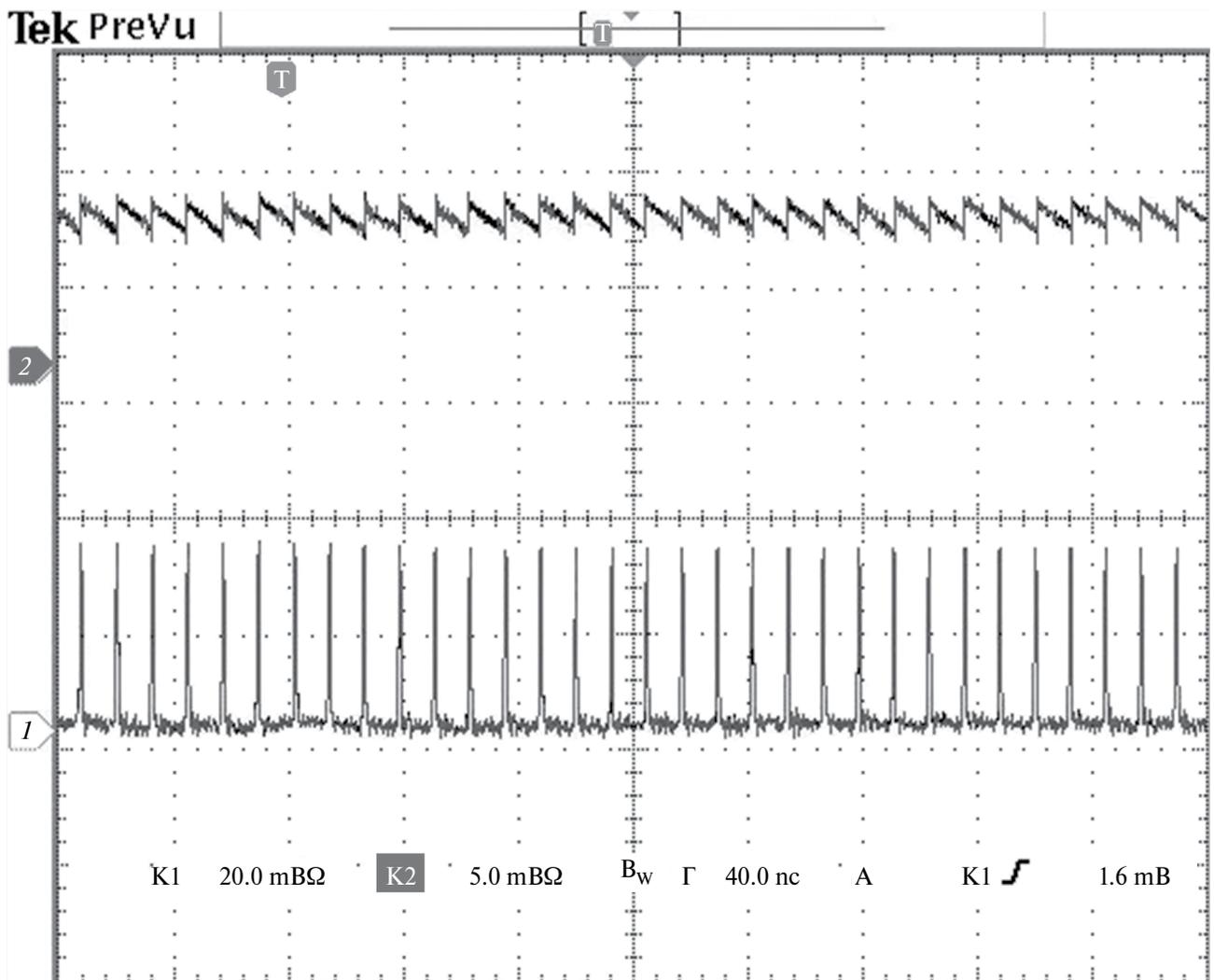
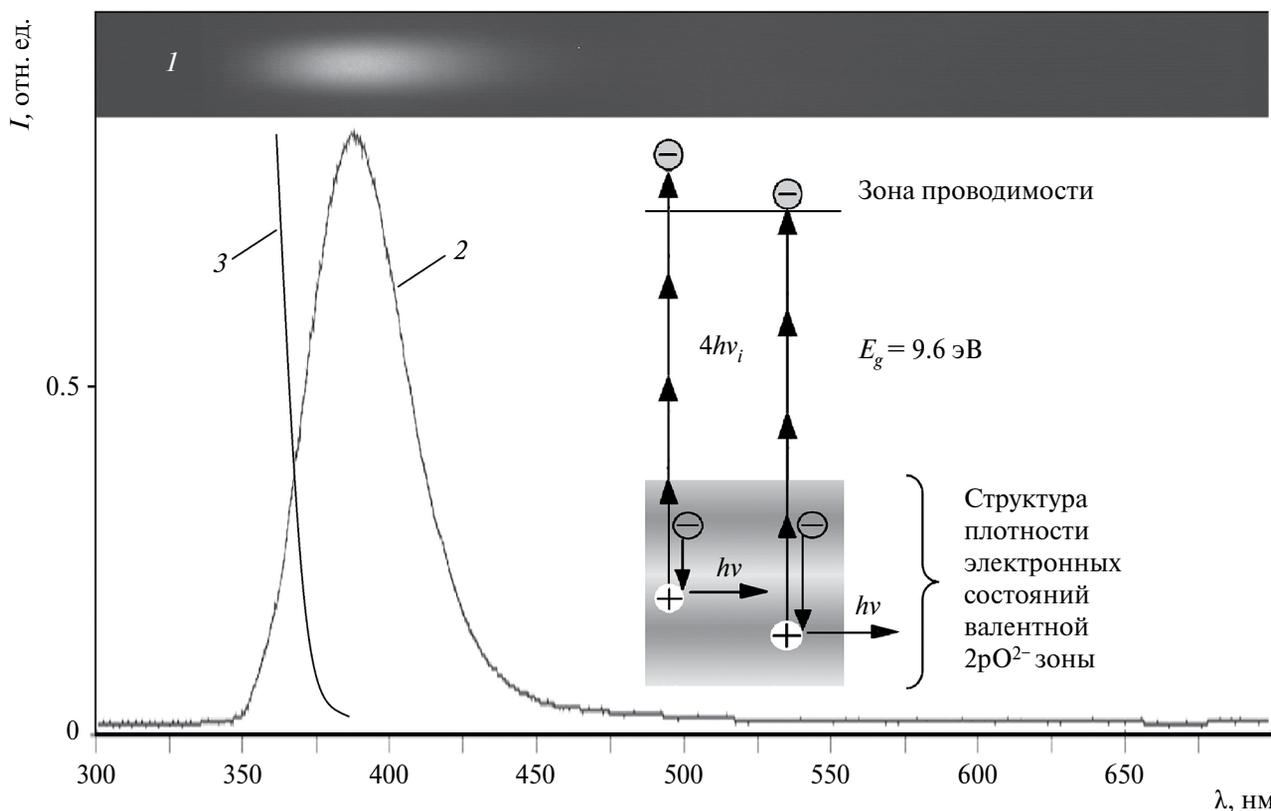


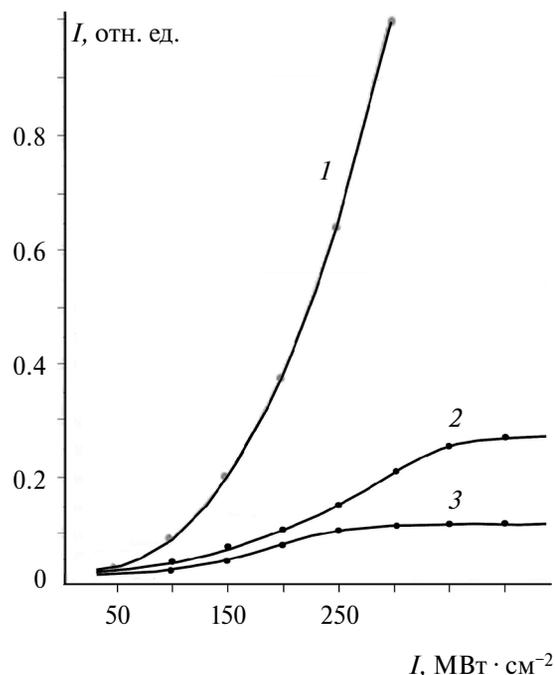
Рис. 2. Осциллограмма импульсов ФЛ номинальной чистоты кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  при 300 К: валентной  $2pO^{2-}$  в полосе при 380 нм (1) и  $Ce^{3+}$  при 530 нм (2), возбуждаемой излучением  $2\omega$ : Ti: Sr лазера (400 нм; 50 фс; 80 МГц;  $0.1$  ГВт·см $^{-2}$ ).



**Рис. 3.** Спектрограмма (1) и спектр (2) валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ особо чистого кристалла  $Al_2O_3$  при четырехфотонном возбуждении излучением  $2\omega$ : Ti:  $Al_2O_3$  лазера (50 фс; 360 нм;  $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Регистрация: задержка 5 нс, экспозиция 10 нс. Спектр четырехфотонного возбуждения  $2pO^{2-}$  ФЛ (3). Слева структура валентной  $2pO^{2-}$  зоны и механизм нелинейного возбуждения  $2pO^{2-}$  валентной ФЛ.

$2pO^{2-}$  валентной зоны кристалла  $Al_2O_3$  согласуются со спектральными параметрами малоинерционной ФЛ, возбуждаемой фемтосекундными импульсами  $2\omega$ : Ti: Sr лазера (50 фс; 360 нм;  $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) в режиме четырехфотонной ионизации собственного вещества (рис. 3). Приведенный на рис. 3 нелинейный механизм возбуждения валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ в особо чистом кристалле  $Al_2O_3$  показывает, что должна быть длинноволновая граница нелинейного возбуждения  $2pO^{2-}$  валентной ФЛ. В эксперименте при сохранении исходной интенсивности  $1.5 \text{ ГВт}\cdot\text{см}^{-2}$  зарегистрирован длинноволновый порог четырех фотонного возбуждения УФ валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ равный 13.0 эВ (рис. 3). При измерении четырех фотонного спектра возбуждения в спектральном интервале 11.0–13.8 эВ регистрировали импульсный ток фотопроводимости. В кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $YAlO_3$  длинноволновый порог трехфотонного возбуждения УФ валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ соответственно равен 9.5 эВ и 10.0 эВ.

Выход ФЛ валентной  $2pO^{2-}$  в кристаллах номинальной чистоты  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $YAlO_3$  с увеличением интенсивности лазерного возбуждения растет с кубической закономерностью. При этом выход ФЛ примесных ионов  $Se^{3+}$  от кристалла к кристаллу имеет разный уровень насыщения (рис. 4). Это означает, что при



**Рис. 4.** Зависимость выхода валентной  $2pO^{2-}$  ФЛ в  $Y_3Al_5O_{12}$  (1) и ФЛ  $Se^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  (2), Se:  $YAlO_3$  (3) при 300 К от интенсивности возбуждения излучением  $2\omega$ : Ti: Sr лазера:  $\lambda = 360 \text{ нм}$ , 50 фс. Кристаллы номинальной чистоты.

частоте следования фемтосекундных лазерных возбуждающих импульсов (80 МГц), когда интервал между импульсами  $\sim 12$  нс  $\ll \tau = 125$  нс ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , основная доля ионов  $\text{Ce}^{3+}$  находится в возбужденном состоянии, и рост ФЛ прекращается (рис. 3, 4).

Таким образом, в номинальной чистоты широкозонных кислородсодержащих кристаллах под действием интенсивного излучения  $2\omega$ : Ti: Sr перестраиваемого лазера (50 фс, 360—440 нм, 50—500 МВт·см<sup>-2</sup>) возбуждение ФЛ примесного состава происходит путем последовательного захвата зонных электронов и дырок наведенных в процессе нелинейной ионизации собственного вещества согласно неравенству  $nh\nu > E_g$ , где  $h\nu$  — энергия фотонов в лазерном импульсе;  $n = 3, 4$ . При частоте следования (80 МГц) возбуждающих фемтосекундных лазерных импульсов, когда интервал между импульсами  $T \ll \tau_a$ , где  $\tau_a$  — время жизни примеси в возбужденном состоянии, с увеличением интенсивности облучения выход ФЛ примесного состава достигает насыщения. Тогда, как выход  $2p\text{O}^{2-}$  валентной ФЛ в указанных кристаллах с увеличением интенсивности фемтосекундного лазерного возбуждения растет с закономерностью  $nh\nu > E_g + E_b$ , где  $n = 3, 4$ ;  $E_b$  — энергия длинноволнового порога возбуждения УФ валентной  $2p\text{O}^{2-}$  ФЛ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барышников В.И., Колесникова Т.А. // Опт. и спектроск. 2003. Т. 95. № 4. С. 637; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A. // Opt. Spectrosc. 2003. V. 95. No. 4. P. 594.
2. Барышников В.И., Колесникова Т.А., Дорохов С.В. // Неорг. матер. 1998. Т. 34. № 8. С. 990; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A., Dorokhov S.V. // Inorg. Mater. 1998. V. 34. No. 8. P. 827.
3. Чекалин С.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 657; Chekalin S.V. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 6. P. 634.
4. Барышников В.И., Суханова Ю.А., Колесникова Т.А., Никонович О.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 944; Baryshnikov V.I., Sukhanova Yu.A., Kolesnikova T.A., Nikonovich O.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 787.
5. Бондарев М.А., Иванов А.В., Перлин Е.Ю. // Опт. и спектроск. 2012. Т. 112. № 1. С. 109; Bondarev M.A., Ivanov A.V., Perlin E. Yu. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. No. 1. P. 106.
6. Барышников В.И., Колесникова Т.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 10. С. 1776; Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 10. P. 1847.
7. Халыпин В.А., Бугай А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 1. С. 29; Khalyapin V.A., Bugay A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 13.
8. Барышников В.И., Горева О.В., Григорьева Ю.А., Никонович О.Л. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3. С. 336; Baryshnikov V.I., Goreva O.V., Grigor'eva Yu.A., Nikonovich O.L. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 3. P. 257.
9. Семашко В.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1450; Semashko V.V. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 8. P. 1507.
10. Ахтямов О.Р., Низамутдинов А.С., Семашко В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 39.
11. Ржанов А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 588; Rzhanov A.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 510.
12. Chen Q., Li Z., Chen K. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. No. 15. P. 16695.
13. Барышников В.И., Колесникова Т.А. Способ наносекундной микродозовой рентгеновской диагностики. Патент РФ № 2619852, кл. G01N23/04. 2017.
14. Барышников В.И., Болондзь А.В. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 2/2. С. 53.
15. Pantelides S.T. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. No. 12. P. 5082.
16. Барышников В.И., Щепина Л.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1888; Baryshnikov V.I., Shchepina L.I., Kolesnikova T.A., Martynovich E.F. // Sov. Phys. Solid State. 1990. V. 32. No. 6. P. 1103.

## Nonlinear excitation of luminescence of wide-gap crystals by femtosecond laser emission

V. I. Baryshnikov<sup>1, \*</sup>, O. V. Goreva<sup>1</sup>, T. A. Kolesnikova<sup>1</sup>, O. L. Nikonovich<sup>1</sup>, Yu. A. Murzina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Irkutsk State Transport University, Irkutsk, 664074, Russia

\*e-mail: vibh@rambler.ru

The features of nonlinear excitation of photoluminescence of wide-gap crystals by femtosecond laser emission have been studied. It has been established that during multiphoton ionization of the intrinsic substance of crystals, the excitation of intrinsic  $2p\text{O}^{2-}$  valence photoluminescence has a long-wave threshold. The photoluminescence yield of impurities, excited by the capture of induced band electrons and holes during the nonlinear ionization of a substance, reaches saturation with increasing intensity of femtosecond laser pulses.

*Keywords:* femtosecond Ti:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  laser, multiphoton ionization of crystals, cerium photoluminescence, valence  $2p\text{O}^{2-}$  luminescence

УДК 538.958

## О ВЛИЯНИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

© 2024 г. Е. В. Мальчукова<sup>1,\*</sup>, В. С. Левицкий<sup>2</sup>, Н. Г. Тюрнина<sup>3</sup>, З. Г. Тюрнина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

\* E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Представлены результаты анализа структурных и люминесцентных свойств Се, Gd содопированных алюмоборосиликатных стекол. Показано, что интенсивность люминесценции кислородно-дефицитных центров, увеличивается при одновременном присутствии ионов Се, Gd и нелинейно изменяется с их концентрацией. Это явление коррелирует с процессом нелинейного изменения полимеризации структуры исследуемого стекла и количеством высоко-симметричных положений ионов Gd<sup>3+</sup>. Эффект содопирования объясняется сосуществованием различных структурных позиций ионов-содопантов в матрице алюмоборосиликатного стекла и их взаимодействием с собственными дефектами стекломатрицы.

**Ключевые слова:** структура боросиликатного стекла, редкоземельный ион, кислородно-дефицитный центр, люминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

DOI: 10.31857/S0367676524070032, EDN: PCXLLC

### ВВЕДЕНИЕ

В перспективе долгосрочного захоронения ядерных отходов изучение структурной эволюции упрощенного ядерного стекла при включении актинидных элементов имеет большое значение для лучшего понимания их влияния на изменения локального окружения элементов внутри стеклянной матрицы. Однако поскольку актиниды являются радиоактивными элементами, для прогнозирования поведения стекломатрицы при их внедрении в мировой практике используются их заменители — редкоземельные (РЗ) ионы, так как их электронная структура и химические свойства придают им схожее поведение с актинидами при введении в стекло. Большая работа по стеклообразующим системам, допированным РЗ-элементами, была представлена в [1]; основное внимание в ней уделялось радиационным эффектам в исходной стеклообразной системе и влиянию ионов РЗ-металлов (Sm, Gd, Eu, Ce и Nd) на структуру стеклянной матрицы. Так, было показано, что радиационно-индуцированные структурные изменения в алюмоборосиликатных (АБС)

стеклах, допированных РЗ-элементами, а именно, уплотнение и полимеризация матрицы стекла, образование молекулярного кислорода и появление радиационных дефектов, резко уменьшаются при содержании поливалентных РЗ ионов (Се, Sm и Eu) [1]. При этом четкого понимания механизма наблюдаемых явлений пока не представлено. В качестве гипотезы рассматривается преимущественный захват электронно-дырочной пары, индуцируемой облучением, на различных зарядовых состояниях РЗ ионов, а не ее участие в разрушении связей между образующими сетку стекла элементами. Чтобы проверить данное предположение, было проведено одновременное допирование двумя РЗ ионами, один из которых является поливалентным, а другой не меняет свое зарядовое состояние (Sm<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>). Было обнаружено, что структурные модификации в облученных содопированных АБС стеклах являются нелинейными функциями соотношения концентраций РЗ содопантов. Таким образом, сосуществование различных зарядовых состояний РЗ ионов в структуре стекла, по-видимому, не может

быть рассмотрено в качестве единственной причины уменьшения радиационных структурных нарушений АБС стекла. Возможно, существование различных типов собственных дефектов-предшественников, образующихся в структуре стекла в процессе синтеза [2], может быть рассмотрено в роли конкурирующего/дополняющего процесса при возникновении радиационных нарушений в АБС стекле. Например, известно, что вакансии атомов мостикового кислорода, так называемые кислородно-дефицитные центры (КДЦ), выступают в роли дефектов-предшественников радиационных  $E'$  (электронных) центров [3], определяя, таким образом, их концентрацию.

В данной статье представлены результаты анализа структурных и люминесцентных свойств боросиликатного стекла упрощенного состава (5-оксидная композиция) при одновременном включении ионов церия и гадолиния, рассматриваемых в качестве имитаторов малых актинидов плутония и юрия; влияние РЗ содопирования на процесс образования собственных дефектов стеклянной матрицы также исследован.

#### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Алюмоборосиликатные стекла содопированные Се, Gd ионами были получены путем добавления сверх 100 % в исходную шихту 1 вес. % смеси  $Gd_2O_3 + CeO_2$  в пропорциях ( $Gd_2O_3/CeO_2$ ) 1:3, 1:1 и 3:1 (25:75, 50:50 и 75:25 %). Состав шихты, вес. %: 59.13SiO<sub>2</sub>, 6.38Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18.24V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.82Na<sub>2</sub>O, 3.5ZrO<sub>2</sub>.

В качестве исходных реагентов использовали  $H_3BO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Gd_2O_3$  и  $SiO_2$ . Все реагенты были марки «ч.д.а.». Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут.

Стекла были синтезированы путем плавления смеси исходных компонентов в воздушной атмосфере муфельной печи ПМ-1800 в платиновых тиглях при температуре 1550 °С в течение 2 часов. Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $Cu K\alpha$ -излучения. Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции  $2\theta$  от 10° до 70° со скоростью сканирования 2°/мин.

Химический состав синтезированных стекол был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа КУКУ-ЕМ8000 высокого разрешения с автоэмиссионным катодом Шоттки с EDX приставкой.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался спектрометр LabRam HR800. Регистрация спектров КРС производится в геометрии обратного рассеяния света при использовании возбуждающего лазерного излучения с длиной волны  $\lambda_{ex} = 532$  нм; фокусирование лазерного излучения и сбор рассеянного излучения осуществлялись через объектив с увеличением  $\times 50$ , используемая

мощность излучения 6 мВт на образец. Для возбуждения люминесценции использовалась длина волны  $\lambda_{ex} = 244$  нм  $Ar^+$  лазера (244 нм). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на РЭ-1306 спектрометре в X-полосе (9.420 ГГц, 100 кГц). Для определения сигнала парамагнитного резонанса  $Gd^{3+}$  ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Полученные ЭПР-спектры нормировались на массу образца 100 г. Все измерения проводились при комнатной температуре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные рентгенофазового анализа показали, что все синтезированные стекла являются рентгеноаморфными, без признаков кристаллизации. На рис. 1 представлена дифрактограмма АБС стекла, содопированного ионами Се и Gd в соотношении 1:3. Для других стекол, исследованных в данной работе, дифрактограммы аналогичны.

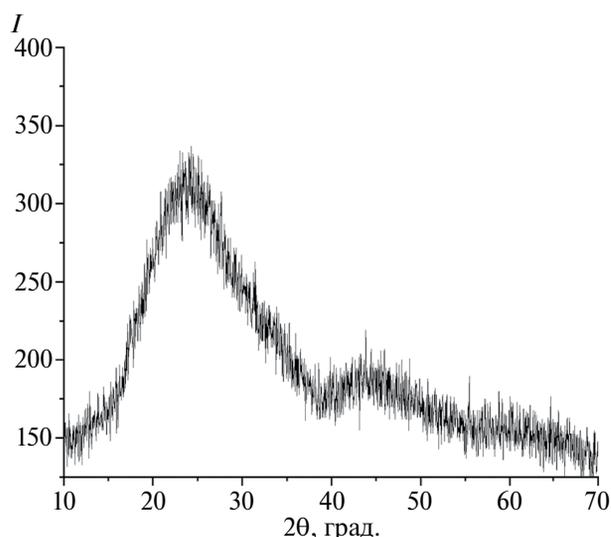
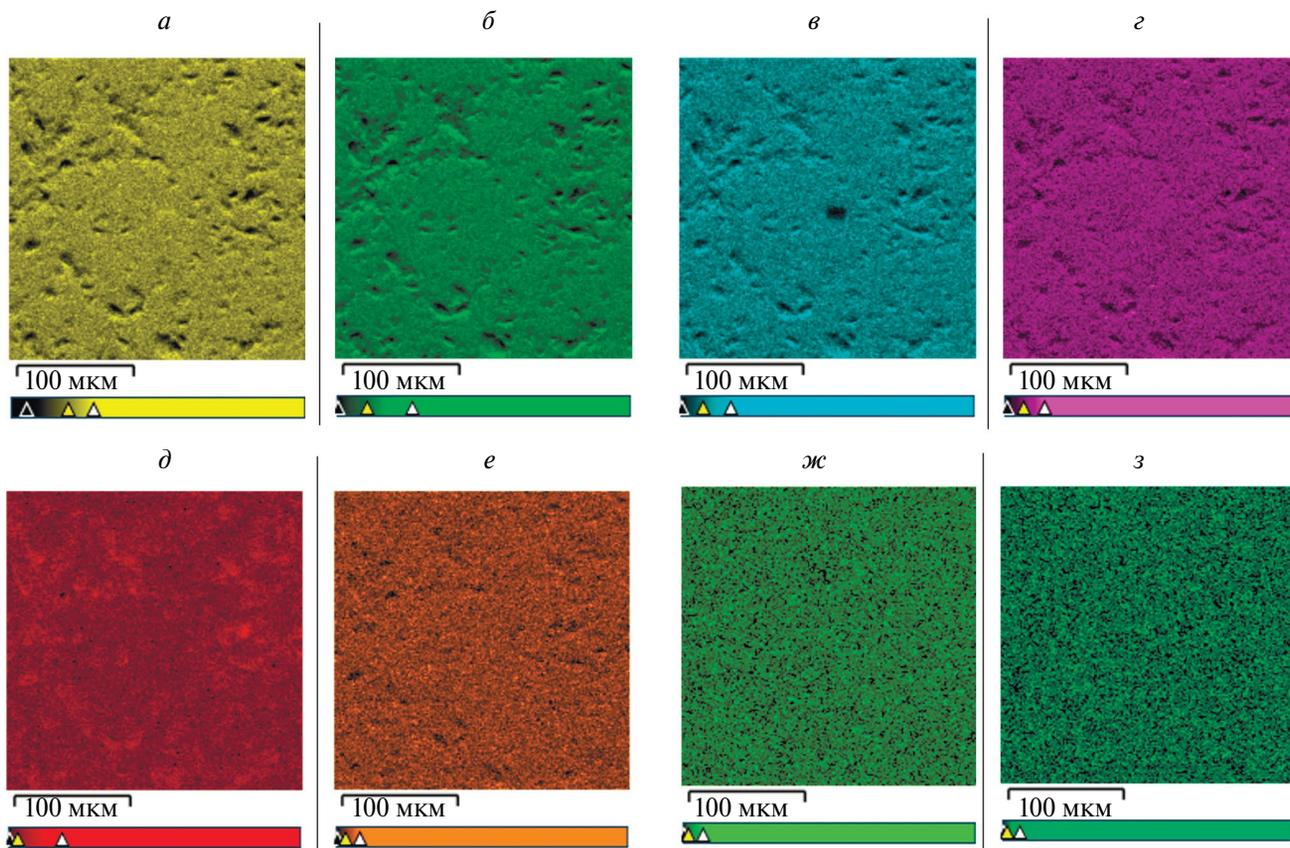


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного Се, Gd-содопированного АБС стекла (25Gd/75Ce).

Данные, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью аналитической приставки к сканирующему электронному микроскопу КУКУ-ЕМ8000, имеют небольшие расхождения составов по синтезу и по анализу. Указанные расхождения обусловлены особенностью используемого метода, не позволяющего напрямую определять легкие элементы, в частности, бор и натрий. На рис. 2 и в табл. 1 представлено распределение элементов в Се, Gd-содопированном АБС стекле (25Gd75Ce). Для других образцов исследуемой серии (50Gd50Ce и 75Gd25Ce) химический состав аналогичен, изменяется только соотношение оксидов гадолиния и церия.



**Рис. 2.** Распределение элементов в Ce, Gd-содопированном АВС стекле (25Gd/75Ce) по данным сканирующей электронной микроскопии в режиме картирования: (а) Si K $\alpha$ 1, (б) O K $\alpha$ 1, (в) Na K $\alpha$ 1,2, (г) Al K $\alpha$ 1, (д) C K $\alpha$ 1,2, (е) Zr L $\alpha$ 1, (ж) Ce L $\alpha$ 1, (з) Gd L $\alpha$ 1.

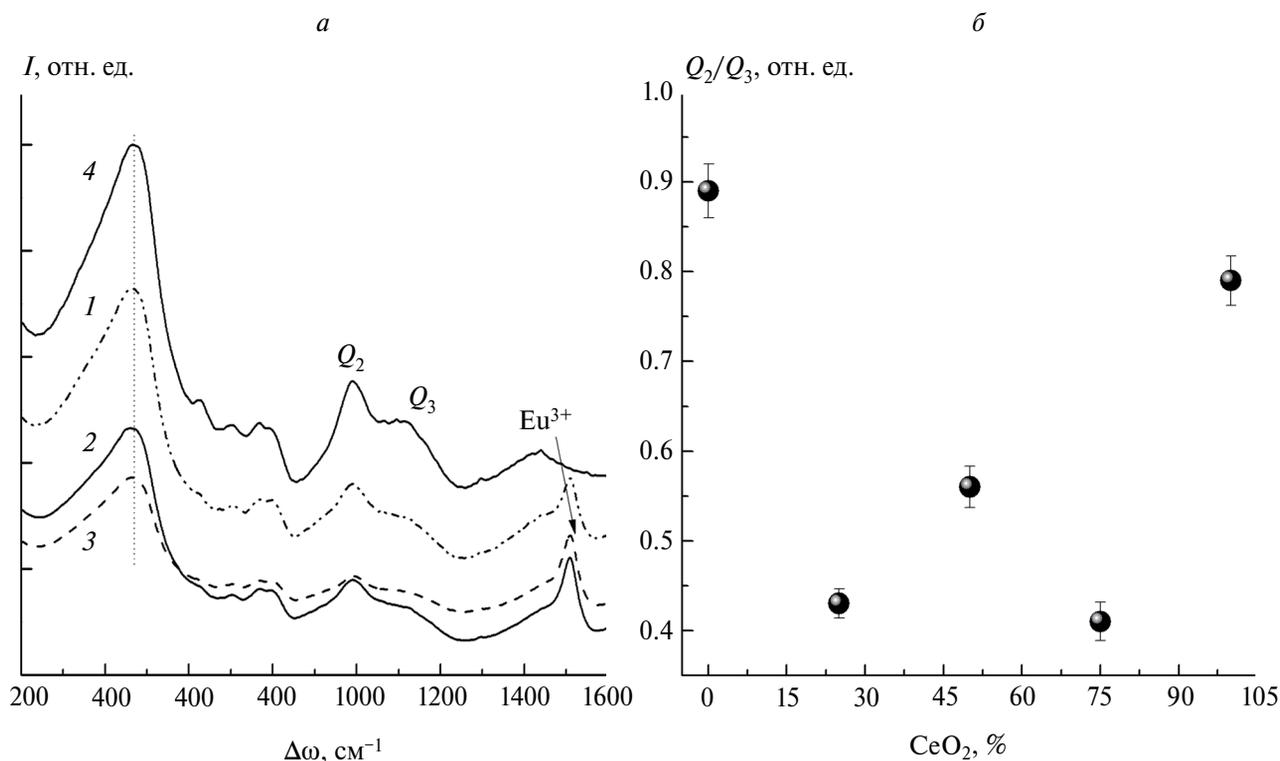
**Табл. 1.** Химический состав синтезированного алюмоборосиликатного стекла содопированного Ce, Gd (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> = 1/3)

Химический состав по данным EDX				Химический состав по синтезу	
Элемент	Вес. %	Оксид	Вес. %	Оксид	Вес. %
B	35.58	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.21*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.21
Na	3.12	Na <sub>2</sub> O	12.07	Na <sub>2</sub> O	12.84
Al	1.82	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.04	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.37
Si	15.2	SiO <sub>2</sub>	58.81	SiO <sub>2</sub>	59.15
Zr	1	ZrO <sub>2</sub>	3.87	ZrO <sub>2</sub>	3.43
Ce	0.31	CeO <sub>2</sub>	0.61	CeO <sub>2</sub>	0.58
Gd	0.2	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41

\* Содержание оксида бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) взято из расчетного содержания по синтезу.

Спектры КРС для исследуемого стекла были измерены в диапазоне от 200 до 1600 см<sup>-1</sup> (рис. 3а). Основными особенностями представленных спектров являются интенсивная полоса около 460 см<sup>-1</sup>, доминирующая в Рамановском спектре, и приписываемая колебательной моде изгиба Si–O–Si связи [4, 5], также наблюдается сложная неоднородная полоса, расположенная на частоте от 900 до 1200 см<sup>-1</sup>, и широкая полоса, зафиксированная на уровне около

1400 см<sup>-1</sup>, приписываемая моде колебательной связи B–O [6]. Появление узкой полосы при 1450 см<sup>-1</sup> может указывать на присутствие неконтролируемой примеси ионов Eu<sup>3+</sup> (переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>0</sub>). Полоса, расположенная на характерных частотах от 900 до 1200 см<sup>-1</sup>, как правило, связана с валентными колебаниями симметричной связи Si–O, описываемой параметром Q<sub>n</sub> (где Q = SiO<sub>n</sub>, n – число мостиковых атомов кислорода) [7]. Полоса около 990 см<sup>-1</sup> может



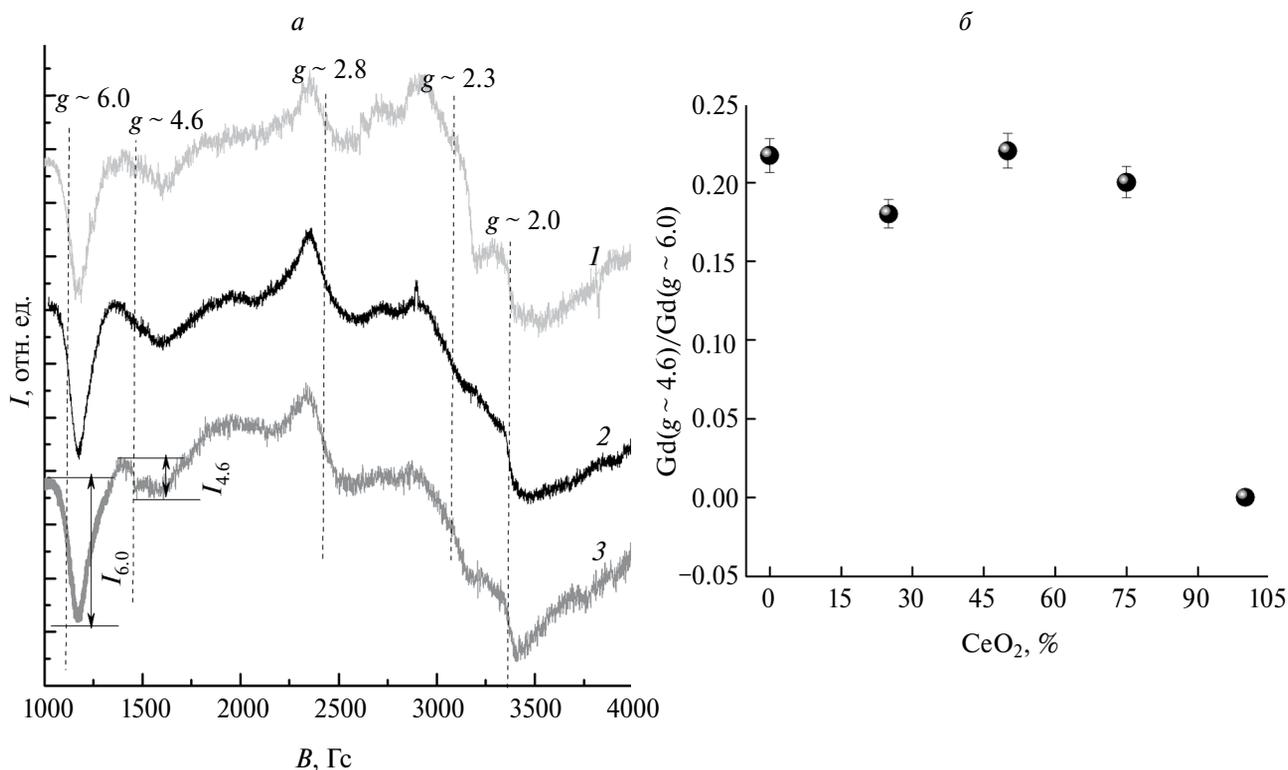
**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния АБС стекол, содопированных Ce, Gd-ионами: (а) 1 — 25Gd/75Ce, 2 — 50Ce/50Gd, 3 — 5Gd/25Ce, и недопированного (4) при возбуждении с  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм (Nd-YAG-лазер). (б) Изменение области полос  $Q_n$  с соотношением концентраций ( $\text{CeO}_2/\text{CeO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ), являющееся характеристикой степени полимеризации силикатной сетки стекла.

быть отнесена к колебательно-валентной моде связи Si—O в структурной единице с двумя немостиковыми атомами кислорода ( $Q_2$ ), а полоса, расположенная между 1050 и 1120  $\text{cm}^{-1}$ , относится к моде колебательного растяжения Si—O в структурной единице с одним немостиковым кислородом ( $Q_3$ ). Принимая во внимание эти данные, мы разложили полученные спектры комбинационного рассеяния на полосы Гаусса с центрами 960  $\text{cm}^{-1}$  ( $Q_2$ ) и 1060  $\text{cm}^{-1}$  ( $Q_3$ ). На рис. 3б показано изменение отношения ( $Q_3/Q_2$ ), с помощью которого можно анализировать модификации локального окружения кремния при введении ионов РЗЭ в структуру АБС стекла, т. е. изменение числа мостиковых кислорода, и, тем самым, оценить степень полимеризации силикатной сетки. Согласно этим результатам, полимеризация силикатной сетки изменяется с введением содопантов нелинейно.

На рис. 4а представлены спектры ЭПР, полученные для Ce, Gd-содопированных АБС стекол. Редкоземельный ион гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  с  $4f_7$ -конфигурацией в основном  $^8S_{7/2}$  состоянии является парамагнитным и обладает электронным спином  $S = 7/2$  с нулевым орбитальным моментом  $L = 0$ . Ионы  $\text{Gd}^{3+}$ , когда они присутствуют в низких концентрациях в стеклообразных матрицах, обычно демонстрируют спектр первой производной ЭПР X-диапазона (так

называемый U-спектр [8,9]), характеризующийся тремя особенностями при 1173, 2460 и 3450 Гс ( $g \sim 6.0, 2.8$  и  $2$  соответственно). Как видно из рис. 4а, резонансы U-спектра накладываются на размытую резонансную линию (шириной около 6000 Гс) с  $g \sim 2$ . Ее относят к кластерным образованиям  $\text{Gd}^{3+}$  ионов, а узкие линии — к изолированным ионам, локализованным в позициях, подверженных влиянию слабого поля окружающих лигандов (низкосимметричное окружение). Также довольно часто наблюдаются спектры ЭПР X-диапазона с выраженным резонансом при 1535 Гс ( $g \sim 4.6$ ) для изолированных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в неупорядоченных материалах [8—11]. Появление этого резонанса связано с отдельным типом кристаллического поля, отождествляемого с сильным влиянием ближайшего окружения (высокосимметричное окружение) [9]. Обнаруженный сигнал ЭПР, интенсивность которого уменьшается с Ce/Gd концентрационным соотношением при  $g \sim 2.3$ , связывается с присутствием неуставленной примеси.

Несмотря на то, что положение и форма основных полос в спектрах ЭПР монодопированных ионами Gd [4] и Ce, Gd-содопированных АБС стекол не различаются, зависимость соотношения между интенсивностями полос ЭПР, приписываемых различным окружениям  $\text{Gd}^{3+}$  ионов, от концентрации

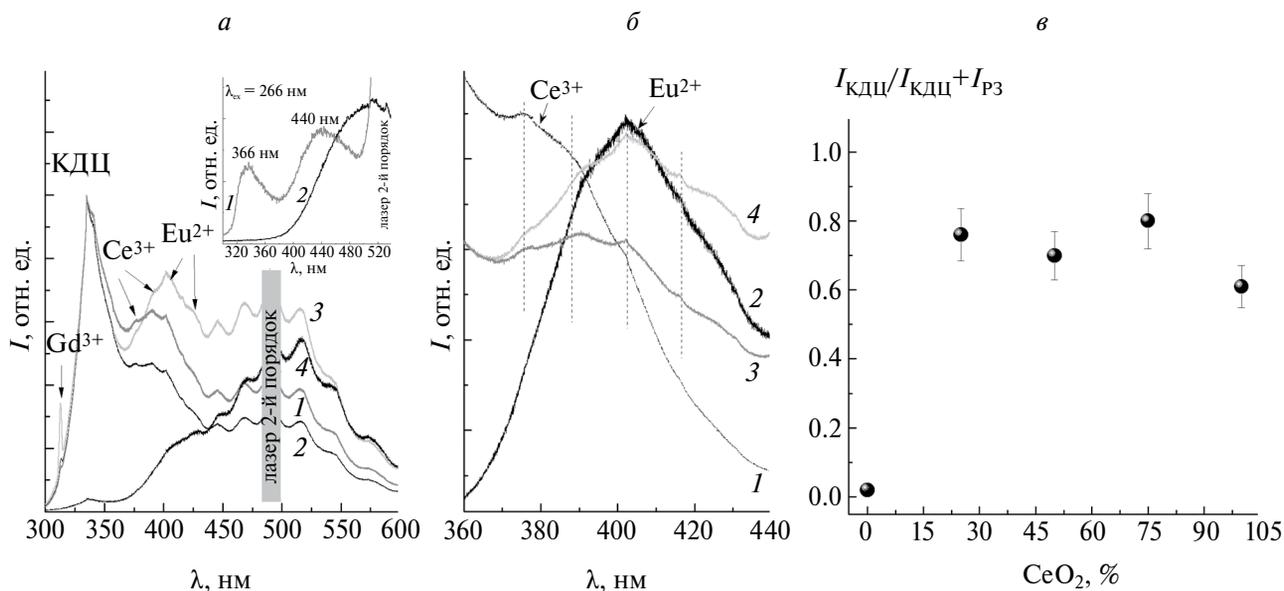


**Рис. 4.** Спектры ЭПР содопированных АБС стекол (1 — 25Gd/75Ce, 2 — 50Ce/50Gd, 3 — 75Gd/25Ce) в зависимости от соотношения РЗ содопантов (а). Соотношение высокосимметричных  $Gd^{3+}$ -положений в АБС стекле как функция соотношения концентраций содопантов ( $CeO_2/CeO_2 + Gd_2O_3$ ) (б).

содопантов, проявляет отличное от монодопированных стекол поведение [4, 5]. На рис. 4б приведено отношение интенсивностей сигналов ЭПР, приписываемых ионам  $Gd^{3+}$ , находящимся в сильном и слабом кристаллическом полях (высокосимметричное и низкосимметричное окружения; координационное число меньше и больше шести соответственно). Существуют три способа определения относительного содержания парамагнитных центров в материалах согласно [12], но при одинаковой ширине линий достаточно сравнения амплитуд. Амплитуда ЭПР линии ( $I_{max}$ ) соответствует по шкале амплитуды сигнала расстоянию между экстремумами на кривой линии (рис. 4а). Как видно из рис. 4б, с увеличением пропорции церия в концентрационном соотношении Ce/Gd относительная интенсивность сигнала ЭПР ( $I(g \sim 4.6)/I(g \sim 6.0)$ ), соответствующего высоко-симметричным положениям ионов гадолиния, находящихся под влиянием сильного кристаллического поля, изменяется нелинейным образом.

Структурная эволюция стекла, содопированного ионами Gd и Ce, наблюдаемая при анализе спектров КР и ЭПР, согласуется с люминесцентными данными по интенсивности излучения дефектов-предшественников в АБС стекле (рис. 5а). Как видно из рис. 5а, возбуждение  $Ag^+$  лазером с длиной волны 244 нм приводит к появлению интенсивных полос люминесценции

в коротковолновой — 337 нм — и видимой — 500 нм — областях спектра. Наблюдаемая люминесценция приписывается собственным дефектам боросиликатной матрицы, связанным с ионами кремния в кремнийсодержащих стеклах [13]. Так, в недопированных АБС стеклах методом время-разрешенной люминесценции (лазерное возбуждение с  $\lambda_{ex} = 266$  нм Nd:YAG) был обнаружен ансамбль дефектов-предшественников исследуемой стекломатрицы (вставка к рис. 5а). Кроме того, отчетливо наблюдается излучение, связанное с переходами в ионах-содопантах —  $Gd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и в ионе  $Eu^{2+}$ . Стоит отметить, что во время синтеза ионы трехвалентного европия восстанавливаются до своего двухзарядного состояния. Это подтверждается присутствием широкой полосы люминесценции в области 405 нм при возбуждении Eu-монодопированного АБС-стекла ( $Ag^+$ -лазер,  $\lambda_{ex} = 244$  нм) (рис. 5б). Относительная интенсивность люминесценции КДЦ при 337 нм ( $I_{КДЦ}/I_{КДЦ} + I_{P3}$ ) анализировалась с учетом влияния соседних полос, обладающих собственным вкладом в результирующую интенсивность спектра в рассматриваемой области (рис. 5в). Погрешность параметра  $I_{КДЦ}/I_{КДЦ} + I_{P3}$  оценивали, записывая несколько точек на одном и том же образце, учитывая среднее значение и стандартное отклонение. Как видно, изменение этого параметра в зависимости от пропорций ионов Ce и Gd в соотношении Ce/Gd имеет нелинейный характер (рис. 5в).



**Рис. 5.** Спектры люминесценции содопированных (1 – 25Gd/75Ce, 2 – 50Ce/50Gd, 3 – 75Gd/25Ce) и недопированного (4) АБС-стекла при возбуждении с  $\lambda_{\text{ex}} = 244$  нм (Ar<sup>+</sup>-лазер) (а); на вставке — спектры люминесценции с временным разрешением: 1 –  $d = 100$  нс,  $G = 50$  нс, 2 –  $d = 150$  нс,  $G = 9$  мс, возбуждение  $\lambda_{\text{ex}} = 266$  нм (Nd:YAG-лазер). Спектры люминесценции Ce- (1) и Eu-монодопированных (2) и содопированных (3 – 25Gd/75Ce и 4 – 75Gd/25Ce) АБС-стекла при возбуждении с  $\lambda_{\text{ex}} = 244$  нм (Ar<sup>+</sup>-лазер) (б). Интенсивность люминесценции КДЦ в АБС-стекле как функция соотношения концентраций содопантов ( $\text{CeO}_2/\text{CeO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ) (в).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что в АБС-стеклах, допированных РЗ-ионами, на радиационные структурные изменения, оказывает влияние природа (моно- или поливалентный РЗ-ион) и концентрация примеси РЗ-элемента [1, 4, 5]. Было установлено, что уменьшение некоторых структурных изменений под действием ионизирующего излучения, а именно уплотнения и полимеризации стеклообразующей сетки, миграции натрия, а также образования точечных дефектов, может быть связано с относительной стабильностью различных окислительно-восстановительных состояний РЗ-иона. Поэтому, если восстановительные процессы незначительны или отсутствуют (как для ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ ), изменения в структуре в зависимости от концентрации РЗ-элемента стекла почти постоянны, как и количество образующихся радиационных дефектов; хотя и происходит их уменьшение с увеличением количества РЗ-ионов, но не столь значительно и быстро, как в случае легкой смены зарядового состояния РЗ-иона (как для ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ) [1].

Из анализа спектров КР (рис. 3а) можно получить следующие сведения. Во-первых, интенсивная полоса при  $460 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая Si–O–Si колебательной моде изгиба [4], не претерпевает никаких изменений при изменении концентрационного соотношения Ce/Gd. Это означает отсутствие влияния содопирования на средний угол Si–O–Si в исследуемых стеклах, а значит, и на уплотнение АБС-матрицы при изменении соотношения содопантов. Во-вторых,

заметно, что форма полосы около  $1400 \text{ см}^{-1}$ , приписываемой колебательным модам растяжения В–О связи, меняется в зависимости от соотношения Ce, Gd-содопантов. Известно [14], что в недопированном АБС-стекле по экспериментальным данным ядерного магнитного резонанса, ионы бора находятся в окружении трех или четырех кислорода (трех- или четырех-координированный). Несмотря на то, что эта полоса и претерпевает изменения (рис. 3а), сделать вывод о модификациях структуры окружения бора невозможно из-за появления в этой области люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (переход  ${}^5\text{D}_0 - 7\text{F}_0$ ), которые присутствуют в качестве неконтролируемой примеси. При этом проведенные исследования методом элементного анализа спектров (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) с точностью до 0.02 вес. %, не зафиксировали никаких посторонних элементов в составе исследуемой композиции АБС-стекла, кроме указанных для синтеза. Поэтому можно заключить, что количество европия в исследуемых стеклах не превышает сотые доли вес. %.

В то же время, широкая полоса вблизи  $1000 \text{ см}^{-1}$  является чувствительной к изменению соотношения Ce/Gd, а из рис. 3а видно, что эта полоса неоднородна, что связано с влиянием комплексов  $\text{Si-O}_n$ , где кремний связан с разным количеством ( $n$ ) мостикового кислорода. Разложение этой полосы, выделение и обоснование отдельных вкладов колебаний  $\text{Si-O}_n$  (где  $n = 1-4$ ) основано на многочисленных экспериментальных данных по спектрам КР щелочно-земельных, щелочно-силикатных и алюмосиликатных

составов и расплавов [15–18]. Поэтому отношение  $Q_3/Q_2$  является характеристикой степени полимеризации АБС-стекла. На рис. 3б показано изменение этого параметра с концентрационным соотношением  $Ce/Gd$ .

Монодопированные (Gd и Ce) и дважды содопированные (Gd, Ce) АБС-стекла демонстрируют совершенно разное поведение, о чем свидетельствуют данные как спектроскопии ЭПР и КР, так и измерения люминесценции. Можно было бы предположить, что смешивание этих примесей в матрице должно демонстрировать линейную монотонно убывающую зависимость (от Gd к Ce) структурных изменений от концентрационного соотношения РЗ ионов. И действительно, хотя вид спектров КР для содопированных стекол мало отличается от недопированного АБС-стекла (рис. 3а) и монодопированных [4, 5], как видно из рис. 3б, изменение полимеризации Ce, Gd-содированного АБС-стекла изменяется нелинейно в зависимости от пропорции концентраций Ce- и Gd-ионов, внедренных в матрицу. В то же время для монодопированных стекол мы наблюдали либо убывающую, либо возрастающую [19] зависимость от концентрации РЗ элементов.

Интересно отметить, что такой же нелинейной зависимости подчиняется найденное соотношение ионов  $Gd^{3+}$ , занимающих высоко-симметричные положения в АБС-стекломатрице (рис. 4б), как было получено из анализа спектров ЭПР (рис. 4а). Но в случае монодопирования (т. е. без смешивания с ионами Ce) та же зависимость имеет отчетливый монотонно-убывающий характер в зависимости от РЗ-концентрации [5]. По-видимому, такое поведение может быть связано с каким-то эффектом РЗ-содопирования, как ранее было предложено для Sm-, Gd- и Sm-, Eu-содопированных АБС-стекол [20, 21]. В качестве одного из объяснения наблюдаемой особенности предлагается рассмотрение присутствия как многообразия зарядовых состояний РЗ ионов, так и их позиций в структуре исследуемой АБС матрицы [22, 23].

Анализ спектров люминесценции содопированных АБС стекол обнаружил интенсивное излучение в области 330 и 500 нм, что связывается с излучением собственных дефектов АБС матрицы (рис. 5а, вставка к рис. 5а). Недопированное АБС стекло обладает высоким коэффициентом пропускания ультрафиолета (энергия запрещенной зоны около 5 эВ [19]). Обнаружены лишь небольшие потери на пропускание в УФ-области спектра при 230–240 нм (спектры не показаны, см. [2]), по-видимому, связанные с КДЦ, сформированными на основе кремния [13]. Поэтому, использованное лазерное возбуждение с длинами волн 244 и 266 нм является резонансным как с поглощением дефектов АБС-матрицы (рис. 5а и вставка к рис. 5а), так и с поглощением РЗ-ионов ( $Gd^{3+}$ : переход  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ ;  $Ce^{3+}$ :  $^2F_1 \rightarrow 5d$  и  $Eu^{2+}$ :  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ ) [1, 19]. Однако энергии этого возбуждения

недостаточно для возникновения переходов зона-зона [19]. Известно [24], получение аморфного  $SiO_2$  можно рассматривать как следствие перколяционного перехода в системе дефектов сетки (предположительно, дефектных молекул SiO). Кроме того, в литературе отмечается, что кислородно-дефицитные центры (КДЦ, «кислородные вакансии») являются естественным типом собственных дефектов в нестехиометрическом диоксиде кремния [3]. По наличию этих типов дефектов в кремнеземе определяют оптические и люминесцентные свойства. Преобладающим мнением по-прежнему является считать вакансии мостиковых атомов кислорода предшественниками радиационных E'-центров [3]. Согласно [13], обладая поглощением при 240 нм, эти центры излучают при 330 и 390 нм. Кроме того, известно, что КДЦ, например, в кварцевых стеклах представляют собой ансамбль дефектов одного и того же типа, различающихся по структуре локального окружения, т. е. по силе и симметрии локального кристаллического поля. Это подтверждается нашими недавними исследованиями [2], которые с помощью анализа временно-разрешенных спектров люминесценции АБС-стекло обнаружили многообразие КДЦ, различающихся интенсивностью и длиной волны излучения. В данном исследовании мы видим (рис. 5а), что излучение в УФ-области представлено широкой структурированной полосой, что подтверждает гипотезу о многообразии КДЦ в стеклах. При оценке интенсивности этой полосы от концентрационных соотношений РЗ-содопантов мы получили нелинейную зависимость (рис. 5б). Следует отметить, что структурная эволюция и излучение содопированных АБС-стекол вполне коррелируют между собой: увеличение полимеризации силикатной подструктуры означает наличие сильных связей с кислородом, а значит, уменьшение кислородных вакансий и увеличение количества РЗ-ионов, подверженных влиянию сильного кристаллического поля. Однако это заключение не объясняет нелинейное поведение и структурных, и оптических характеристик АБС-стекла при РЗ-содопировании. Возможно, измерения спектров люминесценции с временным разрешением в сочетании с измерениями ЭПР на образцах стекол, допированных и содопированными РЗ-элементами и определение роли дефектов-предшественников в эффекте РЗ-содопирования позволят выдвинуть гипотезу, объясняющую нелинейный характер эволюции модельного стекла для захоронения ВАО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши результаты по исследованию структурных и оптических свойств алюмоборосиликатных стекол, содопированных ионами церия и гадолиния показали, что в исследуемых стеклах процесс изменения полимеризации основной структурной сетки происходит по нелинейному закону. Так, зависимость соотношения  $Q_n$ -параметров ( $Q_3/Q_2$ ), характеризующего

степень полимеризации стеклянной матрицы от Ce/Gd концентрационного соотношения является нелинейной ( $Q_n$  соответствует тетраэдру кремния, связанному с  $n$  мостиковыми кислородами —  $\text{SiO}_n$ ). Нелинейная же зависимость от концентрации содопантов наблюдается и для количества высоко-симметричных положений  $\text{Gd}^{3+}$  ( $g \sim 4.6$ ) в матрице АБС-стекла, и для количества собственных дефектов (КДЦ). Таким образом, наблюдаемая корреляция между структурными и люминесцентными особенностями показывает, что влияние РЗ-элементов на эволюцию структуры модельного стекла для захоронения ВАО значительно сложнее, чем зависимость только от окислительно-восстановительного состояния РЗ-иона. Мы предположительно связываем модификации структуры АБС-стекол со взаимодействием различных положений ионов РЗ-элементов с различными дефектами-предшественниками АБС-стекломатрицы.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (субсидия Минобрнауки России № 0081-2022-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальчукова Е.В. Структурная эволюция допированных оксидных стекол под действием ионизирующей радиации. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2016. 276 с.
2. Мальчукова Е.В., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 956; Malchukova E.V., Terukov E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 797.
3. Hosono H., Abe Y., Kinser D.L. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. No. 18. P. 11445.
4. Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. No. 4. P. 297.
5. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. No. 30. P. 3592.
6. Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 126. No. 3. P. 224.
7. McMillan P. // Amer. Mineral. 1984. V. 69. No. 7-8. P. 622.
8. Iton L.E., Turkevich J. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. No. 5. P. 435.
9. Simon S., Ardelean I., Filip S. et al. // Solid State Commun. 2000. V. 116. No. 2. P. 83.
10. Kliava J., Edelman I., Potseluyko A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272—276. Art. No. E1647.
11. Brodbeck C.M., Iton L.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. No. 9. P. 4285.
12. Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Мусеева Л.В. и др. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 7. С. 753; Brekhovskikh M.N., Solodovnikov S.P., Moiseeva L.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. No. 7. P. 713.
13. Amossov A.V., Rybaltovsky A.O. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 226.
14. Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J., Turner G.L. // Phys. Chem. Glass. 1990. V. 31. No. 1. P. 30.
15. Mysen B.O., Frantz J.D. // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. No. 3. P. 393.
16. Mysen B.O., Frantz J.D. // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 117. No. 1. P. 1.
17. Неволлина Л.А., Королева О.Н., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г. // Физ. и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 29; Nevolina L.A., Koroleva O.N., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G. // Glass. Phys. Chem. 2021. V. 47. No. 1. P. 24.
18. Neuville D.R. // Chem. Geol. 2006. V. 229. No. 1-3. P. 28.
19. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Теруков Е.И. // Физ. и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 430; Malchukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Terukov E.I. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. No. 4. P. 356.
20. Мальчукова Е.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Теруков Е.И. // Физ. и химия стекла. Т. 48. № 5. С. 527; Mal'chukova E.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Terukov E.I. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. No. 5. P. 363.
21. Malchukova E. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 152. Art. No. 111847.
22. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 938; Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 770.
23. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Трапезникова И.Н. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 334; Malchukova E.V., Boizot B., Trapeznikova I.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 277.
24. Ожован М.И. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 12. С. 769; Ojovan M.I. // JETP Lett. 2004. V. 79. No. 12. P. 632.

## About the precursors defects influence on structural and optical properties of borosilicate glass containing rare-earth ions

E. V. Malchukova<sup>1, \*</sup>, V. S. Levitskiy<sup>2</sup>, N. G. Tyurnina<sup>3</sup>, Z. G. Tyurnina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russia*

<sup>2</sup>*“R&D Center for Thin Film Technologies in Energetics” LLC, Saint Petersburg, 194021, Russia*

<sup>3</sup>*I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199034, Russia*

*\* e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru*

The results of an analysis of the structural and luminescent properties of Ce, Gd codoped aluminoborosilicate glasses are presented. It is shown that the luminescence intensity of oxygen-deficient centers increases with the simultaneous embedding of Ce, Gd ions and changes non-linearly with their concentration. This phenomenon correlates with the process of non-linear change of the glass polymerization and the number of highly symmetrical positions of Gd<sup>3+</sup>-ions. The codoping effect is explained by the coexistence of different structural positions of codopant ions in the aluminoborosilicate glass matrix and their interaction with intrinsic defects of the glass matrix.

*Keywords:* borosilicate glass structure, rare-earth ion, oxygen-deficient center, luminescence, Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy

УДК 53.043:53.083.9

## ПРЕДЕЛЫ ЛАЗЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ЛЕГКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ

© 2024 г. Р. Я. Ильенков<sup>1,\*</sup>, О. Н. Прудников<sup>1, 2</sup>, А. В. Тайченачев<sup>1, 2</sup>, В. И. Юдин<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия

\* E-mail: [ilenkov.roman@gmail.com](mailto:ilenkov.roman@gmail.com)

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Разработана модель лазерного охлаждения щелочных атомов в полихроматическом поле, с учетом реальной структуры атомных уровней. Модель апробирована на примере атома <sup>6</sup>Li. Исследованы предельно достижимые температуры лазерного охлаждения легких щелочных атомов при различных поляризациях компонентов светового поля, и показана возможность охлаждения ниже доплеровского предела.

*Ключевые слова:* лазерное охлаждение, атомная кинетика, холодный атом, оптическая решетка

DOI: 10.31857/S0367676524070043, EDN: PCURUO

### ВВЕДЕНИЕ

Лазерное охлаждение атомов в настоящее время используется для широкого спектра современных научных исследований: для создания современных оптических стандартов частоты [1–3], для получения конденсатов Бозе—Эйнштейна [4, 5] и вырожденных ферми-газов [6], для создания квантовых сенсоров на основе волн материи ультрахолодных атомов [7, 8]. Ультрахолодные атомы в оптических ловушках являются перспективной платформой для физической реализации квантовых вычислений [9] и квантовых симуляций, и находят широкое применение как для фундаментальных исследований для измерения мировых констант, проверки ОТО, СТО и др., измерения геопотенциала, так и прикладных задач, например, в области построения современных навигационных систем [10]. Для решения данных задач требуется развитие эффективных методов глубокого лазерного охлаждения атомов.

Несмотря на то, что проблема лазерного охлаждения достаточно хорошо изучена [11, 13], задача выбора оптимальных параметров и конфигураций светового поля для достижения глубокого лазерного охлаждения остается открытой для конкретных экспериментальных реализаций. В рамках квазиклассической теории [11, 12, 14–17] было установлено, что температура лазерного охлаждения в полях малой интенсивности может быть меньше доплеровского предела  $T_D = \hbar\gamma/2k_b$  (где  $\gamma$  — естественная ширина линии оптического перехода,  $k_b$  — постоянная Больцмана) и составлять

несколько энергий отдачи ( $w_R = \hbar^2 k^2/2M$  — энергия получаемая атомом массой  $M$  в результате единичного акта поглощения или излучения фотона с волновым вектором  $k$ ). Однако детальный анализ кинетики атомов, проведенный в работе [18], показал, что известная картина субдоплеровского охлаждения выполняется только для атомов с предельно малыми значениями параметра отдачи  $\epsilon_R = w_R/\gamma < 0.01$ .

При этом для атомов с не очень малым параметром отдачи  $\epsilon_R \sim 0.001–0.1$  [18–20], эффекты субдоплеровского охлаждения становятся менее эффективны [18], особенно для  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризационной конфигурации поля, которую обычно используют в магнитооптических ловушках.

Немаловажным также является то, что стационарное решение для импульсного распределения легких атомов не соответствует гауссовому, следовательно, не может быть описано в терминах температуры [21]. Приближенно распределение может быть охарактеризовано в рамках двухтемпературного распределения атомов, имеющих холодную и горячую фракции [22].

Среди щелочных металлов атом лития являются перспективным кандидатом для исследования квантовых эффектов, возникающих при экстремально низких температурах, так как он является наиболее лёгким в этой группе, среди подходящих для лазерного охлаждения. Литий также идеален для работ с вырожденными Бозе [23], Ферми- [24] газами, так как он имеет стабильные изотопы как с целыми, так и с полуцелыми ядерными спинами: <sup>6</sup>Li ( $I = 1, 7.5\%$ ) и <sup>7</sup>Li ( $I = 3/2, 92.5\%$ ).

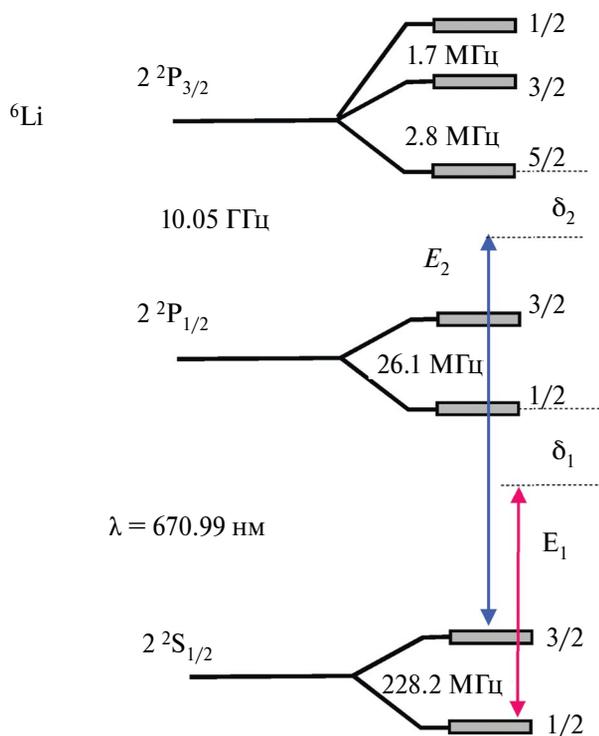


Рис. 1. Атомная структура атомов <sup>6</sup>Li.

Для атомов Li сверхтонкое расщепление уровней возбужденного состояния сравнимо с их естественной шириной ( $\gamma \sim 5.8$  МГц) рис. 1. Поэтому для лазерного охлаждения нельзя использовать замкнутый переход, поскольку вероятность выйти из цикла взаимодействия в результате спонтанных распадов высока,

в отличие от атомов Cs и Rb. Это приводит к тому, что вероятности переходов, индуцированные охлаждающим лазерным полем и полем накачки, используемым для возврата атомов в цикл охлаждения, оказываются сравнимы, как и их кинетические эффекты.

Эти факторы не позволяют использовать для анализа кинетики атомов лития ранее развитые теории и модели лазерного охлаждения двухуровневого атома с вырождением уровней в монохроматическом световом поле. Анализ лазерного охлаждения атомов лития требует построения полной модели, учитывающей сложную реальную структуру энергетических уровней <sup>6</sup>Li, в том числе зеемановское вырождение, а также неоднородную пространственную поляризацию компонент бихроматического светового поля. Построение такой модели позволит определить оптимальные поляризационные конфигурации и параметры бихроматического лазерного поля для достижения глубокого лазерного охлаждения. Отметим, что литий относится к атомам с недостаточно малым значением параметра  $\epsilon_R = 1/80$ , что согласно работе [18] затрудняет достижение субдоплеровских температур. Также отметим, что в экспериментах по лазерному охлаждению атомов лития на первой стадии охлаждения не достигаются даже значения доплеровского предела  $T_D \approx 140$  мкК [25–27].

Для эффективного лазерного охлаждения за один этап, необходимо, наличие одновременно как субдоплеровских механизмов охлаждения, приводящих к достижению малых температур лазерного охлаждения, а также эффективных доплеровских сил, позволяющих захватывать и охлаждать атомы из горячей фракции. Так, на рис. 2 приведены зависимости

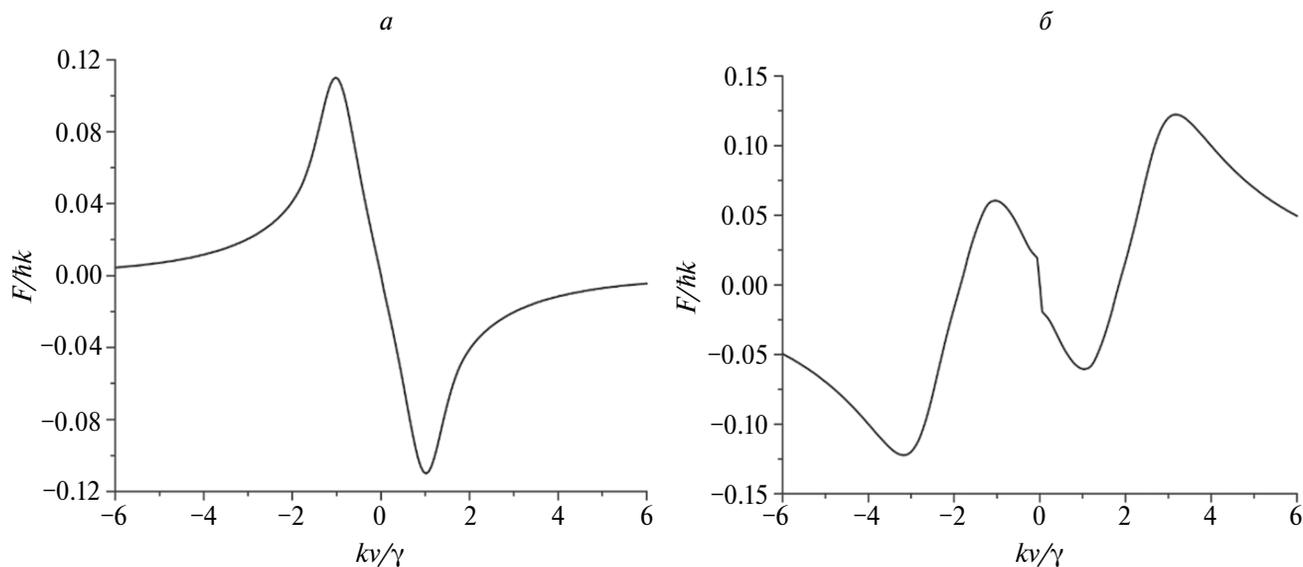


Рис. 2. Зависимости диссипативных световых сил от скорости атомов: (а) параметры полей  $S_2 = S_1 = 0.1$ ,  $\delta_2 = \delta_1 = -1\gamma$ . Доплеровские эффекты приводят к охлаждению для всех скоростей; (б) параметры полей  $S_2 = 1$ ,  $S_1 = 0.1$ ,  $\delta_2 = \delta_1 = 3\gamma$ . Доплеровские эффекты приводят к нагреву атомов, однако наличие субдоплеровских механизмов трения позволяет реализовать охлаждение атомов с малыми скоростями.

диссипативных световых сил от скорости атомов. Здесь на рис. 2а сила является диссипативной для всех скоростей, что определяется доплеровскими механизмами лазерного охлаждения (при красных отстройках полей). При этом на рис. 2б можно отметить субдоплеровские вклады, которые могут приводить к глубокому охлаждению холодной фракции атомов [28], однако доплеровские эффекты для рассматриваемых синих отстроек приводят к общему нагреву атомов, поскольку в результате процессов диффузии холодные атомы имеют ненулевую вероятность попасть в горячую фракцию. Такие эффекты можно рассматривать как временное квазиохлаждение для второго этапа [28].

В настоящей работе мы исследуем лазерное охлаждение атомов бихроматическим полем, которое позволило бы одновременно реализовать субдоплеровские и доплеровские механизмы для глубокого лазерного охлаждения за один этап. Исходя из наших предварительных оценок и исследований упрощенных моделей атома  ${}^6\text{Li}$  [29], в отличие от [28], были выбраны два перехода резонансных D2- и D1-линиям атома лития (см. рис. 1). Индексы параметров компонент бихроматического светового поля будут совпадать с индексами соответствующей резонансной линии (2 для D2, 1 для D1).

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим одномерную задачу лазерного охлаждения атомов в световом поле, образованном двумя парами встречных волн вдоль оси  $z$ :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_2(z)e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_1(z)e^{-i\omega_1 t} + c.c., \quad (1)$$

где

$$\vec{E}_i(z, t) = E_{0i} \left( \vec{e}_i^+ e^{ik_i z} + \vec{e}_i^- e^{-ik_i z} \right). \quad (2)$$

здесь  $i$  определяет компоненту светового поля, резонансную переходу D2- или D1-линии,  $E_{0i}$  — амплитуда одной световой волны одной частотной компоненты бихроматического поля, а единичные вектора  $\vec{e}_i^+$  и  $\vec{e}_i^-$  — вектора поляризации встречных волн, распространяющихся вдоль оси  $z$ .

Поляризация векторов  $\vec{e}_i^+$  и  $\vec{e}_i^-$  определяют пространственную поляризационную конфигурацию компоненты светового поля. Например, когда вектора  $\vec{e}_i^+$  и  $\vec{e}_i^-$  — ортогональные линейные поляризации, формируется  $\text{lin} \perp \text{lin}$  конфигурация поля, а когда вектора  $\vec{e}_i^+$  и  $\vec{e}_i^-$  — ортогональные круговые поляризации, формируется  $\sigma^+ - \sigma^-$  конфигурация.

Для исследования пределов лазерного охлаждения мы воспользуемся квазиклассическим подходом, основанным на решении уравнения Фоккера—Планка [14, 15, 30, 31]. Кинетическими коэффициентами уравнения Фоккера—Планка являются сила  $F$ , действующая на атом в световом поле, и коэффициент диффузии, возникающий в результате флуктуации сил в процессах излучения и поглощения фотонов

поля. Коэффициент диффузии разбивается на сумму вкладов  $D_{sp}$  — спонтанной и  $D_{ind}$  — вынужденной диффузии. Учитываются все подуровни сверхтонкой структуры, взаимодействующие с резонансными компонентами бихроматического светового поля. Задача решается в одночастичном приближении, что позволяет получить предельные значения температуры лазерного охлаждения.

В квазиклассическом приближении [11, 12, 14—17] одномерная задача лазерного охлаждения атомов описывается уравнением Фоккера—Планка для функции распределения атомов в фазовом пространстве  $\Phi(z, p, t)$ . Мы выберем следующую форму записи уравнения ФП для дальнейшего анализа кинетики атомов:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi + \frac{p}{M} \frac{\partial}{\partial z} \Phi = - \frac{\partial}{\partial p} F \Phi + \frac{\partial^2}{\partial p^2} D_{sp} \Phi + \frac{\partial}{\partial p} D_{ind} \frac{\partial}{\partial p} \Phi. \quad (3)$$

Данный выбор обусловлен тем, что, для атомов с недостаточно малым параметром отдачи — как у атомов лития, решение уравнение Фоккера—Планка в форме записи (2) приводит к результатам наиболее близким к численным решениям, получаемым на основе квантовых подходов [18], при стандартном определении  $D_{ind}$  [15, 32].

Кинетические коэффициенты могут быть непосредственно получены путем редукции квантового кинетического уравнения для матрицы плотности атомов, в рамках одночастичного приближения

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \vec{\Gamma} \{ \hat{\rho} \}. \quad (4)$$

Здесь  $\hat{H}$  — полный гамильтониан атома в поле и  $\vec{\Gamma} \{ \hat{\rho} \}$  — оператор спонтанной релаксации, описывающий изменение внутренних и поступательных степеней свободы матрицы плотности при спонтанном излучении фотонов поля (см. например [11, 17, 31]). Выражения для силы и коэффициента диффузии для рассматриваемой нами модели атома учитывают взаимодействие бихроматического светового поля со всеми сверхтонкими уровнями атома лития и могут быть получены на основе ранее предложенных подходов, представленных в работах [17, 30, 32, 33].

Кинетика лазерного охлаждения атома  ${}^6\text{Li}$  определяется отстройками резонансных компонент бихроматического светового поля  $\delta_2$  и  $\delta_1$  и параметрами насыщения каждого из переходов  $S_2, S_1$ , определяющими интенсивность компонент светового поля. Отстройка  $\delta_2$  компоненты поля резонансного D2-линии определяется разницей между частотой резонансной компоненты поля и частотой перехода  $2^2S_{1/2}(F=3/2) \rightarrow 2^2P_{3/2}(F=5/2)$ , синяя линия на рис. 1.

Отстройка  $\delta_1$  компоненты поля резонансного D1-линии определяется разницей между частотой резонансной компоненты поля и частотой перехода  $2^2S_{1/2}(F=1/2) \rightarrow 2^2P_{1/2}(F=1/2)$ , красная линия на рис. 1.

$$S_i = \frac{\Omega_i^2}{4\delta_i^2 + \gamma^2}, \quad (5)$$

где  $\Omega_i$  — частота Раби на каждую волну, формирующую поле резонансное соответствующему переходу:

$$\Omega = \gamma \sqrt{\frac{I_i}{2I_S}}. \quad (6)$$

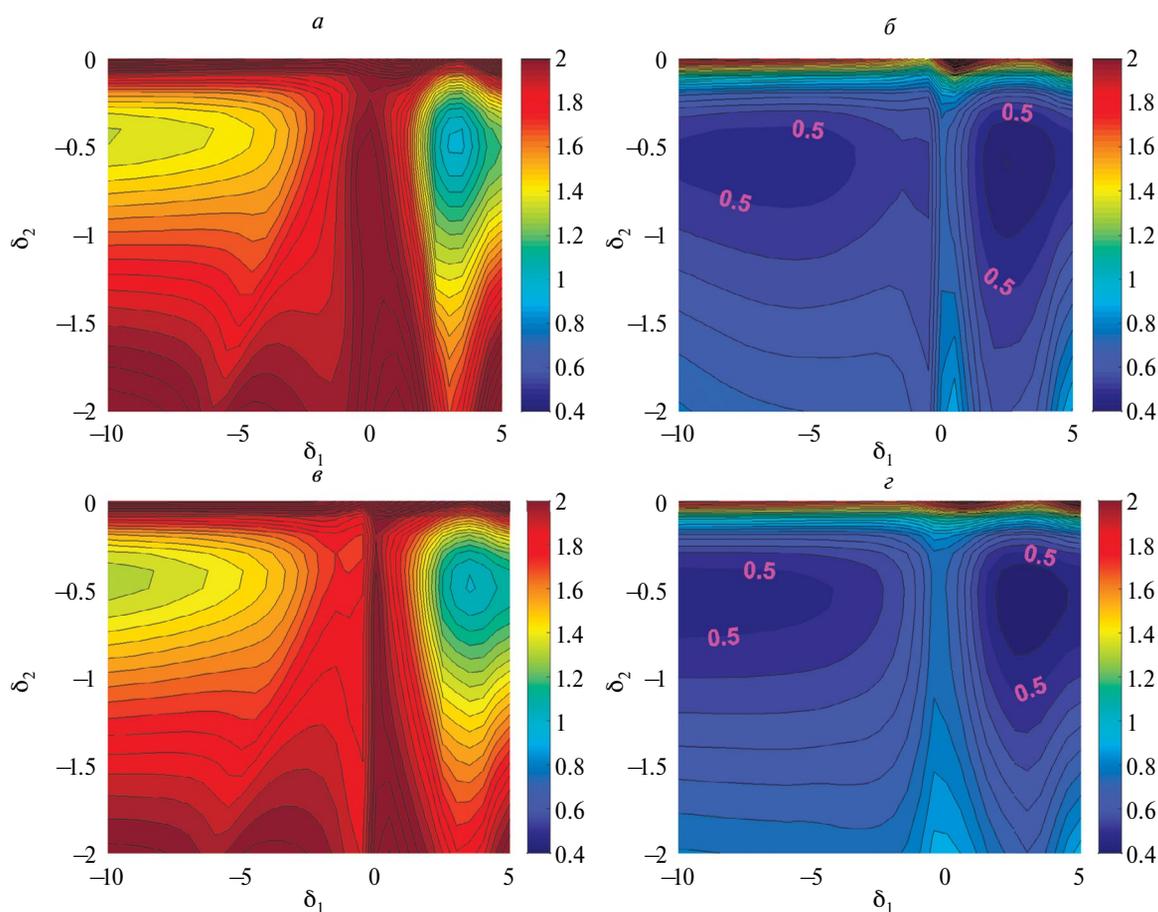
Здесь  $I_i$  — интенсивность поля каждой из встречных волн, а  $I_S \sim 2.56 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  интенсивность насыщения для используемых оптических переходов атомов лития [34]. Заметим, что импульсное распределение атомов в охлаждающем лазерном поле может быть существенно неравновесным [19], и потому, строго говоря, его не всегда корректно описывать в терминах температуры. Для количественной характеристики глубины лазерного охлаждения в данной работе мы будем использовать удвоенную среднюю кинетическую энергию, называя ее эффективной температурой  $k_b T_{eff} = \langle p^2 / M \rangle$ . Удвоенная средняя кинетическая энергия количественно совпадает с температурой лазерного охлаждения для случая равновесного импульсного распределения.

## ЛАЗЕРНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ В БИХРОМАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

### Режим слабого поля

Было проведено детальное исследование эффективных температур ансамбля атомов лития в бихроматическом световом поле. Отметим, что все графики эффективной температуры, представленные в статье, будут иметь единый температурный масштаб, ограниченный сверху четырьмя доплеровскими пределами  $T_{lim} = 4T_D$ , где  $k_b T_D = \hbar\gamma/2$ , что приводит к исчезновению видимого цветового градиента (темно-красный), для атомов, имеющих большую эффективную температуру. Область положительных отстроек по полю, резонансному D2-линии, не строилась т. к. в ней не реализуется режим лазерного охлаждения.

Карты температур лазерного охлаждения в бихроматическом световом поле представлены на рис. 3. Компоненты бихроматического светового поля, резонансные D2- и D1-линиями, имеют различные



**Рис. 3.** Величина  $k_b T_{eff} = \langle p^2 / M \rangle$  в единицах  $\hbar\gamma$  для различных поляризационных конфигураций слабых охлаждающих световых полей: (а)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля; (б)  $lin \perp lin$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля; (в)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация поля, резонансного D2-линии,  $lin \perp lin$  поляризация поля, резонансного D1-линии; (г)  $lin \perp lin$  поляризация поля, резонансного D2-линии,  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация поля, резонансного D1-линии; параметры задачи:  $S_2 = S_1 = 0.1$ .

поляризации, и исследуется зависимость эффективной температуры от отстроек компонент бихроматического светового поля. Обнаружено охлаждение в широком диапазоне отстроек по полю, резонансному D1-линии ( $-10\gamma < \delta_1 < 5\gamma$ ).

При этом минимальные температуры, ниже доплеровского предела, достигаются в полях с  $lin \perp lin$  поляризационной конфигурацией компоненты поля, резонансной D2-линии, рис. 3б, г в широком диапазоне отстроек компонент светового поля, резонансного D1-линии. Граница области параметров, очерчивающая доплеровский предел, отмечена на графике пурпурными цифрами 0.5, и существует область охлаждения ниже доплеровского предела.

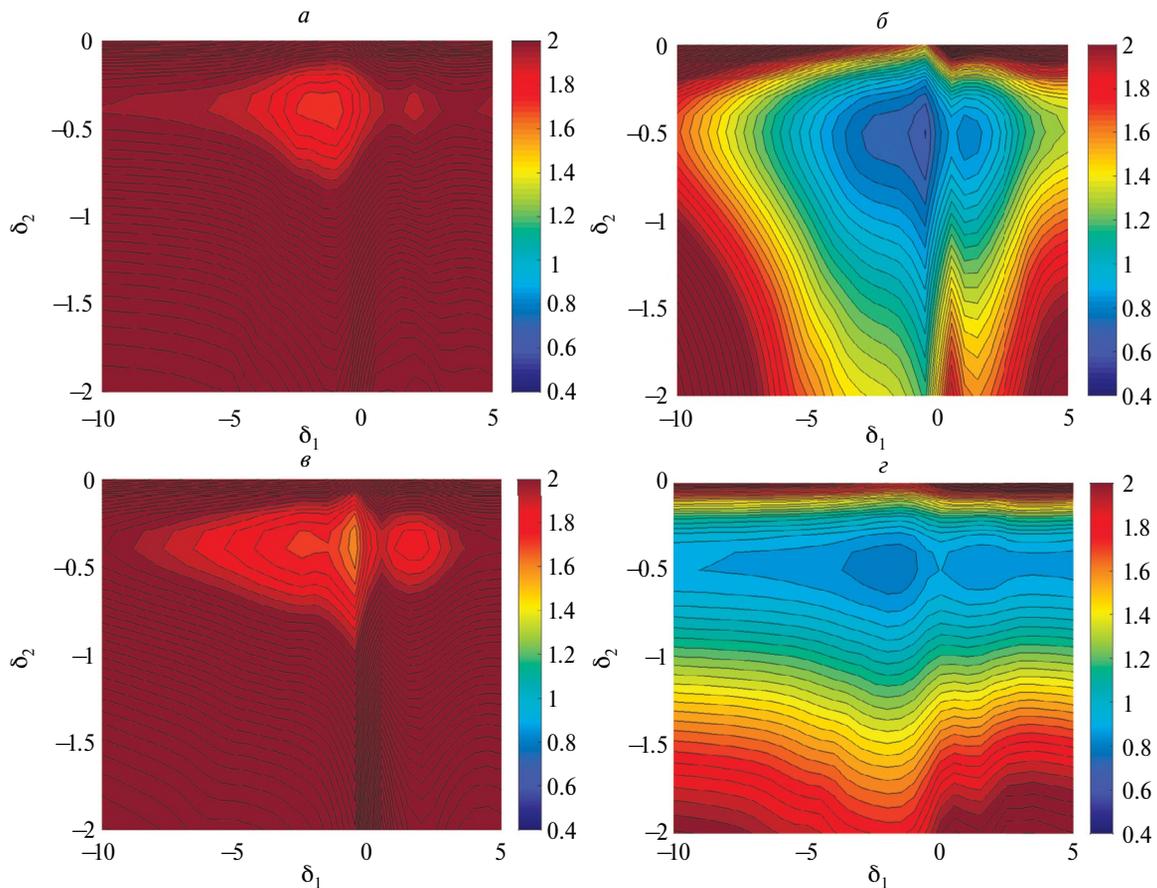
Использование бихроматического светового поля, имеющего  $\sigma^+ - \sigma^-$  конфигурацию компоненты, резонансной D2-линии, также приводит к лазерному охлаждению, однако минимальные достижимые температуры для такой поляризационной конфигурации оказываются в два раза выше доплеровского предела, что хорошо видно на графике рис. 3а. При этом на выбор правильной отстройки световых полей, для

достижения минимальных температур, накладываются более жесткие ограничения, т. к. имеются две ярко выраженные области лазерного охлаждения. Для обеих областей отстройка по полю, резонансному D2-линии, оказывается одинаковой  $\delta_2 \sim -0.5\gamma$ , а отстройка по полю, резонансному D1 линии, может быть, либо далекой красной  $\delta_2 \sim -10\gamma$ , либо синей  $\delta_2 \sim 3\gamma$ .

Следовательно, даже в режиме стоячих волн — основным охлаждающим полем является поле, резонансное D2-линии, а поле, резонансное D1-линии, играет, в основном, роль перекачки атомов и возвращения их в цикл лазерного охлаждения. И именно правильно выбранная поляризация поля ( $lin \perp lin$ ), резонансного D2-линии позволяет достигать предельных значений охлаждения ниже доплеровского предела.

