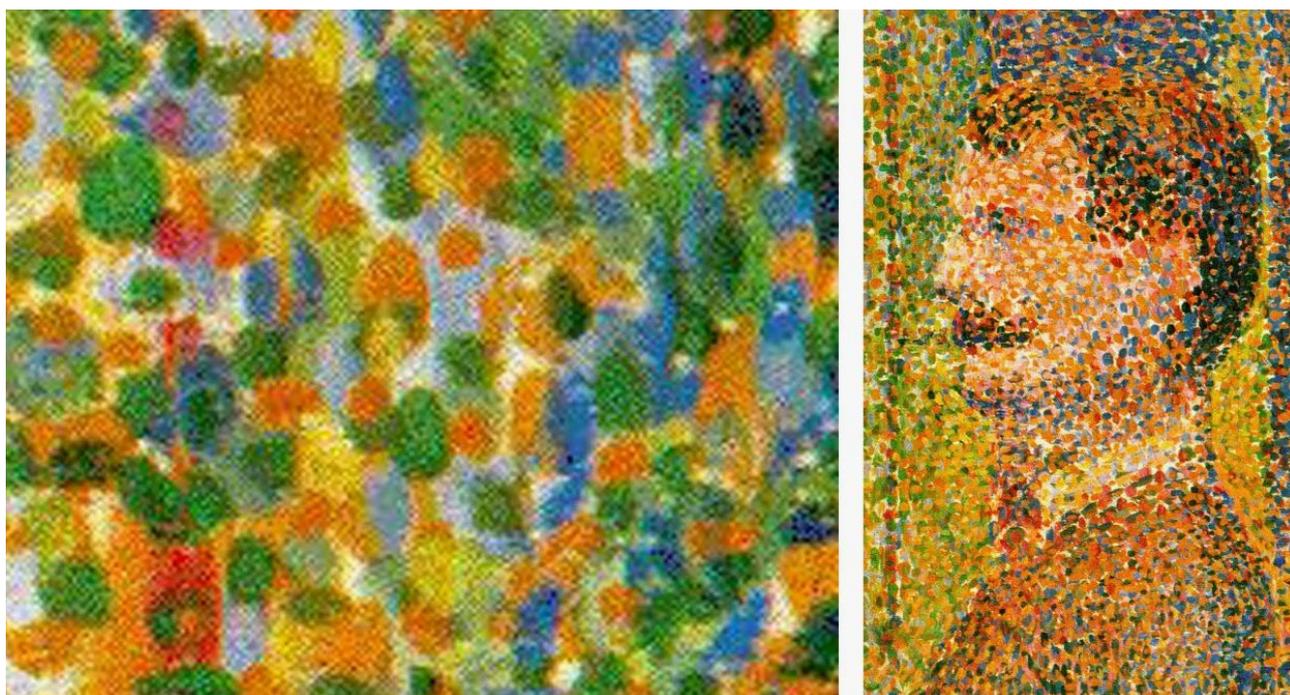


*Решающие и наиболее поразительные периоды развития физики – это периоды великих обобщений, когда явления, казавшиеся разобщёнными, неожиданно становятся всего лишь разными аспектами одного и того же процесса. История физики – это история таких обобщений, и в основе успеха науки лежит главным образом наша способность к синтезу.*

*Ричард Фейнман*



Фрагмент картины Жоржа Сёра «Парад в цирке» (1887)

## **Секция 1.**

**Новые магнитные и родственные им материалы: синтез и физические свойства.**

**Преподавание по разделам  
«Магнетизм» и «Магнитные материалы»  
в высшей школе**

УДК 537.632

## Мультиферроидные композиты для биомедицинских приложений

Родионова В.В.

к.ф.-м. н., доцент Института высоких технологий БФУ им. И. Канта

*Аннотация.* В нашем исследовании магнитоэлектрический коэффициент (МЭ) ориентированных трехкомпонентных композитов PVDF/BTO5/CFO составил 18,5 мВ/см\*Э, что в четыре раза выше, чем у хаотически ориентированного двухкомпонентного композита PVDF/CFO. Для объяснения МЭ-превращения в трехкомпонентных композитах предложена модель, основанная на магнитоэлектрических взаимодействиях кластеров магнитных наночастиц со случайно распределенными легкими осями намагничивания.

*Ключевые слова:* мультиферроики, композитный материал, магнитоэлектрический эффект

### Multiferroic composites for biomedical applications

Rodionova V.V.,

PhD, Associate Professor of the Institute of High Technologies, IKBFU

*Annotation.* In our study, the magnetoelectric voltage coefficient (ME) of oriented 3-component PVDF-TrFE/BTO5/CFO composites was about 18.5 mV/cm\*Oe that is four times higher than it is in the randomly oriented 2-component PVDF/CFO composite. A model based on magnetostatic interactions of clusters of magnetic nanoparticles with randomly distributed easy axes for the explanation of the ME transformation in 3-component composites has been suggested.

*Keywords:* multiferroics, composite material, magnetoelectric effect

Синтезирован и исследован набор образцов нанокомпозитов на основе полимеров, обладающих магнитными и магнитоэлектрическими свойствами за счет включения магнитных наночастиц в пьезополимеры. Продемонстрированы новые стратегии повышения магнитоэлектрических характеристик нанокомпозитов на основе PVDF за счет ориентации кластеров наночастиц в цепочках в полимерной матрице и создания трехкомпонентных нанокомпозитов путем добавления одного дополнительного компонента (сегнетоэлектрических частиц). В нашем исследовании магнитоэлектрический коэффициент (МЭ) ориентированных трехкомпонентных композитов PVDF/BTO5/CFO составил 18,5 мВ/см\*Э [1], что в четыре раза выше, чем у хаотически ориентированного двухкомпонентного композита PVDF/CFO. Для объяснения МЭ-превращения в трехкомпонентных композитах предложена модель, основанная на магнитоэлектрических взаимодействиях кластеров магнитных наночастиц со случайно распределенными легкими осями намагничивания. С помощью сканирующей зондовой микроскопии исследованы локальные магнитные и пьезоэлектрические свойства. Дальнейшие исследования были направлены на повышение магнитоэлектрических характеристик за счет изменения размера,

формы и концентрации частиц (как магнитных, так и сегнетоэлектрических) в таких композитах, а также исследование магнитных, электрических и механических свойств поверхности, принципиально важной для реализации биомедицинских приложений [2, 3]. В настоящее время продолжают работы по использованию полученных магнитоэлектрических композитов в качестве биоактивного интерфейса. Возможность бесконтактного изменения поверхностного заряда с помощью приложения магнитного поля может быть использована для стимуляции процесса пролиферации нейрональных стволовых клеток, в том числе, для контроля и индукции их дифференцировки. Наши результаты показывают, что подложки на основе PVDF биосовместимы с нейрональными стволовыми клетками, выделенными на ранней эмбриональной стадии, и, таким образом, их можно использовать в качестве матрицы для культивирования клеток для будущего применения при лечении нейродегенеративных заболеваний, травм спинного мозга и повреждений головного мозга.

Всследования в данной работе выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект №. 21-72-30032.

#### **Список использованной литературы:**

1. Alexander Omelyanchik, Valentina Antipova, et al. Boosting Magnetoelectric Effect in Polymer-Based Nanocomposites// *Nanomaterials*-2021-11-1154.
2. Sobolev K., Kolesnikova V., et al. Effect of Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVDF-TrFE Composites// *Polymers*-2022-14-4807.
3. V. Antipova, A. Omelyanchik, et al. Enhancing wettability and adhesive properties of PVDF-based substrates through non-thermal helium plasma surface modification// *Polymer*-2024-290-126567.

УДК 538.955, 544.723.212

**Наночастицы  $Fe_{0.55}Co_{2.45}O_4$ : синтез, магнитные и адсорбционные свойства****Иванова О.С.**

К.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

**Эдельман И.С.**

Д.ф.-м.н., г.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

**Lin Chun-Rong**

Professor Department of Applied Physics,  
National Pingtung University, Pingtung, Taiwan, R.O.C.

**Петров Д.А.**

К.ф.-м.н., н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

**Торопова Е.С.**

Магистрант, Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

**Сухачев А.Л.**

К.ф.-м.н., н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

***Аннотация.** Наночастицы  $Fe_{0.55}Co_{2.45}O_4$  синтезированы методом самовозгорания в растворе и подвергнуты термообработке различной длительности при различных температурах  $T_{treat}$  от 400 до 800 °С. Как исходные наночастицы, то есть, частицы непосредственно после синтеза, так и прошедшие термообработку являются нанокристаллами шпинели с параметрами, характерными для  $Co_3O_4$ . Температура  $T_{treat}$  критически влияет на размеры нанокристаллов и их свойства. Размеры нанокристаллов монотонно возрастают с увеличением  $T_{treat}$  от 5.2 нм в исходном образце до 48 нм при  $T_{treat} = 800$  °С. Намагниченность и спектры магнитного кругового дихроизма при этом также очень сильно изменяются, но немонотонно. Обнаружена высокая адсорбционная емкость наночастиц по отношению к анионному красителю Конго красный.*

***Ключевые слова:** наночастицы,  $Fe_xCo_{3-x}O_4$ , магнитные свойства, магнитный круговой дихроизм, адсорбция органических красителей*

 **$Fe_{0.55}Co_{2.45}O_4$  nanoparticles: synthesis, magnetic and adsorption properties****Ivanova O.S.**

PhD, researcher of laboratory of physics of magnetic phenomena  
Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS  
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia

**Edelman I.S.**

Doctor of physical and mathematical Science, Professor  
Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Lin Chun-Rong**

Professor Department of Applied Physics,  
National Pingtung University, Pingtung, Taiwan, R.O.C.

**Petrov D.A.**

PhD, researcher of laboratory of physics of magnetic phenomena  
Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Toropova E.S.**

Master's student, Institute of Engineering Physics and Radioelectronics, Siberian Federal  
University, Krasnoyarsk 660041, Russia

**Sukhachev A.L.**

PhD, researcher of laboratory of physics of magnetic phenomena  
Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Annotation.**  $Fe_{0.55}Co_{2.45}O_4$  nanoparticles (NPs) were synthesized by combustion method and subjected to heat treatment of various durations at different temperatures  $T_{treat}$  from 400 to 800 °C. Both the initial NPs, that is, the particles immediately after synthesis, and those that have undergone heat treatment are spinel nanocrystals with parameters characteristic of  $Co_3O_4$ . The  $T_{treat}$  temperature critically affects the size of nanocrystals and their properties. The sizes of nanocrystals increase monotonically with increasing  $T_{treat}$  from 5.2 nm in the initial sample to 48 nm at  $T_{treat} = 800$  °C. The magnetization and magnetic circular dichroism spectra also change very strongly, but non-monotonically. A high adsorption capacity of nanoparticles in relation to the anionic dye Congo red was revealed.

**Keywords:** nanoparticles,  $Fe_xCo_{3-x}O_4$ , magnetic properties, magnetic circular dichroism, adsorption of organic dyes

Наноструктуры ферритов на основе кобальта с общей формулой  $Fe_xCo_{3-x}O_4$  привлекают особое внимание, благодаря высокой магнитной анизотропии кобальта и возможности изменять свойства в широких пределах за счет варьирования условий синтеза [1-3]. Широкие перспективы использования наночастиц (НЧ) этих соединений в технике требуют постоянного поиска способов оптимизации их свойств для конкретных приложений. В настоящей работе изучено влияние дополнительных термообработок в различных режимах на свойства НЧ оксида кобальта с частичным замещением кобальта железом с целью разработки эффективных адсорбентов органических красителей.

Наночастицы (НЧ)  $Fe_{0.55}Co_{2.45}O_4$  получены методом самовозгорания (combustion method) с последующим отжигом синтезированных НЧ в различных режимах. Структурные данные НЧ получены с помощью рентгеновской дифракции и инфракрасной Фурье спектроскопии. Зависимости намагниченности НЧ от внешнего магнитного поля получены с помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре в магнитном поле до 15 кЭ. Для изучения магнитных свойств использована также спектроскопия магнитного кругового дихроизма (МКД). Адсорбционные характеристики НЧ исследованы оптическим методом по отношению к двум типам органических красителей: катионному метиленовому синему (Methylene Blue, MB) и анионному Конго красному (Congo Red, CR).

Рентгеновские дифрактограммы (рис. 1а) порошков НЧ, полученных при всех режимах термообработки содержат одинаковые рефлексы, характерные для структуры шпинели  $Co_3O_4$  (pdf card 00-043-1003). Температура термообработки оказывает критическое влияние на размер нанокристаллов, который изменяется, практически, на порядок при использованном температурном интервале. В то же время длительность термообработки не оказывает значительного влияния на этот параметр.

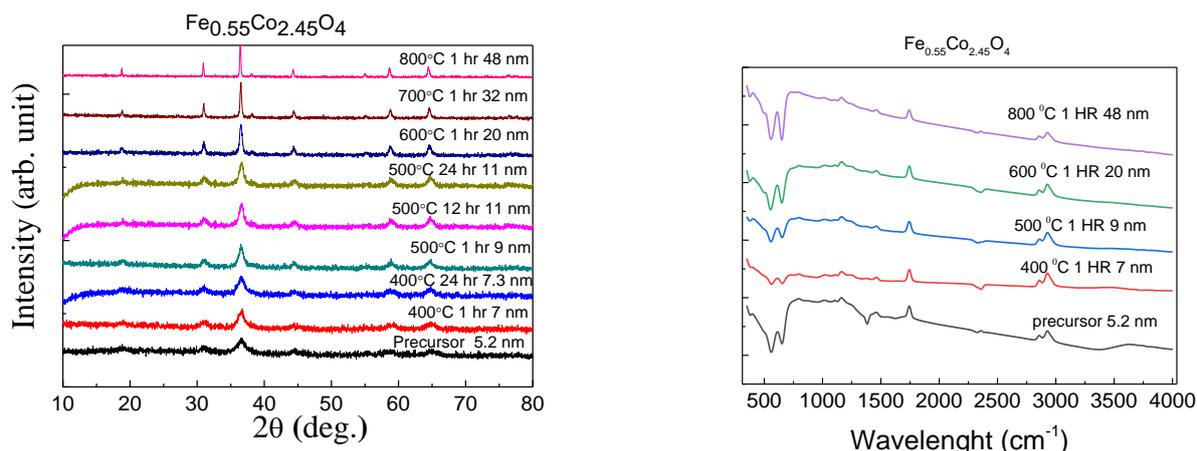


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (слева) и Фурье трансформанты ИК спектров (справа) исходного порошка НЧ (precursor) и после термообработки в различных режимах.

Фурье инфракрасные спектры всех режимов термообработки подобны друг другу и аналогичным спектрам, полученным для эпитаксиальных пленок  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  в работе [4], в которой выделяли три пика:  $\nu_1$  при  $482 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленный колебанием октаэдрической связи  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}$ ,  $\nu_2$  при  $550 \text{ cm}^{-1}$ , связанный с колебанием октаэдрической связи  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{O}$ , и  $\nu_3$  при  $645 \text{ cm}^{-1}$ , происходящий от колебания тетраэдрической связи  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{O}$ . В нашей ситуации хорошо разрешены пики  $\nu_2$  и  $\nu_3$  с центрами тяжести при  $556$  и  $648 \text{ cm}^{-1}$ . Отсутствие пика  $\nu_1$ , по-видимому, можно связать с малым количеством железа в образце по сравнению с  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ , представленным в работе [4].

Термообработка очень сильно влияет на магнитные характеристики и на спектры МКД, но не монотонным образом. В исходном образце и при температурах обработки от  $400$  до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  намагниченность весьма мала и ее полевые зависимости близки к супер-парамагнитному типу, сигнал МКД также мал и его спектры, практически, одинаковы для всех четырех случаев. Термообработка при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к резкому возрастанию намагниченности, появлению гистерезиса и изменению формы спектра МКД. Последний становится похожим на спектр недиагональной компоненты  $\epsilon''$  тензора диэлектрической проницаемости тонкой эпитаксиальной пленки  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (рис.6 в [5]).

Адсорбционная емкость наночастиц определяли по изменению интенсивности в спектрах оптического поглощения красителей на длинах волн  $664 \text{ nm}$  для MB и  $500 \text{ nm}$  для CR до и после взаимодействия наночастиц с растворами красителей. Для всех наночастиц выявлена предпочтительная адсорбция анионного красителя - CR. При этом с увеличением температуры и времени термической обработки адсорбционная емкость частиц уменьшается. Так, если для исходного образца ( $5.2 \text{ nm}$ ) за  $9$  мин взаимодействия наночастиц и раствора красителя CR степень удаления красителя составляет более  $90 \%$ , то для образца, обработанного при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении  $1$  часа ( $9 \text{ nm}$ ), за такое же время взаимодействия удаляется только  $56 \%$  молекул красителя из раствора.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда №23-22-10025, <https://rscf.ru/project/23-22-10025/>, Красноярского краевого фонда науки.

#### Список использованной литературы:

1. V.C.S.S.V. Pradeep, S.K. Alla, A. Sharma, et al. // Inorg. Chem. Comm. – 2022. – 142. – 109698.
2. C. N. Yonti, P. K. Tsobnang, R. L. Fomekong, et al. // Nanomaterials– 2021. – 11. – 2833.
3. S. Senthia, V. Ratchagar, T. Thangeeswari, et al. // Digest J. Nanomat. Biostruc. – 2023. – 18. – 1235-1247.
4. J. Xie, C. Zhen, L. Xu, et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2022. – 24. – 83-94.
5. S. Wang, H. Onoda, J. Harbovsky, et al. // J. Magn. Soc. Jpn. – 2023. – 47. – 137-143.

УДК 537.632

## **Радиопоглощающие магнитные полимерные композиты с наполнителями из ферритов-шпинелей**

**Костишин В.Г.**

д.ф.-м. н., заведующий кафедры технологии материалов электроники, НИТУ МИСИС

**Исаев И.М.**

Проректор по безопасности и общим вопросам, НИТУ МИСИС

**Шакирзянов Р.И.**

к.ф.м.н.- зам лаборатории, НИТУ МИСИС

**Салогуб Д.В.**

Инженер, НИТУ МИСИС

**Мионович А.Ю.**

к.т.н, доц. НИТУ МИСИС

**Скибо Б.М.**

Аспирант, НИТУ МИСИС

**Аннотация.** Поиск эффективных радиопоглощающих материалов для решения проблем электромагнитной совместимости, электромагнитного загрязнения, а также технологий скрытности и малозаметности — актуальная задача. В данной работе исследовалась возможность использовать в качестве таких материалов феррит-полимерные композиты. Для этого в полимерные матрицы марок ПС525, Ф2М, Ф-42, ПВС в различной концентрации интегрировали частицы Ni-Zn, Mn-Zn и Li-Zn ферритов. Были измерены радиопоглощающие характеристики полученных композитов: спектры комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости, коэффициент отражения. Установлено, что исследуемые композиты могут быть использованы как эффективные радиопоглощающие материалы в частотном диапазоне 0,1-7 ГГц.

**Ключевые слова:** радиопоглощающие композиты; Ni-Zn-ферриты-шпинели 2000НН; Mn-Zn-ферриты-шпинели 2000НМ; радиопоглощающие материалы; матрица; наполнитель; магнитная проницаемость; диэлектрическая проницаемость; удельное электросопротивление.