*Режим интенсивного поля*

Температура атомов в интенсивных охлаждающих полях ( $S_2 = S_1 = 1$ ) показана на рис. 4. В сильных полях  $lin \perp lin$  конфигурации достигаются температуры близкие к доплеровскому пределу, тогда как



**Рис. 4.** Величина  $k_b T_{eff} = \langle p^2 / M \rangle$  в единицах  $\hbar\gamma$  для различных поляризационных конфигураций сильных охлаждающих световых полей: (а)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация для обеих компонент бихроматического поля; (б)  $lin \perp lin$  поляризация для обеих компонент бихроматического поля; (в)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация поля резонансного D2-линии,  $lin \perp lin$  поляризация поля резонансного D1-линии; (г)  $lin \perp lin$  поляризация поля резонансного D2-линии,  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация поля резонансного D1-линии; параметры задачи:  $S_2 = S_1 = 1$ .

охлаждение в поле  $\sigma^+ - \sigma^-$  конфигурации дает предельные температуры атомов заведомо (в три и более раза) более высокие (рис. 4а, в), по сравнению с  $lin \perp lin$  поляризационной конфигураций поля, резонансного D2-линии.

Дополнительно отметим, области наиболее низких температур значительно сдвигается по отстройке светового поля, резонансного D1-линии, по сравнению с охлаждением в поле слабых световых полей и практически не меняется по отстройке компоненты светового поля, резонансного D2-линии. Вне зависимости от поляризации область оптимальных отстроек оказывается около красных отстроек обоих световых полей  $\delta_2 \sim -0.5\gamma$ ,  $\delta_1 \sim -0.5-1\gamma$ .

Исходя из проведенных исследований, для достижения минимальных температур лазерного охлаждения атомов лития необходимо выбрать отстройку резонансного D2-линии равную  $\delta_2 \sim -0.5\gamma$ , и просканировать отстройку поля резонансного D1-линии, т. к. отличие температуры при оптимальном выборе отстройки компоненты поля резонансного D1-линии, от неоптимальной может составлять до нескольких раз.

### Режим разных по интенсивности полей

Отдельное внимание было уделено исследованию пределов лазерного охлаждения атомов лития в бихроматическом световом поле при дисбалансе интенсивности частотных компонент поля ( $S_2/S_1 = 1/0.1$  и  $S_2/S_1 = 0.1/1$ ) результаты приведены на рис. 5.

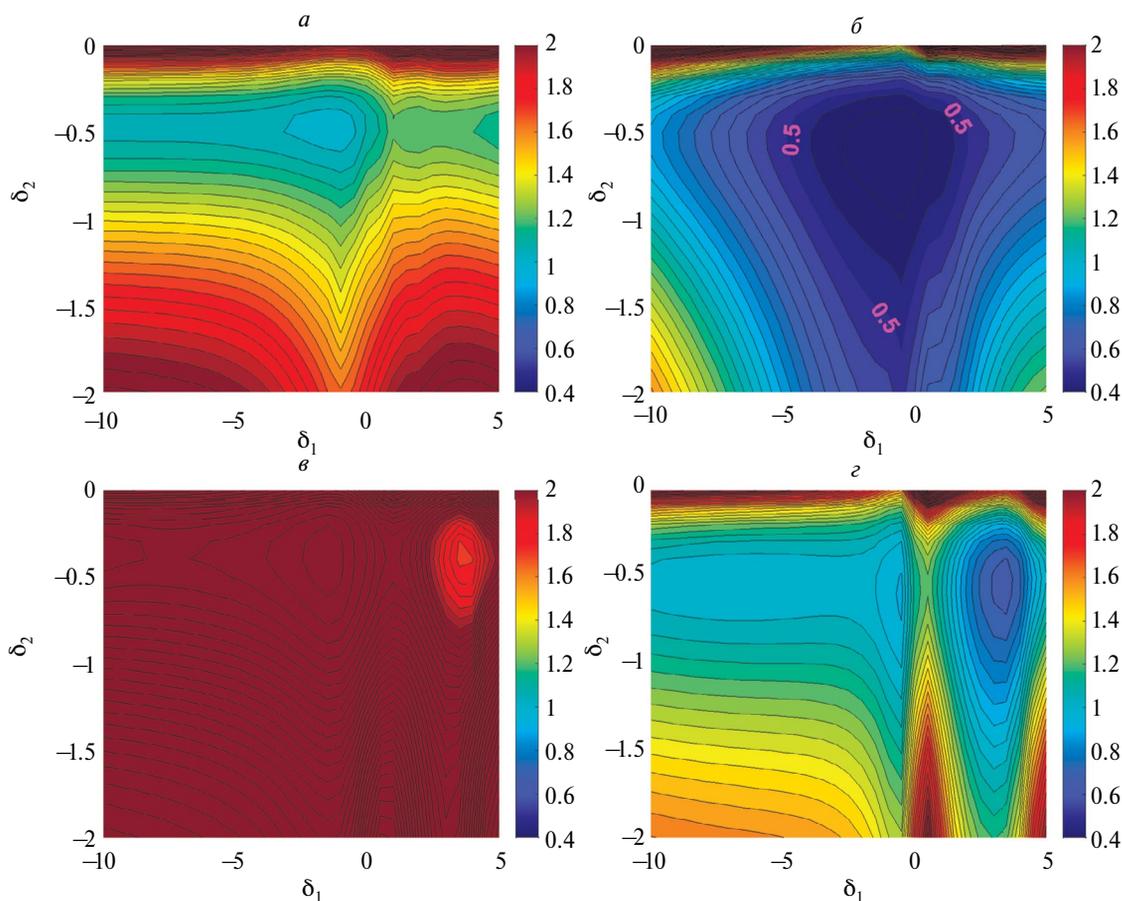
Показано, что:

1. Более низкие температуры достигаются при слабом поле, резонансном D2-линии (рис. 5б, г). Предельные значения, достигаются в при  $lin \perp lin$  поляризации охлаждающих полей, и достижимо лазерного охлаждения ниже доплеровского предела (рис. 5б).

2. Интенсивность и поляризация поля, резонансного D1-линии, в первую очередь задает положение зоны глубокого охлаждения, но не оказывает принципиального влияния на достижимые температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, построена модель полихроматического охлаждения легких щелочных металлов, модель



**Рис. 5.** Величина  $k_B T_{eff} = \langle p^2 / M \rangle$  в единицах  $\hbar\gamma$  для различных интенсивностей охлаждающих световых полей: (а)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля,  $S_2 = 0.1$ ,  $S_1 = 1$ ; (б)  $lin \perp lin$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля,  $S_2 = 0.1$ ,  $S_1 = 1$ ; (в)  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля,  $S_2 = 1$ ,  $S_1 = 0.1$ ; (г)  $lin \perp lin$  поляризация для обоих компонент бихроматического поля,  $S_2 = 1$ ,  $S_1 = 0.1$ .

была апробирована для атома  ${}^6\text{Li}$ , имеющего сложную структуру уровней. Установлено, что охлаждение достигается, при красной отстройке поля, резонансного D2-линии, и при отстройке любого знака, поля резонансного D1-линии, в широком диапазоне отстроек. Что отличается от случая охлаждения в монохроматическом поле, где отстройка должна быть красной. Оптимальная отстройка по полю, резонансному D2-линии, равна  $\delta_2 \sim -0.5\gamma$ , оптимальная отстройка по полю, резонансному D1, зависит от поляризации и интенсивности компонент бихроматического светового поля. Для достижения и преодоления доплеровского предела лазерного охлаждения атомов  ${}^6\text{Li}$   $k_b T_D = \hbar\gamma/2$  принципиальным является выбор  $\text{lin} \perp \text{lin}$  поляризационной конфигурацией поля, резонансного D2-линии, для  $\sigma^+ - \sigma^-$  поляризационной конфигурации температуры оказываются, как минимум, в два раза выше доплеровского предела. Для достижения минимальных температур, ниже доплеровского предела, необходимо использовать слабое поле, резонансное D2-линии.

Интенсивность и отстройка поля, резонансного D1-линии, влияет на положение оптимума лазерного охлаждения, но не на предельные значения температур. При этом оптимум оставаясь стабильным по отстройке поля, резонансного D2-линии, плавает по отстройке поля, резонансного D1-линии. Поэтому, в эксперименте, где используются поля конкретных интенсивности, необходимо сканировать отстройку D1-линии, для получения минимальных температур, и повторять это, при изменении соотношения интенсивностей световых полей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00198, <https://rscf.ru/project/23-22-00198/>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ludlow A.D., Boyd M.M., Ye J. et al. // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. No. 2. P. 637.
- Тайченачев А.В., Юдин В.И., Багаев С.Н. // УФН. 2016. Т. 186. № 2. С. 193; Taichenachev A.V., Yudin V.I., Bagaev S.N. // Phys. Usp. 2016. V. 59. No. 2. P. 184.
- Marti G.E., Hutson R.B., Goban A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. No. 10. Art. No. 103201.
- Cornell E.A., Wieman C.E. // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. No. 3 P. 875.
- Ketterle W. // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. No. 4. P. 1131.
- Турлапов А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 2. С. 104; Turlapov A.V. // JETP Lett. 2012. V. 95. No. 2. P. 96.
- Bongs K., Holynski M., Vovrosh J. et al. // Nature Rev. Phys. 2019. V. 1. No. 12. P. 731.
- Dang H.B., Maloof A.C., Romalis M.V. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. No. 15. Art. No. 151110.
- Рябцев И.И., Колачевский Н.Н., Тайченачев А.В. // Квант. электрон. 2021. Т. 51. № 6. С. 463; Ryabtsev I.I., Kolachevsky N.N., Taichenachev A.V. // Quantum Electron. 2021. V. 51. No. 6. P. 463.
- Колачевский Н.Н., Хабарова К.Ю., Заливако И.В. и др. // Ракетно-косм. приборостр. и информ. сист. 2018. Т. 5. № 1. С. 13; Kolachevsky N.N., Khabarova K.Yu., Zalivako I.V. et al. // Rocket-Space Device Eng. Inform. Syst. 2018. V. 5. No. 1. P. 12.
- Minogin V.G., Letokhov V.S. Laser light pressure on atoms. New York: Gordon and Breach, 1987.
- Kazantsev A.P., Surdutovich G.I., Yakovlev V.P. Mechanical action of light on atoms. Singapore: World Scientific, 1990. 380 p.
- Metcalf H.J., Van der Straten P. Laser cooling and trapping. New York: Springer, 1990. 340 p.
- Dalibard J., Cohen-Tannoudji C. // J. Physics B. 1985. V. 18. No. 8. P. 1661.
- Javanainen J. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. No. 9. P. 5857.
- Dalibard J., Cohen-Tannoudji C. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1989. V. 6. No. 11. P. 2023.
- Прудников О.Н., Тайченачев А.В., Тумаикин А.М., Юдин В.И. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 3. С. 791; Prudnikov O.N., Taichenachev A.V., Tumaikin A.M., Yudin V.I. // JETP. 1999. V. 88. No. 3. P. 433.
- Кирпичникова А.А., Прудников О.Н., Ильенков Р.Я. и др. // Квант. электрон. 2020. Т. 50. № 10. С. 939; Kirpichnikova A.A., Prudnikov O.N., Il'nikov R. Ya. et al. // Quantum Electron. 2020. V. 50. No. 10. P. 939.
- Riedmann M., Kelkar H., Wübbena T. et al. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. No. 4. Art. No. 043416.
- Hobson R., Bowden W., Vianello A. et al. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. No. 1. Art. No. 013420.
- Прудников О.Н., Тайченачев А.В., Юдин В.И. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 9. С. 660; Prudnikov O.N., Taichenachev A.V., Yudin V.I. // JETP Lett. 2015. V. 102. No. 9. P. 576.
- Kalganova E., Prudnikov O., Vishnyakova G. et al. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. No. 3. Art. No. 033418.
- Питаевский Л.П. // УФН. 1998. Т. 168. № 6. С. 641; Pitaevskii L.P. // Phys. Usp. 1998. V. 41. No. 6. P. 569.
- Казан М.Ю., Турлапов А.В. // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 225; Kagan M.Yu., Turlapov A.V. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 3. P. 215.
- Lin Z., Shimizu K., Zhan M. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. No. 7B. Art. No. L1324.
- Burchianti A., Valtolina G., Seman J.A. et al. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. No. 4. Art. No. 043408.
- Mosk A., Jochim S., Moritz H. et al. // Opt. Lett. 2001. V. 26. No. 23. P. 1837.
- Grier A.T., Ferrier-Barbut I., Rem B.S. et al. // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. No. 6. Art. No. 063411.
- Ильенков Р.Я., Кирпичникова А.А., Прудников О.Н. // Квант. электрон. 2022. Т. 52. № 2. С. 137;

- Ilenkov R.Ya., Kirpichnikova A.A., Prudnikov O.N.* // Quantum Electron. 2022. V. 52. No. 2. P. 137.
30. *Yoo S.M., Javanainen J.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. No. 5. P. 3071.
31. *Прудников О.Н., Тайченачев А.В., Тумайкин А.М., Юдин В.И.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 3. С. 499; *Prudnikov O.N., Taichenachev A.V., Tumaikin A.M., Yudin V.I.* // JETP. 2004. V. 98. No. 3. P. 438.
32. *Безвербный А.В., Прудников О.Н., Тайченачев А.В. и др.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 3. С. 437; *Bezverbnyi A.V., Prudnikov O.N., Taichenachev A.V. et al.* // JETP. 2003. V. 96. No. 3. P. 383.
33. *Chang S., Minogin V.* // Phys. Rep. 2002. V. 365. No. 2. P. 65.
34. *Adams C.S., Riis E.* // Progr. Quantum. Electron. 1997. V. 21. No. 1. P. 1.

## Limits of laser cooling of light alkaline metals in polychromatic light field

R. Ya. Ilenkov<sup>1,\*</sup>, O. N. Prudnikov<sup>1,2</sup>, A. V. Taichenachev<sup>1,2</sup>, V. I. Yudin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk National Research State University Novosibirsk, 630090, Russia*

\*e-mail: [ilenkov.roman@gmail.com](mailto:ilenkov.roman@gmail.com)

A model has been developed for laser cooling of alkali atoms in a polychromatic field, considering the real structure of atomic levels. The model was tested on the example of the 6Li atom. The minimum achievable temperatures of laser cooling of light alkali atoms are studied for different polarizations of the light field components, and the possibility of cooling below the Doppler limit is shown.

*Keywords:* laser cooling, atomic kinetics, cold atom, optical lattice

УДК 538.958

## КИНЕТИКА И ТРАЕКТОРИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА НАТРИЯ

© 2024 г. Е. А. Протасова<sup>1,\*</sup>, А. Л. Ракевич<sup>1</sup>, Е. Ф. Мартынович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук», Иркутск, Россия

\* E-mail: eaprot@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Впервые исследованы одиночные центры окраски в кристаллах фторида натрия. Измерены квантовые траектории интенсивности трех типов центров, люминесцирующих в видимой области спектра, один из которых является  $F_3^+$ -центром. Установлено, что они имеют мерцающий характер. Механизм мерцаний обусловлен переходами центров из возбужденного синглетного состояния в триплетное и, далее, в основное синглетное. Среднее время жизни основного триплетного состояния для  $F_3^+$ -центров, измеренное по квантовым траекториям люминесценции одиночных центров, равно 1.9 с, что совпадает с результатами прошлых измерений по кинетике затухания триплетной люминесценции, проведенных на ансамбле  $F_3^+$ -центров.

*Ключевые слова:* люминесценция, фторид натрия, одиночный центр окраски, квантовая траектория, нелинейный фотографический материал

DOI: 10.31857/S0367676524070055, EDN: PCIFRF

### ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК) являются актуальными объектами исследования. Благодаря простому кристаллическому строению такие вещества находят применение в качестве модельных объектов для изучения различных типов дефектов в твердых телах, механизмов их образования и эволюции при различных физических воздействиях. Наиболее характерными дефектами в этих кристаллах являются центры окраски. Простые и агрегатные центры окраски являются изоэлектронными аналогами атомов, молекул и молекулярных ионов водорода. Как правило, они способны люминесцировать и часто используются в фундаментальных исследованиях [1–6]. Кроме того, они используются в качестве рабочих центров нелинейных фотографических люминесцентных материалов для изучения высоконелинейных процессов взаимодействия света и вещества [7], в методах записи визуальной и цифровой информации на оптических носителях [8, 9]. Широко используются центры окраски в качестве рабочих центров дозиметрических материалов, применяемых, например в радиационной медицине [10].

Известны нелинейные фотографические материалы на основе фторида лития, фторида магния,

а также хлорида калия с примесью азотнокислого таллия. Ранее нами изучено, что в кристалле  $KCl-TlNO_3$  образуется люминесценция, которая имеет высокий выход в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре [11, 12]. Для более глубокого исследования разных материалов и разных явлений взаимодействия нужно иметь набор материалов, в том числе с разной степенью нелинейности взаимодействия со светом. Также известно, что ширина запрещенной зоны в кристалле фторида натрия меньше, чем у фторида лития, что является преимуществом. В связи с этим было предложено изучить материал на основе фторида натрия.

Эксперимент с кристаллом  $NaF$  проводился на одиночных центрах окраски. Изучение одиночных центров окраски открывает новые возможности для более детального исследования их свойств и разработки на этой основе новых приложений. Ранее одиночные центры окраски изучались на кристаллах алмаза [14], а также на кристаллах фторида лития [15–17].

Целью данной работы являлось исследование одиночных центров окраски в кристалле  $NaF$  для изучения их свойств по экспериментально измеренным квантовым траекториям интенсивности их люминесценции.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для создания центров окраски образцы кристаллов фторида натрия облучались малой дозой рентгеновского излучения (трубка БС-1) в течение 5 с при напряжении 40 кВ и силе тока 20 мкА.

Спектры и кинетика люминесценции, а также траектории ее интенсивности исследовались на конфокальном люминесцентном сканирующем микроскопе с временным разрешением MicroTime 200 при комнатной температуре. В образце фторида натрия люминесценция полученных исследуемых центров возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм, импульсами с длительностью 70 пс при частоте повторений 10 МГц. Спектры люминесценции записывались с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000, входящего в состав микроскопа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные спектры, измеренные в центре облученной области и при последовательном перемещении от центра к периферии с шагом 100 мкм. Из вида этих спектров следует, что в кристалле образован градиент концентраций центров окраски. Это позволило нам, путем перемещения образца, выбрать области с концентрацией, оптимальной для регистрации одиночных центров.

Спектр имеет асимметричный вид, отсюда следует вывод, что в образце при данном возбуждении люминесцируют, по крайней мере, два типа центров. Это согласуется с литературными данными [18–22], из которых следует, что в этих условиях возбуждаются  $F_2$  и  $F_3^+$ -центры.

Сканируя построчно образец, мы получали изображения одиночных центров окраски. Далее были измерены квантовые траектории для одиночных центров окраски в кристалле фторида натрия. Эти траектории имеют мерцающий характер, как и для многих других квантовых систем, например квантовых точек [23]. По литературным данным, время жизни в триплетном состоянии для  $F_3^+$ -центров, измеренное по кинетике затухания интенсивности люминесценции ансамбля центров, составляет 1.9 с [19]. Таким образом, квантовые траектории можно было разделить на два типа — более часто мерцающие, принадлежащие  $F_3^+$ -центрам, см. рис. 2а, и траектории, предварительно принадлежащие  $F_2$ -центрам.

По различному характеру мерцаний квантовых траекторий одиночных центров окраски в кристалле NaF, можно заключить, что траектории, которые мы предположительно отнесли к  $F_2$ -центрам, можно разделить на два типа: траектории с короткими всплесками свечения (см. рис. 2б) и траектории с более длительным свечением (см. рис. 2в). Исходя из этого методом вычисления среднего значения было подсчитано среднее время жизни триплетного состояния данных центров, которое составило для первого типа  $11.08 \pm 2.80$  с, для второго типа  $9.58 \pm 1.98$  с. Погрешность была подсчитана по методу Стьюдента. Полученные значения являются близкими в пределах погрешности. Таким образом, нельзя однозначно сказать какие траектории относятся к  $F_2$ -центрам, а какие — к центрам ранее не изученным. В связи с этим было решено условно обозначить эти центры как «центр 1» и «центр 2».

Помимо траекторий интенсивности люминесценции одиночных центров окраски с помощью сканирующего микроскопа MicroTime 200, можно

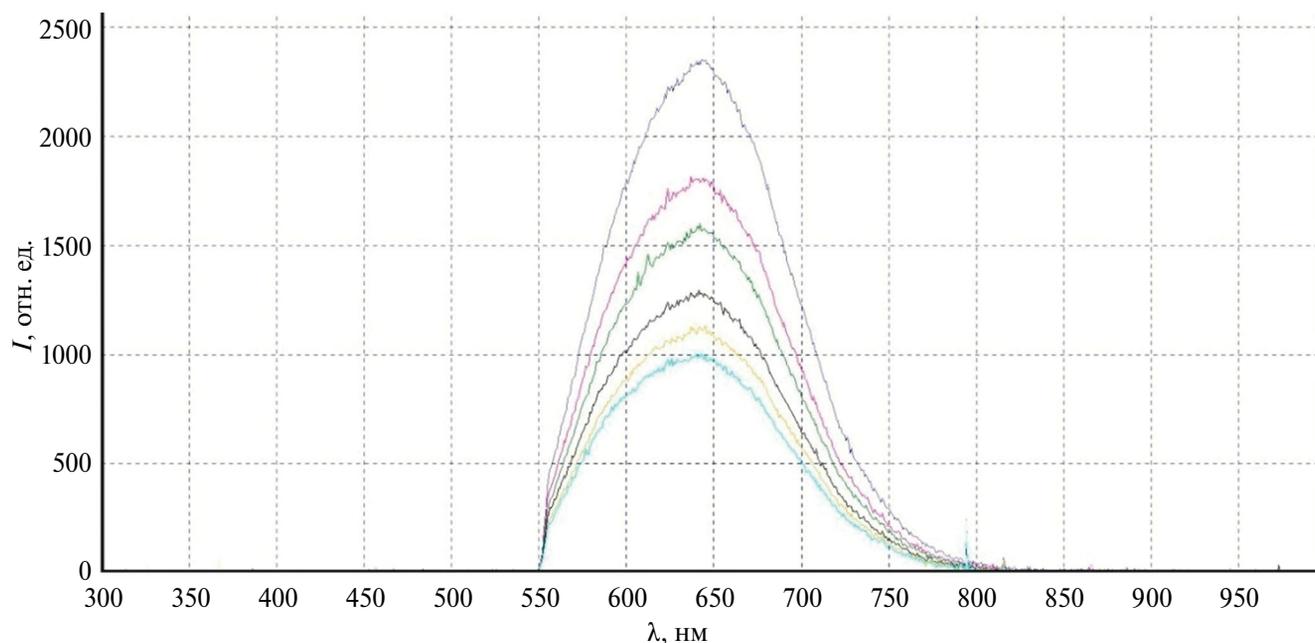


Рис. 1. Спектры центров окраски в кристалле NaF.

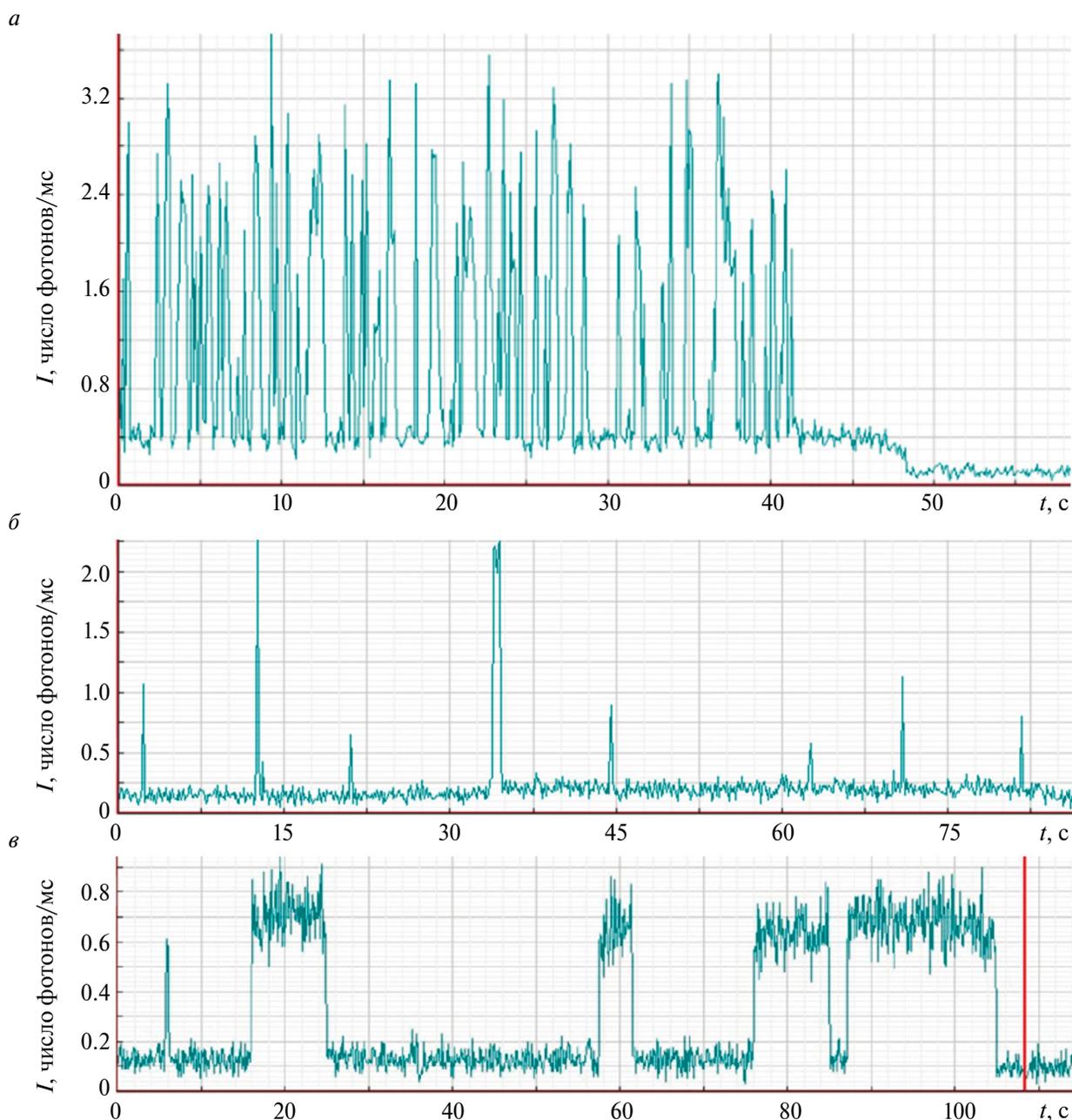


Рис. 2. Квантовые траектории интенсивности люминесценции одиночных: (а)  $F_3^+$ -центра, (б) центра первого типа, (в) центра второго типа.

исследовать кинетику люминесценции центров (см. рис. 3). Таким образом, было подсчитано среднее время жизни в возбужденном синглетном состоянии, оно составило 8.12 нс для  $F_3^+$ -центра, 9.39 нс для центра 1 и 9.33 нс для центра 2. Данные значения времени жизни в пределах погрешности измерения совпадают с литературными данными [18].

Исследованные центры окраски в кристалле NaF сравнительно быстро отжигаются под действием возбуждающего лазерного излучения вследствие фотохимических реакций, в результате чего траектории

обрываются. Среднее время общей продолжительности траекторий интенсивности люминесценции, определенное по совокупности центров каждого типа, представляет собой время фотовыжигания этих центров в световом поле данной интенсивности.

В следующем эксперименте изучалась оптическая устойчивость центров окраски к возбуждающему излучению. В этом эксперименте кристалл фторида натрия находился под действием лазерного излучения, длина волны которого составляет 532 нм, в течение 15 минут при частоте чередований импульсов 10 МГц,

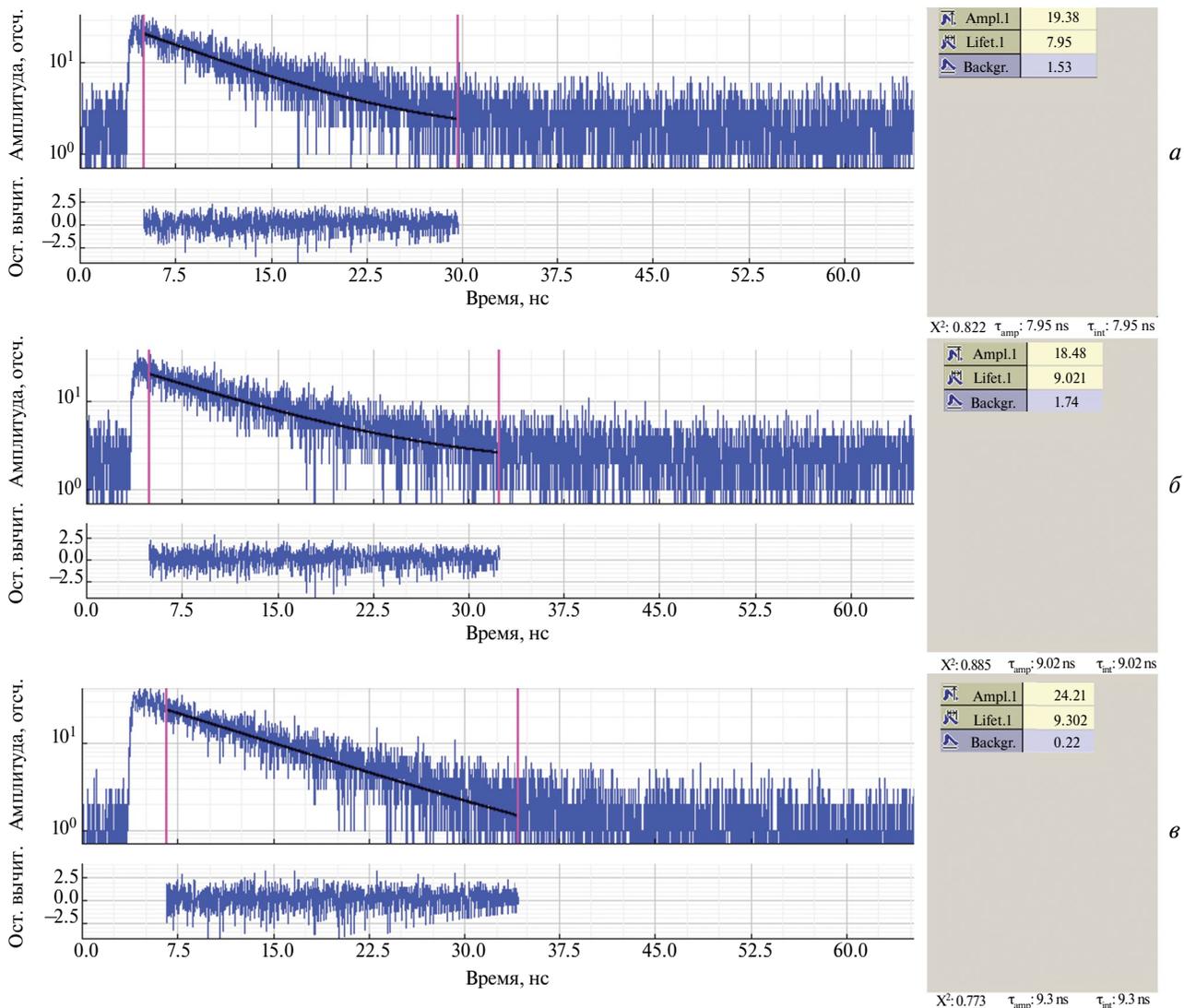


Рис. 3. Кинетика люминесценции (а)  $F_3^+$ -центра, (б) центра первого типа, (в) центра второго типа в кристалле фторида натрия.

продолжительностью 70 пс и пиковой плотностью мощности приблизительно  $1 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-2}$ . На рис. 4

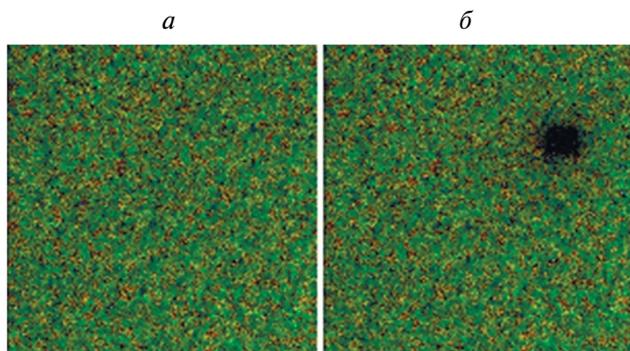


Рис. 4. Сканированная фотография центров окраски в NaF: (а) до выжигания и (б) после 15 минут выжигания, размер изображения  $80\times 80 \text{ мкм}$ .

приведены сканированные люминесцентные фотографии кристалла в плоскости фокуса объектива микроскопа, лежащей на расстоянии 50 мкм от поверхности, до и после выжигания. Темная область на рис. 4 — это область фотовыжигания центров.

Для каждого центра окраски по квантовой траектории люминесценции можно определить время фотовыжигания. Для  $F_3^+$ -центров это время составило  $31\pm 9$  с, для центра 1 —  $49\pm 13$  с, для центра 2 —  $25\pm 8$  с.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были измерены квантовые траектории одиночных центров окраски в кристалле NaF. Зарегистрированные траектории имеют мерцающий характер. Фотоны люминесценции группируются в интервалах времени, когда центры окраски

находятся в синглетном состоянии. При переходе в триплетное состояние люминесценции нет.

Полученные квантовые траектории были разделены на две группы: траектории характерные, как предполагалось, для  $F_2$ -центров, и траектории для  $F_3^+$ -центров, так как среднее время жизни в триплетном состоянии  $F_3^+$ -центров совпадает с известным временем затухания временного компонента триплетной люминесценции по литературным данным. В свою очередь, траектории, которые предварительно были отнесены к  $F_2$ -центрам, можно разделить на два типа. Несмотря на близость значений постоянных времени затухания интенсивности люминесценции этих центров, временной ход их траекторий существенно различается. Поэтому мы делаем вывод, что один из этих типов является  $F_2$ -центром, а второй является неизвестным. По характеристикам данных траекторий подсчитаны: среднее время жизни в триплетном состоянии одиночных центров 1 и 2, которое составило  $11.08 \pm 2.8$  с и  $9.58 \pm 1.98$  с, среднее время жизни в возбужденном синглетном состоянии для этих центров (9.39 нс и 9.33 нс) и  $F_3^+$ -центров (8.12 нс). Среднее время фотовыжигания в условиях нашего эксперимента для центров 1 и 2 составляет, соответственно,  $49 \pm 13$  с и  $25 \pm 8$  с, а для  $F_3^+$ -центров —  $31 \pm 9$  с.

Одним из недостатков данного кристалла, как нелинейного фотографического материала, является малая оптическая устойчивость рабочих центров.

Работа поддержана научным проектом № 0243-2021-0004 в рамках плана фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зилов С.А., Войтович А.П., Бойченко С.В. и др.* // Изв. РАН Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 89; *Zilov S.A., Voitovich A.P., Boychenko S.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 81.
2. *Мартынович Е.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 12. С. 655; *Martynovich E.F.* // JETP Lett. 1989. V. 49. No. 12. P. 752.
3. *Courrol L.C., Samad R.E., Gomes L. et al.* // Opt. Express. 2004. V. 12. No. 2. P. 288.
4. *Kurobori T., Sakai T., Aoshima S.* // Phys. Stat. Sol. A. 2007. V. 204. No. 3. P. 699.
5. *Дресвянский В.П., Бойченко С.В., Зилов С.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 97; *Dresvyanskiy V.P., Boychenko S.V., Zilov S.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 89.
6. *Мартынович Е.Ф.* Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд. Иркутского ун-та, 2004. 227 с.
7. *Martynovich E.F., Dresvyanskiy V.P., Lazareva N.L. et al.* // Advanced Photonics 2017. OSA Technical Digest. Optica Publishing Group, 2017. Art. No. W2. P. 6.
8. *Maurer P.C., Maze J.R., Stanwix P.L. et al.* // Nature Phys. 2010. V. 6. No. 11. P. 912.
9. *Мартынович Е.Ф., Чернова Е.О., Дресвянский В.П.* Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя. Патент РФ № 2653575, кл. C03B33/09, B44F1/06. 2018.
10. *Piccinini M., Nichelatti E., Ampollini A. et al.* // EPL. 2017. V. 117. No. 3. Art. No. 37004.
11. *Мартынович Е.Ф.* Нелинейный фотографический люминесцентный материал. Патент РФ № 2758567, кл. G03C1/725. 2021.
12. *Протасова Е.А., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1424; *Protasova E.A., Rakevich A.L., Martynovich E.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 10. P. 1179.
13. *Цуканов А.В.* // Микроэлектрон. 2012. Т. 41. № 2. С. 104; *Tsukanov A.V.* // Russ. Microelectron. 2012. V. 41. No. 2. P. 91.
14. *Collins A.T., Thomaz M.F., Jorge M.I.B.* // J. Physics C. 1983. V. 16. No. 11. P. 2177.
15. *Müller A., Neumann R., Schwartz K. et al.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66 (Suppl. 1). P. 1147.
16. *Мартынович Е.Ф., Зилов С.А., Дресвянский В.П.* // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 5. С. 667; *Martynovich E.F., Zilov S.A., Dresvyanskiy V.P.* // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 5. P. 625.
17. *Boichenko S.V., Koenig K., Zilov S.A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 552. Art. No. 012048.
18. *Anipko A.V., Ivanov V. Yu., Juravleva E. Yu. et al.* // Proc. 13th RPC (Tomsk, 2006). P. 159.
19. *Elsässer K., Seidel H.* // Phys. Stat. Sol. B. 1971. V. 43. No. 1. P. 301.
20. *Shulgin B.V., Ivanov V. Yu., Tcherepanov A.N. et al.* // Phys. Stat. Sol. C. 2007. V. 4. No. 3. P. 1126.
21. *Nahum J.* // Phys. Rev. 1968. V. 174. No. 3. P. 1000.
22. *Andrews R.A., Kim Y.W.* // Phys. Rev. 1968. V. 170. No. 3. P. 793.
23. *Аржанов А.И., Савостьянов А.О., Магарян К.А. и др.* // Фотоника. 2021. Т. 15. № 8. С. 622; *Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A. et al.* // Photonics Russ. 2021. V. 15. No. 8. P. 622.

## Kinetics and quantum trajectories of luminescence intensity of single-color centers in sodium fluoride crystals

E. A. Protasova<sup>1, \*</sup>, A. L. Rakevich<sup>1</sup>, E. F. Martynovich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033, Russia*

*\*e-mail: eaprot@yandex.ru*

For the first time we studied the single-color centers in sodium fluoride crystals. The quantum intensity trajectories of three types of luminescence centers emitting in the visible region of the spectrum were observed; one of which is the  $F_3^+$ -center. The blinking of quantum trajectories is caused by transitions of the centers from the excited singlet state to the triplet state and, further, to the main singlet state. The average lifetime of the main triplet state for  $F_3^+$ -centers measured from observations of quantum trajectories of luminescence of single centers is 1.9 s, which coincides with the results of past measurements on the decay kinetics of triplet luminescence of ensemble of  $F_3^+$ -centers.

*Keywords:* luminescence, sodium fluoride, single color center, quantum trajectory, nonlinear photographic material

УДК 538.9:535.37:539.122.04

## НОВЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА ВО ФТОРИДАХ НАТРИЯ И ЛИТИЯ

© 2024 г. Н. Т. Максимова<sup>1,\*</sup>, Д. Д. Мирошник<sup>1</sup>, А. И. Евдокимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия

\* E-mail: Natmax\_2001@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследован механизм формирования центров люминесценции коротковолнового диапазона (400–500 нм) в кристаллах LiF. Установлено, что исследуемые центры — собственные дефекты кристаллической решетки, созданные в результате радиационно-термического процесса. Предлагаемая модель центра реализована в решетке NaF. Обнаружено, что во фториде натрия новые центры позволяют получить коротковолновую люминесценцию в желто-зеленом диапазоне.

*Ключевые слова:* центр окраски, кристалл, дефект, фторид лития, коротковолновая люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524070062, EDN: PCFFPM

### ВВЕДЕНИЕ

Дефектность, сформированная в объеме кристаллов LiF и NaF в результате ионизирующего воздействия, обладает необычайно длительной стабильностью в процессе хранения объекта. Одной из причин является высокий порог радиационного повреждения. Другая причина в том, что NaF и LiF — кристаллы широкозонные, и окрашенные образцы нечувствительны к видимому свету. Отмеченные особенности дают значительные перспективы при использовании таких сред для визуализации источников излучения [1–6]. В числе наиболее перспективных направлений следует отметить такие, как лазерная запись цифровой или визуальной информации в прозрачных объемных и многослойных оптических носителях [2], формирование изображений, которые визуализируются в их люминесцентном излучении [3–5], получение эффективных кристаллических, пленочных и наноструктурных фторидных материалов для современных приложений в фотонике и электронике [6]. Кристалл LiF, являясь эффективным детектором рентгеновского спектрального диапазона, может быть использован для записи изображения в 3D-формате [1].

Аддитивная модель (RGB) описывает способ кодирования цвета для воспроизведения посредством трех основных цветов. Результатом является полноцветная запись информации. Формирование видимого изображения в объеме кристалла может быть обеспечено наличием центров, люминесцирующих в видимом диапазоне [2]. В LiF в числе таких центров

$F_2$  ( $\lambda_m = 670$  нм, красное свечение) и  $F_3^+$  ( $\lambda_m = 543$  нм, зеленое свечение). О формировании центров окраски, люминесцирующих в LiF в голубом диапазоне, заявлено в ряде работ [7, 8]. Вместе с тем, структура и модель обнаруженных центров требуют дальнейшего изучения.

Поиск новых центров RGB-диапазона, установление их структуры и выявление условий достижения максимальной концентрации остаются в числе основных проблем данного направления [9, 10]. Так для получения голубой компоненты люминесценции необходимо преодолеть ряд сложностей. Прежде всего, максимально подавить поглощение в области возможной голубой люминесценции. Во-вторых, нужно создать условия для выделения полосы поглощения, которая может быть возможным кандидатом для возбуждения свечения.

Диапазон люминесценции центров окраски во фториде лития простирается от 400 до 1400 нм. Люминесценция в зеленом и красном диапазонах широко изучена в связи с многочисленными работами по лазерной генерации на  $F_2$  и  $F_3^+$ -центрах. Вместе с тем сообщения о люминесценции в LiF в голубом диапазоне (420–490 нм) весьма немногочисленны.

Так при исследовании полос поглощения при 320 нм и 378 нм, которые в LiF были приписаны  $R_1$ - и  $R_2$ -центрам в соответствии с R-полосами в других ШГК, было обнаружено свечение. Причем при возбуждении в полосе  $R_1$  — 730 нм, а в  $R_2$  — 495 нм [11]. О том, что  $R_1$ - и  $R_2$ -полосы возникают при переходе

в одном и том же центре отмечено также в работе [12]. Однако авторы [12] обнаружили, что в области перекрытия  $R_1$ - и  $R_2$ -полос образуется центр окраски, который не связан ни с каким-либо из известных центров. По мнению авторов [12], этот X-центр является общей характеристикой кристалла LiF, облученного при КТ. Модель нового центра предложена не была. Слабое голубое свечение с максимумом при 490 нм наблюдалось в работе [13] при возбуждении с коротковолнового края M-полосы. Полоса возбуждения соответствует области поглощения X-центров. Авторы [13] связывают наблюдаемую люминесценцию с центрами, лежащими под M-полосой. Целью нашего исследования было выявление природы центров голубого свечения и определение оптимальных условий их образования.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы LiF и NaF в наших экспериментах были выращены в вакууме без добавления примесей, или на воздухе с добавлением кислородсодержащих примесей в виде солей и окислов. Концентрация  $\text{OH}^-$  ионов, оценивалась с использованием формулы Смакулы [14], и составляла от  $5 \cdot 10^{17}$ — $3 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Ряд

кристаллов имел небольшое содержание металлической примеси.

Кристаллы были предварительно облучены гамма-излучением от источника  $^{60}\text{Co}$  в интервале доз ( $3 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^5$  Кл·кг $^{-1}$ ). Температурный интервал облучения составлял 77—600 К.

Спектры поглощения в видимом диапазоне измерялись с помощью спектрофотометра Lomo SF-56 и в ИК-диапазоне с помощью фурье-спектрофотометра Shimadzu IR Affinity-1S. Низкотемпературные измерения спектров поглощения были выполнены с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-950. Спектры свечения были измерены на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi 650-10S.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование дефектов, обеспечивающих голубое свечение во фториде лития, мы наблюдали в образцах окрашенных кристаллов LiF вне зависимости от источника облучения (гамма-кванты, рентгеновское излучение или пучок ускоренных электронов). Характерный спектр поглощения таких образцов представлен на рис. 1а. При возбуждении в полосе

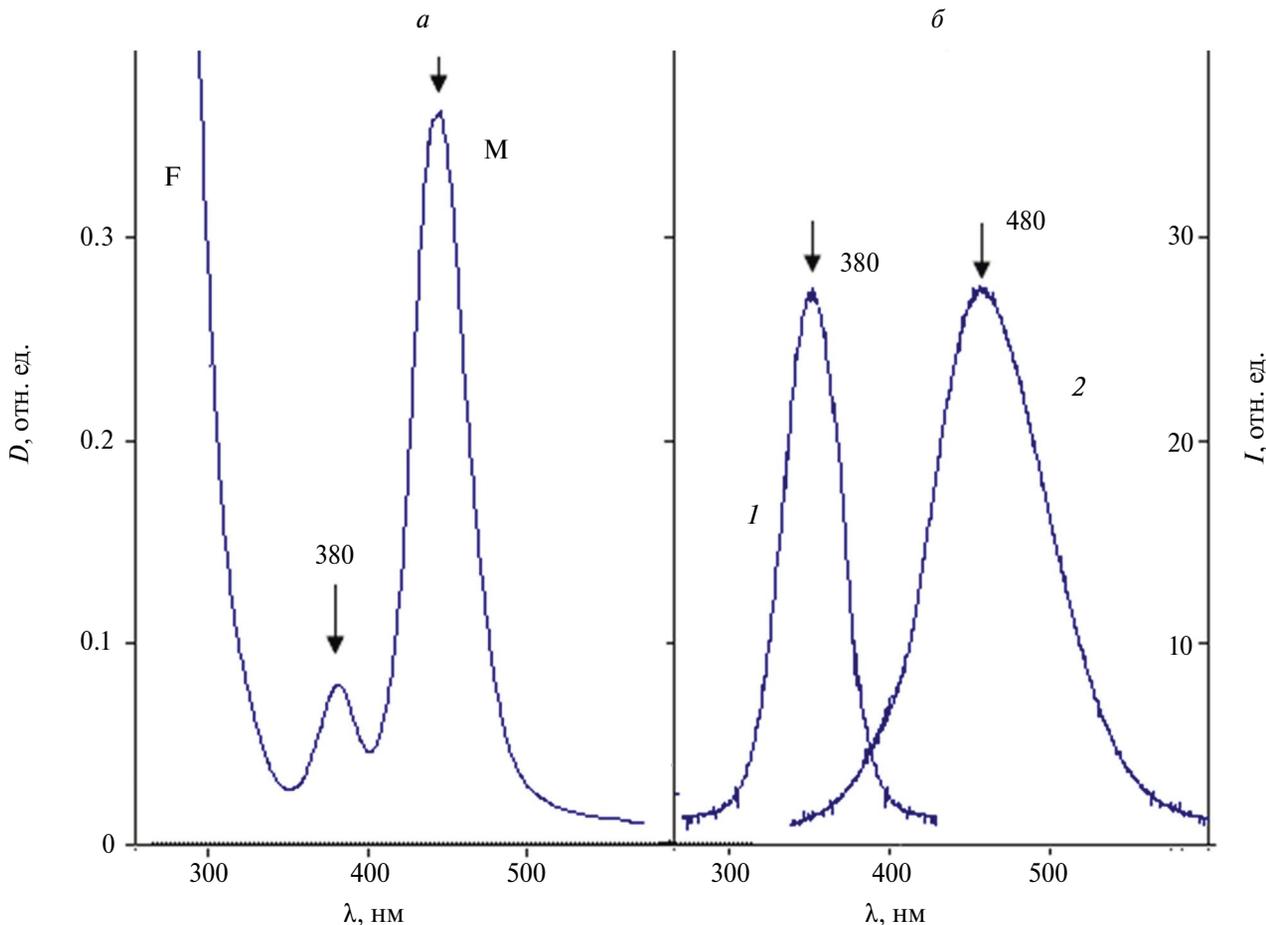


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) голубого диапазона в кристаллах LiF. 1 — возбуждение, 2 — свечение.

поглощения с  $\lambda_m = 380$  нм наблюдается свечение, спектр которого представлен на рис. 1б. Особенно noteworthy является присутствие в спектре поглощения, наряду с пиками F и M, полосы, которая по положению в спектре соответствует  $R_2$ -центрам. Для выявления механизма образования дефектов, ответственных за эту полосу, было проведено формирование центров окраски при различных радиационно-термических условиях. Ключевыми моментами для выбора температурного режима создания центров являются температурные ограничения подвижности анионных вакансий (ниже 150 К), температуры, при которых затормаживается колебательный процесс ОН-ионов ( $-60^\circ\text{C}$ ), а также температурные диапазоны существования центров окраски различного типа.

Так в кристалле, облученном при 300 К, присутствуют центры окраски; F, M,  $R_1$ ,  $R_2$  и поглощение в области 500 нм, обычно отмечающееся как N-область (рис. 2а).

После облучения при температуре кипения жидкого азота и последующего нагрева до 300 К в спектре поглощения не наблюдалось полос в R-области спектра (рис. 2б). Сформированы F, M и полоса в области 500 нм. При возбуждении в M-полосе наблюдается свечение  $F_3^+$ -центров ( $\lambda_m = 532$  нм). Согласно [13], в данном температурном диапазоне протекают следующие процессы:  $V_a + F \rightarrow F_2^+$ ,  $F_2^+ + F \rightarrow F_3^+$  и идет частичное преобразование  $F_2^+ + e \rightarrow F_2$ . Образование  $F_3$ -центров не происходит. Вероятно, это связано с недостатком свободных электронов.

Диапазон 217–253 К характеризуется высокой подвижностью анионных вакансий. После облучения в этих условиях и последующей выдержки при КТ наблюдается эффективное образование  $F_3^+$ -центров, при этом M-полоса уширяется (рис. 2в, кривая 1).

Диапазон температур 440–580 К был выбран с целью оценки роли в формировании центров голубой люминесценции продуктов разрушения  $F_2^+$ -центров, роли освобожденных анионных вакансий, а также продуктов разрушения  $F_3^+$ -центров.

Вне зависимости от примесного состава облучение при повышенных температурах с последующим охлаждением до КТ и выдержкой при КТ приводит к эффективному образованию центров в области 360–380 нм (рис. 2в, кривая 2). Причем облучение в области температур разрушения  $F_3^+$  позволяет выделить полосу поглощения центров, отвечающих за голубую люминесценцию.

Возникает вопрос о возможном участии примеси кислорода в формировании центров голубого свечения. Однако в кристаллах LiF, выращенных в вакууме и не содержащих активирующих примесей, облучение при повышенных температурах в диапазоне 440–473 К приводит к получению выраженной полосы с  $\lambda_m = 380$  нм, в которой возбуждается голубое свечение в диапазоне 390 нм. Возбуждение в максимуме M-полосы этого кристалла дает зеленое свечение  $F_3^+$ -центров, а также слабое красное свечение, вероятно связанное с остаточной концентрацией  $F_2$ -центров. Спектр поглощения таких образцов на рис. 2в, кривая 1.

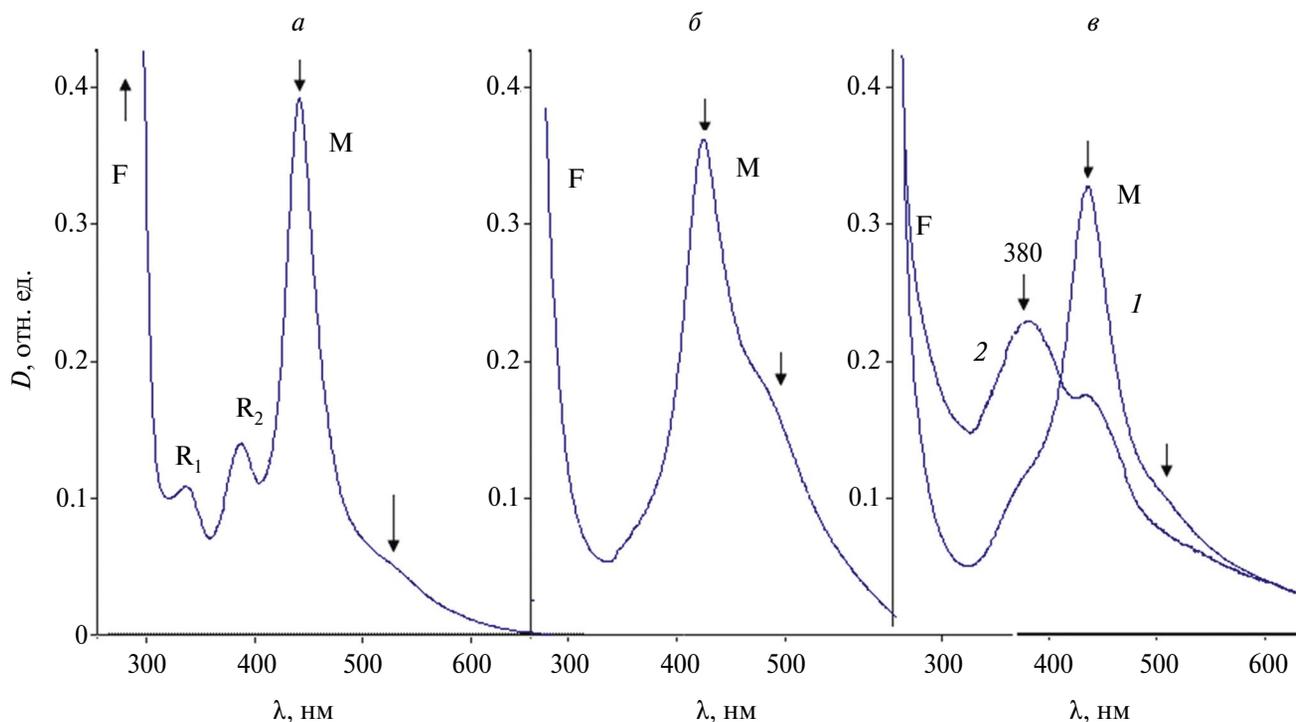


Рис. 2. Спектры поглощения центров окраски в кристаллах LiF, облученных гамма-квантами при различных температурах. (а) 300 К, (б) 77 К, (в) 1 – 217–253 К, 2 – 440–580 К. Экспозиционная доза облучения –  $5 \cdot 10^3$  Кл·кг<sup>-1</sup>.

В образцах LiF, выращенных на воздухе и содержащих активирующие примеси в виде диполей кислорода и анионной вакансии  $O-V_a^+$ , а также ионов гидроксила  $OH^-$ , после облучения при пониженных температурах (217–253 К) и последующего нагрева до КТ образуются центры  $O-F_3^+$  [15], полоса поглощения которых сдвинута в коротковолновую сторону относительно полосы обычных  $F_3^+$  (458 → 400 нм) (рис. 3а, кривая 1). При возбуждении в этой полосе наблюдается сине-зеленое свечение. Термическая обработка из области температур разрушения  $F_3^+$  приводит к спаду полосы  $O-F_3^+$  и выделению пика с  $\lambda_m = 380$  нм (рис. 3а, кривая 2).

Этот результат предполагает возможный путь разрушения  $O-F_3^+$ -центров. В частности, отход примесно-вакансионного диполя  $O-V_a^+$ . При этом возможен некоторый рост  $F_2$  полосы:  $O-F_3^+ - O-V_a^+ \rightarrow F_2$ . Это мы видим в спектре. Далее распад диполя  $O-F_3^+ - O^{--} \rightarrow F_3^+$  с последующим захватом электрона, освобожденного из ловушки:  $F_3^+ + e \rightarrow F_3$ .

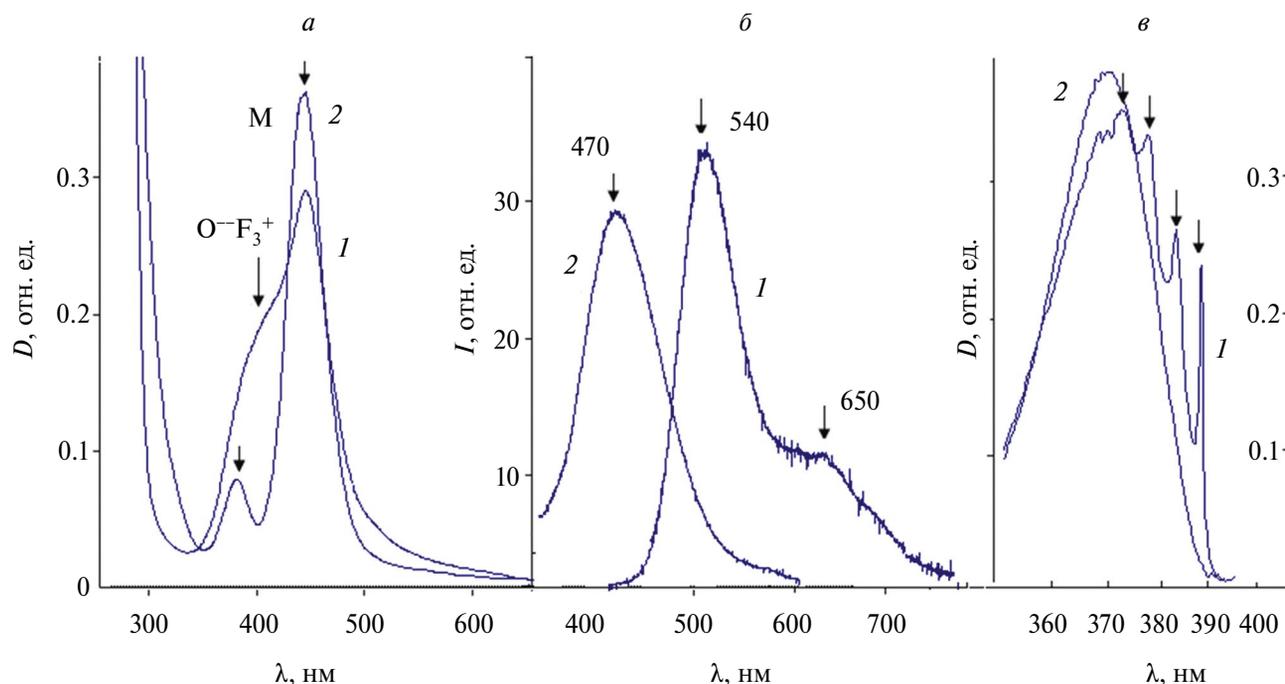
Наличие голубой компоненты в образце до термической обработки вероятно связано с присутствием центров с  $\lambda_m = 380$  нм, полоса поглощения которых скрыта под широкой полосой  $O-F_3^+$ -центров. Отсюда следует, что формирование центров с  $\lambda_m = 380$  нм, ответственных за голубое свечение не имеет прямой связи с наличием кислородных диполей.

В наблюдаемых нами условиях есть пик, совпадающий по положению с  $R_2$  (380 нм), и не наблюдается пик, соответствующий центрам  $R_1$ . Следует отметить,

что согласно имеющимся данным [16],  $R_2$ -полоса, как в LiF, так и в других ШГК имеет ряд особенностей. В частности, в отличие от  $R_1$ ,  $R_2$  проявляет тонкую структуру, которой нет у  $R_1$  [16]. Вместе с тем сравнительные измерения спектров поглощения при температуре жидкого азота показали, что в отличие от  $R_2$ , которая дает классический вариант тонкой структуры, центры голубого свечения в этих условиях дают абсолютно гладкую кривую (рис. 3в, кривая 2).

Вероятно, условия формирования существенным образом влияют на конфигурационную структуру образующихся агрегатных центров. Наблюдаемый экспериментальный факт соответствует выводам, сделанным авторами [17], а также [18,19] об изомерическом характере  $F_3$ -центров в LiF.

Таким образом, можно заключить следующее. В кристаллах LiF, облученных при температурах выше комнатной, а также в результате радиационно-термического преобразования дефектов формируются агрегатные центры с широкой полосой поглощения в области 360–380 нм. При возбуждении в этой полосе наблюдается свечение в голубом диапазоне спектра 460–490 нм. Отличительной особенностью является присутствие в R-области спектра одной полосы, которая по положению совпадает с известной  $R_2$ -полосой, но не проявляет фоновой структуры, характерной для  $R_2$ -полосы. Образованию «голубых» центров может сопутствовать образование  $F_3^+$ -центров зеленого свечения. Исследуемые «голубые» центры остаются стабильными в термическом диапазоне разрушения



**Рис. 3.** Спектры поглощения (а), (в) и спектры люминесценции (б) центров окраски в кристаллах LiF (а) 1 — LiF-O, OH после облучения гамма-квантами; 2 — LiF-O, OH после термообработки; (б) 1 — люминесценция LiF-O, OH перед термообработкой, 2 — после термообработки; (в) спектры поглощения при температуре кипения жидкого азота, 1 — полоса  $R_2$ , 2 — полоса центров голубого свечения.

$F_3^+$ -центров. Усиление полосы поглощения «голубых» центров при одновременном снижении  $F_3^+$ -полосы вероятно связано с процессом  $F_3^+ + e \rightarrow F_3$ , в результате которого происходит образование устойчивой конфигурации  $F_3$ -центра.

Известно, что  $F_3$ -центр обладает несколькими электронными состояниями [20–22]. В абсорбционном спектре такой структуры возможно проявление нескольких полос поглощения [23]. В работе [18] приведены доказательства существования различных конфигураций (изомеров)  $F_3$ -центров в LiF. Такие агрегатные дефекты отличаются пространственной формой и окружением в кристаллической решетке. В нашем случае последний факт, вероятно, определяет особенности их спектральных характеристик и их высокую термическую стабильность.

Для проверки и подтверждения полученных выводов мы обратились к кристаллу NaF. Во фториде натрия образуется тот же набор собственных дефектов решетки, что и в LiF [24, 25]. Особенностью является то, что в NaF полосы собственных дефектов сдвинуты в сторону длинноволнового диапазона. Это открывает возможность наблюдения за коротковолновой областью в диапазоне 200–400 нм, которая в LiF скрыта под интенсивной F-полосой.

В NaF дефекты, подобные тем, которые в LiF дают голубую люминесценцию, по нашим предположениям должны располагаться с коротковолнового края M-полосы. Это область R-центров, которые в NaF, согласно литературным данным [26], имеют максимумы 395 нм ( $R_1$ ) и 495 нм ( $R_2$ ). В кристаллах NaF люминесценция видимого диапазона располагается в оранжевой и красной областях. Наиболее коротковолновое — оранжевое свечение принадлежит  $F_3^+$ -центрам [27]. О люминесценции, возбуждаемой в области  $R_1$ - и  $R_2$ -центров в NaF не сообщалось. Преобразования, проведенные нами в NaF, аналогичные тем, что были проведены на LiF, дали возможность получить достаточно выраженную полосу, при возбуждении в которой мы смогли наблюдать люминесценцию в желто-зеленой области. Максимум возбуждения приходится на 435 нм, максимум свечения в области 530–540 нм. Цветное изображение люминесцирующих образцов полученных кристаллов представлено на рис. 4.

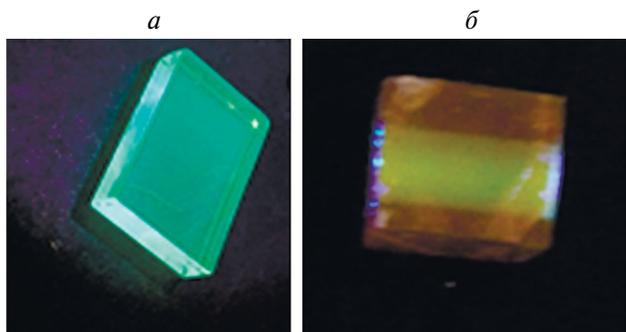


Рис. 4. Образцы кристаллов LiF (а) и NaF (б) с характерной коротковолновой люминесценцией, возбуждение 365 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что в кристаллах LiF и NaF могут быть созданы центры, люминесценция которых сдвинута в сторону голубого и зеленого диапазона. Исследуемые структуры отличаются повышенной оптической и термической устойчивостью. В кристалле NaF с новыми центрами связана не наблюдавшаяся ранее люминесценция в желто-зеленом диапазоне. Экспериментальное подтверждение одновременного формирования в LiF этих центров и  $F_3^+$ -центров, увеличение их концентрации в процессе термического разрушения  $F_3^+$ -центров, и отсутствие фонной структуры в спектре поглощения дает основание связать рассматриваемые центры с устойчивой конфигурацией собственных радиационных дефектов, представляющих собой изомер  $F_3$ -центра.

В работе использована приборная база Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках темы государственного задания на проведение научных исследований (базовая часть, проект FZZE-2023-0004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pikuz T., Faenov A., Matsuoka T. et al.* // Sci. Reports. 2016. V. 5. Art. No. 17713.
2. *Мартынович Е.Ф., Чернова Е.О., Дресвянский В.П.* Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя. Патент РФ № 2653575, кл. C03B33/09, B44F1/06. 2018.
3. *Makarov S., Pikuz S., Ryazantsev S. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2020. V. 27. No. 3. P. 625.
4. *Макаров С.С., Жвания И.А., Пикуз С.А. и др.* // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 670; *Makarov S.S., Zhvania I.A., Pikuz S.A. et al.* // High Temp. 2020. V. 58. No. 4. P. 615.
5. *Makarov S.S., Pikuz T.A., Buzmakov A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 1787. 2021. Art. No. 012027.
6. *Мартынович Е.Ф.* Нелинейный фотографический материал. Патент РФ № 2781512, кл. G03C1/725, C09K11/55, C09K11/61, C09K11/62, G02F1/355, C30B29/12. 2022.
7. *Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P. et al.* // Opt. Laser Technol. 2020. V. 131. Art. No. 106430.
8. *Maksimova N.T., Kostyukov V.M.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2069. Art. No. 020006.
9. *Максимова Н.Т., Костюков В.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 291; *Maksimova N.T., Kostyukov V.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 267.

10. *Максимова Н.Т., Костюков В.М., Иноземцева А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1279; *Maksimova N.T., Kostyukov V.M., Inozemtseva A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 9. P. 1150.
11. *Okuda A.* // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. No. 9. P. 1746.
12. *Van der Lugt K.L., Kim Y.W.* // Phys. Rev. 1968. V. 171. No. 3. P. 1096.
13. *Nahum J., Wiegand D.A.* // Phys. Rev. 1967. V. 154. No. 3. P. 817.
14. *Fowler W.B.* Physics of colour centers. New York: Academic Press, 1968. 655 p.
15. *Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Исянова Е.Д. и др.* // Опт. и спектроск. 1987. Т. 63. № 4. С. 816; *Lobanov B.D., Maksimova N.T., Isianova E.D. et al.* // Opt. Spectrosc. 1987. V. 63. No. 4. P. 485.
16. *Pierce C.B.* // Phys. Rev. 1964. V. 135. No. 1A. P. A83.
17. *Костюков В.М., Максимова Н.Т., Мыреева З.И., Зилов С.А.* // Опт. и спектроск. 1995. Т. 79. № 4. С. 625; *Kostyukov V.M., Maksimova N.T., Myreeva Z.I., Zilov S.A.* // Opt. Spectrosc. 1995. V. 79. No. 4. P. 574.
18. *Voitovich A.P., Kalinov V.S., Martynovich E.F. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2013. V. 48. No. 6. P. 381.
19. *Войтович А.П., Калинов В.С. Машко В.В. и др.* // ЖПС. 2019. Т. 86. № 1. С. 71; *Voitovich A.P., Kalinov V.S. Mashko V.V. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 1. P. 61.
20. *Стоунхэм А.М.* Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 358 с.
21. *Hughes A.E., Henderson B.* // in: Point defects in solids. V. 1. General and ionic crystals. New York-London: Plenum Press, 1972. P. 381.
22. *Зилов С.А., Войтович А.П., Бойченко С.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 89; *Zilov S.A., Voitovich A.P., Boychenko S.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 81.
23. *Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Полисадова Е.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 401; *Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A., Polisadova E.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 336.
24. *Chandra A.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. No. 4. P. 1499.
25. *Chandra A., Holcomb D.F.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. No. 4. P. 1509.
26. *Elsässer K., Seidel H.* // Phys. Stat. Sol. B. 1971. V. 43. No. 1. P. 301.
27. *Konrad K., Neubert T.J.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. No. 12. P. 4946.

## New color centers in short-wave range in sodium and lithium fluorides

N. T. Maksimova<sup>1, \*</sup>, D. D. Miroshnik<sup>1</sup>, A. I. Evdokimova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia

\*e-mail: Natmax\_2001@mail.ru

The formation mechanism of luminescence centers in short-wave range (400–500 nm) in LiF crystals is investigated. It is established, that the investigated centers are own crystal defects created in the result of the radiation-thermal process. The offered model of the center is realized in a NaF crystal. It is revealed, that in sodium fluoride the new centers allow to obtain short-wave luminescence in yellow-green range.

*Keywords:* color center, crystal, defect, lithium fluoride, short-wave luminescence

УДК 538.958

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА

© 2024 г. В.Л. Паперный<sup>1,\*</sup>, А.А. Черных<sup>1</sup>, А.С. Ищенко<sup>2</sup>, С.В. Мурзин<sup>2</sup>, А.С. Мясникова<sup>3</sup>,  
Р.Ю. Шендрик<sup>3</sup>, Е.Ф. Мартынович<sup>1,2</sup>, В.П. Дресвянский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института лазерной физики  
Сибирского отделения Российской академии наук», Иркутск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии имени А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук», Иркутск, Россия

\* E-mail: paperny@math.isu.runnet.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследованы спектрально-кинетические характеристики люминесценции кристаллов  $BaF_2$  и  $SrF_2$ , имплантированными высокоэнергичными ( $\sim 100$  кэВ) ионами Ag. Спектры люминесценции обоих кристаллов имеют схожую структуру, в которой выделяются три компонента. Положения максимумов компонент зависят от материала матрицы и длины волны возбуждения и лежат в диапазонах длин волн 500–550, 600–670 и 760–770 нм. На кинетических кривых затухания люминесценции также выделяются три компонента с характерными временами затухания  $\leq 1$  нс, около 4 нс и 13–15 нс.

*Ключевые слова:* ионная имплантация, люминесценция, спектроскопия, металлическая наночастица

DOI: 10.31857/S0367676524070079, EDN: PBTKYB

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $BaF_2$  и  $SrF_2$  находят широкое применение в качестве оптических материалов благодаря их перспективным физическим и механическим характеристикам: большой ширине запрещенной зоны, малой энергии фононов, малому коэффициенту преломления, высокой лучевой стойкости и механической прочности. В частности, кристаллы фторида бария привлекают большое внимание в качестве сцинтилляторов для детектирования частиц и излучения в физике высоких энергий, ядерной физике и лучевой терапии [1, 2]. Важным параметром сцинтиллятора является время затухания люминесценции, возбуждаемой под воздействием регистрируемых частиц, которое определяет его временное разрешение. Отметим, что среди неорганических сцинтилляторов минимальное время затухания ( $< 1$  нс) имеет коротковолновый компонент люминесценции  $BaF_2$ , однако его максимум излучения лежит на длине волны около 220 нм [3], что затрудняет согласование с фотоумножителем. Более того, использование данной люминесценции сильно ограничено также его низкой интенсивностью. Тем не менее в работах

[4–6] приведены данные об усилении люминесценции из-за процессов безызлучательной передачи энергии от наночастиц благородных металлов, имплантированных в матрицу кристаллов.

Физические, структурные и оптические свойства наночастиц серебра интенсивно изучались в течение последних десятилетий. Такой интерес связан прежде всего с резонансным коллективным колебанием свободных электронов, возбуждаемых падающим светом, называемым поверхностным плазмонным резонансом. Однако в экспериментах обычно уделялось недостаточно внимания люминесценции наночастиц серебра. Это объясняется тем, что большинство эмиссионных процессов наночастиц имеют очень низкую эффективность [7].

Для синтеза наночастиц серебра, которые обладают сильными свойствами поглощения и рассеяния в видимом спектре, используются различные подходы. Ионная имплантация является одним из хорошо известных методов модификации материалов, причем, в отличие от химических методов, ионная имплантация позволяет защитить наночастицы, например серебра, с помощью матрицы-хозяина, что

предотвращает их окисление и неконтролируемое распространение во внешнюю среду.

Ранее было показано [8, 9], что введение металлических наночастиц в диэлектрическую матрицу существенно изменяет ее оптические характеристики. В частности, в матрице щелочно-галогидных кристаллов появляются связанные с наночастицами центры люминесценции с субнаносекундным временем затухания.

В настоящей работе исследованы спектрально-временные свойства люминесценции наночастиц серебра, синтезированных методом высокоэнергичной ионной имплантации в кристаллах  $BaF_2$  и  $SrF_2$  с целью возможного улучшения их детекторных характеристик.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

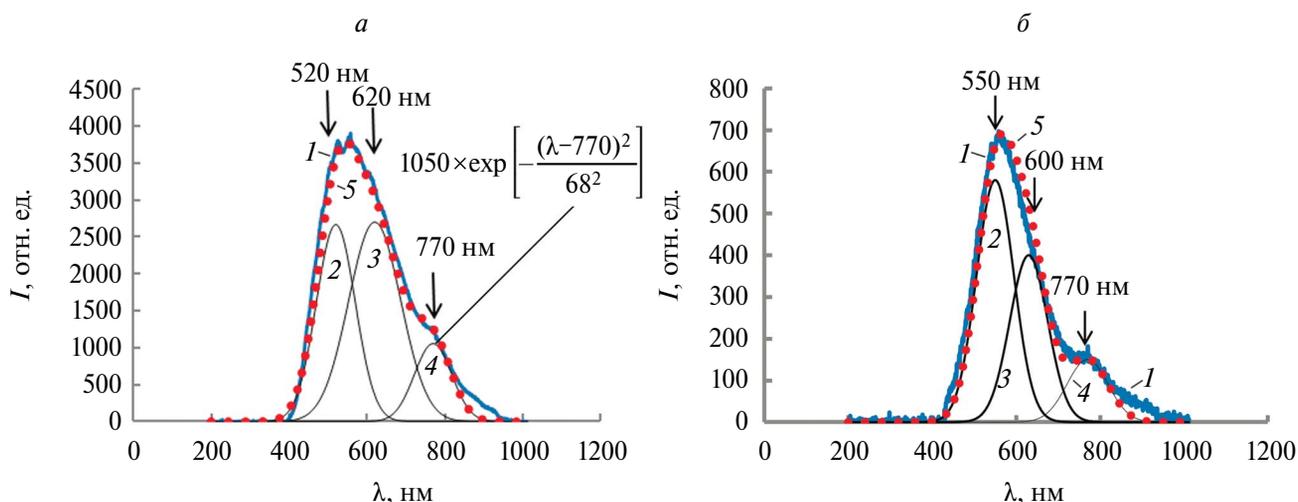
Облучение образцов кристаллов проводилось на ионном имплантере MEVVA [10]. Образцы размещались в вакуумной камере при давлении остаточного газа  $\sim 10^{-2}$  Па и облучались импульсным пучком ионов Ag длительностью 200 мкс с плотностью тока около  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  при ускоряющем напряжении 50 кВ, что для ионов  $Ag^{2+}$ , составляющих основную часть ионного пучка, соответствует энергии 100 кэВ.

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции облученных образцов исследовались с помощью конфокального сканирующего флуоресцентного микроскопа MicroTime 200 (PicoQuant GmbH Company). Для возбуждения фотолюминесценции использовались высокостабильные лазеры с излучением на длине волны 405 и 375 нм близкой интенсивности, работающие в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 10 МГц при длительности импульса порядка 50 пс. Спектры

фотолюминесценции регистрировались спектрометром Ocean Optics 65000, совмещенным с микроскопом MicroTime 200, через фильтр с граничной длиной волны спектра пропускания 430 или 400 нм соответственно, отсекающий рассеянное образцом возбуждающее излучение. Обработка кривых затухания фотолюминесценции проводилась с помощью специализированного программного продукта SymPhoTime, входящего в состав информационного обеспечения микроскопа MicroTime 200. Алгоритм обработки основан на анализе гистограмм, регистрируемых при реализации метода время-коррелированного счета одиночных фотонов и обеспечивающего временное разрешение около 16 пс.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции облученных ионами Ag с дозой  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> образцов  $BaF_2$ . Из рисунка видно, что спектры можно с достаточной степенью точности аппроксимировать тремя модельными гауссовскими контурами с максимумами, положение которых зависит от материала матрицы и длины волны возбуждающего излучения и лежит в диапазонах длин волн 500—550, 600—670 и 760—770 нм. Расчеты показали, что изменение положения максимума какого-либо модельного спектра, в среднем, на  $\pm 5$  нм от величины, указанной на рис. 1, приводит к заметному отклонению суммарного модельного контура от экспериментального контура. Поэтому указанную величину естественно принять за точность определения положения максимума модельных контуров. В качестве иллюстрации процедуры аппроксимации, на врезке рис. 1а приведена формула, описывающая один из модельных гауссовских контуров.



**Рис. 1.** Спектр люминесценции кристалла  $BaF_2$  при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм (а) и 375 нм (б). Экспериментальный контур — синяя кривая (1), гауссовские контуры модельных компонент — черные кривые (2, 3, 4), суммарный модельный контур — красные точки (5).

Сравнение рис. 1а и рис. 1б показывает, что при одинаковой дозе имплантированных ионов и уменьшении длины волны возбуждающего излучения с 405 до 375 нм интенсивность люминесценции возрастает в 5–6 раз. Учитывая, что в данной области спектра отсутствует люминесценция исходной матрицы  $\text{BaF}_2$ , можно заключить, что в данном случае регистрируются полосы люминесценции наночастиц Ag. Заметим также, что амплитуда спектров относительно слабо, в пределах 20 %, изменяется при увеличении дозы облучения с  $2 \cdot 10^{14}$  до  $5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции кристаллов  $\text{SrF}_2$  при возбуждении излучением с указанными длинами волн и такой же дозой облучения. Из сравнения со спектрами на рис. 1 следует, что эти спектры имеют сходную структуру с близкими положениями максимумов соответствующих полос и аналогичным, но более существенным (10–15 раз), увеличением амплитуды при уменьшении длины волны возбуждающего излучения. Отметим, однако,

что в этом случае изменилось отношение амплитуды длинноволновой (с максимумом на длине волны ~ 770 нм) к амплитуде коротковолновой (с максимумом на длине волны ~ 520 нм) полос: в кристалле  $\text{SrF}_2$  это отношение существенно больше.

На кинетической кривой затухания люминесценции образца  $\text{SrF}_2$  после ионной имплантации дозой  $5 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 3) выделяются три компонента с постоянными затухания 0.45, 5.4 и 15.2 нс. Аналогичный вид имеет кривая затухания образца  $\text{BaF}_2$ , а результаты измерений постоянной затухания для обоих образцов при различных дозах облучения приведены в табл. 1. Из таблицы следует, что в обоих случаях с ростом дозы постоянная затухания быстрого компонента существенно, в 2–3 раза, уменьшается до величины < 1 нс, в то время как постоянные затухания медленных компонент изменяются сравнительно слабо, в пределах 50 % относительно средних величин, равных 3.7, 12.2 нс для кристалла  $\text{SrF}_2$  и 4.5, 12.7 нс — для кристалла  $\text{BaF}_2$ .

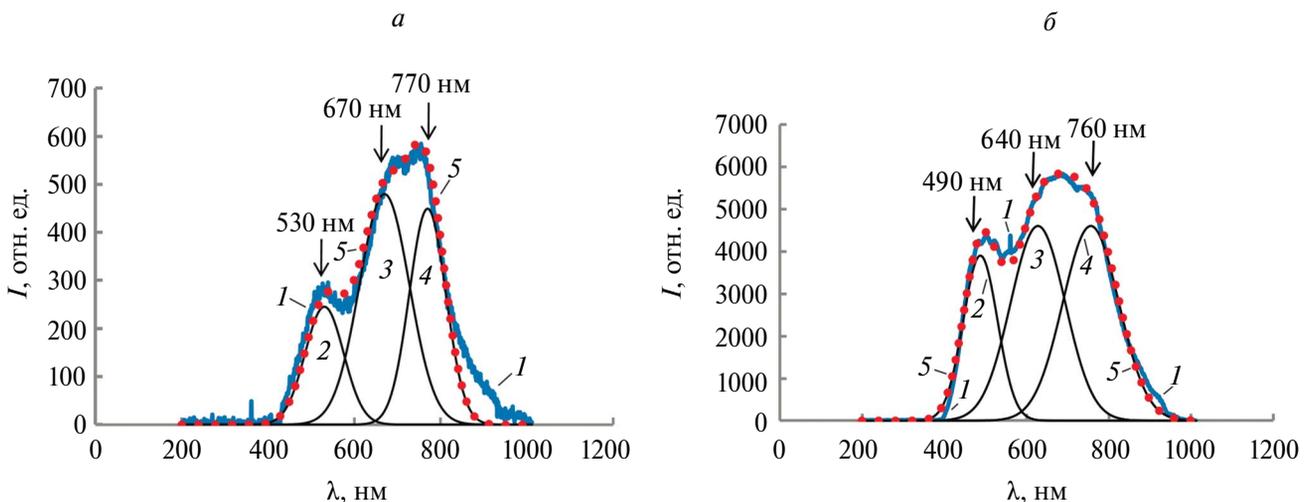


Рис. 2. Спектр люминесценции кристалла  $\text{SrF}_2$  при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм (а) и 375 нм (б). Экспериментальный контур — синяя кривая (1), гауссовские контуры модельных компонент — черные кривые (2, 3, 4), суммарный модельный контур — красные точки (5).

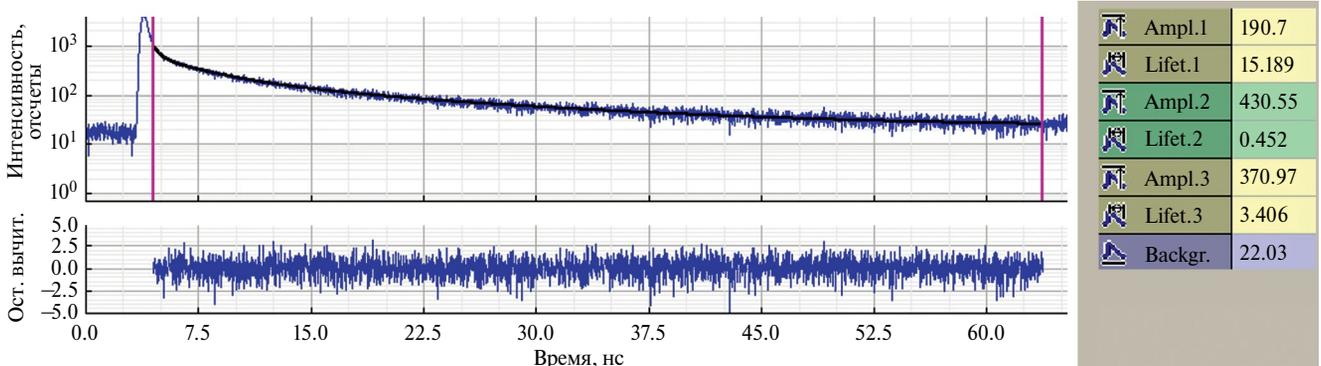


Рис. 3. Кинетика люминесценции кластеров серебра в кристалле  $\text{SrF}_2$ ; символ Lifet. означает величину времени затухания компонента (нс), символ Ampl. — амплитуду (отн. ед.) этих компонент; Backgr. — фон.

**Таблица 1.** Времена затухания компонент люминесценции в образцах  $BaF_2$  и  $SrF_2$  при различных дозах облучения

Имплантированная доза, ион/см <sup>2</sup>	Время затухания (нс) компонент с максимумами на длине волны					
	$SrF_2$			$BaF_2$		
	530 нм	670 нм	770 нм	550 нм	620 нм	770 нм
$5 \cdot 10^{15}$	0.45	3.4	15.2	0.72	4.1	13.7
$1.2 \cdot 10^{15}$	1.0	3.3	10.5	0.9	4.5	12.6
$2 \cdot 10^{14}$	1.24	4.2	14.0	1.4	4.9	11.8

В работах [11,12] показано, что положение пика плазмонного резонанса зависит от матрицы кристалла. Кроме того, по известной теории рассеяния Ми было смоделировано поглощение плазмонного резонанса для наночастицы серебра [12] и показано, что пик поглощения будет сдвигаться в длинноволновую область при увеличении размера наночастиц.

По аналогии с этим процессом, можно предположить, что в наблюдаемые нами три пика люминесценции связаны именно с разными размерами полученных наночастиц. Более того, можно предположить, что и разное время свечения также связано с размерами наночастиц. При формировании наночастицы серебра вокруг последней будет формироваться приповерхностный слой главным образом из ионов фтора, но нельзя исключать и внедрение в этот слой катионов подложки. Формирование такого слоя должно влиять на оптические свойства наночастицы, как влияют, например, растворители [13]. Поэтому и наблюдаются различия в спектрах люминесценции наночастиц в кристаллах  $SrF_2$  и  $BaF_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что облучение кристаллов  $BaF_2$  и  $SrF_2$  потоком высокоэнергичных ионов серебра приводит к формированию приповерхностного слоя, состоящего из (суб)наноразмерных металлических кластеров. При возбуждении импульсным световым пучком с длиной волны 375 или 405 нм наблюдается люминесценция этих кластеров, спектр которой в обоих случаях состоит из трех полос с максимумами в области 530, 650 и 770 нм, однако с разным соотношением между максимумами полос, которое зависит от материала матрицы. С уменьшением длины волны возбуждающего излучения от 375 до 405 нм амплитуда спектров существенно (до 15 раз) возрастает. На кинетических кривых затухания люминесценции также выделяются три компонента разной длительности, причем с ростом ионной дозы облучения уменьшается длительность быстрого компонента до минимальной величины 0.45 нс (для образца  $SrF_2$ ), в то время как длительности медленных компонент изменяются слабо и лежат в области 4 и 12 нс для кристаллов. По нашему мнению, последний факт обусловлен концентрационным тушением излучения, а слабая зависимость амплитуды спектров от дозы имплантированных

ионов связана с насыщением люминесценции при высоких дозах облучения и, соответственно, большой концентрацией излучающих кластеров.