## **Radio-absorbing magnetic polymer composites with fillers from ferrite spinels**

**Kostishin V.G.**

D.F.M. Sc., Head of the Department of Electronics Materials Technology, National Technical University MISIS

**Isaev I.M.**

Vice-Rector for Security and General Affairs, National Technical University MISIS

**Shakirzyanov R.I.**

Ph.D., Deputy Laboratory, National Technical University MISIS

**Salogub D.V.**

Engineer, NTU MISIS

**Mironovich A.Yu.**

Ph.D., Associate Professor NUST MISIS

**Skibo B.M.**

Postgraduate student, NTU MISIS

**Annotation.** *The search for effective radio-absorbing materials to solve the problems of electromagnetic compatibility, electromagnetic pollution, as well as stealth and stealth technologies is an urgent task. In this work, we investigated the possibility of using ferrite-polymer composites as such materials. For this purpose, particles of Ni-Zn, Mn-Zn and Li-Zn ferrites were integrated into polymer matrices of the PS525, F2M, F-42, and PVA brands in various concentrations. The radio-absorbing characteristics of the resulting composites were measured: spectra of complex dielectric and magnetic permeability, reflection coefficient. It has been established that the composites under study can be used as radio-absorbing materials in the frequency range 0.1-7 GHz.*

**Keywords:** *radio-absorbing composites; Ni-Zn-ferrites-spinels 2000HH; Mn-Zn-ferrites-spinels 2000NM; radio absorbing materials; matrix; filler; magnetic permeability; the dielectric constant; electrical resistivity.*

Задача получения композиционных магнитных материалов актуальна вследствие необходимости разработки новых материалов с уникальными функциональными свойствами [1,2]. Одни из доминирующих в производстве и изучении композиционных материалов – полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых в качестве матриц выступают полимеры, связывающие различные функциональные наполнители в виде сфер, эллипсоидов, нитей, пластин, волокон и др. [1-3]. Особый интерес представляет разработка радиопоглощающих полимерных композитов, поскольку рост количества излучателей электромагнитных волн (ЭМВ) в радио- и СВЧ-диапазонах создает сложный электромагнитный фон в городской среде, жилых и промышленных помещениях. Можно утверждать, что вследствие сильного электромагнитного фона сформирован новый вид антропогенного загрязнения – электромагнитное.

Функциональные свойства радиопоглощающих ПКМ в СВЧ-диапазоне ЭМВ (ослабление, полоса поглощения, пиковое значение ослабления) зависят от таких физических параметров, как комплексная диэлектрическая  $\epsilon^*$  и магнитная  $\mu^*$  проницаемости, электропроводность  $\sigma$ . Радиопоглощающие характеристики ПКМ меняются при наличии включений. Так, включение в состав ПКМ магнитных окислов – ферритов [4, 5] – значительно повышает магнитные потери, особенно при частоте естественного ферромагнитного резонанса. Ферритовая керамическая технология позволяет получать большую номенклатуру различных составов с широким диапазоном магнитных свойств [6], что дает возможность создавать огромное количество радиопоглощающих композитов (РПК) с включениями из ферритов. С использованием керамической технологии могут производиться как порошки, так и объемные изделия, которые можно измельчать (например, бракованные изделия).

В работе представлены результаты исследования радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов, содержащих ферритовые наполнители (Ni-Zn, Mn-Zn и Li-Mn-Zn шпинели), и полимерные матрицы (ПС525, Ф2М, Ф-42, ПВС).

Анализ электрофизических и радиопоглощающих свойств феррит-диэлектрических композитов показывает, что электромагнитные свойства таких композитов в значительной степени определяются электрофизическими свойствами ферритовых включений. Вместе с тем

радиопоглощающие свойства композитов зависят также от диэлектрических свойств матрицы. Использование электроактивных полимеров с сегнетоэлектрической фазой (Ф2М, Ф-42) может улучшать радиопоглощающие свойства композитов на их основе в частотном диапазоне 2-7 ГГц. Установлено, что композиты с матрицей Ф-42 характеризуются большими значениями тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta_\epsilon$  и большими по модулю  $K_{\text{отр}}$ .

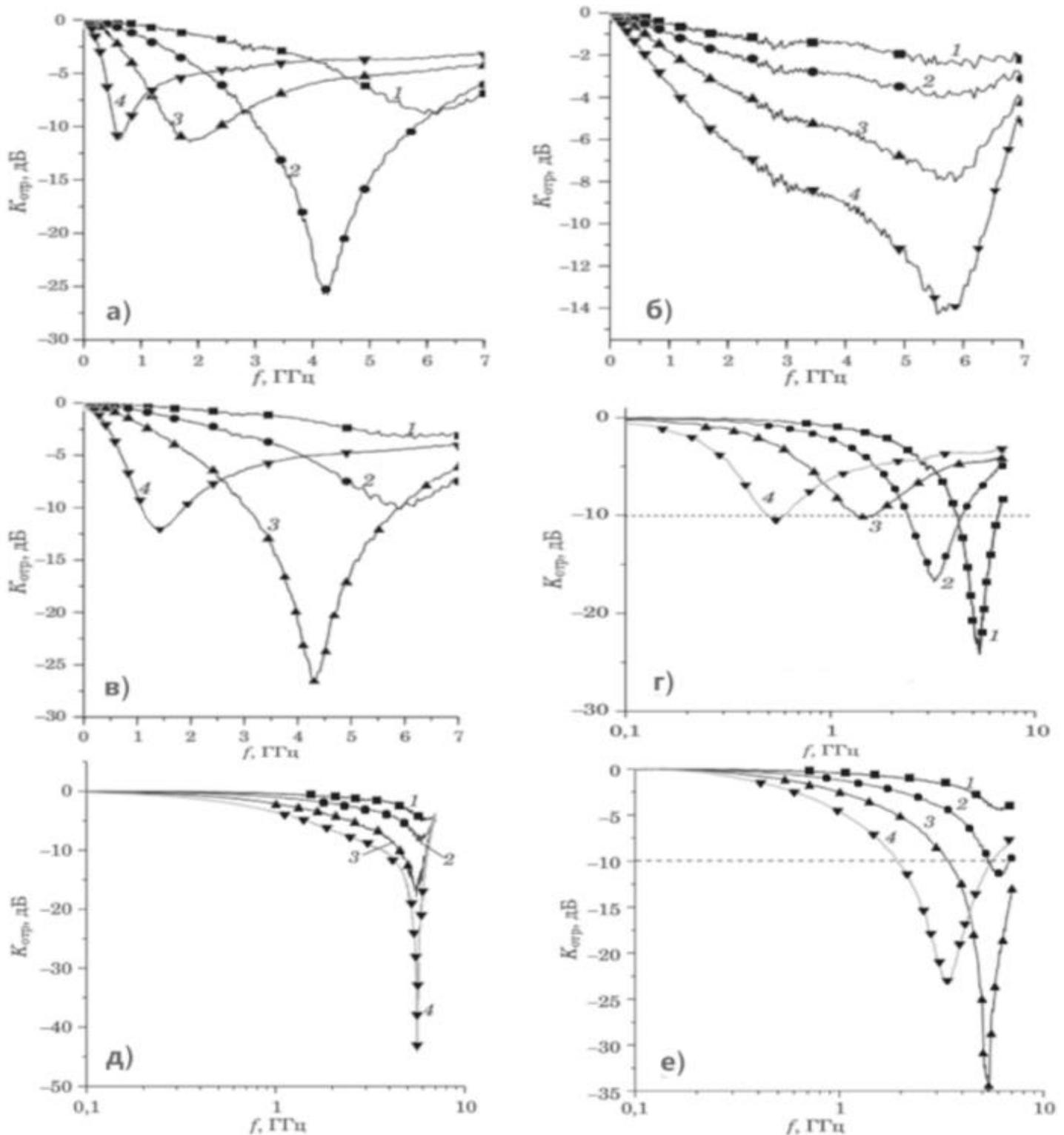


Рисунок 1. Частотные спектры коэффициента отражения  $K_{\text{отр}}$  композитов Ф2М/Mn-Zn (а), Ф2М/Ni-Zn (б), Ф42/2000НМ (в), Ф42/2000НН (г) (концентрация — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80% (4)), ПС525/Mn-Zn (д), Ф2М/ LiMnZn (е), (концентрация 9 (1), 21 (2), 37 (3), 61% (4))

Оценка радиопоглощающих свойств феррит-полимерных композитов по спектрам коэффициента отражения от металла  $K_{отр}$  выявила, что полученные материалы обладают выраженными радиопоглощающими свойствами в частотном диапазоне 0,1-7 ГГц. Максимальные значения  $K_{отр}$  имели образцы, для которых значения нормализованного импеданса  $Z_{in}/Z_0$  были близки к 1. Для составов Ф2М/Ф42/ПВС-Ni-Mn феррит (концентрации 9 и 21%)  $K_{отр}$  находился в диапазоне 16-25 дБ (средняя ширина поглощения (ниже 10 дБ) 2,5 ГГц). Вместе с тем для Ф2М/Ф42-Ni-Zn/Li-Mn-Zn шпинель с концентрациями феррита 37 и 61%  $K_{отр}$  составил 15-44 дБ (средняя ширина поглощения 3,41 ГГц). Композиты с включениями из Mn-Zn феррита могут служить радиоэкранирующими материалами при концентрациях феррита более 37%.

#### Список использованной литературы:

4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. — СПб: Научные основы и технологии, 2010. — 822 с.
5. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. — СПб: Научные основы и технологии, 2008. — 660 с.
6. Sankaran S., Deshmukh K., Ahamed M., Khadheer Pasha S. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: a review / Compos. — A: Appl. Sci. 2018. Vol. 114. P. 49 – 71. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018,08,006
7. Костишин В.Г., Шакирзянов Р.И., Исаев И.М., Салогуб Д.В. Исследование радиопоглощающих характеристик полимерных композитов с ферритовыми наполнителями / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 6. С. 31-45.
8. Houbi A., Aldashevich Z., Atassi Y., et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: a review / J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 529. P. 167839.
9. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.Н. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. — М.: МИСиС, 2005. — 352 с.

УДК 537.622.4

### **Влияние поверхностной нанокристаллизации в микропроводах состава $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ и $Fe_{73,8}Si_{13}B_{9,1}Cu_1Nb_{3,1}$ на величину эффекта гигантского магнитного импеданса**

**Фукс А.А.**

м.н.с., лаборатория структурных исследований ИФТТ РАН,  
аспирант, АШ по физике, Национальный исследовательский университет «Высшая  
школа экономики»

**Аксенов О.И.**

к.ф.-м. н., н.с., лаборатория структурных исследований ИФТТ РАН

**Аронин А.С.**

д.ф.-м. н., профессор,  
г.н.с., лаборатория структурных исследований ИФТТ РАН

**Аннотация.** Аморфные микропровода, изготовленные методом Улитовского-Тейлора имеют неоднородное по радиусу распределение внутренних механических напряжений, которое в случае аморфных микропроводов на основе железа приводит к увеличению скоростей зарождения и роста нанокристаллов в области действия сильных сжимающих напряжений, т.е. в приповерхностном слое. Работа посвящена изучению влияния приповерхностного аморфно-нанокристаллического слоя, сформированного при термообработке под действием неоднородных внутренних механических напряжений, на величину эффекта гигантского магнитного импеданса (ГМИ) в аморфных микропроводах состава  $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$  и  $Fe_{73,8}Si_{13}B_{9,1}Cu_1Nb_{3,1}$ .

**Ключевые слова:** аморфный микропровод, нанокристаллизация, гигантский магнитный импеданс

**Influence of surface nanocrystallization in microwires of the composition  $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$  and  $Fe_{73,8}Si_{13}B_{9,1}Cu_1Nb_{3,1}$  on the magnitude of the giant magnetoimpedance effect**

**Fuks A.A.,**

Junior researcher, laboratory of structural research, ISSP RAS,  
graduate student, Doctoral School of Physics, National research university «Higher school  
of economics»

**Aksenov O.I.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,  
scientist, laboratory of structural research, ISSP RAS

**Aronin A.S.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor,  
main scientist, laboratory of structural research, ISSP RAS

**Annotation.** Amorphous microwires manufactured by the Ulitovsky-Taylor method have a radially inhomogeneous distribution of internal mechanical stresses, which in the case of iron-based amorphous microwires leads to an increase in the rates of nucleation and growth of nanocrystals in the region of strong compressive stress, i.e. in the near-surface layer. The work is dedicated to studying the influence of a near-surface amorphous-nanocrystalline layer formed during heat treatment under the influence of inhomogeneous internal mechanical stresses on the magnitude of the giant magnetic impedance (GMI) effect in amorphous microwires of the composition  $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$  and  $Fe_{73,8}Si_{13}B_{9,1}Cu_1Nb_{3,1}$ .

**Keywords:** amorphous microwire, nanocrystallization, giant magnetoimpedance

Фундаментальный и прикладной интерес к аморфным ферромагнитным микропроводам, покрытым стеклянной оболочкой, со стороны исследователей магнетизма вызван их выдающимися магнитными свойствами (магнитная мягкость, бистабильное перемагничивание, эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ) и естественный ферромагнитный резонанс). Главными технологическими преимуществами аморфных микропроводов, изготовленных методом Улитовского-Тейлора, являются их низкая стоимость и высокая скорость производства при возможности непрерывного литья микропроводов диаметром от единиц до нескольких сотен микрон при длине в несколько километров. Сочетание выдающихся магнитных свойств со сравнительной простотой и

производительностью технологического процесса определило основную область применения аморфных микропроводов в качестве миниатюрных чувствительных элементов сенсоров магнитного поля [1], механических напряжений [2], датчиков положения [3], защитных магнитных меток [4] и др.

Принцип работы значительного числа устройств, имеющих в качестве сенсора аморфные микропровода, основан на эффекте ГМИ. Этот эффект заключается в увеличении электрического импеданса микропровода во внешнем магнитном поле. Наиболее важная с практической точки зрения величина эффекта ГМИ определяется следующим образом:

$$\Delta Z/Z = [Z(H) - Z(H_{max})]/Z(H_{max}) \quad (1)$$

где  $Z(H)$  – импеданс микропровода во внешнем поле,  $H_{max}$  – максимальное магнитное поле, в подавляющем большинстве экспериментов это поле не меньше поля магнитного насыщения микропровода.

В настоящий момент максимальные наблюдаемые величины ГМИ эффекта достигнуты в микропроводах на основе кобальта: от 350 % в микропроводах, изготовленных методом «in-rotating-water» [5], до 650 % в микропроводах, изготовленных методом Улитовского-Тейлора и подвергнутых токовой термообработке [6]. В микропроводах на основе железа таких величин достигнуть не удаётся, максимальная величина  $\Delta Z/Z$  составила 125 % в микропроводах из сплава  $Fe_{70,8}Cu_1Nb_{3,1}Si_{14,5}V_{10,6}$  после термообработки при 550 °С в течение 1 часа. Тем не менее, максимальная величина эффекта всё ещё далека от значений в несколько тысяч процентов, предсказанных теорией. Поэтому основное внимание исследователей ГМИ в микропроводах в настоящий момент сосредоточено на оптимизации величины эффекта при различных параметрах термообработки, одновременном воздействии внешнего растяжения и термообработки, токовых отжигах, скручивании, а также при отслеживании параметров области с переходным химическим составом между стеклянной оболочкой и металлической сердцевиной микропровода.

Стоит отметить, что термообработка аморфных сплавов может приводить к формированию в аморфной структуре нанокристаллов. В сплавах систем Fe-Si-B и Fe-Si-B-Cu-Nb в зависимости от температуры и длительности отжига магнитные свойства могут, как улучшаться при выделении нанокристаллов  $\alpha$ -Fe(Si), так и ухудшаться при последующем выделении нанокристаллов  $Fe_2V$  и  $Fe_3V$  [7]. Стоит отметить, что плотность выделяющихся нанокристаллов отличается от плотности оставшейся аморфной матрицы (объемный эффект кристаллизации). При этом ранее не учитывалось влияние неоднородного распределения внутренних механических напряжений на процесс формирования нанокристаллов в аморфных микропроводах.

Внутренние механические напряжения в микропроводах индуцируются в процессе изготовления. Согласно работе [8], при изготовлении методом Улитовского-Тейлора источниками напряжений является охлаждение расплава с высокой скоростью (не менее  $10^6$  К/с), вытяжка микропровода в поле тяжести, а также то, что стеклянная оболочка и металлическая сердцевина имеют различные коэффициенты термического расширения и, следовательно, охлаждаются с разной скоростью. Приповерхностная область микропровода подвержена в основном действию осевых сжимающих напряжений, величина которых может достигать единиц ГПа. Центральная часть микропровода находится под действием растягивающих осевых напряжений, достигающих нескольких сот МПа. На примере микропроводов состава  $Fe_{73,8}Si_{13}V_{9,1}Cu_1Nb_{3,1}$  в работе [9] было показано, что описанное выше распределение напряжений при отрицательном объемном эффекте кристаллизации, когда плотность выделяющихся нанокристаллов больше плотности аморфной матрицы, приводит к увеличению скоростей зарождения и роста нанокристаллов в области действия сжимающих напряжений. Таким образом, становится возможным определить такие условия термообработки, при которых на поверхности микропровода сформирован аморфно-

нанокристаллический слой при сохранении аморфности в центральной части, что и было продемонстрировано в работе [10].

Создание такого материала потенциально может расширить область применения микропроводов на основе железа в качестве основы сенсоров на эффекте ГМИ. С одной стороны на глубинах скин-слоя, составляющих от нескольких сот нанометров до нескольких микрон, будет создана аморфно-нанокристаллическая структура с улучшенными магнитными характеристиками, с другой стороны в центральной части сохранится аморфная структура с хорошими прочностными характеристиками и чувствительностью к приложению внешней нагрузки. Стоит также отметить, что ранее в публикациях различных авторов при рассмотрении влияния термообработки на величину эффекта ГМИ не отмечалось влияние внутренних напряжений на формирование нанокристаллов. Это могло быть причиной того, что при длительных термообработках в приповерхностной области микропроводов оптимальное с точки зрения магнитных свойств соотношение между объемной долей нанокристаллов и аморфной матрицей нарушалось, что, вероятно, могло привести к уменьшению наблюдаемых величин ГМИ эффекта.

Данная работа посвящена исследованию магнитных свойств и эффекта ГМИ в микропроводах состава  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{73,8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9,1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}$  с частично кристаллизованным приповерхностным слоем. Измерения импеданса осуществлялись при получении параметра отражения  $S_{11}$  с помощью векторного анализатора цепей в диапазоне частот от 100 кГц до 1 ГГц. Частотные зависимости импеданса измерялись в различных магнитных полях величиной до 10,7 кА/м, создаваемых парой катушек Гельмгольца. Магнитное поле прикладывалось вдоль оси микропровода.

#### Список использованной литературы:

1. Honkura Y., Honkura S. The development of a micro-coil-on ASIC type GSR sensor driven by GHz pulse current // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 513. – PP. 167240.
2. Sabol R., Klein P., Ryba T. et al. Novel Applications of Bistable Magnetic Microwires // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – V. 131. No. 4. – PP. 1150-1152.
3. Jacko P., Jurč R., Galdun L. et al. Linear position sensor using magnetically bistable microwire // *Sensors & Actuators: A. Physical*. – 2023. – V. 349 – 114017.
4. Zhukova V., Corte-Leon P., Blanco J.M. et al. Development of Magnetically Soft Amorphous Microwires for Technological Applications // *Chemosensors*. – 2022. – V. 10. No. 1. – P. 26.
5. Blanco J.M., Zhukov A.P., González J. Torsional stress impedance and magneto-impedance in  $(\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$  // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – V. 32. – PP. 3140-3145.
6. Corte-Leon P., Zhukova V., Ipatov M. et al. Engineering of magnetic properties of Co-rich microwires by joule heating // *Intermetallics*. – 2019. – V. 105. – PP. 92-98.
7. Herzer G. Nanocrystalline Soft Magnetic Materials // *Physica Scripta*. – 1993. – V. T49. – PP. 307-314.
8. Chiriac H., Óvári T.A., Pop Gh. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. No. 14. – PP. 10104-10113
9. Fuks A., Abrosimova G., Aksenov O. et al. The Influence of Internal Stress on the Nanocrystal Formation of Amorphous  $\text{Fe}_{73,8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9,1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}$  Microwires and Ribbons // *Crystals*. – 2022. – V. 12. No. 10. – 1494.
10. Фукс А.А., Абросимова Г.Е., Аксенов О.И., Аронин А.С. Поверхностная кристаллизация аморфных микропроводов состава  $\text{Fe}_{73,8}\text{Si}_{13}\text{B}_{9,1}\text{Cu}_1\text{Nb}_{3,1}$  и  $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$  // *Физика твердого тела*. – 2023. – № 1. – С. 35-38.