Заметим, что и структура спектра, и кинетика люминесценции кластеров Ag в данном случае существенно отличаются от ранее измеренных характеристик люминесценции в аморфной матрице оксифторидного стекла, а также кристаллов LiF [9, 14], что указывает на существенное влияние вида матрицы на это явление.

Наблюдаемая нами малая по сравнению с необлученным кристаллом длительность люминесценции (0.45 нс против 0.88 нс для  $BaF_2$  [3]), а также удобный для сопряжения с фотоэлектронным умножителем ее спектр, лежащий в видимой и ближней ИК-области, указывают на перспективность использования данного материала в качестве быстрого сцинтиллятора для различных задач. Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясникова А.С., Васильковский А.О., Богданов А.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1205; Myasnikova A.S., Vasilkovskiy A.O., Bogdanov A.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 9. P. 1086.
2. Сизова Т.Ю., Веслополова В.Ю., Шендрюк Р.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1210; Sizova T.Yu., Veslopolova V. Yu., Shendrik R. Yu. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 9. P. 1090.
3. Melcher C.L., Manente R.A., Schweitzer J.S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1989. V. 36. No. 1. P. 1188.
4. Malta O.L., Santa-Cruz P.A., De Sá G.F., Auzel F. // J. Luminescence. 1985. V. 33. No. 3. P. 261.
5. Wan N., Xu J., Lin T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. No. 20. Art. No. 201109.
6. Yeshchenko O.A., Dmitruk I.M., Alexeenko A.A. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. No. 23. Art. No. 235438.
7. Zhang A., Zhang J., Fang Y. // J. Luminescence. 2008. V. 128. No. 10. P. 1635.
8. Shipilova O.I., Gorbunov S.P., Paperny V.L. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 393. Art. No. 125742.
9. Дресвянский В.П., Ищенко А.С., Мартынович Е.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1374; Dresvyanskiy V.P., Ischenko A.S.,

- Martynovich E.F. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 10. P. 1133.
10. *Shipilova O.I., Chernich A.A., Paperny V.L.* // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. No. 10. Art. No. 103108.
11. *Nie W., Jiang S., Li R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 530. P. 147018.
12. *Yang H., Wang Y., Chen X. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. Art. No. 12809.
13. *Jiang Z., Yuan W., Pan H.* // Spectrochim. Acta A. 2005. V. 61. No. 11-12. P. 2488.
14. *Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. No. 12. P. 13582.

## Spectral luminescent properties of alkaline earth fluoride crystals implanted with silver ions

V. L. Paperny<sup>1, \*</sup>, A. A. Chernykh<sup>1</sup>, A. S. Ischenko<sup>2</sup>, S. V. Murzin<sup>2</sup>, A. S. Myasnikova<sup>3</sup>,  
R. Yu. Shendrik<sup>3</sup>, E. F. Martynovich<sup>1, 2</sup>, V. P. Dresvyanskiy<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia*

<sup>2</sup>*Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033, Russia*

<sup>3</sup>*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033, Russia*

\**e-mail: paperny@math.isu.runnet.ru*

Spectral and kinetic characteristics of photoluminescence of BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> crystals implanted with high-energy (~ 100 keV) Ag ions have been studied. The photoluminescence spectra of both crystals have a similar structure, three components are observed with maxima in the wavelength ranges 500–550, 600–670 and 760–770 nm. Positions of the maxima depend on the matrix material and excitation wavelength. Study of the kinetic curves of luminescence decay allowed to distinguish three components with characteristic decay times of ≤ 1 ns, about 4 ns and 13–15 ns.

*Keywords:* ion implantation, luminescence, spectroscopy, metal nanoparticle

УДК 535.015

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В АЛЮМО- И GERMANOSИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ОБЪЕМНОМ ОПТИЧЕСКОМ ПОЛИНГЕ

© 2024 г. Л. И. Вострикова<sup>1,\*</sup>, И. А. Карташев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

\* E-mail: [vostrik@isp.nsc.ru](mailto:vostrik@isp.nsc.ru)

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследована генерация второй гармоники на фотоинтегрируемых при объемном оптическом полинге микропериодных решетках нелинейной поляризуемости в алюмо- и германосиликатных стеклах. Сравнение показывает значительное влияние добавок азота, фосфора и редкоземельных элементов. Построенная теория нелинейно-частотного преобразования при токовом механизме позволила оценить характеристики и величины фотоинтегрируемых в стеклах нелинейностей. Обнаружена резкая зависимость эффективности генерации гармоники от интенсивности компоненты полинующего излучения из-за возможного влияния фотопроводимости, которое необходимо учитывать при разработке перспективных образцов с фотоинтегрируемыми решетками.

**Ключевые слова:** генерация второй гармоники, объемная оптическая поляризация, фотоинтегрируемая нелинейная решетка поляризуемости

DOI: 10.31857/S0367676524070088, EDN: PBPQWR

### ВВЕДЕНИЕ

Метод оптического полинга (ОП) основан на формировании внутри среды длительно хранящейся пространственно-периодической поляризуемости под действием достаточно мощного импульсного взаимно-когерентного излучения с кратными частотами [1–3]. При этом в среде возникает лазерно-индуцированное накопление разделенного заряда за счет когерентного фотогальванического тока (КФГ) [3, 4] или локально-ориентационной наведенной поляризации [1]. Показано, что в изотропные материалы методом ОП можно встраивать фотоинтегрируемые решетки поляризуемости первого и второго порядков, на которых экспериментально наблюдаются линейные оптические явления малоуглового рассеяния Рамана—Ната или селективной дифракции Брэгга [2, 5], а также нелинейно-оптические явления с преобразованием частот, такие как генерация второй гармоники (ГВГ) [6–15] и вырожденное параметрическое усиление света [16]. В зависимости от условий ОП возможно создание фотоинтегрируемых решеток поляризуемости резкой формы с периодичностью от микро- до сотен нанометров [2], а при использовании фемтосекундных лазерных импульсов и специальных световодных конструкций обсуждается вопрос получения элементов для сверхбыстрой нанофотоники [6].

Хотя исследования на данный момент проведены уже в достаточно большом количестве разных изотропных материалов (стекло, полимерных и гибридных пленок, волокон и др.), но до сих пор актуальной остается задача получения синтезированных образцов с длительным временем хранения фотоинтегрируемых решеток поляризуемости, высокой эффективностью нелинейно-частотного преобразования в них сигналов излучений и устойчивостью к внешним воздействиям.

В настоящей работе приводятся сравнительные данные результатов исследований нелинейно-частотного преобразования лазерного излучения с ГВГ на фотоинтегрируемых в условиях объемного ОП [2] микропериодных решетках нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  в ряде образцов алюмо- и германосиликатных стекол. Оценено влияние малых концентраций азота, фосфора и редкоземельных элементов на эффективность ГВГ, длительности записи и хранения фотоинтегрируемых решеток в образцах. Экспериментально обнаружена резкая зависимость эффективности ГВГ от интенсивности компоненты полинующего излучения. Обсуждается возможное влияние фотопроводимости.

Отметим, что большинство исследований характеристик ГВГ в алюмо- и германосиликатных материалах были выполнены в основном в волоконных

и при коллинеарной схеме ОП. Анализ ряда данных по таким исследованиям содержится в работе [11]. В условиях же объемного ОП, методика которого описана в работе [2], явление ГВГ в подобных средах детально не исследовалось. В данной работе мы используем объемный ОП пересекающимися гауссовыми лазерными пучками при выбранных оптимальных параметрах взаимодействия полингующих излучений [2], при которых создаются наиболее однородно распределенные фотоинтегрируемые решетки нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  в алюмо- и германосиликатных стеклах. Полученные результаты анализируются с учетом данного вида ОП. Для этого в работе выполнены теоретические расчеты нелинейного трехволнового процесса ГВГ в модели объемного ОП изотропной среды пересекающимися гауссовыми пучками при формировании фотоинтегрируемой решетки нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  за счет КФГ-эффекта. Изучены характеристики генерируемого в данной модели излучения второй гармоники и получено выражение для эффективности, использованное нами для оценок по полученным экспериментальным результатам величин фотоинтегрируемой нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  в исследованных образцах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Рассмотрим типовой вариант ОП с применением бихроматического взаимно-когерентного излучения основной и удвоенной частот импульсного лазера, но обладающих достаточно большой пиковой мощностью, способной оказывать влияние на формирование нелинейной составляющей фотоинтегрируемой поляризуемости. В таком случае с микроскопической точки зрения ОП является следствием нелинейно-частотного процесса  $\omega + \omega - 2\omega \rightarrow 0$ , вызывающего в результате квантовой интерференции асимметрию вероятности переходов между локальными состояниями. При этом в среде может появиться отличный от нуля КФГ-ток, формула для плотности распределения в пространстве которого будет описываться выражением

$$\vec{j}(\vec{r}) = [\sigma_1 \vec{e}_1 (\vec{e}_2 \vec{e}_1) + \sigma_2 \vec{e}_2] E_1^2(\vec{r}) E_2^*(\vec{r}) \cos(\Delta \vec{k} \vec{r} + \Delta \varphi),$$

$$\Delta \vec{k} = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2, \Delta \varphi(t) = 2\varphi_1(t) - \varphi_2(t), \Delta \varphi(t) = (1)$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T \exp(i\Delta \varphi(t)) dt,$$

где  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, E_1, E_2, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \varphi_1, \varphi_2$  — соответственно единичные вектора направлений поляризацій, распределения амплитуд гауссовых пучков, волновые вектора и фазы лазерного полингующего бихроматического излучения с частотами  $\omega$  и  $2\omega$ ,  $T$  — период следования импульсов излучения  $\omega$ ;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — КФГ константы [3].

Обусловленное КФГ током формирование в среде пространственно-периодического электрического поля будет происходить по зависимости

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{e} \frac{I_1 \sqrt{I_2}}{\sigma(I_1, I_2)} A(r) \cos(\Delta \vec{k} \vec{r}) \times$$

$$\times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{4\pi\sigma(I_1, I_2)t}{\varepsilon}\right) \right], \quad (2)$$

где  $\sigma(I_1, I_2) = \sigma + \sigma_\omega I_1 + \sigma_{2\omega} I_2$  — обобщенная проводимость в образце, с учетом возможного наличия добавочных компонент фотопроводимости, зависящих от интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  излучений основной и удвоенной частот, использующихся при ОП,  $\varepsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость среды.

Очевидно, что процессы накопления и распада встроенного электрического поля (2), формируемого в среде при разделении зарядов КФГ-током, в обычных условиях при не очень больших интенсивностях, когда  $(\sigma_\omega I_1 + \sigma_{2\omega} I_2) \ll \sigma$ , будут экспоненциальными с характерным максвелловским временем релаксации  $\tau_M = \varepsilon \cdot (4\pi\sigma)^{-1}$ . При использовании же полингующих излучений с достаточно большими интенсивностями  $I_1$  и  $I_2$  в процессе накопления электрического поля (2) необходим учет добавочных компонент фотопроводимости. Также отметим, что при больших интенсивностях в среде могут возникать дополнительные микроскопические механизмы, приводящие, например, к стимулированному спонтанному поглощению или светоиндуцированной неустойчивости [7, 17], и при этом процессы накопления и релаксации встраиваемого в образце методом ОП электрического поля могут иметь более сложные зависимости, отличные от экспоненциальных, которые проявляются при выполнении экспериментов.

Очевидно, что возникновение в среде наведенного электрического поля (2) вызывает обратимое изменение ее оптических свойств. Так для рассматриваемого в данной работе нелинейного трехволнового процесса ГВГ, в качестве отклика на падающее с частотой  $\omega$  световое излучение  $\vec{E}_\omega(\vec{r}, t)$  в изотропном материале со встроенным периодическим электрическим полем  $\vec{E}$  (2), индуцированная в нем нелинейная поляризация среды второго порядка  $\vec{P}^{(2)}(2\omega)$  для ГВГ и соответствующий тензор фотоинтегрируемой нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  записываются выражениями

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega) = \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \cdot \vec{E} \vec{E}_\omega \vec{E}_\omega,$$

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = \chi_0^{(2)} f(\vec{r}) e^{i(\Delta \vec{k} \vec{r} + \Delta \varphi)} + k.c., \quad (3)$$

$$\chi_{0,ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = \chi^{(3)}(\vec{E}_i \delta_{jk} + 2\vec{E}_k \delta_{ij}), \chi^{(3)} =$$

$$= 2\pi \chi_{iii}^{(3)}(\omega, \omega, 0).$$

В выражениях (3) применены обозначения терминологии нелинейной оптики [18]. Так,  $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$  — содержащий разные компоненты тензор нелинейной поляризуемости третьего порядка для отклика среды

на удвоенной частоте при нелинейно-частотном преобразовании в присутствии наведенного КФГ-током стационарного электрического поля, т. е. для нелинейного процесса  $\omega + \omega + 0 \rightarrow 2\omega$ . Отметим также, что характерным для фотоинтегрируемой поляризуемости  $\chi^{(2)}$  (3) является наличие пространственной огибающей  $f(\vec{r})$  и пропорциональной  $\cos(\Delta k \vec{r})$  решетчатой структуры, что связано с пространственным распределением и периодичностью формируемого в среде при объемном ОП электрического поля (2). Отличительные фазовые и поляризационные зависимости и характерные пространственные распределения, обусловленные соответственно существованием решетчатой периодичности, тензорного вида и сверток при взаимодействиях полингующих гауссовых световых пучков внутри фотоинтегрируемой поляризуемости  $\chi^{(2)}$ , непосредственно отражаются в характеристиках исследуемого нелинейного трехволнового процесса ГВГ.

При выполнении теоретических расчетов рассматривалась геометрия объемного ОП, соответствующая условиям эксперимента, в которой фотоинтегрируемая  $\chi^{(2)}$  решетка создается двумя пересекающимися гауссовыми пучками излучений основной и удвоенной частот с волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$  соответственно. Падающие на образец лучи находятся в плоскости  $(x, y)$ , излучение  $k_1$  распространяется вдоль оси  $y$ , излучение  $k_2$  — под углом  $\alpha$  к нему. Способ выбора оптимального угла взаимодействия полингующих излучений при объемном ОП для создания однородно распределенной в образце фотоинтегрируемой решетки нелинейной поляризуемости подробно описан в работе [2]. Полагаем, что начало координат  $(x, y, z) = (0, 0, 0)$  находится в точке пересечения пучков полингующих излучений,  $a_1$  и  $a_2$  — радиусы пучков по интенсивности в перетяжке ( $2a_2^2 \approx a_1^2$ ). В силу малости области взаимодействия также пренебрегаем расходимостью излучений на размерах решетки  $\chi^{(2)}$  и, считая угол  $\alpha$  небольшим, полагаем  $\cos \alpha \approx 1$ . Принимая во внимание данные условия, огибающую  $f(\vec{r})$  и вектор  $\Delta k$  фотоинтегрируемой  $\chi^{(2)}$  решетки можно представить в виде

$$f(\vec{r}) = \exp \left\{ -\frac{1}{a_1^2} \left[ 2(x^2 + z^2) + 2xy \sin \alpha + y^2 \sin^2 \alpha \right] \right\},$$

$$\Delta k_x = (2k_{1x} - k_{2x}) = -k_{2x} = -2k_1 n_2 \sin \alpha, \Delta k_z = 0,$$

$$\Delta k_y = (2k_{1y} - k_{2y}) = (2k_1 n_1 - 2k_1 n_2 \cos \alpha) \approx \approx k_1 (n_1 - n_2).$$

Здесь  $n_1, n_2$  — показатели преломления среды для излучений основной и удвоенной частот соответственно.

Далее в расчетах рассматриваем, что световое излучение  $E_\omega(\vec{r}, t)$ , имеющее форму гауссова пучка, распространяется вдоль оси  $y$  и, падая на сформированную методом объемного ОП внутри среды решетку поляризуемости  $\chi^{(2)}$ , нелинейно преобразуется

на ней с образованием излучения второй гармоники  $E_{2\omega}(\vec{r}, t)$ . В приближении заданного поля в частотном представлении описывающее процесс ГВГ [18] нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка имеет вид

$$\Delta \vec{E}_{2\omega} + \frac{(2\omega)^2}{c^2} \varepsilon_2 \vec{E}_{2\omega} = -4\pi \frac{(2\omega)^2}{c^2} \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_\omega \vec{E}_\omega. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $c$  — скорость света в вакууме,  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость среды для излучения второй гармоники.

Для решения уравнения (5) был применен метод Фурье-преобразований. При интегрировании по области комплексного переменного мы учли, что в рассматриваемом случае малых углов взаимодействия световых пучков имеет место условие  $\Delta k / k_1 \ll 1$ , обратные вектора, сопоставимые с  $\Delta k$ , дают основной вклад в нелинейный процесс ГВГ, и пренебрегли более высокими порядками в соответствующих экспонентах под интегралом. В результате вычислений было получено выражение для возникающего на фотоинтегрируемой объемным ОП пространственно-периодической решетке нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  светового излучения второй гармоники

$$\vec{E}_{2\omega}(\tau, y, z) = \vec{A} \exp \left\{ -d_1 \left[ 2k_1 - k_2 - \Delta k_y + \Delta k_x^2 / (2k_2) \right]^2 \right\} \times$$

$$= \frac{\vec{A} \exp \left\{ -d_1 \left[ 2k_1 - k_2 - \Delta k_y + \Delta k_x^2 / (2k_2) \right]^2 \right\}}{\sqrt{f_1 f_2} \sqrt[4]{(1 + D_1^2)(1 + D_2^2)}} \times$$

$$\times \exp[ik_2 \gamma] \exp \left[ -\frac{z^2}{4f_1(1 + D_1^2)} - \frac{\tau^2}{4f_2(1 + D_2^2)} \right] \times$$

$$\times \exp \left[ -\frac{\tau(\gamma + \tau \Delta k_x / k_2)(f_3 / f_2) + f_3^2 k_2^2}{4f_2(1 + D_2^2)} \right] \times \quad (6)$$

$$\times \exp \left\{ -ik_2 \left[ \frac{\tau f_3 / (2f_2) + (\gamma + \tau \Delta k_x / k_2) f_3^2 / (8f_2^2)}{1 + D_2^2} \right] \right\} \times$$

$$\times \exp \left[ \frac{iz^2 D_1}{4f_1(1 + D_1^2)} + \frac{i\tau^2 D_2}{4f_2(1 + D_2^2)} \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ -i \arctg \left[ \frac{\sqrt{(1 + D_1^2)(1 + D_2^2)} + D_1 D_2 - 1}{D_1 + D_2} \right] \right\}.$$

Здесь были введены обозначения:

$$\vec{A} = \frac{\left( \chi_0^{(2)} \cdot \vec{E}_\omega \vec{E}_\omega \right) ik_2 \pi^2 a_1^3 e^{i\Delta \Phi}}{2\sqrt{6\pi} \varepsilon_2 \sin \alpha},$$

$$f_1 = \frac{a_1^2}{12} + \frac{d_1}{k_2} \left( 2k_1 - k_2 - \Delta k_y + \frac{\Delta k_x^2}{2k_2} \right),$$

$$\begin{aligned}
 f_2 &= f_1 + d_1 \left( d_2 - \frac{\Delta k_x}{k_2} \right)^2, \\
 f_3 &= \frac{2d_1}{k_2} \left( d_2 - \frac{\Delta k_x}{k_2} \right) \left( 2k_1 - k_2 - \Delta k_y + \frac{\Delta k_x^2}{2k_2} \right), \\
 D_1 &= \frac{y}{2k_2 f_1}, D_2 = \frac{y}{2k_2 f_2}, d_1 = \frac{3a_1^2}{8 \sin^2 \alpha}, d_2 = \frac{\sin \alpha}{3}, \\
 \gamma &= y \left( 1 - \frac{\Delta k_x^2}{2k_2^2} - \frac{\Delta k_x^4}{8k_2^4} \right) - x \frac{\Delta k_x}{k_2}, \\
 \tau &\approx x \left( 1 - \frac{\Delta k_x^2}{2k_2^2} \right) + y \frac{\Delta k_x}{k_2}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Анализ выражения (6) показывает, что амплитуда генерируемой световой волны второй гармоники максимальна при

$$2k_1 - k_2 - \Delta k_y + \frac{\Delta k_x^2}{2k_2} = 0, \tag{8}$$

что соответствует выполнению условия фазового синхронизма для нелинейно-оптического процесса ГВГ на формирующейся в образце при объемном ОП решетке поляризуемости  $\chi^{(2)}$ . В этом случае  $f_3 = 0$ , возникающее на решетке излучение ГВГ распространяется вдоль направления  $\gamma$  и имеет характерные гауссовы формы поперечных распределений вдоль направлений  $z$  и  $t$ . Угол  $\beta$ , на который направление  $\gamma$  распространения излучения ГВГ отклонено от направления  $u$  распространения падающего на решетку  $\chi^{(2)}$  излучения основной частоты, определяется из выражения  $\sin \beta = -\Delta k_x / k_2 \approx \sin \alpha$ . Отметим, что это соответствует регистрируемому в эксперименте под углом  $\alpha$  сигналу ГВГ, подтверждая правильность расчетов.

Полученное выражение (6) использовалось нами для оценок и сопоставления характерных параметров регистрируемых в эксперименте сигналов излучений ГВГ на фотоинтегрируемых объемным ОП пространственно-периодических решетках нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  в разных исследуемых образцах. Из выражения (6) была получена также формула для оценки эффективности преобразования ГВГ в реальных условиях эксперимента, имеющая вид

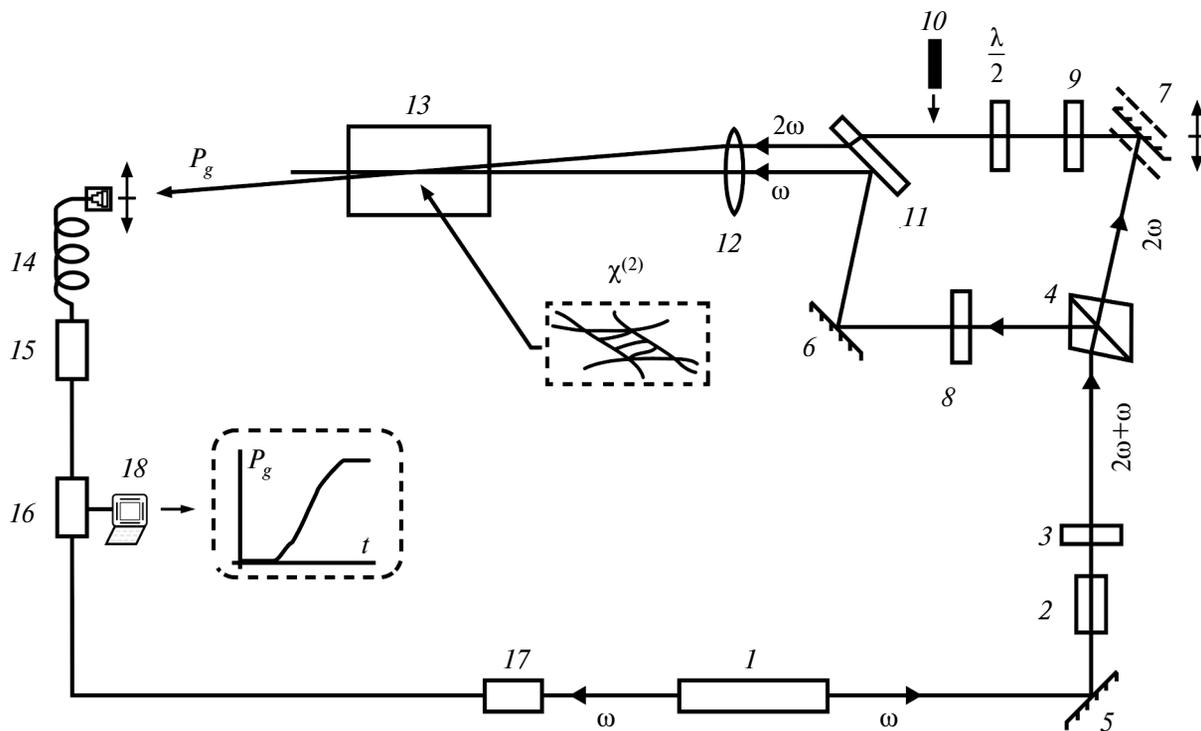
$$\eta_g \approx \frac{24\pi^6}{n_1^2 n_2} \frac{1}{c} \left( \frac{6\pi\chi^{(2)}}{\lambda_\omega} L \right) \frac{P_\omega}{a_\omega^2}, \tag{9}$$

где  $L \approx a_1 (\sqrt{2} + 2) / \sin \alpha$  — длина области взаимодействия, в которой сформирована  $\chi^{(2)}$  решетка,  $\lambda_\omega$ ,  $a_\omega$ ,  $P_\omega$  — длина волны, минимальный радиус перетяжки гауссова пучка и пиковая мощность в импульсе для падающего на  $\chi^{(2)}$  решетку светового излучения основной частоты  $\vec{E}_\omega(\vec{r}, t)$ , участвующего в нелинейно-частотном преобразовании с образованием сигнала ГВГ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема экспериментальной установки на основе мощного импульсного YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны инфракрасного излучения  $\lambda = 1064$  нм, использованная при ОП для создания фотоинтегрируемых микропериодных решеток  $\chi^{(2)}$  в разных образцах и исследования в них нелинейного процесса ГВГ, показана на рис. 1. Лазерные излучения основной и удвоенной частот разделялись в пространстве на два канала следования с помощью оптических элементов и высококачественных фильтров. Энергия в импульсе для основного излучения составляла 45 мДж, длительность импульса была порядка 10 нс, частота повторения — 12.5 Гц, коэффициент преобразования в излучение удвоенной частоты — 10%. Далее разделенные и отфильтрованные излучения основной и удвоенной частот лазера фокусировались под малым углом порядка 5° внутри исследуемых стеклянных сред в пятно радиусом в перетяжке порядка 20 мкм, и в образцах таким образом записывалась пространственно-периодическая решетка нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$ . По оценкам в условиях применяемой геометрии объемного ОП периодичность фотоинтегрируемой  $\chi^{(2)}$  составляет порядка 3 мкм, а длина порядка 7 мм. В процессе записи решетки  $\chi^{(2)}$  вплоть до насыщения на входе в образец периодически на короткое время в несколько секунд перекрывалось падающее излучение удвоенной частоты лазера, и на фотоумножителе регистрировалось возникающее в наведенной  $\chi^{(2)}$  излучение нелинейного преобразования ГВГ от лазерного излучения основной частоты. Рост сигналов пиковой мощности ГВГ  $P_g$  наблюдался на компьютере в реальном времени. Эффективность  $\eta_g$  нелинейного преобразования ГВГ на формируемой в образце решетке  $\chi^{(2)}$  определялась как отношение  $\eta_g = P_g/P_1$ , где  $P_1$  — пиковая мощность падающего излучения основной частоты. Порог чувствительности регистрирующей системы составлял порядка  $10^{-10}$  Дж в импульсе. Отметим, что для исследования процесса ОП и нелинейно-частотных преобразований на фотоинтегрируемой периодичности  $\chi^{(2)}$  в работах других авторов использовались подобные рис. 1 экспериментальные установки при небольших вариациях оптических элементов с применением нано- и пикосекундных импульсов полингующих излучений [7—15], но в основном с использованием не объемной, а коллинеарной геометрии ОП в одном выделенном направлении. Отметим, что в последние годы исследуется также возможность применения более коротких фемтосекундных импульсов [6].

В наших экспериментах при объемном ОП гауссовыми пучками в исследуемых образцах наблюдались сигналы возникающего на решетке  $\chi^{(2)}$  излучения ГВГ под углом  $\alpha$  к падающему излучению основной частоты, что в строгом соответствии с предсказываемой теорией условием фазового синхронизма (8). Характерные поперечные распределения, гауссовы



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазер, 2 — преобразователь во вторую гармонику на основе кристалла КТР, 3 — фазовращающая пластинка, 4 — призма Глана со скошенными гранями, 5–7 — зеркала, 8, 9 — фильтры для излучений основной и удвоенной частот, 10 — шторка, 11 — поляризационный элемент, 12 — линза, 13 — образец, 14 — световод, 15 — фотоэлектронный умножитель, 16 — строб-преобразователь напряжения, 17 — фотодиод, 18 — компьютер.

ширины и показатели расходимости регистрируемого излучения ГВГ соответствовали теоретически рассчитываемым по формуле (6). Чтобы исключить влияние случайных неоднородностей в образцах в процессе выполнения экспериментов проводился также контроль за характерными параметрами регистрируемого излучения ГВГ.

В табл. 1 приведены обобщенные сравнительные данные результатов исследований ГВГ при объемном ОП в разных по составу алюмо- и германосиликатных образцах. Исследования проводились в синтезированных стеклах, а также обрезках заготовок для световолокон. Содержание оксидов GeO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах табл. 1 было на уровне нескольких процентов, а малые дозы вкраплений разных трехвалентных редкоземельных элементов составляли порядка 0.1 %.

Анализ приведенных в табл. 1 обобщенных результатов экспериментальных исследований показывает, что в разных по составу образцах алюмо- и германосиликатных стекол может быть получена существенно отличающаяся на несколько порядков величины (от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-5</sup>) эффективность нелинейного процесса ГВГ на фотоинтегрируемых в них при объемном ОП решетках  $\chi^{(2)}$ . В алюмосиликатном стекле эффективность ГВГ оказалась очень низкой, по сравнению с германосиликатным (табл. 1).

Однако было замечено, что введением добавочных активных компонент можно повысить эффективность и в алюмосиликатных образцах. Наибольшие значения эффективности ГВГ (табл. 1) наблюдались в германосиликатных стеклах с добавками активных элементов фосфора или азота на уровне десятых долей процента. Замечено также, что очень существенный вклад в повышение эффективности вносят вкрапления активных трехвалентных ионов. Для алюмосиликатных образцов значительней всего оказались Se<sup>3+</sup>-ионы, а для германосиликатных — Er<sup>3+</sup>-ионы. Отметим, что напрямую сравнивать наблюдаемые в данной работе при объемном ОП эффективности ГВГ с полученными ранее в стекловолокнах и при коллинеарной геометрии ОП [11] некорректно, поскольку разнятся картины пространственных распределений зарядов из-за отсутствия перпендикулярной плоскостям решетки составляющей КФГ-тока [2], а также в волокнах происходит накопительный световодный процесс на больших длинах 10–20 см. Тем не менее грубые оценки с перерасчетом по длине показывают соответствие полученных результатов в пределах порядка величины.

Используя полученную при теоретических расчетах формулу (9), по наблюдаемым экспериментально эффективностям ГВГ, приведенным в табл. 1, были вычислены соответствующие величины

**Таблица 1.** Сравнительные данные результатов исследований ГВГ при объемном ОП алюмо- и германосиликатных стекол

Содержание, моль %	$I_1$ , ГВт·см <sup>-2</sup>	$I_2$ , ГВт·см <sup>-2</sup>	$t_3$ , мин	$\tau_M$ , мин	$\eta_g$	$\chi^{(2)}$ , пм·В <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	8	0.008	35	30	10 <sup>-7</sup>	0.0043
SiO <sub>2</sub> +Er <sup>3+</sup>	7	0.007	90	5	5·10 <sup>-8</sup>	0.0027
SiO <sub>2</sub> 3%N	7	0.007	8	3	7·10 <sup>-9</sup>	0.0018
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	0.001	7	2	<10 <sup>-9</sup>	<0.001
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ce <sup>3+</sup>	2	0.01	120	18	2·10 <sup>-5</sup>	0.058
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Er <sup>3+</sup>	8	0.008	15	25	5·10 <sup>-6</sup>	0.029
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Sm <sup>3+</sup>	8	0.008	10	10	5·10 <sup>-7</sup>	0.0085
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Tm <sup>3+</sup>	2	0.001	17	22	2·10 <sup>-6</sup>	0.02
SiO <sub>2</sub> 7%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Tb <sup>3+</sup>	8	0.008	28	20	10 <sup>-7</sup>	0.0043
SiO <sub>2</sub> 7%GeO <sub>2</sub>	6	0.006	60	10	10 <sup>-5</sup>	0.047
SiO <sub>2</sub> 3%GeO <sub>2</sub>	1.5	0.03	120	15	10 <sup>-8</sup>	0.0022
SiO <sub>2</sub> 7%GeO <sub>2</sub> 0.1%N	5	0.005	300	30	5·10 <sup>-5</sup>	0.083
SiO <sub>2</sub> 3%GeO <sub>2</sub> 0.5%P	0.5	0.005	220	120	7·10 <sup>-5</sup>	0.098
SiO <sub>2</sub> 7%GeO <sub>2</sub> +Er <sup>3+</sup>	8	0.008	400	20	5·10 <sup>-5</sup>	0.083
SiO <sub>2</sub> 3%GeO <sub>2</sub> +Nd <sup>3+</sup>	3	0.003	20	17	10 <sup>-6</sup>	0.012
SiO <sub>2</sub> 3%GeO <sub>2</sub> +Ce <sup>3+</sup>	4	0.4	5	2	3·10 <sup>-8</sup>	0.0025

фотоинтегрируемой при объемном ОП нелинейной поляризуемости  $\chi^{(2)}$  в разных исследованных образцах. Из табл. 1 видно, что значения фотоинтегрируемой  $\chi^{(2)}$  находятся в интервале 10<sup>-13</sup>–10<sup>-15</sup> м·В<sup>-1</sup>, что как минимум на порядок меньше, чем  $\chi^{(2)}$  в широко используемых в лазерной технике нелинейно-оптических кристаллах. Поэтому задача поиска и синтеза оптимального химического состава с наиболее активными добавочными компонентами остается актуальной. Отметим, что полученные оценочные значения формирующихся при объемном ОП электростатических полей, соответствующие величинам  $\chi^{(2)}$  в исследованных стеклянных образцах, по порядку величины составляют 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> В·см<sup>-1</sup>, что сравнимо с полями при разделении зарядов в полупроводниковых структурах.

В табл. 1 приведены также характерные времена записи  $t_3$  фотоинтегрируемых решеток  $\chi^{(2)}$  вплоть до выхода сигнала ГВГ на уровень насыщения и полученные темновые времена релаксации  $\tau_M$ , характеризующие сроки сохранения фотоинтегрируемых решеток  $\chi^{(2)}$  в исследованных материалах при отсутствии засветки. Как показывают эксперименты, табл. 1, для больших эффективностей преобразования ГВГ характерны достаточно большие времена записи фотоинтегрируемых решеток  $\chi^{(2)}$  порядка нескольких часов. Очевидно, в данных образцах слабая обобщенная проводимость (2), при этом процесс объемного ОП идет медленнее, но разделенного заряда накапливается больше, повышая величину фотоинтегрируемой  $\chi^{(2)}$  и, соответственно, эффективность ГВГ. Отметим, что времена темновой релаксации  $\tau_M$  фотоинтегрируемых  $\chi^{(2)}$  решеток в исследованных

стеклянных образцах (табл. 1) оказались не очень большими (от нескольких минут до пары часов). Поэтому необходим также поиск и синтез материалов с длительным временем хранения  $\chi^{(2)}$ -решеток. Отметим также, что при выполнении экспериментов в наших образцах алюмо- и германосиликатных стекол происходила полная релаксация сигналов ГВГ до нулевого уровня, никаких остаточных явлений не наблюдалось, и процесс объемного ОП был полностью обратимым. Таким образом, в данном случае можно исключить существенное влияние каких-либо возможных локальных структурных видоизменений в образцах. Но стоит отметить, что при других условиях стеклообразования или при больших концентрациях добавочных активных элементов может понадобиться учет влияния структурных преобразований, в том числе возможной частичной нанокристаллизации [19, 20].

Заметим, что строго возрастающей зависимости эффективности ГВГ при увеличении интенсивностей полингующих излучений не наблюдается. Так, при меньших интенсивностях может обнаружиться, наоборот, более большая эффективность ГВГ (табл. 1). Очевидно, что подобное поведение обусловлено какими-то изменениями в микроскопических процессах, происходящими при объемном ОП среды. К примеру, при увеличении интенсивности полингующих излучений в образце может возникнуть достаточно сильная фотопроводимость, влияющая на процесс формирования решеток электрического поля (2) при объемном ОП. Для проверки данного факта в выбранном германо-силикатном стекле нами было проведено отдельное исследование зависимости

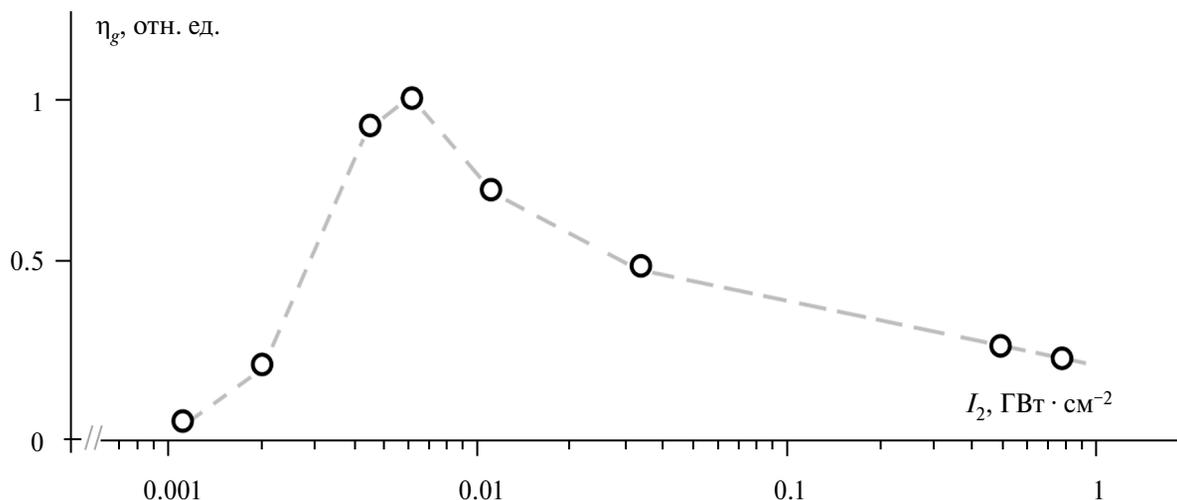


Рис. 2. Максимумы эффективности ГВГ при разной интенсивности полинующего излучения с длиной волны  $\lambda = 532$  нм.

эффективности ГВГ от разных интенсивностей компоненты полинующего излучения с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Результаты этого эксперимента показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, максимальная эффективность ГВГ  $\eta_g$  в данном образце наблюдается только при использовании в процессе объемного ОП интенсивности второй компоненты полинующего излучения  $I_2$  порядка  $0.005$  ГВт·см<sup>-2</sup>. При меньших интенсивностях  $I_2$  эффективность ГВГ  $\eta_g$  резко снижается на порядок величины, что соответствует ограничению объемного ОП при малых интенсивностях. Однако при больших интенсивностях  $I_2$  тоже наблюдаются более низкие значения эффективности ГВГ  $\eta_g$ . Такое поведение, на наш взгляд, может быть обусловлено появлением достаточно сильной фотопроводимости в среде в области фотоинтегрируемой полевой решетки (2). Отметим, что мы не исключаем возможное влияние и других каких-то микроскопических механизмов, например спонтанного поглощения [7] или светоиндуцированной неустойчивости [17] и др., которые могут приводить к перераспределению зарядов внутри среды при объемном ОП и ограничению нелинейного процесса ГВГ. Данный вопрос остается открытым и требует дополнительных исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты сравнительных исследований нелинейно-частотного преобразования генерации второй гармоники на фотоинтегрируемых при объемном оптическом полинге микропериодных решетках нелинейной поляризуемости в образцах алюмо- и германосиликатных стекол. Установлено существенное влияние добавок малых концентраций азота, фосфора и редкоземельных элементов. Наибольшие показатели по величине сигнала отклика и длительности хранения фотоинтегрируемых

решеток зафиксированы в содержащем фосфор германосиликатном стекле, но они все же остаются малыми. Замечено также, что для наибольших экспериментально наблюдаемых эффективностей генерации гармоники  $(2-7) \cdot 10^{-5}$  характерны достаточно большие времена записи фотоинтегрируемых решеток нелинейной поляризуемости (несколько часов до выхода сигнала на насыщение). Полагаем, что в данных образцах алюмо- и германосиликатных стекол (с содержанием добавок азота, фосфора, а также эрбия или церия) из-за образования тяжелых малоподвижных носителей заряда может возникать достаточно сильное сопротивление протеканию когерентного фотогальванического тока. При этом процесс объемного оптического полинга проходит медленнее, но в итоге разделенного заряда накапливается больше, повышая величину фотоинтегрируемой поляризуемости и, соответственно, эффективность нелинейно-оптического преобразования.

Выполненные теоретические расчеты при токовом механизме объемного оптического полинга изотропной среды пересекающимися световыми гауссовыми пучками, в соответствии с реальными экспериментальными условиями, позволили нам сделать оценки эффективностей нелинейного процесса генерации второй гармоники в исследованных образцах и посчитать соответствующие величины фотоинтегрируемой в них нелинейной поляризуемости второго порядка, которые оказались на порядок меньше, чем в нелинейно-оптических кристаллах.

При детальном исследовании в отдельном эксперименте была обнаружена резкая зависимость эффективности от интенсивности компоненты полинующего излучения указывающая на возможное влияние фотопроводимости на процесс объемного оптического полинга, что приводит к ограничению роста решетки нелинейной поляризуемости и сигнала генерации второй гармоники. Данную зависимость

необходимо учитывать при разработке эффективных образцов с фотоинтегрируемыми решетками. Вопрос влияния каких-то других микроскопических механизмов остается открытым и требует дополнительных детальных исследований.

Авторы выражают благодарность к. ф.- м. н. В. А. Смирнову, бывшему сотруднику ФГБУН ИФП СО РАН им. А. В. Ржанова, за интерес к работе по выполнению экспериментов, сотрудникам ФГБУН ИНХ СО РАН им. А. В. Николаева и ФГУП ВНИЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова» за предоставленный ряд образцов стеклянных материалов.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № FWGW-2021-0012.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Antonyuk B.P., Antonyuk V.B., Frolov A.A.* // Opt. Commun. 2000. V. 174. No. 5–6. P. 427.
2. *Балакирев М.К., Вострикова Л.И., Смирнов В.А.* // Квант. электрон. 2008. Т. 38. № 8. С. 724; *Balakitirev M.K., Vostrikova L.I., Smirnov V.A.* // Quantum Electron. 2008. V. 38. No. 8. P. 724.
3. *Баскин Э.М., Энтин М.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. № 10. С. 554; *Baskin E.M., Entin M.V.* // JETP Lett. 1988. V. 48. No. 10. P. 601.
4. *Kovalev V.M., Sonowal K., Savenko I.G.* // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. No. 2. Art. No. 024513.
5. *Smirnov V.A., Vostrikova L.I.* // Proc. SPIE. 2018. V. 10717. Art. No. 107170E.
6. *Hickstein D.D., Carlson D.R., Mundoor H. et al.* // Nature Photonics. 2019. V. 13. No. 7. P. 494.
7. *Balakitirev M.K., Kityk I.V., Smirnov V.A. et al.* // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. No. 2. Art. No. 023806.
8. *Tsutsumi N., Odane C.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2003. V. 20. No. 7. P. 1514.
9. *Smirnov V.A., Vostrikova L.I.* // Proc. SPIE. 2022. V. 12193. Art. No. 1219300.
10. *Liu Y.L., Wang W.J., Gao X.X. et al.* // J. Atom. Mol. Sci. 2011. V. 2. No. 4. P. 334.
11. *Smirnov V.A., Vostrikova L.I.* // Proc. SPIE. 2018. V. 10717. Art. No. 107170D.
12. *Nitiss E., Liu T., Grassani D. et al.* // ACS Photonics. 2020. V. 7. No. 1. P. 147.
13. *Вострикова Л.И., Смирнов В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 203; *Vostrikova L.I., Smirnov V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 181.
14. *Porcel M.A.G., Mak J., Taballione C. et al.* // Opt. Express. 2017. V. 25. No. 26. P. 33143.
15. *Reddy A.S.S., Kityk A.V., Jedryka J. et al.* // Opt. Mater. 2022. V. 123. Art. No. 111858.
16. *Вострикова Л.И., Смирнов В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 198; *Vostrikova L.I., Smirnov V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 176.
17. *Балакирев М.К., Вострикова Л.И., Смирнов В.А., Энтин М.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. № 1. С. 32; *Balakitirev M.K., Vostrikova L.I., Smirnov V.A., Entin M.V.* // JETP Lett. 2004. V. 80. No. 1. P. 26.
18. *Шен И.Р.* Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 560 с.
19. *Мальчукова Е.В., Теруков Е.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 956; *Malchukova E.V., Terukov E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 797.
20. *Goutaland F., Jander P., Brocklesby W.S., Dai G.* // Opt. Mater. 2003. V. 22. No. 4. P. 383.

## Comparison of second harmonic generation efficiency in alumo- and germanosilicate glasses at volumetric optical poling

L. I. Vostrikova<sup>1,\*</sup>, I. A. Kartashev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*  
\*e-mail: [vostrik@isp.nsc.ru](mailto:vostrik@isp.nsc.ru)

The second harmonic generation is investigated on microperiodic gratings of nonlinear polarizability photointegrated at volumetric optical poling in alumo- and germanosilicate glasses. The comparison shows the significant impact of nitrogen, phosphorus, and rare-earth element additions. The developed theory of nonlinear-frequency conversion in case of current mechanism allowed to estimate the characteristics and magnitudes of photointegrated nonlinearities in glasses. The sharp dependence of the harmonic generation efficiency on intensity of the component of poling radiation was detected because of the possible influence of photoconductivity, which must be considered when developing perspective samples with photointegrated gratings.

*Keywords:* second harmonic generation, volumetric optical poling, photointegrated nonlinear polarizability grating

# **Спиновая физика, спиновая химия и спиновые технологии**

Редакторы тематического выпуска  
докт. физ.-мат. наук **Л. Р. Тагиров**  
канд. физ.-мат. наук **Т. П. Гаврилова**

УДК 53.06:537.6:538.9

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА БЛИЗОСТИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С ВАРЬИРУЕМОЙ ТОЛЩИНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ СВИНЦА

© 2024 г. А. А. Камашев<sup>1,\*</sup>, А. А. Валидов<sup>1</sup>, Д. А. Арбузов<sup>1</sup>, Н. Н. Гарифьянов<sup>1</sup>, И. А. Гарифуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: kamandi@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Проведены систематические исследования эффекта близости сверхпроводник/нормальный металл, сверхпроводник/антиферромагнетик и сверхпроводник/ферромагнетик в структурах с варьируемой толщиной сверхпроводящего слоя свинца. Показано, что в этих системах поведение температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  при уменьшении толщины сверхпроводящего слоя различно. Для структур сверхпроводник/антиферромагнетик, в пределах изученных толщин слоя свинца, изменения  $T_c$  незначительны. С уменьшением толщины слоя свинца существенно уменьшается отношение электросопротивлений  $RRR$  ( $R_{300K}/R_{10K}$ ), что может указывать на увеличение вклада поверхностных дефектов. Ширина сверхпроводящих переходов при уменьшении толщины слоя свинца возрастает, что свидетельствует о проявлении размерных эффектов.

DOI: 10.31857/S0367676524070092, EDN: PBPBLC

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке и созданию различных элементов для сверхпроводящей спинтроники (см., например, [1, 2]). В этих работах, в частности, подчеркивается интерес к гетероструктурам сверхпроводник/ферромагнетик/сверхпроводник (С/Ф/С), которые могут служить элементами квантовой логики [3]. Например, элемент кубита, [4, 5] основанный на так называемом Джозефсоновском  $\pi$ -контакте [6, 7], при определенных условиях может быть реализован на основе тонкопленочной гетероструктуры С/Ф/С. Исследование взаимодействия между ферромагнетизмом и сверхпроводимостью в тонкопленочных структурах представляет давний фундаментальный интерес (см., например, [8]). Это обусловлено противоположностью этих явлений. Антагонизм сверхпроводимости и ферромагнетизма проявляется в сильном подавлении сверхпроводимости ферромагнетизмом, поскольку ферромагнетизм предполагает параллельную ориентацию спинов ( $\uparrow$ ), а сверхпроводимость антипараллельную (АП), так как спины электронов куперовской пары противоположно направлены. Величина энергии обменного взаимодействия в ферромагнетиках, стремящегося выстроить спины электронов параллельно, как правило на порядки

превышает энергию связи электронов куперовской пары. Поэтому куперовские пары разрушаются под действием энергии обменного взаимодействия ферромагнетика. Таким образом, куперовские пары могут проникнуть в Ф-слой лишь на небольшие расстояния  $\xi_F$  (где  $\xi_F$  — глубина проникновения куперовской пары из С-слоя в Ф-слой). Для сильных элементных ферромагнетиков, таких как Fe или Co, значение  $\xi_F$  составляет менее 1 нм (см., например, [9]). Эффект близости С/Ф подробно рассмотрен в обзорах [10–13].

Сверхпроводящий спиновый клапан (ССК), построенный на базе эффекта близости С/Ф, активно исследуется как теоретически, так и экспериментально с конца 90-х годов прошлого века. Теоретически были предложены две различные конструкции сверхпроводящего спинового клапана. Первая конструкция ССК представляет собой многослойную тонкопленочную систему Ф1/Ф2/С ( $I_{min}$ ), где Ф1 и Ф2 — ферромагнитные слои, разделенные слоем немагнитного материала, а С — сверхпроводящий слой [14]. В работе [14] показано, что при параллельной ориентации намагниченностей Ф1- и Ф2-слоев в системе Ф1/Ф2/С температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  ( $T_c^{||}$ ) ниже, чем в случае антипараллельной ориентации ( $T_c^{АП}$ ). Вторая конструкция

ССК [15, 16] —  $\Phi 1/C/\Phi 2$  (*I tina*). Принцип работы этой системы идентичен конструкции первого типа. Величиной эффекта ССК определяется разницей между  $T_c^{Al}$  и  $T_c^{II}$  ( $\Delta T_c = T_c^{Al} - T_c^{II}$ ). В случае, если величина эффекта ССК превышает ширину сверхпроводящего перехода ( $\delta T_c$ ), говорят о реализации полного эффекта ССК. При реализации полного эффекта ССК, возникает возможность контроля и управления сверхпроводящим током путем изменения взаимной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев. Таким образом, сверхпроводящий спиновый клапан может являться перспективным пассивным элементом сверхпроводящей спинтроники, с помощью которого можно контролировать сверхпроводящий ток. Экспериментально реализовать полный эффект ССК довольно долго не удавалось, так как  $\Delta T_c$  оказывалось меньше  $\delta T_c$  (см., например, [17–22]). Впервые полный эффект сверхпроводящего спинового клапана был экспериментально реализован в структуре  $\Phi 1/\Phi 2/C$  в 2010 году [23]. В последние годы интенсивно исследуются разнообразные структуры ССК с различными ферромагнитными и сверхпроводящими материалами [24–34].

Во многих экспериментальных работах между сверхпроводящими и ферромагнитными слоями вводят буферные слои [29, 35–37]. Такие буферные слои играют роль разделителя (spacer layer), препятствующего взаимной интердиффузии материалов  $\Phi$ -слоя и  $C$ -слоя. Кроме того, для определенных структур ССК *I tina* обнаружено увеличение прозрачности границы  $C/\Phi$  при наличии буферного слоя [29]. Таким образом, буферные слои играют важную роль в структурах ССК *I tina*. В качестве буферного слоя обычно используются немагнитные металлы (НМ). Выбор немагнитных металлов обусловлен необходимостью минимизировать влияние буферного слоя на сверхпроводящие свойства ССК. В работе [29] показано, что с увеличением толщины медного слоя в структуре  $Cu(d_{Cu} \text{ нм})/\text{Pb}$  (60 нм) возрастает степень подавления  $T_c$ , где  $\text{Pb}$  — сверхпроводящий слой. Оптимальная толщина медного слоя составила  $d_{Cu} = 1.2$  нм. При такой толщине медного слоя подавление  $T_c$  было минимальным, а качество интерфейса и время жизни образцов существенно возрастали. Необходимо отметить, что в последние годы свинец активно используется в качестве сверхпроводящего слоя в ССК из-за достаточно высокой  $T_c$  [29, 35–37].

Таким образом, интерфейс  $Cu/\text{Pb}$  является важной составляющей частью современных ССК, что требует его детального изучения. В данной работе проведено систематическое исследование двухслойных тонкопленочных гетероструктур  $Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$  с варьируемыми толщинами слоя свинца  $d_{Pb}$ . Также было экспериментально исследовано поведение  $T_c$  в системах с антиферромагнитными [ $\text{CoO}_x(3.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ ] и ферромагнитными слоями [ $Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Fe}(5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ ]. Сам по себе интерфейс антиферромагнетик/сверхпроводник может быть перспективным для

использования в ССК [38]. Проведен сравнительный анализ сверхпроводящих свойств  $Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ ,  $\text{CoO}_x(3.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$  и  $Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Fe}(5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$  гетероструктур. Выбор изучаемого набора гетероструктур обусловлен перспективностью этих интерфейсов в качестве составных частей сверхпроводящего спинового клапана.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы были приготовлены методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и магнетронного распыления в сверхвысоком вакууме на напылительном оборудовании фирмы BESTEC. Напылительная установка представляет собой соединенные между собой вакуумные камеры: камера МЛЭ с предельным вакуумом  $5 \cdot 10^{-10}$  мбар, камера магнетронного напыления (на постоянном и переменном токе) с предельным вакуумом  $5 \cdot 10^{-9}$  мбар; загрузочная камера с предельным вакуумом  $5 \cdot 10^{-8}$  мбар. Образцы напылялись на монокристаллические подложки  $\text{MgO}$  (001) размерами  $2 \times 15 \times 0.5$  мм. Шероховатость подложек  $\text{MgO}$  составляла не более 0.5 нм. Были приготовлены 3 основных серии образцов со следующими параметрами: *серия 1* —  $\text{MgO}/Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ ; *серия 2* —  $\text{MgO}/\text{CoO}_x(3.5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ ; *серия 3* —  $\text{MgO}/Cu(1.5 \text{ нм})/\text{Fe}(5 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{Pb})$ . В данных сериях варьировалась толщина сверхпроводящего слоя свинца  $d_{Pb}$ . Также была приготовлена четвертая серия образцов (*серия 4*) —  $\text{MgO}/\text{Pb}(d_{Pb})$  с варьируемой толщиной  $\text{Pb}$ -слоя. Наши исследования показали, что для достижения хорошей адгезии свинца, необходимо выдерживать подложки  $\text{MgO}$  при температуре около  $400$  °С в течение нескольких часов в сверхвысоком вакууме  $1 \cdot 10^{-9}$  мбар. Без такой процедуры адгезия пленок к подложке была неудовлетворительной.

Для приготовления образцов были использованы мишени для электронно-лучевого испарения в камере МЛЭ: медь, кобальт, железо и свинец. Все металлы имели чистоту 4N (содержание примесей 0.01 %). Все образцы каждой серии готовились в рамках одного вакуумного цикла без взаимодействия с атмосферой. Для переноса образцов из МЛЭ камеры в камеру с магнетронным напылением использовалась загрузочная камера. Слои  $Cu$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Pb}$  были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для предотвращения окисления на все образцы методом магнетронного распыления на переменном токе наносили защитный слой нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Скорости напыления слоев составляли:  $0.5 \text{ \AA}/\text{с}$  для  $Cu$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$ -слоев;  $12 \text{ \AA}/\text{с}$  для  $\text{Pb}$ -слоя;  $1.8 \text{ \AA}/\text{с}$  для защитного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -слоя. Выбор относительно высокой скорости напыления свинца, по сравнению с другими взаимодействиями паров  $\text{Pb}$  со средой МЛЭ камеры, обусловлен необходимостью минимизации взаимодействия паров свинца с поверхностью МЛЭ камеры. Малые скорости напыления свинца могут приводить к ухудшению сверхпроводящих параметров приготовленной пленки.

Скорость осаждения контролировалась при помощи водоохлаждаемого кварцевого измерителя толщины Inficon ХТМ/2. Критически важным параметром для наших исследований является толщина сверхпроводящего слоя. Поэтому кварцевый измеритель был тщательно откалиброван при помощи атомно-силового измерителя толщины Bruker Dimension FastScan. Специально сконструированный держатель образцов позволял напылять до 8 образцов за один вакуумный цикл. Структуры исследуемых образцов представлены на рис. 1. Параметры образцов приведены в табл. 1.

Образцы всех серий напылялись на охлажденные до  $T \sim 150$  К подложки. Это необходимо для предотвращения островкового роста Pb-слоев, как это было показано ранее [37]. В *серии 2* напыление оксида кобальта проводилось в два этапа. Сначала напылялся

Со в МЛЭ камере, затем держатель образцов перемещался в загрузочную камеру и выдерживался в течение полутра часов в среде кислорода при давлении 100 мбар. Здесь  $\text{CoO}_x$  играет роль диэлектрического антиферромагнитного слоя (АФ). Таким образом, приготовленные образцы представляли собой четыре различные модели: *серия 1* — Подложка/НМ/С; *серия 2* — Подложка/АФ/С; *серия 3* — Подложка/Ф/НМ/С, *серия 4* — Подложка/С.

Величины  $T_c$  определялись из зависимостей сопротивления от температуры. Сопротивление измерялось при помощи стандартного 4-контактного метода на постоянном токе. Значения  $T_c$  определялись как средняя точка на сверхпроводящем переходе. Определение температуры проводилось откалиброванным температурным датчиком Cernox 1050.

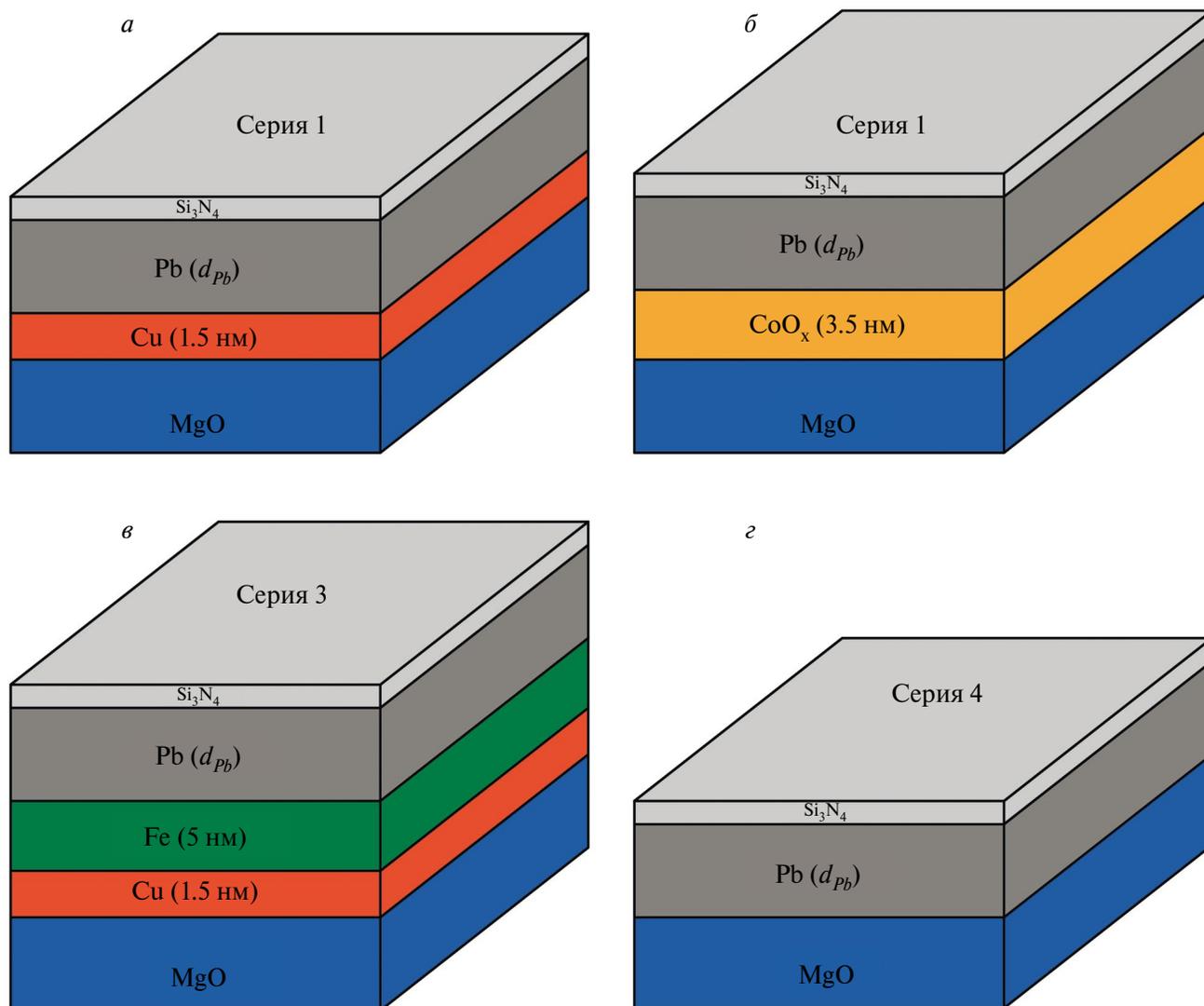


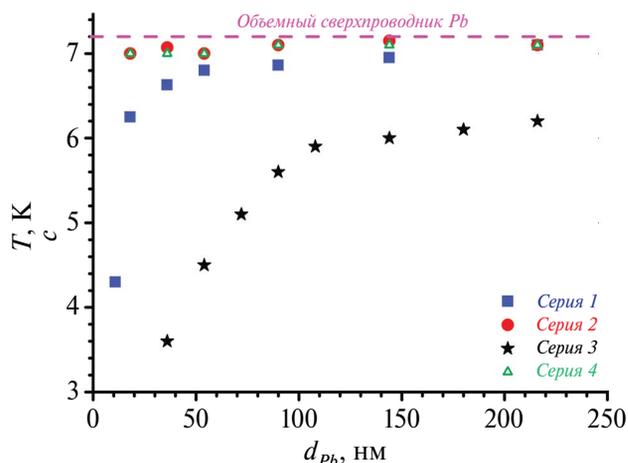
Рис. 1. Структуры исследуемых образцов: серия 1 — MgO/Cu(1.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) (а); серия 2 — MgO/CoO<sub>x</sub>(3.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) (б); серия 3 — MgO/Cu(1.5 нм)/Fe(5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) (в); серия 4 — MgO/Pb( $d_{Pb}$ ) (г).

**Таблица 1.** Параметры исследуемых образцов: серия 1 — MgO/Cu(1.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ); серия 2 — MgO/CoO<sub>x</sub>(3.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ); серия 3 — MgO/Cu(1.5 нм)/Fe(5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ); серия 4 — MgO/Pb( $d_{Pb}$ )

Серия образцов	Номер образца	$d_{Cu}$ , нм	$d_{CoO_x}$ , нм	$d_{Fe}$ , нм	$d_{Pb}$ , нм
1	1	1.5	—	—	216
	2	1.5			144
	3	1.5			90
	4	1.5			54
	5	1.5			36
	6	1.5			18
	7	1.5			11
2	1	—	3.5	—	216
	2		3.5		144
	3		3.5		90
	4		3.5		54
	5		3.5		36
	6		3.5		18
3	1	1.5	—	5	216
	2	1.5		5	180
	3	1.5		5	144
	4	1.5		5	108
	5	1.5		5	90
	6	1.5		5	72
	7	1.5		5	54
	8	1.5		5	36
4	1	—	—	—	216
	2				144
	3				90
	4				54
	5				36
	6				18

энергии обменного взаимодействия  $\Phi$ -слоя и проникает на расстояние сравнимое с  $\xi_F \sim 1$  нм. Именно такая картина и наблюдается на рис. 3 для *серии 3*. С уменьшением толщины С-слоя эффект близости становится более эффективным, что проявляется в более сильном снижении  $T_c$ .

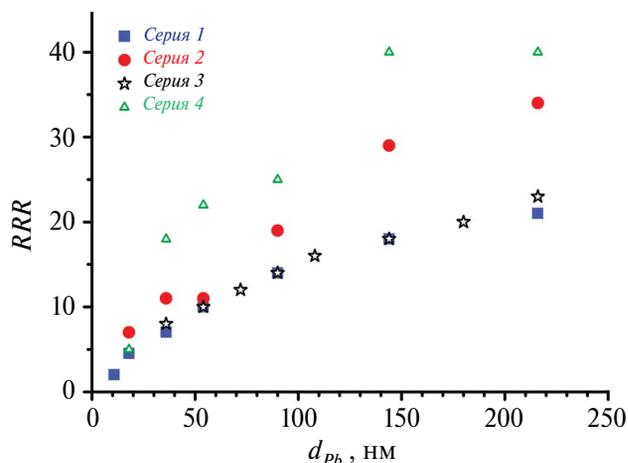
Необходимо отметить, что для *серии 2* и *серии 4* понижение  $T_c$  существенно слабее по сравнению с *серией 1* и *серией 3*. Для этих серий сильное понижение  $T_c$  должно происходить только при приближении толщины С-слоя к длине когерентности сверхпроводника из-за размерного эффекта. Характер зависимости кривых  $T_c(d_{Pb})$  для *серии 2* и *серии 4* идентичен, что свидетельствует об отсутствии влияния антиферромагнетика на сверхпроводящие свойства в гетероструктурах MgO/CoO<sub>x</sub>(3.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ).



**Рис. 2.** Зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от толщины сверхпроводящего слоя свинца  $T_c(d_{Pb})$  для всех серий образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от толщины сверхпроводящего слоя свинца  $T_c(d_{Pb})$  для всех серий образцов. Как видно из рис. 2, с уменьшением толщины Pb-слоя для *серии 1* и *серии 3*,  $T_c$  начинает уменьшаться. Это объясняется проявлением эффекта близости: для *серии 1* — эффект близости сверхпроводник/нормальный (немагнитный) металл; для *серии 3* — эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик. Эффект близости С/НМ приводит к относительно меньшему снижению  $T_c$  (*серия 1*), чем эффект близости С/ $\Phi$  (*серия 3*), так как куперовская пара может проникать из С-слоя в НМ-слой на существенно большее расстояние (например,  $\xi_{Cu} \sim 10$  нм), чем в  $\Phi$ -слой. Эффект близости С/ $\Phi$  сильнее понижает  $T_c$ , так как куперовская пара разрушается под действием



**Рис. 3.** Зависимости отношения электросопротивлений от толщины сверхпроводящего слоя свинца  $RRR(d_{Pb})$  для всех серий образцов.

Согласно правилу Маттиссена, полное электрическое сопротивление металла определяется суммой фононного вклада  $\rho_{phon}$  и вклада от рассеяния на дефектах  $\rho_{def}$  [39]. Фононный вклад при высоких температурах уменьшается линейно с уменьшением температуры, а при температурах ниже температуры Дебая  $\theta_D$  зависит от температуры как  $T^5$ , то есть при температурах  $T \sim 10$  К значение фононного вклада стремится к нулю. Вклад же от рассеяния на дефектах  $\rho_{def}$  не зависит от температуры. Отношение электросопротивлений  $RRR$  (Residual Resistivity Ratio) — это отношение электросопротивления при комнатной температуре к электросопротивлению при температуре чуть выше сверхпроводящего перехода (10 К):  $RRR = R_{300K}/R_{10K} = [\rho_{phon}(300 \text{ К}) + \rho_{def}(10 \text{ К})] / \rho_{def}(10 \text{ К})$ . Таким образом, величина  $RRR$  характеризует степень дефектности образца.

На рис. 3 представлены зависимости  $RRR$  от толщины Pb-слоя для всех серий образцов. Согласно рис. 3, с уменьшением толщины Pb-слоя уменьшается  $RRR$ , что характерно для всех серий образцов. Независимый от температуры вклад от рассеяния на дефектах  $\rho_{def}$  складывается из рассеяния в объеме пленки и на поверхности. При малых толщинах рассеяние на поверхности пленки становится доминирующим и отношение  $RRR$  падает. Это хорошо согласуется с ростом критического поля сверхпроводящих пленок свинца при уменьшении толщины [40].

На рис. 4 представлены зависимости ширины сверхпроводящих переходов от толщины сверхпроводящего слоя свинца ( $\delta T_c(d_{Pb})$ ) для всех серий образцов. С уменьшением толщины Pb-слоя наблюдается рост  $\delta T_c$  для всех серий образцов. Одним из вкладов в ширину сверхпроводящих переходов может быть неоднородность толщины Pb-слоя. Такая неоднородность может увеличиваться с уменьшением толщины. Для *серии 1* и *серии 3* ширины сверхпроводящих переходов растут

больше, чем для *серии 2* и *серии 4*. Такое поведение объясняется эффектом близости С/НМ (*серия 1*) и С/Ф (*серия 3*), которые становятся существеннее при малых толщинах С-слоя. В случае *серии 2* и *серии 4*, дополнительного воздействия на сверхпроводящие свойства С-слоя не происходит, что согласуется с поведением  $T_c$  на рис. 2, поэтому ширина перехода растет не так сильно. Увеличение ширины переходов для *серии 2* и *серии 4* может быть обусловлено размерными эффектами при уменьшении толщины С-слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы свойства двух-слойных Cu(1.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) и CoO<sub>x</sub>(3.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) и трёхслойных Cu(1.5 нм)/Fe(5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) тонкопленочных гетероструктур с варьируемыми толщинами сверхпроводящего слоя свинца  $d_{Pb}$ . Проведен сравнительный анализ сверхпроводящих свойств этих систем. Было показано, что с уменьшением толщины Pb-слоя в этих системах уменьшается температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  и отношение  $RRR$ , а ширина сверхпроводящего перехода  $\delta T_c$  увеличивается. Обнаружено, что диэлектрический антиферромагнитный слой практически не влияет на сверхпроводящие свойства системы CoO<sub>x</sub>(3.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$  нм), а поведение сверхпроводящих свойств такой гетероструктуры схоже с поведением сверхпроводящих свойств отдельного слоя свинца (*серия 4*). Таким образом, наиболее перспективными интерфейсами для сверхпроводящего спинового клапана являются Cu(1.5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ) и Cu(1.5 нм)/Fe(5 нм)/Pb( $d_{Pb}$ ), так как в них наиболее выражен эффект близости.

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-22-00916).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioffe L.B., Geshkenbein V.B., Feigel'man M.V. et al. // Nature. 1999. V. 398. No. 6729. P. 679.
2. Фейгельман М.В. // УФН. 1999. Т. 169. № 8. С. 917; Feigel'man M.V. // Phys. Usp. 1999. V. 42. No. 8. P. 823.
3. Рязанов В.В. // УФН. 1999. Т. 169. № 8. С. 920; Ryazanov N.N. // Phys. Usp. 1999. V. 42. No. 8. P. 825.
4. Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Veretennikov A.V., Rusanov A.Yu. // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. Art. No. 020501.
5. Veretennikov A.V., Ryazanov V.V., Oboznov V.A. et al. // Physica B. 2000. V. 284—288. P. 495.
6. Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A. Yu. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2427.
7. Kontos T., Aprili M., Lesueur J., Grison X. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 137007.
8. Рязанов В.В., Обознов В.А., Большинов В.В. и др. // УФН. 2004. Т. 174. № 7. С. 795; Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Bol'ginov V.V. et al. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 7. P. 732.
9. Lazar L., Westerholt K., Zabel H. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 3711.

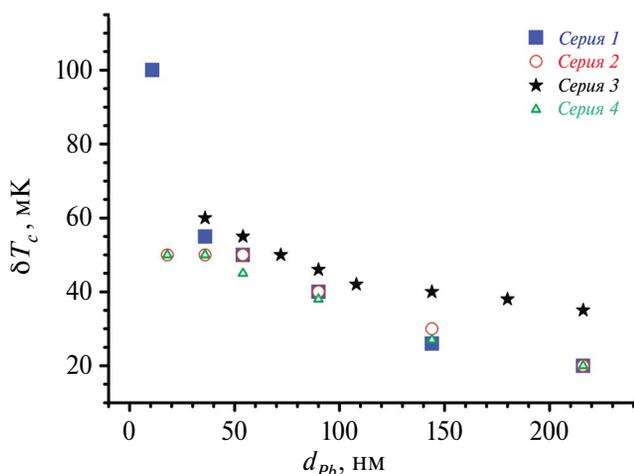


Рис. 4. Зависимости ширины сверхпроводящих переходов от толщины сверхпроводящего слоя свинца  $\delta T_c(d_{Pb})$  для всех серий образцов.

10. *Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г.* // УФН. 2002. Т. 172. № 2. С. 113; *Izyumov Yu. A., Proshin Yu. N., Khusainov M.G.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 2. P. 109.
11. *Buzdin A.I.* // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 935.
12. *Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B.* // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1321.
13. *Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.* // Magnetic heterostructures. Advances and perspectives in spinstructures and spintransport. STMP. V. 227. Berlin: Springer, 2007. P. 252.
14. *Oh S., Youm D., Beasley M.R.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2376.
15. *Tagirov L.R.* // Physica C. 1998. V. 307. P. 145.
16. *Buzdin I.A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V.* // EPL. 1999. V. 48. P. 686.
17. *Gu J.Y., You C.-Y., Jiang J.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. Art. No. 267001.
18. *You C.Y., Bazaliy Ya.B., Gu J.Y. et al.* // Phys. Rev. B2004. V. 70. Art. No. 014505.
19. *Potenza A., Marrows C.H.* // Phys. Rev. B2005. V. 71. Art. No. 180503(R).
20. *Peña V., Sefrioui Z., Arias D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. Art. No. 057002.
21. *Moraru I.C., Pratt Jr. W.P., Birge N.O.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 037004.
22. *Miao G.-X., Ramos A.V., Moodera J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 137001.
23. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. No 10. P. 102505.
24. *Montiel X., Eschrig M.* // Phys. Rev. B2018. V. 98. P. 104513.
25. *Banerjee N., Ouassou J.A., Zhu Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 184521.
26. *Pugach N.G., Safonchik M.O., Belotelov V.I. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2022. V. 18. Art. No. 054002.
27. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. Art. No. 057005.
28. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 100502(R).
29. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 214508.
30. *Камашев А.А., Валидов А.А., Гарифьянов Н.Н., Гарифуллин И.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 518; *Kamashev A.A., Validov A.A., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 448.
31. *Камашев А.А., Большаков С.А., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1268; *Kamashev A.A., Bolshakov S.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1308.
32. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 5—6. С. 325; *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 5. P. 342.
33. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 2. С. 345; *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP. 2020. V. 131. No. 2. P. 311.
34. *Валидов А.А., Насырова М.И., Хабибуллин Р.Р. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 523; *Validov A.A., Nasyrova M.I., Khabibullin R.R., Garifullin I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 452.
35. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1458.
36. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 134511.
37. *Leksin P.V., Kamashev A.A., Schumann J. et al.* // Nano Research 2016. V. 9. P. 1005.
38. *Bobkov G.A., Bobkova I.V., Bobkov A.M., Kamra A.* // Phys. Rev. B2022. V. 106. P. 144512.
39. *Pippard A.B.* // Rep. Prog. Phys. 1960. V. 23. P. 176.
40. *Clarke J.* // J. de Phys. Coll. 1968. V. 29. P. C2-3-C2-16.

## Experimental study of the proximity effect in thin-film heterostructures with varying thickness of the superconducting lead layer

A. A. Kamashev<sup>1</sup>\*, A. A. Validov<sup>1</sup>, D. A. Arbuzov<sup>1</sup>, N. N. Garif'yanov<sup>1</sup>, I. A. Garifullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\*e-mail: kamandi@mail.ru

Systematic studies of the proximity effect of superconductor/normal metal, superconductor/antiferromagnet and superconductor/ferromagnet in structures with varying thickness of the superconducting lead layer have been carried out. It has been shown that in these systems the behavior of the superconducting transition temperature  $T_c$  with decreasing thickness of the superconducting layer is different. For superconductor/antiferromagnet structures, within the limits of the studied lead layer thicknesses, changes in  $T_c$  are insignificant. As the lead layer thickness decreases, the electrical resistance ratio  $RRR$  ( $R_{300K}/R_{10K}$ ) decreases significantly, which may indicate an increase in the contribution of surface defects. The width of superconducting transitions increases with decreasing thickness of the lead layer, which indicates the manifestation of size effects.

УДК 537.634

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ОДНООСНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В ПЛАНАРНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОЧАСТИЦАХ МЕТОДАМИ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Н. И. Нургазизов<sup>1,\*</sup>, Д. А. Бизяев<sup>1</sup>, А. П. Чукланов<sup>1</sup>, А. А. Бухараев<sup>1,2</sup>, Л. В. Базан<sup>1</sup>,  
В. Я. Шур<sup>3</sup>, А. Р. Ахматханов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук» Казань, Россия

<sup>2</sup>Государственное научное бюджетное учреждение «Академия наук Республики Татарстан», Казань, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: niagn@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Изучены планарные квадратные микрочастицы никеля, нанесенные на поверхность монокристаллов ниобата лития в гексагональной фазе и титанил фосфата калия. Благодаря сильно различающимся коэффициентам термического расширения этих монокристаллов в микрочастицах индуцируется одноосная анизотропия при нагреве или охлаждении относительно температуры нанесения. Эффект наведения анизотропии исследовался методами магнитно-силовой микроскопии и ферромагнитного резонанса. Данные, полученные из спектров ферромагнитного резонанса, показывают, что в ансамбле микрочастиц наблюдается поворот оси анизотропии на 90° при изменении температуры образцов от –10 °С до 60 °С, что согласуется с данными о поведении доменной структуры отдельной микрочастицы, полученными методами магнитно-силовой микроскопии.

*Ключевые слова:* ферромагнитные микрочастицы, ферромагнитный резонанс, магнитно-силовая микроскопия, магнитоупругий эффект

DOI: 10.31857/S0367676524070106, EDN: PBNJCC

### ВВЕДЕНИЕ

Для управления магнитными свойствами ферромагнитных структур, и, в частности, планарных частиц можно использовать различные способы, одним из которых является магнитоупругий эффект (эффект Виллари). При этом в случае однодоменных частиц можно существенно снизить потери энергии, необходимые для переключения направления намагниченности, по сравнению с традиционным методом, в котором используется только внешнее магнитное поле [1, 2]. Такие частицы могут использоваться при создании новых микроэлектронных устройств, в том числе предназначенных для хранения и обработки информации с высокой энергоэффективностью [3–8]. Поэтому ферромагнитные микрочастицы и гетероструктуры на их основе вызывают повышенный интерес, и для изучения влияния магнитоупругого

эффекта на их свойства используются различные методы. При этом одной из проблем является необходимость сопоставления данных, получаемых различными методами, и проведения измерений при одинаковых условиях.

Для создания одноосных механических напряжений в ферромагнитных структурах можно использовать различные способы. Это изменение размеров подложки, на которой они расположены, за счет: ее механического растяжения (сжатия) или изгиба [9–11]; использования подложек из материалов, имеющих пьезоэлектрический эффект [12–14], изменения размеров подложки при изменении ее температуры [15–17]. На практике наиболее просто организовать механическое воздействие на подложку. Например, за счет ее изгиба при формировании микрочастиц [18]. За счет распрямления подложки после формирования частиц, в них создаются механические напряжения,

которые сохраняются в течении длительного времени и позволяют проводить исследования образца различными методами. Однако при этом отсутствует возможность изменять величину этих напряжений непосредственно во время экспериментов. Системы, в которых изгиб или растяжение образца происходит непосредственно во время измерений, могут оказаться довольно громоздкими, что ограничивает выбор методов исследования. Одним из таких методов является регистрация ферромагнитного резонанса (ФМР) исследуемых микрочастиц. В частности, при ФМР измерениях нельзя использовать электрические потенциалы для изменения геометрических размеров подложки. Для подобных исследований оптимальным является использование подложек, размеры которых изменяются анизотропно при изменении температуры. Такими подложками могут стать кристаллы, у которых изменится кристаллическая решетка при фазовом переходе или же кристаллы с различными коэффициентами термического расширения вдоль разных кристаллографических осей. Во втором случае механические напряжения, действующие на ферромагнитные микрочастицы, можно контролировать за счет изменения температуры образца и относительно легко воспроизводить их при проведении исследований другими методами.

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны Ni микрочастицы, сформированные на поверхности монокристаллических подложек из титанил фосфата калия ( $\text{KTiOPo}_4$ , далее — КТР) и ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ , далее — CLN). Методами ФМР и магнитно-силовой микроскопии (МСМ) исследовалось влияние магнитоупругого эффекта, обусловленного разными коэффициентами термического расширения по разным кристаллографическим осям подложки, на магнитные свойства микрочастиц.

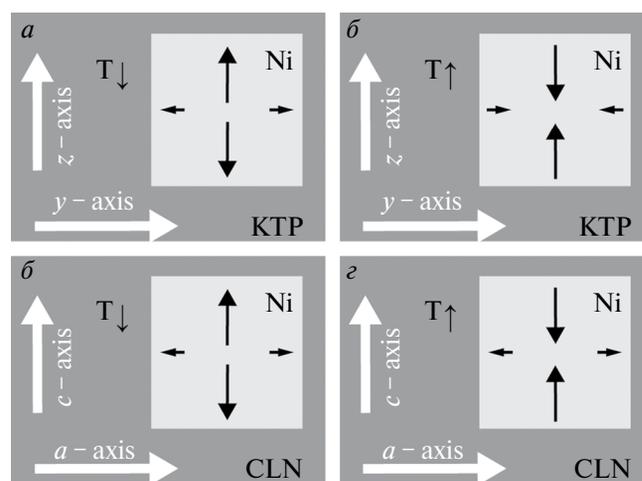
### ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Массив Ni микрочастиц создавался на поверхности подложки за счет распыления твердотельной Ni мишени электронным лучом через маску в условиях сверхвысокого вакуума в установке Multiprobe P (Omicron). В качестве маски использовалась плотно прижатая к поверхности металлическая сетка с квадратными отверстиями размером 7.5 мкм. Расстояние между краями отверстий составляло 5.2 мкм. Сформированные микрочастицы имели поликристаллическую структуру и размеры  $7.5 \times 7.5 \times 0.03$  мкм.

В качестве подложки использовались прямоугольные монокристаллические подложки из КТР и CLN размером  $3 \times 2$  мм и толщиной 1 мм. Для КТР длинная сторона подложки совпадала с кристаллографической осью  $y$ , короткая — с осью  $z$ . Согласно данным производителя (Crystal Technology Inc.)

термические коэффициенты расширения вдоль этих осей составляли  $\alpha_y = 9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  и  $\alpha_z = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. Для CLN подложек длинная сторона совпадала с кристаллографической осью  $a$ , короткая — с осью  $c$ . Термические коэффициенты расширения вдоль этих осей составляли  $\alpha_1 = 15 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  и  $\alpha_3 = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. Разница этих коэффициентов друг с другом и с коэффициентом термического расширения поликристаллического Ni:  $\alpha_p = 13 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [19], позволила создавать одноосные деформации в микрочастицах (рис. 1). При охлаждении КТР подложек ниже температуры напыления микрочастиц, абсолютное значение их одноосного растяжения вдоль оси  $z$  подложки должно было составить  $\varepsilon = \Delta T \cdot 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (рис. 1а), где  $\Delta T$  — изменение температуры образца. При нагреве должно было происходить такое же по абсолютному значению сжатие (рис. 1б). На CLN подложках при охлаждении должно было происходить растяжение микрочастиц вдоль оси  $c$  с абсолютной величиной  $\varepsilon = \Delta T \cdot 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (рис. 1в), а при нагреве должно было происходить сжатие (рис. 1г). Таким образом можно было создавать одноосные механические напряжения в микрочастицах и контролировать их за счет изменения температуры образца. В качестве контрольного образца Ni микрочастицы были сформированы на поверхности стеклянной подложки, которая имела изотропный коэффициент термического расширения  $\alpha_g = 9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Для проведения ФМР исследований использовалась установка Bruker EMX Plus с полем ( $H_{ex}$ ) до 1.4 Т и микроволновым полем  $H_{mw}$  с частотой 9.8 ГГц, перпендикулярным  $H_{ex}$ . При измерениях образец



**Рис. 1.** Схема расположения Ni микрочастицы на монокристаллических подложках с анизотропными коэффициентами теплового расширения и направления действия сил: при охлаждении образца ниже (а) и при нагреве образца выше температуры формирования частиц на поверхности кристалла КТР (б); при охлаждении образца ниже (в) и при нагреве образца выше температуры формирования частиц на поверхности кристалла CLN (г).

размещался в резонаторе так, что его плоскость была параллельна внешнему магнитному полю. Образец вращался вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца.

Для изучения магнитных свойств отдельной микрочастицы использовался сканирующей зондовый микроскоп (СЗМ) Solver P47 (NT MDT). Используемый СЗМ был дополнительно оборудован термоячейкой, которая позволяла изменять температуру образца от комнатной до 110 °С. Для проведения измерений в режиме МСМ использовалась однопроходная методика (когда во время сканирования зонд перемещается на постоянном расстоянии от исследуемой поверхности) для того, чтобы снизить возможное влияние МСМ зонда на распределение намагниченности в микрочастицах. При МСМ измерениях использовались магнитные кантиливеры “Multi75M-G” (BudgetSensor) и “PPP-LM-MCMR” (Nanosensor). Изображения микрочастиц в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) получались после проведения МСМ-измерений, чтобы также избежать искажения доменной структуры.

#### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОУПРУГОГО ЭФФЕКТА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni МИКРОЧАСТИЦ

Для всех трех типов образцов были сняты ФМР спектры при углах ориентации [0°; 180°] с шагом по углу 10° и в диапазоне температур [−10; 60] °С с шагом по температуре 10 °С. Типичный вид полученных спектров ФМР представлен на рис. 2а. На основе полученных данных были построены угловые зависимости резонансного поля ( $H_{res}$ ) (рис. 2б). Для каждой такой угловой зависимости резонансного поля были рассчитаны эксцентриситет ( $e$ , как отношение минимального и максимального значений резонансных полей) (рис. 2в), и направления оси анизотропии (рис. 2г). Согласно полученным данным для контрольного образца (микрочастицы на стекле) не наблюдается какого-либо выраженного направления во всем диапазоне температур (рис. 2в, 2г). Для микрочастиц на CLN и КТР подложках при комнатной температуре (температуре формирования микрочастиц) также не наблюдается выраженного направления. При снижении или увеличении температуры образца наблюдается увеличение эксцентриситета и изменение направления анизотропии. Для обоих монокристаллических подложек ось анизотропии поворачивается практически на 90° при изменении температуры, что свидетельствует об изменении величины механического напряжения, действующего на микрочастицы, и переходе от их растяжения (при −10 °С) к сжатию (при 60 °С) (рис. 2г).

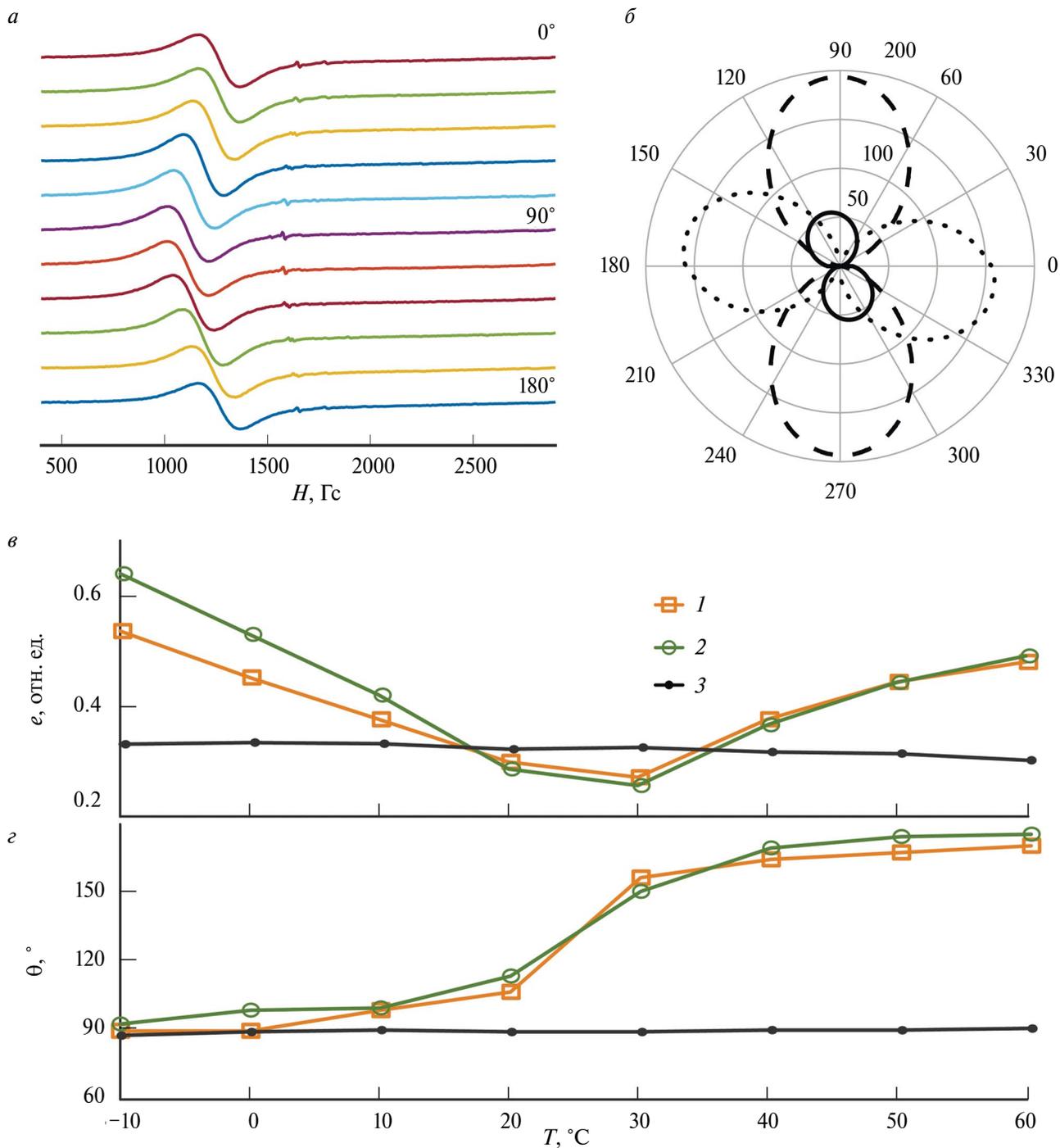
МСМ исследования показали, что при комнатной температуре микрочастицы имеют четырехдоменную

структуру с одинаковыми доменами, так называемую структуру Ландау. АСМ изображение одной из исследованных микрочастиц представлено на рис. 3а, МСМ изображение этой же микрочастицы — на рис. 3в. Для того чтобы установить распределение намагниченности в микрочастице на основе полученного МСМ изображения, использовался обратный подход. Исходя из геометрических размеров, с помощью программного пакета OOMMF [20] рассчитывалось возможное распределение намагниченности в микрочастице. На основе этого распределения строилось виртуальное МСМ изображение рис. 3з, которое сравнивалось с экспериментальным и при их совпадении делался вывод о том, что модельное распределение соответствует реальному [21].

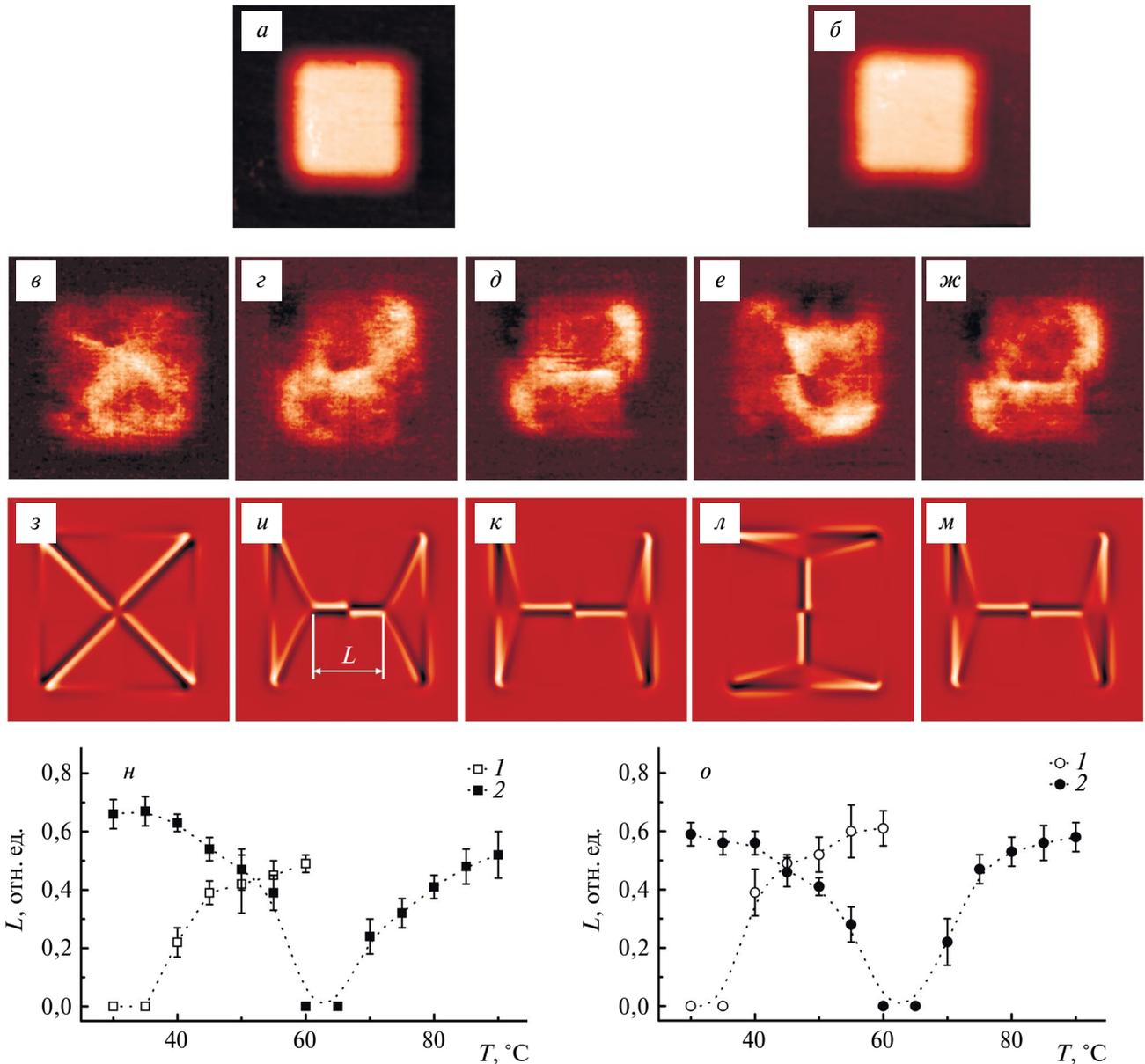
Так как термостол, используемый в приборе, позволял только нагревать образец, для МСМ измерений был изготовлен набор таких же образцов, отличающихся только температурой изготовления: Ni микрочастицы на монокристаллические подложки напылялись при температуре 60 °С. Это позволило снижать температуру образца относительно температуры напыления, проводя измерения аналогичные регистрации ФМР. Для данных образцов измерения были выполнены в интервале температур от комнатной до 90 °С. Исследуемый диапазон температур составил 60 °С, температура нанесения микрочастиц была в середине исследуемого диапазона, что совпадает с экспериментальными условиями в ФМР эксперименте.

При исследовании образцов, приготовленных при комнатной температуре, с увеличением температуры наблюдалось увеличение размера двух доменов, направление намагниченности которых было коллинеарно оси  $z$  для КТР подложек и оси  $c$  для CLN подложек (рис. 3г, 3д, 3и, 3к). Поскольку магнитострикция никеля отрицательна, происходило сжатие микрочастиц в данном направлении. Длину доменной стенки ( $L$ ), образующейся между двумя такими доменами, можно использовать в качестве параметра, характеризующего изменение площадей доменов, и использовать для оценки действующего на микрочастицу напряжения [11]. У микрочастиц, сформированных на стеклянной подложке, изменения в доменной структуре не наблюдались, их структура оставалась состоящей из четырех одинаковых доменов (аналогично рис. 3в, з) во всем диапазоне температур.

У микрочастиц, сформированных при 60 °С, при комнатной температуре наблюдалось увеличение размера двух доменов, направление намагниченности которых было коллинеарно оси  $Y$  для КТР подложек и оси  $a$  для CLN подложек (рис. 3е, 3л). Это свидетельствует о растяжении микрочастиц вдоль оси  $z$  на КТР подложке и вдоль оси  $c$  на CLN подложке. АСМ изображение одной из таких микрочастиц представлено на рис. 3б. С увеличением



**Рис. 2.** ФМР спектры микрочастиц Ni на КТР при различных углах ориентации относительно магнитного поля при температуре 60 °С (а). Угловая зависимость резонансного поля в полярных координатах для микрочастиц Ni на КТР при температурах (б): -10 °С (пунктирная кривая), +20 °С (сплошная кривая) и +60 °С (кривая с точками); значения резонансных полей для каждой кривой нормированы на минимальное значение резонансного поля при данной температуре. Зависимости эксцентриситета углового отклонения резонансного поля от температуры (в). Зависимости угла направления оси термоиндуцированной магнитной анизотропии от температуры (з). 1 — КТР, 2 — CLN, 3 — стеклянная подложка.

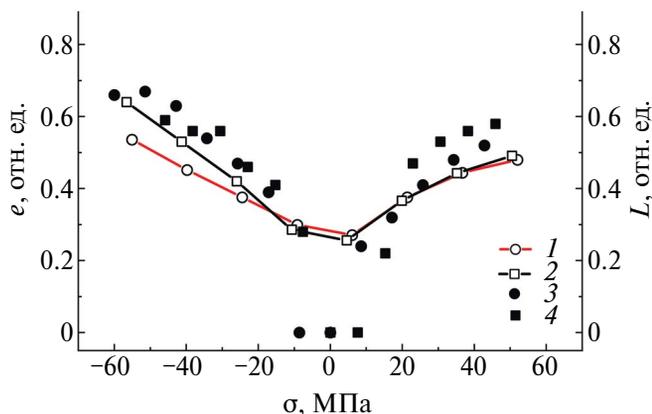


**Рис. 3.** АСМ изображения отдельной Ni микрочастицы на КТР подложке, сформированной при комнатной температуре (а) и при 60 °С (б). Размер поля сканирования 11×11 мкм. Градации цвета соответствуют размаху высоты 35 нм. МСМ изображения микрочастицы а, полученные при 30 °С — в, 45 °С — г, 60 °С — д, и соответствующие им виртуальные МСМ изображения — з, и, к; микрочастицы б, полученные при 30 °С — е, 90 °С — ж, и соответствующие им виртуальные МСМ изображения — л, м. Градации цвета соответствуют размаху фазы 0.5°. Зависимость длины стенки между двумя увеличенными доменами (L) от температуры для образцов, приготовленных на КТР — н и CLN — о. Цифрой 1 обозначены данные для микрочастиц, сформированных на подложках при комнатной температуре, цифрой 2 — при 60 °С.

температуры происходило уменьшение размера этих доменов. При температуре около 60 °С домены становились одинакового размера (аналогично рис. 3в) и при дальнейшем увеличении температуры происходило увеличение размера двух других доменов (рис. 3ж, 3м).

Для того чтобы сопоставить полученные результаты между собой, зависимости магнитных свойств микрочастиц от температуры были пересчитаны

в зависимости от механического напряжения ( $\sigma$ ). При этом использовалось табличное значение модуля Юнга для никеля равное 210 ГПа [19]. Эти результаты приведены на рис. 4, где видно хорошее совпадение зависимости эксцентриситета ( $e$ ), наблюдаемого при ФМР исследованиях, с зависимостью длины доменной стенки ( $L$ ), наблюдаемой при МСМ измерениях, от действующего на микро-частицу напряжения.



**Рис. 4.** Зависимость эксцентриситета углового отклонения резонансного поля ( $e$ , левая ось ординат) и приведенной длины стенки между двумя увеличенными доменами ( $L$ , правая ось ординат) от действующего на микрочастицу механического напряжения. 1 — точки и кривая эксцентриситета для микрочастиц на кристалле КТР; 2 — точки и кривая эксцентриситета для микрочастиц на кристалле CLN; 3 — длина перемычки, нормированная на длину микрочастицы на кристалле КТР; 4 — длина перемычки, нормированная на длину микрочастицы на кристалле CLN.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе двумя независимыми методами были исследованы магнитные свойства планарных никелевых микрочастиц на монокристаллических подложках с анизотропными коэффициентами термического расширения. Методами ФМР и МСМ независимо было показано, что при температурах образца, отличающихся от температуры нанесения металла, в микрочастицах наводится ось анизотропии, обусловленная магнитоупругим эффектом. При температуре ниже, чем температура нанесения Ni, эта ось формируется параллельно кристаллографической оси кристалла с большим температурным расширением. При температуре выше температуры нанесения ось разворачивается на  $90^\circ$ . В работе двумя независимыми методами продемонстрировано, что подложки с анизотропными коэффициентами теплового расширения могут успешно использоваться для создания контролируемых одноосных механических напряжений в исследуемых микрочастицах и позволяют, незначительно охлаждая или нагревая систему (всего на несколько десятков градусов Цельсия), заметно изменять их магнитные свойства.

Авторы выражают благодарность УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968) за помощь в подготовке подложек для формирования микрочастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00352).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. Art. No. 063108.

2. Barangi M., Mazumder P. // IEEE Nanotechnol. Mag. 2015. V. 9. No 3. P. 15.

3. Biswas A.K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 232403.

4. Atulasimha J., Bandyopadhyay S. // Nanomagnetic and spintronic devices for energy-efficient memory and computing. WILEY, 2016. 352 p.

5. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. // УФН. 2018. Т. 188. С. 1288.; Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Yu.K. // Phys. Usp. 2018. V. 61. P. 1175.

6. Bandyopadhyay S., Atulasimha J., Barman A. // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. Art. No. 041323.

7. Жуков Д.А., Крикунов А.И., Амеличев В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 730; Zhukov D.A., Krikunov A.I., Amelichev V.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 602.

8. Жуков Д.А., Амеличев В.В., Костюк Д.В., Касаткин С.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1256.; Zhukov D.A., Amelichev V.V., Kostyuk D.V., Kasatkin S.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 9. P. 1041.

9. Ермолаева О.Л., Гусев Н.С., Скороходов Е.В. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 9. С. 1623; Ermolaeva O.L., Gusev N.S., Skorokhodov E.V. et al. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 1572.

10. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 897; Nurgazizov N.I., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 815.

11. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 9. С. 1503; Nurgazizov N.I., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Chuklanov A.P. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. P. No. 1667.

12. Finizio S., Foerster M., Buzzi M. et al. // Phys. Rev. Appl. 2014. V. 1. Art. No. 021001.

13. Zhang Y., Wang Z., Wang Y. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. Art. No. 084101.

14. Chen A., Zhao Y., Wen Y. et al. // Sci. Advances. 2019. V. 5. Art. No. eaay5141.

15. Bur A., Wu T., Hockel J. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 123903.

16. Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I. et al. // Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett. 2020. Art. No. 2000256.

17. Бизяев Д.А., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 118. № 7-8. С. 602; Bizyaev D.A., Chuklanov A.P., Nurgazizov N.I., Bukharaev A.A. // JETP Lett. 2023. V. 118. No. 8. P. 591.

18. Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Кандрашкин Ю.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 20. С. 24.; Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Kandrashkin Yu.E. et al. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. No. 10. P. 1034.

19. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с. <http://math.nist.gov/oommf>.

20. Овчинников Д.В., Бухараев А.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 8. С. 85; Ovchinnikov D.V., Bukharayev A.A. // Tech. Phys. 2001. V. 46. P. 1014.

## The study of temperature-induced uniaxial deformations in planar ferromagnetic microparticles by ferromagnetic resonance and probe microscopy

N. I. Nurgazizov<sup>1, \*</sup>, D. A. Bizyaev<sup>1</sup>, A. P. Chuklanov<sup>1</sup>, A. A. Bukharaev<sup>1,2</sup>, L. V. Bazan<sup>1</sup>,  
A. R. Akhmatkhanov<sup>3</sup>, V. Ya. Shur<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

<sup>2</sup>*Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, 420111, Russia*

<sup>3</sup>*Ural Federal University, School of Natural Sciences and Mathematics, Ekaterinburg, 620000, Russia*  
*\*E-mail: niazn@mail.ru*

The planar square nickel microparticles deposited on the surface of single crystals of lithium niobate in the hexagonal phase and potassium-titanyl phosphate was studied. Due to the highly different of thermal expansion coefficients the uniaxial anisotropy is induced in the microparticles when heated or cooled relative to the deposition temperature. The effect of inducing anisotropy was studied using magnetic force microscopy and ferromagnetic resonance. Data obtained from ferromagnetic resonance spectra show that in the ensemble of microparticles the rotation of anisotropy axis by 90° take place when the temperature of the sample's changes from –10 °C to 60 °C. This is in a good agreement with data about domain structure of an individual microparticle obtained by magnetic force microscopy.

*Keywords:* ferromagnetic microparticles, ferromagnetic resonance, magnetic-force microscopy, magnetoelastic effect

УДК 537.623

## СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ИСКУССТВЕННОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА НА БАЗЕ $L1_0$ -PdFe

© 2024 г. М. В. Пасынков<sup>1,\*</sup>, И. В. Янилкин<sup>1</sup>, А. И. Гумаров<sup>1</sup>, А. В. Петров<sup>1</sup>, Л. Р. Тагиров<sup>1,2</sup>, Р. В. Юсупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Институт физики, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\* E-mail: mike\_p95@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Представлены результаты экспериментальных исследований статических магнитных свойств и моделирование процессов перемагничивания эпитаксиальной тонкой пленки фазы  $L1_0$  соединения PdFe и гетероструктуры PdFe/W/PdFe на подложках MgO (001). Показано, что гетероэпитаксиальная структура PdFe/W/PdFe при толщине слоя  $\alpha$ -W  $\sim 0.7$  нм является искусственным антиферромагнетиком с перпендикулярной магнитной анизотропией и величиной обменного интеграла  $J \simeq 1.7 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Микромагнитное моделирование равновесной доменной структуры и ее эволюции во внешнем магнитном поле позволили удовлетворительно описать кривые перемагничивания исследованной тонкопленочной гетероструктуры.

**Ключевые слова:** искусственный антиферромагнетик,  $L1_0$  фаза, перпендикулярная анизотропия, микромагнитное моделирование

DOI: 10.31857/S0367676524070112, EDN: PBDUNP

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитию технологий, начиная с конца 1980-х годов, появилась возможность создания многослойных структур, состоящих из магнитных материалов толщиной всего в несколько нанометров. Комбинации магнитных и немагнитных слоев такой толщины привели к получению качественно новых синтетических материалов и открыли множество потенциальных областей применения тонкопленочных гетероструктур. Первые эксперименты проводились с такими металлами, как Fe, Ni, Co, Cr, и сплавами на их основе. Исследования выявили ключевую особенность таких гетероструктур — возникновение связи между двумя магнитными слоями, разделенными немагнитной прокладкой [1–4].

Реализация гетероструктур с различными взаимными ориентациями намагниченностей слоев и возможности контроля их магнитных конфигураций позволяют рассматривать синтетические ферро-, ферри- и антиферромагнетики с различными толщинами и количеством слоев в качестве перспективных материалов для элементов магниторезистивной

памяти (MRAM), микроэлектромеханических систем (MEMS), спиновых клапанов, датчиков магнитного поля, магниторезистивных головок записи/чтения современных жестких дисков и др. [5–9]. Примерами таких материалов являются интерметаллические соединения на основе платины и палладия со структурой тетрагональной  $L1_0$ -фазы. Это ферромагнетики, перспективные для использования в магнитных носителях с высокой плотностью записи и в устройствах памяти с произвольным доступом на основе магниторезистивного эффекта. Синтетические антиферромагнетики, полученные на их основе, могут иметь направление оси легкого намагничивания, перпендикулярное плоскости пленки, при соблюдении ряда условий в процессе синтеза [7,10].

### СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкая пленка  $L1_0$ -FePd и трехслойная гетероструктура  $L1_0$ -FePd/W/FePd синтезированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии в сверхвысоковакуумной камере путем соиспарения металлических Pd

и Fe с заданными скоростями. Промежуточный слой вольфрама (W) наносился методом испарения материала электронным пучком. Сразу после осаждения, слой PdFe отжигались в высоковакуумной камере при 650 °C в течение одного часа [11]. На каждом этапе синтеза производился контроль кристаллической структуры напыляемых слоев методом дифракции низкоэнергетических электронов (ДНЭ). По данным ДНЭ и рентгеноструктурного анализа (здесь не приводятся), все три слоя носят эпитаксиальный характер. При этом наблюдение дифракционного максимума (001) для слоев PdFe свидетельствует об успешном формировании фазы  $L1_0$ , имеющей тетрагональную симметрию и направление оси  $c$  вдоль нормали к плоскости слоя. Слой вольфрама имеет структуру кубической фазы  $\alpha$ -W, при этом кристаллографическое направление [110] направлено также вдоль нормали, а слой представлен двумя типами структурных доменов с ориентациями направлений  $\langle 011 \rangle$  в плоскости пленки, различающимися на 90 градусов. Таким образом, была получена гетероэпитаксиальная структура с двумя слоями PdFe в тетрагональной  $L1_0$ -фазе с осью  $c$ , сонаправленной с нормалью к плоскости структуры. Такая кристаллическая структура создает предпосылку к образованию искусственного антиферромагнетика с перпендикулярной анизотропией при условии должного знака и достаточной силы межслоевого обменного RKKY-взаимодействия.

Каждый из слоев PdFe в синтезированной гетероструктуре имел заданную при осаждении толщину в 7 нм, обеспечивающую, согласно нашему опыту, сплошное конформное покрытие соединением PdFe с монокристаллической структурой [11–13]. Толщина слоя вольфрама составила 0.7 нм, что соответствует ожидаемому экстремуму осциллирующей зависимости величины и знака обменной RKKY-связи от толщины немагнитного слоя, отвечающему максимальному антиферромагнитному взаимодействию между слоями PdFe [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петли магнитного гистерезиса были зарегистрированы методом вибрационной магнитометрии на установке PPMS-9 (Quantum Design, США) в магнитных полях, приложенных перпендикулярно к плоскости образцов и в их плоскости. Квазистатическая кривая перемагничивания однослойной пленки  $L1_0$ -PdFe имеет форму близкую к прямоугольной (рисунок 1) с величиной коэрцитивного поля  $\sim 0.025$  Тл и полями насыщения  $\sim 0.07$  Тл. Кривая перемагничивания трехслойной гетероструктуры FePd/W/FePd кардинально отличается как в качественном, так и количественном плане (рисунок 2). Она имеет двухпетлевую бабочко-подобную форму с квазиобратимым ходом вблизи нулевого значения магнитного поля. Кривая намагничивания выходит на насыщение в поле  $\sim 0.5$  Тл. Кривые перемагничивания как для пленки, так и для гетероструктуры при направлении магнитного поля в плоскости пленки

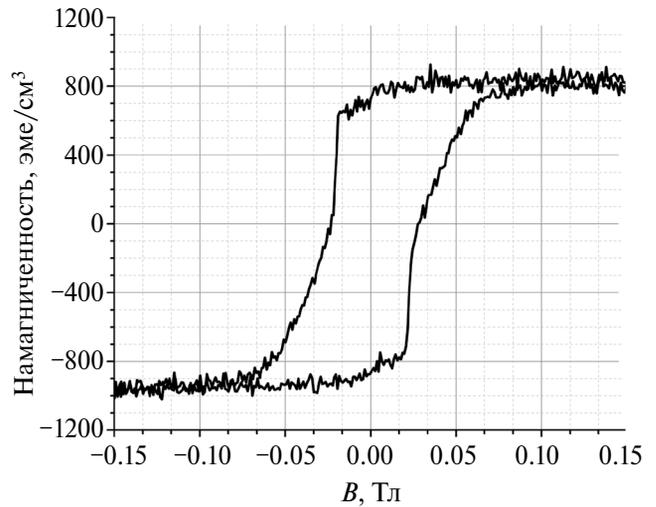


Рис. 1. Кривая перемагничивания одиночной тонкой эпитаксиальной пленки  $L1_0$ -фазы соединения PdFe в поле, приложенном по нормали к плоскости образца.

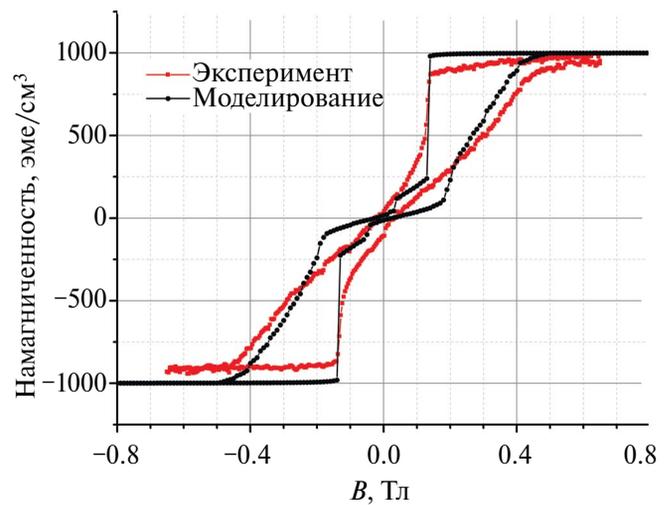


Рис. 2. Кривая перемагничивания тонкопленочной эпитаксиальной гетероструктуры PdFe/W/PdFe в поле, приложенном по нормали (красные символы) и результат ее микромагнитного моделирования (черная кривая).

имеют обратимый характер и испытывают насыщение в полях, заметно превышающих поле насыщения вдоль нормали ( $\sim 0.7$  Тл и  $\sim 1.3$  Тл, соответственно). Эти результаты однозначно свидетельствуют в пользу перпендикулярной магнитной анизотропии обоих образцов и антиферромагнитной связи в гетероструктуре. Последнее основано на наблюдении, что для достижения насыщения в трехслойном образце требуется гораздо большее магнитное поле из-за препятствования обменным взаимодействием установлению параллельной магнитной конфигурации  $\vec{M}_1 \uparrow \uparrow \vec{M}_2$ .

Объемная плотность энергии  $E_V$  для пленки PdFe описывается выражением

$$E_V = E_Z + E_{A1} + E_{A2}, \quad (1)$$

которое включает в себя энергию Зеемана  $E_Z$  и энергию магнитокристаллической анизотропии первого  $E_{A1}$  и второго  $E_{A2}$  порядка:

$$E_Z = -\bar{B}_{ext} \cdot \bar{M}, \quad (2)$$

$$E_{A1} = (K_{u1} - 2\pi M_s^2) \sin^2 \theta, \quad (3)$$

$$E_{A2} = K_{u2} \sin^4 \theta. \quad (4)$$

Здесь  $\bar{B}_{ext}$  — индукция внешнего магнитного поля,  $\bar{M}$  — намагниченность,  $K_{u1}$  и  $K_{u2}$  — константы магнитокристаллической анизотропии первого и второго порядка, соответственно,  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $\theta$  — угол между вектором намагниченности и осью  $c$  материала пленки (в нашем случае — с нормалью к пленке). Учет слагаемого (4) потребовался ввиду нелинейного характера кривой перемагничивания пленки PdFe в магнитном поле, лежащем в плоскости пленки (рисунок 3). Для трехслойной структуры типа F/N/F учитывалась также плотность поверхностной энергии  $E_S$ , которая складывается из энергий двух магнитных слоев по отдельности  $t_i E_{Vi}$  и энергии обменного взаимодействия:

$$E_S = t_1 E_{V1} + t_2 E_{V2} + J \frac{\bar{M}_1 \cdot \bar{M}_2}{M_1 M_2}. \quad (5)$$

Выражение для вычисления величины интеграла обменного взаимодействия  $J$  можно получить из условия достижения насыщения намагниченности для трехслойной структуры:

$$\left( \frac{\partial E_S}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi/2} = 0. \quad (6)$$

Условие (6) записано с учетом симметричной структуры нашего трехслойного образца,  $t_1 = t_2 = t$ , что ведет к равенству углов  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ . Используя выражение (5) для энергии  $E_S$ , получим:

$$J = \frac{t M_s (B_{sJ} - B_{s1})}{2}, \quad (7)$$

где  $B_{sJ}$  и  $B_{s1}$  — величины полей, при которых кривая перемагничивания для поля, лежащего в плоскости образца, достигает насыщения в одиночной пленке PdFe и трехслойном образце PdFe/W/PdFe, соответственно (рисунок 3). Используя значения  $B_{sJ} = 1.3$  Тл,  $B_{s1} = 0.7$  Тл и  $M_s = 8 \cdot 10^5$  А/м, получаем оценку величины обменного интеграла  $J \simeq 1.7 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Для тонких пленок миллиметровых латеральных размеров, обладающих сильной перпендикулярной магнитной анизотропией, характерно формирование весьма мелкомасштабной доменной структуры, а процессы перемагничивания существенно определяются динамикой магнитных доменов. Задачи численного моделирования такого рода процессов эффективно решаются в рамках

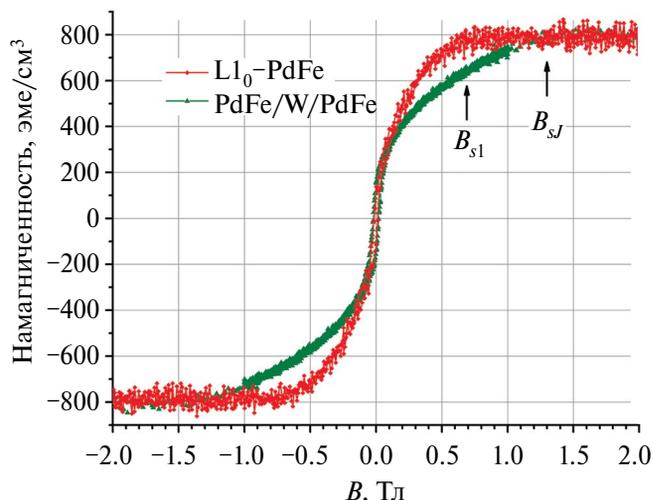
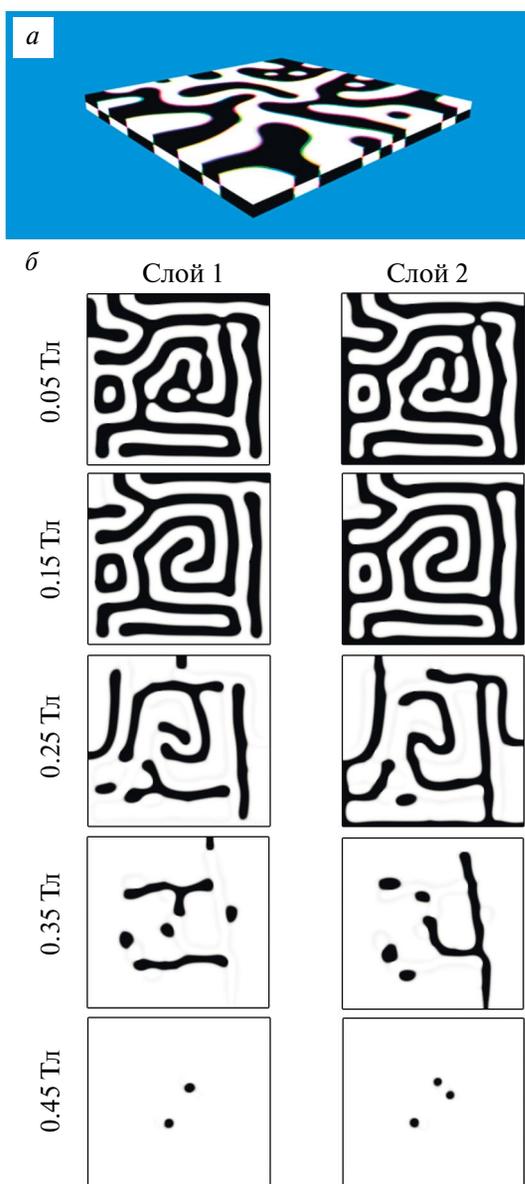


Рис. 3. Кривые намагничивания одиночной тонкой пленки PdFe (показана красным цветом) и гетероэпитаксиальной структуры PdFe/W/PdFe (зеленая кривая), измеренные в поле, лежащем в плоскости образцов.

микромагнитно-макроскопического подхода. В нашем случае для расчетов использовался программный продукт Mumax3 [15]. Для моделирования как равновесной доменной структуры, так и процесса перемагничивания тонкопленочной гетероэпитаксиальной структуры PdFe/W/PdFe расчет велся для области с латеральными размерами  $256 \times 256$  нм<sup>2</sup> с суммарной толщиной 15 нм. Толщина каждого из ферромагнитных слоев выбиралась равной 7 нм соответственно объекту исследования, шаг сетки разбиения в каждом из трех направлений составлял 0.5 нм. При моделировании использовались следующие величины параметров: обменная жесткость  $A = 5 \cdot 10^{-13}$  Дж/м, константа одноосной анизотропии  $K_u = 8 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, намагниченность насыщения  $M_s = 8 \cdot 10^5$  А/м, начальная величина обменного интеграла выбиралась равной  $J \simeq 1.7 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> согласно приведенной выше оценке из экспериментальных данных. Далее величины параметров варьировались в небольших (не более 20 %) пределах для достижения наилучшего количественного согласия с экспериментом.

Рассчитанная кривая перемагничивания гетероэпитаксиальной структуры как на качественном, так и количественном уровнях неплохо воспроизводит форму измеренной петли гистерезиса при комнатной температуре (рисунок 2). Проявляющиеся различия, вероятно, связаны с модельным приближением  $T = 0$  К.

На рисунке 4а показана рассчитанная равновесная доменная структура двух антиферромагнитно-связанных слоев PdFe, обладающих перпендикулярной магнитной анизотропией, в нулевом магнитном поле. Темные и светлые области соответствуют намагниченному вверх и вниз (вдоль нормали к плоскости гетероэпитаксиальной структуры) доменам. Области градиентной



**Рис. 4.** Равновесная доменная структура тонкопленочной гетероэпитаксиальной структуры FePd/W/FePd в нулевом магнитном поле (а) и ее эволюция в приложенном магнитном поле (б). Два столбца панели (б) иллюстрируют распределение нормальной компоненты намагниченности в середине (по толщине) каждого из двух магнитных слоев; черный и белый цвета соответствуют направлениям намагниченности вниз и вверх вдоль нормали к плоскости образца, соответственно.

окраски на границах доменов визуализируют доменные стенки. Масштаб и характер моделируемой доменной структуры хорошо согласуются с опубликованными результатами магнитно-силовой микроскопии тонких пленок  $L1_0$ -фазы соединения PdFe [10]. В частности, характерная ширина доменов составляет 50–70 нм.

Микромагнитное моделирование позволило также отследить процессы формирования доменов и их

эволюции при варьировании магнитного поля, приложенного к образцу. Изменяя его значение от 0 Тл до насыщения в положительную сторону, а затем в обратном направлении, были изучены форма и структура магнитных доменов трехслойной гетероструктуры. Так, на рисунке 4б показано изменение доменной структуры в каждом из ферромагнитных слоев в меняющемся магнитном поле. В частности, видно, как идеально-зеркальная относительно немагнитного слоя-прокладки доменная структура системы испытывает постепенный отход от баланса нормальной компоненты намагниченности к заметному нарушению в пользу и, далее, доминированию площади светлых доменов. Более подробный анализ и обсуждение процессов, происходящих при перемагничивании синтезированного нами искусственного антиферромагнетика с перпендикулярной магнитной анизотропией PdFe/W/PdFe лежит за рамками настоящего сообщения и будет представлен в отдельной работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован искусственный сверхтонкопленочный антиферромагнетик PdFe(7 нм)/W(0.7 нм)/PdFe(7 нм) с перпендикулярной магнитной анизотропией на базе тетрагональной  $L1_0$ -фазы интерметаллидного соединения PdFe. Измеренная кривая перемагничивания в поле, приложенном перпендикулярно плоскости пленки, проявляет специфическую двухпетлевую (бабочко-подобную) форму, а намагниченность стремится к нулю при нулевых полях, что характерно для антиферромагнетика. Из экспериментальных данных по перемагничиванию одиночной пленки PdFe и гетероструктуры PdFe(7 нм)/W(0.7 нм)/PdFe(7 нм) получена оценка величины интеграла обменного межслоевого взаимодействия  $J \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. В рамках микромагнитно-макроскопического подхода выполнено моделирование эволюции доменной структуры слоев в меняющемся магнитном поле.

Работа была поддержана программой стратегического академического лидерства Казанского федерального университета («Приоритет-2030»). Работа Гумарова А. И. выполнена за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету в рамках государственного задания на научные исследования FZSM-2023-0012.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grünberg P., Schreiber R., Pang Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. No.19. P. 2442.
2. Majkrzak C.F., Cable J.W., Kwo J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. No. 25. P. 2700.
3. Heinrich B., Bland J.A.C. Ultrathin magnetic structures II. Measurement techniques and novel magnetic properties. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 361 p.

4. *Bland J.A.C., Heinrich B.* Ultrathin magnetic structures III. Fundamentals of nanomagnetism. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 318 p.
5. *Heinrich B., Bland J.A.C.* Ultrathin magnetic structures IV. Applications of nanomagnetism. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. 257 p.
6. *Chappert C., Fert A., Van Dau F.N.* // Nature Mater. 2007. V. 6. No.11. P. 813.
7. *Duine R.A., Lee K.-J., Parkin S.S.P., Stiles M.D.* // Nature Phys. 2018. V. 14. No. 3. P. 217.
8. *Поляков О.П., Поляков П.А., Васильев Д.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1653; *Polyakov O.P., Polyakov P.A., Vasilyev D.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 11. P. 1711.
9. *Воронин К.В., Лобанов И.С., Уздин В.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 3—4. С. 242; *Voronin K.V., Lobanov I.S., Uzdin V.M.* // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 3—4. P. 240.
10. *Gehanno V., Marty A., Gilles B., Samson Y.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. No. 18. P. 12552.
11. *Пасынков М.В., Юсупов Р.В., Янилкин И.В. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 7. С. 62; *Pasyнков M.V., Yusupov R.V., Yanilkin I.V. et al.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. No. 7. P. 1252.
12. *Янилкин И.В., Гумаров А.И., Головчанский И.А. и др.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 2. С. 214; *Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Golovchanskiy I.A. et al.* // Tech. Phys. 2023. V. 68. No. 2. P. 202.
13. *Esmaeili A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 669. P. 338.
14. *Heys A., Donovan P.E.* // J. Magn. Magn. Mater. 1993. V. 126. No. 1—3. P. 326.
15. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M. et al.* // AIP Advances. 2014. V. 4. No. 10. P. 107133.

## Synthesis, magnetic properties, and modelling of remagnetization of an artificial antiferromagnet based on $L1_0$ -PdFe

**M. V. Pasyнков<sup>1</sup>, I. V. Yanilkin<sup>1</sup>, A. I. Gumarov<sup>1</sup>, A. V. Petrov<sup>1</sup>, L. R. Tagirov<sup>1,2</sup>, R. V. Yusupov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia*

<sup>2</sup>*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

\*e-mail: mike\_p95@mail.ru

We presented the results of experimental studies of static magnetic properties and modeling of magnetization reversal in an epitaxial thin film of the  $L1_0$ -phase of the PdFe compound and the PdFe/W/PdFe heterostructure on MgO (001) substrates. It is shown that the PdFe/W/PdFe heteroepitaxial structure with the  $\alpha$ -W layer thickness of  $\sim 0.7$  nm represents an artificial antiferromagnet with perpendicular magnetic anisotropy and an exchange integral value of  $J \simeq 1.7 \cdot 10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>. Micromagnetic modeling of the equilibrium domain structure and its evolution in an external magnetic field made it possible to satisfactorily describe the magnetization reversal curve of the studied thin-film heterostructure.

*Keywords:* synthetic antiferromagnet, L10 phase, perpendicular anisotropy, micromagnetic modeling

УДК 53.07:57.085

## РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИК МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2024 г. Я. В. Фаттахов<sup>1,\*</sup>, В. Л. Одиванов<sup>1</sup>, А. А. Баязитов<sup>1</sup>, А. Р. Фахрутдинов<sup>1</sup>, В. А. Шагалов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\* E-mail: yfattakhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Рассмотрены преимущества и особенности использования среднеполевого специализированного магнитно-резонансного томографа при исследованиях различных биологических и сельскохозяйственных объектов, разработана серия специальных приемных датчиков для оптимизации таких исследований, описаны новые цифровые методики обработки и анализа данных, приведены некоторые результаты экспериментов.

*Ключевые слова:* магнитно-резонансная томография, радиочастотный датчик, обработка данных МРТ, анализ изображений, сельскохозяйственные объекты, ускоренный отбор

DOI: 10.31857/S0367676524070124, EDN: PAYNBT

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получили широкое распространение исследования различных биологических объектов с применением современных физических методов. Исследования с применением высокоразрешающих оптической микроскопии и электронной микроскопии позволяют получить ценную информацию не только на уровне ткани, но и исследовать изменения клеточных и субклеточных объектов [1]. Использование методов акустоэлектроники позволяет создать методики и бионаносенсоры для анализа биологических жидкостей малого объема, детекции микробных клеток с высокой избирательностью [2].

Успешно разрабатываются аппаратура и методики томографических исследований биологических объектов. Томографирование акустических нелинейных параметров биологической среды позволяет получить данные, обладающие более высоким относительным контрастом в патологически измененной биоткани по сравнению с линейными параметрами [3]. Высоким пространственным разрешением обладает рентгеновская микротомография биологических объектов в сочетании с методами обработки рентгеновских проекций [4].

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является наиболее перспективным и безопасным

неинвазивным средством диагностики различных медицинских патологий. К сожалению, используемые в настоящее время установки с индукцией поля 1.5–3 Тл очень дороги при приобретении, развертывании и обслуживании, что ограничивает их более широкое применение как в здравоохранении Российской Федерации, так и в других областях: биологии, сельском хозяйстве, геофизике, химии.

Системы МРТ с низким полем ранее традиционно рассматривались неэффективными из-за низкого отношения сигнал/шум, ограниченного пространственного разрешения, ограниченного набора применяемых импульсных последовательностей, более низкого временного разрешения, а также большего времени обследования. Таким образом, в 1980-х годах, когда системы МРТ с низким полем широко использовались в клинической практике, существовало мнение, что только более высокая напряженность статического поля позволит обеспечить более высокую эффективность МРТ. Поэтому главным направлением достижения более высокого отношения сигнал/шум, а значит, и улучшения качества изображения считалось увеличение напряженности статического магнитного поля.

Однако за последние несколько десятилетий в мире были отмечены значительные достижения в повышении диагностической эффективности

низкополевой МРТ. Успехи в программном обеспечении, такие как сложные многоимпульсные последовательности и обработка томографической информации с использованием искусственного интеллекта, а также новое аппаратное обеспечение, включая эффективные сложные радиочастотные катушки, современная элементная база позволили существенно улучшить качество изображений, получаемых на низко- и среднеполевых системах МРТ.

Более того, эффективность применения систем слабого поля приближают их по многим параметрам к системам МРТ с сильными полями. В связи с этим в настоящее время в мире наблюдается повышение интереса к средне- и низкополевой томографии [5, 6]. Это обусловлено разными причинами. С одной стороны, это связано с физическими характеристиками спиновых систем в низких магнитных полях, такими, например, как эффекты укорочения времени продольной (спин-решеточной) релаксации  $T_1$ , поскольку увеличение  $T_1$  почти всех биологических материалов с увеличением поля требует более длительного времени повтора, что частично нейтрализует эффект увеличения отношения сигнал/шум. Уменьшение  $T_1$  с понижением напряженности магнитного поля позволяет уменьшить время повтора при сканировании. Также в низких магнитных полях уменьшаются артефакты магнитной восприимчивости. Например, в работе [5] показано, что наилучший контраст белого и серого вещества головного мозга достигается на частотах 10–20 МГц. Таким образом, показано, что наилучший контраст на изображениях может быть достигнут с помощью низкополевых приборов. С другой стороны, совершенствование аппаратно-программного обеспечения повышает диагностические возможности низкополевых систем [6].

Установки со средними магнитными полями 0.2–0.6 Тл существенно дешевле как в изготовлении, так и в обслуживании, поскольку выполнены на базе постоянного магнита и не требуют пополнения запасов жидкого гелия для поддержания сверхпроводимости магнитной системы. Это делает такие установки перспективными как при использовании в небольших организациях здравоохранения, так и в других целях, в том числе, при исследованиях различных биологических и сельскохозяйственных объектов.

В настоящее время в лаборатории методов медицинской физики КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН совместно с ООО «Градиент МРТ» разработан и изготовлен опытный образец специализированного магнитно-резонансного томографа на базе постоянного магнита с индукцией поля 0.4 Тл. Зазор магнита для размещения датчика с объектом — около 200 мм, что достаточно для выполнения медицинских обследований суставов человека. Для томографа разработано оригинальное программное обеспечение (ПО), обеспечивающее проведение обследований, получение томографических изображений, их визуализацию, обработку, сохранение и передачу в различных

форматах [7]. Также предусмотрена возможность разработки оригинальных методик сканирования или измерений, которые могут использоваться наряду со стандартными протоколами исследований.

Как показано в работах [8, 9], наряду с медицинским применением, среднеполевая МРТ может использоваться и для различных исследований в биологии.

В последние годы нами проведены исследования по расширению областей применения специализированного томографа: химия, биология, сельское хозяйство [10, 11]. Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и МРТ являются неразрушающими и неинвазивными и могут быть использованы для изучения динамики изменения влагонасыщенности растений и движения влаги по растению, например, в зависимости от экологических (стрессовых) условий. Кроме того, биологические объекты, изучаемые методом ЯМР, могут быть использованы в качестве биологического индикатора экологической обстановки территории [12]. Можно применять методы ЯМР с пространственным разрешением, а также двумерные или даже трехмерные стратегии визуализации. Соответствующими параметрами ЯМР, которые могут использоваться для различения воды в субклеточных отсеках, являются времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , и (ограниченная) диффузия. Применяя различные методики получения изображений (например,  $T_1$ -взвешенные или  $T_2$ -взвешенные) мы можем получить кроме общей визуализации, еще и специфическую информацию, присущую конкретной методике. Метод МРТ обеспечивает, таким образом, получение уникальных данных о строении и функционировании исследуемых объектов.

Информация, содержащаяся в МРТ-изображениях, может быть обработана таким образом, чтобы помимо анатомической информации получить физико-химическую информацию, такую как размер клеточного отсека, проницаемость водной мембраны, диффузия и расход воды, информацию о химическом составе (вода, масла, сахара и другие метаболиты). Эта информация также доступна в нестационарных ЯМР с гораздо более высоким отношением сигнал/шум, но интерпретация таких нестационарных измерений может быть затруднена неоднородностью растительной ткани (субклеточные компартменты, гетерогенность тканей и различные типы тканей).

МРТ позволяет визуализировать долгосрочные изменения в живой ткани растений и формировать метаболические карты растительного организма для мониторинга различных физиологических процессов. МРТ-сканирование живого стебля растения может продемонстрировать расположение сосудов ксилемы, дать информацию о том, заполнены они жидкостью или нет, вывести скорость и направление движения этой жидкости и определить идентичность растворенных в ней метаболитов [13, 14].

Цель данной работы — проанализировать аспекты применения среднеполевой МРТ для исследования биологических и сельскохозяйственных объектов различных размеров, разработка семейства специализированных датчиков для таких исследований с оптимальными характеристиками, описать новые цифровые методики анализа данных таких исследований, позволяющие получать и систематизировать дополнительную информацию.

### РАДИОЧАСТОТНЫЕ ДАТЧИКИ МРТ

Для исследования биологических объектов нами были разработаны специальные приемные датчики для обеспечения необходимого пространственного разрешения. Обычно, при обследовании суставов пациентов нами используется датчик с внутренним диаметром 150 мм. Он может использоваться для сканирования изображений различных суставов: коленного, голеностопного, кисти и т. д. В то же время, если применять его для изучения более мелких объектов, таких, например, сельскохозяйственные, качество изображений для некоторых исследований будет недостаточным, т. к. существенно уменьшится коэффициент заполнения и, соответственно, чувствительность датчика, которая определяется, в частности, расстоянием до объекта. Например, исследование проростков зерна на этом датчике практически невозможно, изображение объекта фактически сливается с фоном. В связи с этим была поставлена задача — разработать семейство специальных приемных датчиков для исследований объектов разных размеров.

При разработке датчиков должны учитываться требования к их характеристикам, которые определяют возможность их применения для заданных целей. В частности, индуктивность приемной катушки датчика должна выбираться на основе компромисса двух факторов. Во-первых, добротность контура определяется по формуле  $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$ , где  $L$  — индуктивность катушки,  $C$  — установленная емкость контура,  $R$  — сопротивление потерь контура. Поэтому, с одной стороны, чем больше индуктивность, тем лучше. С другой стороны, при большой индуктивности требуемая емкость контура должна быть маленькой. При этом исследуемый объект, введенный в катушку, создает дополнительную паразитную емкость, что при малой величине установленной емкости будет сильно влиять на резонансную частоту контура. Кроме того, паразитная емкость объекта обычно характеризуется значительным коэффициентом потерь, в частности из-за проводимости тканей, что уменьшает добротность контура. В результате выбор индуктивности определяется тем, чтобы на резонансной частоте собственная емкость контура была значительно больше паразитной емкости, вносимой объектом.

В результате были разработаны и изготовлены, в частности, следующие приемные катушки.

Приемная катушка датчика для исследования зерен имеет внутренний диаметр 19 мм, 8 витков с общей длиной 110 мм. Она эффективна при сканировании отдельных проростков зерна. Проведенная оценка соотношения сигнал/шум показала, что оно увеличилось более чем в 310 раз по сравнению с датчиком с диаметром 150 мм, что позволило проводить исследования, требующие большей чувствительности и разрешающей способности по яркости элементов изображений, а также обеспечило большую точность измерения интегральных характеристик мелких объектов.

Приемная катушка датчика с внутренним диаметром 63 мм имеет 4 витка с общей длиной 90 мм, предназначена для исследований эмбрионов птиц, а также плодов, клубней и корнеплодов соответствующих размеров. Использование катушки позволяет увеличить отношение сигнал/шум по сравнению с датчиком с диаметром 150 мм в семь раз.

Обе приемные катушки конструктивно могут размещаться внутри датчика с диаметром 150 мм в зависимости от решаемой задачи. При этом у датчика используется только передающая катушка седловидной формы для возбуждения спин-системы. Поскольку приемные катушки имеют соленоидальную форму, то достигается хорошая развязка между приемной и передающей катушками в силу ортогональности векторов магнитной компоненты.

Приемные датчики изготовлены по схеме параллельного колебательного контура. Очевидно, что датчики отличаются размерами приемных катушек и номиналами настроечных элементов. В обоих датчиках введены цепи из последовательно соединенных встречно-параллельных диодов и конденсатора. Эта цепь подключается к резонансной емкости приемного датчика. Такое подключение обеспечивает вывод приемного контура из настройки на резонанс на рабочей частоте при воздействии мощного радиочастотного (РЧ) импульса во время возбуждения спин-системы, поскольку идеальной развязки между приемной и передающей катушками достичь невозможно. Во время действия мощного РЧ импульса диоды открываются, и дополнительная емкость подключается к резонансной емкости приемного датчика. По окончании действия РЧ импульса диоды закрываются, дополнительная емкость отключается, и приемный датчик возвращается к настройке на резонанс.

### МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ДАННЫХ

При использовании МРТ в медицинских целях получают изображения срезов объекта при различных параметрах сканирования, с различными способами контрастирования, например по времени релаксации  $T_1$ , по времени релаксации  $T_2$  или спиновой плотности. Затем врач, имеющий соответствующую квалификацию, визуально изучает эти изображения

и делает выводы о наличии патологий. Таким образом, результаты во многом зависят от опыта и квалификации врача и имеют значительную субъективную составляющую.

Цифровые методики анализа биологических объектов, разработанные в нашей лаборатории, дают специалисту численные параметры изображений, которые позволяют применять более объективный подход к принятию решений, а в будущем принимать решения с использованием программных алгоритмов.

*Определение абсолютной яркости элемента изображения [15].*

Обычно при визуализации изображения среза применяется нормировка по яркости, чтобы показать его с максимальной контрастностью. Это дает преимущество при анализе единственного изображения, но при анализе серии может внести искажения, которые приведут к ошибочным выводам. Программное обеспечение (ПО), разработанное для нашего томографа, сохраняет абсолютную яркость пикселей изображения в формате с плавающей точкой, причем с учетом настроек ослабления сигнала. Это позволяет объективно сравнивать изображения, полученные в различных условиях или в разное время. Также в инструментах ПО имеется средство вычисления средней яркости изображения внутри выделяемого контура прямоугольной или эллиптической формы, который может охватывать определенный орган объекта. Построив график зависимости яркости органа от изменяемого параметра эксперимента, можно получить параметры соответствующей зависимости.

На рис. 1 представлено МРТ-изображение проростка, корня и зерна пшеницы, полученное на специализированном магнитно-резонансном томографе с датчиком диаметром 18 мм.

На рис. 2 показана зависимость яркости различных частей проростка, корня и зерна пшеницы от времени в результате его высыхания на воздухе после извлечения из питательного раствора. Эти исследования позволяют получить информацию о засухоустойчивости конкретных семян. Такая информация является очень важной для ускоренной селекции новых сортов.

*График профиля яркости объекта вдоль оси [16]*

Некоторые сельскохозяйственные объекты, например, плоды, корнеплоды, луковицы и т. п. имеют сложную внутреннюю структуру, которая визуально проявляется на изображениях. Для объективного анализа параметров этой структуры в составе ПО имеется инструмент для получения графика профиля яркости объекта вдоль выделяемого прямоугольника. Вдоль короткой стороны прямоугольника выполняется усреднение яркости пикселей, а по длинной строится график.

На рис. 3 представлен общий вид окна сканирования с изображением среза луковицы репчатого лука, полученным на МР-томографе. В прямоугольной



Рис. 1. Изображение проростка, корня и зерна пшеницы, полученное с помощью разработанного датчика с диаметром 19 мм методом  $T_1$  взвешенного изображения.

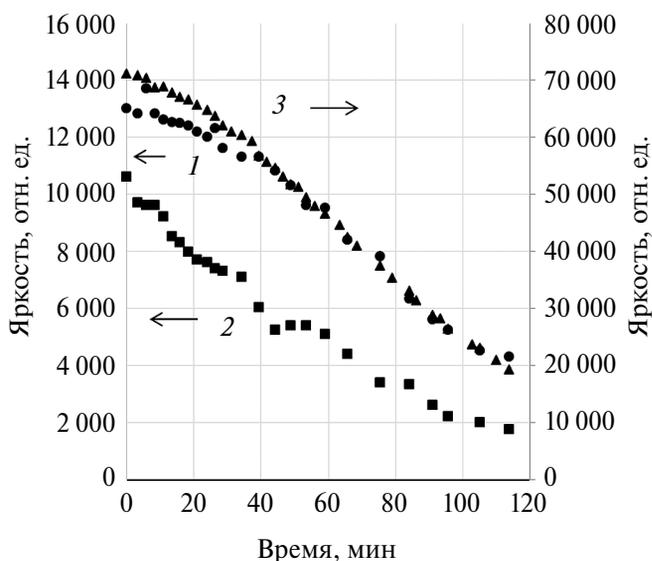


Рис. 2. Зависимость яркости элемента от времени высыхания. 1 — проросток, 2 — корень, 3 — зерно пшеницы.

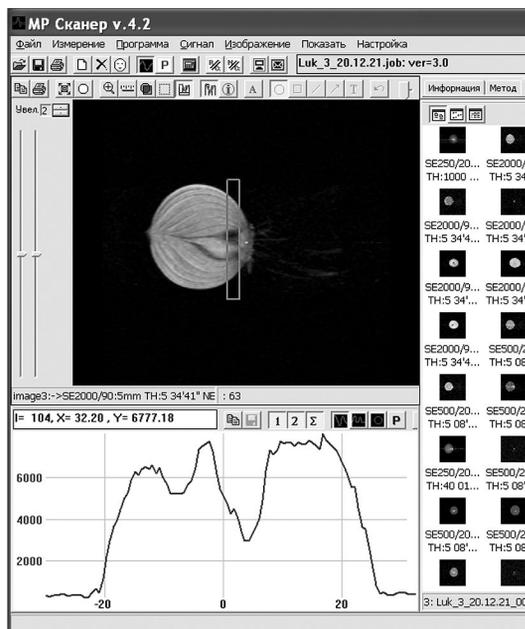


Рис. 3. Изображение среза луковицы, полученное с помощью разработанного датчика методом  $T_1$  взвешенного изображения, и график распределения яркости вдоль выделенного прямоугольника.

области производится вычисление яркости элементов изображения. График распределения яркости вдоль выделенного прямоугольника изображен в нижней части окна сканирования. Анализ соотношения яркости открытых и закрытых сочных чешуй позволяет получить информацию, например о лежкости лука. При анализе серии изображений выполняется построение семейства графиков по одному контуру, что позволяет изучить динамику изменений яркости структуры объекта в эксперименте.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разработанного нами среднеполевого специализированного томографа и созданных методик для исследования биологических и сельскохозяйственных объектов с использованием дополнительных инструментов анализа может дать полезную, часто уникальную, информацию, которая может использоваться при изучении морфологии и структуры объектов, динамики изменения их свойств в зависимости от различных факторов. Эта информация может использоваться при разработке методик ускоренной селекции.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ «Казанский научный центр РАН»: «Развитие физических принципов квантовых оптических и спиновых технологий, спинтроники сверхпроводящих и магнитных топологических систем»; руководитель А.А. Калачев; номер регистрации в ЕГИСУ 122011800133-2.

Авторы выражают благодарность Корниенко А. В. и Стогниенко О. И. за полезное обсуждение, Низамову Р. М., Прищепенко Е.А за предоставленные образцы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленцов Е.Л., Сажина Т.В., Козлов А.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 2. С. 282; *Zelentsov E.L., Sazhina T.V., Kozlov A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 2. P. 232.*
2. Мельников А.Е., Солдатов Е.С., Кузнецова И.Е. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 62; *Melnikov A.E., Soldatov E.S., Kuznetsova I.E. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 52.*
3. Котельников Е.А., Крюков Р.В., Буров В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 76; *Kotel'nikov E.A., Kryukov R.V., Burov V.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 1. P. 64.*
4. Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 2. С. 194; *Buzmakov A.V., Asadchikov V.E., Zolotov D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 2. P. 146.*
5. Fischer H.W., Rinck P.A., Van Haverbeke Y. et al. // *Magn. Reson. Med.* 1990. V. 16. P. 317.
6. Sarracanie M., LaPierre C. D., Salameh N. et al. // *Sci. Reports.* 2015. V. 5. P. 15177.
7. Аминов К.Л., Хабипов Р.Ш., Фаттахов Я.В. и др. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2018610582. 2018.
8. Пирогов Ю.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 12. С. 1627; *Pirogov Yu.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 12. P. 1422.*
9. Пирогов Ю.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 68; *Pirogov Yu.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No 1. P. 60.*
10. Ежков В.О., Хадеев Т.Г., Фаттахов Я.В. и др. // Учен. зап. Казан. гос. акад. вет. медицины. 2023. Т. 254. № 1. С. 87.
11. Стогниенко Е.С., Баязитов А.А., Стогниенко О.И., Корниенко А.В. // Материалы XII МИТ (Казань, 2019). С. 45.
12. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А. и др. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 3. С. 482; *Ska-kovskii E.D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O.A. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. No 3. P. 465.*
13. Van As H., Scheenen T., Vergeldt F.J. // *Photosynth. Res.* 2009. V. 102. P. 213.
14. Borisjuk L., Rolletschek H., Neuberger T. // *The Plant. J.* 2012. V. 70. P. 129.
15. Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р. и др. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2022685713. 2022.
16. Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р. и др. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2022685374. 2022.

## Development of MRI equipment and techniques for research of biological and agricultural objects

Ya. V. Fattakhov<sup>1, \*</sup>, V. L. Odivanov<sup>1</sup>, A. A. Bayazitov<sup>1</sup>, A. R. Fakhрутдинov<sup>1</sup>, V. A. Shagalov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

*\* e-mail: yfattakhov@yandex.ru*

The advantages and features of using a medium-field MRI system in studies of various agricultural objects are considered, a series of special sensors for optimizing such studies is developed, new methods of data processing and analysis are described, some experimental results are presented.

*Keywords:* magnetic resonance imaging, radio frequency sensor, MRI data processing, image analysis, agricultural objects, accelerated selection

УДК 538.955

## ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И СПИНОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В БИСЛОЕ Fe<sub>3</sub>Al/Pt

© 2024 г. А. Х. Кадикова<sup>1,\*</sup>, Б. Ф. Габбасов<sup>1</sup>, И. В. Янилкин<sup>1</sup>, А. И. Гумаров<sup>1</sup>, Д. Г. Зверев<sup>1</sup>,  
А. Г. Киямов<sup>1</sup>, Л. Р. Тагиров<sup>1,2</sup>, Р. В. Юсупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: anelyakadikova11@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Представлены результаты исследований магнитостатических и магниторезонансных свойств тонкопленочной двухслойной структуры Fe<sub>3</sub>Al/Pt, синтезированной методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Данные магнитометрии и ферромагнитного резонанса свидетельствуют о магнитокристаллической анизотропии слоя Fe<sub>3</sub>Al четвертого порядка в плоскости. В условиях спиновой накачки измерена зависимость от магнитного поля ЭДС, возникающей вследствие обратного спинового эффекта Холла, и оценена количественная характеристика спин-зарядового преобразования в платине — спиновый угол Холла  $\theta_{SH} = 0.030 \pm 0.005$ .

*Ключевые слова:* спиновый эффект Холла, угол Холла, ферромагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0367676524070135, EDN: PAXHPB

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее востребованных спинтронных устройств является спиновый вентиль — устройство, в простейшем случае состоящее из двух ферромагнитных (ФМ) слоев и работающее на эффекте гигантского магнитосопротивления (ГМС) [1, 2]. Спиновые вентили лежат в основе ячеек магниторезистивной памяти (MRAM — Magnetic Random Access Memory), состояния 0 и 1, в которых различаются магнитными конфигурациями (параллельным и антипараллельным направлениями намагниченностей слоев) и, соответственно, значением электрического сопротивления. Важнейшим преимуществом MRAM является энергонезависимость, то есть информация сохраняется при потере питания вычислительной системой. Для переключения ячейки между состояниями условных 0 и 1 изменяют направление намагниченности «подвижного» ФМ-слоя, в то время как намагниченность второго закреплена тем или иным способом. Классическое обращение намагниченности с использованием магнитного поля — процесс энергозатратный и, главное, медленный, поэтому важным представляется поиск явлений, с помощью которых можно переключать намагниченность одного из ФМ-слоев, не прикладывая магнитное поле.

Таким активно исследуемым эффектом сегодня служит прямой спиновый эффект Холла — явление, наблюдающееся в металлах и полупроводниках и состоящее в генерации спинового тока при протекании в них зарядового тока ([3–5], см. также обзор [6] и ссылки в нем). Как следствие, в многослойных структурах типа ФМ/НМ, где НМ — тяжелый нормальный металл, импульс зарядового тока в НМ-слое приводит к инжекции спин-поляризованных носителей в ФМ-слой [7], что может привести к переключению намагниченности последнего.

Существует и обратный спиновый эффект Холла, который используется для детектирования спинового тока [6, 8, 9]. Количественной характеристикой спин-зарядовых преобразований в этих процессах является спиновый угол Холла  $\theta_{SH} \propto j_z/j_c$ , пропорциональный отношению зарядового и спинового токов (в реальности, в силу малости отношения токов, тангенс угла в первом приближении равен самому углу). Известно, что величина спинового угла Холла возрастает с увеличением спин-орбитального взаимодействия, а значит и с увеличением атомной массы. Наибольший спиновый угол Холла среди исследованных простых материалов наблюдается для Pt [10].

Один из способов создания спинового тока — так называемая спиновая накачка. Здесь величина генерируемого спинового тока зависит от параметра затухания Гильберта ферромагнитного слоя. Перспективным в этом плане сплавом является  $\text{Fe}_3\text{Al}$  — мягкий и достаточно сильный ферромагнетик при комнатной температуре. Данный материал отличается высокой однородностью, так как является интерметаллидным соединением, и характеризуется малым затуханием [11]. Также стоит отметить, что  $\text{Fe}_3\text{Al}$  является основой для сплавов Гейслера различных составов [12], которые могут служить спинтронными материалами, а также проявлять высокие термоэлектрические и магнитострикционные характеристики. Таким образом, предметом данной работы были синтез и исследования магнитных и магнитрезонансных свойств бислоя  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}$  на монокристаллической подложке  $\text{MgO}$  и идентификация проявления в ней спиновых эффектов Холла.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Образец синтезировался в камере молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ, SPESC, Berlin) методом соиспарения из высокотемпературных эффузионных ячеек. Двухслойная структура  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (30 нм)/

$\text{Pt}$  (15 нм) осаждалась на монокристалл  $\text{MgO}$  (001) при комнатной температуре подложки, вращавшейся со скоростью 6 градусов в секунду. Скорости осаждения железа и алюминия составляли соответственно  $R_{\text{Fe}} \approx 76 \text{ \AA}/\text{час}$  и  $R_{\text{Al}} \approx 28 \text{ \AA}/\text{час}$ , для платины скорость составила  $R_{\text{Pt}} \approx 5.5 \text{ \AA}/\text{час}$ . Во избежание окисления поверхности после извлечения из вакуумной камеры, образец был закрыт слоем алюминия толщиной 3 нм. Эпитаксиальный характер слоя  $\text{Fe}_3\text{Al}$  установлен наблюдением четкой картины дифракции медленных электронов (ДМЭ). Слой  $\text{Pt}$  по данным ДМЭ эпитаксиальным не является. Была приготовлена также и пилотная одиночная пленка  $\text{Fe}_3\text{Al}$  на подложке  $\text{MgO}$  (001) при тех же условиях осаждения.

Исследование кристаллической структуры и определение типа эпитаксии проводились с помощью дифракции рентгеновских лучей. На дифрактограмме при сканировании по углу  $\theta$  в геометрии Брэгга—Брентано (см. рисунок 1) на  $2\theta = 65.0$  наблюдается пик, характерный для нескольких фаз ( $\text{A2}$ ,  $\text{D0}_3$ ), возможных согласно фазовой диаграмме бинарной системы  $\text{Fe}-\text{Al}$  [13, 14] для состава  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Однако отсутствие пиков, соответствующих сверхрешетке  $\text{D0}_3$ , указывает на то, что пленка  $\text{Fe}_3\text{Al}$  кристаллизовалась в атомарно неупорядоченной  $\text{A2}$ -фазе [13].

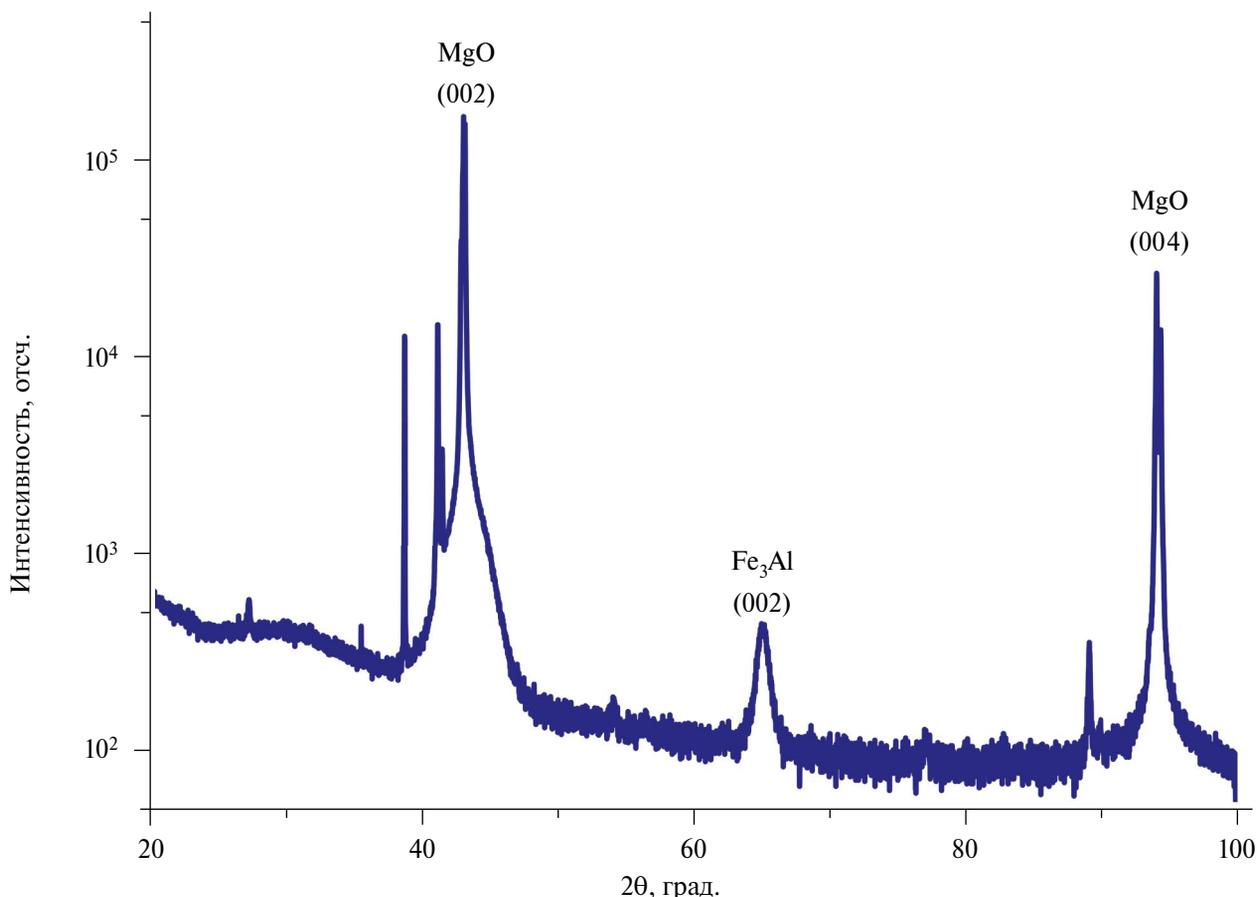
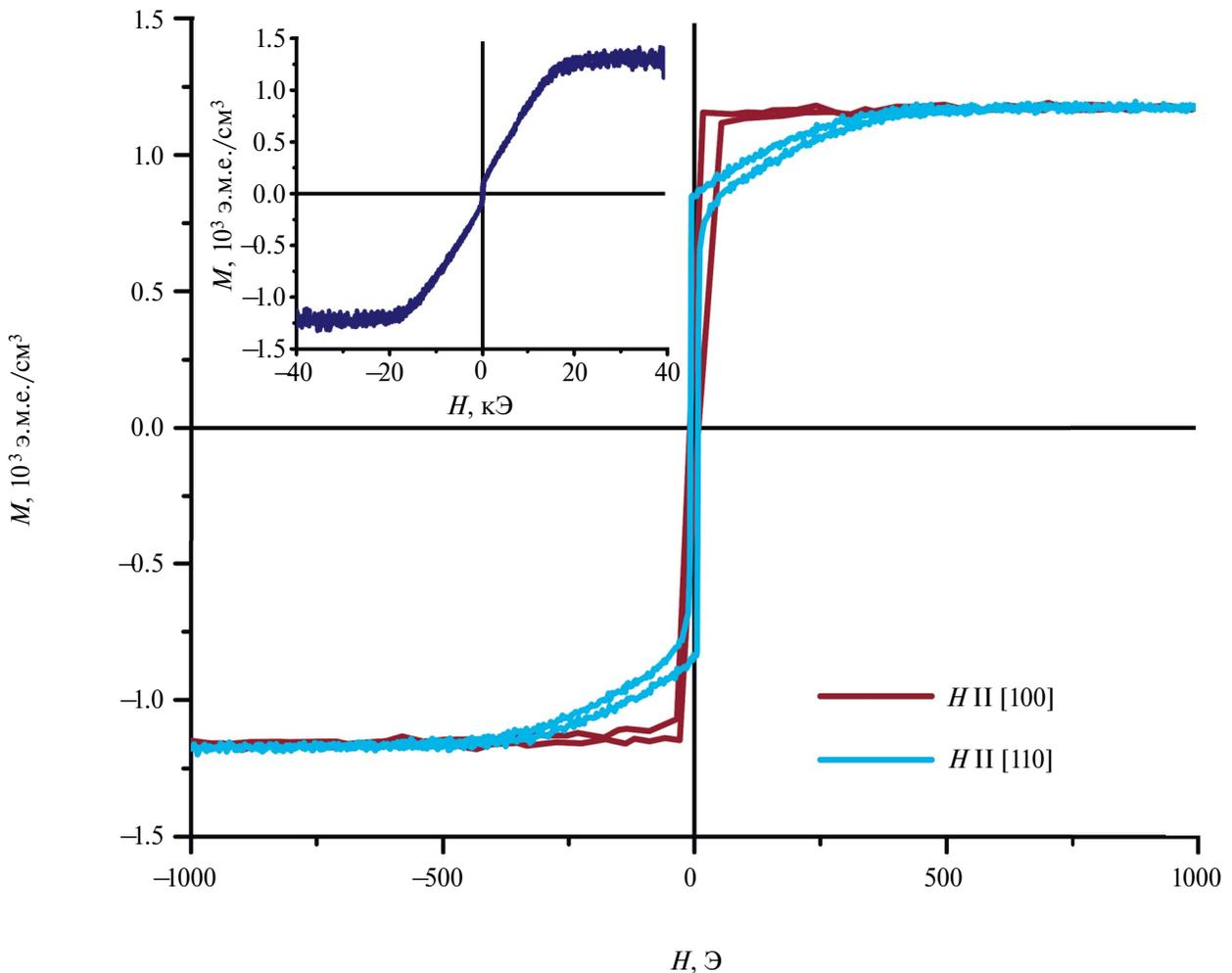


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  на подложке  $\text{MgO}$  (001) при сканировании по углу  $\theta$ .



**Рис. 2.** Кривые перемагничивания с магнитным полем, лежащим в плоскости образцов: голубая линия — при  $H \parallel [110]_{\text{Fe}_3\text{Al}}$ ; бордовая линия — при  $H \parallel [100]_{\text{Fe}_3\text{Al}}$ ; на вставке представлена кривая намагничивания в магнитном поле, приложенном вдоль нормали к пленке,  $H \parallel [001]_{\text{Fe}_3\text{Al}}$ .

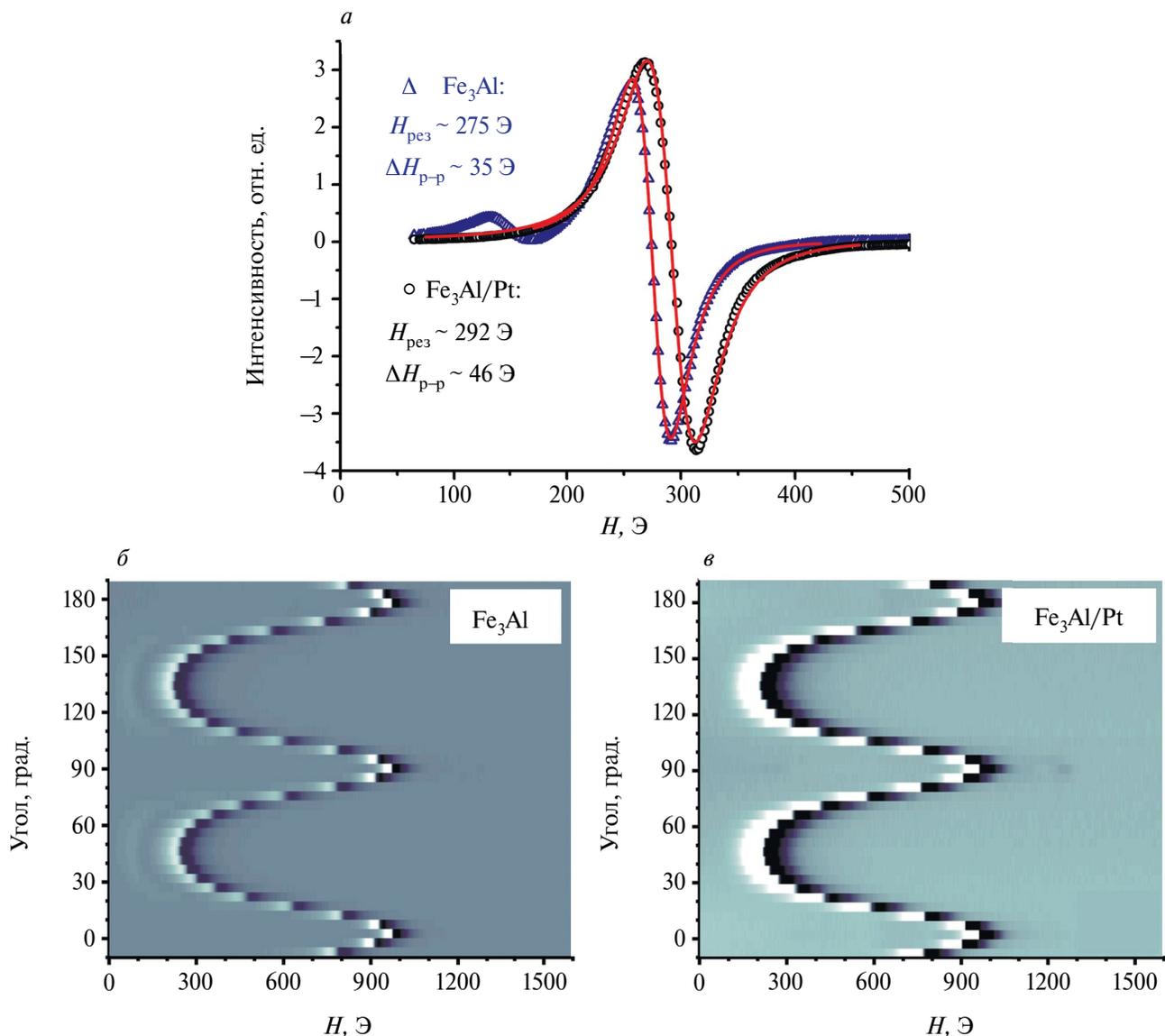
### МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследование статических магнитных свойств пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и двухслойной структуры  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}$  проводилось методом вибрационной магнитометрии (ВМ, Quantum Design PPMS-9). Были получены кривые перемагничивания в плоскости образцов и в направлении нормали к плоскости (рис. 2). Обе системы обладают анизотропией типа «легкая плоскость». Кристаллографические направления  $\langle 100 \rangle_{\text{Fe}_3\text{Al}}$  соответствуют осям легкого намагничивания и  $\langle 110 \rangle_{\text{Fe}_3\text{Al}}$  — осям трудного намагничивания в плоскости пленок. Также установлено, что и пленка  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , и бислой  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}$  являются магнитомягкими, с коэрцитивной силой  $\sim 9$  Э и  $\sim 8$  Э соответственно.

### ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Магниторезонансные свойства синтезированных образцов изучались при комнатной температуре.

На рисунке 3а представлены спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) одиночной пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и двухслойной структуры  $\text{Fe}_3\text{Al}$  с платиной при направлении приложенного постоянного магнитного поля вдоль легкой оси в плоскости пленки. Спектры были аппроксимированы функцией, отвечающей форме линии Дайсона, характерной для проводящих образцов, откуда были определены резонансные поля и ширины линий. Результаты аппроксимации показаны на рис. 3а. Резонансное поле для одиночной пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  равно  $H_{\text{res}}(\text{Fe}_3\text{Al}) = 274.9 \pm 0.2$  Э, для бислоя  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}$  —  $H_{\text{res}}(\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}) = 292.2 \pm 0.2$  Э. Значения ширины линии ФМР составили  $29.6 \pm 0.2$  Э для пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и  $36.6 \pm 0.2$  Э для бислоя с платиной. Наблюдается уширение резонансной линии двухслойной структуры  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Pt}$  по сравнению с одиночной пленкой  $\text{Fe}_3\text{Al}$  на  $\sim 23\%$ . Такое наблюдение, на наш взгляд, указывает на возрастание джоулевых потерь в системе, связанных с генерацией зарядовых токов в платиновой компоненте в условиях спиновой накачки вследствие



**Рис. 3.** Спектры ФМР одиночной пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (кружки) и  $\text{Fe}_3\text{Al/Pt}$  (треугольники) и результаты их аппроксимации (красные линии) (а); ориентационные зависимости спектров ФМР тонкой пленки  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и двухслойной структуры  $\text{Fe}_3\text{Al/Pt}$  при вращении магнитного поля в плоскости пленок (б).

обратного спинового эффекта Холла, а также наличие стока намагниченности из слоя  $\text{Fe}_3\text{Al}$  в слой Pt.

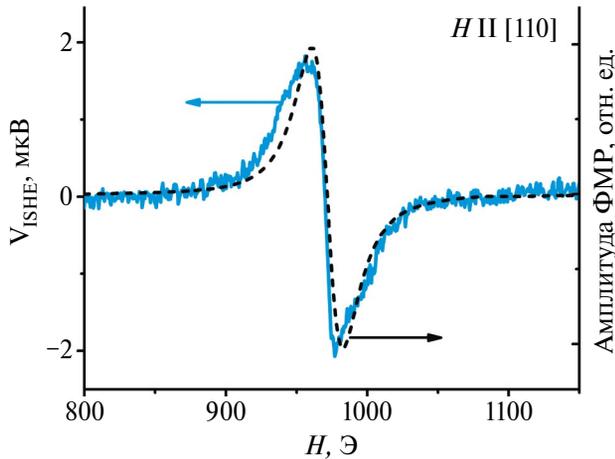
Ориентационные зависимости резонансного поля согласуются с результатами ВМ и указывают на магнитокристаллическую анизотропию 4-го порядка в плоскости. На рисунке 3б представлены ориентационные зависимости в формате интенсивностной картины. На каждой из панелей представлено по 40 спектров, измеренных с шагом 5 градусов.

#### ОБРАТНЫЙ СПИНОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Спиновая накачка является одним из способов генерации спинового тока в нормальном металле:

прецессия намагниченности в ФМ-слое двухслойной структуры перетекает в прилегающий к нему слой нормального металла [15]. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к спин-зависимому рассеянию, которое может связывать зарядовые и спиновые токи в проводящих материалах (спиновые эффекты Холла).

На рисунке 4 представлен сигнал эдс, генерируемой в условиях спиновой накачки в двухслойной структуре  $\text{Fe}_3\text{Al/Pt}$ , в сопоставлении со спектром ФМР в той же ориентации образца. Напряжение, детектируемое на концах образца, имеющего форму полоски шириной 0.9 мм и длиной 5 мм, в ФМР-эксперименте можно записать как [16]



**Рис. 4.** Спин-холловская ЭДС, возникающая в условиях спиновой накачки из-за проявления обратного спинового эффекта Холла в двухслойной структуре Fe<sub>3</sub>Al/Pt (сплошная линия). Прерывистой линией показан спектр ФМР, записанный в той же ориентации образца.

$$V_{ISHE} = \frac{w\theta_{SH}\lambda_{Pt} \tanh(d_{Pt} / 2\lambda_{Pt})}{d_{Pt}\sigma_{Pt} + d_{Fe_3Al}\sigma_{Fe_3Al}} \left(\frac{2e}{\hbar}\right) j_s^{F/N}, \quad (1)$$

где  $\lambda_{Pt}$  — длина спиновой диффузии в Pt,  $w$  — ширина образца,  $d_{Pt(Fe_3Al)}$  — толщина слоя Pt (Fe<sub>3</sub>Al),  $\sigma_{Pt(Fe_3Al)}$  — проводимость слоя Pt (Fe<sub>3</sub>Al). Выражение для плотности спинового тока  $j_s^{F/N}$ , генерируемого в процессе спиновой накачки, следующее:

$$j_s^{F/N} = \frac{g_r^{\uparrow\downarrow} \gamma^2 \hbar^2 \left[ 4\pi M_s \gamma + \sqrt{(4\pi M_s)^2 \gamma^2 + 4\omega^2} \right]}{8\pi\alpha^2 \left[ (4\pi M_s)^2 \gamma^2 + 4\omega^2 \right]}, \quad (2)$$

где  $g_r^{\uparrow\downarrow}$  — реальная часть спин-миксинг-проводимости,  $\hbar$  — амплитуда радиочастотного электромагнитного поля в ЭПР-спектрометре,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение в ферромагнетике,  $\alpha$  — параметр затухания Гильберта,  $M_s$  — намагниченность насыщения. Согласно [17], реальную часть спин-миксинг-проводимости можно найти как

$$g_r^{\uparrow\downarrow} = \frac{\hbar}{e^2} \frac{1}{\rho_{Pt}\lambda_{Pt}}. \quad (3)$$

Используя выражения (1), (2) и (3), можно оценить спиновый угол Холла платины. Значения проводимостей  $\sigma_{Pt}$  и  $\sigma_{Fe_3Al}$  были измерены методом Ван дер Пау и составили  $6.76 \cdot 10^5$  (Ом·м)<sup>-1</sup> и  $6.0 \cdot 10^5$  (Ом·м)<sup>-1</sup> соответственно. Параметр затухания Гильберта определялся как  $\alpha = \gamma W / 2\omega$ , где  $W$  — ширина линии ФМР на полувысоте. В расчетах использовалось значение длины спиновой диффузии  $\lambda_{Pt} = 10$  нм. Полученное значение спинового угла Холла составило  $\theta_{SH}^{Pt} = 0.030 \pm 0.005$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезированной двухслойной структуре Fe<sub>3</sub>Al/Pt была обнаружена магнитокристаллическая анизотропия ФМ-слоя Fe<sub>3</sub>Al четвертого порядка в плоскости. Определены направления легких и трудных осей намагничивания. Обратный спиновый эффект Холла в бислое Fe<sub>3</sub>Al/Pt проявился в уширении резонансной линии, а также в сигнале эдс в условиях спиновой накачки. На базе полученных экспериментальных данных оценен спиновый угол Холла в платине. Полученное значение  $\theta_{SH}^{Pt} = 0.030 \pm 0.005$  хорошо согласуется с приведенной в работе [10] зависимостью угла Холла от длины спиновой диффузии.

Работа была поддержана программой стратегического академического лидерства Казанского федерального университета («Приоритет-2030»). Работа Гумарова А. И. выполнена за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету в рамках темы государственного задания на научные исследования № FZSM-2023-0012.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fert A.* // УФН. 2008. Т. 178. № 12. С. 1336; *Fert A.* // Phys. Usp. 2008. V. 51. P. 1336.
2. *Грюнберг П.А.* // УФН. 2008. Т. 178. № 12. С. 1349; *Gruenberg P.A.* // Phys. Usp. 2008. V. 51. P. 1349.
3. *Kato Y.K., Myers R.C., Gossard A.C. et al.* // Science. 2004. V. 306. No. 5703. P. 1910.
4. *Wunderlich J., Kaestner B., Sinova J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. No. 4. Art. No. 047204.
5. *Valenzuela S.O., Tinkham M.* // Nature. 2006. V. 442. No. 7099. P. 176.
6. *Sinova J., Valenzuela S.O., Wunderlich J. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. No. 4. P. 1213.
7. *Трушин А.С., Кичин Г.А., Звездин К.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 1. С. 105; *Trushin A.S., Kichin G.A., Zvezdin K.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 1. P. 88.
8. *Saitoh E., Ueda M., Miyajima H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. No. 18. Art. No. 182509.
9. *Sandweg C.W., Kajiwara Y., Ando K. et al.* // App. Phys. Lett. 2010. V. 97. No. 25. Art. No. 252504.
10. *Wang Y., Deorani P., Qiu X. et al.* // App. Phys. Lett. 2014. V. 105. No. 15. Art. No. 152412.
11. *Wei Y., Zhang W., Lv B. et al.* // Sci. Advances. 2021. V. 7. No. 4. Art. No. eabc5053.
12. *Костенко М.Г., Лукоянов А.В., Шредер Е.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 1–2. С. 128; *Kostenko M.G., Lukoyanov A.V., Shreder E.I.* // JETP Lett. 2018. V. 107. No. 2. P. 126.
13. *Ikeda O., Ohnuma I., Kainuma R. et al.* // Intermetallics. 2001. V. 9. No. 9. P. 755.
14. *Матюнина М.В., Соколовский В.В., Загребин М.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 927;

- Matyunina M.V., Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. No. 7. P. 844.
15. *Tserkovnyak Y., Brataas A., Bauer G.E.W. // Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. No. 11. Art. No. 117601.
16. *Ando K., Takahashi S., Ieda J. et al. // J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. No. 10. Art. No. 103913.
17. *Dubowik J., Graczyk P., Kryzstofik A. et al. // Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 13. No. 5. Art. No. 054011.

## Ferromagnetic resonance and the spin Hall effect in the Fe<sub>3</sub>Al/Pt bilayer

A. Kh. Kadikova<sup>1, \*</sup>, B. F. Gabbasov<sup>1</sup>, I. V. Yanilkin<sup>1</sup>, A. I. Gumarov<sup>1</sup>, D. G. Zverev<sup>1</sup>,  
A. G. Kiiamov<sup>1</sup>, L. R. Tagirov<sup>1, 2</sup>, R. V. Yusupov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008, Russia

<sup>2</sup> Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\*e-mail: anelyakadikova11@gmail.com

We presented the results of studies of the magnetostatic and magnetic resonance properties of a Fe<sub>3</sub>Al/Pt thin-film bilayer structure synthesized by the molecular beam epitaxy method. Magnetometry and ferromagnetic resonance data indicate four-fold in-plane magnetocrystalline anisotropy of the Fe<sub>3</sub>Al layer. Under spin pumping conditions, the magnetic field dependence of the voltage signal arising due to the inverse spin Hall effect was measured, and the quantitative characteristic of the spin-charge transformation, the spin-Hall angle, in platinum was assessed as  $\theta_{SH} = 0.030 \pm 0.005$ .

*Keywords:* Spin-Hall effect, Hall angle, ferromagnetic resonance

УДК 530.145.83:543.429.23

## РЕЛАКСАЦИЯ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ В СПИНОВЫХ ПАРАХ $^1\text{H}$ ГИПСА, СВЯЗАННЫХ ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

© 2024 г. Э. Б. Фельдман<sup>1</sup>, Е. И. Кузнецова<sup>1</sup>, А. В. Федорова<sup>1</sup>, К. В. Паничева<sup>1,2</sup>, С. Г. Васильев<sup>1,\*</sup>, А. И. Зенчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

\*e-mail: svasilev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19 февраля 2024

После доработки 18 марта 2024

Принята к публикации 19 марта 2024

Эволюция и релаксация МК когерентностей ЯМР на подготовительном периоде были экспериментально исследованы на монокристалле гипса,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Была разработана теория, описывающая динамику МК когерентностей на подготовительном периоде МК эксперимента для пары спинов, на основе уравнения Линдблада. Эта теория предсказывает появление МК когерентностей только нулевого и второго порядков, осциллирующий характер изменения их интенсивностей и экспоненциальный спад с увеличением длительности подготовительного периода. Предложенная теория хорошо описывает экспериментальные данные. Показано, что частота колебаний зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле и определяется дипольным взаимодействием между протонами молекул воды, содержащимися в кристалле гипса. Времена релаксации МК когерентностей нулевого и второго порядков,  $T_r = 150 \pm 15$  мкс, не зависели от ориентации кристалла, что предполагает общую причину релаксации, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием с протонами, окружающими молекулу воды.

**Ключевые слова:** уравнение Линдблада, многоквантовый ЯМР, ЯМР-релаксация, спиновая пара, монокристалл, гипс

DOI: 10.31857/S0367676524070147, EDN: PAVTXY

### ВВЕДЕНИЕ

Многоквантовые (МК) когерентности ЯМР [1] служат моделью для многих концепций в вопросах, связанных с квантовой информацией. Они послужили моделью большого кубитного регистра [2], использовались для исследования многокубитной передачи квантового состояния [3], многочастичной запутанности [4], распространения квантовой информации [5, 6] и т. д. Благодаря широким возможностям в исследовании многочастичной динамики схемы МК-экспериментов вышли за рамки методов ЯМР и были реализованы для систем с захватом ионов [7]. Спектроскопия МК ЯМР наблюдает за поведением многоспиновых/многоквантовых когерентных состояний. Эти состояния возникают в результате совместного действия внутренних взаимодействий (диполь-дипольных взаимодействий, ДДВ) и специально организованной последовательности радиочастотных импульсов [1].

Многоквантовый ЯМР-эксперимент, использованный в настоящем исследовании [1], состоит из 4 этапов: подготовительный период, во время которого

появляются МК-когерентности, поляризация распределяется среди увеличивающегося количества наблюдаемых когерентностей, а число спинов, вносящих вклад в любую данную когерентность, растет с увеличением времени  $\tau$ ; период свободной эволюции, при котором когерентности развиваются под действием внутренних взаимодействий; период смешивания, на котором ненаблюдаемые МК-когерентности преобразуются в наблюдаемые одноквантовые когерентности путем применения последовательности импульсов, идентичной периоду подготовки, но со сдвигом фазы всех импульсов на  $\pi/2$  для обращения знака гамильтониана; и, наконец, период детектирования, состоящий обычно из  $\pi/2$  импульса, позволяющего наблюдать намагниченность. МК-когерентности измеряются косвенно путем многократного повторения всего эксперимента с приращением фаз импульсов подготовительного периода на фиксированное значение  $\Delta\phi$  в диапазоне от 0 до  $2\pi$ , которое выбирается в соответствии с максимальным порядком когерентности, который необходимо пронаблюдать,  $\Delta\phi = 2\pi / 2n_{\max}$  [1]. Фурье-преобразование сигнала

с использованием фазы импульсов на подготовительном периоде в качестве аргумента дает желаемые МК-спектры — зависимости интенсивностей МК-когерентностей от их порядка. Известно, что система ядерных спинов в твердых телах хорошо изолирована от взаимодействий с окружающей средой. Поэтому ожидается, что поляризация, полученная на периоде детектирования, будет сохраняться при увеличении длительности периода подготовки  $\tau$  и будет наблюдаться только перераспределение интенсивностей между доступными для рассматриваемой спиновой системы порядками когерентностей с увеличением времени. Экспериментальные исследования показали, что амплитуды сигнала уменьшаются с увеличением  $\tau$ , а максимально достижимый порядок когерентности конечен [1]. Вскоре стало ясно, что данный эффект не может быть объяснен исключительно накоплением экспериментальных ошибок и поправками высокого порядка к среднему гамильтониану, используемому для возбуждения МК-когерентностей, поскольку результаты зависели от исследуемой системы при использовании идентичных экспериментальных параметров [8].

Обсуждение этого важного релаксационного эффекта в литературе в значительной степени упущено. Общепринятые процедуры включают некоторую эмпирическую нормализацию экспериментальных данных МК ЯМР [9—11] для компенсации этого эффекта. Чтобы ответить на вопрос о релаксации МК-когерентностей на подготовительном периоде МК-эксперимента ЯМР, мы экспериментально исследовали относительно простую систему — спиновые пары в монокристаллах гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Полученные результаты были сопоставлены с теорией, разработанной в данном исследовании. Теоретический подход основан на уравнении Линдблада, которое обычно используется в теории открытых квантовых систем [12, 13]. В связи с растущим в настоящее время интересом исследователей в области магнитного резонанса к системам, приготовленным в экзотических состояниях, далёких от равновесия или обладающих большим упорядочением спинов, подходы, основанные на уравнении Линдблада, внедряются для усовершенствования существующей теории [14—16]. На практике взаимодействие некоторой рассматриваемой системы с окружающей средой неизбежно. Цель разработанной теории состоит в том, чтобы включить влияние окружающей среды на исследуемую систему без непосредственного рассмотрения всей системы в целом. Стохастические взаимодействия с окружающей средой на временных масштабах, соответствующих ЯМР, могут быть хорошо описаны как марковский процесс [15]. Уравнение Линдблада имеет фундаментальное значение в данном случае, поскольку оно описывает квантовую динамику наиболее общим образом [13]. Понимание диссипации когерентных состояний имеет большое значение при разработке различных квантовых технологий, в том числе основанных на магнитном резонансе [17, 18], а также других физических явлениях [19, 20].

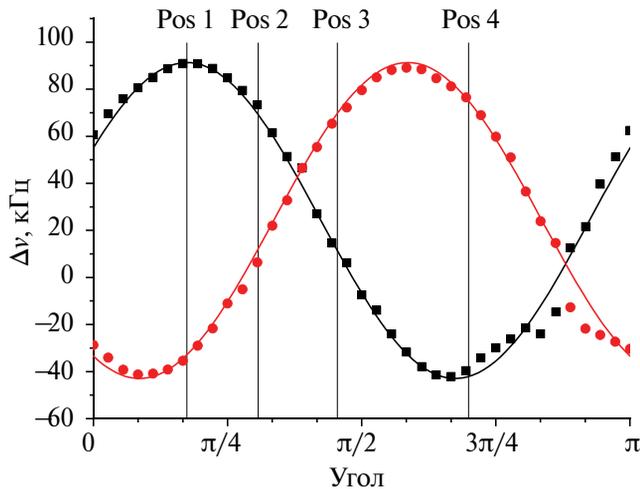
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИССЛЕДУЕМАЯ СИСТЕМА

Эксперименты были проведены на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III, оснащённом сверхпроводящим магнитом массой 9.4 Тл. Частота резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  составляла 400.2 МГц. Использовался датчик ЯМР с соленоидальной катушкой диаметром 2.5 мм, расположенной перпендикулярно внешнему магнитному полю. Образец помещался внутрь цилиндрической стеклянной ампулы, оснащённой указателем, позволяющим контролировать положение образца при вращении вокруг оси катушки и считывать угол по шкале, жестко закреплённой на датчике, с шагом  $5^\circ$ . Длительность  $\pi/2$  импульсов во всех экспериментах составляла 1.2 мкс. Детектирование сигнала в одноквантовых и многоквантовых ЯМР экспериментах осуществлялось при помощи последовательности солид-эхо: два  $\pi/2$  импульса, со сдвигом фазы  $\pi/2$ , которые разделены задержкой 5 мкс. Это позволило исключить искажения спектров, связанных с парализацией приемного тракта.

Базовый цикл подготовительного периода МК ЯМР экспериментов состоял из 4 пар  $\pi/2$ -импульсов (с длительностью  $t_p$ ), разделённых интервалами  $\Delta$  и  $\Delta' \equiv 2\Delta + t_p$  [1]. Фазы импульсов следовали схеме  $X\bar{X}X\bar{X}$ . Различные порядки когерентностей были разрешены при использовании 16-фазовых инкрементов на подготовительном периоде, что позволяло наблюдать МК-когерентности вплоть до 8-го порядка. Период смешивания повторял период подготовки с последовательностью фаз  $Y\bar{Y}Y\bar{Y}$ , вне зависимости от дополнительных фазовых приращений. Желаемое время возбуждения МК-когерентностей достигалось повторением основного цикла  $m$  раз, в результате чего полное время составляло  $\tau = 12m(\Delta + t_p)$ . Длительность периода повторения выбиралась  $\geq 3T_1$ . Использовались интервалы  $\Delta$  в диапазоне от 1 до 2.14 мкс, что соответствовало длительности базового цикла от 26.4 до 40.08 мкс.

В качестве образца для исследования был использован монокристалл гипса,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это хорошо известный диамагнитный кристалл, в котором практически отсутствуют ЯМР-активные изотопы, кроме  $^1\text{H}$  [21]. Все протоны в структуре эквивалентны и принадлежат двум молекулам воды. Расстояние между протонами внутри одной молекулы воды намного меньше, чем расстояние между различными молекулами воды. Расстояние между протонами в молекуле воды составляет 1.54 Å [22]. Векторы, соединяющие протоны двух молекул воды в структуре, неколлинеарны. Расстояние до ближайших протонов окружающих молекул воды намного больше ( $\sim 2.7$  Å), в результате чего ДДВ внутри пары, принадлежащей одной молекуле воды, наиболее существенно. В общем случае спектр ЯМР содержит четыре пика [21]. При некоторых ориентациях пики могут вырождаться в один центральный пик или совпадать. Кристалл был закреплён внутри стеклянной ампулы. Ориентация

осей кристалла относительно внешнего магнитного поля не выбиралась специальным образом. Однако мы выбрали ориентацию, которая позволяла наблюдать большие изменения расщепления между пиками при вращении образца внутри катушки. На рис. 1.



**Рис. 1.** Расщепления дублетов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах гипса при вращении образца. Данные для двух молекул воды в структуре показаны разными цветами и символами. Положения, исследованные в МК экспериментах, отмечены вертикальными линиями.

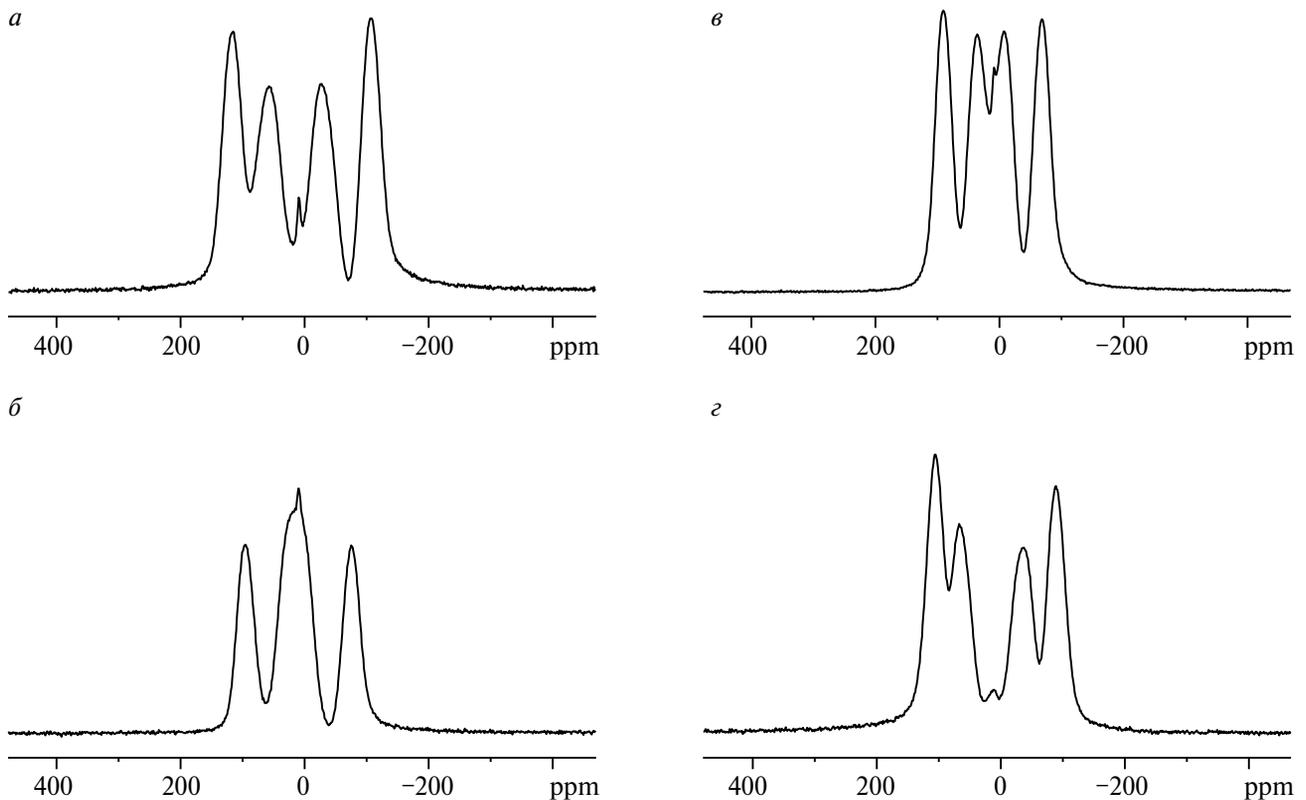
показано расщепление между парами пиков в зависимости от угла. Расщепления для двух разных межпротонных векторов показаны разными символами и цветами. Сплошные линии соответствующего цвета представляют подгонку методом наименьших квадратов к ожидаемой угловой зависимости для диполь-дипольного взаимодействия [21]:

$$\Delta\nu = \nu_0 \pm \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3}(1 - 3\cos^2\theta), \quad (1)$$

Амплитуда кривых для расщеплений на рис. 1, полученных путем подгонки данных к уравнению (1), составляет  $44.8 \pm 0.5$  кГц, что соответствует межпротонному расстоянию  $1.59 \text{ \AA}$ . Это значение немного меньше структурных данных [22], что показывает, что при такой ориентации кристалла межпротонный вектор при вращении почти достигает направления, параллельного внешнему магнитному полю.

Для последующих МК экспериментов ЯМР мы выбрали четыре различных положения. Эти положения были выбраны таким образом, чтобы компоненты дублетов были достаточно хорошо разрешены, и дипольное взаимодействие было значительным, по крайней мере, для одного из дублетов.

Позиции, обозначенные далее, как Pos1, Pos2, Pos3 и Pos4, соответствуют спектрам, показанным на рис. 2а, 2б, 2в и 2г соответственно. Расщепления приведены в табл. 1. Для Pos2 в МК-экспериментах был проанализирован только внешний



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  гипса, полученные при различных положениях во внешнем магнитном поле.

дублет, который дает различимое диполь-дипольное расщепление.

**Таблица 1.** Расщепления дублетов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H кристалла гипса для четырех различных ориентаций, исследованных в МК-экспериментах ЯМР

	Внешний дублет Δν (кГц)	Внутренний дублет Δν (кГц)
Pos1	89.4	33.8
Pos2	68.5	—
Pos3	63.2	18
Pos4	77.1	40.7

МК ЯМР эксперименты проводились при комнатной температуре (295 К), за исключением Pos4, для которой измерения проводились при более низкой температуре (253 К). Времена спин-решеточной релаксации, измеренные в эксперименте инверсия — восстановление при комнатной температуре, были почти одинаковыми для разных положений и составляли 2.6±0.2 с. Время спин-решеточной релаксации, измеренное для Pos4 при 253 К, составило 20.0±0.3 с. Эти значения были использованы для выбора периода повторения в МК экспериментах.

### ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ МНОГОКВАНТОВЫХ КОГЕРЕНТНОСТЕЙ ДЛЯ ДВУХ СПИНОВ, СВЯЗАННЫХ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Мы рассматриваем систему, состоящую из двух спинов (*s* = 1/2), связанных дипольным взаимодействием, гамильтониан которой можно записать следующим образом [1, 23]:

$$H_{MQ} = D(I_1^y I_2^y - I_1^x I_2^x) = -\frac{D}{2}(I_1^+ I_2^+ + I_1^- I_2^-), \quad (2)$$

где *D* — константа ДДВ, а операторы *I<sub>i</sub><sup>α</sup>*, *I<sub>i</sub><sup>+</sup>*, *I<sub>i</sub><sup>-</sup>* — компонента α (α = *x*, *y*), повышающий и понижающий операторы углового момента спина *i* (*i* = 1, 2). Такой гамильтониан описывает МК-динамику в МК-экспериментах ЯМР [1, 23]. Релаксация МК-когерентностей ЯМР может быть описана уравнением Линдблада [12, 13], которое записывается следующим образом

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H_{MQ}, \rho(t)] + \sum_{m=1}^4 \left\{ L_m \rho(t) L_m^\dagger - \frac{1}{2} L_m^\dagger L_m \rho(t) - \frac{1}{2} \rho(t) L_m^\dagger L_m \right\}, \quad (3)$$

где операторы Линдблада для двухспиновой системы выбраны следующим образом [24]:

$$L_1 = \sqrt{\gamma} I_1^+, \quad L_2 = \sqrt{\gamma} I_1^-, \quad L_3 = \sqrt{\gamma} I_2^+, \quad L_4 = \sqrt{\gamma} I_2^-, \quad (4)$$

а γ характеризует скорость релаксации. Мы предполагаем, что изначально система находится в состоянии термодинамического равновесия [25]:

$$\rho(0) = \frac{\exp(\beta I_z)}{Z}, \quad Z = Tr(\exp(\beta I_z)), \quad (5)$$

где *I<sub>z</sub>* = ∑ *I<sub>i</sub><sup>z</sup>* — проекция оператора углового момента спина на ось *z*, β — безразмерный параметр, обратно пропорциональный температуре, а *Z* — статистическая сумма. Теперь необходимо решить уравнение Линдблада (3) для матрицы плотности ρ(*t*) с начальным условием (5). Для получения решения уравнения (3) полезно воспользоваться квантовым уравнением Лиувилля [26]. Тогда уравнение Линдблада (3) можно переписать [27] следующим образом:

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = -iM\bar{\rho}(t), \quad (6)$$

где 16 элементов вектора  $\bar{\rho}$  связаны с элементами двухспиновой матрицы ρ следующим образом:

$$\bar{\rho}_{4(j-i)+i} = \rho_{ij}, \quad (7)$$

а *M* — это матрица 16 × 16 в пространстве Лиувилля. Элементы матрицы *M* определяются как

$$\begin{aligned} M_{j,j} &= -2i\gamma, \quad i = 1, 2, \dots, 16, \\ M_{j,j+3} &= M_{j+3,j} = -\frac{D}{2}, \quad j = 1, 5, 9, 13, \\ M_{1,6} &= M_{6,1} = M_{1,11} = M_{11,1} = M_{2,12} = M_{12,2} = M_{3,8} \\ &= M_{8,3} = M_{5,15} = M_{15,5} = M_{6,16} = M_{16,6} = M_{9,14} = \\ &= M_{14,9} = M_{11,16} = M_{16,11} = i\gamma, \\ M_{j,j+12} &= M_{j+12,j} = \frac{D}{2}, \quad j = 1, 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (8)$$

Оставшиеся элементы матрицы *M* равны нулю. Решение уравнения (6) записывается как

$$\bar{\rho}(t) = e^{-iMt} \bar{\rho}(0), \quad (9)$$

где  $\bar{\rho}(0)$  соответствует начальному состоянию (5). Чтобы исследовать релаксацию МК-когерентностей ЯМР, необходимо вернуться от вектора обратно к матрице плотности в гильбертовом пространстве, инвертируя формулу (7). Таким образом, мы получаем

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} a_+ & 0 & 0 & c \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b & 0 \\ c^* & 0 & 0 & a_- \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где

$$a_{\pm} = \frac{\text{ch } \beta \text{ ch}(2\gamma t) \pm \cos(Dt) \text{sh } \beta + \text{sh}(2\gamma t)}{4e^{2\gamma t} \text{ch}^2 \frac{\beta}{2}}, \quad (11)$$

МК-ЭКСПЕРИМЕНТЫ ЯМР

$$b = -\frac{\text{th}^2 \frac{\beta}{2}}{4e^{4\gamma t}} + \frac{1}{4}, \quad (12)$$

$$c = \frac{-i \sin(Dt) \text{th} \frac{\beta}{2}}{2e^{2\gamma t}}, \quad (13)$$

В двухспиновой системе возникают только МК когерентности нулевого и плюс/минус второго порядков. Интенсивности МК когерентностей нулевого,  $J_0(t)$ , и плюс/минус второго,  $J_{\pm 2}(t)$ , порядков равны [28]

$$\begin{aligned} J_0(t) &= \text{Tr} \{ \rho_0(t) \rho_0^{ht}(t) \} \\ J_{\pm 2}(t) &= \text{Tr} \{ \rho_{\pm 2}(t) \rho_{\pm 2}^{ht}(t) \} \end{aligned}, \quad (14)$$

где  $\rho_0(t)$  определяется диагональной частью матрицы плотности уравнения (10), а  $\rho_{\pm 2}(t)$  определяются недиагональными элементами уравнения (10). Матрица  $\rho^{ht}(t)$  определяется уравнением (10) с начальным состоянием  $\rho^{ht}(0) = I_z$ . Матрицы  $\rho_2^{ht}(t)$  и  $\rho_{-2}^{ht}(t)$  являются недиагональными частями матрицы плотности  $\rho^{ht}(t)$ , в то время как  $\rho_0^{ht}(t)$  является диагональной частью  $\rho^{ht}(t)$ . Используя уравнения (9)–(13) можно получить

$$J_0(t) = e^{-4\gamma t} \cos^2(Dt) \text{th} \frac{\beta}{2}, \quad (15)$$

$$J_2(t) = J_{-2}(t) = \frac{1}{2} e^{-4\gamma t} \sin^2(Dt) \text{th} \frac{\beta}{2}. \quad (16)$$

Можно показать, что

$$J_0(t) + J_2(t) + J_{-2}(t) = e^{-4\gamma t} \text{th} \frac{\beta}{2}. \quad (17)$$

Уравнение (17) показывает, что сумма МК когерентностей ЯМР сохраняется при отсутствии релаксации ( $\gamma = 0$ ). Уравнения (15)–(17) демонстрируют также экспоненциальный характер релаксации интенсивностей МК-когерентностей на подготовительном периоде МК-эксперимента ЯМР.

При высоких температурах (когда  $\beta \ll 1$ ) зависимость интенсивностей МК-когерентностей от температуры, присутствующая в уравнениях (15), (16), исчезает:

$$J_0(t) = e^{-4\gamma t} \cos^2(Dt), \quad (18)$$

$$J_2(t) = J_{-2}(t) = \frac{1}{2} e^{-4\gamma t} \sin^2(Dt). \quad (19)$$

Мы предполагаем в уравнениях (18), (19), что интенсивность МК-когерентности нулевого порядка равна 1, а интенсивности МК-когерентностей плюс/минус второго порядков равны 0 при  $t = 0$ .

Результат типичного МК-эксперимента ЯМР, полученный в настоящем исследовании, показан на рис. 3 для внешнего дублета Pos3. Показаны интенсивности только неотрицательных порядков когерентности в зависимости от времени подготовки, поскольку интенсивности когерентностей, отличающихся только знаками, совпадают [1]. Символы для разных порядков когерентности указаны в легенде. Линии, соединяющие точки, проведены для удобства восприятия. Интенсивности когерентностей нечетного порядка малы (менее 1% от общей интенсивности). Это показывает, что средний гамильтониан, создаваемый последовательностью импульсов, соответствует желаемому двухспиновому/двойному квантовому гамильтониану (2), который должен возбуждать когерентности только четного порядка с хорошей точностью.

Наибольшие амплитуды в МК спектрах наблюдаются для когерентностей 0-го и 2-го порядков. С увеличением времени подготовки ( $\tau > 100$  мкс) появляются когерентности более высоких порядков. Для изолированной двухспиновой системы возможно появление когерентностей только 0-го и 2-го порядков. Появление когерентностей более высокого порядка указывает на наличие взаимодействий с другими окружающими протонами.

Для когерентностей порядков 0 и 2 на рис. 2 наблюдается осциллирующий обмен интенсивностями. Частота этих колебаний не очевидна из-за конечной длительности интервала выборки в экспериментах относительно  $\tau$ , которая определяется конечной длительностью базового цикла МК последовательности

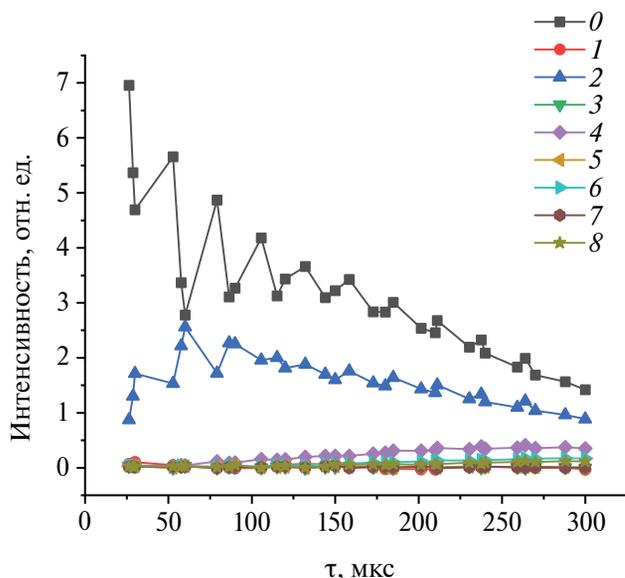


Рис. 3. Интенсивности МК-когерентностей в зависимости от длительности подготовительного периода внешнего дублета Pos3.

импульсов. Частота осцилляций определяется интенсивностью диполь-дипольного взаимодействия в соответствии с теоретическими формулами (18) и (19). В случае, когда осцилляции вызваны единственной константой ДДВ (внутри одной молекулы воды в случае гипса), их частота строго определяется этой константой, согласно выражению [21]:

$$D = \frac{\gamma^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3}, \quad (20)$$

которое также определяет величину расщепления в одноквантовом спектре. Таким образом, экспериментальные данные, полученные для различных ориентаций, могут быть сведены к единой теоретической кривой путем введения безразмерной шкалы времени подготовительного периода  $Dt$ . Это было продемонстрировано в МК-экспериментах ЯМР, проведенных для различных ориентаций относительно внешнего магнитного поля линейных квазиодномерных спиновых цепочек во фторapatите [29]. МК-динамика во фторapatите определяется идентичными константами ДДВ с двумя ближайшими соседями, которые изменяются одинаково при изменении ориентации. Получаемый МК спектр состоит из когерентностей 0-го и 2-го порядков. Другая ситуация наблюдается для квазиодномерных зигзагообразных цепочек спинов гамбергита [30]. МК спектры состоят в основном из когерентностей 0-го и 2-го порядка, но колебательный характер зависимости интенсивности от длительности подготовительного периода определяется двумя константами дипольного взаимодействия с ближайшими соседями по цепочке, которые, как правило, не равны друг другу при произвольной ориентации. Два ближайших соседа в гамбергите расположены на одинаковом расстоянии, но векторы, соединяющие данный спин с двумя соседями, не совпадают по направлению. Картина осцилляций становится более сложной, поскольку определяется двумя разными углами, и простое описание с помощью одной теоретической кривой невозможно [31].

Вводя безразмерную временную шкалу для подготовительного периода в случае гипса, мы можем наглядно пронаблюдать, определяются ли осцилляции дипольными взаимодействиями внутри одной спиновой пары (одной молекулы воды) в гипсе. Поскольку дипольные расщепления различны для разных ориентаций, мы также эффективно видим зависимость с лучшим разрешением относительно  $t$ . На рис. 4 показана описанная выше “универсальная” кривая, где ось времени была построена при использовании расщеплений, приведенных в табл. 1, для когерентности нулевого порядка. Амплитуды были нормированы на максимальное значение для каждой кривой, и экспериментальные точки для удобства соединены линиями. Разные символы и цвета соответствуют разным углам межпротонных векторов. Положения указаны в легенде. Стрелки и цифры над кривыми указывают приближительные положения максимумов квадрата косинуса, ожидаемых согласно выражению (18).

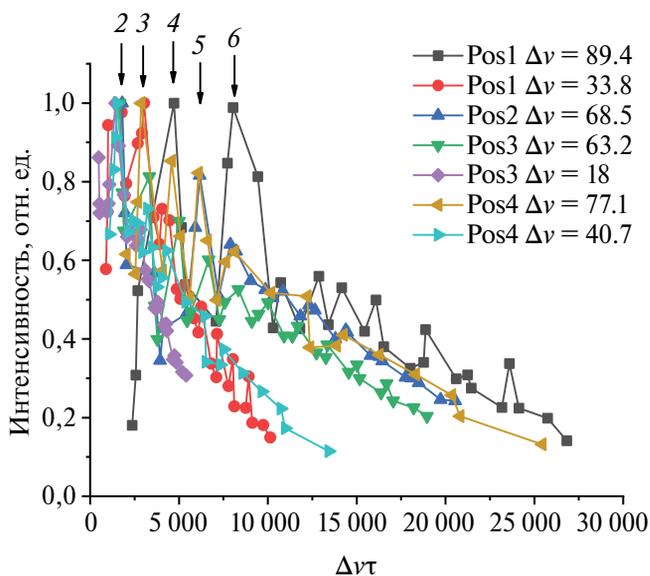
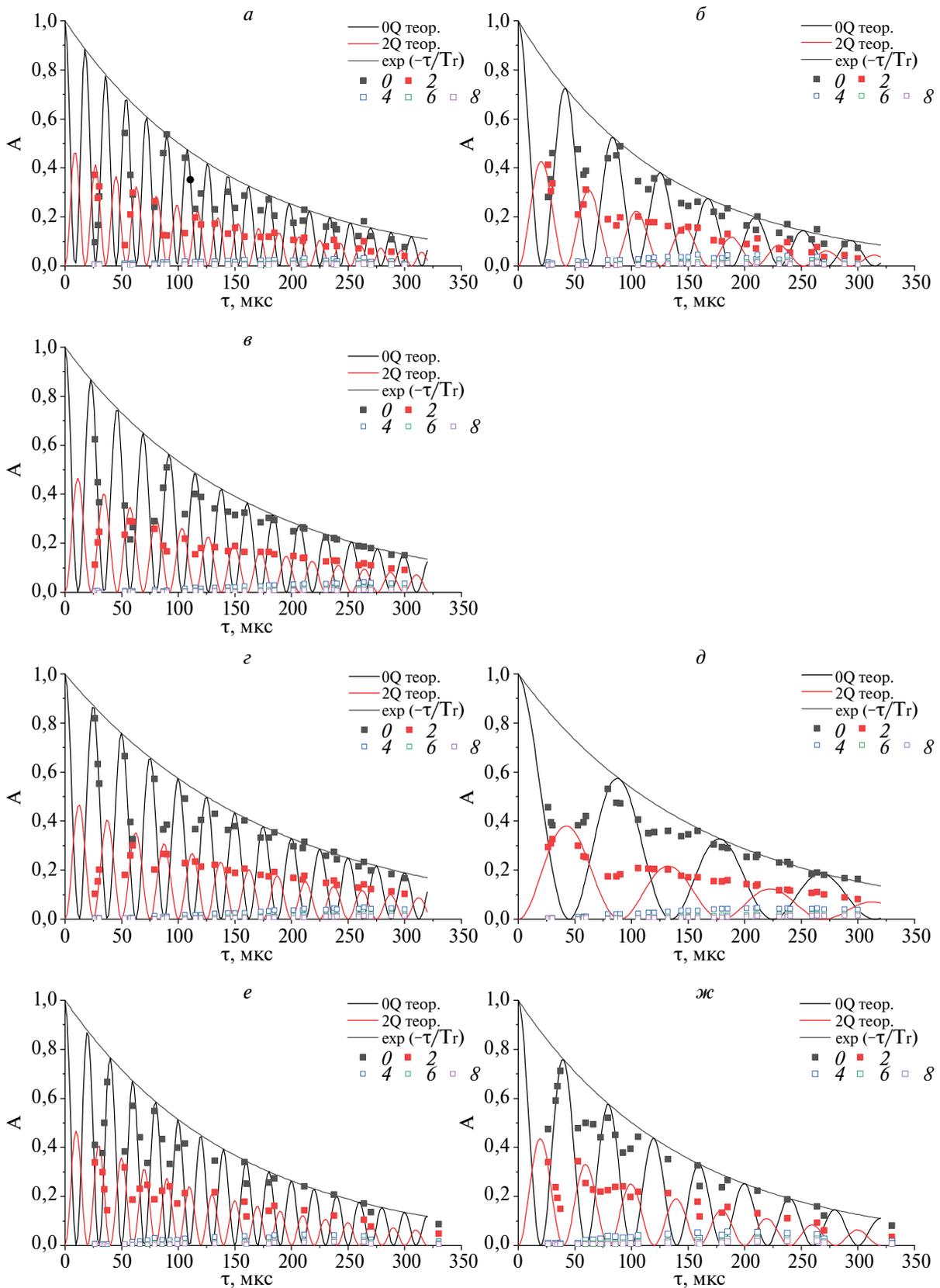


Рис. 4. Интенсивности МК-когерентностей нулевого порядка в зависимости от безразмерного параметра  $Dt$  объединенные на общей шкале для различных ориентаций кристалла.

Подробное рассмотрение данных, представленных на рис. 4, показывает, что частота колебаний для разных ориентаций, по-видимому, совпадает в выбранных координатах. Это наблюдение справедливо также для Pos4, для которой МК эксперименты проводились при существенно меньшей температуре. Амплитуды кривых затухают с разной скоростью при разной ориентации вектора, соединяющего протоны в молекулах воды, в указанных координатах. Тем не менее полученные данные позволяют предположить, что величины ДДВ, определенные из одноквантовых спектров, являются хорошим начальным приближением для сравнения экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями уравнений (18) и (19). Сравнение экспериментальных данных с теорией представлено на рис. 5 в исходных координатах (с неизменными

Таблица 2. Значения констант диполь-дипольного взаимодействия для различных ориентаций и расщеплений ( $\Delta\nu$ ), полученных из одноквантовых спектров ( $D_{SQ}$ ), многоквантовых спектров ( $D_{MQ}$ ) и времен релаксации МК когерентностей 0-го и 2-го порядков ( $T_2$ ).

Ориентация	$\Delta\nu$ , кГц	$D_{SQ}$ , кГц	$D_{MQ}$ , кГц	$T_2$ , мкс
Pos1	89.4	27.8	29.8	145
Pos1	33.8	11.9	11.3	130
Pos2	68.5	21.7	22.8	160
Pos3	63.2	20	21.1	180
Pos3	18	5.6	6	160
Pos4	77.1	25	25.7	150
Pos4	40.7	12.5	13.6	145



**Рис. 5.** Интенсивности МК когерентностей ЯМР  $^1\text{H}$  в кристалле гипса при различных ориентациях, соответствующих различным расщеплениям,  $\Delta\nu$ , в спектрах  $^1\text{H}$ : (а) 89.4 кГц (Pos1), (б) 33.8 кГц (Pos1), (в) 68.5 кГц (Pos2), (г) 63.2 кГц (Pos3), (д) 18 кГц (Pos3), (е) 77.1 кГц (Pos4), (ж) 40.7 кГц (Pos4). Теоретические кривые для 0-го и 2-го порядков показаны сплошными линиями. Экспоненциальная огибающая  $\exp(-\tau/T_g)$  показана черной сплошной линией для когерентности 0-го порядка.

осями  $\tau$ ) на отдельных графиках для различных величин расщепления дублетов. Значения констант ДДВ для теоретических кривых были скорректированы в каждом случае, чтобы наилучшим образом описывать экспериментальные данные. Времена затухания  $T_r = 1/4\gamma$ , определенные в уравнениях (18) и (19), были подобраны таким образом, чтобы лучше описывать экспериментальные данные в каждом случае независимо друг от друга.

Экспериментальные данные для когерентностей четного порядка представлены на рис. 5 полными символами для когерентностей 0-го и 2-го порядков и пустыми символами для когерентностей более высоких порядков. В экспериментальных данных можно пронаблюдать вплоть до 6 максимумов функции косинус-квадрат для нулевого порядка и соответствующие минимумы для когерентности второго порядка. С увеличением времени подготовки интенсивности когерентностей нулевого и второго порядков уменьшаются, в то время как интенсивности когерентностей более высокого порядка постепенно растут и достигают суммарного значения около 10% для наибольших исследованных времен от начальной интенсивности, наблюдаемой при  $\tau = 0$ . Появление когерентностей высоких порядков при больших  $\tau$  указывает на нарушение изолированности спиновых пар. Затухание колебаний интенсивностей когерентностей 0-го и 2-го порядков сопровождается появлением когерентностей более высокого порядка. Осцилляции исчезают примерно при достижении интенсивности когерентности 4-го порядка 5% от общей интенсивности при данном времени  $\tau$ . Затухание интенсивностей когерентностей 0-го и 2-го порядков происходит по экспоненциальному закону, предсказанному теорией. Это затухание продолжается с тем же характерным значением  $T_r$ , даже после затухания осцилляций. Теоретические кривые, построенные в соответствии с уравнениями (18) и (19), показаны сплошными линиями на рис. 5 черным и красным цветом соответственно. Также черной сплошной линией показана экспоненциальная огибающая для когерентности нулевого порядка. Теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные для различных ориентаций.

Значения констант ДДВ, использованных для построения теоретических кривых,  $D_{MQ}$ , времен релаксации  $T_r$  и констант ДДВ, определенных из одноквантовых спектров,  $D_{SQ}$ , для всех исследованных ориентаций, представлены в таблице 2. Константы ДДВ, определенные в одно- и многоквантовых экспериментах, хорошо согласуются. Определенные времена релаксации для разных ориентаций почти одинаковы. Принимая во внимание погрешность порядка 10%, значение времени релаксации составляет  $T_r = 150 \pm 15$  мкс. Можно отметить, что наблюдаемое число периодов осцилляций больше для дублетов с большим расщеплением. Таким образом, для кривых, показанных на рис. 5а, 5б, 5г и 5е, различимы 5–6 максимумов для 0-го порядка, в то время как для

остальных только 2–3. Это означает, что при больших константах ДДВ спиновая пара эволюционирует как изолированная пара в течение более длительного периода в безразмерном масштабе времени  $D\tau$ . Большие константы ДДВ получаются, когда направление протон-протонного вектора близко к направлению внешнего магнитного поля. Следовательно, величина ДДВ с ближайшими окружающими протонами уменьшается, поскольку они расположены в других направлениях. Однако среднее дипольное поле, обусловленное протонами, окружающими пару, мало изменяется при разных ориентациях, что проявляется в одинаковой ширине отдельных компонентов дублетов при разных ориентациях, приводя к одинаковым временам релаксации  $T_r$  при разных ориентациях. Это также справедливо для МК-экспериментов для Pos4, которые проводились при более низкой температуре. Полученные результаты позволяют предположить, что релаксация на подготовительном периоде вызвана диполь-дипольным взаимодействием с протонами, окружающими спиновую пару.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы исследовали динамику МК-когерентностей ЯМР в зависимости от длительности подготовительного периода в двухспиновой системе. В качестве модельной спиновой системы для экспериментов мы использовали протоны молекул воды в кристалле гипса. Были исследованы две различные относительно хорошо изолированные спиновые пары в структуре гипса, в которых величина диполь-дипольного взаимодействия зависит от ориентации кристалла. Была разработана теория релаксации МК-когерентностей ЯМР на подготовительном периоде на основе уравнения Линдблада, которое описывает динамику в открытых квантовых системах. Эта теория предсказывает появление МК-когерентностей только нулевого и второго порядков, осциллирующий обмен их интенсивностями и экспоненциальный спад с увеличением длительности подготовительного периода. Задача разработанной теории состоит в том, чтобы включить воздействие окружения на наблюдаемую систему без явного рассмотрения всей системы в целом. Теория хорошо описывает наблюдаемые экспериментальные данные при малых временах подготовительного периода. На практике взаимодействие исследуемой системы (изолированной спиновой пары) с окружающей средой неизбежно. С увеличением времени подготовительного периода МК эксперимента интенсивности перераспределяются за пределы взаимодействующей спиновой пары. Появляются когерентности более высоких порядков, и суммарная интенсивность МК когерентностей уменьшается. Даже в этом случае разработанная теория хорошо описывает экспериментальные данные для МК когерентностей нулевого и второго порядков.

Исследование выполнено в рамках темы государственного задания № 124013000760-0. Эксперименты выполнены с использованием оборудования Научного центра в Черноголовке (Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baum J., Munowitz M., Garroway A.N., Pines A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. No. 5. P. 2015.
2. Lovric M., Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. Art. No. 42305.
3. Fel'dman E.B., Pechen A.N., Zenchuk A.I. // Phys. Lett. A. 2007. V. 413. Art. No. 127605.
4. Doronin S.I., Fel'dman E.B., Lazarev I.D. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 022330.
5. Domínguez F.D., Álvarez G.A. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. Art. No. 062406.
6. Зобов В.Е., Лундин А.А. // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. № 5. С. 778; Zobov V.E., Lundin A.A. // JETP. 2022. V. 135. P. 752.
7. Gärttner M., Bohnet J., Safavi-Naini A. et al. // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 781.
8. Gleason K.K. // Concepts Magn. Reson. 1993. V. 5. P. 199.
9. Vasil'ev S.G., Volkov V.I., Tatarinova E.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 489. P. 6.
10. Krojanski H.G., Suter D. // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. Art. No. 062319.
11. Saalwächter K., Ziegler P., Spyckerelle O. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 346.
12. Preskill J. Lecture note for physics 229: Quantum information and computation. Pasadena: California Institute of Technology, 1998. 321 p.
13. Manzano D. // AIP Advances. 2020. V. 10. Art. No. 025106.
14. Bengs C., Levitt M.H. // J. Magn. Reson. 2020. V. 310. Art. No. 106645.
15. Bengs C. // J. Magn. Reson. 2021. V. 322. Art. No. 106868.
16. Rodin B.A., Abergel D. // Magn. Reson. 2022. V. 3. P. 27.
17. Низовцев А.П., Кулин С.Я. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 310; Nizovtsev A.P., Kilin S.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 235.
18. Леонтьев А.В., Жарков Д.К., Шмелев А.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1724; Leontyev A.V., Zharkov D.K., Shmelev A.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 1467.
19. Андрианов С.Н., Калачев А.А., Шиндяев О.П., Шкалик А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 392; Andrianov S.N., Kalachev A.A., Shindyaev O.P., Shkalikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 299.
20. Харламова Ю.А., Арсланов Н.М., Моисеев С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1770; Kharlamova Y.A., Arslanov N.M., Moiseev S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 1507.
21. Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 327.
22. McKnett C.L., Dybowski C.R., Vaughan R.W. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4578.
23. Doronin S.I., Maksimov I.I., Fel'dman E.B. // J. Exp. Theor. Phys. 2000. V. 91. P. 597.
24. Casagrande H.P. The density matrix renormalization group applied to open quantum systems. Dissertation for degree of Master of Science. São Paulo: The Physics Institute of the University São Paulo, 2019. 72 p.
25. Goldman M. Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids. Oxford: Clarendon Press, 1970. 258 p.
26. Fano U. // Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. P. 74.
27. Nielsen M., Chuang I. Quantum computation and quantum information. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 676 p.
28. Fel'dman E.B., Pyrkov A.N. // JETP Lett. 2008. V. 88. P. 398.
29. Bochkin G.A., Fel'dman E.B., Lazarev I.D. et al. // J. Magn. Reson. 2019. V. 301. P. 10.
30. Bochkin G.A., Fel'dman E.B., Kuznetsova E.I. et al. // J. Magn. Reson. 2020. V. 319. Art. No. 106816.
31. Bochkin G.A., Fel'dman E.B., Kiryukhin D.P. et al. // J. Magn. Reson. 2023. V. 350. P. 107415.

## Relaxation of multiple-quantum coherences in dipolar coupled $^1\text{H}$ spin pairs in gypsum

E. B. Fel'dman<sup>1</sup>, E. I. Kuznetsova<sup>1</sup>, A. V. Fedorova<sup>1</sup>, K. V. Panicheva<sup>1, 2</sup>, S. G. Vasil'ev<sup>1,\*</sup>,  
A. I. Zenchuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Russia*

<sup>2</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

\* *e-mail: svasilev@icp.ac.ru*

The evolution and relaxation of MQ NMR coherences on the preparation period were investigated experimentally on a single crystal of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The theory describing the dynamics of MQ coherences on the preparation period of MQ experiment for a pair of spins was developed based on the Lindblad master equation. This theory predicts the appearance of MQ coherences of only zeroth and second orders, oscillatory exchange of their intensities and exponential decay with increasing of the preparation time. The proposed theory describes the experimental data well. It is shown that the frequency of oscillations depends on the orientation of the crystal in the external magnetic field and determined by the dipolar coupling between protons of the water molecules contained in the gypsum crystal. The relaxation time of MQ coherences of zeroth and second orders,  $T_r = 150 \pm 15 \mu\text{s}$ , were independent of the crystal orientation, which suggest a common source of relaxation due to the dipole-dipole interactions with protons surrounding water molecule.

*Keywords:* Lindblad equation, multiple-quantum NMR, NMR relaxation, spin pair, single crystal, gypsum

УДК 535.211

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ МОЩНЫМИ СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. Б. Ф. Фаррахов<sup>1,\*</sup>, Я. В. Фаттахов<sup>1</sup>, А. Л. Степанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\* E-mail: bulat\_f@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Изучена возможность модификации приповерхностного слоя кремния до и после ионной имплантации с последующим импульсным световым отжигом для возможности структурирования поверхности подложек с целью повышения эффективности их применения в солнечной энергетике. Проведено сравнение результатов с данными, полученными на монокристаллическом и имплантированном германии.

*Ключевые слова:* кремний, ионная имплантация, импульсный световой отжиг, солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0367676524070158, EDN: PATNEQ

### ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика в последние десятилетия занимает все большее место в нише возобновляемых альтернативных источников энергии [1]. Исходя из различных данных доля мощностей солнечных электростанций к 2023 году составляет порядка 200 ГВт и продолжает стремительно расти. В процессе развития отрасли приходится искать разные подходы по удешевлению и упрощению материалов фотоэлементов, увеличению их прочности и эффективности преобразования падающего света в электрический сигнал [2–4]. Одним из перспективных методов увеличения эффективности является уменьшение коэффициента отражения поверхности, создание направленного в глубь образца рассеяния и повышение поглощательной способности солнечных элементов, за счет формирования на поверхности фотоэлементов специфических рельефных структур различной формы, размеров и плотности [5], т. е. за счет проведения текстурирования поверхности [6, 7].

На сегодняшний день известны разнообразные способы текстурирования поверхности полупроводниковых слоев для применения в солнечных элементах. Одним из распространенных методов является травление полупроводниковых пластин в реакционных растворах низкой концентрации, в котором создаются бугорки над поверхностью, возникающие из-за прилипания к ней пузырьков молекул водорода и осадков [8]. В других методах, например, при лазерных обработках образцов на их поверхности

создаются конусообразные столбы или пирамиды [9]. Также в последнее время широкое развитие получают способы создания таких наноструктур, как нанонити или нанопровода, формирующихся на поверхности кремния при химическом осаждении вещества из газовой фазы [10] и металл-стимулированного химического травления [11].

Общая эффективность солнечных элементов также зависит от ряда дополнительных факторов, к которым относятся: химический состав полупроводника, температура его поверхности, особенности организации контактов, тип просветляющих или структурированных покрытий, концентрация легирующего вещества, топология слоев элемента и др. Для производства фотоэлектрических элементов преимущественно используется кремний вследствие его широкого распространения в природе и относительно низкой стоимости производства. Для кремниевых элементов разработано множество технологий обработок поверхностей. При этом энергетическая ширина запрещенной зоны кремния позволяет ему аккумулировать большую часть солнечного спектра. В настоящее время мировое производство солнечных элементов в основном сосредоточено на мульти/микро/поликристаллическом и монокристаллическом кремнии, причем последний отличается наибольшей эффективностью.

В представляемой работе предлагается подход текстурирования поверхностных слоев имплантированного и неимплантированного монокристаллического кремния в сравнении с германием под воздействием

мощного светового импульса [12]. Показано, как, используя различные режимы и условия светового импульсного облучения, удается структурировать и получать различные морфологические формы на изначально гладких поверхностях полупроводниковых подложек.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования были выбраны образцы монокристаллического кремния марки КДБ-1 с ориентацией поверхности (111) и (100). Имплантация проводилась ионами  $P^+$  с энергией 50 кэВ и дозой  $3.12 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Импульсная световая обработка неимплантированных и имплантированных образцов была выполнена двумя способами. В первом случае, поверхность кремния модифицировалась под воздействием мощных световых импульсов миллисекундных и секундных длительностей, на установке УОЛ.П.-1, подробно описанной в работе [13]. Для этого использовалось спектральное излучение ксеноновых ламп-вспышек. Во втором случае импульсная световая обработка проводилась импульсами секундных длительностей излучением галогенных ламп накаливания на установке «Импульс-6» [14–15].

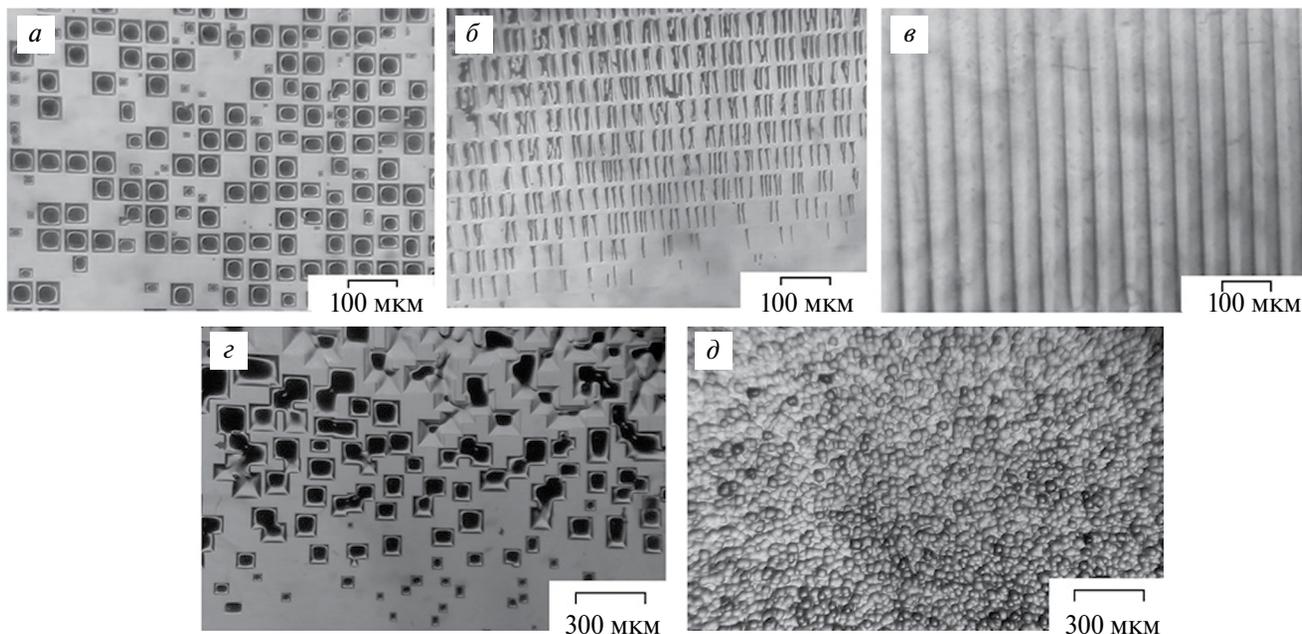
Визуальный анализ модифицированных поверхностей образцов кремния проводился на оптическом микроскопе МБС-9 со 100-кратным увеличением с фоторегистрацией сформированных структур

на цифровую камеру. Анализ образцов германия проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin Carl Zeiss. С целью характеристики отражательной способности модифицированных образцов кремния проводилось их зондирование излучениями непрерывных полупроводниковых лазеров мощностью 5 мВт, с диаметром луча 1.1 мм, под углом  $45^\circ$  к нормали образца на длинах волн  $\lambda_c = 405 \text{ нм}$ ,  $\lambda_z = 532 \text{ нм}$  и  $\lambda_k = 650 \text{ нм}$ . Плоскость поляризации была выставлена параллельно поверхности. Регистрация интенсивности отраженных лучей измерялась фотодиодом ФД-24К и цифровым мультиметром.

Для сравнения морфологий структурированных поверхностей были также проведены эксперименты по световому воздействию на неимплантированные образцы, на образцы со шлифованной поверхностью, а также на образцы пластин германия, имплантированных ионами  $Ag^+$  с энергией 40 кэВ и дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии структур на поверхности образцов кремния, полученных по первому способу. Как видно из микрофотографий, воздействие мощных световых импульсов ксеноновых ламп в диапазоне длительностей от 70 мс до 3.5 с позволяет получать рельефные поверхностные структуры различных форм и плотностей. Если на рис. 1а, 1б и 1г можно наблюдать двумерные периодические



**Рис. 1.** Фотографии поверхности кремния КДБ-1 (111), имплантированного ионами фосфора  $P^+$  с энергией 50 кэВ и дозой  $3.12 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  через металлическую сетку периодом 40 мкм, после импульсного светового отжига на УОЛ.П.-1 с плотностями мощности 60 (а), 240 (б), 900  $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  (в) и длительностями 3.5 (а), 750 (б) и 120 мс (в) соответственно. Фотографии неимплантированного кремния КДБ-1 (100) после импульсного светового отжига на УОЛ.П.-1 с плотностью мощности 1200  $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и длительностями 70 (г) и 90 мс (д) (поверхность до отжига шлифовалась).

структуры, то на рис. 1в отчетливо видны одномерные образования, а на рис. 1д — хаотически расположенные микроскопические сферы.

Локальные области плавления на монокристаллическом кремнии образуются при мощном импульсном световом облучении преимущественно на ростовых дефектах или дефектах обработки поверхности. Плотность их (количество на единицу площади) относительно невелико: для длительности импульсного облучения 70 мс составляет около  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , рис. 1г. Их правильная геометрическая форма обусловлена кристаллографической ориентацией поверхности монокристаллического кремния.

Локальные области плавления на поверхности образцов, имплантированных через периодическую маску с шагом 40 мкм, образуются в пределах аморфизованных ячеек и увеличиваются в размерах в течение светового импульса до 40 мкм. Сетка монокристаллического кремния, оставшаяся под маской, не плавится (рис. 1а).

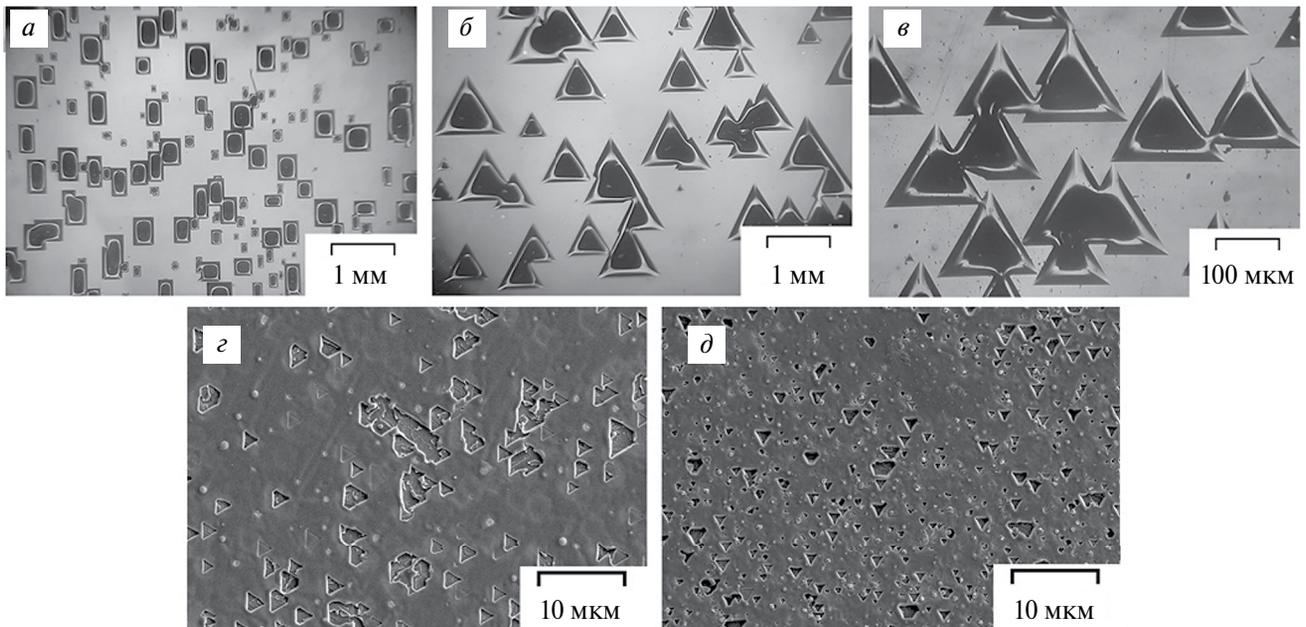
Как видно на изображениях рис. 2, при секундных обработках пластин монокристаллического кремния импульсами галогенных ламп по второму способу на поверхности неимплантированных образцов формировались рельефные структуры рекристаллизованных локальных областей плавления миллиметровых размеров. Форма полученных образований в данном случае также зависит от кристаллографической ориентации поверхности полупроводниковой подложки: (100) и (111) [6]. В германии при секундных обработках пластин спектром галогенных ламп

образовались рельефные структуры микронных размеров, о чем свидетельствуют СЭМ-изображения на рис. 2г и 2д.

Для модифицированных образцов кремния были измерены коэффициенты отражения  $R_p$  под углом к поверхностям соответствующих структур и проведены сопоставления со значениями для исходных поверхностей  $R_{исх}$  (поверхность до структурирования).

Результаты измерений представлены в таблице 1. Как видно из полученных данных уменьшение  $R_p$  в большей степени происходила от рельефных структур, показанных на рис. 1г и 1д. Из сравнения микрофотографий на рис. 1а, 1г и 1д можно предположить, что если в первом случае на изменение  $R_p$  повлияли размеры рельефных структур, то во втором случае эффект обусловлен формами образования. Более того, сферические образования могут служить как линзы с высоким показателем преломления для усиления поглощения длинноволнового излучения, так как эффект сильно проявляется в диапазоне красных длин волн (табл. 1). Такая текстурированная поверхность может быть хорошей формой для солнечных концентраторов с микролинзами. На ряде структур наблюдается снижение коэффициента отражения до 7%.

СЭМ-изображения поверхностей на германиевых подложках, сформированных при импульсном световом облучении по второму способу приведены на рис. 2г, 2д. Как и в случае подложек кремния, на поверхности германия образуются достаточно равномерно распределенные треугольные ямки



**Рис. 2.** Фотографии поверхности неимплантированного кремния КДБ-1 (100) (а), (111) (б, в) после импульсного светового отжига на установке «Импульс-6» с плотностью мощности  $20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и длительностями 5 (а), 10 (б) и 15 с (в) соответственно. Фотографии имплантированного ионами  $\text{Ag}^+$  германия с энергией 30 кэВ и дозой  $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , отожженного световыми импульсами с плотностью мощности  $10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и длительностями 6 (г) и 4.5 с (д).

**Таблица 1.** Коэффициент отражения поверхности кремния до и после формирования рельефных структур

Образец соответ- ствует фотографии	Длина волны зондирования $\lambda$ , нм	Коэффициент отражения исходной поверхности $R_{исх}$	Коэффициент отражения рельефной поверхности $R_p$	$(R_{исх}-R_p)/$ $R_{исх} \times 100, \%$
1а	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.35	1
	630	0.34	0.31	3
1б	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.34	2
	630	0.34	0.33	1
1в	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.34	2
	630	0.34	0.30	4
1г	405	0.46	0.43	3
	532	0.36	0.32	4
	630	0.34	0.27	7
1д	405	0.46	0.45	1
	532	0.36	0.33	3
	630	0.34	0.28	6
2в	405	0.45	0.44	1
	532	0.33	0.31	2
	630	0.31	0.30	1

«травления» или вспученностей. Однако поперечный размер этих образований в случае германия не превышает примерно 1 мкм для длительности импульса 6 с (рис. 2д), что оказывается, как минимум, на порядок меньше размера структур на пластинах кремния. Если исходить из результатов современных экспериментальных работ, данные структурные образования определяются механизмами образования локальных областей плавления [12]. Тогда наблюдаемые отличия в формировании микронных и миллиметровых структур в германии и кремнии можно связывать с различной температурой плавления данных полупроводников и с различной кинетикой образования и отжига дефектов при имплантации и импульсных световых обработках.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты по модификации поверхности монокристаллического и имплантированного кремния импульсным световым отжигом. Показана возможность получения как одномерных, так и двумерных ступенчатых микроструктур на поверхности с различной высотой, формой и размерами. Ряд формируемых микроструктур являются перспективными для создания элементов солнечной энергетики.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания: «Фундаментальные основы молекулярно-конструирования, физико-химического анализа строения и функциональных свойств новых интеллектуальных систем и материалов для современных наукоемких технологий в области биомедицины,

катализа, энергетики, нано- и оптоэлектроники»; руководители: А. А. Карасик, С. М. Хантимеров; номер регистрации в ЕГИСУ 122011800132-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева Д.А., Целищев В.А., Шайдаков В.В. Солнечная энергетика. М.: Инфа-Инженерия, 2023. 140 с.
2. Смердов Р.С. // Физ. образ. в вузах. 2019. Т. 25. № 2. С. 276.
3. Codrin A., Elena L., Stephen C. // PLoS ONE. 2014. V. 9. No. 10. Art. No. e109836.
4. Аржанов А.И., Савостьянов А.О., Магарян К.А. и др. // Фотоника. 2022. Т. 16. № 2. С. 96; Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A. et al. // Photonics Russ. 2022. V. 16. No. 2. P. 96.
5. Lima Monteiro D., Honorato F., Oliveira Costa R., Salles L. // Int. J. Photoener. 2012. V. 2012. Art. No. ID743608.
6. Macdonald D., Cuevas A., Kerr M. et al. // Proc. Solar World Congress (Adelaide, 2001). P. 1.
7. Томаев В.В., Полищук В.А., Леонов Н.Б., Вартанян Т.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1446; Tomaev V.V., Polishchuk V.A., Leonov N.B., Vartanyan T.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1478.
8. Lima Monteiro D.W., Akhzar-Mehr O., Sarro P.M., Vdovin G. // Opt. Express. 2003. V. 11. No. 18. P. 2244.
9. Rebecca S. // Progr. Photovolt. Res. Appl. 2021. V. 29. P. 1125.

10. *Hyeon-Seung L., Jaekwon S., Hyeuyeon K. et al.* // Sci. Reports. 2018. V. 8. Art. No. 3504.
11. *Гончар К.А., Божьев И.В., Шалыгина О.А., Осминкина Л.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 2. С. 115; *Gonchar K.A., Bozh'ev I.V., Shalygina O.A., Osminkina L.A.* // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 2. P. 111.
12. *Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.В., Львова Т.Н., Хайбуллин И.Б.* // Опт. и спектроск. 2000. Т. 89. № 1. С. 182; *Galyautdinov M.F., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Zakharov M.V.* // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. No. 1. P. 640.
13. *Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.Ф.* // ПТЭ. 2019. № 2. С. 93; *Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Galyautdinov M.F.* // Instrum. Exp. Tech. 2019. V. 62. P. 226.
14. *Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V. et al.* // Vacuum. 2021. V. 186. Art. No. 110060.
15. *Гаврилова Т.П., Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В. и др.* // ЖТФ. 2022. Т. 96. № 12. С. 1827; *Gavrilova T.P., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V. et al.* // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 12. P. 1586.

## Modification of the implanted silicon surface by a powerful light pulse

**B. F. Farrakhov<sup>1</sup>, \*, Ya. V. Fattakhov<sup>1</sup>, A. L. Stepanov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

*\* e-mail: bulat\_f@mail.ru*

We studied the possibility of modifying the near-surface silicon layer before and after ion implantation, followed by pulsed light annealing, in order to structure the surface of the substrates in order to increase the efficiency of their use in solar energy. The results were compared with the data obtained on monocrystalline and implanted germanium.

*Keywords:* silicon, ion implantation, pulsed light annealing, solar cells

УДК 538.9

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ЭПР $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$

© 2024 г. Р. М. Еремина<sup>1,\*</sup>, Е. М. Мошкина<sup>2</sup>, И. В. Яцык<sup>1</sup>, В. А. Шустов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

\*E-mail: R.Eremina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Представлены результаты исследований структуры  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$  методом порошковой нейтронной дифракции. Для выполнения данных исследований кристаллы людовгита  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$  были выращены раствор-расплавным методом с использованием растворителя на основе  $Vi_2Mo_3O_{12}$  с разбавлением карбонатом  $Na_2CO_3$ . В качестве бор-содержащего компонента была использована борная кислота  $H_3^{11}BO_3$ . Измерения порошковой нейтронной дифракции проводились при температуре 100 К на порошке, приготовленном перетиранием выращенных монокристаллов. Методом Ритвельда показано, что выращенные кристаллы  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$  имеют пространственную группу  $Pbam$ . Из анализа порошковой нейтронной дифрактограммы определены кристаллографические позиции, которые занимают ионы кобальта и марганца. Режим узкого горла наблюдался в температурной зависимости спектров ЭПР.

DOI: 10.31857/S0367676524070162, EDN: PASIUC

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается направление спинтроники — область науки и техники, изучающая магнитные явления в твердых телах, обусловленные наличием собственного и орбитального магнитных моментов ионов, и создание устройств обработки информации на их основе. Научное сообщество активно занимается поиском новых экзотических спиновых состояний в ранее неизвестных только что выращенных низкоразмерных магнетиках.

Оксибораты с общей химической формулой  $(MeMe')_3VO_5$  в большинстве имеют кристаллическую структуру людовгита и относятся к пространственной группе  $Pbam$  (55) [1, 2]. Оксибораты со структурами типа людовгита (структурная формула  $M'_2M''VO_5$ , где  $M'$  и  $M''$  — ионы металлов с валентностью 2+ и 3+ соответственно) обладают чрезвычайно необычными магнитными свойствами, обусловленными случайным распределением магнитных ионов, смешанной валентностью и сильными электронными корреляциями. Эти свойства обусловлены зигзагообразными стенками в их кристаллической структуре, образованными ионами металлов различной валентности. Другой причиной является наличие

четырёх неэквивалентных структурных положений, которые могут быть заняты до двенадцати магнитными ионами на элементарную ячейку. Химическая формула и условие электронейтральности людовгита предполагают соотношение между двух- и трёхвалентными элементами как 2 к 1, которые могут занимать четыре возможных положения в центре искаженного октаэдра.

По условию электронейтральности металлические ионы  $Me$  и  $Me'$  имеют различную валентность. Металлические ионы могут быть представлены как одним ионом с разной валентностью (гомометаллические) [1–6], так и разными ионами (гетерометаллические) [2, 5, 7–19]. Металлические двухвалентные, трёхвалентные, четырёхвалентные и даже пятивалентные ионы расположены в центрах координационных октаэдров из кислорода с общими краями. Ионы бора находятся в центрах координационных треугольников, каждый из углов которого является углом разных октаэдров. В структуре людовгита выделяют отдельные структурные элементы — триады: первая — металлические ионы в позициях 4-2-4, их октаэдры соединяются рёбрами основания, ионы в позициях 1 и 3 в октаэдрическом окружении

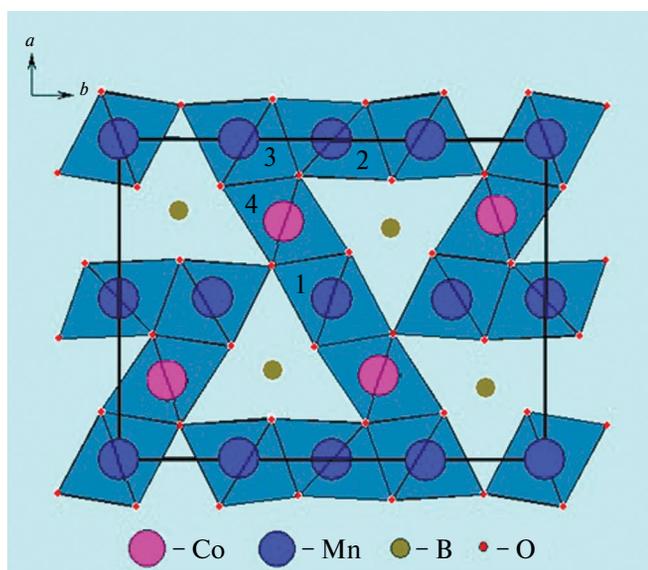


Рис. 1. Структура людвигита.

соединены вершинами и образуют триады второго типа. Структура людвигита представлена на рисунке 1.

В результате такого разнообразия возможных ионов в позициях, которые получили названия 1, 2, 3, 4, в людвигитах могут формироваться разные спиновые состояния одних и тех же ионов. Так магнитная структура  $Co_3VO_5$  решалась в [20] методом дифракции нейтронов. Было установлено, что магнитные моменты ионов  $Co^{2+}$  в позициях 1—3 составляют 3.1—3.8  $\mu_B$ , что соответствует высокоспиновому состоянию ионов  $Co^{2+}$ , тогда как магнитный момент ионов  $Co^{3+}$  в позиции 4 всего 0.5  $\mu_B$ , из чего авторы [20] делают вывод, что ионы  $Co^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии. Магнитный переход происходит вблизи 42 К с ферромагнитными связями между плоскостями ( $ab$ ) и в плоскости между ионами кобальта. Магнитные моменты ионов ориентированы практически параллельно оси  $b$  и немного скошены в направлении оси  $a$ .

Исследования магнитной структуры  $Fe_3VO_5$  методом дифракции нейтронов проводились двумя разными группами [1, 6]. Упорядочение магнитных моментов подсистемы 1 и подсистемы 2 происходит в направлениях кристаллографической оси  $b$  и оси  $a$  соответственно.

В последнее время теоретические и экспериментальные исследования в области низкоразмерного магнетизма связаны с новыми идеями, такими как спиновая жидкость в модели Китаева — квантовый спиновый лед [21] для соединения  $Na_3Co_2SbO_6$ , в состав которого входят ионы кобальта.

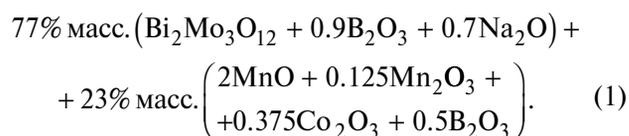
Таким образом, низкоразмерные магнетики являются активно изучаемыми системами, в которых исследователи продолжают находить новые явления. Из-за наличия в людвигитах сложной структуры

магнитных взаимодействий дифракция нейтронов является мощным инструментом установления структуры в гетерометаллических и гомометаллических людвигитах.

Целью данного исследования является синтез новых еще не известных в мире монокристаллов оксиборатов с общей химической формулой  $Mn_{3-x}Co_xVO_5$  и изучение их свойств, основываясь на исследовании методами дифракции нейтронов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$  были выращены раствор-расплавным методом. Раствор-расплавная система имела вид:



Предполагается, что двухвалентная подсистема включает в себя только катионы марганца, а добавки оксида кобальта приводят к появлению в кристалле катионов  $Co^{3+}$ .

Раствор-расплав, массой  $m = 81$  г, готовился последовательным сплавлением в платиновом тигле ( $V = 100$  см<sup>3</sup>), при  $T = 1100$  °С, смесей порошков  $Bi_2O_3$ - $MoO_3$ - $B_2O_3$ , затем  $Mn_2O_3$  и  $Co_2O_3$ , последним порциями добавлялся порошок  $Na_2CO_3$  (при нагревании происходит реакция термического разложения карбоната, сопровождаемая выделением углекислого газа:  $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$ ). Для приготовления системы (1) был использован химический реактив  $H_3^{11}BO_3$ , содержащий изотоп бора  $^{11}B$ . При нагревании происходит реакция термического разложения борной кислоты  $H_3^{11}BO_3$  на оксид бора  $B_2O_3$  и воду  $H_2O$ , с дальнейшим испарением воды. Поэтому при использовании борной кислоты в качестве исходного компонента для приготовления раствора-расплава выражение (1) справедливо. После гомогенизации при  $T = 1100$  °С в течение 3 часов проводилось фазовое зондирование и определение параметров раствора-расплава. Более подробно синтез описан в статье [22].

На стадии роста, после проведения поисковых исследований, раствор-расплав был вновь гомогенизирован при  $T = 1100$  °С в течение 3 часов. Затем температура в печи сначала понижалась быстро, со скоростью  $dT/dt = 200$  °С/ч до температуры  $T_{\text{start}} = (T_{\text{sat}} - 5)$  ( $T_{\text{sat}} = 965$  °С), затем медленно, со скоростью  $dT/dt = 4$  °С/сут. Через трое суток тигель извлекался из печи, раствор-расплав сливался. Выросшие кристаллы отделялись от остатков раствора-расплава травлением в 20 % водном растворе азотной кислоты. Полученные кристаллы имели вид вытянутых призм, вид монокристаллов представлен на рисунке 2.

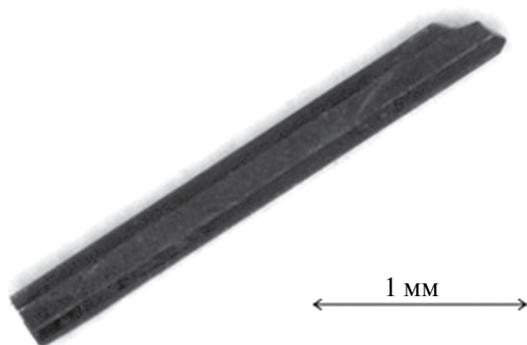


Рис. 2. Полученный монокристалл людвигита  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{VO}_5$

Структура выращенных кристаллов определялась методом дифракции нейтронов, в которых использовался поликристаллический многодетекторный кольцевой нейтронный дифрактометр ДИСК с постоянной длиной волны на нейтронном пучке исследовательского реактора ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт»,  $\lambda = 2.438 \text{ \AA}$ . Низкотемпературные измерения (при температурах 100 К) проводились с использованием криостата замкнутого цикла. Дополнительно

проведены измерения температурной зависимости спектров ЭПР порошка  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{VO}_5$  на спектрометре Bruker ER200 SRC (EMX/plus), оснащённом проточными криостатами He и  $\text{N}_2$ , на частоте 9.4 ГГц в температурном диапазоне от 100 до 260 К. Линии ЭПР показаны на рис. 3

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены измерения нейтронных дифракционных спектров порошка  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{VO}_5$  при температуре 100 К. Полученная нейтронограмма представлена на рисунке 4.

Для анализа дифрактограммы использовалась программа MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) v.2.992 [23]. Для подгонки кристаллографических параметров использовали структуру людвигита, определенную в 2019 году, которая была опубликована в статье [24]. Были определены параметры элементарной ячейки, позиции атомов и подтверждена пространственная группа  $P6am$ . При аппроксимации нейтронограмм заселенности позиций ионов кислорода и бора не менялись. На дифрактограмме

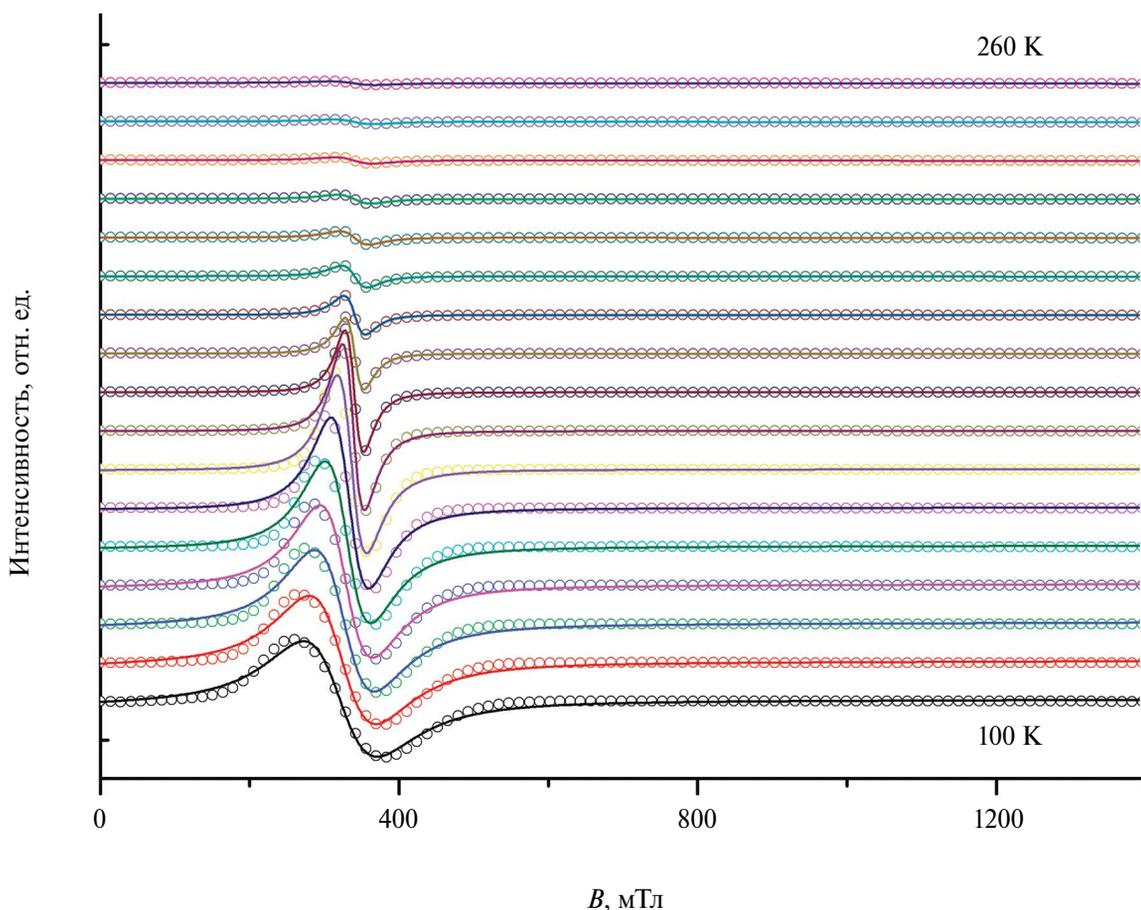


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЭПР-порошка  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{VO}_5$  в X-диапазоне (9.4 ГГц), спектры представлены между 100 и 260 К с шагом 10 К. Экспериментальные спектры показаны открытыми символами, сплошные линии — аппроксимация по формуле (1).