УДК 537.9

## **Влияние закалки на микроструктуру и свойства объемных композитов InSb-MnSb**

**Овешников Л.Н.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

**Нехаева Е.И.**

лаборант-исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

**Харламова А.М.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Припеченков И.М.**

аспирант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Джалолиддинзода М.**

аспирант, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Давыдов А.Б.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

**Риль А.И.**

научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Ганьшина Е.А.**

д.ф.-м. н., профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Грановский А.Б.**

д.ф.-м. н., профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

***Аннотация.** В работе исследуется влияние закалки на структурные, магнитные и транспортные свойства композитных систем InSb-MnSb. В сравнении с кристаллами, выращенными в равновесных условиях, закалённые образцы демонстрируют существенно меньший масштаб фазового расслоения, хотя структурные параметры при этом не меняются. Магнитные и магнитооптические свойства композитов определяются фазой MnSb. При этом закалка приводит к заметному увеличению коэрцитивной силы рассматриваемых систем, а также уменьшению удельного сопротивления. Анализ магнитотранспортных данных указывает на наличие растворённых атомов марганца в матрице InSb, свойства которых проявляются только при низких температурах.*

***Ключевые слова:** ферромагнитные композиты, рост кристаллов, магнитные и магнитооптические свойства, магнетотранспорт*

## **Influence of quenching on the microstructure and properties of bulk InSb-MnSb composites**

**Oveshnikov L.N.**

PhD, Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

**Nekhaeva E.I.**

Research Assistant, National Research Center «Kurchatov institute»

**Kharlamova A.M.**

PhD, Senior Researcher, Lomonosov Moscow State University

**Pripechenkov I.M.**

PhD student, Lomonosov Moscow State University

**Jaloliddinzoda M.**

PhD student, National University of Science and Technology “MISIS”

**Davydov A.B.**

PhD, Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

**Ril' A.I.**

Researcher, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

**Gan'shina E.A.**

Dr.Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University

**Granovsky A.B.**

Dr.Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University

**Annotation.** *In this work we studied the effect of quenching on the structural, magnetic and transport properties of InSb-MnSb composite systems. As compared to crystals grown under equilibrium conditions, quenched samples demonstrate a significantly smaller scale of phase separation, although the structural parameters do not change. The magnetic and magneto-optical properties of composites are determined by the MnSb phase. Quenching leads to a noticeable increase in the coercive force of the systems under consideration, as well as a decrease in resistivity. Analysis of magnetotransport data indicates the presence of manganese atoms diluted in the InSb matrix, the properties of which manifest itself only at low temperatures.*

**Keywords:** *ferromagnetic composites, crystal growth, magnetic and magneto-optical properties, magnetotransport*

Функциональные свойства композитных систем имеют сложную зависимость от параметров пространственного распределения составляющих их фаз. Применение закалки при получении кристалла может существенно влиять на микроструктурные параметры системы, однако, ввиду комплексного характера взаимодействия компонент прогнозировать соответствующее изменение в случае композитов оказывается невозможным, что актуализирует экспериментальные исследования многокомпонентных систем. Композиты типа полупроводник-ферромагнетик (ФМ) представляют значительный интерес для спинтронных приложений, поскольку предполагают возможность управления спин-

поляризованным током посредством внешних воздействий. В сравнении с разбавленными магнитными полупроводниками (РМП), магнитные композиты зачастую обладают высокими значениями температуры Кюри, что делает их более перспективными с точки зрения приложений. В частности, MnSb характеризуется температурой Кюри около 600 К [1], что определяет интерес к исследованию композитов на его основе.

В рамках настоящей работы исследовались композитные кристаллы  $(1-y)\text{InSb}+y\text{MnSb}$ , полученные прямым сплавлением элементарных прекурсоров. Рассмотрен диапазон составов  $y = 36\text{-}57$  мол.% (фракционная доля MnSb в композите пересчитывалась в весовые и объёмные проценты с использованием табличных значений молярных масс и плотностей бинарных соединений InSb и MnSb). Исследовались как равновесные (*as-grown*) кристаллы (медленное охлаждение расплава), так и закалённые из расплава (*quenched*). Основной целью работы являлось изучение влияния закалки на свойства получаемых композитов. Рентгенодифракционные исследования подтверждают ожидаемый фазовый состав равновесных кристаллов. При этом, для закалённых кристаллов наблюдается отличие в интенсивностях дифракционных пиков по сравнению с данными для равновесных кристаллов, однако, набор фаз и параметры соответствующих ячеек оказываются идентичны в обоих случаях. Наиболее ярким эффектом закалки для исследуемой системы является существенное уменьшение масштабов фазового расслоения. Так, характерные размеры чередующихся областей InSb и MnSb для равновесных кристаллов оказываются на порядок больше, чем в случае закалённых образцов. Уменьшение размеров магнитных областей MnSb подтверждается данными Керр-микроскопии. При этом спектральные исследования магнитооптического отклика кристаллов InSb-MnSb подтверждают доминантную роль фазы MnSb в формировании магнитных свойств данной системы.

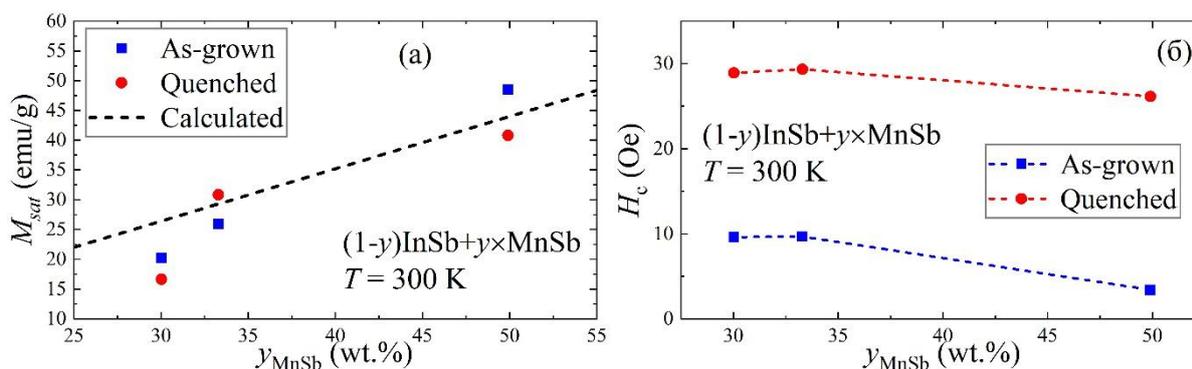


Рис. 1. (а) Композиционная зависимость намагниченности насыщения закалённых (*quenched*) и равновесных (*as-grown*) кристаллов InSb-MnSb при комнатной температуре; пунктирной линией показана расчётная зависимость отклика на основе литературных данных [1]; (б) композиционная зависимость коэрцитивной силы исследуемых образцов.

Результаты магнитометрических исследований кристаллов InSb-MnSb при комнатной температуре представлены на рис. 1. Из рис. 1а видно, что величина намагниченности насыщения  $M_{\text{sat}}$  растёт вместе с долей MnSb. Из литературных данных [1] следует, что намагниченность насыщения чистого MnSb при комнатной температуре составляет примерно 88 emu/g. Полагая линейную корреляцию с составом, была построена расчётная зависимость  $M_{\text{sat}}(y)$ , показанная пунктирной линией на рис. 1а. Из данного сравнения видно, что в случае минимального  $y$  магнитный отклик системы оказывается заметно слабее ожидаемого. Это может указывать как на частичную декомпозицию фазы MnSb в случае малого содержания, так и на вариацию её стехиометрии. Так, MnSb обладает довольно широкой областью гомогенности, а избыток атомов марганца обычно сопровождается ослаблением магнитного отклика, в том числе, величины  $M_{\text{sat}}$ . При этом эффект закалки на величину  $M_{\text{sat}}$  оказывается неоднозначным. В свою очередь, если рассматривать вариацию коэрцитивной силы

исследуемых композитов (рис. 1б), то вполне очевидно, что закалка приводит практически к трехкратному увеличению  $H_c$ . При этом значения  $H_c$  для равновесных кристаллов оказываются аналогичны чистому MnSb [2], а значения для закалённых кристаллов, аналогичны величине  $H_c$  для закалённого композита GaSb-MnSb [3]. Таким образом, соответствующий рост  $H_c$  при закалке оказывается вполне универсальным, хотя его объяснение на данном этапе затруднительно.

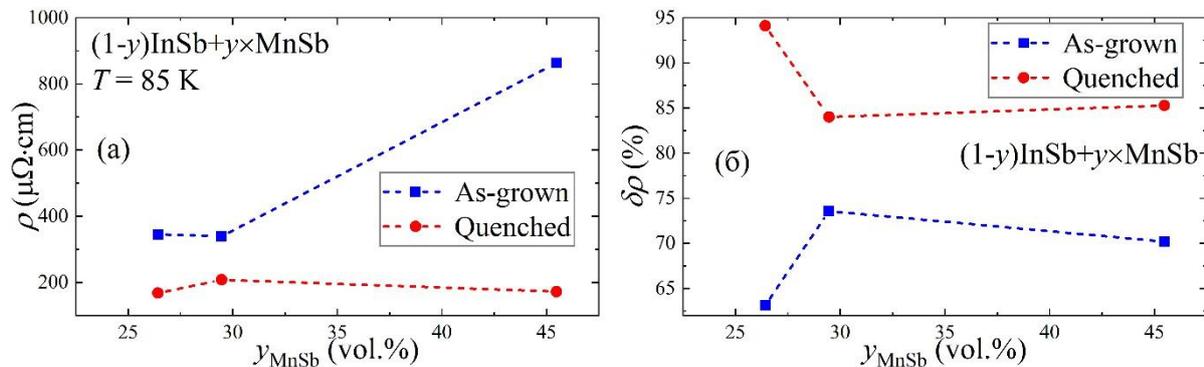


Рис. 2. (а) Композиционная зависимость удельного сопротивления закалённых и равновесных кристаллов InSb-MnSb при температуре 85 К; (б) композиционная зависимость относительной амплитуды изменения сопротивления  $\delta\rho$  с температурой для исследуемых образцов.