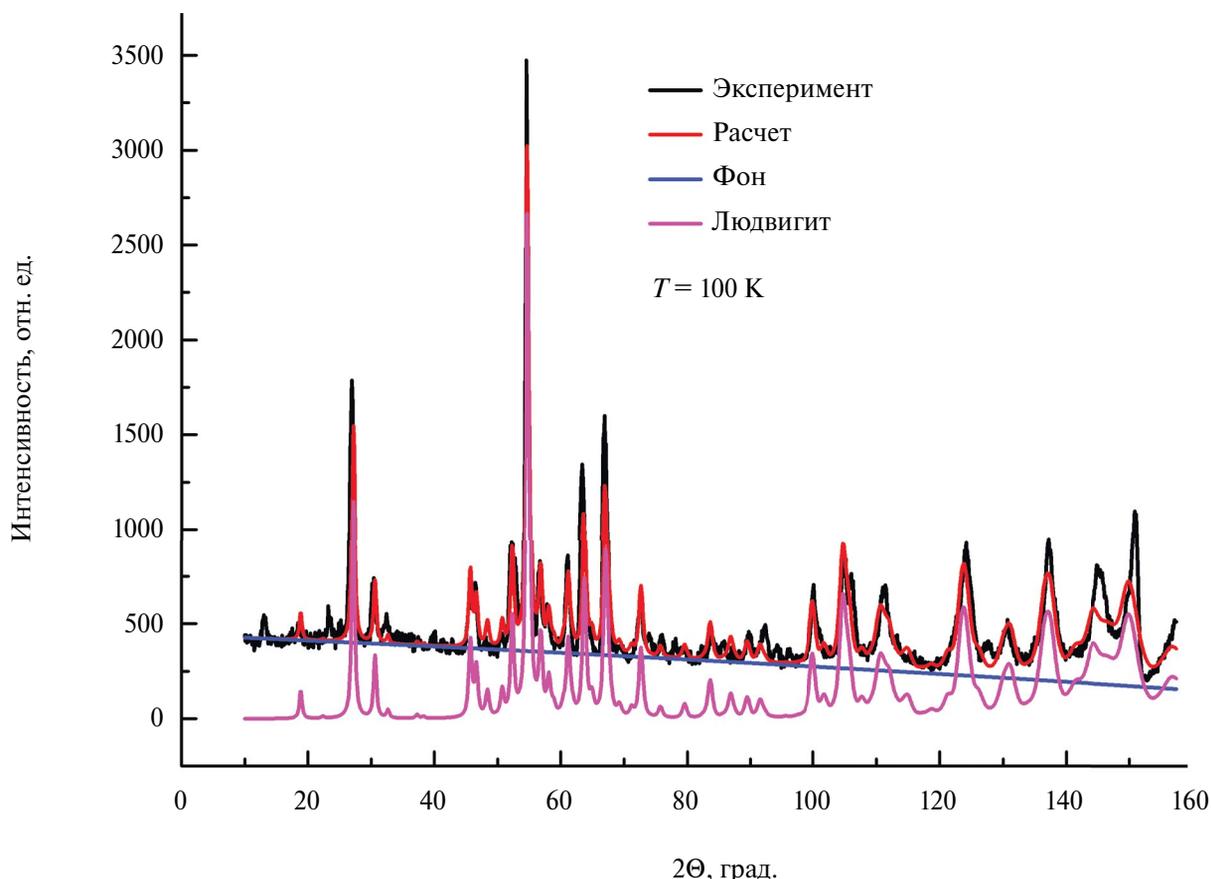


Рис. 4. Нейтронограммы  $Mn_{2.25}Co_{0.75}^{11}VO_5$  при температуре 100 К.

имеется несколько нераспознанных пиков при углах  $2\theta = 12.7, 23.06, 32.4, 39.7$  градусов, которые, как мы предполагаем, связаны с магнитным упорядочением. Интенсивность этих пиков более чем на порядок меньше интенсивности основных пиков людовигита, и все же они вносят свой вклад в ошибки измерения. Кроме того, при фитировании не учитывалась аппаратная ошибка, поэтому некоторые параметры тепловых колебаний имеют отрицательные значения, что влияет также на величины ошибок. Тем не менее параметр качества подгонки имеет вполне приемлемую величину:  $R_{wp}(\%) = 17.43$ , где

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [w_i (y_i(ex) - y_i(calc))]^2}{\sum_{i=1}^N [w_i y_i(ex)]^2}}, \quad (1)$$

а  $w_i = 1 / \sqrt{y_i(ex)}$ ,  $y_i(ex)$  — экспериментальное значение интенсивности нейтронограммы в точке  $i$ ,  $y_i(calc)$  — расчетное значение интенсивности нейтронограммы в точке  $i$ .

Полученные параметры решетки  $Mn_{2.25}Co_{0.75}^{11}VO_5$  приведены в таблице 1.

Было установлено, что ионы марганца по большей части занимают позиции валентности 2+ в позициях Me1, Me2 и Me3, в то время как ионы кобальта — позиции с валентностью 3+ в позициях Me4. С понижением температуры размер ячейки уменьшается, сдвигаются координаты  $x$  и  $y$  для позиций Mn3 и Co1. Как видно из таблицы 2, самые большие тепловые колебания наблюдаются у ионов, занимающих позицию под номером 3, вероятно именно эту позицию занимают ян-теллеровские ионы марганца и кобальта.

В спектре ЭПР порошка наблюдалась одна обменно суженная линия, форма которой аппроксимировалась выражением:

$$\frac{\partial P}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B} \left[ \frac{\Delta B + \alpha (B - B_{res})}{4(B - B_{res})^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B - \alpha (B + B_{res})}{4(B + B_{res})^2 + \Delta B^2} \right], \quad (2)$$

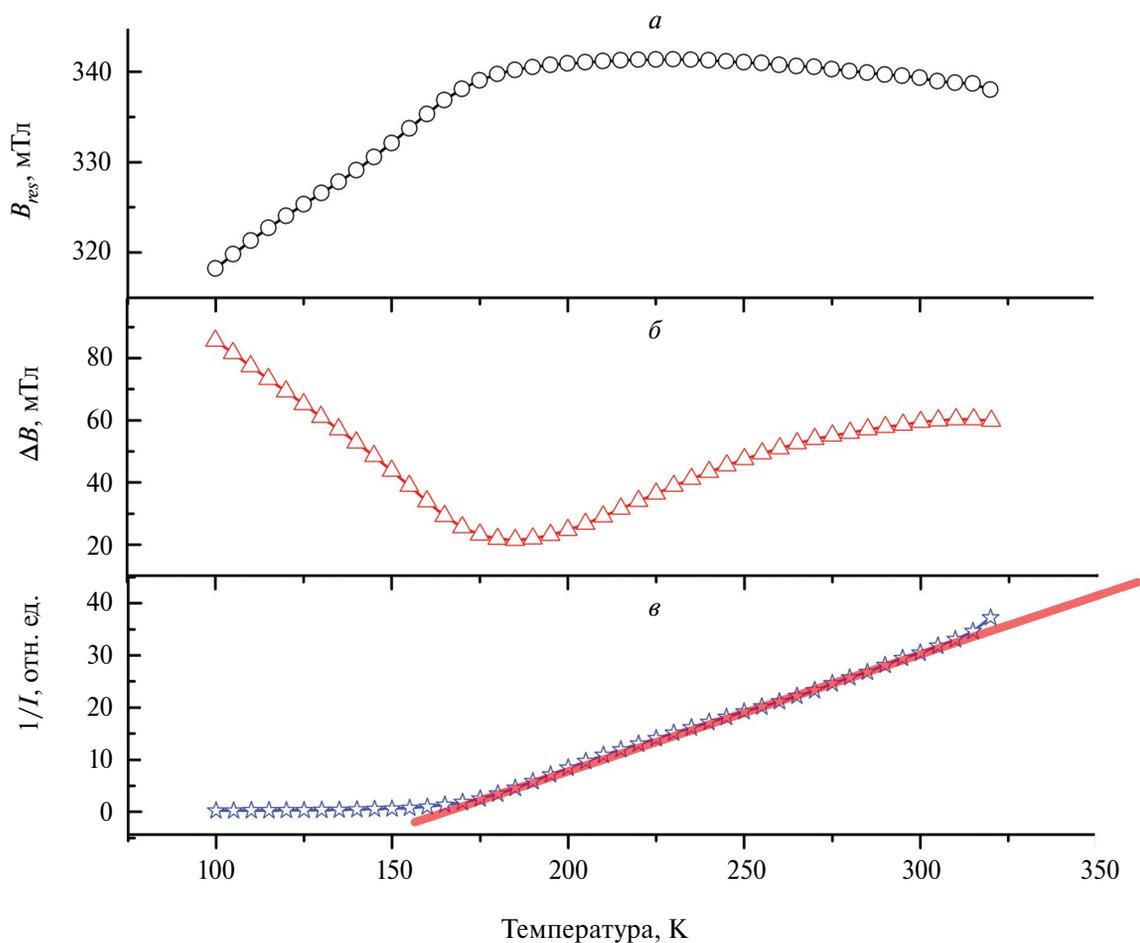
где  $B_{res}$  — положение резонансной линии,  $\Delta B$  — ширина линии, а  $\alpha$  — параметр асимметрии линии. Из аппроксимации формы линии ЭПР по формуле (2) были получены значения эффективного  $g$ -фактора, ширины линии и интегральной интенсивности, полученные температурные зависимости которых приведены на рисунке 5.

**Таблица 1.** Параметры кристаллической ячейки  $Mn_{2.25}Co_{0.75}^{11}VO_5$  при температуре 100 К

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$9.2378 \pm 0.0023$	$12.5603 \pm 0.0031$	$3.0793 \pm 0.0005$	357.24

**Таблица 2.** Кристаллографические позиции, координаты атомов в  $Mn_{2.25}Co_{0.75}^{11}VO_5$  при температуре 100 К

	$X$	$Y$	$Z$	Заполнение	$B_{iso}$
Me1 Mn (2+)	0	0	0.5	$0.10 \pm 0.1$	$24 \pm 20$
Me1 Co (2+)	0	0	0.5	$0.90 \pm 0.1$	$24 \pm 20$
Me2 Mn (2+)	0.5000	0	0	$0.95 \pm 0.05$	$-1.86 \pm 1.31$
Me2 Co (2+)	0.5000	0	0	$0.05 \pm 0.05$	$-1.86 \pm 1.31$
Me3 Mn(2+)	$0 \pm 0.09$	$0.02 \pm 0.18$	0.5	$0.98 - 0.53$	$94.34 \pm 44.38$
Me3 Co(2+)	$0 \pm 0.09$	$0.02 \pm 0.18$	0.5	$0.02 + 0.53$	$94.34 \pm 44.38$
Me4 Mn(3+)	$0.589 \pm 0.008$	$0.167 \pm 0.006$	0	$0.02 + 0.24$	$-3.61 \pm 1.23$
Me4 Co(3+)	$0.589 \pm 0.008$	$0.167 \pm 0.006$	0	$0.98 - 0.24$	$-3.61 \pm 1.23$
O1	$0.1102 \pm 0.0027$	$0.1233 \pm 0.0024$	0.5	1.0000	$-2.17 \pm 0.58$
O2	$0.3916 \pm 0.0024$	$0.0671 \pm 0.0018$	0.5	1.0000	$-3.16 \pm 0.59$
O3	$0.3617 \pm 0.0024$	$0.2763 \pm 0.0015$	0	1.0000	$-4.61 \pm 0.52$
O4	$0.1374 \pm 0.0066$	$0.9627 \pm 0.0052$	0	1.0000	$6.75 \pm 1.81$
O5	$0.1498 \pm 0.0036$	$0.3692 \pm 0.0042$	0	1.0000	$1.98 \pm 1.29$
B	$0.2990 \pm 0.0018$	$0.3777 \pm 0.0019$	0	1.0000	$-6.40 \pm 0.43$

**Рис. 5.** Температурные зависимости значения резонансного магнитного поля (а); ширины (б) и обратной интегральной интенсивности (в) линии ЭПР в  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$ .

Как видно из рисунка 5, ширина линии ЭПР и эффективный g-фактор при понижении температуры сначала уменьшаются, проходят через минимум при температуре примерно 175 К, а потом начинают возрастать. Подобное поведение мы связываем с обменно-связанной системой из спинов ионов марганца и кобальта  $Co^{3+}$  ( $S = 2$ ),  $Co^{2+}$  ( $S = 3/2$ ),  $Mn^{3+}$  ( $S = 2$ ),  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ). Температурная зависимость обратной интегральной интенсивности пересекает ось абсцисс (рис. 5в) при температуре 160 К, положительное значение данной температуры говорит о ферромагнитном или ферримагнитном характере обменных взаимодействий в спиновой системе. Однако спины ионов марганца и кобальта разные, следовательно, в системе реализуются ферримагнитные обменные взаимодействия.

Ширина линии магнитного резонанса при повышении температуры сначала уменьшается, проходит через минимум, а потом начинает повышаться. При повышении температуры резонансное значение магнитного поля повышается, проходит через максимум и далее с ростом температуры незначительно уменьшается. Такое поведение температурной зависимости ширины линии ЭПР и эффективного g-фактора напоминают особенности так называемого эффекта узкого горла для ЭПР локализованных моментов. В нашем случае можно ожидать, что спины ионов марганца сильно связаны со спинами ионов кобальта обменным взаимодействием. Если скорость релаксации спиновой системы кобальта в решетку гораздо меньше по сравнению со скоростью релаксации спинов Mn при прямой релаксации ионов марганца в решетку, то спиновая релаксация системы кобальта напрямую в решетку неэффективна, тогда наблюдается эффект, аналогичный эффекту узкого горла. Подобное поведение было рассмотрено Б. И. Кочелаевым с соавторами в [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура людовгита  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$  исследована при  $T = 100$  К с помощью порошковой нейтронной дифракции. Порошковые образцы были приготовлены из монокристаллов, полученных с помощью раствор-расплавного метода с использованием растворителя на основе тримolibдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}$ , разбавленного карбонатом натрия  $Na_2CO_3$  и использованием, в качестве бор-содержащего компонента борной кислоты  $H_3^{11}BO_3$ .

Исследования нейтронной дифракции позволили определить валентный и реальный катионный состав полученного людовгита  $Mn_{2.25}Co_{0.75}VO_5$ . Температурные зависимости ширины линии и эффективного g-фактора свидетельствуют о сильном обменном взаимодействии спинов ионов марганца и кобальта.

Данное исследование было поддержано Российским научным фондом (проект № 23-72-00047).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bordet P., Suard E. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. Art. No. 144408.
2. Bluhm K., Müller-Buschbaum H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. Bd. 579. P. 111.
3. Li H. K., Wang L., Cai G.M. et al. // J. Alloys Compounds. 2013. V. 575. P. 104.
4. Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. // Zeitschrift für Kristallographie. 1989. Bd. 187. P. 201.
5. Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarães R.B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184422.
6. Atfield J.P., Clarke J.F., Perkins D.A. // J. Physics B. 1992. V. 180—181. P. 581.
7. Neuendorf H., Gunßer W. // JMMM 1997. V. 173. No. 1-2. P. 117.
8. Bezmaternykh L. N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V. et al. // JMMM. 2014. V. 364. P. 55.
9. Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E. et al. // Solid State Phenom. 2015. V. 233—234. P. 133.
10. Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarães R.B. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. No. 13. Art. No. 134437.
11. Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Art. No. 024432.
12. Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 054402.
13. Иванова Н.В., Казак Н.В., Князев Ю.В. и др. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 6. С. 1160; Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Y.V. et al. // JETP. 2011. V. 113. No. 6. P. 1015.
14. Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Y.V. et al. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. No. 11. P. 2212.
15. Еремина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 999; Eremina R.M., Moshkina E.M., Gavrilova T.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 912.
16. Замкова Н.Г., Жандун В.С., Овчинников С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 118. № 5. С. 323; Zamkova N.G., Zhanduna V.S., Ovchinnikov S.G. // JETP Lett. 2023. V. 118. No. 5. P. 321.
17. Казак Н.В., Бельская Н.А., Мошкина Е.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 2. С. 89; Kazak N.V., Belskaya N.A., Moshkina E.M. et al. // JETP Lett. 2021. V. 114. No. 2. P. 92.
18. Stenger C. G., Verschoor G.C., Ijdo D.J. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. No. 11. P. 1285.
19. Bluhm K., Müller-Buschbaum H. // J. Less Comm. Metals. 1989. V. 147. No. 1. P. 133.
20. Freitas D.C., Medrano C.P.C., Sanchez D.R. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. No. 174409.
21. Vavilova E., Vasilchikova T., Vasiliev A. et al. // Phys. Rev. B. 2023. V.107(5). Art. No. 054411.
22. Moshkina E., Bovina A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2021. V. 23. P. 5624.
23. Lutterotti L. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 334.

24. *Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F. et al. // J. Phys. Chem. Solids.* 2021. V. 148. Art. No. 109695.      25. *Kochelaev B.I., Kan L., Elschner B. et al. // Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. No. 18. P. 13106.

## Crystal structure and EPR spectra of $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$

R. M. Eremina<sup>1, \*</sup>, E. M. Moshkina<sup>2</sup>, I. V. Yatsyk<sup>1</sup>, V. A. Shustov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

<sup>2</sup> *Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk 660036, Russia*

\*e-mail: REremina@yandex.ru

The results of studies of the structure of  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  using powder neutron diffraction are presented. To perform these studies, the crystals of ludwigite  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  were grown by the solution-melt method using a solvent based on  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  with a dilution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  carbonate. Boric acid  $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$  was used as a boron-containing component. Measurements of powder neutron diffraction were carried out at a temperature of 100 K on a powder prepared by grinding grown single crystals. The spatial group and lattice parameters were determined by the Rietveld method using an experimentally obtained diffractogram. It is shown that the grown crystals  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  have the spatial group Pbam. The cobalt and manganese ion crystallographic positions have been determined from the powder neutron diffraction pattern analysis. The narrow throat mode was observed in the temperature dependence of the EPR spectra.

УДК 53.06:537.6:538.9

## СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Co1/Cu/Co2/Cu/Pb НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ PMN-PT

© 2024 г. А. А. Камашев<sup>1,\*</sup>, А. А. Валидов<sup>1</sup>, С. А. Большаков<sup>1</sup>, Н. Н. Гарифьянов<sup>1</sup>,  
И. А. Гарифуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского — обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\* E-mail: kamandi@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследовано влияние пьезоэлектрической подложки PMN-PT ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ) на сверхпроводящие свойства тонкопленочной гетероструктуры Co1/Cu/Co2/Cu/Pb. Зарегистрировано изменение температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) в электрическом и магнитном поле. Максимальная разница в  $T_c$  составила 15 мК при приложении электрического поля напряженностью 1 кВ/см. Во внешнем магнитном поле максимальная разница в  $T_c$  составила более 80 мК при изменении взаимного направления намагниченностей ферромагнитных слоев от коллинеарного к перпендикулярному.

DOI: 10.31857/S0367676524070172, EDN: PAPBDN

### ВВЕДЕНИЕ

Структуры сверхпроводящего спинового клапана (ССК) на основе различных ферромагнитных и сверхпроводящих материалов активно изучаются на протяжении 25 лет (см., например, [1–10]). Сверхпроводящий спиновый клапан — это тонкопленочная гетероструктура, построенная на базе двух ферромагнитных (Ф) слоев и одного сверхпроводящего (С) слоя. Интерес к этим системам связан с возможностью исследования в них взаимного влияния сверхпроводимости и ферромагнетизма на свойства друг друга. Структуры ССК могут быть использованы в качестве сверхпроводящего транзистора или ключа. Принцип работы ССК построен на эффекте близости сверхпроводник/ферромагнетик. В структурах ССК можно управлять температурой перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) изменением взаимной ориентации намагниченностей Ф-слоев. Существует две теоретические модели ССК. Первая модель была предложена в 1997 году — конструкция Ф1/Ф2/С, где Ф1- и Ф2-ферромагнитные слои, разделенные немагнитным слоем, С-сверхпроводящий слой [1]. Согласно работе [1] при параллельной (П) ориентации намагниченностей Ф1- и Ф2-слоев температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^{\text{П}}$  ниже, чем в случае их антипараллельной (АП) ориентации  $T_c^{\text{АП}}$ . Это объясняется меньшим средним обменным полем Ф-слоев, действующим на куперовскую пару С-слоя при АП-ориентации, чем при П-ориентации.

Вторая модель ССК была теоретически предсказана чуть позже, в 1999 году — конструкция Ф1/С/Ф2 [2, 3]. Принцип функционирования обеих моделей ССК одинаков.

Первыми экспериментально исследовались структуры конструкции Ф1/С/Ф2, в которых было подтверждено влияние взаимной ориентации намагниченностей Ф-слоев на  $T_c$ . Однако реализовать полный эффект сверхпроводящего спинового клапана для этих систем не удалось, поскольку величина эффекта ССК  $\Delta T_c = T_c^{\text{АП}} - T_c^{\text{П}}$  была меньше ширины сверхпроводящего перехода  $\partial T_c$ . Впервые реализовать полный эффект ССК удалось в 2010 году для структуры Ф1/Ф2/С, где в качестве Ф-слоев использовалось железо, а С-слоя — индий [10].

Особое внимание в структурах ССК уделяют возникновению дальнедействующих триплетных компонент (ДТК) сверхпроводящего конденсата. Во многих теоретических работах (см., например, [11–16]) предполагают, что при определенных условиях в С/Ф интерфейсах могут возникать ДТК сверхпроводящего конденсата. В структурах ССК генерация ДТК открывает дополнительный канал для утечки куперовских пар из С-слоя в Ф-слои при неколлинеарных ориентациях намагниченностей Ф-слоев. Это приводит к существенному подавлению  $T_c$  при ортогональных ориентациях намагниченностей Ф-слоев [17]. Изучению этого эффекта

посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ (см., например, [17–33]).

К настоящему времени подробно изучены различные конструкции ССК с использованием разнообразных элементных металлов и сплавов. Результаты этих исследований указывают на то, что, возможно, достигнут предел в величине эффекта ССК при управлении магнитным полем [24, 26–27]. Это мотивирует к поиску структур ССК с новыми принципами управления сверхпроводящим током. Создание структур ССК на пьезоэлектрической подложке может быть перспективным в этом направлении. Это может позволить управлять ССК с помощью электрического поля. Для такой конструкции ССК можно предположить, что взаимное изменение направления намагниченностей  $\Phi$ -слоев будет происходить под действием электрического поля на пьезоэлектрическую подложку за счет обратного магнитострикционного эффекта. Обратный магнитострикционный эффект в этой системе может возникать за счет деформаций пьезоэлектрической подложки при приложении электрического поля. Деформации пьезоэлектрической подложки создадут дополнительные напряжения в  $\Phi$ -слое, нанесенном на эту подложку. Это приведет к дополнительной магнитной анизотропии, которая при определенном построении структуры может изменить направление вектора намагниченности  $\Phi$ -слоя.

Таким образом, если зафиксировать намагниченность одного из  $\Phi$ -слоев в структуре ССК, то можно будет изменять взаимное направление намагниченностей  $\Phi$ -слоев электрическим полем, а значит, управлять ССК. Для этого нужно использовать  $\Phi$ -слои с разными коэрцитивными силами или зафиксировать намагниченность одного из  $\Phi$ -слоев при помощи антиферромагнитного (АФ) слоя.

С помощью магнитооптического эффекта Керра зарегистрировано изменение направления намагниченности  $\Phi$ -слоя на сегнетоэлектрической подложке при приложении электрического поля напряженностью до 1 кВ/см (см. например, [34]).

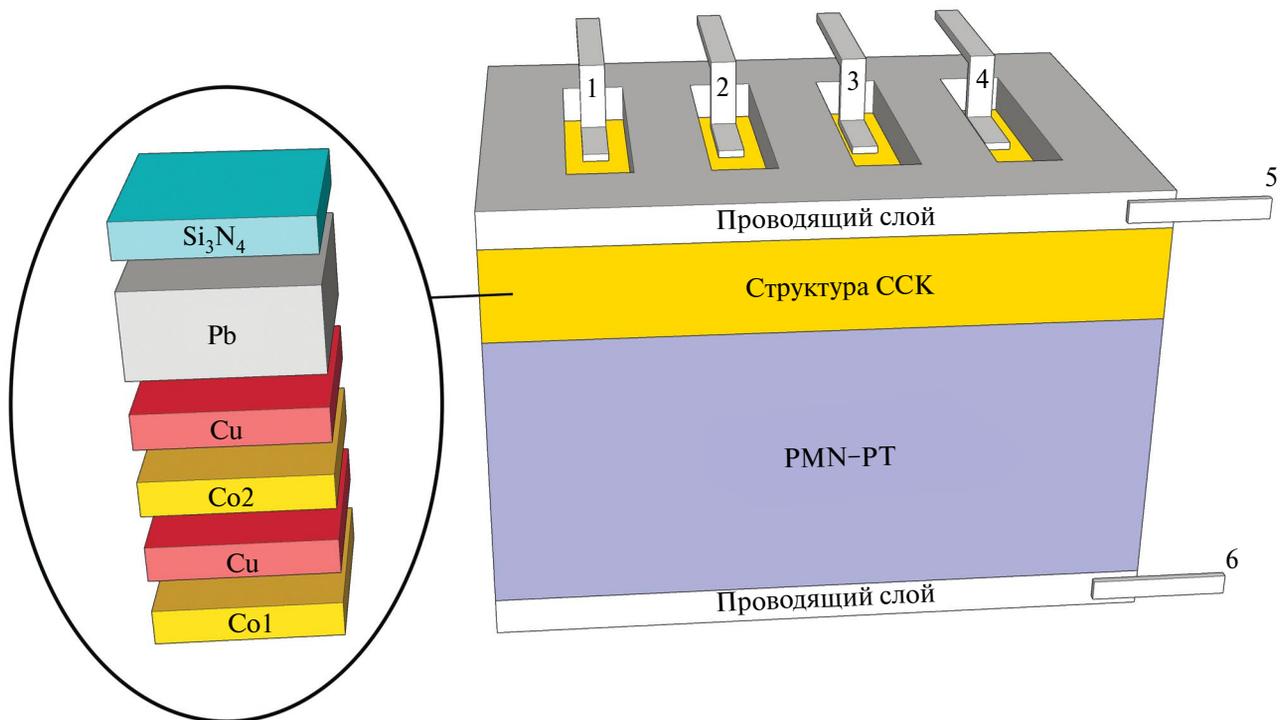
В данной работе исследовались сверхпроводящие свойства структур ССК Co1/Cu/Co2/Cu/Pb, приготовленных на пьезоэлектрической подложке PMN-PT ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ), обладающей высокими пьезоэлектрическими коэффициентами. Максимальная разница в  $T_c$  составила 15 мК при приложении к подложке электрического поля напряженностью 1 кВ/см. Обнаружено аномальное поведение  $T_c$  во внешнем магнитном поле, которое проявлялось в максимальных значениях  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченности  $\Phi$ -слоев. Разница в  $T_c$  между коллинеарной и ортогональной ( $T_c^{\text{ПП}}$ ) ориентациями намагниченностей  $\Phi$ -слоев составила более 80 мК во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы были приготовлены методами электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления в сверхвысоком вакууме на напылительном оборудовании фирмы BESTEC. Образцы напылялись на пьезоэлектрические подложки PMN-PT размерами  $2 \times 10 \times 0.5$  мм. Шероховатость подложек составляла не более 0.5 нм. Была приготовлена серия образцов PMN-PT/Co1(3 нм)/Cu(4 нм)/Co2( $d_{\text{Co2}}$ )/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с варьируемой толщиной Co2-слоя  $d_{\text{Co2}}$  в диапазоне от 1 до 3 нм. Структуры приготовленных образцов представлены на рис. 1. Здесь PMN-PT — пьезоэлектрическая подложка; Co1 и Co2 — ферромагнитные  $\Phi$ 1- и  $\Phi$ 2-слои; Cu(4 нм) — слой немагнитного металла, необходимый для разделения намагниченностей  $\Phi$ -слоев; Cu(1.2 нм) — буферный слой, необходимый для гладкого роста Pb-слоя; Pb — сверхпроводящий слой; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — защитный слой. Все материалы, использованные для приготовления образцов, имели чистоту 4N (содержание примесей 0.01 %). Слои Co1, Co2, Cu и Pb были приготовлены методом электронно-лучевого испарения. Защитный слой нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) напылялся методом магнетронного распыления на переменном токе. Скорости напыления слоев составляли: 0.5 Å/с для слоев Co1, Co2 и Cu; 12 Å/с для Pb-слоя; 1.8 Å/с для защитного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-слоя. Образцы были приготовлены при пониженной температуре подложки ( $T_{\text{sub}} \sim 150$  К). Такая температура подложки была необходима для получения гладкого Pb-слоя [35].

В приготовленных структурах ССК толщины  $\Phi$ 1- и  $\Phi$ 2-слоев различны. Как известно, чем толще  $\Phi$ -слой, тем легче управлять его намагниченностью. В наших образцах толщина Co1-слоя больше толщины Co2-слоя. Следовательно, изменить направление намагниченности Co1-слоя легче, чем Co2-слоя.

Измерения  $T_c$  проводились путем записи сверхпроводящих переходов по изменению сопротивления при помощи стандартного 4-контактного метода на постоянном токе на установке, которая была создана на базе спектрометра ЭПР X-диапазона фирмы Bruker. Она содержит векторный электромагнит с малым (меньше 20 Э) остаточным магнитным полем, что позволяет контролировать с высокой точностью величину магнитного поля во время эксперимента. Использование электромагнита также значительно упрощает процедуру вращения образца в магнитном поле, приложенном в плоскости образца. Перед каждым измерением проводилась специальная процедура юстировки образца относительно оси вращения для того, чтобы минимизировать составляющую магнитного поля, перпендикулярную к плоскости образца. Погрешность позиционирования образца не превышала 3° относительно направления внешнего магнитного поля. Магнитное поле измерялось при помощи датчика Холла с точностью  $\pm 0.3$  Э. Образец помещался в низкотемпературную измерительную ячейку



**Рис. 1.** Структуры приготовленных образцов со схемой измерения электросопротивления, где 1, 4 — токовые электроды; 2, 3 — потенциальные электроды; 5, 6 — емкостные пластины (обкладки конденсатора) для приложения электрического поля к пьезоэлектрической подложке.

с возможностью приложения электрического поля перпендикулярно плоскости образца. Схема измерения электросопротивления образцов представлена на рис. 1. Значения  $T_c$  определялись как средняя точка на сверхпроводящем переходе.

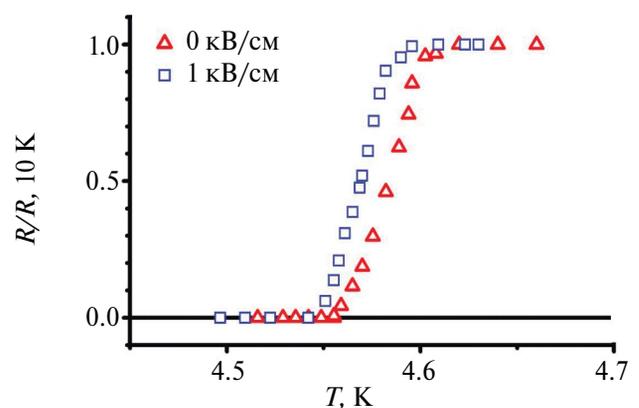
Качество сверхпроводящего слоя оценивалось из соотношения остаточных сопротивлений  $RRR = R_{300K}/R_{10K}$ . Для всех образцов значение  $RRR$  находилось в диапазоне 12–15, что свидетельствует о высоком качестве приготовленного Pb-слоя.

Процедура измерения образцов была следующей. Сначала образцы охлаждались от комнатных до гелиевых температур во внешнем магнитном поле 8 кЭ, направленном вдоль плоскости образца (field cooling procedure). После чего внешнее магнитное поле уменьшалось до нуля и изучались сверхпроводящие свойства образцов под действием электрического и магнитного полей.

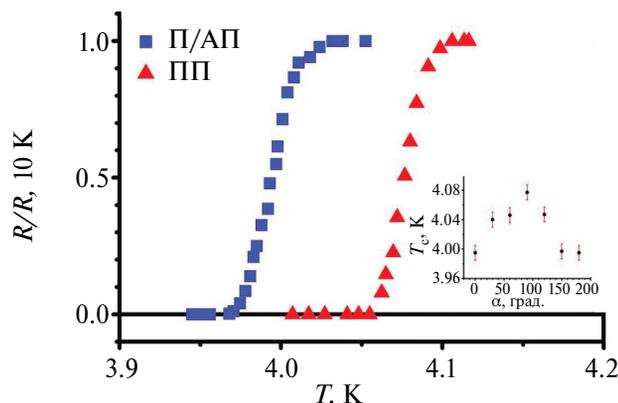
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интересные результаты были получены для образца PMN-PT/Co1(3 нм)/Cu(4 нм)/Co2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Образец 2]. Исследования сверхпроводящих свойств данного образца в электрическом поле представлены на рис. 2. Кривые сверхпроводящих переходов на рис. 2 измерены без приложения электрического

поля и в электрическом поле напряженностью 1 кВ/см. Разница в  $T_c$  составила 15 мК. Существующая конструкция измерительной низкотемпературной ячейки не позволяет прикладывать к образцу большие значения напряженности электрического поля. Полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями при приложении электрического поля реализовать не удалось, так как сдвиг  $T_c$  оказался меньше ширины сверхпроводящих переходов.



**Рис. 2.** Кривые сверхпроводящих переходов для образца PMN-PT/Co1(3 нм)/Cu(4 нм)/Co2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, измеренные без электрического поля и с приложением электрического поля напряженностью 1 кВ/см.



**Рис. 3.** Кривые сверхпроводящих переходов для образца PMN-PT/Co1(3нм)/Cu(4нм)/Co2(1нм)/Cu(1.2нм)/Pb(60нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, измеренные при коллинеарной и ортогональной ( $T_c^{ПП}$ ) ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ. На вставке изображена зависимость  $T_c$  от угла  $\alpha$  между намагниченностями  $\Phi$ -слоев во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ.

На рис. 3 представлены кривые сверхпроводящих переходов для *Образца 2*, измеренные при коллинеарной и ортогональной ( $T_c^{ПП}$ ) ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ. На вставке на рис. 3 изображена зависимость  $T_c$  от угла  $\alpha$  между намагниченностями  $\Phi$ -слоев для *Образца 2* во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ. Подобную зависимость мы уже наблюдали для серии образцов PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2( $d_{Fe2}$ )/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, где в качестве материала для  $\Phi$ -слоев использовалось железо [30]. Согласно рис. 3, разница в  $T_c$  между коллинеарной и ортогональной ( $T_c^{ПП}$ ) ориентациями составила около 80 мК, что превышает  $\delta T_c$ . Это указывает на возможность реализации полного эффекта ССК для структур данного типа в магнитном поле при изменении взаимного направления намагниченностей  $\Phi$ -слоев с коллинеарного на ортогональное. Необходимо отметить возникновение максимума  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев. Такое положение максимума является аномальным, поскольку, согласно теории Фоминова и др., на угловой зависимости  $T_c(\alpha)$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев должен наблюдаться минимум  $T_c$ , свидетельствующий о генерации ДТК сверхпроводящего конденсата [17]. Характерный минимум  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев наблюдался во многих экспериментальных работах [18, 21, 22, 24–33]. Наличие максимума  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев может быть связано с особенностями роста ССК на охлажденной пьезоэлектрической подложке. Деформации подложки при охлаждении могут приводить к появлению легкой оси намагничивания Co1-слоя. Полный эффект сверхпроводящего спинового клапана реализуется только в случае изменения взаимной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев с коллинеарного на ортогональное.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были исследованы сверхпроводящие свойства тонкопленочной гетероструктуры Co1/Cu/Co2/Cu/Pb на пьезоэлектрической подложке во внешнем магнитном и электрическом полях. Обнаружен сдвиг  $T_c$  в электрическом поле. Максимальный сдвиг  $T_c$  составил 15 мК при приложении электрического поля напряженностью 1 кВ/см. Во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ был обнаружен сдвиг  $T_c$  более чем на 80 мК и продемонстрирована возможность реализации полного эффекта ССК. Показано аномальное поведение угловой зависимости  $T_c$ , которое проявляется в максимальных значениях  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев. Полученные результаты указывают на возможность реализации рабочей модели ССК на пьезоэлектрической подложке.

Исследования проведены за счет средств Российского научного фонда (проект № 21-72-10178) и темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. В рамках гранта РФФИ № 21-72-10178 были приготовлены образцы, проведены исследования образцов при воздействии электрического поля на пьезоэлектрическую подложку, проведена интерпретация полученных результатов при воздействии электрического поля. В рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН были проведены исследования образцов под воздействием магнитного поля и проведена интерпретация полученных результатов при воздействии магнитного поля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oh S., Youm D., Beasley M.R. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2376.
2. Tagirov L.R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. Art. No. 2058.
3. Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V. // Europhys. Lett. 1999. V. 48. P. 686.
4. Gu J.Y., You C.Y., Jiang J.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. Art. No. 267001.
5. Moraru I.C., Pratt W.P., Birge N.O. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 037004.
6. Potenza A., Marrows C.H. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. Art. No. 180503(R).
7. Westerholt K., Sprungmann D., Zabel H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. Art. No. 097003.
8. Steiner R., Ziemann P. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 094504.
9. Pugach N.G., Kupriyanov M. Yu., Vedyayev A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. Art. No. 134516.
10. Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. Art. No. 102505.
11. Buzdin A.I. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 935.
12. Blamire M.G., Robinson J.W.A. // J. Phys. Cond. Matter. 2014. V. 26. Art. No. 453201.

13. *Linder J., Robinson J.W.A.* // Nature Phys. 2015. V. 11. P. 307.
14. *Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. Art. No. 4096.
15. *Eschrig M.* // Physics Today. 2011. V. 64. P. 43.
16. *Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.* Magnetic heterostructures advances and perspectives in spinstructures and spintransport. Springer, 2007.
17. *Фоминов Я.В., Голубов А.А., Карминская Т.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 329; *Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T. Yu. et al.* // JETP Lett. 2010. V. 91. P. 308.
18. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. Art. No. 057005.
19. *Wu C.-T., Valls O.T., Halterman K.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 014523.
20. *Banerjee N., Smiet C.B., Smits R. et al.* // Nature Commun. 2014. V. 5. Art. No. 3048.
21. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B2015. V. 91. Art. No. 214508.
22. *Garifullin I.A., Leksin P.V., Garif'yanov N.N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 373. P. 18.
23. *Gu Y., Halász G.B., Robinson J.W.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. Art. No. 067201.
24. *Singh A., Voltan S., Lahabi K. et al.* // J. Phys. Rev. X. 2015. V. 5. Art. No. 021019.
25. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 100502(R).
26. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1458.
27. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Phys. Rev. B2019. V. 100. Art. No. 134511.
28. *Камашев А.А., Валидов А.А., Гарифьянов Н.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 518; *Kamashev A.A., Validov A.A., Garif'yanov N.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 448.
29. *Камашев А.А., Большаков С.А., Мамин Р.Ф. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1268; *Kamashev A.A., Bolshakov S.A., Garifullin I.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1308.
30. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ 2019. Т. 110. № 5—6. С. 325 // *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP Lett. 2019. V.110. No. 5. P. 342.
31. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 2. С. 345. // *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP. 2020. V. 131. No. 2. P. 311.
32. *Kamashev A.A., Garifullin I.A.* // Письма в ЖЭТФ 2021. Т. 113. № 3—4. С. 210. // *Kamashev A.A., Garifullin I.A.* // JETP Lett. 2021. V.113. № 3. No. 3—4. P. 194.
33. *Валидов А.А., Насырова М.И., Хабибуллин Р.Р. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 523; *Validov A.A., Nasyrova M.I., Khabibullin R.R. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 452.
34. *Kamashev A.A., Leontyev A.V., Garifullin I.A. et al.* // Ferroelectrics 2022. V. 592. P. 123.
35. *Leksin P.V., Kamashev A.A., Schumann J. et al.* // Nano Res. 2016. V. 9. P. 1005.
36. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A.* // Magnetism. 2023. V. 3. P. 204.

## Superconducting properties of Co1/Cu/Co2/Cu/Pb heterostructure on piezoelectric substrate PMN-PT

**A. A. Kamashev<sup>1, \*</sup>, A. A. Validov<sup>1</sup>, S. A. Bol'shakov<sup>1</sup>, N. N. Garif'yanov<sup>1</sup>, I. A. Garifullin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

*\* e-mail: kamandi@mail.ru*

The effect of the PMN-PT piezoelectric substrate ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ) on the superconducting properties of the PMN-PT/Co1/Cu/Co2/Cu/Pb thin-film heterostructure was studied. The change in superconducting transition temperature ( $T_c$ ) was recorded when an electric field was applied to the PMN-PT substrate and in an external magnetic field. The maximum difference in  $T_c$  was 15 mK when an electric field of 1 kV/cm was applied. In an external magnetic field, the maximum difference in  $T_c$  was more than 80 mK when the mutual direction of the magnetizations of the ferromagnetic layers changed from parallel/antiparallel to perpendicular.

УДК 537.6

## ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРА СПИНОВЫХ ВОЛН В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ Pd-Fe ГРАДИЕНТНОГО СОСТАВА

© 2024 г. И. В. Янилкин<sup>1,2,\*</sup>, А. И. Гумаров<sup>1,2</sup>, Б. Ф. Габбасов<sup>1,2</sup>, Р. В. Юсупов<sup>1</sup>, Л. Р. Тагиров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: yanilkin-igor@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Синтезирована эпитаксиальная пленка сплава Pd-Fe толщиной 202 нм с концентрацией железа, изменяющейся по глубине от 2% до 10 ат. %. Измерена температурная зависимость спектров спин-волнового резонанса в полученной пленке. Проведено моделирование спектров стоячих спиновых волн. Из соотношения теоретических спектров с экспериментальными данными получены температурные зависимости нормированной обменной жесткости, отношения эффективной намагниченности к намагниченности насыщения и коэффициентов поверхностного пиннинга магнитного момента.

*Ключевые слова:* молекулярно-лучевая эпитаксия, градиентный магнитный материал, сплав палладий-железо, спин-волновой резонанс

DOI: 10.31857/S0367676524070181, EDN: PАНZMG

### ВВЕДЕНИЕ

Неоднородные по толщине ферромагнитные пленки являются перспективными материалами для магноники [1–6] с точки зрения возможности инженерии спектра спиновых волн [7–12], а также распространения невязимых спиновых волн [13] в таких материалах. Как было показано, характер спектра стоячих спиновых волн (ССВ), т. е. соотношение интенсивностей мод и положение резонансов, может задаваться изначально посредством рассчитанного профиля намагниченности. Сплав палладий-железо — удобный материал для создания неоднородных пленок, поскольку намагниченность в нем практически линейно зависит от концентрации железа при концентрациях ниже 10 ат. % [14–15]. В работах [16, 17] показано, что такие пленки можно делать очень гладкими и эпитаксиальными, кроме того, магнитные свойства пленок будут стабильными во времени [15]. В неоднородном образце, областям с различной намагниченностью будут соответствовать различные температуры Кюри. С этой точки зрения, температурная эволюция профилей намагниченности в неоднородной пленке, а, следовательно, и спектров стоячих спиновых волн может быть неочевидной. В данной работе мы исследовали особенности

температурной зависимости спектра стоячих спиновых волн в тонкой эпитаксиальной пленке Pd-Fe с профилем концентрации железа по толщине, линейно изменяющимся от 2 до 10 ат. %.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленки сплава Pd-Fe, металлы Pd и Fe высокой чистоты (99.95%) испарялись из эффузионных ячеек в виде молекулярных пучков и осаждались на вращающуюся подложку монокристалла MgO (001). Для получения пленки неоднородной по толщине, скорость напыления палладия поддерживалась постоянной, а скорость напыления железа варьировалась контролируемым образом. В результате получилась эпитаксиальная пленка, толщиной 202 нм, в которой концентрация железа изменялась линейно от 2 ат. % (вблизи подложки) до 10 ат. % (вблизи поверхности). Температура возникновения спонтанного магнитного момента пленки составляла 235 К. Детали методики напыления, а также структурные исследования схожих пленок подробно описаны в работах [18, 19]. Магниторезонансные характеристики пленки изучались методом спин-волнового резонанса (СВР) на спектрометре

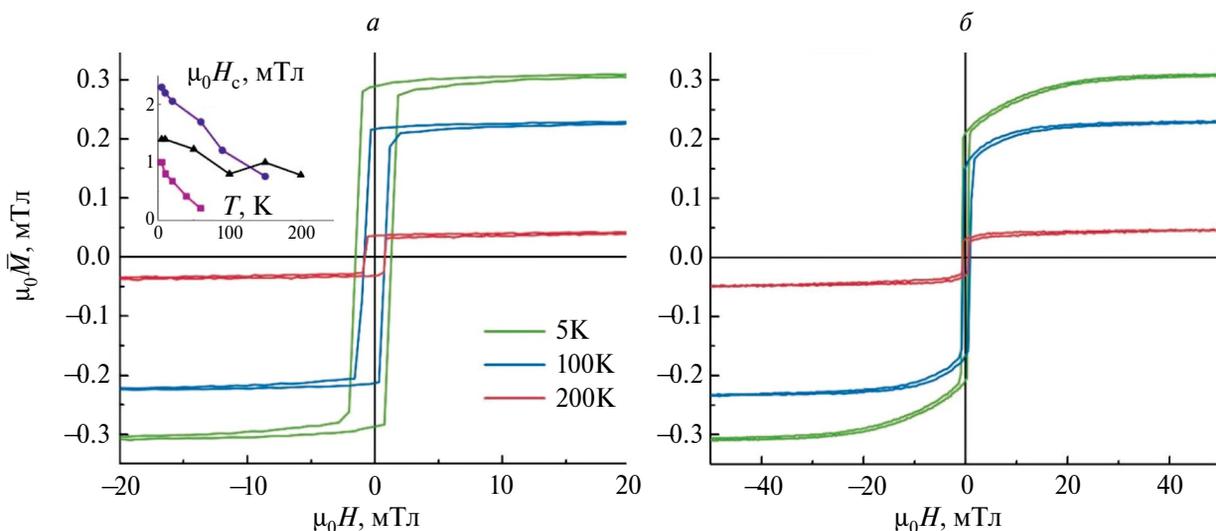
Bruker ESP300 непрерывного действия X-диапазона СВЧ в диапазоне полей 0—1.4 Тл и температурном интервале 10—300 К. Измерение температурной зависимости намагниченности насыщения и петель магнитного гистерезиса проводилось на установке Quantum Design PPMS-9 методом вибрационной магнитометрии. Толщина пленки измерялась профилометром Bruker DektakXT.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показаны петли магнитного гистерезиса, измеренные в плоскости пленки вдоль легкого  $\langle 110 \rangle$  и тяжелого  $\langle 100 \rangle$  направлений намагничивания при различной температуре. Величина коэрцитивного поля  $H_c$  в зависимости от температуры изменялась в диапазоне 1.4—0.8 мТл для направления легкого намагничивания (рис. 1а, вставка) и в диапазоне 1.0—0.5 мТл для тяжелого. Для сравнения мы привели температурные зависимости  $H_c$  для двух однородных эпитаксиальных пленок  $\text{Pd}_{100-x}\text{Fe}_x$  с различной концентрацией железа:  $x = 2$  и 8 ат. % (рис. 1а, вставка). Как видно из рисунка, в неоднородном образце (черные треугольники) величина коэрцитивного поля гораздо слабее зависит от температуры, чем в однородных образцах. Причина этого, возможно, заключается в дополнительном пиннинге спинов на поверхности границы ферромагнетик/парамагнетик, которая появляется при переходе низко-концентрированной области пленки Pd-Fe в парамагнитную фазу с повышением температуры. Подробное изучение влияния профиля намагниченности неоднородной по толщине пленки на величину коэрцитивного поля проведено в работах [20—22].

Важнейшим фактором при формировании стоячих спиновых волн в пленке является профиль локальной намагниченности. Для того, чтобы его рассчитать для различных температур (рис. 2б), использовался экспериментальный факт, что характер зависимости удельной намагниченности  $M/M_s$  от удельной температуры  $T/T_c$  является универсальным для однородных эпитаксиальных пленок  $\text{Pd}_{100-x}\text{Fe}_x$  (для  $1 < x < 8\%$ ) и описывается формулой Кузьмина [15, 23]. Косвенной проверкой верности расчетов является совпадение рассчитанной из модели средней намагниченности и измеренной экспериментально (рис. 2а). Как видно из рисунка, низко-концентрированная область пленки становится парамагнитной при температуре немного ниже 100 К (рис. 2б). В то же время при температуре 200 К, несмотря на малую среднюю намагниченность пленки  $\mu_0 M_s \approx 0.03$  Тл, локальная намагниченность у поверхности остается все еще достаточно большой  $\mu_0 M_s \approx 0.2$  Тл. Полученные расчетные профили намагниченности далее использовались в расчетах спин-волнового резонанса.

На рис. 3а показана температурная зависимость спектра стоячих спиновых волн в синтезированной градиентной пленке сплава Pd-Fe. Как видно из рисунка, с увеличением температуры величины резонансных полей наблюдаемых мод сдвигаются в сторону меньших значений, при этом количество мод ССВ сокращается (рис. 3б). Такая эволюция спектра ССВ качественно объясняется тем, что с увеличением температуры намагниченность пленки уменьшается, более того, низкоконцентрированная область Pd-Fe становится парамагнитной и, следовательно, уменьшается эффективная толщина ферромагнитной пленки (рис. 2б).



**Рис. 1.** Петли магнитного гистерезиса для неоднородной пленки Pd-Fe, полученные при различных температурах в магнитном поле, приложенном вдоль направлений  $[110]$  (а) и  $[100]$  (б). Вставка — зависимость величины коэрцитивного поля (магнитное поле вдоль  $[110]$ ) от температуры как для неоднородной пленки Pd-Fe (черные треугольники), так и для двух однородных эпитаксиальных пленок с различной концентрацией железа:  $\text{Pd}_{98}\text{Fe}_2$  (розовые квадраты) и  $\text{Pd}_{92}\text{Fe}_8$  (сиреневые кружки).

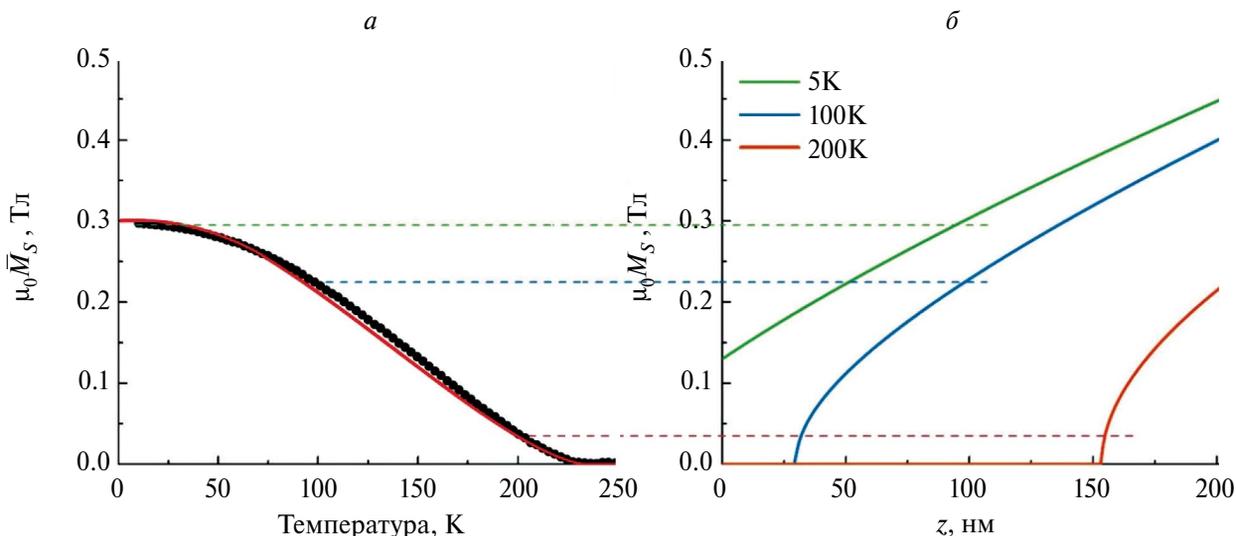


Рис. 2. Зависимость средней намагниченности пленки (а) и профиля локальной намагниченности внутри пленки (б) от температуры. Точки — эксперимент, линии — модель.

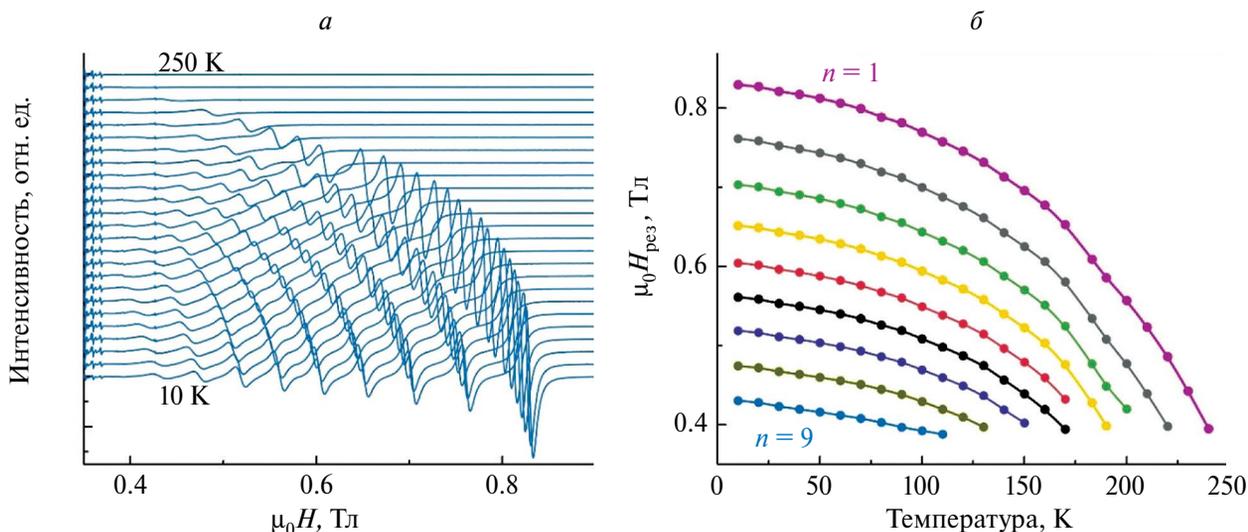


Рис. 3. Температурная зависимость спектра спин-волнового резонанса (а) и величин резонансного поля (б) стоячих спиновых волн в градиентной пленке сплава Pd-Fe. Температура изменяется от 10 до 250 К с шагом 10 К.

Для детального понимания поведения спектра необходимо провести расчет распределения интенсивности прецессии мод стоячих спиновых волн. Предполагается, что магнитные свойства пленки изменяются по нормали  $z$  к пленке, а магнитное поле прикладывается вдоль нормали. Тогда СВР в ферромагнитной пленке с неоднородной по толщине намагниченностью описываются уравнением для резонансной круговой проекции намагниченности  $m(z, t)$  [7, 18]:

$$\left[ -D(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] m_n(z) = -H_n^{res} m_n(z). \quad (1)$$

Здесь  $D(z) = 2A(z) / \mu_0 M_s(z)$  — нормированный коэффициент обменной жесткости, а

$$V(z) = -\frac{2\pi f_{res}}{\gamma} - \beta(z) M_s(z) + \frac{D(z)}{M_s(z)} \frac{\partial^2 M_s(z)}{\partial z^2}, \quad (2)$$

где  $f_{res}$  — частота возбуждения,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\beta(z)$  — отношение эффективной намагниченности к намагниченности насыщения, которое больше 1 для легкоплоскостных ферромагнетиков и меньше 1 в обратном случае. Для упрощения считаем, что нормированный коэффициент обменной жесткости (обозначим его как усредненный параметр  $\bar{D}$ ) не зависит от координаты  $z$ , а определяется только температурой.

Уравнение (1) имеет структуру уравнения Шрёдингера с граничными условиями  $\frac{dm}{dz} + \alpha_s = 0$ , где

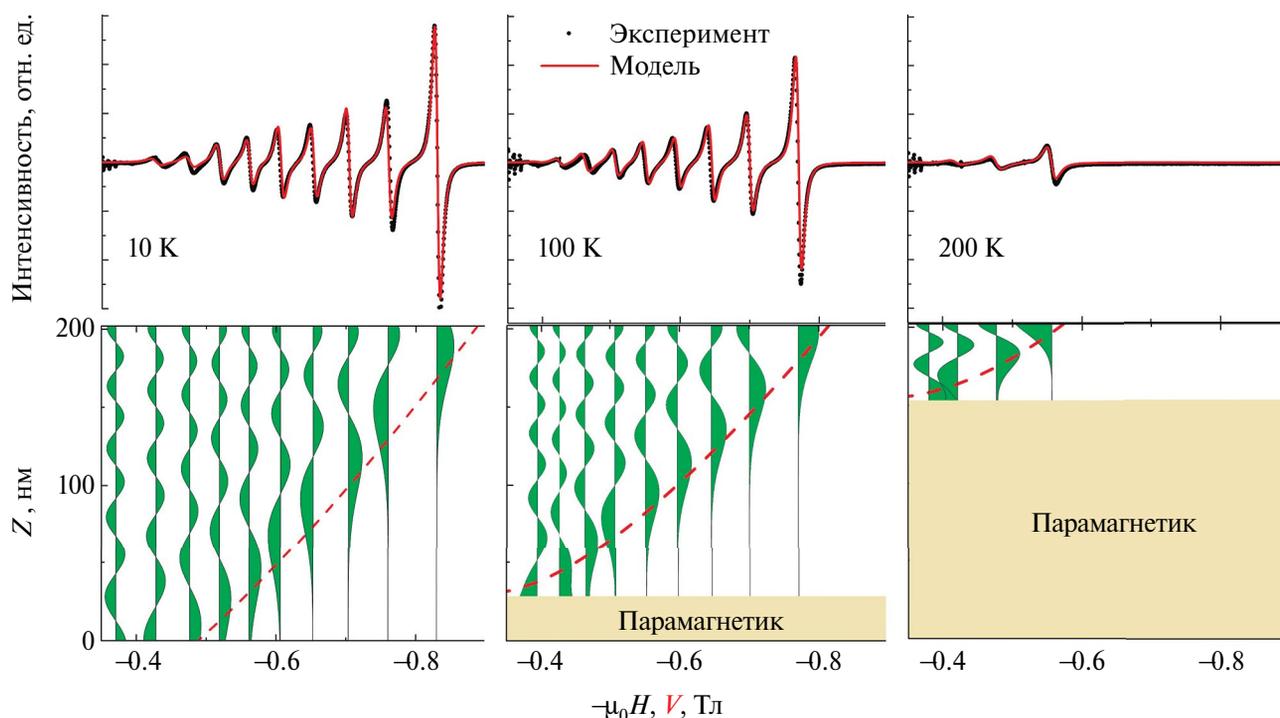
параметр  $\alpha_s = K_s / A_s$  являющийся коэффициентом поверхностного пиннинга, представляет собой отношение поверхностной энергии к константе обменной жесткости на поверхности. В случае  $\alpha_s = 0$ , спиновые граничные условия свободны, а в случае  $\alpha_s^{-1} = 0$ , спиновые граничные условия фиксированы, или закреплены. Параметр  $\alpha_s$  отдельно определялся как для поверхности  $\alpha_{surf}$  ( $z = 200$  нм), так и для интерфейса  $\alpha_{inter}$ . Причем в качестве интерфейса при низких температурах выступала граница пленка/подложка ( $z = 0$  нм), а при более высоких интерфейсом была граница ферромагнетик/парамагнетик в сплаве Pd-Fe (рис. 4, нижняя панель), которая с увеличением температуры смещалась от границы с подложкой к поверхности пленки.

По аналогии с уравнением Шрёдингера  $V(z)$  играет роль потенциальной ямы и определяется локальной намагниченностью материала. Тогда в рамках такого подхода находится  $n$ -й «энергетический уровень» стоячих спиновых волн в потенциальной яме  $V(z)$  (см. рис. 4, красные пунктирные линии). Подробные детали расчета приведены в работах [12, 18]. Для каждой температуры подбирались параметры  $\bar{D}(T)$ ,  $\beta(T)$  и  $\alpha_s(T)$ . Примеры результатов расчета спектров СВР показаны на рисунке 4. Как видно, модельные спектры показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Полученные температурные зависимости параметров  $\bar{D}(T)$ ,  $\beta(T)$  и  $\alpha_s(T)$  показаны на рисунке 5. Как

видно из рисунка, нормированный коэффициент обменной жесткости  $\bar{D}$  практически линейно уменьшается до 0 с ростом температуры (рис. 5а). Параметр  $\beta$  больше 1 и слабо изменялся с температурой (рис. 5б). Это также подтверждается измерением петель магнитного гистерезиса (не показаны в данной работе) в магнитном поле, приложенном вдоль нормали к пленке. Коэффициенты поверхностного пиннинга  $\alpha_s(T)$  для поверхности и интерфейса имеют малые значения (слабый пиннинг), однако проявляют существенно разные температурные зависимости (рис. 5в). Пиннинг на поверхности слабо изменяется во всем диапазоне температур. В противоположность этому,  $\alpha_{inter}(T)$  при низких температурах примерно совпадает с  $\alpha_{surf}(T)$ , а при температуре около 70–80 К испытывает резкий скачок (рис. 5в), что связано с появлением парамагнитной фазы вблизи поверхности подложки. На интерфейсе ферромагнетик/парамагнетик пиннинг спинов оказывается большим по величине, чем на поверхности. Это согласуется с выводом о дополнительном пиннинге доменных стенок на границе ферромагнетик/парамагнетик, который был сделан выше по результатам измерения зависимости величины коэрцитивного поля от температуры.

Зависимость ширины линии резонансов стоячих спиновых волн от температуры приведена на рис. 6. Для сравнения также показана зависимость ширины резонанса для однородной пленки Pd<sub>94</sub>Fe<sub>6</sub>



**Рис. 4.** Верхняя панель — спектры спин-волнового резонанса градиентной пленки сплава Pd-Fe при различных температурах. Точки — эксперимент, красные линии — модель. Нижняя панель — соответствующие распределения амплитуды прецессии  $m(z)$  по толщине пленки. Красная штрихпунктирная линия — зависимость потенциала  $V$  от координаты  $z$ .

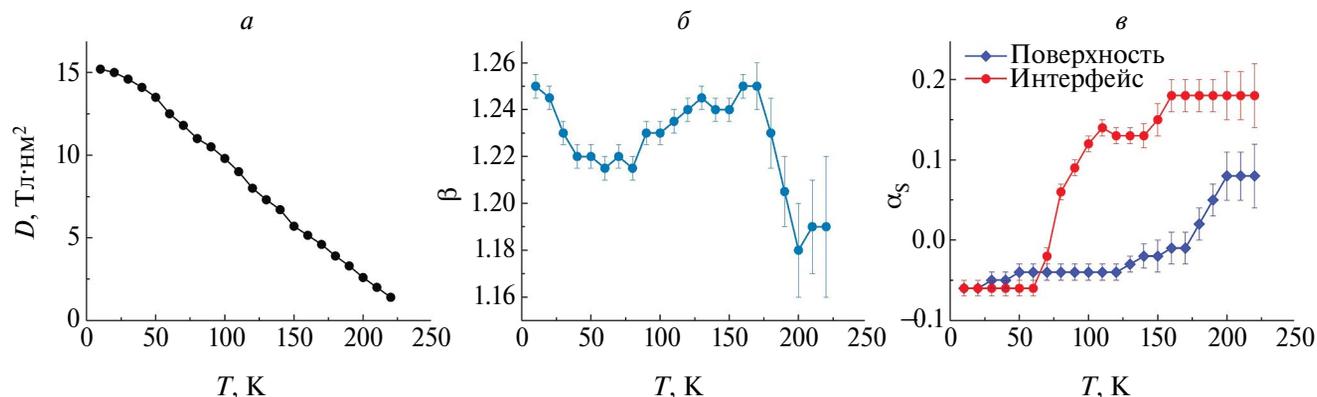


Рис. 5. Температурные зависимости нормированной обменной жесткости (а), отношения эффективной намагниченности к намагниченности насыщения (б) и коэффициентов пиннинга на поверхности и интерфейсе ферромагнетик/парамагнетик (в).

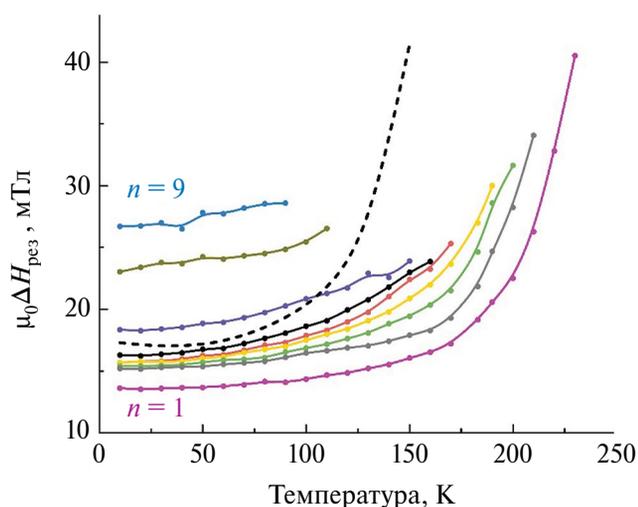


Рис. 6. Зависимость ширины на полувысоте резонансов мод ССВ неоднородной пленки Pd-Fe (сплошные линии) и однородной пленки  $\text{Pd}_{94}\text{Fe}_6$  (штрихпунктирная линия) от температуры.

с температурой Кюри 175 К (пунктирная кривая). Как видно из рисунка, ширина резонанса моды  $n = 1$  имеет схожую температурную зависимость с таковой в однородном образце. А ширина резонанса моды  $n = 9$  практически не зависит от температуры. Подробное исследование данных особенностей находится за пределами интересов данной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование особенностей температурной зависимости спектра спиновых волн в тонкой пленке сплава Pd-Fe градиентного состава показало, что во всем измеренном диапазоне температур резонансный спектр стоячих спиновых волн описывается классическим теоретическим представлением. Для корректной аппроксимации экспериментальных

данных необходимо учитывать два зависящих от температуры параметра: 1) усредненную по толщине нормированную обменную жесткость  $\bar{D}(T)$  и 2) коэффициенты поверхностного пиннинга спинов  $\alpha_s(T)$ . При этом  $\alpha_{\text{inter}}(T)$  при низких температурах совпадает с  $\alpha_{\text{surf}}(T)$ , а при температуре около 70–80 К имеется резкий скачок, что связано с появлением парамагнитной фазы вблизи интерфейса пленка/подложка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № . 22-22-00629; <https://rscf.ru/en/project/22-22-00629/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chumak A.V., Kabos P., Wu M. et al. // IEEE Trans. Magn. 2022. V. 58. No. 6. P. 1.
2. Barman A., Gubbiotti G., Ladak S. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2021. V. 33. Art. No. 413001.
3. Rezende S.M. Fundamentals of magnonics. Springer Nature Switzerland AG, 2020.
4. Губанов В.А., Кругляк В.В., Садовников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 417; Gubanov V.A., Kruglyak V.V., Sadovnikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 362.
5. Хутиева А.Б., Акимова В.Р., Бегинин Е.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 792; Khutueva A.B., Akimova V.R., Beginin E.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 697.
6. Хутиева А.Б., Садовников А.В., Анненков А.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1542; Khutueva A.B., Sadovnikov A.V., Annenkov A.Yu. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1205.
7. Ignatchenko V.A., Tsikalov D.S. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. No. 12. Art. No. 123903.
8. Ignatchenko V.A., Tsikalov D.S. // J. Magn. Mater. 2020. V. 510. Art. No. 166643.
9. Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Важенникова И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1469;

- Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Vazhenina I.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1265.
10. *Важенина И.Г., Чеканова Л.А., Исхаков Р.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 786; *Vazhenina I.G., Chekanova L.A., Iskhakov R.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 713.
11. *Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1658; *Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Vazhenina I.G. et al.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 10. P. 1861.
12. *Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Golovchanskiy I.A., et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 12. No. 24. Art. No. 4361.
13. *Gallardo R.A., Alvarado-Seguel P., Schneider T. et al.* // New J. Phys. 2019. V. 21. No. 3. Art. No. 033026.
14. *Ododo J.C.* // J. Physics F. 1983. V. 13. No. 6. P. 1291.
15. *Esmaeili A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I. et al.* // Sci. China Mater. 2021. V. 64. No. 5. P. 1246.
16. *Esmaeili A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I. et al.* // Thin Solid Films. 2019. V. 669. P. 338.
17. *Yanilkin I., Mohammed W., Gumarov A. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 11. No. 1. Art. No. 64.
18. *Golovchanskiy I.A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2022. V. 6. No. 6. Art. No. 064406.
19. *Янилкин И.В., Гумаров А.И., Головчанский И.А. и др.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 2. С. 214; *Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Golovchanskiy I.A. et al.* // Tech. Phys. 2023. V. 68. No. 2. P. 202.
20. *Fallarino L., Riego P., Kirby B.J. et al.* // Materials. 2018. V. 11. No. 2. P. 251.
21. *Fallarino L., Quintana M., Rojo E.L. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2021. V. 16. No. 3. Art. No. 034038.
22. *Quintana M., Meléndez A., Valderrama C.M. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2022. V. 18. No. 5. Art. No. 054024.
23. *Kuz'min M.D.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. No. 18. Art. No. 184431.

## Features of the temperature dependence of the spectra of spin waves in a thin Pd-Fe film of gradient composition

I. V. Yanilkin<sup>1,2,\*</sup>, A. I. Gumarov<sup>1,2</sup>, B. F. Gabbasov<sup>1,2</sup>, R. V. Yusupov<sup>1</sup>, L. R. Tagirov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008, Russia

<sup>2</sup> Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\* e-mail: yanilkin-igor@yandex.ru

An epitaxial film of a Pd-Fe alloy with a thickness of 202 nm was synthesized with an iron concentration varying in depth from 2 to 10 at. %. The temperature dependence of the spin-wave resonance spectra was measured in the film. Modeling of the spectra of standing spin waves was carried out. From the correlation of the theoretical spectra with the experimental data, the temperature dependences of the normalized exchange stiffness, the ratio of effective magnetization to saturation magnetization, and the surface spin pinning coefficients were obtained.

*Keywords:* graded magnetic material, molecular beam epitaxy, palladium-iron alloy, spin-wave resonance

УДК 537.622.6

## СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ , ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

© 2024 г. И. В. Яцык<sup>1,\*</sup>, Р. М. Еремина<sup>1</sup>, Е. М. Мошкина<sup>2</sup>, Р. Г. Батулин<sup>3</sup>, А. В. Шестаков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

<sup>4</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук», Москва, Россия

\* E-mail: i.yatzyk@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Изучено кристаллообразование Fe-Ga оксидов и Fe-Ga-Cu боратов в многокомпонентной раствор-расплавной системе на основе  $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Из температурной зависимости и намагниченности спектров электронного спинового резонанса полученного монокристалла  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  определена температура Кюри — Вейсса ( $\theta_{\text{CW}} = 289$  К) и температура фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик  $T_C = 288$  К. В упорядоченной фазе наблюдаются линии спин-волнового резонанса в спектре магнитного резонанса.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, электронный спиновый резонанс, ферромагнетики, спин-волновой резонанс

DOI: 10.31857/S0367676524070195, EDN: PAAWOK

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды и бораты переходных металлов, в том числе содержащие катионы Cu, Fe и Ga, являются базовыми материалами и обладают значительным потенциалом прикладного использования, разнообразными свойствами и широкой вариативностью кристаллических структур. Важной особенностью таких соединений в отношении вышеупомянутых катионов (в частности, трехвалентных  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ) является существование, во многих случаях, непрерывного ряда твердых растворов. Замещение парамагнитного катиона  $\text{Fe}^{3+}$  диамагнитным  $\text{Ga}^{3+}$  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  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в фазу моноклинного  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  путем последовательного замещения  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ . Однако данный переход осуществляется не напрямую, а через ромбическую фазу  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . Ромбические  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  являются достаточно перспективными магнитоэлектрическими

мультиферроиками [8–12,14]. Магнитные и магнитоэлектрические свойства данных соединений в сильной степени зависят от концентрации  $x$ . Диапазон стабильности этой фазы в зависимости от концентрации: от  $x = 0.6$  до  $x = 1.2$  [9]. Данное соединение интересно и со структурной точки зрения: присутствует четыре неэквивалентные позиции, занятые катионами железа и галлия, причем, согласно разным источникам, в зависимости от способа приготовления образцов, изменяется и заселенность данных позиций катионами Fe/Ga, влияя на температуру ферромагнитного упорядочения [9].

Добавление двухвалентной подсистемы  $\text{Cu}^{2+}$  к Fe-Ga — содержащим системам позволяет значительно расширить спектр рассматриваемых структур и свойств соединений, которые также образуют непрерывный ряд Fe-Ga твердых растворов [15,16]. В частности, таковыми являются моноклинные людовигиты  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ , рассматриваемые с ростовой точки зрения в данной работе.

Ромбические  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  и людовигиты  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$  в своих структурах содержат по 4 неэквивалентные

катионные позиции, что влечет за собой возможность возникновения сложных вариантов магнитного упорядочения. Работа с твердыми растворами предполагает тщательный контроль катионного состава на стадии роста, осуществляемый посредством управления условиями получения образцов. В работе для обеспечения таких условий используется раствор-расплавный метод. Данный метод позволяет наблюдать одновременную кристаллизацию нескольких фаз (например, если речь идет о пересечении фазовой границы) без потери в качестве и размерах образцов, и допускает получение образцов с разным составом из одного и того же раствора-расплава с помощью последовательных добавок [17, 18]. Правильный выбор растворителя позволяет выстроить в раствор-расплавной системе промежуточные химические связи (между компонентами растворителя и растворимого), способствующие контролю состава кристалла [18].

Данная работа представляет результаты исследования магнитных свойств ромбического  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ , полученных при изучении фазообразования в многокомпонентной раствор-расплавной системе на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при кристаллизации Fe-Ga оксидов и боратов, методами электронного спинового резонанса (ЭСР) и магнитометрии.

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения ростовых экспериментов в данной работе использовался раствор-расплавный метод. Растворы-расплавы готовились в платиновом тигле ( $V = 100 \text{ см}^3$ ) при температуре  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  путем последовательного сплавления компонентов раствор-расплавной системы. Приготовленные растворы-расплавы выдерживались в течение 3 часов при температуре  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем оценивалось кристаллообразование и изучалась последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз (ВТКФ). После поисковой стадии, для выращивания монокристаллических образцов, температура в печи сначала снижалась быстро, со скоростью  $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$  до стартовой температуры  $T_{\text{старт}} = (T_{\text{нас}} - 5) \text{ }^\circ\text{C}$ , далее медленно, со скоростями  $1\text{--}4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{сутки}$ . После окончания этапа роста, выросшие монокристаллы отделялись от остатков раствора-расплава травлением в 20 %-ном водном растворе азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ .

Измерения спектров ЭСР кристалла  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ , имеющего форму иголки с размерами  $3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}$ , были проведены на спектрометре фирмы Varian E-12 X (диапазон 9.4 ГГц) оборудованный резонатором ER4131VT с азотным продувом и возможностью изменения температуры от 300 и до 700 К. Угловые зависимости спектров ЭСР были измерены на спектрометре Bruker ER200 SRC (EMX/plus) на частоте 9.4 ГГц. Спектры ЭСР регистрировались в диапазоне температур от 294 до 448 К.

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). Петли магнитного гистерезиса измерялись в диапазоне полей до 5 Тл.

Для уточнения стехиометрической формулы монокристалла использовался метод рентген-флуоресцентного анализа (РФА), выполненный на приборе Bruker S2 Ranger.

#### ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСТВОР-РАСПЛАВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ FE-GA ОКСИДОВ И Fe-Ga-Cu БОРАТОВ

Как отмечалось ранее, при работе с раствор-расплавным методом ключевую роль играет выбор растворителя. Ввиду высокой важности контроля состава твердых растворов Fe-Ga и Fe-Ga-Cu соединений, необходимо изучить возможное влияние компонентов растворителя, используемого в данной работе, на состав кристаллизующего вещества. Стартовая изучаемая раствор-расплавная система имела следующий вид:

$$(100 - n)\% \text{ масс.} (\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + n\% \text{ масс.} (2\text{CuO} + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3). \quad (1)$$

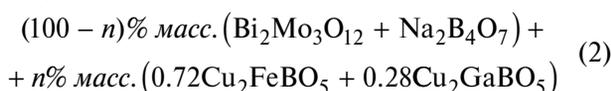
Система (1) рассчитана на стехиометрию людовита  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$ , в качестве кристаллообразующего и не содержит оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на первоначальном этапе, а в качестве растворителя используется смесь  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без дополнительного введения оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  сверх стехиометрии буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . На первоначальном этапе концентрация кристаллообразующего  $n$  составила 33 %.

Ранее [18], на аналогичных системах для Mn-содержащих людовитов, было показано существенное влияние оксида  $\text{MoO}_3$  на присутствие фазы, содержащей катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , и влияние добавок оксида  $\text{Na}_2\text{O}$  (либо буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) на присутствие фазы, содержащей катионы  $\text{Mn}^{3+}$ . В системе (1) доля буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  на массу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  рассчитывалась аналогично отношению  $\text{Na}_2\text{O} / \text{Mn}_2\text{O}_3 = 1$  в [18] (в соответствии с возможным формированием промежуточных химических связей типа  $\text{NaFeO}_2$  и  $\text{NaMnO}_2$ ). Однако кристаллообразование в системе (1) значительно отличается от ранее изученной марганец-содержащей системы, что может быть обусловлено разными температурами разложения трехоксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : температуры разложения  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с потерей кислорода и образованием оксида  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , содержащий марганец в валентном состоянии (2+, 3+) лежат в диапазоне рабочих температур (900—1100 °C), а оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  остается стабильным при существенно больших температурах. Таким образом, в отличие от изменяющейся валентности катионов марганца, валентность катиона  $\text{Fe}^{3+}$  остается стабильной, что в значительной мере влияет на последовательность ВТКФ. Несмотря на возможность катионов  $\text{Fe}^{2+}$  входить в структуру молибдата, изоструктурному

$Mn^{2+}MoO_4$ , как было показано в [18] существованием твердых растворов  $Mn_{1-x}Fe_xMoO_4$ , фаза  $Fe^{2+}MoO_4$  в системе (1) не реализуется. Так, высокотемпературной кристаллизующейся фазой стартовой системы (1) является фаза гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ , содержащая только катионы  $Fe^{3+}$ , несмотря на стехиометрию людвига в части кристаллообразующего. Видимо, ввиду того что растворимость оксидов меди и бора значительно превышает растворимость  $Fe_2O_3$ , увеличивается вероятность вхождения  $Fe_2O_3$  в кристаллическую фазу, нежели  $CuO$  и  $B_2O_3$ , как следствие — кристаллизация только железосодержащей фазы гематита.

На следующем этапе в раствор-расплавную систему (1) был введен оксид  $CuO$  в соотношении  $Bi_2Mo_3O_{12}:CuO = 1:0.5$ . Такое изменение состава раствора-расплава позволило изменить ВТКФ на фазу шпинели  $CuFe_2O_4$  — медь-содержащую фазу. После увеличения доли оксида меди до  $Bi_2Mo_3O_{12}:CuO = 1:1$ , произошла очередная смена ВТКФ на фазу людвига  $Cu_2FeVO_5$ . Таким образом, кристаллизация фазы железо-медного людвига из раствора-расплава на основе  $Bi_2Mo_3O_{12}-Na_2B_4O_7$  возможна при введении оксида  $CuO$  в растворитель сверх стехиометрии людвига.

Ранее [16] было показано, что получение медь-галлиевого людвига  $Cu_2GaVO_5$  возможно из подобных растворов-расплавов без необходимости добавления оксида меди сверх стехиометрии. На следующем этапе, в раствор-расплав были добавлены оксиды  $Ga_2O_3$  и  $B_2O_3$  из расчета на то, чтобы убрать всю «лишнюю» медь из растворителя. Таким образом, новая раствор-расплавная система может быть записана в следующем виде:



Концентрация  $n$  в данной системе была равна  $n = 31\%$ . В данной системе наблюдается кристаллизация двух фаз — фазы людвига  $Cu_2Fe_{1-x}Ga_xVO_5$  и фазы ромбического  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$ , причем без введения меди в растворитель, как в системе (1) в отсутствие оксида галлия в растворе-расплаве. Далее была увеличена концентрация оксида  $Ga_2O_3$  до предельного соотношения  $Fe:Ga = 3:2$ , соответствующего границе стабильности фазы ромбического  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$ . ВТКФ данной системы является фаза  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$ . Монокристаллы данного соединения были получены при спонтанной кристаллизации, температура насыщения раствора-расплава составила  $T_{\text{нас}} = 980^\circ\text{C}$ , скорость понижения температуры —  $dT/dt = 8^\circ\text{C}/\text{сут}$ , рост проходил в течение 24 часов. Выросшие кристаллы представляют собой черные ортогональные призмы с максимальным размером  $3 \times 0.2 \times 0.2$  мм.

Фазовый состав полученных кристаллов контролировался с помощью рентгеноструктурного анализа. Реальный химический состав ромбического  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$ , а именно соотношение  $Fe/Ga$  исследовалось методом РФА. Анализ показал равномерное распределение железа и галлия в образце. Для

получения наиболее объективных результатов, были проанализированы 9 точек отобранного для исследования магнитных свойств монокристалла. Реальный состав данного соединения соответствует формуле  $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ . Таким образом, реальное соотношение  $Fe/Ga$  меньше аналогичного соотношения «по закладке», что согласуется с разницей коэффициентов распределения оксидов  $Fe_2O_3$  и  $Ga_2O_3$  в исследуемых растворах-расплавах: оксид галлия характеризуется меньшей растворимостью, вследствие чего в большем количестве входит в кристаллизующуюся фазу, нежели железо. Аналогичный механизм может быть применен для анализа перехода к фазе ромбических  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$  от фазы людвига при сравнении растворимости  $B_2O_3$ ,  $CuO$  и  $Ga_2O_3$ .

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$

Монокристаллический образец  $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$  имеет форму иглы, где вдоль самой иглы направлена ось  $c$ , а перпендикулярно игле — плоскость  $ab$ .

Температурные зависимости намагниченности были получены в температурном диапазоне  $4.2-304$  К в магнитном поле  $H = 50, 100$  Э (рис. 1а).

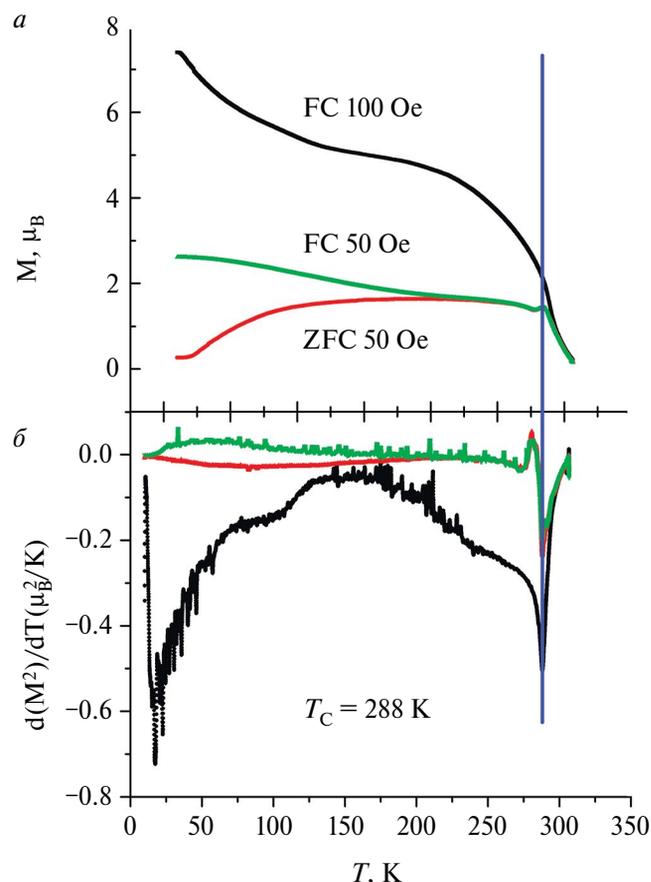


Рис. 1. Температурные зависимости  $Fe_{1.1}Ga_{0.9}O_3$ : намагниченности (FC- и ZFC-режим) (а);  $d(M^2)/dT$  в ориентации, когда магнитное поле параллельно оси  $c$  кристалла (б).

Качественно, данные кривые соответствуют результатам, полученным в [19] для  $\text{FeGaO}_3$ . Уже при комнатной температуре наблюдается резкий рост намагниченности, соответствующий ферримагнитному фазовому переходу. Ниже температуры перехода наблюдается бифуркация кривых FC и ZFC в широком температурном диапазоне, зависящем от величины приложенного поля. Ниже точки бифуркации (температура, соответствующая расхождению кривых FC и ZFC) наблюдается плавный изгиб кривой FC и дальнейший рост.

Для более точного определения температуры ферримагнитного фазового перехода, были построены зависимости  $\partial M^2/\partial T(T)$ , пропорциональные магнитному вкладу в теплоемкость для ферромагнетиков [20]. Результирующие кривые представлены на рис. 1б.

Для уточнения температуры ферримагнитного фазового перехода  $T_C$  были использованы зависимости  $\partial M^2/\partial T(T)$ , используемые для анализа магнитных свойств ферромагнетиков, так как данный подход хорошо зарекомендовал себя и для анализа ферримагнитных систем [20–22]. В сравнении с подходом для антиферромагнетиков, где необходимо анализировать зависимость  $\partial(\chi T)/\partial T(T)$  [22–24], результирующие кривые позволяют получить однозначные значения с достаточной точностью.

Согласно температурным зависимостям производной квадрата намагниченности, температура ферримагнитного фазового перехода, исходя из результатов магнитометрии, составила  $T_C = 288$  К.

Полевые зависимости намагниченности  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  представлены на рис. 2. Ниже температуры  $T_C$  полевые зависимости представляют собой практически прямоугольные петли с вертикальными стенками и характеризуются малой коэрцитивной силой — 60 Э при температуре  $T = 10$  К. За пределами полевого гистерезиса намагниченность достигает

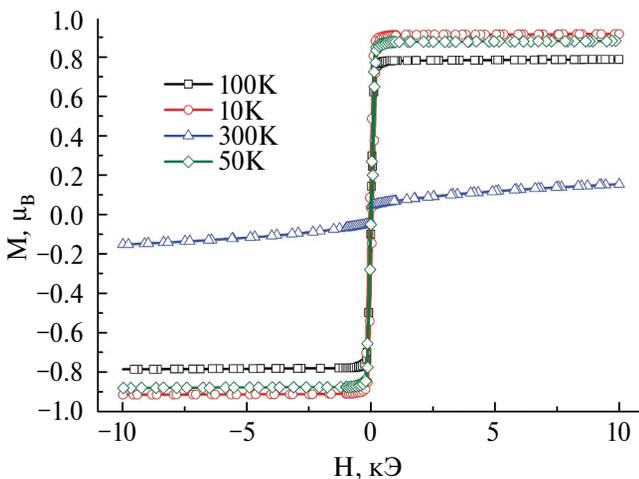


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ .

намагниченности насыщения и остается постоянной в измеряемом диапазоне полей.

Магнитный момент насыщения образца, определенный из полевых зависимостей намагниченности, не превышает  $0.9 \mu_B$ , что значительно меньше рассчитанного  $\mu_{\text{эф}} = 6.2 \mu_B$ . Такое отклонение может быть объяснено проявлением ферримагнитного состояния вещества. Данный вопрос нуждается в проведении более детальных исследованиях магнитного поведения, запланированных в будущем.

Зависимость спектров электронного спинового резонанса от угла измерялись в двух ориентациях: 1) внешнее магнитное поле лежит в плоскости  $ab$  (рис. 3а); 2) внешнее магнитное поле лежит в плоскости  $bc$  (рис 3б).

В спектре ЭСР для плоскости  $ab$  наблюдается две интенсивные линии, которые имеют резкую угловую

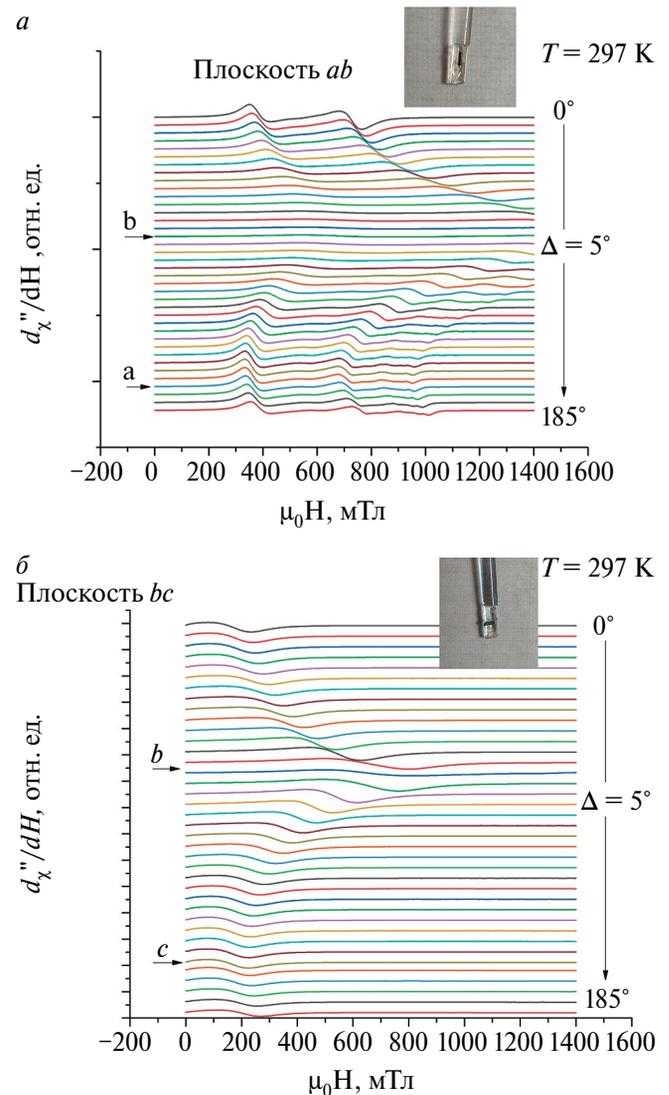


Рис. 3. Эволюция линии ЭСР при изменении угла для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  при комнатной температуре (297 К) в плоскости  $ab$  (а),  $bc$  (б).

зависимость. Около  $80^\circ$  интенсивность линий спектра ЭСР достигает минимума, и положение резонансного поля смещается в сильные поля, вторая линия ЭСР не регистрируется в данном поле диапазоне (от 0 до 1.4 Тл). Предположительно данное направление соответствует оси  $b$ , а соответственно  $170^\circ$  направление оси  $a$ .

На рис. 3б представлена эволюция линии спинового резонанса от угла в плоскости  $bc$ . Регистрируется только одна линия ЭСР. Форма линии аппроксимировалась выражением:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left[ \frac{\Delta H + \alpha(H - H_{res})}{4(H - H_{res})^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H - H_{res})}{4(H + H_{res})^2 + \Delta H^2} \right] \quad (3)$$

где  $H_{res}$  — положение резонансной линии,  $\Delta H$  — ширина линии, а  $\alpha$  — параметр асимметрии линии [25].

Из анализа формы линии были получены: угловые зависимости ширины линии ЭСР и резонансного поля (рис. 4). При  $70^\circ$  наблюдается резкое увеличение ширины линии ЭСР и резонансного поля до 700 мТл. Можно предположить, что данному углу соответствует ось  $b$ .

Угловую зависимость резонансного магнитного поля можно описать выражением [26] для ферромагнитных областей:

$$\left( \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = \left[ H_{0z} + 2H_{A1} \sin^2 2\theta_0 + H_{A2} \sin^2 2\theta_0 \right] \times \left[ H_{0z} + 2H_{A1} \cos 2\theta_0 + 4H_{A2} \sin^2 \theta_0 (1 + 2\cos 2\theta_0) \right], \quad (4)$$

где  $H_{A1} = K_1/M_0$  и  $H_{A2} = K_2/M_0$  — поля анизотропии, а  $H_{0z}$  — проекция магнитного поля  $H_z$  на направление  $M_0$ . Из аппроксимации угловой зависимости резонансного значения магнитного поля были получены следующие параметры:  $H_{0z} = 15.2 \pm 0.2$  мТл;  $H_{A1} = 4.9 \pm 0.2$  мТл;  $H_{A2} = -1.8 \pm 0.2$  мТл.

Измерены спектры ЭСР при изменении температуры от 250 К и до 448 К. Положение кристалла относительно внешнего поля было выбран таким образом, что линия спектра ЭСР находилась в самых низких полях, предположительно данное направление соответствует направлению оси  $a$ . Эволюция линии спектра ЭСР при изменении температуры представлена на рис. 5. Спектр возможно было зарегистрировать при температуре 250 К в высоких полях (1.4 Тл). При увеличении температуры линия смещалась к низким полям (330 мТл), а интенсивность линии росла и максимум достигает при температуре 320 К, далее интенсивность убывает обратно пропорционально температуре. При температуре 280 К в спектре отчетливо видно две линии, которые проявлялись при комнатной температуре и имеют угловую зависимость. При повышении температуры линии стремятся к резонансному полю около

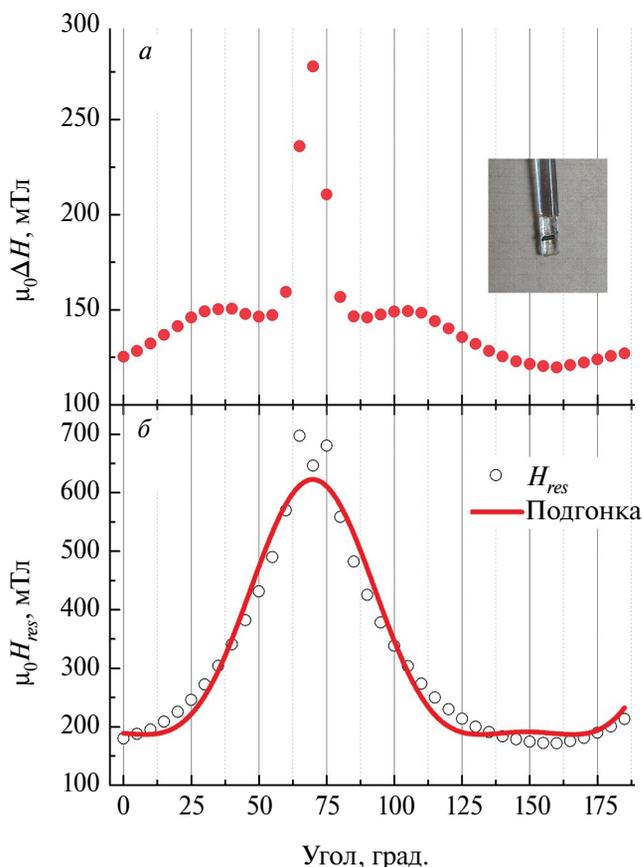


Рис. 4. Угловая зависимость ширины линии ЭСР (а) и резонансного поля (б) для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  при комнатной температуре (297 К) в плоскости  $bc$ .

330 мТл и совпадают. Далее линия ЭСР ведет себя как одиночная линия.

Используя выражение (3), аппроксимировали форму линии при изменении температуры. Температурные зависимости экспериментальных спектров и их аппроксимация представлены на рис. 6. Отметим, что интегральная интенсивность обратно пропорциональна температуре, что явно подчиняется закону Кюри—Вейса. При сравнении интегральной интенсивности с восприимчивостью того же образца при той же температуре, можно отнормировать интегральную интенсивность и построить температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости (рис. 7). Аппроксимируя полученную зависимость прямой, мы определили константу Кюри  $C = 2.28$  К/(см<sup>3</sup>·моль) и температуру Кюри—Вейсса  $\theta_{CW} = 289$  К.

При подробном рассмотрении угловой зависимости спектров ЭСР (рис. 8) наблюдается множество дополнительных линий, которые невозможно объяснить одним парамагнитным или ферромагнитным центром. Однако можно предположить, что наличие таких сигналов связано со спин-волновым резонансом [26, 27]. Более подробный и детальный анализ данного явления требует отдельного исследования.

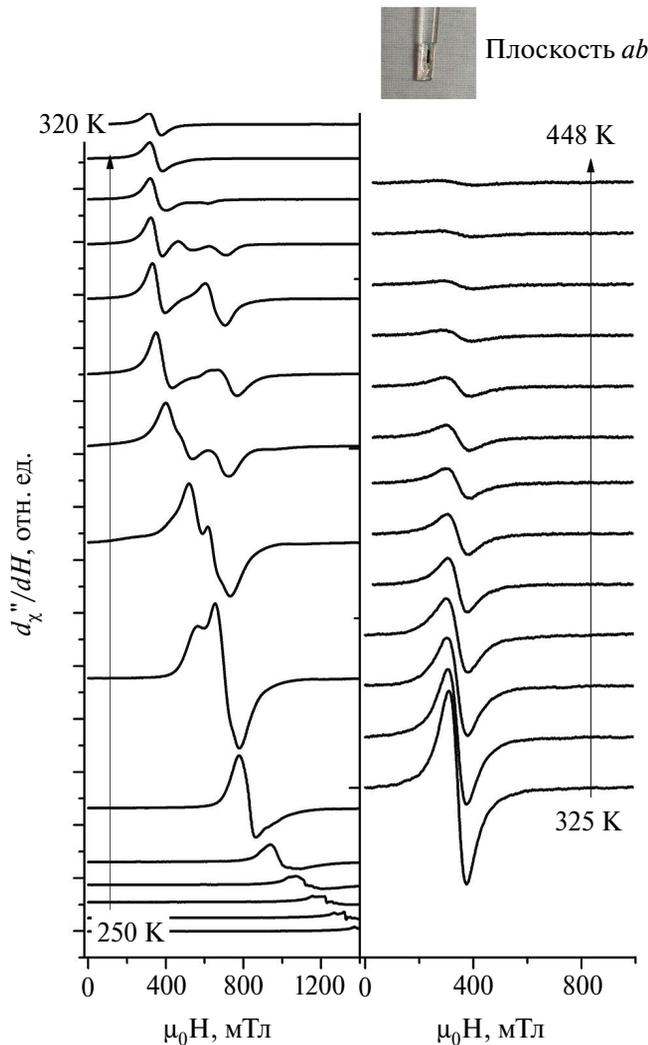


Рис. 5. Эволюция линии спектра ЭПР при изменении температуры для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  при угле  $160^\circ$  в плоскости  $ab$ .

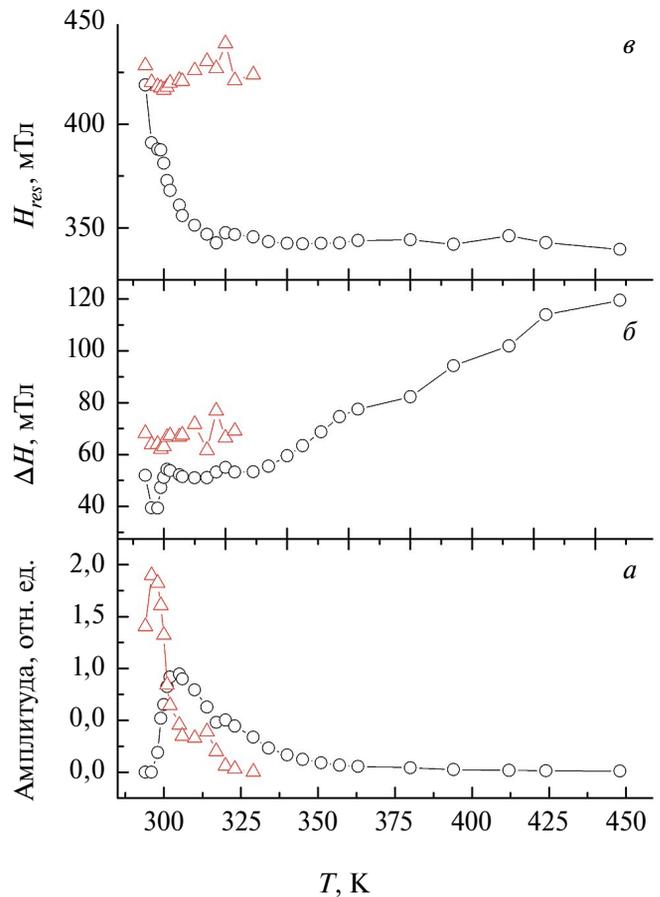


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной интенсивности (а), ширины линии ЭСР (б) и резонансного поля (в) для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  в плоскости  $ac$ .

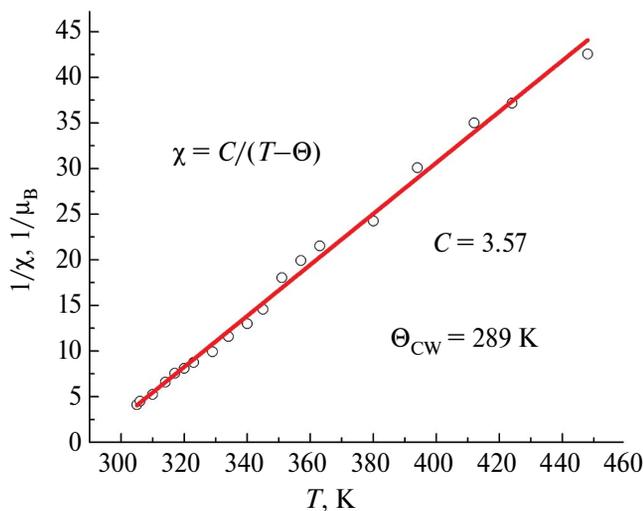


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  в температурном диапазоне от 300 до 450 К.

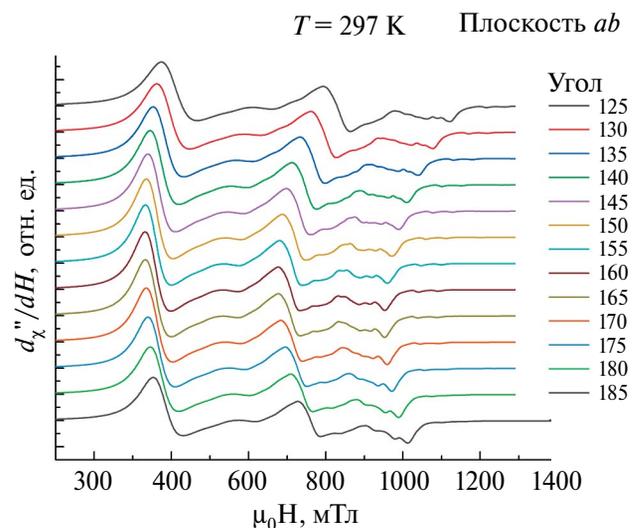


Рис. 8. Подробное рассмотрение угловой зависимости спектров ЭСР для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  при комнатной температуре (297 К) в плоскости  $ab$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования кристаллообразования в раствор-расплавной системе на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}-\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7-\text{V}_2\text{O}_3$  при растворении смеси оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$  с различным содержанием оксида галлия, была получена последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз и монокристаллические образцы, среди которых гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , шпинель  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , людвицит  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$  и ромбический  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ .

Были исследованы угловые и температурные зависимости спектров электронного спинового резонанса монокристалла ромбического  $\text{Fe}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$  (состав указан по данным РФА) в плоскостях  $ab$  и  $bc$ , с высокой точностью определены направления кристаллографических осей. Установлено, что исследуемое соединение является ферромагнетиком с температурой магнитного фазового перехода  $T_C \approx 288$  К. Совместный анализ результатов, полученных методами ЭСР и магнетометрии, позволил оценить постоянную Кюри  $C = 2.28$  К/(см<sup>3</sup>·моль) и температуру Кюри  $\theta = 289$  К, несмотря на отсутствие высокотемпературных измерений намагниченности.

В спектрах электронного спинового резонанса при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно оси с обнаружено множество линий (около 9 штук), что может соответствовать спин-волновому резонансу в монокристалле  $\text{Fe}_{1,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_3$ . Для более детального анализа спектров ЭСР нужны дальнейшие исследования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-20019 (<https://rscf.ru/project/22-12-20019/>) и Красноярского краевого фонда науки. 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 Казанского научного центра РАН. Авторы выражают благодарность Институту геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета за исследование методом рентген-флуоресцентного анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерёмина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 999; Eremina R.M., Moshkina E.M., Gavrilova T.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 912.
2. Курилова А.В., Соколов А.Э., Сухачёв А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 726; Kurilova A.V., Sokolov A.E., Sukhachev A.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 610.
3. Тарасенко Т.Н., Михайлов В.И., Кравченко З.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1307; Tarasenko T.N., Mikhaylov V.I., Kravchenko Z.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1113.
4. Абдрахманов В.Л., Завьялов Д.В., Конченков В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 61; Abdrahmanov V.L., Zav'yalov D.V., Konchenkov V.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 53.
5. Салихов С.В., Толеуханова С.К., Бордюжин И.Г., Савченко А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 10. С. 1394; Salikhov S.V., Toleukhanova S.K., Bordyuzhin I.G., Savchenko A.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No 10. P. 1275.
6. Калашникова А.М., Писарев Р.В., Безматерных Л.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. № 9. С. 568; Kalashnikova A.M., Pisarev R.V., Bezmaternykh L.N. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. No. 9. P. 452.
7. Троянчук И.О., Бушинский М.В., Карпинский Д.В. и др. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 394. P. 212.
8. Bezmaternykh L.N., Mashchenko V.G., Temerov V.L. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87. P. 578.
9. Roy Amritendu, Mukherjee Somdutta, Gupta Rajeev et al. // Ferroelectrics. 2014. V. 473. P. 154.
10. Lefevre C., Roulland F., Thomasson A. et al. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 14832.
11. Kaneko Y., Arima T., He J.P. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 555.
12. Arima T., Higashiyama D., Kaneko Y. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. Art. No. 064426.
13. Bakr Mohamed M., Fuess H. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2090.
14. Saha R., Shireen A., Shirodkar S.N. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2353.
15. Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 545. P. 125723.
16. Petrakovskii G.A., Bezmaternykh L.N., Velikanov D.A. et al. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2077.
17. Moshkina E., Molokeev M., Belskaya N. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2021. V. 23. P. 6761.
18. Moshkina E., Seryotkin Y., Bovina A. et al. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 503(1). P. 1.
19. Mukherjee S., Garg A., Gupta R. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. Art. No. 112904.
20. Moshkina E., Ritter C., Eremin E. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2017. V. 29. P. 245801.
21. Chikazumi S. Physics of ferromagnetism. Ch. 15–17. New York: Oxford University Press, 1997.
22. Moshkina E., Eremin E., Veligzhanin A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 584. P. 171072.
23. Мошкина Е.М., Молокеев М.С., Еремин Е.В. и др. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 6. С. 1054.
24. Мошкина Е.М., Бельская Н.А., Молокеев М.С. и др. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. № 1. С. 24.
25. Janhavi P., Joshiand S., Bhat V. // J. Magn. Reson. 2004. V. 168. P. 284.
26. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Москва: Наука, 1973. 593 с.

27. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 197; Iskhakov R.S., Stolyar S.V., Chekanova L.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 2. P. 181.

## Synthesis and magnetic properties of $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$ measured by electron spin resonance technique

I. V. Yatsyk<sup>1,\*</sup>, R. M. Eremina<sup>1</sup>, E. M. Moshkina<sup>2</sup>, R. G. Batulin<sup>3</sup>, A. V. Shestakov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

<sup>2</sup>Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk 660036, Russia

<sup>3</sup>Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008, Russia

<sup>4</sup>Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia

\*e-mail: i.yatzyk@gmail.com

The crystal formation of Fe-Ga oxides and Fe-Ga-Cu borates was studied in multicomponent flux system based on  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Thermal dependence of magnetization of electron spin resonance of obtained  $\text{Fe}_{1.1}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_3$  single crystal was studied, the Curie — Weiss temperature ( $\theta_{\text{CW}} = 289$  K) and ferrimagnet-paramagnet phase transition temperature  $T_{\text{C}} = 288$  K have been defined. The spin-wave resonance lines are observed in the spectrum of magnetic resonance in the ordered phase.

*Keywords:* flux growth, phase diagram, electron spin resonance, ferrimagnets, spin-wave resonance

УДК 538.915:538.955

## НАМАГНИЧИВАНИЕ СИСТЕМЫ ВЫСОКОСПИНОВЫХ ИОНОВ В НУЛЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ СВЧ-ИМПУЛЬСАМИ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. М. Р. Арифиллин<sup>1,\*</sup>, В. Л. Бердинский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Оренбургский государственный университет», Оренбург, Россия

\* E-mail: arifullinm@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Показано, что резонансные СВЧ-импульсы способны создавать намагниченность высокоспиновых ( $S \geq 1$ ) ионов металлов даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Такая трансформация спиновых состояний ионов аналогична переходу «выстраивание–ориентация» в атомной спектроскопии. Эти манипуляции позволяют переводить результаты элементарных операций квантового компьютеринга, выполняемого в нулевых магнитных полях, в физически наблюдаемые величины.

*Ключевые слова:* парамагнитный ион, квантовые вычисления, кубит

DOI: 10.31857/S0367676524070201, EDN: OZTTVL

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] показаны возможности использования парамагнитных ионов и триплетных молекул со спином  $S = 1$  в качестве перспективной элементной базы квантовых компьютеров, не требующих использования сильных магнитных полей, сверхвысокого вакуума или лазерного излучения. В этих же работах приведены примеры реализаций некоторых операций квантовых вычислений в нулевых магнитных полях. Энергетические уровни спиновых состояний большинства неорганических и перспективных металлоорганических комплексов переходных металлов попадают в хорошо освоенные и доступные СВЧ-диапазоны электромагнитных волн [4, 5]. Однако спиновая динамика высокоспиновых ионов в нулевых магнитных полях качественно отличается от привычной спиновой динамики в сильных магнитных полях, теория которой хорошо разработана для требований радиоспектроскопии ЭПР. Спиновые состояния парамагнитных ионов в нулевых магнитных полях не создают наблюдаемой намагниченности; они соответствуют состояниям, которые в оптической спектроскопии описываются термином «выстраивание». Отсутствие простых наблюдаемых величин затрудняет наблюдение результатов спиновых манипуляций и хранения результатов элементарных операций квантовых вычислений.

В настоящее время предложено множество различных подходов к физической реализации квантового

компьютера [6–12]. Некоторые из этих подходов включают использование холодных ионов, заключенных в линейную ловушку и взаимодействующих с лазерным излучением [13], представление кубитов с помощью магнитного потока через сверхпроводящий контур или использование электронов на поверхности жидкого гелия [14]. Однако практическая реализация многих предлагаемых физических систем для обработки квантовой информации требует очень дорогостоящих, сложных и, как правило, ненадежных физических и технических методов, таких как сверхнизкие температуры, сверхсильные магнитные поля, сверхглубокий вакуум, сложные лазерно-оптические методы охлаждения. Эти требования усложняют разработку реального квантового компьютера на их основе. Исключение этих требований — важный этап технической реализации элементов квантовой памяти и квантовой обработки информации [15–17].

В нулевом магнитном поле спиновые состояния ионов с двумя неспаренными электронами и с суммарным спином  $S = 1$  в кристаллах с одноосной анизотропией описываются спиновым гамильтонианом [4, 5]

$$H_0 = D \cdot S_z^2, \quad (1)$$

где  $D$  — параметр расщепления в нулевом поле (РНП), который определяется спин-орбитальным взаимодействием. Например, в кристаллической решетке  $K_3Co(CN)_6$  ион  $Cr^{3+}$  РНП соответствует частоте  $D = 4.98$  ГГц. Ион  $Fe^{3+}$  имеет 6 уровней

энергий, а РНП соответствует частоте 12–20 ГГц. Ион  $Ni^{2+}$  в кристаллической решетке золотистого сапфира ( $Al_2O_3$ ) имеет расщепление  $D = 26.24$  ГГц, а в хлористом кадмии ( $CdCl_2$ ) —  $D = 42$  ГГц [18]. Собственными состояниями гамильтониана (1) являются спиновый вектор  $|T_0\rangle = 2^{-1/2}|\alpha_i\beta_j + \beta_i\alpha_j\rangle$ , который описывает основное нижнее спиновое состояние иона, и векторы  $|A\rangle = 2^{-1/2}|\alpha_i\alpha_j - \beta_i\beta_j\rangle$  и  $|B\rangle = 2^{-1/2}|\alpha_i\alpha_j + \beta_i\beta_j\rangle$ , описывающие «возбужденные» спиновые состояния. Векторы  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  являются суперпозициями состояний  $|T_+\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle$  и  $|T_-\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle$  с проекциями спина  $S_Z = \pm 1$  и представляют собой естественным образом запутанные белловские состояния [6]. Находясь в этих состояниях в нулевом магнитном поле, парамагнитные ионы, естественно, не создают намагниченность. Уровни  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  являются вырожденными. Спектроскопическим аналогом этих электронных состояний является «выстраивание» атомных состояний, хорошо известное в оптической спектроскопии [19–21]. Выстраивание — это равновероятное распределение населенностей уровней электронов с проекциями спина  $S_Z = \pm 1$ . В оптической спектроскопии переход «выстраивание–ориентация» приводит к изменению поляризации излучаемого света.

В работе [1] показано, что если изначально ионы находились в низшем состоянии  $|T_0\rangle$ , то СВЧ-импульсы, поляризованные вдоль осей  $OX$  и  $OY$  и перпендикулярные оси анизотропии кристалла, способны создавать электронную намагниченность и это преобразование аналогично спектроскопическому переходу «выстраивание–ориентация». Предположение о преимущественной населенности основного спинового состояния  $|T_0\rangle$  эквивалентно предположению о том, что ионы находятся при абсолютной температуре  $T = 0$ . Однако при любых реальных температурах  $T \neq 0$  из-за небольших значений РНП всегда существуют ненулевые населенности всех спиновых состояний.

Как и в работе [1] будет рассматриваться спиновая динамика парамагнитных ионов со спином  $S = 1$  в нулевом магнитном поле, спиновое состояние которых описывается гамильтонианом (1).

При конечной температуре  $T$  спиновое состояние ионов должно описываться не вектором состояния  $|T_0\rangle$ , а спиновой матрицей плотности  $\rho_0$  с населенностями уровней  $n_+$ ,  $n_0$  и  $n_-$  ( $n_+ + n_0 + n_- = 1$ ).

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} n_+ & 0 & 0 \\ 0 & n_0 & 0 \\ 0 & 0 & n_- \end{pmatrix}, \quad (2)$$

индексы соответствуют состояниям  $|T_+\rangle$ ,  $|T_0\rangle$ ,  $|T_-\rangle$  соответственно. Для кристаллов и ионов с одноосной анизотропией уровни  $|T_+\rangle$ ,  $|T_-\rangle$  вырождены, поэтому  $n_+ = n_- = n$ . При конечных температурах населенности верхних состояний имеют вид

$$n_+ = n_- = Z^{-1} \exp[-D/kT]. \quad (3)$$

Матрицу плотности (2) удобно выразить через разность населенностей уровней в виде суммы двух матриц, одна из которых пропорциональна единичной  $I$  и не изменяется при любых последующих унитарных преобразованиях, а другая зависит только от разности населенностей  $\Delta n = \Delta n = n_0 - n$ .

$$\hat{\rho}(0) = n\hat{I} + \Delta n(|T_0\rangle\langle T_0|). \quad (4)$$

Поскольку единичная матрица коммутирует с любыми другими, то из формулы (4) следует, что любые компоненты вектора магнитного момента ионов будут пропорциональны разности населенностей  $\Delta n$ . Очевидно, что, находясь в этом состоянии, ионы не обладают магнитным моментом

$$\langle M_Z \rangle = g\beta \text{Tr}(S_Z \rho(0)) = 0 \quad (5)$$

и не создают макроскопическую намагниченность кристаллического образца.

Для описания и анализа действия на парамагнитные ионы СВЧ-импульсов, поляризованных вдоль оси  $OX$  или  $OY$ , спиновый гамильтониан (1) должен быть дополнен членами, описывающими взаимодействие с магнитной компонентой СВЧ-поля. Если СВЧ-импульс поляризован вдоль оси  $OX$ , то

$$H = H_0 + H_X(t) = D \cdot S_z^2 + \omega_1 S_x \cos(\omega_G t), \quad (6)$$

где  $\omega_1 = g\beta \cdot B_{1X}$  — частота спиновой эволюции в переменном магнитном поле, амплитуда которого  $B_{1X}$ . В представлении взаимодействия спиновая эволюция описывается оператором

$$\tilde{U}_X(t) = \exp(i\tilde{H}_X(t)),$$

где гамильтониан  $\hat{H}_X(t)$  в представлении взаимодействия

$$\hat{H}_X(t) = \omega_1 \exp(iH_0 t)(S_X) \exp(-iH_0 t) \cos(\omega_G t). \quad (7)$$

Экспоненциальный оператор  $\exp(iH_0 t)$  допускает простое представление [1]

$$\exp(iH_0 t) = \exp(iDS_z^2 t) = S_z^2 (\exp(i\omega_D t) - 1) + I, \quad (8)$$

где  $\omega_D = D$ . Если частота СВЧ-поля  $\omega_G$  равна частоте переходов между спиновыми подуровнями иона  $\omega_G = \omega_D$  и можно пренебречь быстро осциллирующими членами с удвоенной частотой  $2\omega_D$ , то оператор  $\hat{H}_X(t)$  не зависит от времени, и его матричное представление имеет вид

$$\hat{H}_X = 2^{-3/2} \omega_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Если СВЧ поле поляризовано вдоль оси ОУ, то оператор взаимодействия приобретает похожий, но несколько иной вид и тоже не зависит от времени

$$\hat{H}_Y = 2^{-3/2} \omega_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

В работе [2] получены формулы операторов эволюции под действием СВЧ импульсов длительностью  $\tau$  и их действие на спиновые состояния  $|T_0\rangle$ ,  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  иона в представлении взаимодействия. Оператор эволюции, действующий вдоль оси ОХ,

$$\tilde{U}_X(t) = e^{-i\theta S_x} = \cos^2 \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} (\sigma_{1x} + \sigma_{2x}) - \sin^2 \frac{\theta}{2} \sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x}. \quad (11)$$

Аналогично для оператора  $\tilde{U}_Y(t)$ , действующего вдоль оси ОУ,

$$\tilde{U}_Y(t) = e^{-i\theta S_x} = \cos^2 \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} (\sigma_{1x} + \sigma_{2x}) - \sin^2 \frac{\theta}{2} \sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x}. \quad (12)$$

Например, действие унитарных операторов на спиновый вектор  $|T_0\rangle$

$$\tilde{U}_X(t)|T_0\rangle = \exp(i\tilde{H}_X t)|T_0\rangle = \cos \theta |T_0\rangle - i \sin \theta |B\rangle$$

и

$$\tilde{U}_Y(t)|T_0\rangle = \exp(i\tilde{H}_Y t)|T_0\rangle = \cos \theta |T_0\rangle - \sin \theta |A\rangle,$$

где  $\theta = \omega_1 \tau$ .

Оба типа импульсов, поляризованных либо вдоль оси ОХ, либо вдоль оси ОУ, переводят исходное состояние  $|T_0\rangle$  в суперпозицию состояний  $|T_0\rangle$ ,  $|A\rangle$  и  $|B\rangle$  с нулевыми средними значениями оператора  $\langle M_Z^* \rangle$ , например импульс вдоль оси ОХ создает

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^*(\tau) &= \exp(i\hat{H}_X \tau) \hat{\rho}^*(0) \exp(-i\hat{H}_X \tau) = \\ &= n\hat{I} + \Delta n U(\tau) (|T_0\rangle\langle T_0|) U^\dagger(\tau) = \\ &= n\hat{I} + \Delta n \left( \cos^2 \frac{\theta}{2} |T_0\rangle\langle T_0| - \frac{i}{2} \sin \theta (|B\rangle\langle T_0| - \right. \\ &\quad \left. - |T_0\rangle\langle B|) + \sin^2 \frac{\theta}{2} |B\rangle\langle B| \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Отсюда видно, что  $\langle M_Z^* \rangle = 0$ . Следовательно, такие импульсы не могут создавать продольную намагниченность ионов. Однако эти импульсы способны создавать поперечные нестационарные намагниченности  $\langle M_X^*(t) \rangle$  и  $\langle M_Y^*(t) \rangle$ .

После окончания импульса система будет развиваться только под воздействием гамильтониана РНП. Оператор матрицы плотности в лабораторной системе при  $t > \tau$ .

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t - \tau) &= \exp(i\hat{H}_0(t - \tau)) \hat{\rho}^*(0) \exp(-i\hat{H}_0(t - \tau)) = \\ &= n\hat{I} + \Delta n \left\{ \begin{aligned} &(\cos^2 \frac{\theta}{2} |T_0\rangle\langle T_0| - \\ &-\frac{i}{2} \sin \theta (e^{-i\omega t} |B\rangle\langle T_0| - e^{i\omega t} |T_0\rangle\langle B|) + \\ &+ \sin^2 \frac{\theta}{2} |B\rangle\langle B| \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь учтено, что в начальный момент времени матрица плотности  $\hat{\rho}^*(0) = \hat{\rho}(0)$  описывает состояние системы до воздействия СВЧ-импульса. Тогда намагниченность  $\langle M_X(t - \tau) \rangle$  вдоль оси ОХ, равна

$$\begin{aligned} \langle M_X(t - \tau) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}(t - \tau) S_X) = \\ &= M_0 \frac{\Delta n}{4} \sin(\theta) \sin(\omega_D t). \end{aligned} \quad (15)$$

Компонента  $\langle M_X(t - \tau) \rangle$  будет определять сигнал свободной прецессии после окончания импульса. Для других компонент намагниченности легко найти соотношения

$$\begin{aligned} \langle M_Z(t - \tau) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}(t - \tau) S_Z) = 0, \\ \langle M_Y(t - \tau) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}(t - \tau) S_Y) = 0. \end{aligned}$$

Если импульс поляризован вдоль оси ОУ, то соответствующая компонента намагниченности также будет зависеть от времени. Оператор матрицы плотности в момент окончания импульса

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^*(\tau) &= \exp(i\hat{H}_Y \tau) \hat{\rho}^*(0) \exp(-i\hat{H}_Y \tau) = \\ &= n\hat{I} + \Delta n \left\{ \begin{aligned} &\cos^2 \frac{\theta}{2} |T_0\rangle\langle T_0| - \\ &-\frac{i}{2} \sin \theta (|A\rangle\langle T_0| - |T_0\rangle\langle A|) + \\ &+ \sin^2 \frac{\theta}{2} |A\rangle\langle A| \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Оператор матрицы плотности после импульса вдоль оси ОУ при  $t > \tau$ .

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t - \tau) &= \exp(i\hat{H}_0(t - \tau)) \hat{\rho}^*(\tau) \exp(-i\hat{H}_0(t - \tau)) = \\ &= n\hat{I} + \Delta n \left\{ \begin{aligned} &(\cos^2 \frac{\theta}{2} |T_0\rangle\langle T_0| - \\ &-\frac{i}{2} \sin \theta (e^{-i\omega t} |A\rangle\langle T_0| - e^{i\omega t} |T_0\rangle\langle A|) + \\ &+ \sin^2 \frac{\theta}{2} |A\rangle\langle A| \end{aligned} \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Тогда среднее значение намагниченности вдоль оси ОУ нестационарное и равно

$$\begin{aligned} \langle M_Y(t - \tau) \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}(t - \tau) S_Y) = \\ &= M_0 \frac{\Delta n}{4} \sin(\theta) \cos(\omega_D t). \end{aligned} \quad (18)$$

Остальные компоненты намагниченности равны нулю  $\langle M_X(t - \tau) \rangle = 0$  и  $\langle M_Z(t - \tau) \rangle = 0$ .

Нетривиальный результат появления намагниченности вдоль оси OZ возникает при использовании СВЧ-импульсов с круговой поляризацией или импульсов со сдвигом фазы.

Гамильтониан ионов в поле с такими импульсами имеет вид

$$H = H_0 + H_{XY}(t) = D \cdot S_z^2 + \omega_1(S_X \cos(\omega_G t) + S_Y \sin(\omega_G t)). \quad (19)$$

Тогда гамильтониан (19) во вращающейся системе координат описывается как сумма двух импульсов, поляризованных вдоль оси OX и OY.

$$\hat{H}_{XY}(t) = \omega_1 \cos(\omega_G t) \exp(iH_0 t)(S_X) \exp(-iH_0 t) + \omega_1 \sin(\omega_G t) \exp(iH_0 t)(S_Y) \exp(-iH_0 t) = \hat{H}_X + \hat{H}_Y. \quad (20)$$

Аналогично преобразованиям (9) получим независимый от времени гамильтониан во вращающейся системе координат

$$\hat{H}_{XY} = 2^{-1/2} \omega_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

Матрица плотности в представлении взаимодействия во время СВЧ-импульса с круговой поляризацией аналогична формуле (7)

$$\hat{\rho}^*(t) = \exp(i\hat{H}_{XY}t) \hat{\rho}(0) \exp(-i\hat{H}_{XY}t). \quad (22)$$

Переход в лабораторную систему координат в момент окончания СВЧ-импульса может быть найден из соотношения

$$\hat{\rho}(\tau) = \exp(-i\frac{\omega_D}{2}\tau) \hat{\rho}^*(\tau) \exp(\frac{\omega_D}{2}\tau). \quad (23)$$

После окончания импульсного воздействия система будет развиваться под действием гамильтониана РНП. Матрица плотности после окончания импульса при  $t > \tau$ .

$$\hat{\rho}(t - \tau) = \exp(-iH_0(t - \tau)) \hat{\rho}(\tau) \exp(iH_0(t - \tau)). \quad (24)$$

Вид формулы через компоненты матрицы плотности (24):

$$\hat{\rho}(t - \tau) = \exp(i\hat{H}_0(t - \tau)) \hat{\rho}(\tau) \exp(-i\hat{H}_0(t - \tau)) = n\hat{I} + \Delta n \left\{ \begin{aligned} & (\cos^2(2^{-1/2}\theta) |T_0\rangle\langle T_0| + \\ & + \frac{i}{2} \sin\sqrt{2}\theta (e^{-i\omega t} |T_+\rangle\langle T_0| - e^{i\omega t} |T_0\rangle\langle T_+|) + \\ & + \sin^2(2^{-1/2}\theta) |T_+\rangle\langle T_+| \end{aligned} \right\}. \quad (25)$$

Видно, что населенность для компонент  $|T_+\rangle\langle T_+|$  ненулевая  $n_+ = \sin^2(2^{-1/2}\theta)$  и не зависит от времени, а населенность компоненты  $|T_-\rangle\langle T_-|$  равна

нулю  $n_- = 0$ . Суммарная намагниченность вдоль оси OZ равна

$$\langle M_Z \rangle = \Delta n \sin^2(2^{-1/2}\omega_1\tau). \quad (26)$$

Из формулы (26) следует, что намагниченность  $\langle M_Z \rangle$  максимальна при длительности импульса  $\tau = \sqrt{2}\pi/\omega_1$  и равна разности населенностей уровней

$$\langle M_Z \rangle = \Delta n. \quad (27)$$

Для компонент намагниченности вдоль осей OX и OY

$$\langle M_X(t - \tau) \rangle = -\Delta n \sin(2^{1/2}\omega_1\tau) \sin\omega_D t. \quad (28)$$

И для намагниченности вдоль оси OY

$$\langle M_Y(t - \tau) \rangle = \Delta n \cos(2^{1/2}\omega_1\tau) \sin\omega_D t. \quad (29)$$

Таким образом, намагниченности  $\langle M_X(t - \tau) \rangle$  и  $\langle M_Y(t - \tau) \rangle$  осциллируют с частотой  $\omega_D$  и сдвинуты по фазе на угол  $\pi$ .

Такой подход в работе с СВЧ импульсами позволяет управлять населенностями уровней и инициализировать состояния. Радиочастотные или СВЧ-импульсы позволяют манипулировать населенностями этих состояний и когерентными соотношениями между ними и, следовательно, магнитными свойствами ионов. Для спиновых подуровней парамагнитных ионов переход выстраивания в поляризацию, управляемый радиочастотными импульсами, должен сопровождаться появлением стационарной макроскопической намагниченности даже в нулевом магнитном поле и при конечных температурах. Такие СВЧ-импульсы позволяют реализовать некоторые квантовые логические операции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена возможность создания электронной намагниченности парамагнитных ионов СВЧ-импульсами при конечных температурах. Показано, что СВЧ-импульсы, поляризованные вдоль осей OX и OY, могут создавать поперечные нестационарные намагниченности парамагнитных ионов со спином  $S = 1$  в нулевом магнитном поле. Также было показано, что СВЧ-импульсы с круговой поляризацией способны создавать стационарную намагниченность  $\langle M_Z \rangle = \Delta n$ , индуцируя переход «выстраивание—поляризация».

Использование парамагнитных ионов и СВЧ-импульсов предлагает экономически более доступный и простой метод реализации элементарных операций квантовых вычисления и создания элементов квантовой памяти. Это может стать важным шагом в разработке реального квантового компьютера.

Таким образом, результаты данной работы указывают на перспективу применения СВЧ-импульсов

для создания электронной намагниченности парамагнитных ионов при конечных температурах, что может иметь важное значение для применения этих ионов в квантовых компьютерах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арифиллин М.Р., Бердинский В.Л. // ФТТ. 2020. № 3. С. 390; Arifullin M.R., Berdinskiy V.L. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 3. P. 440.
2. Арифиллин М.Р., Бердинский В.Л. // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 5. С. 159; Arifullin M.R., Berdinskiy V.L. // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. No. 5. P. 888.
3. Arifullin M.R., Berdinskiy V.L. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2241. No. 1. Art. No. 020001.
4. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
5. Абрагам А., Блани Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных металлов. М.: Наука, 1972. 651 с.
6. Nielsen M.A., Chuang I.L. Quantum computation and quantum information. Maidenhead: Cambridge University Press, 2000. 700 p.
7. Zorin A.B. // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 6. С. 1423; Zorin A.B. // ЖЭТФ. 2004. V. 98. No. 6. P. 1250.
8. Gershenfeld N.A., Chuang I.L. // Science. 1997. V. 275. P. 350.
9. Loss D., DiVincenzo D.P. // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. P. 120.
10. DiCarlo L., Chow J.M., Gambetta J.M. et al. // Nature. 2009. V. 260. P. 240.
11. Mooij J.E., Orlando T.P., Levitov L. et al. // Science. 1999. V. 285. P. 1036.
12. Imamoglu A., Awschalom D.D., Burkard G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 20. P. 4204.
13. Cirac J.J., Zoller P. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. No. 20. P. 4091.
14. Kawakami E., Chen J., Benito M., Konstantinov D. // Phys. Rev. Appl. 2023. V. 20. Art. No. 054022.
15. Моисеев С.А., Перминов Н.С. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 9. С. 602; Moiseev S.A., Perminov N.S. // JETP Lett. 2020 V. 111. No. 9. P. 500.
16. Миннегалиев М.М., Герасимов К.И., Моисеев С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 11. С. 867; Minnengaliev M., Gerasimov K., Moiseev S. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 11. P. 865.
17. Харламова Ю.А., Арсланов Н.М., Моисеев С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1770; Kharlamova Yu.A., Arslanov N.M., Moiseev S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1507.
18. Harwey A.F. Microwave engineering. London and New York: Academic Press, 1963. 1313 p.
19. Каллас Х., Чайка М.П. // Опт. и спектроскоп. 1969. Т. 27. С. 694.
20. Джиоев Р.И., Захарченя Б.П., Ивченко Е.Л. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 9. С. 5; Dzhioev R.I., Zakharchenya B.P., Korenev V.L. et al. // Phys. Solid State. 1998. V. 40. No. 9. P. 1587.
21. Чайка М.П. Интерференция вырожденных атомных состояний. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 192 с.

## Magnetization of a system of high-spin ions in zero magnetic field with microwave pulses at finite temperatures

M. R. Arifullin<sup>1</sup>, \*, V. L. Berdinskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Orenburg State University, Orenburg, 460018, Russia

\* e-mail: arifullinm@mail.ru

Resonant microwave pulses have been shown to be able to create magnetization of high-spin ( $S \geq 1$ ) metal ions even in the absence of an external magnetic field. This transformation of the spin states of ions is like the “alignment–orientation” transition in atomic spectroscopy. These manipulations make it possible to translate the results of elementary quantum computing operations performed in zero magnetic fields into physically observable quantities.

*Keywords:* paramagnetic ions, quantum computing, qubit

УДК 537.6:544.03

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЛИГАНДЕ И ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ГЕПТАЯДЕРНОГО РАЗНОВАЛЕНТНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

© 2024 г. Е. Е. Батуева<sup>1</sup>, А. Р. Шарипова<sup>2</sup>, Е. Н. Фролова<sup>2</sup>, Л. И. Савостина<sup>1, 2</sup>, Л. В. Базан<sup>2</sup>, М. А. Черосов<sup>1</sup>, Р. Г. Батулин<sup>1</sup>, О. А. Туранова<sup>2</sup>, А. Н. Туранов<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: sasha\_turanov@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Получены новые гептаядерные разновалентные комплексы железа с пентадентатными лигандами и исследованы их магнитные свойства. Методами магнитометрии и ЭПР установлено, что наличие тиоционат-анионов приводит к проявлению спин-переменных свойств. Введение в молекулу длинных алкоксильных цепочек приводит к термотропным жидкокристаллическим свойствам и усилению кооперативных магнитных свойств.

*Ключевые слова:* магнитометрия, электронный парамагнитный резонанс, семиядерный комплекс Fe(II)-Fe(III), жидкий кристалл

DOI: 10.31857/S0367676524070213, EDN: OZQSZY

### ВВЕДЕНИЕ

Новые соединения, композиты, наночастицы с магнитными свойствами полезными для практического применения регулярно описываются в научной литературе [1–4]. Комплексы Fe(III) с пентадентатными лигандами являются перспективными для поиска и создания новых материалов, управляемых внешними факторами (температура, давление, облучение и т. п.). Известны как моноядерные координационные соединения, так биядерные и полиядерные координационные системы со спин-переменными свойствами [5–8], ферромагнитными свойствами [9]. Также были получены разнометалльные комплексы, демонстрирующие обратимый термохромизм, вызванный переносом электрона металл-металл [10]. Подобные соединения перспективны в качестве материалов для устройств записи информации, для хранения и преобразования энергии [11, 12].

Варьирование заместителей в лигандах, природы и структуры мостиковых лигандов, противоионов оказывает непосредственное влияние на свойства получаемых соединений. Установление взаимосвязи между составом, строением комплексов и их

физико-химическими свойствами является важной задачей для целенаправленного поиска материалов с заранее заданными свойствами. В данной работе получены гептаядерные комплексы Fe(II)-Fe(III) и рассмотрено влияние природы противоионов и заместителей в лигандах на магнитные свойства координационных соединений.

Синтез координационных соединений с пентадентатным лигандом неизменно проходит через стадию получения моноядерных координационных соединений состава [FeLCI] — прекурсоров, строительных блоков для дальнейшего синтеза. Отличительной особенностью комплексов данного типа является наличие единственного лабильного координационного места, которое может быть атаковано моно- или бидентатными мостиковыми лигандами, с образованием моно- или полиядерных координационных соединений соответственно. Поэтому этот комплекс используется в качестве прекурсора в синтезе многих координационных соединений с пентадентатными лигандами. Было показано, что в кристаллическом состоянии молекулы прекурсора находятся в высокоспиновом состоянии, а в растворе ацетонитрила обнаружено одновременное сосуществование как высокоспиновой (BC,  $S = 5/2$ ), так и низкоспиновой (HC,  $S = 1/2$ )

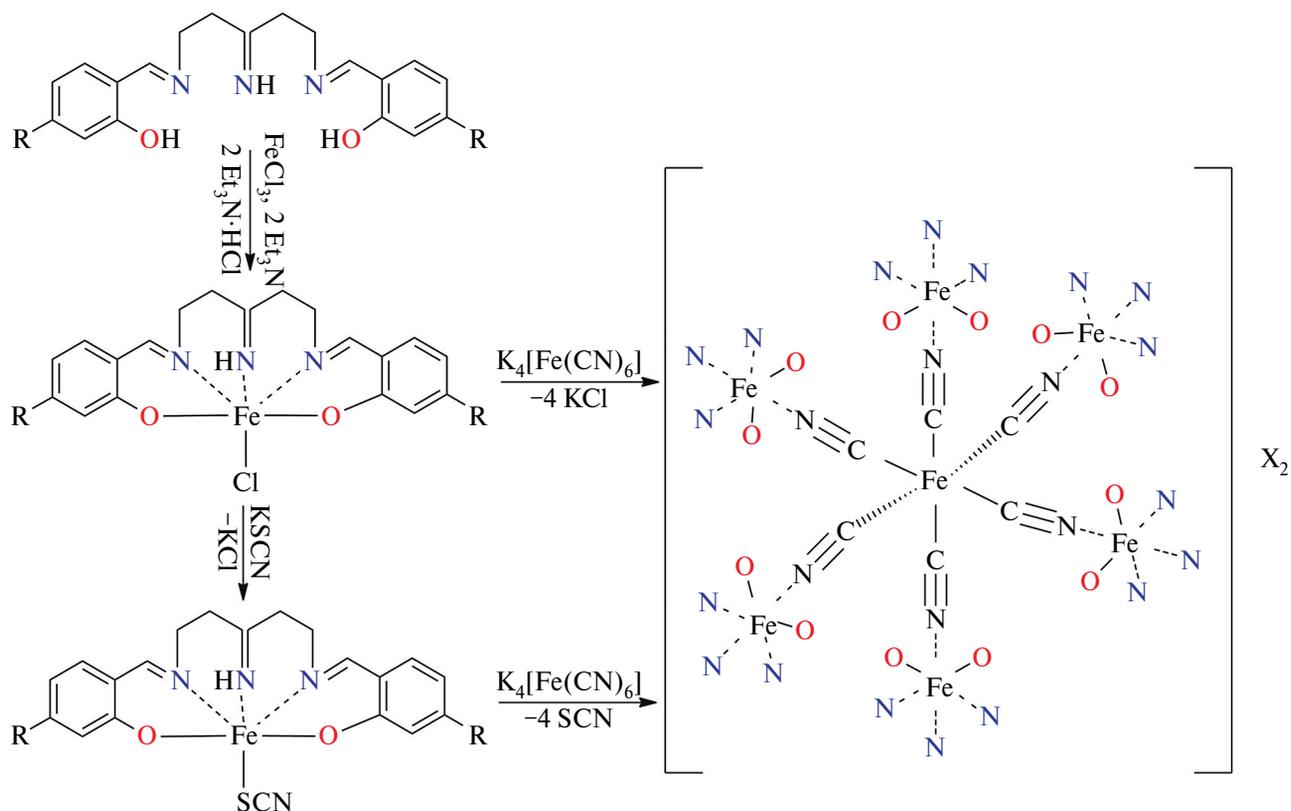


Рис. 1. Синтез прекурсоров и гептаядерных комплексов: 1 —  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ , 2 —  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{SCN}$ , 3 —  $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$

фракций [13]. Получены и исследованы моно и биядерные жидкокристаллические комплексы  $\text{Fe}(\text{III})$  и показано влияние противоиона на их свойства [14].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез комплексов показан на рис. 1. Незамещенные лиганд и прекурсор были получены по методике [15], алкоксизамещенные лиганд и прекурсор по методике [14]. Гептаядерные комплексы  $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$  железа состава  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6\{\text{Fe}(\text{III})(\text{L})\}_6]\text{X}_2$ , где  $\text{L} =$  дианион  $\text{N}, \text{N}'$ -бис[(2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина (Salten),  $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{L} =$  Salten,  $\text{X} = \text{NCS}$  (2),  $\text{L} =$  дианион  $\text{N}, \text{N}'$ -бис[(4-октадецилокси-2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина (18 Salten),  $\text{X} = \text{Cl}$  (3) получены в виде порошков по методике [16]. Состав комплексов подтвержден данными элементного анализа.

По данным поляризационной политермической микроскопии (микроскоп Nagema РНМК 05 с температурной приставкой Voetius 82/7016) прекурсор с алкоксизамещенным лигандом демонстрирует термотропную смектическую мезофазу  $\text{Cr} 156 \text{ S186 I}$ , где  $\text{Cr}$  — кристаллическая фаза,  $\text{S}$  — смектическая мезофаза,  $\text{I}$  — изотропная жидкость (температуры фазовых переходов указаны в  $^\circ\text{C}$ ). Гептаядерный комплекс, полученный на его основе, также обладает жидкокристаллическими свойствами в температурном

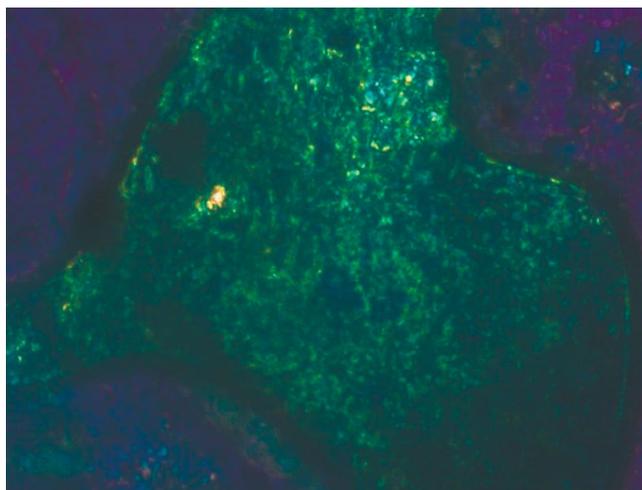


Рис. 2. Жидкокристаллическая текстура комплекса 3 при  $137^\circ\text{C}$

интервале  $\text{Cr} 112 \text{ Col} 145 \text{ I}$  (рис. 2), где  $\text{Col}$  — колончатая мезофаза [17].

Пространственное строение комплекса 2 получено в рамках моделирования *ab initio* методом (базис 3-21G) в программе ORCA [18, 19].

Измерения намагниченности ( $M$ ) трех описанных образцов выполнены на вибрационном магнитометре VSM Quantum Design PPMS, температурные зависимости в режиме охлаждения

в нулевом поле (ZFC) и в режиме охлаждения в поле (FC) совпали для каждого комплекса в интервале 5–200 К. При температуре  $T > 200$  К величина намагниченности комплексов была сравнима с чувствительностью вибрационного магнитометра. Зависимость  $M$  от напряженности внешнего магнитного поля  $H$  была измерена в интервале от  $-90$  кЭ до  $+90$  кЭ.

Спектры ЭПР порошковых образцов записаны в стационарном режиме (CW) на спектрометре Bruker EMXplus (X-диапазон) с гелиевой приставкой ER-4112HV и цифровой системой контроля температуры ER4131VT. Микроволновая мощность выбиралась таким образом, чтобы насыщение не происходило во всем исследованном диапазоне температур 4–340 К. Моделирование ЭПР-спектров проведено с использованием пакета программ EasySpin [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Магнитометрия

Во всех трех комплексах гистерезис отсутствует в пределах погрешности эксперимента. При  $T < 10$  К зависимость намагниченности  $M(H)$  можно описать функцией Ланжевена и разделить на 3 интервала: 0–10 кЭ — линейная, проходит через начало координат; 10–40 кЭ — переходная; 40–90 кЭ — практически горизонтальная прямая. Классическая зависимость намагниченности, выходящей при высоких значениях напряженности магнитного поля  $H$  на насыщение. При  $T = 300$  К зависимость линейна целиком, не выходит на насыщение, т. к. максимальное значение  $M$  на 2 порядка ниже  $M_{\text{насыщения}}$ , гистерезиса также нет.

Значения эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$  в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) на молекулу комплекса) при разных температурах для трех комплексов получены в интервале с линейной зависимостью  $M(H) = \chi H$  по формуле  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{\mu_0 \cdot N_A \cdot \mu_B^2} \cdot \chi_m \cdot T}$ , где  $\chi_m$  — молярная восприимчивость комплекса в единицах Эрг/Э×моль<sup>-1</sup>,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора [21] и не зависят от величины  $H$  (рис. 3). Диамагнитным вкладом органических лигандов можно пренебречь ввиду его малости.

В работах [16, 22] показано, что в комплексе 1 центральный ион Fe(II) находится в низкоспиновом состоянии ( $S = 0$ ), в то время как ионы Fe(III) — в высокоспиновом состоянии ( $S = 5/2$ ), т. е. для каждого из этих шести ионов  $\mu_{\text{eff}} \approx 5.9 \mu_B$  [21], а для всего комплекса  $\mu_{\text{eff}} \approx \sqrt{6 \cdot 5.9^2} \approx 14.5 \mu_B$ .

При  $T > 100$  К энергия теплового движения больше, чем энергия обменных магнитных взаимодействий; соответственно, комплексы можно считать классическими парамагнетиками, а их экспериментальные значения  $\mu_{\text{eff}}$  примерно соответствуют

теоретическому. Комплекс 1 был синтезирован и изучен для контроля, т. е. сравнения с известным. В наших измерениях его  $\mu_{\text{eff}}$  достигает значения  $14.45 \mu_B$ , что близко к значениям, описанным для него в литературе:  $13.2 \mu_B$  [16] и  $14.5 \mu_B$  [22]. Для комплексов 2 и 3  $\mu_{\text{eff}} \approx 14.4$  и  $14.7 \mu_B$  соответственно, что также близко к теоретически ожидаемому.

При снижении температуры ниже 50 К и достижения нескольких градусов Кельвина энергия теплового движения становится меньше, чем энергия обменных магнитных взаимодействий, которые проявляются в комплексе 3 нарастанием ферромагнитных корреляций. О чем свидетельствует рост  $\mu_{\text{eff}}$  до величины  $15.6 \mu_B$ . Можно предположить, что наличие жидкокристаллических свойств у комплекса при длинных боковых заместителях в лиганде вызывает самоорганизацию комплексов при упаковке в кристаллическую ячейку в ходе кристаллизации, т. е. выстраиванию их в цепочки или колонки, в следствии чего и проявляется ферромагнетизм.

На рис. 3 заметно снижение значения  $\mu_{\text{eff}}$  для комплекса 2 при  $T < 100$  К. Для анализа данного факта было выполнено исследование синтезированных комплексов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

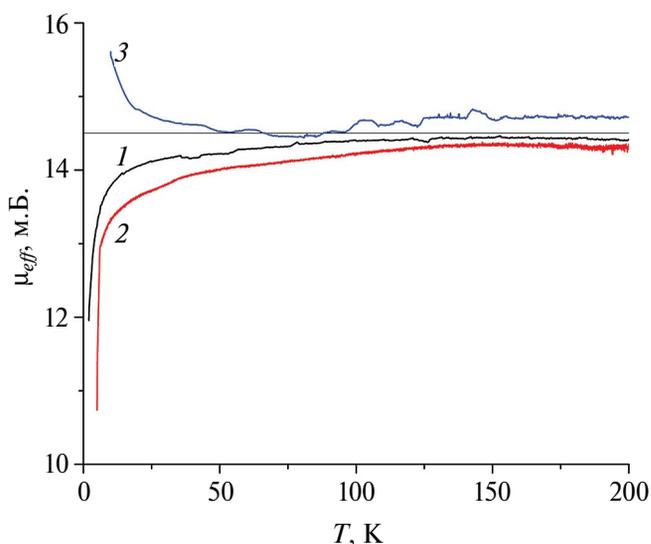


Рис. 3. Зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$  в магнетонах Бора) от температуры: черная линия — комплекс 1, красная линия — комплекс 2, синяя линия — комплекс 3.

### Электронный парамагнитный резонанс

Форма спектров ЭПР и температурные зависимости их параметров для комплексов 2 и 3 различны, что свидетельствует о различиях в их магнитных свойствах и структуре (рис. 4).

Так, для комплекса 2 спектр ЭПР содержит два хорошо разделенных сигнала в низкополевой (А)

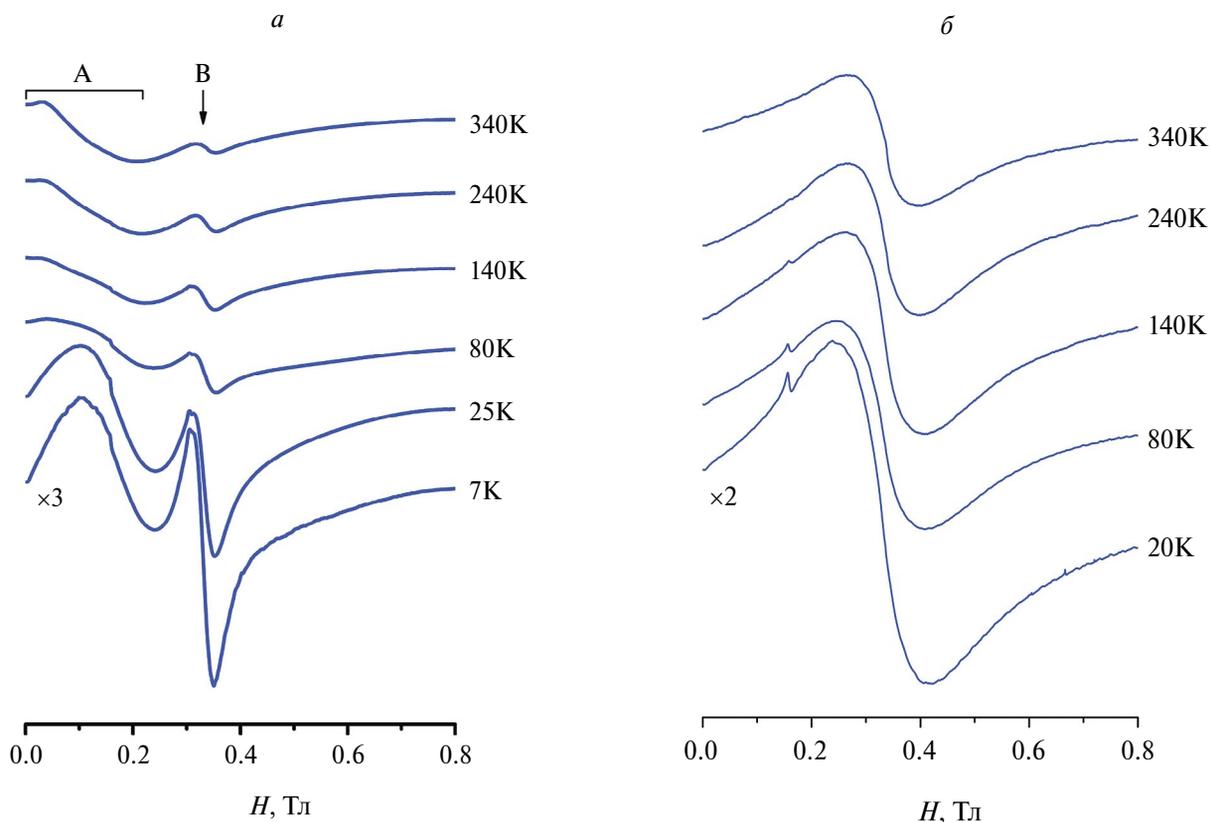


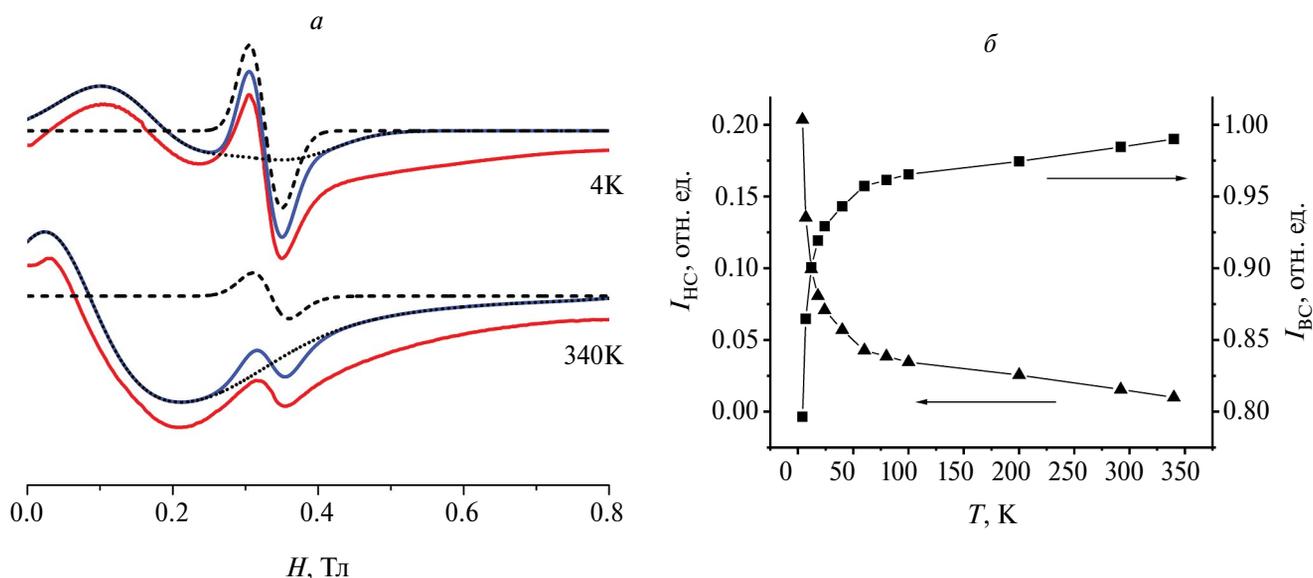
Рис. 4. ЭПР спектры комплекса 2 (а) и 3 (б) при разных температурах.

и средней части спектра (В). Линии в области (А) характерны для ВС комплексов Fe(III) с параметрами тонкой структуры  $D \gg hv$ ,  $E/D < 1/3$ . Отнесение линии (В) не может быть столь однозначным, поскольку в этой части спектра могут находиться линии как от НС, так и от ВС центров Fe(III). Для получения представления об этой системе было исследовано изменение интегральной интенсивности данного сигнала при изменении температуры. Оказалось, что полученная зависимость величины обратной интегральной интенсивности сигнала (В) от температуры отклоняется от закона Кюри, что позволяет предположить, как суперпозицию сигналов от ВС и НС комплексов в этой области, так и возможность магнитных перестроений в исследуемых образцах. Для разделения вкладов от ВС и НС центров мы использовали возможности симулирования спектров, которые предлагаются пакетом программ EasySpin для неориентированных систем. Пример соответствия рассчитанных спектров экспериментальным представлен на рис. 5а. Следует отметить, что ошибка, вносимая недостаточно точным описанием высокополевой части спектров ЭПР является систематической, она может приводить к занижению количества ВС центров в оценке, поэтому мы не можем сделать полных количественных выводов. Полученные в результате анализа относительные

величины интегральной интенсивности сигналов для НС и ВС центров представлены на рис. 5б. Эти данные соответствуют плавному не полному спиновому переходу, что согласуется с выводами, полученными при исследованиях подобных систем (см. например, [8]).

Спиновый переход в комплексе 2 является не полным, но основные изменения в системе происходят, как видно из анализа формы линий и данных симулирования (рис. 5б), ниже температуры 100 К, что хорошо согласуется с результатами магнитометрии.

Следует отметить, что сигнал НС комплексов имеет слабую анизотропию и линии недостаточно разрешены, что не позволяет с большей точностью определить индивидуальные параметры комплексов,  $g_{cp} = 2.015-2.040$ . Линия от ВС центров Fe(III) соответствует комплексам с параметрами тонкой структуры  $D \gg hv$ ,  $E/D \ll 1/3$ , причем при  $T < 12$  К сигнал хорошо описывается с  $D = 40$  ГГц и  $E/D \approx 0.095$ . При более высоких температурах наряду с этой линией появляется и растет по интенсивности сигнал с  $E = 0$ , при  $T > 80$  К сигнал ВС комплексов уширяется и сдвигается в сторону низких полей. Уширение и сдвиг линии может быть связан с ускорением релаксационных процессов и увеличением внутреннего магнитного поля, воздействующего на ионы Fe(III) с ростом температуры [23].



**Рис. 5.** Результаты симулирования спектров комплекса 2: экспериментальный сигнал (красный) и симулированный спектр (синий) и его компоненты от ВС и НС комплексов (пунктирные линии) (а); температурная зависимость интегральных интенсивностей выделенных компонент спектра (б), квадраты — ВС компоненты, треугольники — НС компоненты.

Для комплекса 3 обнаружено увеличение ширины линии ЭПР при понижении температуры (от 0.13 Тл при 340 К до 0.18 Тл при 60 К) и близкая к лоренцевой форма сигнала, что свидетельствует о наличии существенных обменных взаимодействий в системе [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые гептаядерные разновалентные комплексы железа с пентадентатными лигандами и исследованы их магнитные свойства. Методами магнитометрии и ЭПР установлено, что природа анионов (размер и возможность вступать в межмолекулярные взаимодействия) оказывает влияние на магнитные свойства комплексов: так замена хлор-анионов на титонат-анионы приводит к появлению спин-переменных свойств. Комплексы также чувствительны к изменению состава лигандов. При введении в лиганды длинных алкоксисильных цепочек возникают термотропные жидкокристаллические свойства и усиливаются кооперативные магнитные свойства.

Синтез и идентификация соединений, изучение жидкокристаллической текстуры, а также исследования с использованием метода электронного парамагнитного резонанса выполнены в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН. Исследования методом вибрационной магнитометрии выполнены в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» КФУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедов К.Э., Омеляничик А.С., Воронцов С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 819;
2. Хлюстова А.В., Шунко М.Н., Степович М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1517; Khlyustova A.V., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1549.
3. Кафеева Д.А., Куршанов Д.А., Дубовик А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 801; Kafeyeva D.A., Kurshanov D.A., Dubavik, A.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. 87. No. 6. P. 705.
4. Makeev M.Yu., Mamonova M.V. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 493; Makeev M.Y., Mamonova M.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 427.
5. Salitros I., Madhu N.T., Boca R. et al. // Monatsh fur Chemie. 2009. V. 140. P. 695.
6. Овчинников И.В., Иванова Т.А., Туранова О.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 8. С. 502; Ovchinnikov I.V., Ivanova T.A., Turanova O.A. et al. // Rus. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. No. 8. P. 598.
7. Boca R., Nemes I., Salitros I. et al. // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. No. 8. P. 1357.
8. Boca R., Salitros I., Kozisek J. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. No 9. P. 2198.
9. Salitros I., Boca R., Herchel R. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. No 23. P. 12755.
10. Liu J.L., Ji X.Y., Xue J.P. et al. // Crys. Growth Des. 2022. V. 22. No. 8. P. 5092.
11. Bleuzen A., Marvaud V., Mathoniere C. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. No. 8. P. 3453.
12. Shan Y., Zhang G., Yin W. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2022. V. 95. No 2. P. 230.

13. Фролова Е.Н., Иванова Т.А., Туранова О.А. и др. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 974.; Frolova E.N., Ivanova T.A., Turanova O.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. No. 8. P. 1012.
14. Туранова О.А., Иванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 11. С. 1878; Turanova O.A., Ivanova G.I., Gafiyatullin L.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. No. 11. P. 2174.
15. Matsumoto N., Ohta S., Yoshimura C. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. V. 12. P. 2575.
16. Gembicky M., Voca R., Renz F. // Inorg. Chem. Commun. 2000. V. 3. No. 11. P. 662.
17. Dierking I. Textures of liquid crystals. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 230 p.
18. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. No. 1. P. 73.
19. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. V. 12. No. 5. Art. No. e1606.
20. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. No. 1. P. 42.
21. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. М.: Наука, 1991. 260 с.
22. Voca R., Salitros I. // Chem. Papers. 2008. V. 62. No. 6. P. 575.
23. Иванова Т.А., Мингалиева Л.В., Овчинников И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1170; Ivanova T.A., Mingaliev L.V., Ovchinnikov I.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. No. 7. P. 1647.
24. Иванова Т.А., Овчинников И.В., Гильмутдинов И.Ф. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 2. С. 273.; Ivanova T.A., Ovchinnikov I.V., Gil'mutdinov I.F. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 2. P. 280.

## Influence of substitute in the ligand and counterion on the properties of heptanuclear iron complex

E. E. Batueva<sup>1</sup>, A. R. Sharipova<sup>2</sup>, E. N. Frolova<sup>2</sup>, L. I. Savostina<sup>1,2</sup>, L. V. Bazan<sup>2</sup>,  
M. A. Cherosov<sup>1</sup>, R. G. Batulin<sup>1</sup>, O. A. Turanova<sup>2</sup>, A. N. Turanov<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia

<sup>2</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\*e-mail: sasha\_turanov@rambler.ru

New heptanuclear mixed-valence iron complexes with pentadentate ligands have been synthesized, and their magnetic properties have been studied. It has been found that the presence of thiocyanate anions leads to the emergence of spin-crossover properties by magnetometry and EPR methods. The insertion of long alkoxy chains into the molecule leads to thermotropic liquid crystalline properties and enhanced cooperative magnetic properties.

**Keywords:** magnetometry, electron paramagnetic resonance, Fe(II)-Fe(III) heptanuclear complex, liquid crystal

УДК 532.5:532.13

## ВЯЗКОЕ ТРЕНИЕ В КОАКСИАЛЬНОМ СЛОЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ РАВНОМЕРНОМ ПОСТУПАТЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ СТЕНОК

© 2024 г. А. С. Иванов<sup>1,\*</sup>, М. А. Косков<sup>1</sup>, С. А. Сомов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

\* E-mail: lesnichiy@icmm.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Экспериментально и теоретически исследовано вязкое трение магнитной жидкости в коаксиальном зазоре между неподвижной немагнитной стенкой трубки и постоянным магнитом, движущимся равномерно и прямолинейно. В рамках модельных представлений о профиле течения Куэтта—Пуазейля с нулевым расходом предложено аналитическое выражение для эффективного коэффициента трения, подтвержденное в серии лабораторных опытов.

**Ключевые слова:** магнитная жидкость, течение Куэтта—Пуазейля, левитация, постоянный магнит, вязкое трение

DOI: 10.31857/S0367676524070225, EDN: OZILFA

### ВВЕДЕНИЕ

Механические инерционные датчики широко используются в измерительной и регистрирующей аппаратуре: акселерометрах, инклинометрах (датчиках угла наклона), сейсмографах и других устройствах. Габариты и масса инерционных датчиков уступают параметрам MEMS и емкостных аналогов, однако технология их изготовления, напротив, проще и дешевле. Применение магнитных жидкостей (феррожидкостей) — коллоидных растворов ферро- и ферримагнитных материалов в немагнитных жидкостях-носителях [1–4], дало инерционным датчикам еще одно конкурентное преимущество — на порядок большую чувствительность к малым ( $\sim 10^{-3} g$ ) ускорениям, в сравнении с емкостными сенсорами [5–7]. Повышение чувствительности обеспечивается уменьшением силы трения покоя, действующей на инертную массу — постоянный магнит, левитирующий в объеме магнитной жидкости (далее — МЖ) [1, 8]. Несмотря на перечисленные преимущества, массового производства инерционных МЖ-датчиков не существует. Основной недостаток типовой конструкции датчика, предложенной еще в XX веке [6, 9–11], связан с принципиально неустранимым явлением магнитофореза коллоидных частиц [13–15] в МЖ, приводящего к сильному дрейфу нуля этих устройств. Проблема была решена исключением МЖ из процесса формирования полезного сигнала, когда минимально возможный объем

МЖ-используется в качестве смазки инертной массы без заполнения корпуса датчика целиком [16–19]. Однако это решение в свою очередь привело к проблеме нелинейной характеристики датчика [21–23]. В теории одноосных регистрирующих приборов [24], смещение  $z$  инертной массы от положения равновесия описывается уравнением вынужденных колебаний

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = f(t), \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $f(t)$ ,  $\gamma$  и  $\omega_0^2$  — нормированные на массу чувствительного элемента сила внешнего воздействия (измеряемый сигнал), коэффициенты трения и упругости (квадрат собственной частоты) соответственно. Для однозначного измерения сигнала  $f$  по величине смещения  $z$ , нормированные коэффициенты  $\gamma$  и  $\omega_0^2$  должны быть константами. Ранее в работах [25, 26] нами была предложена магнитная система с линейным осевым градиентом напряженности поля, обеспечивающая линейную возвращающую силу. Компьютерное моделирование и испытания лабораторного макета подтвердили работоспособность такой конструкции датчика с  $\omega_0^2 = \text{const}$  в (1).

Предлагаемая работа направлена на получение информации о силе трения [коэффициент  $\gamma$  в уравнении (1)], действующей со стороны МЖ, заполняющей коаксиальный зазор, при поступательном равномерном относительном движении цилиндрических стенок.

Внутренней стенкой зазора является боковая поверхность аксиально намагниченного цилиндрического тела (чувствительного элемента), а внешней — стенка немагнитной диэлектрической трубки, имитирующей корпус датчика. На сегодняшний день хорошо исследованным является круговое течение МЖ в коаксиальных зазорах МЖ-герметизаторов [27—29]. Известны также исследования поступательного движения тел по слою МЖ [30], однако существенное отличие геометрии этих задач исключает обобщение этих известных результатов на случай течения МЖ в коаксиальном зазоре. Предлагаемая работа посвящена исследованию важнейшего частного случая такого течения, возникающего при равномерном поступательном движении инертной массы ( $dz/dt = u_0 = \text{const}$ ) под действием силы тяжести. Такая постановка задачи упрощает уравнения (1)  $d^2z/dt^2 = 0$  и  $\omega_0^2 = 0$  и позволяет судить о коэффициенте трения по скорости установившегося движения. Таким образом, экспериментальное исследование сводится к измерению установившейся скорости падения цилиндрического магнитного тела, покрытого слоем МЖ в вертикальной трубке,

а теоретическое исследование подразумевает аналитическое описание течения МЖ в коаксиальном зазоре.

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Лабораторные опыты проводились на экспериментальной установке, устройство которой поясняется принципиальной схемой на рис. 1а. Вертикальная стеклянная трубка длиной  $L = 138$  см и внутренним радиусом  $r_2 = 2.24$  мм была зафиксирована креплениями из немагнитного и неэлектропроводного материала (ABS-пластик). В качестве инертной массы использовали магнитные тела цилиндрической формы с направлением магнитного момента вдоль оси цилиндра. Были выбраны тела нескольких конструкций (см. рис. 2): одиночный цилиндрический постоянный магнит (а); два магнита с немагнитным стержнем между ними (б, в); сборки из нескольких (8—16 штук) кольцевых магнитов с прослойками из немагнитного материала (г). Магнитные сборки были изготовлены в калиброванных формах с применением эпоксидной смолы, что позволило одновременно достичь

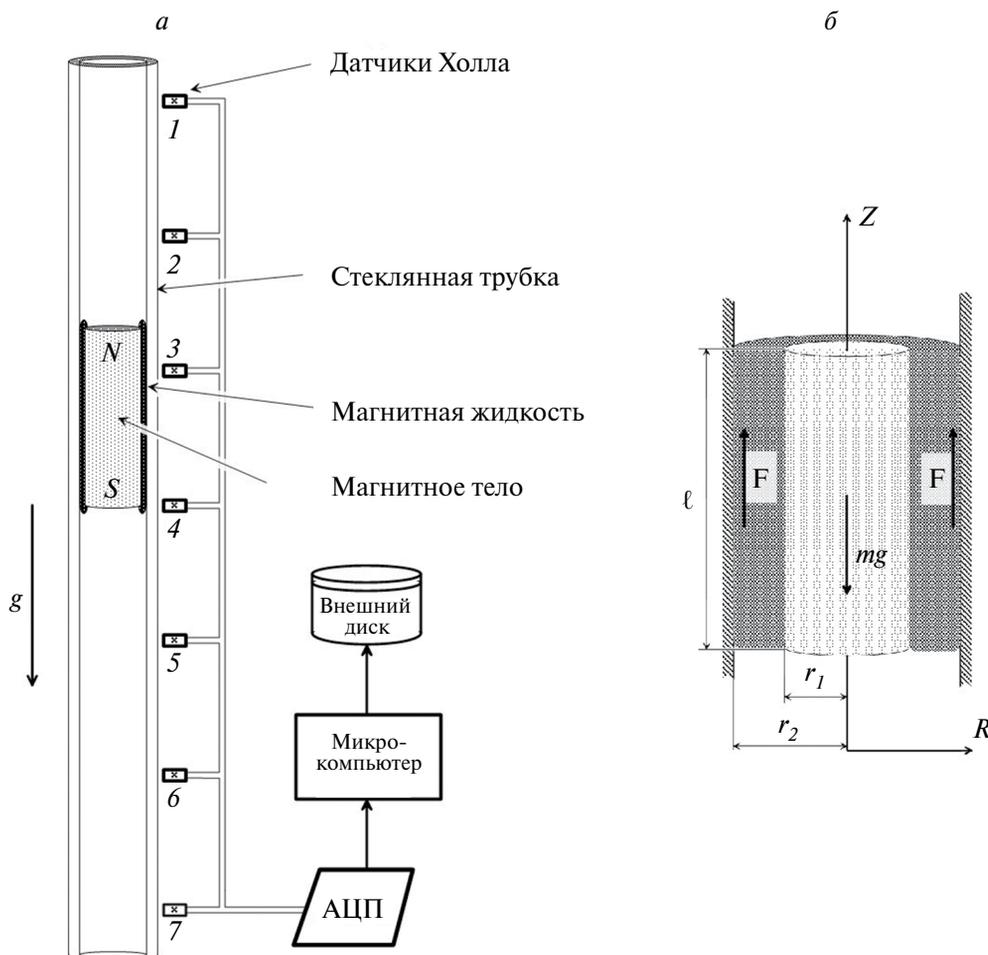


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а). Заполненный МЖ коаксиальный зазор между магнитом и трубкой с указанием направления основных сил (б).