Все образцы демонстрировали металлический характер зависимости  $\rho(T)$ . На рис. 2а представлена композиционная зависимость удельного сопротивления при температуре  $T_1 = 85$  К, а на рис. 2б – композиционная зависимость относительной амплитуды изменения сопротивления, определяемой в данном случае как  $\delta\rho = 100\% \cdot (\rho(T_2) - \rho(T_1))/\rho(T_1)$  ( $T_2 = 295$  К). Из представленных данных видно три основных результата. Во-первых, зависимость  $\rho(y)$  для всех кристаллов оказывается существенно нелинейной, и даже немонотонной, что противоречит простой формуле Ландауэра [4] и предполагает сопутствующую вариацию параметров компонент композита (дефектность, структура границ кристаллитов). Во-вторых, закалка приводит к заметному уменьшению сопротивления, что может быть связано с уменьшением масштаба фазового расслоения. В-третьих, закалка приводит к некоторому увеличению амплитуды  $\delta\rho$ , что может указывать на больший относительный вклад фазы MnSb. Дополнительный анализ магнетотранспортных данных показывает, что исследуемые кристаллы InSb-MnSb качественно аналогичны композитам GaSb-MnSb [3]. Особенности температурного поведения амплитуды аномального Холла также указывают на наличие растворённых атомов марганца в матрице InSb.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-73-20220.

#### Список использованной литературы:

1. T. Okita, Y. Makino. // J. Phys. Soc. Jap. – 1968. – Vol. 25. – p. 120.
2. L.N. Oveshnikov et al.. // J. Magn. Magn. Mater. – 2022. – Vol. 563. – p. 169873.
3. L.N. Oveshnikov et al.. // J. Magn. Magn. Mater. – 2023. – Vol. 565. – p. 170242.
4. R. Landauer. // J. Appl. Phys. – 1952. – Vol. 23. – p. 779.

УДК 535.47: 535.514.9

## **Киральные тонкопленочные метаматериалы на основе массивов кобальтовых наноспиралей**

**Трушин О.С.**

д.ф.-м.н., директор Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева

**Фаттахов И.С.**

м.н.с., Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева

**Федоров А.С.**

м.н.с., Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Московский физико-технический институт

**Логунов М.В.**

д.ф.-м.н., профессор, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Московский физико-технический институт

***Аннотация.** Представлены результаты экспериментальных исследований киральных пленочных структур на основе массивов кобальтовых наноспиралей, получаемых методом наклонного напыления. Показано, что в условиях электронно-лучевого испарения на вращающуюся наклонную подложку формируется массив наноспиралей, закрученных в одну сторону. Изменяя скорость вращения подложки, можно изменять геометрические размеры наноспиралей (шаг и радиус спирали). Полученные таким образом киральные тонкопленочные метаматериалы демонстрируют выраженный циркулярный дихроизм, что может быть использовано для создания поляризаторов, оптических и магнитооптических фильтров.*

***Ключевые слова:** киральные метаматериалы, наноспирали, циркулярный дихроизм*

## **Chiral thin-film metamaterials based on cobalt nanospiral arrays**

**Trushin O.S.**

Dr.Sc., head of Valiev institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl Branch

**Fattakhov I.S.**

Junior researcher, Valiev institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl Branch

**Fedorov A.S.**

Junior researcher, Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Moscow Institute of Physics and Technology

**Logunov M.V.**

Dr.Sc., professor, Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Moscow Institute of Physics and Technology

***Annotation.** The results of experimental studies of chiral film structures based on arrays of cobalt nanospirals obtained by inclined deposition are presented. It has been shown that under conditions of electron beam evaporation, the array of nanospirals twisted in one direction is formed on a rotating inclined substrate. By changing the speed of substrate's rotation, one can change the geometric*

*dimensions of the nanospirals (spiral pitch, spiral radius). The chiral thin-film metamaterials obtained in this way exhibit pronounced circular dichroism, which can be used to create optical and magneto-optical polarizers and filters.*

**Keywords:** *chiral metamaterials, nanospirals, circular dichroism*

Оптические метаматериалы и технологии их получения находятся в фокусе внимания в современной научной литературе. Возможность создания искусственных материалов с уникальными оптическими характеристиками позволяет исследовать фундаментальные механизмы взаимодействия света с веществом и открывает широкие перспективы их практического применения [1-4]. Важным примером такого рода являются киральные пленочные структуры [4]. Такие структуры состоят из периодически расположенных на плоской подложке одинаковых геометрических форм (метаатомов) с типичными размерами, сравнимыми с длиной волны видимого света. Существенным свойством таких форм является нарушение зеркальной симметрии, что придает такой пленочной структуре свойство киральности. Это свойство проявляется в оптических явлениях в виде различного характера взаимодействия такого материала с право- и лево- циркулярно поляризованным светом. При пропускании света через такой метаматериал наблюдается явление кругового дихроизма, а при отражении от такой поверхности происходит изменение состояния поляризации и интенсивности света. Эти явления можно использовать для практических применений при создании оптических и магнитооптических фильтров, поляризаторов и сенсоров разного типа [4]. В настоящее время для создания киральных метаматериалов используют вещества с разной природой проводимости: диэлектрики, полупроводники и металлы. Для создания таких структур применяются различные технологии. Наиболее совершенные по форме и одинаковые по размерам наноструктуры получают методами нанолитографии и нанопечати [2,4]. Однако высокая стоимость таких методов препятствует широкому практическому применению получаемых материалов. В последние годы для получения киральных метаматериалов широко используется недорогой метод наклонного напыления с вращением подложки (GLAD) [3,5]. В рамках этого метода формирование массивов наноспиралей осуществляется в условиях электронно-лучевого испарения на наклонную подложку за счет эффекта затенения. Данный эффект состоит в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах напыления, в дальнейшем затеняют соседей, подавляя их рост. Тем самым в растущей пленке образуются поры и формируется массив отдельных нановолокон. Включение вращения подложки вокруг нормали к ее поверхности в процессе роста приводит к постепенному смещению области тени и формированию наноспиралей. При этом все наноспиралы синхронно закручены в одну сторону, что придает свойство киральности всей метаповерхности. Изменяя скорость вращения подложки, можно изменять геометрические размеры наноспиралей (шаг спирали, радиус спирали и др.). Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок кобальта на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения Оратория-9. Условия напыления были следующие: базовый вакуум:  $4 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст; напряжение электронного луча 8 кВ; ток 0.5 А. Пленки кобальта напылялись на стеклянную подложку прямоугольной формы размером 20\*20 мм. Подложка крепилась на держатель под наклоном к потоку напыляемого материала. Кроме того, держатель обеспечивал возможность вращения подложки с варьируемыми скоростями. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Скорость роста пленок варьировалась в зависимости от угла наклона подложки от 0.9 до 1.5 нм/с. Время напыления было одинаковым для всех образцов и составляло 5 мин. Полученные таким образом пленки далее подвергались различным видам анализов. Морфология и структура получаемых пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии SEM (SUPRA-40). Оптические характеристики измерялись на CD спектрометре

J-1500. В результате проведенных ранее исследований было установлено, что оптимальные условия для наноструктурирования пленок кобальта реализуются при углах наклона подложки  $\theta > 80^\circ$  [6]. Оптимальными, в данном контексте, являются условия напыления, обеспечивающие наиболее четко выраженное наноструктурирование, когда пленка состоит из отдельных нановолокон, разделенных порами. В этих условиях формируется массив наноколонн с углом наклона около  $60^\circ$ . Каждая наноколонна имеет поперечные размеры менее 30 нм и длину около 400 нм. Картина роста сильно изменится, если оставить тот же угол наклона подложки, но начать менять ее ориентацию по отношению к падающему на нее потоку вещества. Для этого было включено вращение подложки. Картины роста пленок при скорости вращения подложки 0.3 об/мин и угле наклона  $\theta=85^\circ$  представлены на SEM изображениях на рис.1. Как видно из анализа этих рисунков, при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). Проведенные эксперименты показали, что при изменении скорости вращения изменяется шаг спирали и ее радиус. Таким образом, данные эксперименты показывают возможность эффективно управлять текстурой роста путем изменения условий напыления.

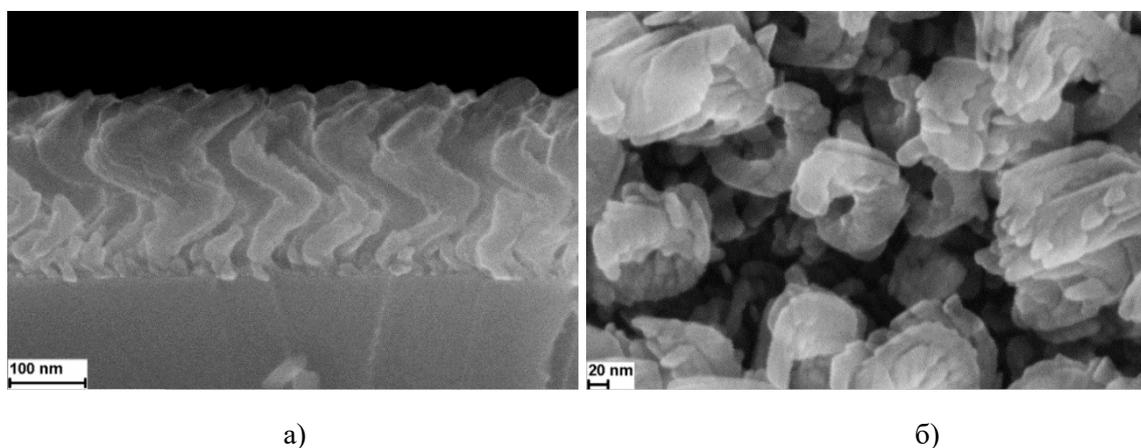


Рис. 1. Микроскопические изображения наноструктурированных пленок Co, полученных при скорости вращения подложки 0.3 г/р. а) поперечный срез и б) вид сверху соответственно.