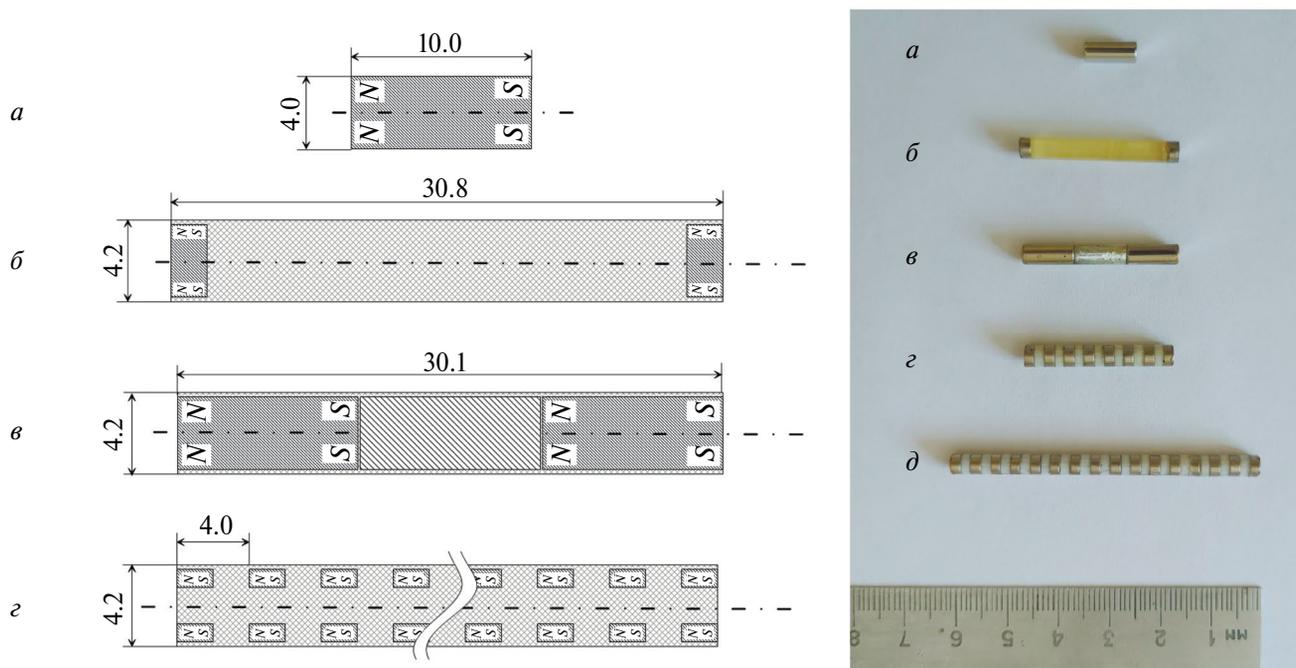


Рис. 2. Магнитные тела в осевом разрезе (размеры в миллиметрах) слева и фотография магнитных тел справа.

механической прочности и точности изготовления тела заданного размера (отклонения от идеальной цилиндрической поверхности не превышали 0.05 мм при диаметре тела  $2r_1 = 4.20$  мм).

При проведении опытов использовали МЖ вида «магнетит — олеиновая кислота — жидкие углеводороды» на основе керосина (образец 1) и трансформаторного масла (образец 2). Плотность МЖ  $\rho$  измеряли пикнометром, а динамическая вязкость  $\eta$  — ротационным вискозиметром Брукфильда в интервале температур  $T = +15...+30$  °С (рис. 3а). Кривую намагниченности  $M(H)$  образцов МЖ (рис. 3б) измеряли методом дифференциальной прогонки [31]. Средний магнитный момент частиц  $\langle \mu \rangle$  и их числовую концентрацию  $n$  определяли методом магнитогранулометрического анализа кривых  $M(H)$  [32] (табл. 1). Плотность обеих МЖ отличалась незначительно, а их вязкость отличалась на порядок.

При проведении опытов инертные массы (рис. 2) покрывали слоем МЖ, объем которой дозировали шприцом и подбирали для каждого тела опытным путем так, чтобы МЖ не стекала под своей тяжестью, а при помещении тела в трубку полностью заполняла образовавшийся коаксиальный зазор. После размещения тела с МЖ в трубке начиналось его движение

вниз под действием силы тяжести и сил вязкого трения о стенки канала. Для регистрации перемещения тела внутри трубки на ее внешней поверхности закрепляли датчики Холла (7 шт.) на одинаковом расстоянии (22 см) друг от друга. Многоканальный самописец на основе микроконтроллера Arduino, опрашивал датчики в режиме реального времени и записывал измерения

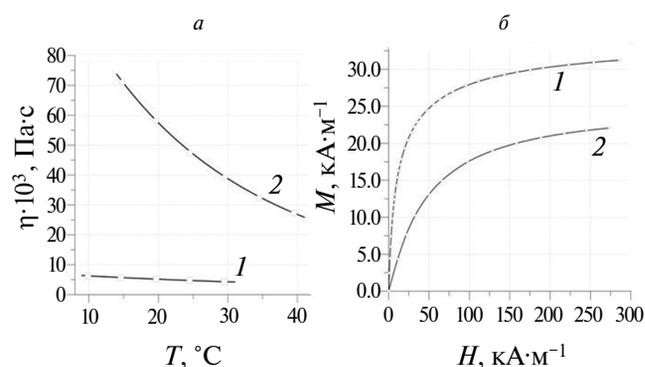


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости МЖ. Точки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация по Аррениусу (а). Кривые намагничивания МЖ (б). Точки — эксперимент, сплошная кривая — интерполяция сплайнами. Нумерация кривых, соответствует обозначениям в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства МЖ при  $T = 25$  °С.  $M_\infty$  — намагниченность насыщения феррожидкости,  $\chi_0$  — начальная магнитная восприимчивость

Объект	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\eta \cdot 10^3$ , Па·с	$M_\infty$ , кА·м <sup>-1</sup>	$\langle \mu \rangle \cdot 10^{20}$ , А·м <sup>2</sup>	$n \cdot 10^{-22}$ , м <sup>-3</sup>	$\chi_0$
Образец 1	1.30	4.7	33.4	16.4	20	3.05
Образец 2	1.24	47.1	25.1	9.3	27	0.41

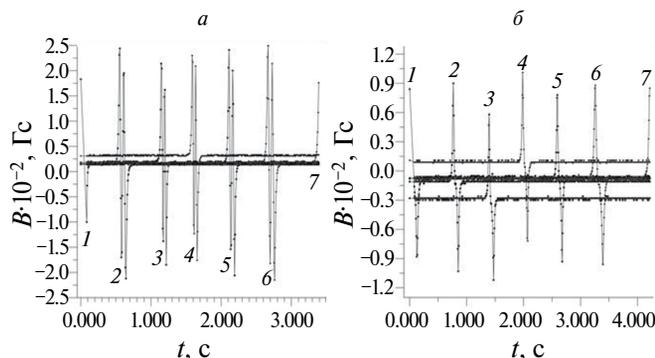


Рис. 4. Осциллограмма сигнала  $B(t)$  с датчиков Холла в опыте с магнитным телом (рис. 2в) (а), покрытого МЖ № 1; то же в опыте с телом (рис. 2г) (б).

индукции магнитного поля  $B(t)$  в энергонезависимую память (см. рис. 4). При прохождении магнитного тела вблизи датчика самописец регистрировал один или два (в зависимости от количества изолированных полюсов магнитной системы) характерных изменения сигнала  $B(t)$  с ярко выраженным минимумом и максимумом. Скорость падения тела определяли по сигналам  $B(t)$  и расстоянию между разными парами датчиков.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Рассмотрим коаксиальный зазор между внутренней стенкой трубки и цилиндрическим телом длины  $\ell$  (рис. 1б). Радиусы внутренней и внешней цилиндрических поверхностей зазора обозначим  $r_1$  и  $r_2$  соответственно. Трубка неподвижна, а цилиндр движется вдоль вертикальной оси  $z$  под действием силы тяжести. Физическая модель предполагает, что тонкий ( $r_2 - r_1 \ll \ell$ ) коаксиальный зазор заполнен ньютоновской несжимаемой МЖ. Это упрощающее предположение позволяет пренебречь движением МЖ вблизи торцов тела и считать, что вдоль большей части его боковой поверхности течение осесимметрично, а скорость всюду параллельна  $z$ . Скорость установившегося движения жидкости  $\vec{v}$  в зазоре — функция радиальной координаты  $r$ :  $\vec{v} = \{0, 0, v(r)\}$ . Условие несжимаемости  $\text{div}(\vec{v}) = 0$  выполняется тождественно, а стационарное уравнение для скорости [33]:

$$\text{rot}[(\vec{v}\nabla)\vec{v}] = v \text{rot}(\nabla^2\vec{v}), \tag{2}$$

принимает вид

$$\frac{d^3 v}{dr^3} + \frac{1}{r} \frac{d^2 v}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{dv}{dr} = 0. \tag{3}$$

Перейдем в систему отсчета, связанную с намагниченным цилиндром, в которой цилиндр покоится, а граничное условие прилипания МЖ имеет вид

$$v(r_1) = 0. \tag{4}$$

Трубка при этом движется с постоянной скоростью  $u_0$ , равной по модулю и противоположной по направлению

скорости падения цилиндра относительно Земли, а второе граничное условие прилипания МЖ имеет вид

$$v(r_2) = u_0. \tag{5}$$

Предположим, что силы, действующие на МЖ со стороны магнитного цилиндра, достаточны для удержания всего объема МЖ в зазоре. Ввиду несжимаемости МЖ это эквивалентно требованию нулевого расхода в любом поперечном сечении зазора. В выбранной системе отсчета выдвинутое условие выглядит наиболее просто

$$2\pi \int_{r_1}^{r_2} v(r)r dr = 0. \tag{6}$$

Условие равномерности движения магнита в проекции на вертикальную ось:  $mg = F$ , где  $g$  — модуль ускорения свободного падения, а  $m$  — суммарная масса намагниченного цилиндра и МЖ, равная  $\pi r_1^2 \rho_m \ell + \pi(r_2^2 - r_1^2) \rho \ell$ , где  $\rho_m$  — средняя плотность цилиндрического тела. Сила вязкого трения [33]  $F = 2\pi r_2 \ell \eta [dv(r_2)/dr]$  действует со стороны стенок трубки на МЖ. Полученное равенство

$$[r_1^2 \rho_m + (r_2^2 - r_1^2) \rho] g = 2r_2 \eta \left. \frac{dv}{dr} \right|_{r_2} \tag{7}$$

не содержит длины цилиндра  $\ell$ , таким образом, скорость движения цилиндра не зависит от его длины.

Уравнения (3) и условий (4–6) достаточно для описания стационарного течения МЖ в коаксиальном зазоре, нахождения коэффициента трения и скорости движения цилиндра относительно стенок. Для уменьшения числа параметров задачи произведем переход к безразмерным величинам. В качестве единицы измерения расстояния используем радиус цилиндра  $r_1$ , скорости —  $v/r_1$ , где  $v = \eta / \rho$  — кинематическая вязкость МЖ. При таком выборе единиц измерения масштаб силы равняется  $v^2 \rho$ . Условие (7) принимает вид:

$$\text{Ar} + R_2^2 \text{Ga} = 2R_2 \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_2}, \tag{8}$$

где  $R_2 = r_2 / r_1$  — безразмерный радиус трубки,  $\text{Ar} = \rho(\rho_m - \rho)r_1^3 g \eta^{-2}$ ,  $\text{Ga} = \rho^2 r_1^3 g \eta^{-2}$  — числа Архимеда и Галилея, выражающие отношение сил тяжести, действующих соответственно на магнитное тело и слой МЖ к силе вязкого трения. Уравнение (3) и условия (4–6) не изменяются кроме как переобозначением физических величин в безразмерном виде. Профиль скорости, удовлетворяющий (3–6) (рис. 5а):

$$V = U_0 \frac{\ln R}{\ln R_2} + U_0 \left[ \frac{2R_2^2}{R_2^2 - 1} - \frac{1}{\ln R_2} \right] \times \frac{(R^2 - 1) \ln R_2 - (R_2^2 - 1) \ln R}{(R_2^2 + 1) \ln R_2 - R_2^2 + 1}. \tag{9}$$

Первое слагаемое здесь описывает течение Куэтта в зазоре между двумя поступательно движущимися цилиндрами, второе — течение Пуазейля, направленное

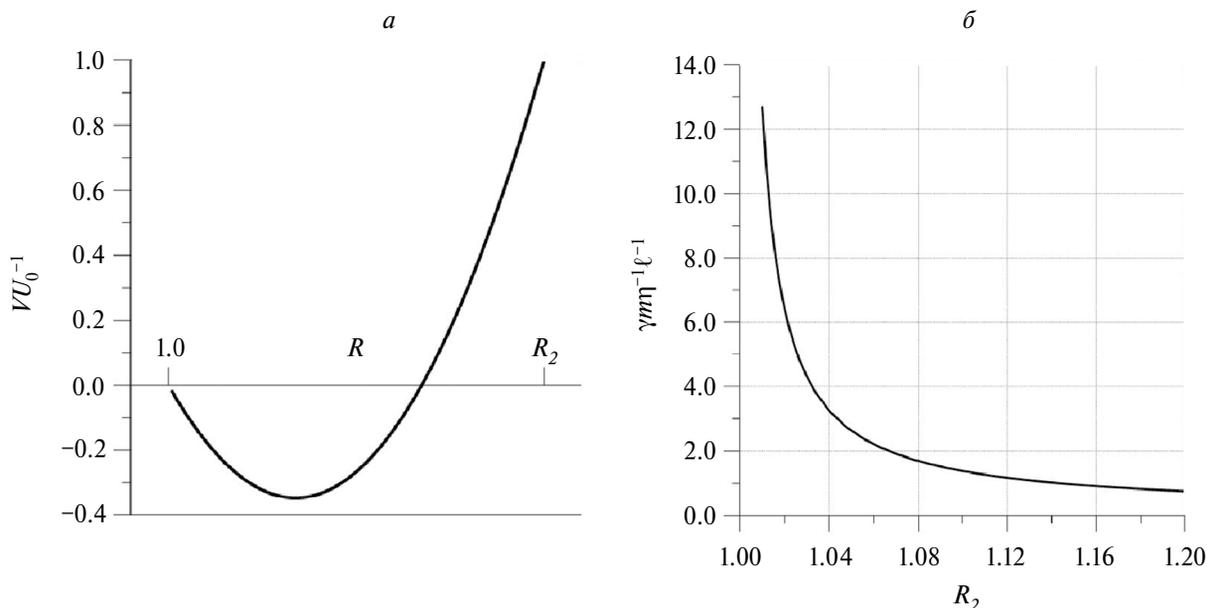


Рис. 5. Профиль скорости течения МЖ в коаксиальном зазоре (а) и зависимость коэффициента трения (в единицах  $\eta / m$ ) от отношения радиусов стенок коаксиального зазора  $R_2 = r_2 / r_1$  (б).

в противоположную сторону. Относительная безразмерная скорость движения стенок  $U_0 = u_0 r_1 / v$  имеет смысл числа Рейнольдса  $Re$ , поэтому (8) можно рассматривать как прямую пропорциональность критериев подобия:

$$Re \propto Ar, \quad Re \propto Ga, \quad (10)$$

где коэффициенты пропорциональности зависят только от геометрических параметров зазора. Эта пропорциональность справедлива и в общем случае (1) действия на систему произвольной внешней силы, с той разницей, что под ускорением  $g$  следует понимать нормированное на массу характерное значение этой силы. В плане разработки инерционных МЖ датчиков пропорциональность (10) полезна при масштабировании инертной массы датчика, чувствительной к ускорению.

Сила трения, приходящаяся на единицу безразмерной длины  $\ell / r_1$  магнитного цилиндра прямо пропорциональна скорости:

$$2\pi R_2 \frac{\partial V}{\partial R} \Big|_{R_2} = \frac{2\pi U_0}{\ln R_2} + 2\pi U_0 \left[ \frac{2R_2^2}{R_2^2 - 1} - \frac{1}{\ln R_2} \right] \times \frac{2R_2^2 \ln R_2 - R_2^2 + 1}{(R_2^2 + 1) \ln R_2 - R_2^2 + 1}. \quad (11)$$

Установим, что постоянный коэффициент трения  $\gamma$ , выраженный в единицах  $\eta \ell / m$  (рис. 5б), равен

$$\frac{\gamma m}{\eta \ell} = \frac{\pi}{\ln R_2} + \pi \left[ \frac{2R_2^2}{R_2^2 - 1} - \frac{1}{\ln R_2} \right] \times \frac{2R_2^2 \ln R_2 - R_2^2 + 1}{(R_2^2 + 1) \ln R_2 - R_2^2 + 1}. \quad (12)$$

Установившаяся безразмерная скорость движения стенки относительно магнитного тела, полученная подстановкой (9) в (8):

$$U_0 = \frac{1}{2} \frac{(Ar + R_2^2 Ga) \left[ (R_2^2 - 1)^2 - (R_2^4 - 1) \ln R_2 \right]}{(3R_2^2 - 1)(R_2^2 - 1) - 4R_2^4 \ln R_2}. \quad (13)$$

При этом профиль скорости (9) устойчив к нормальным возмущениям, имеющим вид осесимметричных валов [34], поскольку величина

$$\frac{d^2 V}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} = \frac{2U_0 (R_2^2 - 1)}{\left[ (R_2^2 + 1) \ln R_2 - R_2^2 + 1 \right]} \cdot \frac{1}{R} \quad (14)$$

положительна для любого  $R_2 > 1$ . Таким образом, теоретический анализ предсказывает возможность равномерного прямолинейного движения в рассматриваемой системе, что в дальнейшем проверялось на практике.

В общем случае вязкость МЖ зависит от магнитного поля, которое воздействует на магнитные моменты частиц, что приводит к изменению угловой скорости их механического вращения в потоке жидкости-носителя и увеличению вязкости [27, 35]. Дополнительное влияние на вязкость оказывают диполь-дипольные межчастичные взаимодействия. Зависимость  $\eta(H)$  существенна, например, для кобальтовых МЖ с броуновским механизмом релаксации намагниченности, когда энергия магнитной анизотропии частицы [36] велика и ее магнитный момент жестко связан с кристаллическим телом. Однако в наших магнетитовых МЖ с мелкими частицами (см. табл. 1) механизм релаксации намагниченности является неелевским, то есть магнитный момент может вращаться независимо

от механического движения частиц [27]. Более того, поле постоянного магнита имеет порядок  $1 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ , в котором МЖ намагничивается до состояния насыщения, поэтому диполь-дипольными взаимодействиями частиц можно пренебречь. Следовательно, полевое влияние на вязкость МЖ оказывается пренебрежимо малым, и в рамках модельных представлений нами не учитывается.

### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

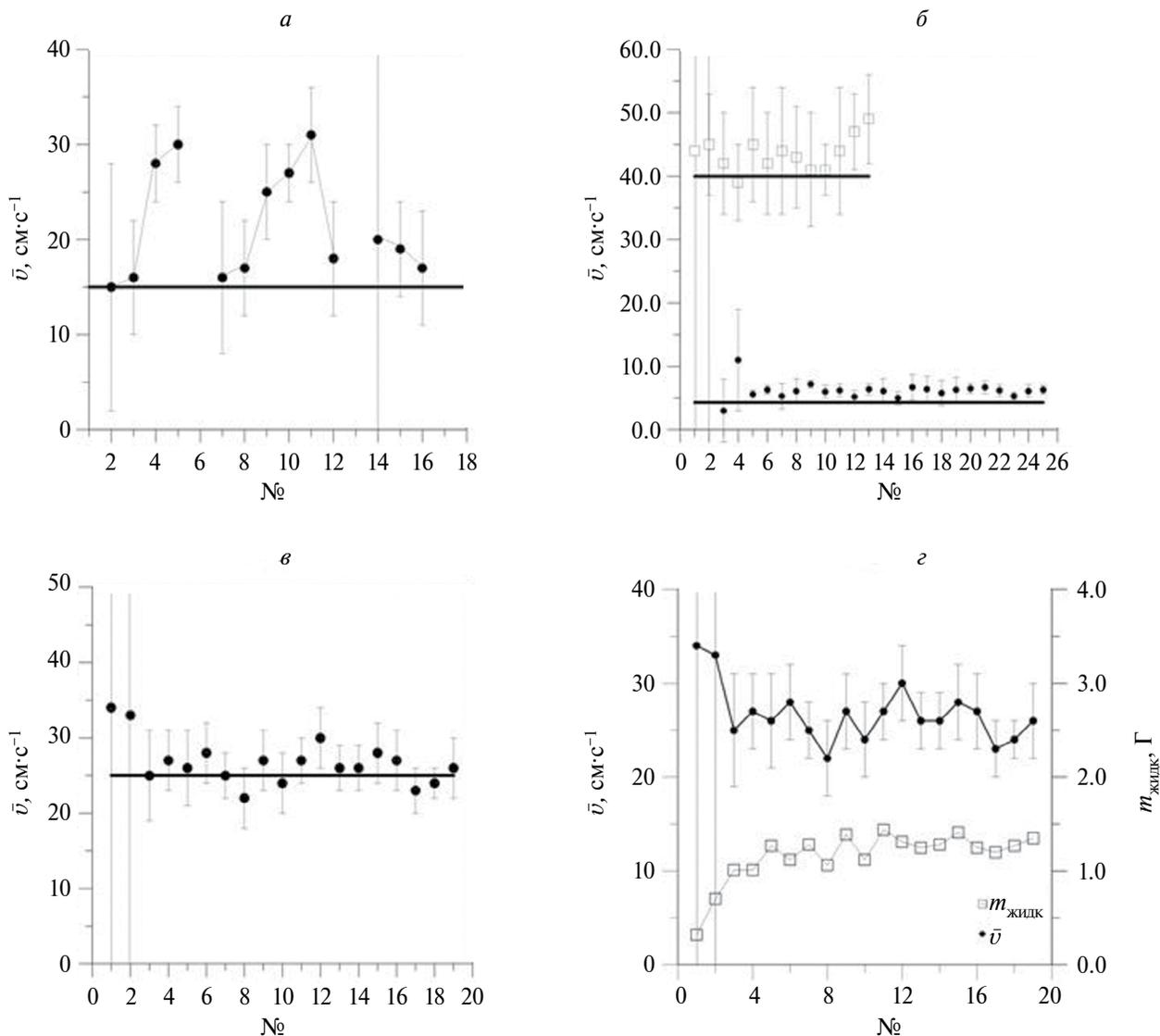
Для проверки результатов теоретического анализа была выполнена серия опытов на экспериментальной установке (рис. 1) по измерению средней скорости

движения  $\bar{v}$  пробного тела. Средняя скорость находилась по времени прохождения испытуемым телом расстояния между двумя датчиками Холла, расположенными у верхнего и нижнего конца трубки. Неравномерность движения оценивали по средневзвешенному отклонению  $\delta_v$  скорости от  $\bar{v}$

$$\delta_v = \sqrt{\frac{\sum_j (v_j - \bar{v})^2}{N}}, \quad (15)$$

где суммирование ведется по скоростям  $v_j$  прохождения телом интервалов между последовательно расположенными датчиками Холла. Всего  $N = 6$  интервалов (рис. 1).

Некоторые результаты измерений представлены на рис. 6 в зависимости от номера последовательно



**Рис. 6.** Лабораторные измерения средней скорости падения магнитных тел из двух дисковых магнитов с немагнитной вставкой (рис. 2б), покрытого МЖ № 1 (а); тела из двух цилиндрических магнитов с алюминиевой вставкой (рис. 2в) покрытого МЖ № 1 и 2 (б); тела из 16 кольцевых магнитов с немагнитными вставками (рис. 2г), покрытого МЖ № 1 (в). Доверительные интервалы соответствуют средневзвешенному отклонению скорости  $\delta_v$ . Горизонтальная прямая — расчет по формуле (13). Средняя скорость движения и масса слоя МЖ в трубке в зависимости от количества проведенных опытов (г).

проводимых опытов. Из рисунка видно, что первые опыты в каждой серии демонстрируют существенно неравномерное движение испытуемых тел  $\delta_v \gg \bar{v}$ . Это явление связано с большим расходом МЖ на смачивание стенок изначально «сухой» трубки. По мере смачивания стенок движение магнитного тела становится более равномерным (рис. 6б и 6в), наблюдается повторяемость экспериментальных измерений  $\delta_v$  и  $\bar{v}$ . Впрочем, такой результат обнаруживается не для всех магнитных тел; например, на рис. 6а продемонстрированы нерегулярные результаты измерений  $\bar{v}$  для тела, изображенного на рис. 2б. Причина неудовлетворительного результата заключается в неспособности магнитной системы (рис. 2б) поддерживать сплошное наполнение коаксиального зазора МЖ. В процессе движения часть зазора заполнялась воздухом, структура течения в зазоре существенно менялась, что случайным образом влияло на среднюю скорость. В части опытов, из-за присутствия в коаксиальном зазоре воздуха, нарушалась цилиндрическая симметрия задачи, и испытуемое тело оказывалось прижатым к стенке трубки, что приводило к возникновению сухого трения и остановке движения (пропущенные точки на рис. 6а). Наилучшую равномерность движения демонстрируют цилиндрические тела (рис. 2г) с распределенными вдоль цилиндра чередующимися полюсами. В опытах с этими телами, МЖ полностью покрывала поверхность цилиндра, а коаксиальный зазор между цилиндром и стенками трубки оставался заполненным в продолжение всего опыта.

Чтобы проверить пригодность формулы (12) для расчета коэффициента трения, измеренная средняя скорость сравнивалась с предсказаниями  $vU_0/r_1$  (рис. 6). Несмотря на простоту использованной физической модели, формула (13) хорошо описывает эксперимент: расчетные значения отличаются в меньшую сторону на 10–30% по отношению к экспериментальным данным. Предположительно, причина расхождения объясняется наличием слоя МЖ на стенках трубки, из-за чего расход МЖ (6) через поперечное сечение коаксиального зазора оказывается отличным от нуля, что и приводит к увеличению скорости.

Для оценки толщины слоя МЖ, покрывающей трубку изнутри, в процессе опытов испытуемый магнитный цилиндр, покрытый слоем МЖ, взвешивали до и после прохода по трубке. Разность показаний весов демонстрировала количество МЖ, оставшихся на стенке трубки. На рис. 6г для примера, приведен совмещенный график средней скорости и массы пленки МЖ в зависимости от номера опыта. Разумеется, повторяемость измерений скорости соответствует постоянному количеству МЖ единомоментно находящемуся в трубке. Числовые оценки показывают, что толщина слоя МЖ на стенках составляет  $\approx 0.06$  мм, что коррелирует с систематической погрешностью  $\sim 30\%$  ширины коаксиального зазора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально и аналитически исследована сила вязкого трения, возникающая в слое МЖ, заполняющем тонкий коаксиальный зазор между подвижным магнитным внутренним цилиндром и внешней немагнитной трубкой. Рассмотрен случай установившегося равномерного прямолинейного движения тела под действием силы тяжести. Предложена простая аналитическая модель стационарного течения МЖ в зазоре, на основании которой выведена формула (12) для коэффициента трения, зависящего только от свойств МЖ и геометрии задачи. Описана прямая пропорциональность между критериями подобия: числами Рейнольдса, Архимеда и Галилея (8, 10), на основании которой получено выражение для установившейся скорости равномерного прямолинейного движения магнитного цилиндра (13). Выполнены эксперименты с магнитными цилиндрами различной длины и массы, характеризующиеся индивидуальной конфигурацией магнитного поля. Использованы два образца МЖ, близкие по плотности, но с различающейся на порядок вязкостью. Равномерное движение с повторяющимися значениями скорости наблюдается в экспериментах с телами (в) и (г) (рис. 2) при сплошном наполнении зазора МЖ, вне зависимости от ее вязкости, что указывает на постоянство коэффициента трения. Расчетная скорость падения наилучшим образом согласуется с результатами экспериментов при использовании тел с распределенными чередующимися магнитными полюсами (г). Тела такого типа наиболее пригодны для использования в МЖ датчиках. Систематическое отклонение данных теоретических расчетов от экспериментальных результатов на 10–30% в меньшую сторону объяснено наличием слоя МЖ, смачивающего стенки трубки в процессе опытов. Полученные результаты позволяют представить инженерно-физическое обоснование новых конструкций инерционных МЖ-датчиков.

Авторы благодарны д. ф.-м.н, проф. Кракову М. С. за проявленный интерес и обсуждение работы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-00100).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989, 356 с.
2. *Бибик Е.Е., Лаеров И.С.* Способ получения феррожидкости. Патент СССР № 457666. 1972.
3. *Иванова А.В., Никитин А.А., Абакумов М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1580.
4. *Ряполов П.А., Соколов Е.А., Калюжная Д.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 348; *Ryapolov P.A., Sokolov E.A., Kalyuzhnaya D.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 295.

5. *Bailey R.L.* // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 39. No. 1. P. 178.
6. *Фертман В.Е.* Магнитные жидкости: справочное пособие. Минск, 1988. 184 с.
7. *Quan L., Li D.* // J. Sensors. 2014. V. 2014. P. 9.
8. *Rosensweig R.E.* // Nature. 1966. V. 210. P. 613.
9. *Evans K.S.* Accelerometer incorporating fluid suspended magnet. UK Patent No. 2241785A. 1991.
10. *Takaharu I.* Acceleration sensor. EP Patent No. 0293784B1. 1994.
11. *Pristup A.G., Romanov Yu.I.* Accelerometer incorporating fluid suspended magnet. EP Patent No. 1640724A1. 2005.
12. *Simonenko D.V., Suprin A.E., Romanov Yu.I.* Magnetofluidic accelerometer with active suspension. US Patent No. 0059990A1. 2006.
13. *Pshenichnikov A.F., Ivanov A.S.* // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. Art. No. 051401.
14. *Ряполов П.А., Полуниин В.М., Баштовой В.Г. и др.* // Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. Сер.: Техн. и технол. 2020. Т. 10. № 4. С. 92.
15. *Ряполов П.А., Полуниин В.М., Баштовой В.Г. и др.* // Изв. Юго-Запад. гос. ун-та. Сер.: Техн. и технол. 2021. Т. 11. № 1. С. 75.
16. *Raj K.* Ferrofluid sensor. DE, FR, UK, IT, SE Patent No. 0857945B1. 1998.
17. *Pristup A.G.* Magnetofluidic unidirectional accelerometer. US Patent No. 0214889A1. 2007.
18. *Сайкин М.С., Марков М.Г., Федосеева В.П.* Устройство для измерения вибраций. Патент РФ № 198257. 2020.
19. *Raj K., Ionescu C.* Ferrofluid inclinometer. Patent US No. 5452520A. 1995.
20. *Сайкин М.С., Морозова Д.Ю.* Магнитожидкостное устройство для определения угла наклона. Патент РФ № 166054. 2016.
21. *Смайт В.* Электростатика и электродинамика, М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1954. 606 с.
22. *Lagutkina D. Yu., Saikin M.S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 149.
23. *Ryapolov P.A., Bashtovoi V.G., Reks A.G. et al.* // IEEE Magn. Lett. 2020. V. 11. P. 1.
24. *Бендриков Г.А., Иванов И.В., Карасев М.Д. и др.* Теория колебаний. М.: Изд-во МГУ, 1983. 328 с.
25. *Косков М.А., Иванов А.С.* // Вестн. Иванов. гос. энерг. ун-та. 2022. № 6. С. 26.
26. *Иванов А.С., Косков М.А.* Магнитожидкостное устройство для измерения линейных ускорений и угла наклона. Патент РФ № 2788591С1. 2023.
27. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989.
28. *Krakov M.S., Nikiforov I.V.* // Technical Phys. 2011. V. 56. No. 12. P. 1745.
29. *Сайкин М.С.* // Вестн. Иванов. гос. энерг. ун-та. 2010. № 4. С. 44.
30. *Sharova O.A., Merkulov D.I., Pelevina D.A. et al.* // Phys. Fluids. 2021. V. 33. No. 8. Art. No. 087107.
31. *Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В. и др.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 2. С. 207; *Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V., Radionov A.V. et al.* // Colloid J. 2015. V. 77. No. 2. P. 196.
32. *Pshenichnikov A.F., Mechonoshin V.V., Lebedev A.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 161. P. 94.
33. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 736 с.
34. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1956. 528 с.
35. *Shliomis M.I.* // Sov. Phys. Usp. 1974. V. 17. P. 153.
36. *Акимов М.Л., Поляков П.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 192; *Akimov M.L., Polyakov P.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 82. No. 2. P. 151.

## Viscous friction in a coaxial layer of magnetic fluid under uniform translational motion of walls

A. S. Ivanov<sup>1,\*</sup>, M. A. Koskov<sup>1</sup>, S. A. Somov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, 614013, Russia*

*\*e-mail: lesnichiy@icmm.ru*

Viscous friction of a magnetic fluid in a coaxial gap between a stationary nonmagnetic tube wall and a translational moving permanent magnet was investigated experimentally and theoretically. An analytical expression for the effective friction coefficient, confirmed in a laboratory experiment, was proposed in the framework of the model concepts of the Couette-Poiseuille flow profile with zero flow rate.

*Keywords:* ferrofluid, Couette-Poiseuille flow, levitation, permanent magnet, viscous friction

УДК 53.06:537.6:538.9

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПИНОВОГО КЛАПАНА Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2024 г. А. А. Камашев\*, А. А. Валидов, Н. Н. Гарифьянов, С. А. Большаков, Р. Ф. Мамин, И. А. Гарифуллин

Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: kamandi@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследованы свойства сверхпроводящего спинового клапана Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb, сформированного на пьезоэлектрической подложке PMN-PT ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ), во внешних магнитном и электрическом полях. Обнаружен сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние более 200 мК при изменении взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев с антипараллельной на перпендикулярную во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1 \text{ кЭ}$ . При этом наблюдалось аномальное поведение зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от угла между намагниченностями ферромагнитных слоев, которое проявлялось в максимальных значениях температуры перехода в сверхпроводящее состояние при ортогональной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев. Продемонстрирована возможность реализации полного эффекта сверхпроводящего спинового клапана. Установлено, что с ростом величины напряженности приложенного электрического поля к пьезоэлектрической подложке PMN-PT, увеличивается сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Максимальный сдвиг составил 10 мК в электрическом поле напряженностью 1 кВ/см.

*Ключевые слова:* магнитная жидкость, течение Куэтта—Пуазейля, левитация, постоянный магнит, вязкое трение

DOI: 10.31857/S0367676524070237, EDN: OZASRI

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимного влияния сверхпроводимости и ферромагнетизма на свойства друг друга ведется с середины прошлого века. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что эти два явления антагонистичны, поскольку ферромагнетизм предполагает параллельную (П) ориентацию спинов, а сверхпроводимость — антипараллельную (АП), так как спины электронов куперовской пары противоположно направлены. Изначально взаимодействие сверхпроводимости и ферромагнетизма изучали в интерметаллических соединениях и сплавах (см., например, [1–3]). На сегодняшний день основной акцент исследований в этой области смещен в сторону искусственно созданных тонкопленочных гетероструктур, состоящих из ферромагнитных и сверхпроводящих слоев, поскольку в них существует возможность пространственного разделения сверхпроводимости и ферромагнетизма. Создание и исследование таких структур стало возможным благодаря технологическому прогрессу получения

высококачественных тонкопленочных металлических мультислоев (см. например, [4–8]).

Явления, наблюдаемые в тонкопленочных слоистых металлических структурах на основе сверхпроводников (С) и ферромагнетиков (Ф), получили название эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф). Большинство особенностей этого эффекта подробно изложены в работах [6–10]. На сегодняшний день существует две теоретические модели сверхпроводящего спинового клапана (ССК), основанного на эффекте близости С/Ф. Первая модель ССК Ф1/Ф2/С была предложена в 1997 году группой профессора Бисли из Стэнфордского университета [11]. Чуть позднее в 1999 году была предложена другая возможная теоретическая модель ССК Ф1/С/Ф2 Тагировым [12] и Буздыным и др. [13, 14]. Обе теоретические модели схожи и предполагают зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) от взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев (Ф-слоев). Эффект сверхпроводящего спинового клапана, заключается

в различной степени подавления сверхпроводимости в ССК структурах при параллельной и антипараллельной взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев. Как правило, это приводит к более высокому значению температуры сверхпроводящего перехода в случае антипараллельной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев ( $T_c^{АП}$ ), чем в случае параллельной ориентации ( $T_c^{П}$ ). При обратном эффекте ССК будет наблюдаться противоположное явление ( $T_c^{АП} < T_c^{П}$ ).

Структуры ССК являются перспективными пассивными элементами для современной сверхпроводящей спинтроники, с помощью которых можно управлять сверхпроводящим током. Основным условием для этого является реализация полного эффекта сверхпроводящего спинового клапана, то есть когда  $\Delta T_c > \delta T_c$  (здесь  $\Delta T_c$  — величина эффекта сверхпроводящего спинового клапана, которая определяется как разность между  $T_c^{П}$  и  $T_c^{АП}$ ;  $\delta T_c$  — ширина сверхпроводящего перехода).

Первоначально влияние взаимного направления векторов намагниченности на  $T_c$  было показано для структур ССК модели  $\Phi 1/C/\Phi 2$  (см. например, [15—18]). Однако величина эффекта ССК, обнаруженная в этих работах, оказалась меньше значения ширины сверхпроводящих переходов  $\delta T_c$ , то есть полный эффект ССК реализован не был. Впервые экспериментально реализовать полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями в структуре ССК модели  $\Phi 1/\Phi 2/C$  удалось в 2010 году [19]. Полный эффект ССК для этой модели был продемонстрирован при взаимном изменении направления векторов намагниченности ферромагнитных слоев во внешнем магнитное поле, при этом величина эффекта ССК составила  $\Delta T_c = 19$  мК при ширине сверхпроводящих переходов  $\delta T_c \sim 7$  мК. В последние годы были исследованы различные структуры ССК с различными ферромагнитными и сверхпроводящими материалами [20—34].

Также в последние годы особое внимание в структурах ССК уделяют возникновению дальнедействующих триплетных компонент (ДТК) сверхпроводящего конденсата. Это открывает дополнительный канал проникновения куперовских пар из С-слоя в  $\Phi$ -слои, что, в свою очередь, позволяет увеличить величину эффекта ССК, а значит, эффективность работы ССК. Генерация ДТК сверхпроводящего конденсата в  $\Phi$ -слое была предсказана при анализе процессов проникновения куперовской пары из С-слоя в  $\Phi$ -слой [35]. Вероятнее всего ДТК возникают из-за градиента магнитного поля, так как куперовская пара проникает из немагнитного материала в магнитный. В случае одного  $\Phi$ -слоя суммарный спин ДТК равен 0 ( $S_z = 0$ ). В этом случае при изучении транспортных свойств двухслойных систем С/ $\Phi$  ДТК зафиксированы быть не могут. Однако если в  $\Phi$ -слое имеется какая-либо магнитная неоднородность или появляется второй  $\Phi$ -слой

с неколлинеарным (например, ортогональным) направлением вектора намагниченности относительно первого, то суммарный спин ДТК становится равен 1 ( $S_z = \pm 1$ ). В этом случае ДТК могут проникать на anomalно большие расстояния из С-слоя в  $\Phi$ -слой. Это объясняется тем, что в случае генерации ДТК спины электронов куперовской пары сонаправлены, а значит обменное поле ферромагнетика оказывает существенно меньшее деструктивное влияние на куперовскую пару, чем в синглетном случае. Глубина проникновения куперовских пар при генерации ДТК сравнима с глубиной проникновения обычной синглетной куперовской пары в нормальный металл. Дальнедействующие триплетные компоненты проявляются в системах с неколлинеарной ориентацией намагниченностей ферромагнитных слоев [36], а также в системах с пространственной или импульсной зависимостью обменного поля [37]. В ряде работ (см. например, обзоры [9, 38]) продемонстрировано anomalно глубокое проникновение сверхпроводящего конденсата в  $\Phi$ -слои.

Результаты работ [39—41] демонстрируют существенные величины ССК во внешнем магнитном поле. Это стимулирует поиск и изучение новых структур ССК с различными подходами к управлению сверхпроводящим током. Одним из таких подходов может быть создание структур ССК на пьезоэлектрической подложке. Это позволит управлять ССК с помощью электрического, а не магнитного поля. Следует предположить, что в структурах ССК на пьезоэлектрической подложке, взаимное изменение направления векторов намагниченности  $\Phi$ -слоев может происходить под действием внешнего электрического поля на пьезоэлектрическую подложку за счет обратного магнитострикционного эффекта. Обратный магнитострикционный эффект в этой системе будет возникать из-за деформаций пьезоэлектрической подложки при приложении внешнего электрического поля. Деформации в пьезоэлектрической подложке могут вызывать напряжения в  $\Phi$ -слое, нанесенном на эту пьезоэлектрическую подложку. Это, в свою очередь, проявится в появлении дополнительной магнитной анизотропии, которая при определенной конструкции системы может привести к изменению направления вектора намагниченности  $\Phi$ -слоя.

Таким образом, если ССК модели  $\Phi 1/\Phi 2/C$  приготовить на пьезоэлектрической подложке, то появляется возможность управлять сверхпроводящим током с помощью электрического поля. В такой структуре можно будет добиться того, чтобы намагниченность  $\Phi 1$ -слоя на пьезоэлектрической подложке меняла свое направление под действием электрического поля на подложку, а намагниченность  $\Phi 2$ -слоя была зафиксированной. Для этого можно использовать  $\Phi$ -слои с различной коэрцитивной силой.

В предыдущих работах мы наблюдали изменение направления вектора намагниченности

ферромагнитного слоя на сегнетоэлектрической подложке с помощью магнитооптического эффекта Керра, при приложении электрического поля напряженностью в диапазоне от 0 до 1 кВ/см (см. например, [42]).

В данной работе исследованы особенности поведения сверхпроводящего спинового клапана Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb на пьезоэлектрической подложке PMN-PT ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ). Согласно работам [43—45] пьезоэлектрическая подложка PMN-PT обладает одним из самых высоких пьезопараметров. Максимальный сдвиг  $T_c$  при прикладывании электрического поля напряженностью 1 кВ/см к подложке составил 10 мК. Показана возможность реализации полного эффекта ССК во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1\text{кЭ}$ . Показано аномальное поведение  $T_c$  во внешнем магнитном поле, проявляющееся в максимальных значениях  $T_c$  при ортогональной ориентации векторов намагниченности ферромагнитных слоев. Разница в  $T_c$  между антипараллельной ( $T_c^{\text{АП}}$ ) и ортогональной ( $T_c^{\text{П}}$ ) ориентациями составила более 200 мК при  $\partial T_c \sim 100\text{ мК}$  во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1\text{кЭ}$ .

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии и магнетронного распыления в сверхвысоком вакууме  $1 \cdot 10^{-9}$  мбар (напылительное оборудование фирмы BESTEC) на подложках PMN-PT размерами  $2 \times 10 \times 0.5$  мм. В качестве подложек использовались коммерческие пьезоэлектрические подложки PMN-PT ( $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.7} - [\text{PbTiO}_3]_{0.3}$ ), полированные с одной стороны с шероховатостью не более 0.5 нм. Структура приготовленных образцов представлена на рис. 1а. Состав приготовленных тонкопленочных гетероструктур был следующий: PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2( $d_{\text{Fe2}}$ )/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  с варьируемой толщиной слоя Fe2  $d_{\text{Fe2}}$  в диапазоне от 1 до 3 нм. В данной конструкции: PMN-PT — пьезоэлектрическая подложка; Fe1 и Fe2 — ферромагнитные слои; Cu(4 нм) — слой нормального металла необходимого для разнесения намагниченностей  $\Phi$ -слоев (Fe1 и Fe2); Cu(1.2 нм) — буферный слой, необходимый для гладкого роста Pb-слоя; Pb(60 нм) — сверхпроводящий слой;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — защитный слой от окисления образцов в атмосферной среде. Все материалы, использованные для приготовления образцов, имели чистоту не ниже 4N (уровень примесей менее 0.01 ат. %). В данной конструкции ССК отсутствует антиферромагнитный (АФ) слой, который обычно используется для фиксации направления вектора намагниченности одного из  $\Phi$ -слоев [19, 27—29]. Как правило, в качестве АФ-слоя мы использовали оксид кобальта ( $\text{CoO}_x$ ) для фиксации направления вектора намагниченности  $\Phi 1$ -слоя. В данном случае нет возможности использовать такой АФ-слой, поскольку необходимо создать непосредственный контакт между пьезоэлектрической

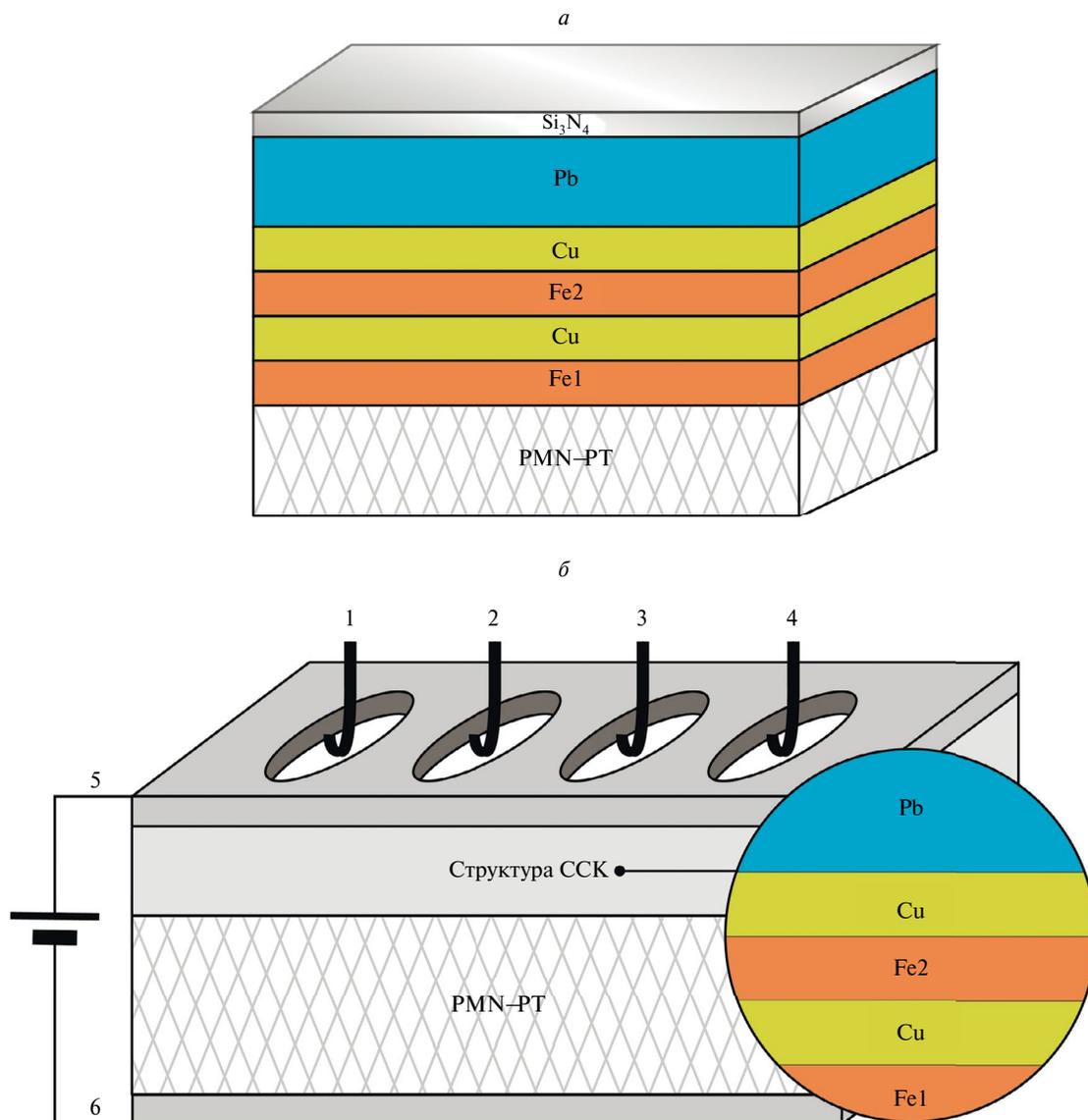
подложкой и  $\Phi 1$ -слоем (Fe1-слоем). В этой конструкции ССК любые дополнительные слои между пьезоэлектрической подложкой и ферромагнитным слоем могут уменьшать влияние магнитострикционных эффектов. Слои Fe1, Fe2, Cu и Pb были приготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для приготовления защитного слоя нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) применялся метод магнетронного распыления на переменном токе. Для приготовления слоев структуры были использованы следующие скорости: 0.5 Å/с для Fe1, Fe2 и Cu-слоев; 12 Å/с для Pb-слоя; 1.8 Å/с для защитного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -слоя. Образцы были приготовлены при пониженной температуре подложки ( $T_{\text{sub}} \sim 150\text{ К}$ ). Это критически необходимо для гладкого роста сверхпроводящего слоя (Pb-слоя). Ранее мы показали, что сверхпроводящий Pb-слой гладко растет при пониженной температуре подложки [46].

Удельное электрическое сопротивление образцов измерялось стандартным четырехконтактным методом. Образец помещался в измерительную низкотемпературную ячейку, в которой электрическое поле к образцу прикладывалось перпендикулярно плоскости подложки (электроды располагались на нижней и верхней гранях образца). Схематическая модель измерения  $T_c$  в электрическом поле показана на рис. 1б. Температура образца контролировалась с помощью угольного термометра Allen-Bradley сопротивлением 230 Ом, который особенно чувствителен в интересующем нас диапазоне температур. Критическая температура  $T_c$  определялась как середина сверхпроводящего перехода.

Как правило, качество сверхпроводящего слоя определяется отношением остаточных сопротивлений  $RRR = R(300\text{К})/R(10\text{К})$ . Этот параметр критически важен для сверхпроводящих материалов. Чем ближе это значение к 1, тем хуже качество сверхпроводящего материала (больше примесей в материале). Для всех образцов  $RRR$  находился в пределах 10—15, что свидетельствует о высоком качестве приготовленного Pb-слоя.

Толщина С-слоя является очень важным параметром для эффективной работы конструкции ССК. Толщина должна быть такой, чтобы весь С-слой был чувствителен к магнитной части системы ССК. Только в этом случае взаимная ориентация намагниченности  $\Phi 1$  и  $\Phi 2$ -слоев будет влиять на  $T_c$  всей структуры ССК. Согласно предварительным исследованиям сверхпроводящих свойств трехслойных систем Fe(5 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb( $d_{\text{Pb}}$ ), оптимальная толщина Pb-слоя  $d_{\text{Pb}} = 60\text{ нм}$  для наших систем ССК.

Схема измерения  $T_c$  образцов была следующая. Сначала образцы охлаждали до гелиевых температур во внешнем магнитном поле 8 кЭ в плоскости образца (так называемая процедура field-cooling). Далее внешнее магнитное поле уменьшали до нуля, и проводили исследования свойств образцов под действием внешних электрического и магнитного полей.



**Рис. 1.** Модель исследуемых структур ССК (а). Схема измерения удельного электрического сопротивления образцов стандартным четырехконтактным методом в электрическом поле (б): 1, 4 — токовые электроды; 2, 3 — потенциальные электроды; 5, 6 — емкостные пластины (обкладки конденсатора) для приложения электрического поля к пьезоэлектрической подложке.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интересные результаты были получены для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На рис. 2 представлены кривые сверхпроводящих переходов, измеренные при различной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев: П ( $\alpha = 0^\circ$ ), перпендикулярное (ПП,  $\alpha = 90^\circ$ ) и АП ( $\alpha = 180^\circ$ ). Здесь  $\alpha$  — угол между направлением охлаждающего магнитного поля и приложенного магнитного поля  $H_0 = 1$  кЭ. Данные измерения проводились во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ. Согласно рис. 2, разница в  $T_c$  между перпендикулярной ( $T_c^{ПП}$ ) и антипараллельной ( $T_c^{АП}$ )

ориентациями намагниченностей  $\Phi$ -слоев составляет более 200 мК при  $\Delta T_c \sim 100$  мК. Это демонстрирует возможность реализации полного эффекта ССК.

На рис. 3 представлена зависимость сдвига  $T_c$  ( $\Delta T_c$ ) от величины напряженности внешнего электрического поля ( $E$ ), прикладываемого к пьезоэлектрической подложке PMN-PT, для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На вставке рис. 3 представлены кривые сверхпроводящих переходов для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при приложении электрического поля различной напряженности к пьезоэлектрической подложке PMN-PT.

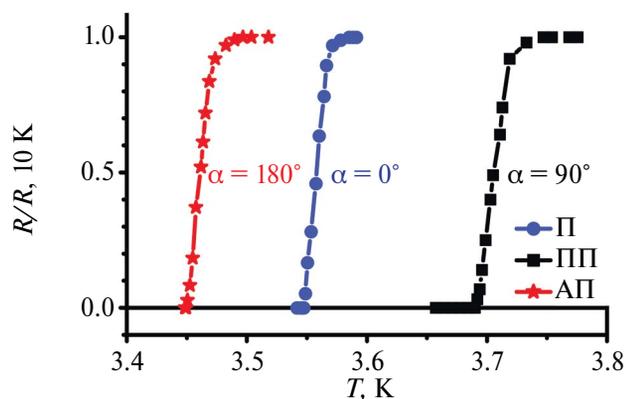


Рис. 2. Кривые сверхпроводящих переходов для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм), измеренные при различной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев (П —  $\alpha = 0^\circ$ ; ПП —  $\alpha = 90^\circ$ ; АП —  $\alpha = 180^\circ$ ) во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1$  кЭ. Ошибка эксперимента соответствует размеру символов.

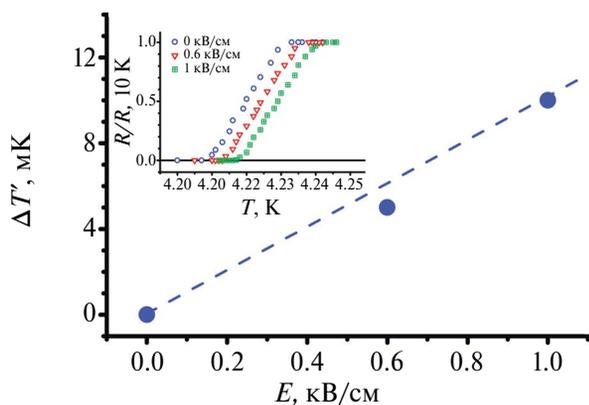


Рис. 3. Зависимость сдвига  $T_c$  ( $\Delta T_c$ ) от величины напряженности внешнего электрического поля ( $E$ ), прикладываемого к пьезоэлектрической подложке PMN-PT, для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм). На вставке представлены кривые сверхпроводящих переходов для образца PMN-PT/Fe1(3 нм)/Cu(4 нм)/Fe2(1 нм)/Cu(1.2 нм)/Pb(60 нм) при прикладывании электрического поля к пьезоэлектрической подложке PMN-PT. Ошибка эксперимента соответствует размеру символов.

Разница в  $T_c$  между перпендикулярной ( $T_c^{ПП}$ ) и антипараллельной ( $T_c^{АП}$ ) ориентациями намагниченностей  $\Phi$ -слоев составляет более 200 мК при  $\Delta T_c \sim 100$  мК (см. рис. 2). Следует отметить, что максимум в  $T_c$  наблюдается при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев при исследовании угловой зависимости  $T_c$  от угла  $\alpha$ . Такое положение максимума является аномальным. Согласно теории Фоминова и др. [47], при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев должен наблюдаться минимум  $T_c$  на угловой зависимости. Это указывает на генерацию ДТК сверхпроводящего конденсата. Характерный минимум в  $T_c$  при ортогональной

ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев наблюдался во множестве работ [29, 39–41]. В этих работах структуры ССК были как правило приготовлены на монокристаллических подложках MgO. Согласно результатам, представленным на рис. 2, можно предположить, что вектор намагниченности Fe1-слоя имеет фиксированную легкую ось намагничивания. Эта легкая ось намагничивания может быть связана с ростом образца на поверхности охлаждаемой пьезоэлектрической подложки PMN-PT. Деформация подложки при охлаждении может привести к возникновению легкой оси намагничивания Fe1-слоя. Можно предположить, что под воздействием внешнего магнитного поля вектор намагниченности Fe1-слоя скорее перпендикулярен (в плоскости) вектору намагниченности Fe2-слоя в структуре ССК. Этим косвенно можно объяснить наличие максимума  $T_c$  при ортогональной ориентации намагниченностей  $\Phi$ -слоев, то есть имеется поворот намагниченностей на  $90^\circ$  от классической модели [47]. К сожалению, такие особенности роста Fe1-слоя на поверхности подложки PMN-PT из магнитных измерений на СКВИДе зафиксировать не удалось.

Как известно, чем толще  $\Phi$ -слой, тем легче повернуть направление его вектора намагниченности. Поэтому в наших образцах толщина Fe1-слоя как правило больше, чем толщина Fe2-слоя. Таким образом, Fe1-слой имеет меньшую коэрцитивную силу, чем Fe2-слой. Следовательно, изменить направление вектора намагниченности Fe1-слоя легче, чем Fe2-слоя.

Согласно результатам, представленным на рис. 3, сдвиг  $T_c$  увеличивается с увеличением величины напряженности электрического поля, приложенного к образцу. Кривые сверхпроводящего переходов на рис. 3 были измерены последовательно: без приложения электрического поля (0 кВ/см), с приложением 0.6 и 1 кВ/см соответственно. Увеличение приложенного электрического поля от 0.6 до 1 кВ/см привело к увеличению сдвига  $T_c$  в 2 раза (см. рис. 3). Существующая конструкция измерительной низкотемпературной ячейки не позволяет прикладывать большие значения напряженности внешнего электрического поля к образцу. Согласно результатам, представленным на рис. 3, осуществить полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями при приложении электрического поля не удалось. Главное условие для этого достигнуто не было (разница в  $T_c$  меньше величины  $\Delta T_c$ ). Несмотря на это, удалось продемонстрировать увеличение сдвига  $T_c$  с увеличением величины напряженности электрического поля, приложенного к образцу. С увеличением величины электрического поля возможно большее изменение взаимного направления векторов намагниченностей  $\Phi$ -слоев, что и приводит к большему смещению  $T_c$ .

Согласно результатам, представленным на рис. 2 и 3, можно предположить, что без магнитного

и электрического поля в наших структурах ССК существует некоторый угол между векторами намагниченности  $\Phi$ -слоев. Это может быть обусловлено особенностями роста Fe1-слоя на поверхности охлаждаемой пьезоэлектрической подложки PMN-PT. Структура ССК работает на пьезоэлектрической подложке, если удается осуществить условие  $\Delta T_c > \partial T_c$ . Результат на рис. 3 демонстрирует возможное взаимное изменение направления векторов намагниченностей  $\Phi$ -слоев, но этого изменения недостаточно для реализации полного эффекта ССК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы особенности поведения сверхпроводящего спинового клапана Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb на пьезоэлектрической подложке PMN-PT во внешних магнитном и электрическом полях. Согласно полученным результатам, с увеличением величины напряженности приложенного электрического поля к подложке PMN-PT увеличивается сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Максимальная величина сдвига  $T_c$  составила 10 мК при приложении электрического поля напряженности 1 кВ/см. Обнаружен сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние более 200 мК, при этом продемонстрирована возможность реализации полного эффекта ССК во внешнем магнитном поле  $H_0 = 1\text{кЭ}$ . Показано аномальное поведение зависимости  $T_c$  от  $\alpha$ , которое проявлялось в максимальных значениях  $T_c$  при ортогональной ориентации  $\Phi$ -слоев. Это косвенно может свидетельствовать о появлении легкой оси намагничивания Fe1-слоя при росте на охлаждаемую пьезоэлектрическую подложку PMN-PT. Увидеть это непосредственно из исследований магнитных свойств образцов не удалось, что, по-видимому, требует более детальных исследований. Результаты, полученные в магнитном поле, указывают на возможность реализации рабочей модели ССК на пьезоэлектрической подложке.

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 21-72-10178) и государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. В рамках гранта РФФИ № 21-72-10178 были приготовлены образцы, проведены исследования образцов при воздействии электрического поля на пьезоэлектрическую подложку, проведена интерпретация полученных результатов при воздействии электрического поля. В рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН были проведены исследования образцов под воздействием магнитного поля и проведена интерпретация полученных результатов при воздействии магнитного поля.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulaevskii L.N., Buzdin A.I., Kulić M.L. et al. // Adv. Phys.* 1985. V. 34. No 2. P. 175.

2. *Fischer O., Peter M.* Magnetism: Magnetic properties of metallic alloys. Recent work on ferromagnetic superconductors. New York: Academic Press Inc., 1973.

3. *Rehmann S., Herrmannsdörfer T. // Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. No. 6. P. 1122.

4. *Garifullin I.A. // J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 240. P. 571.

5. *Chien C.L., Reich D.H. // J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 83.

6. *Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. // УФН.* 2002. Т. 172. № 2. С. 113.

7. *Buzdin A.I. // Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. No. 3. P. 935.

8. *Golubov A.A., Kupriyanov M.Y., Il'ichev E. // Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. No. 2. P. 411.

9. *Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K. // Magnetic heterostructures. Advances and perspectives in spinstructures and spintransport. Series Springer Tracts in Modern Physics. Berlin: Springer, 2007. 252 p.*

10. *Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. // Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. P. 1321.

11. *Oh D., Youm S., Beasley M.R. // Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. No. 16. P. 2376.

12. *Tagirov L.R. // Physica C.* 1998. V. 307. P. 145.

13. *Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V. // Europhys. Lett.* 1999. V. 48. No. 48. P. 686.

14. *Baladiè I., Buzdin A.I., Ryazhanov N. et al. // Phys. Rev. B.* 2000. V. 63. Art. No. 054518.

15. *Gu J.Y., You C.Y., Jiang J.S. et al. // Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. Art. No. 267001.

16. *Potenza A., Marrows C.H. // Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. Art. No. 180503.

17. *Moraru I.C., Pratt Jr. W.P., Birge N.O. // Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. Art. No. 037004.

18. *Miao G.-X., Ramos A.V., Moodera J. // Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. Art. No. 137001.

19. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. Art. No. 102505.

20. *Blamire M.G., Robinson J.W.A. // J. Phys. Cond. Matter.* 2014. V. 26. Art. No. 453201.

21. *Eschrig M. // Rep. Progr. Phys.* 2015. V. 78. Art. No. 104501.

22. *Grein R., Löfwander T., Eschrig M. // Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. Art. No. 054502.

23. *Flokstra M.G., Cunningham T.C., Kim J. et al. // Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. Art. No. 060501.

24. *Montiel X., Eschrig M. // Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. No. Art. No. 104513.

25. *Banerjee N., Ouassou J.A., Zhu Y. et al. // Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. Art. No. 184521.

26. *Pugach N., Safonchik M., Belotelov V. et al. // Phys. Rev. Appl.* 2022. V. 18. Art. No. 054002.

27. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al. // Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. Art. No. 057005.

28. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 100502
29. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Kamashev A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 214508.
30. *Камашев А.А., Валидов А.А., Гарифьянов Н.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 518; *Kamashev A.A., Validov A.A., Garif'yanov N.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 448.
31. *Камашев А.А., Большаков С.А., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1268; *Kamashev A.A., Bolshakov S.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1308.
32. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ 2019. Т. 110. № 5—6. С. 325; *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 5. P. 342.
33. *Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 2. С. 345. // *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // JETP. 2020. V. 131. No. 2. P. 311.
34. *Валидов А.А., Насырова М.И., Хабидуллин Р.Р., Гарифуллин И.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 523; *Validov A.A., Nasyrova M.I., Khabibullin R.R., Garifullin I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 452.
35. *Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. Art. No. 4096.
36. *Volkov A.F., Bergeret F.S., Efetov K.B.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. Art. No. 117006.
37. *Mel'nikov A.S., Samokhvalov A.V., Kuznetsova S.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. Art. No. 237006.
38. *Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.* // Magnetic nanostructures. Spin dynamic and spin transport. Series Springer Tracts in Modern Physics. Berlin: Springer-Verlag, 2013. P. 85.
39. *Singh A., Voltan S., Lahabi K., Aarts J.* // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. Art. No. 021019.
40. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1458.
41. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 134511.
42. *Kamashev A.A., Leontyev A.V., Garifullin I.A. et al.* // Ferroelectrics. 2022. V. 592. No. 1. P. 123.
43. *Zhang W., Wang Z., Yang X. et al.* // J. Cryst. Growth. 2021. V. 560—561. Art. No. 126061.
44. *Zhang Z., Xu J., Yang L. et al.* // Sens. Actuators A. 2018. V. 283. P. 273
45. *Song H.-C., Kang C.-Y., Yoon S-Y et al.* // Single Crystals. Met. Mater. Int. 2012. V. 18. P. 499.
46. *Leksin P.V., Kamashev A.A., Schumann J. et al.* // Nano Research. 2016. V. 9. P. 1005.
47. *Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T. Yu. et al.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. С. 329.

## Features of the behavior of the superconducting spin valve Fe<sub>1</sub>/Cu/Fe<sub>2</sub>/Cu/Pb on a piezoelectric substrate

A. A. Kamashev<sup>1</sup>, \* , A. A. Validov<sup>1</sup>, N. N. Garif'yanov<sup>1</sup>, S. A. Bolshakov<sup>1</sup>, R. F. Mamin<sup>1</sup>, I. A. Garifullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia

\*e-mail: kamandi@mail.ru

The properties of the superconducting spin valve Fe<sub>1</sub>/Cu/Fe<sub>2</sub>/Cu/Pb on a piezoelectric substrate PMN-PT ([Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>0.7</sub> — [PbTiO<sub>3</sub>]<sub>0.3</sub>) in external magnetic and electric fields are studied. The magnitude of the shift of the superconducting transition temperature more than 200 mK was found when the mutual orientation of the magnetizations of the ferromagnetic layers changes from antiparallel to perpendicular in the magnetic field  $H_0 = 1$  kOe. In this case, an anomalous behavior of the dependence of superconducting transition temperature on the angle between the magnetizations of the ferromagnetic layers was detected, which manifested itself in the maximum values of superconducting transition temperature at an orthogonal orientation of the magnetizations of the ferromagnetic layers. The full effect of the superconducting spin valve was observed. It has been established that with an increase in the applied electric field to the PMN-PT piezoelectric substrate, the shift of the superconducting transition temperature increases. The maximum shift was 10 mK at an electric field strength of 1 kV/cm.

УДК 538.91+538.955+537.311.3

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАНГАНИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПАРАМИ КАТИОНОВ (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg)

© 2024 г. А. Г. Баделин<sup>1, \*</sup>, В. К. Карпасюк<sup>1</sup>, С. Х. Эстемирова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный университет имени В.Н. Татищева», Астрахань, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\* E-mail: alexey\_badelin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Установлено влияние электронной конфигурации ионов  $[Zn^{2+}(3d^{10}), Co^{2+}(3d^7), Co^{3+}(3d^6), Mg^{2+}(2p^6)]$ , замещающих марганец в La-Sr манганитах, на параметры кристаллической решетки, намагниченность, точку Кюри, переход полупроводник-металл и магнитосопротивление образцов. Состав с кобальтом в состоянии  $Co^{3+}(3d^6)$  имеет наиболее высокие значения магнитных параметров, а Mg-содержащий манганит — самые низкие значения, но проявляет максимальную абсолютную величину магнитосопротивления.

*Ключевые слова:* замещающие марганец ионы, электронные конфигурации, неоднородности, намагниченность, точка Кюри, переход металл-полупроводник, магнитосопротивление

DOI: 10.31857/S0367676524070244, EDN: OZANIN

### ВВЕДЕНИЕ

Манганиты с перовскитоподобной структурой могут характеризоваться сочетанием нескольких важных прикладных параметров, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных многофункциональных материалы [1–4]. Продолжаются исследования влияния состава на структуру и свойства манганитов различных систем [5–15], в т. ч. роли ионов, замещающих марганец.

Были изучены составы с замещением марганца кобальтом [8–11] и железом [12–15]. Рассмотрены различные механизмы компенсации заряда при взаимодействии ионов марганца с ионами кобальта, при этом обнаружено, что кобальт может находиться в различных зарядовых состояниях в зависимости от катионного состава и содержания кислорода. Железо в манганитах обычно находится в состоянии  $Fe^{3+}$  и замещает ион  $Mn^{3+}$ , но не участвует в двойном обменном взаимодействии.

Следует отметить, что конфигурация электронных оболочек заместителей марганца, а не только их размерное несоответствие, играет важную роль в формировании электромагнитных параметров многокомпонентных манганитов [16].

Проводятся также фундаментальные исследования применимости различных теоретических подходов

к описанию свойств замещенных манганитов [17, 18], например соответствия моделей проводимости экспериментальным данным [18, 19].

Целью данной работы является установление влияния электронной конфигурации ионов, замещающих марганец, на параметры кристаллической решетки, намагниченность, точку Кюри, переход полупроводник-металл и магнитосопротивление в манганитах с парным замещением  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Me_{0.05}O_3$  ( $Me = Zn, Co, Mg$ ). В этой системе марганец замещается комбинациями иона железа  $Fe^{3+}(3d^5)$  с ионами различной конфигурации:  $Zn^{2+}(3d^{10})$ ,  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ ,  $Mg^{2+}(2p^6)$ . Радиусы ионов  $Fe^{3+}$  (0.645 Å) и  $Mn^{3+}$  (0.645 Å) совпадают. Ионы цинка и магния имеют очень близкие значения ионных радиусов: 0.74 Å и 0.72 Å соответственно [20]. Это дает возможность изучать роль электронной конфигурации ионов в наиболее чистом виде, поскольку в указанных условиях решеточные эффекты практически отсутствуют. Радиусы ионов  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  составляют 0.745 Å и 0.61 Å [20]. Соответственно, объемы элементарных ячеек образцов, содержащих кобальт в состояниях  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ , должны существенно отличаться.

Содержание стронция выбрано в области заведомо ромбоэдрической ферромагнитной металлической фазы с высокой точкой Кюри, установленной для La-Sr системы манганитов [21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены на поликристаллических образцах, синтезированных по обычной керамической технологии. Исходные компоненты (высушенные порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ), взятые в соответствующих стехиометрических соотношениях, были подвергнуты совместному измельчению и перемешиванию (с добавлением этанола) в шаровой мельнице в течение 4 ч. Высушенную и брикетированную смесь предварительно обожгли при 1273 К в течение 4 ч. За этой операцией последовали повторный помол в течение 10 ч, сушка, введение связующего (поливинилового спирта), грануляция, прессование образцов и выжигание связующего. Окончательное спекание было выполнено на воздухе при 1520 К, продолжительность изотермической выдержки составляла 10 ч. Образцы охлаждались вместе с печью.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли по порошковым рентгенограммам, снятым на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре.

Удельную намагниченность ( $\sigma$ ) измеряли баллистическим методом в постоянном магнитном поле 5.6 кЭ. Температурную зависимость магнитной проницаемости  $\mu(T)$  измеряли на частоте 99.9 кГц, а точку Кюри ( $T_C$ ) определяли как температуру, соответствующую максимуму  $|\text{d}\mu/\text{d}T|$ .

Электрические характеристики измеряли с помощью контактов, изготовленных из самозатвердевающей металлоорганической смеси, содержащей 99 % серебра. Температуру перехода металл-полупроводник ( $T_{ms}$ ) определяли по пику температурной зависимости сопротивления. Измерения магнитосопротивления  $[MR = (R(H) - R(0))/R(H)]$  проводили в магнитном поле напряженностью  $H = 9.2$  кЭ.

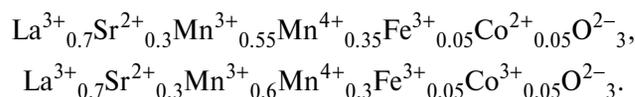
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные манганиты однофазны и имеют ромбоэдрическую структуру; содержание примесей составляет менее одного процента. Параметры кристаллической решетки и электромагнитные характеристики приведены в табл. 1.

Величина  $c/a$ , связанная с соотношением ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий, практически одинакова во всех составах.

Соотношение объемов элементарных ячеек образцов, содержащих ионы цинка и магния, соответствует различию их ионных радиусов. Объем элементарной ячейки кобальт-замещенного манганита значительно меньше, хотя радиус иона  $\text{Co}^{2+}$  больше радиусов ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В то же время, параметры  $\sigma$ ,  $T_C$ ,  $T_{ms}$  Co-замещенного манганита имеют самые высокие значения. Эти факты указывают на присутствие ионов трехвалентного кобальта  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$ .

Действительно, структурные формулы манганита с учетом процессов компенсации заряда в случаях, когда кобальт находится в состояниях  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{3+}$ , имеют следующий вид:



Разность между ионными радиусами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  составляет  $-0.135$  Å, а разность между радиусами ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  составляет  $+0.115$  Å [20]. Спиновые магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равны  $3\mu_B$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют моменты, равные  $4\mu_B$ . Таким образом, в результате перехода  $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$  объем элементарной ячейки должен уменьшиться, а магнитные параметры могут увеличиться, если, конечно, ионы  $\text{Co}^{3+}$  участвуют в ферромагнитном упорядочении рассматриваемой ионной системы, физический механизм которого не выяснен. Указанный переход энергетически выгоден, так как разность между третьим и вторым потенциалами ионизации кобальта составляет 16.4 эВ, а разность между четвертым и третьим потенциалами ионизации марганца равна 17.5 эВ [22].

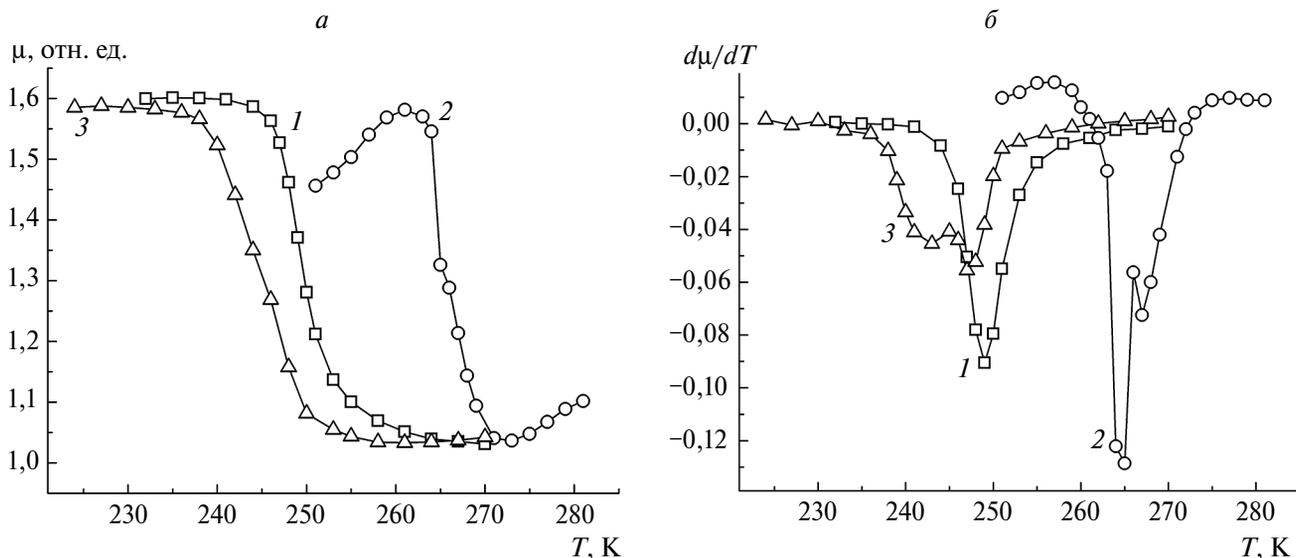
На рис. 1 и 2 представлены зависимости магнитной проницаемости и сопротивления манганитов от температуры, по которым были определены значения  $T_C$  и  $T_{ms}$ , приведенные в табл. 1.

Как можно заметить из рис. 1 и 2, а также табл. 1, (Fe, Mg)-замещенный манганит имеет самый широкий температурный интервал магнитных фазовых переходов, самые низкие значения намагниченности, точки Кюри и температуры перехода полупроводник-металл. Минимальное сопротивление в исследованном интервале температур имеет (Fe, Co)-замещенный образец (рис. 2).

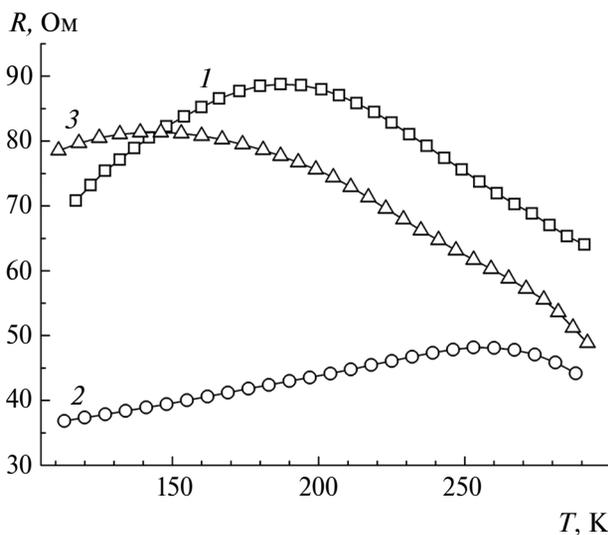
Уширение магнитного фазового перехода и наличие дополнительных пиков на температурных зависимостях  $\text{d}\mu/\text{d}T$  (рис. 1) обусловлено наличием микронеоднородностей (кластеров) с различными

**Таблица 1.** Параметры решетки ( $a$ ,  $c$ ), объем элементарной ячейки ( $V$ ), удельная намагниченность при 80 К, точка Кюри и температура перехода полупроводник—металл

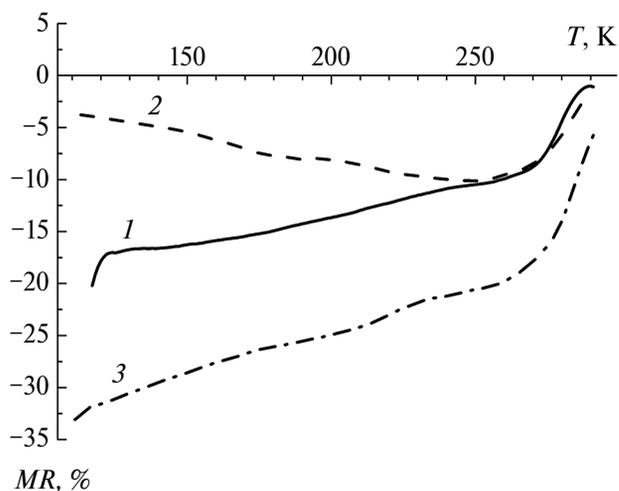
Составы	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\sigma$ , Гс · см <sup>3</sup> · Г <sup>-1</sup>	$T_C$ , К	$T_{ms}$ , К
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_3$	5,506	13,349	2,424	350,457	80	249	188
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	5,503	13,343	2,425	349,931	133	265	254
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	5,503	13,349	2,426	350,141	46	247	144



**Рис. 1.** Температурные зависимости магнитной проницаемости (а) и производной  $d\mu/dT$  (б) манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитосопротивления манганитов, содержащих (Fe, Zn) — 1, (Fe, Co) — 2, (Fe, Mg) — 3.

свойствами [16]. (Fe, Zn)-замещенные образцы можно считать наиболее однородными.

Магнитная проницаемость Co-содержащего манганита в зависимости от температуры имеет четко выраженный максимум вблизи 260 К (рис. 1), что может быть связано с существованием при низких температурах локального упорядочения ионов в различных спиновых состояниях и конкурирующими взаимодействиями [10, 23]. В этом же интервале температур наблюдается максимум модуля магнитосопротивления этого манганита (рис. 3), что объясняется теми же причинами.

В остальных образцах  $|MR|$  увеличивается с понижением температуры, что обычно связано

с туннелированием спин-поляризованных носителей заряда через границы зерен или между ферромагнитными кластерами. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления достигает 33% при 110 К в Mg-содержащем манганите.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы и сопоставлены параметры кристаллической решетки и электромагнитные характеристики манганитов в системе  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}(Fe_{0.5}Me_{0.5})_{0.1}O_3$  (Me = Zn, Co, Mg) в зависимости от конфигурации электронных оболочек замещающих марганец ионов:  $Zn^{2+}(3d^{10})$ ,  $Co^{2+}(3d^7)$  или  $Co^{3+}(3d^6)$ ,  $Mg^{2+}(2p^6)$ .

Обнаружено, что намагниченность (Fe, Co)-замещенного манганита почти в 1.7 раза выше намагниченности цинксодержащего, а объем элементарной ячейки меньше. Магнитная проницаемость и модуль магнитосопротивления этого манганита в зависимости от температуры имеют максимумы вблизи 260 К, что объясняется существованием при низких температурах локального упорядочения ионов в различных спиновых состояниях, связанных с переходом  $\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ . Анализ полученных данных свидетельствует о том, что кобальт находится в состоянии  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  и участвует в ферромагнитном упорядочении рассматриваемой системы.

Соотношение объемов элементарных ячеек образцов, содержащих ионы  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , соответствует различию их ионных радиусов.

В (Fe, Zn)- и (Fe, Mg)-замещенных образцах  $|MR|$  увеличивается с понижением температуры, что обусловлено туннелированием спин-поляризованных носителей заряда через границы зерен и между ферромагнитными кластерами.

Манганит, содержащий ионы  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ , имеет самые широкие температурные интервалы магнитного и электрического фазовых переходов, самые низкие значения намагниченности, точки Кюри и температуры перехода полупроводник-металл. Такие особенности свойств связаны с неоднородным распределением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие различия их зарядов, электронных конфигураций и радиусов, влиянием экранирования ионов  $\text{Mn}^{4+}$  ионами магния.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 23-22-10005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. // УФН. 2018. Т. 188. № 8. С. 801; *Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V.* // Phys. Usp. 2018. V. 61. No. 8. P. 719.
2. Belich N., Udalova N., Semenova A. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. Art. No. 550625.
3. Krichene A., Boujelben W. // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. P. 2609.
4. Россоленко А.Н., Тулина Н.А., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 541; *Rosolenko A.N., Tulina N.A., Shmytko I.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 468.
5. Волков Д.В., Назаренко А.В., Шилкина Л.А., Вербенко И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1248; *Volkov D.V., Nazarenko A.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1288.
6. Баделин А.Г., Державин И.М., Карпасюк В.К., Эстемирова С.Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 396; *Badelin A.G., Derzhavin I.M., Karpasyuk V.K., Estemirova S. Kh.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 343.
7. Kumar D., Singh A.K. // J. Phys. Chem. Solids. 2023. V. 176. Art. No. 111253.
8. Sudakshina B., Suneesh M.V., Arun B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 548. Art. No. 168980.
9. Zdiri F., Alonso J.M., Mnasri T. et al. // Materials. 2023. V. 16. No. 4. Art. No. 1573.
10. Jia R.R., Yu Q.Y., Zhang J.C. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 150. Art. No. 042079.
11. Reshmi C.P., Pillai S.S., Vasundhara M. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 033904.
12. V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I., Yanchevskii O.Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. No. 13–15. P. 3919.
13. Barandiaran J.M., Greneche J.M., Hernandez T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2002. V. 14. No. 47. P. 12563.
14. Sedykh V.D., Zver'kova I.I., Shekhtman V.S. et al. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 3. P. 591.
15. Ahn K.H., Wu X.W., Liu K., Chien C.L. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 21. P. 15299.
16. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M. et al. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. No. 21. Art. No. 42746.
17. Wang J., Fan J., Liu F. et al. // Chem. Phys. Lett. 2022. V. 807. No. 21. Art. No. 140119.
18. Hizi W., Rahmouni H., Khirouni K., Dhahri E. // J. Alloys Compd. 2023. V. 957. Art. No. 170418.
19. Гамзатов А.Г., Гудин С.А., Арсланов Т.Р. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 3–4 (2). С. 218; *Gamzatov A.G., Gudin S.A., Arslanov T.R. et al.* // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 4. P. 190.
20. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
21. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Reports. 2001. V. 344. P. 1.
22. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
23. Goodenough J.B. Magnetism and the chemical bond. New York: Wiley Interscience, 1963. 394 p.

## Comparative study of the structure and electromagnetic characteristics of manganites doped with cation pairs (Fe, Zn), (Fe, Co), (Fe, Mg)

A. G. Badelin<sup>1, \*</sup>, V. K. Karpasyuk<sup>1</sup>, S. Kh. Estemirova<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Astrakhan State University, Astrakhan, 414000, Russia*

<sup>2</sup>*Institute for Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620000, Russia*

\**e-mail: alexey\_badelin@mail.ru*

The influence of the configuration of ions [ $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$ ,  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ ,  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$ ,  $\text{Mg}^{2+}(2p^6)$ ] replacing manganese in La-Sr manganites on crystal lattice parameters, magnetization, Curie point, semiconductor-metal transition and magnetoresistance has been established. The composition with cobalt in the state of  $\text{Co}^{3+}(3d^6)$  has the highest values of magnetic parameters, and Mg-containing manganite has the lowest values, but it exhibits the maximum magnitude of magnetoresistance.

*Keywords:* manganese-substituting ions, electronic configurations, inhomogeneities, magnetization, Curie point, metal-semiconductor transition, magnetoresistance