Как мы видели ранее, при включении вращения подложки в процессе роста пленки происходит формирование массива наноспиралей. Все эти наноспиральи закручены в одну и ту же сторону, что определяется направлением вращения образца. Такая морфология роста приводит к нарушению симметрии в плоскости пленки по отношению к зеркальным отражениям. Это свойство получило название киральность. Исходя из общих соображений симметрии можно ожидать, что киральность поверхности может проявиться в оптических явлениях, например, если световая волна обладает циркулярной поляризацией. В определенных условиях, видимо, циркулярно поляризованный свет будет по-разному взаимодействовать с наноспиральями, закрученными направо и налево. При этом можно ожидать, что геометрические размеры наноспиральи (величина шага и ее радиус) должны влиять на поляризационные свойства структуры. Для проверки этих предположений были проведены исследования эффекта циркулярного дихроизма на полученных образцах. На рис. 2 показаны спектры циркулярного дихроизма для образцов, полученных при разных скоростях вращения подложки – от 0.3 до 0.6 об/мин. Анализ приведенных данных показывает, что киральные пленочные структуры демонстрируют выраженный эффект циркулярного дихроизма величиной до нескольких градусов. При этом полученные спектры существенным образом зависят от геометрических размеров наноспиралей (шага спирали). При увеличении скорости вращения подложки уменьшается шаг спирали и, соответственно, минимум и максимум на спектре смещается в область меньших длин волн. Таким образом, изменяя скорость вращения подложки, можно направленно изменять оптические характеристики пленки. Отметим, что использование кобальта в качестве исходного материала для

наноспиралей приводит также к возможности реализации магнитного циркулярного дихроизма. Учитывая значительную коэрцитивную силу массива наноспиралей и высокое поле насыщения ( $\sim 10$  кЭ, [6]), магнитное поле можно использовать для коррекции параметров оптических элементов на базе наноспиралей.

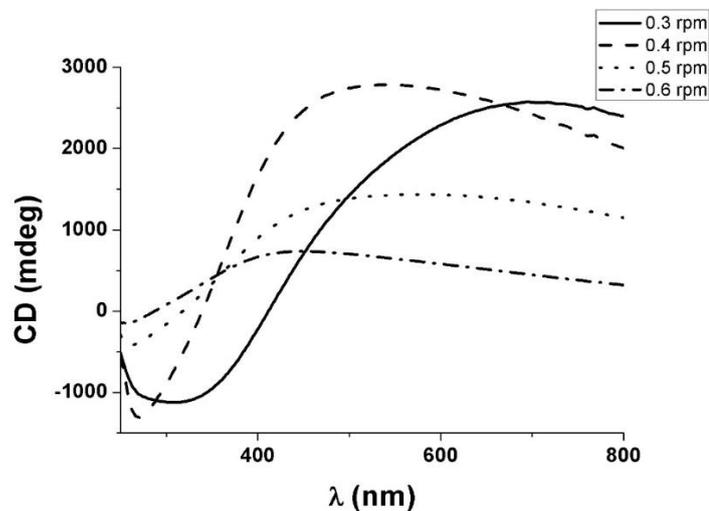


Рис. 2. Спектры циркулярного дихроизма (CD) для образцов, полученных при разных скоростях вращения подложки (0.3-0.6 об/мин).

Так как процессы роста пленок в рассматриваемых условиях носят стохастический характер, формируемый массив наноспиралей характеризуется существенным разбросом по размерам и форме. Однако, суммарное действие большого числа наноспиралей создает эффект киральной среды и демонстрирует существенную асимметрию оптических характеристик получаемых структур. При условии дальнейших работ по оптимизации технологии и улучшению функциональных характеристик получаемых структур данные эффекты могут быть использованы при создании оптических и магнитооптических фильтров, поляризаторов и различных оптических сенсоров.

#### Список использованных источников:

1. Gibbs J.G., Mark A.G., Eslami S., and Fischer P. Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 213101-1.
2. Gansel J.K., Thiel M., Rill M.S., Decker M., Bade K., Saile V., Freymann G., Linden S., Wegener M. Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer // *Science*. – 2009. – 325. – P. 1513.
3. Lee S.H., Singh D.P., Sung J.H., Jo M-H., Kwon K.C., Kim S.Y., Jang H.W. and Kim J.K. Highly photoresponsive and wavelength-selective circularly-polarized-light detector based on metal-oxides hetero-chiral thin film // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 19580.
4. Kim J., Rana A.S., Kim Y., Kim I., Badloe T., Zubair M., Mehmood M.Q., Rho J. Chiroptical Metasurfaces: Principles, Classification, and Applications // *Sensors*. – 2021. –V. 21. – P. 4381.
5. Hawkeye M.M., Taschuk M.T., Brett M.J. *Glancing Angle Deposition of Thin Films*:-. John Wiley & Sons London: Ltd. UK. 2014. – 299 P.
6. Трушин О.С., Фаттахов И.С., Попов А. А., Мазалецкий Л. А., Ломов А. А., Захаров Д.М., Гайдукасов Р.А., Мяконьких А.В., Шендрикова Л.А. Управление магнитной анизотропией и оптическими характеристиками наноструктурированных пленок кобальта методом наклонного напыления // *ФТТ*. – 2023. – Т. 65. – №. 6. – С. 996.

УДК 537.6

**3D-печать нанокристаллических магнитов Nd-Fe-B: пространственное распределение температуры и магнитных свойств****Волегов А.С.**

к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

**Андреев С.В.**

старший научный сотрудник ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Голубятникова А.А.**

лаборант-исследователь ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Добросердова А.Б.**

к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической и математической физики ИЕНиМ УрФУ

**Мальцева В.Е.**

младший научный сотрудник ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Носова Н.М.**

младший научный сотрудник кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ

**Уржумцев А.Н.**

к.ф.-м.н., младший научный сотрудник ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

***Аннотация.** Аддитивное производство конструкционных материалов в настоящее время применяется в промышленном производстве и область его использования постоянно расширяется. Функциональные материалы этими методами практически не выпускаются ввиду сильной зависимости свойств от особенностей структуры. В настоящей работе методом селективного лазерного спекания получены образцы магнитотвердых материалов, исследованы их гистерезисные магнитные свойства, предложен метод получения распределения свойств по толщине на основании магнитометрических исследований, построена модель теплопереноса в порошковом слое.*

**Ключевые слова:** 3D-печать, селективное лазерное спекание, Nd-Fe-B

**3D-printing of Nd-Fe-B nanocrystalline magnets: spatial distribution of temperature and magnetic properties****Volegov A.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, INSMA UrFU

**Andreev S.V.**

Senior Researcher, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Golubiatnikova A.A.**

Research Assistant, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Dobroserdova A.B.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Theoretical and Mathematical Physics, INSMA UrFU

**Maltseva V.E.**

Junior Researcher, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Nosova N.M.**

Junior Researcher, Department of Condensed State and Nanoscale Systems Physics INSMA UrFU

**Urzhumtsev A.N.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Annotation.** Additive manufacturing is currently used in industrial production to create structural materials, and its applications are constantly expanding. However, functional materials are not commonly produced using these methods due to the strong dependence of their properties on structural features. The current study focuses on the preparation of samples of magnetically hard materials by selective laser sintering, the investigation of their hysteresis magnetic properties, the proposal of a method for obtaining the thickness distribution of properties based on magnetometric studies, and the construction of a model of heat transfer in a powder layer.

**Keywords:** 3D-printing, selective laser sintering, Nd-Fe-B

Магнитные гистерезисные свойства (остаточная намагниченность и максимальное энергетическое произведение) редкоземельных магнитотвердых материалов и изготовленных из них постоянных магнитов практически достигли своего теоретического предела, что ограничивает дальнейшее развитие технических устройств, в составе которых используются постоянные магниты. Выходом из сложившейся ситуации является применение аддитивных технологий, которые с одной стороны позволяют получать постоянные магниты сложной формы, а с другой стороны, позволяют управлять магнитными свойствами, предоставляют возможность локально управлять функциональными свойствами материала в изделии за счет варьирования химического состава и параметров аддитивного производства, таких как мощность лазерного излучения, диаметр пятна лазерного пучка на поверхности построения, расстояние между центрами соседних проходов лазерного излучения по поверхности построения, скорость движения пятна лазерного пучка, толщина слоя насыпки порошка, фракционный состав порошка и др. Этот набор возможностей потенциально обеспечивает изготовление функциональных частей устройств за одну операцию с одинаковыми функциональными характеристиками.

Основная проблема массового внедрения 3D-печати в производство обусловлена сильной зависимостью функциональных свойств от микроструктурного состояния материала. Постоянные магниты сейчас получают используя несколько типов аддитивных процессов. Наибольшую популярность получил процесс экструзии материала, при котором в полимер помещают магнитные частицы со сформированными магнитными свойствами. В процессе печати полимер с наполнителем локально разогревается в печатающей головке и слой за слоем наносится в нужных местах, в результате чего получается необходимая форма изделия. Ввиду большого содержания полимера, достигающего половины от занимаемого объема, магнитные

свойства таких изделий значительно уступают постоянным магнитам и магнитным системам, изготавливаемым по традиционным технологиям. Наиболее перспективным типом процесса в настоящее время представляется селективное лазерное спекание, поскольку оно не требует обязательного наличия связующего или требует его в значительно меньших количествах.

Предложенный нами подход [1,2] заключается в использовании смеси порошков, состоящей из основного порошка с наноразмерными выделениями высокоанизотропной фазы типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и дополнительного эвтектического сплава  $\text{Nd}_{75}(\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{25}$ . Последний решает три задачи: за счет скрытой теплоты плавления предотвращает перегрев и неконтролируемый рост кристаллитов основного порошка, выступает связующим для жидкофазного спекания и инфильтрующей добавкой для уменьшения межзеренного обменного взаимодействия и увеличения коэрцитивной силы.

Описанным методом получены образцы магнитотвердых материалов. В процессе изготовления калиброванной камерой со специально разработанной оптической системой получены изображения области движения лазерного пучка по поверхности построения. Получена оценка температуры поверхности. Определена толщина спеченного слоя. Исследованы зависимости коэрцитивной силы материала при механическом уменьшении его толщины как со стороны поверхности построения, так и с обратной стороны. На основании полученных зависимостей построены распределения материала по коэрцитивности в зависимости от глубины расположения слоя. Методом конечных элементов построены распределения температур при нагреве и оценены параметры теплопереноса в порошковом слое с учетом полученных экспериментально результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-72-10104.

#### **Список использованной литературы:**

1. A.S. Volegov et.al., Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // *Acta Materialia*. – 2020. – 188. – 733-739.
2. V. Maltseva et al. The Magnetic Properties of a NdFeB Permanent Magnets Prepared by Selective Laser Sintering // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – 123(8). – 740–745.

УДК 537.6

**Синтез и изучение свойств магнитогранулированной структуры из полупроводника (GaSb), магнитожесткого (GaMn) и магнитомягкого (MnSb) ферромагнетиков, как перспективный материал для устройств спинтроники**

**Джалолиддинзода М.**

Аспирант 4-го курса кафедры технологии материалов электроники НИТУ «МИСИС»

**Биктеев А.А.**

студент 2-го курса НИЯУ «МИФИ»

**Маренкин С.Ф.**

д.х.н., профессор института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

***Аннотация.** Магнитогранулированные структуры рассматриваются как перспективные материалы для создания устройств спинтроники, таких как спиновых вентилях. Вместо сверхрешеток возможно использование магнитных гранулированных структур, состоящие из немагнитной матрицы и ферромагнитных нанокластеров. Одним из представителей таких структур является композит системы GaSb-MnSb-GaMn.*

*Данная работа состоит из двух этапов: - исследование электрических и магнитных свойств системы полупроводник-ферромагнетик GaSb-MnSb и их зависимости от скорости кристаллизации; - синтез и изучение свойств гранулированной структуры, состоящей из полупроводника (GaSb), магнитожесткого (GaMn) и магнитомягкого (MnSb) ферромагнетиков как потенциальный материал спиновых вентилях.*

*В полученных композитах системы GaSb-MnSb увеличение скорость охлаждения привело к падению температуры Кюри и появлению отрицательного магнетосопротивления, величина которого увеличивалась с уменьшением размера включений ферромагнитной фазы MnSb.*

***Ключевые слова:** Спинтроника, ферромагнетик, полупроводник, композит, кристаллизация.*

**Synthesis and study of the properties of a magnetic granular structure made of a semiconductor (GaSb), magnetically hard (GaMn) and magnetically soft (MnSb) ferromagnets, as a promising material for spintronics devices**

**Jaloliddinzoda M.,**

4-th year of Phd department of Electronics Materials Technology, NUST MISIS

**Bikteev A.A.,**

2-nd year student of National Research Nuclear University "MEPHI"

**Marenkin S.F.**

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Institute of General and Inorganic Chemistry named after. N.S. Kurnakov RAS

**Annotation.** *Magnetogranular structures are considered promising materials for creating spintronics devices, such as spin valves. Instead of superlattices, it is possible to use magnetic granular structures consisting of a non-magnetic matrix and ferromagnetic nanoclusters. One of the representatives of such structures is the composite of the GaSb-MnSb-GaMn system.*

*This work consists of two stages: - study of the electrical and magnetic properties of the GaSb-MnSb semiconductor-ferromagnet system and their dependence on the crystallization rate; - synthesis and study of the properties of a granular structure consisting of a semiconductor (GaSb), magnetically hard (GaMn) and magnetically soft (MnSb) ferromagnets as a potential material for spin valves.*

*In the resulting composites of the GaSb-MnSb system, an increase in the cooling rate led to a drop in the Curie temperature and the appearance of negative magnetoresistance, the value of which increased with a decrease in the size of inclusions of the ferromagnetic MnSb phase.*

**Keywords:** *Spintronics, ferromagnet, semiconductor, composite, crystallization.*

В качестве материалов спинтроники используют мультислои, образованные сочетанием нанослоев ферромагнетика и немагнетика [1]. В таких мультислоях имеют место эффекты гигантского магнетосопротивления (ГМС) и туннельного магнетосопротивления (ТМС). Мультислои получают методом молекулярной эпитаксии. Этот метод довольно ограничен и трудоемок. Поэтому большое внимание уделяется гранулированным структурам, которые рассматриваются как альтернатива мультислоев. Для гранулированных структур так же характерны эффекты ГМС и ТМС [2].

Магнитотвердый GaMn рассматривается как перспективный материал для постоянных магнитов. Постоянные магниты широко применяются в различных современных электромагнитных устройствах, таких как мосты для звуковых катушек, для жестких дисков, двигателей и т.д. [3]. Сплавы Mn-Ga привлекают большое внимание благодаря магнитным свойствам, которые подходят для применения в спинтронике [4]. Интересными магнитными свойствами этих сплавов являются сильная магнитокристаллическая анизотропия, гибкая намагниченность насыщения, температура Кюри выше комнатной температуры, низкая постоянная магнитного затухания и спин-поляризованная плотность состояний на уровне Ферми [5].

Антимонид марганца согласно диаграмме состояния, обладает широкой областью гомогенности и образует две полиморфные модификации: гексагональную и тетрагональную. Первая модификация является мягким ферромагнетиком с высокой температурой Кюри (ТС). Температура Кюри антимонида марганца существенно меняется в области гомогенности от 300 до 587 К и зависит от содержания марганца в кристаллической решетке (P63/mmc) от 55 до 50 ат. % Mn. Наибольшей температурой Кюри обладают составы 50 ат. % Mn и Sb [6].

Для начала следует отметить, что синтез и изучения свойств системы полупроводник-ферромагнетик GaSb-MnSb является одним из этапов получения магнитогранулированных структур. Поэтому, с целью изучения влияния скорости кристаллизации на свойства композита, были синтезированы эвтектический и за эвтектический составы системы GaSb-MnSb с разной скоростью охлаждения. Было исследовано влияние дисперсности на электрические и магнитные свойства и установлена корреляция размеров ферромагнитной фазы на температуру Кюри. Уменьшение размеров MnSb приводило к падению температуры Кюри, и появлению отрицательного магнетосопротивления.

На рис. 1 и 2 представлены результаты РФА и данные микроструктурного анализа.

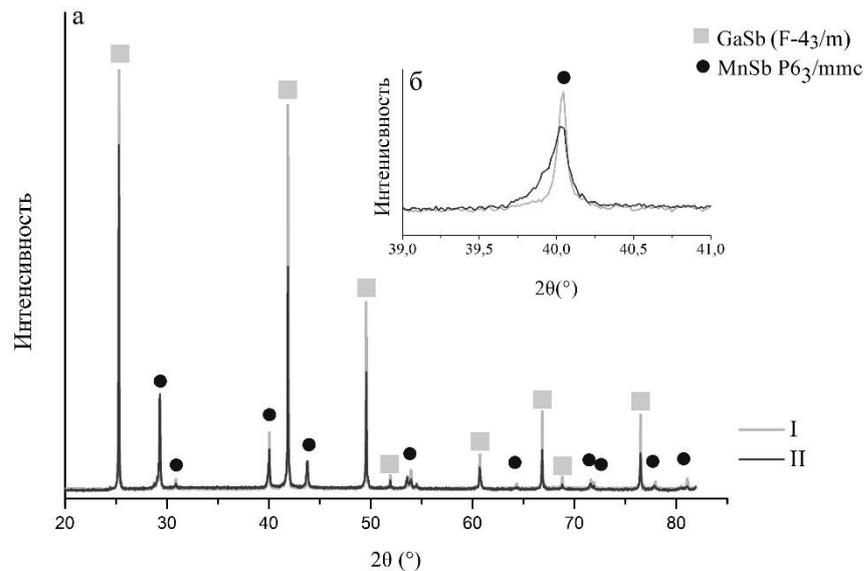


Рис. 1 (а) Рентгенограмма образца состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb: (I)  $v_{(охл)} = 0.1$  о/с, (II)  $v_{(охл)} = 60$  °/с.; (б) увеличенный фрагмент в области 40 град.  $2\theta$

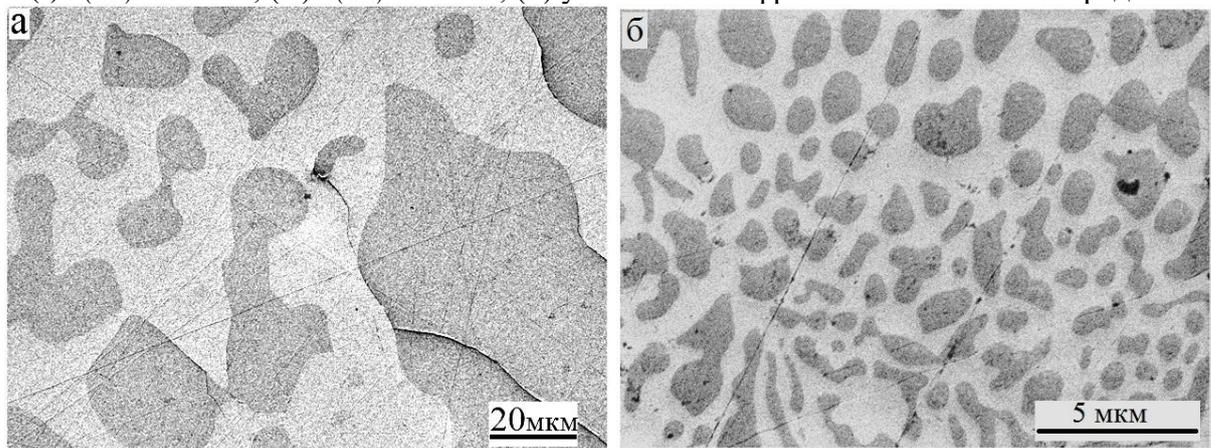


Рис. 2 (а, б) Микроструктуры образцов состава 59 мол% GaSb – 41 мол% MnSb: а) при  $v_{(охл)} = 0.1$  °/с б) при  $v_{(охл)} = 60$  °/с

Согласно полученным данным РФА и микроструктурного анализа, увеличение скорости кристаллизации привело к уменьшению размеров фаз с более их равномерным распределением. Это представляет интерес при использовании полученных композитов как прекурсоры для создания магнитогранулированных структур.

На следующем этапе был проведен синтез гранулированной структуры, состоящей из полупроводника (GaSb), магнитожесткого (GaMn) и магнитомягкого (MnSb) ферромагнетиков как потенциальный материал спиновых вентиляей.

В качестве прекурсоров использовались высокочистые элементы Ga, Mn и Sb содержанием примесей  $10^{-3}$  масс.%. Перед синтезом Mn был подвергнут дополнительной очистке, пересублимацией в вакууме. Синтез проводили в кварцевых ампулах вакуумно-ампульным методом. На рис.3 представлена рентгенограмма, анализ которой показал, что сплав состоял из трех фаз, относящиеся к антимониду галлия (GaSb), антимониду марганца (MnSb) и магнитотвердого магнетика (GaMn).

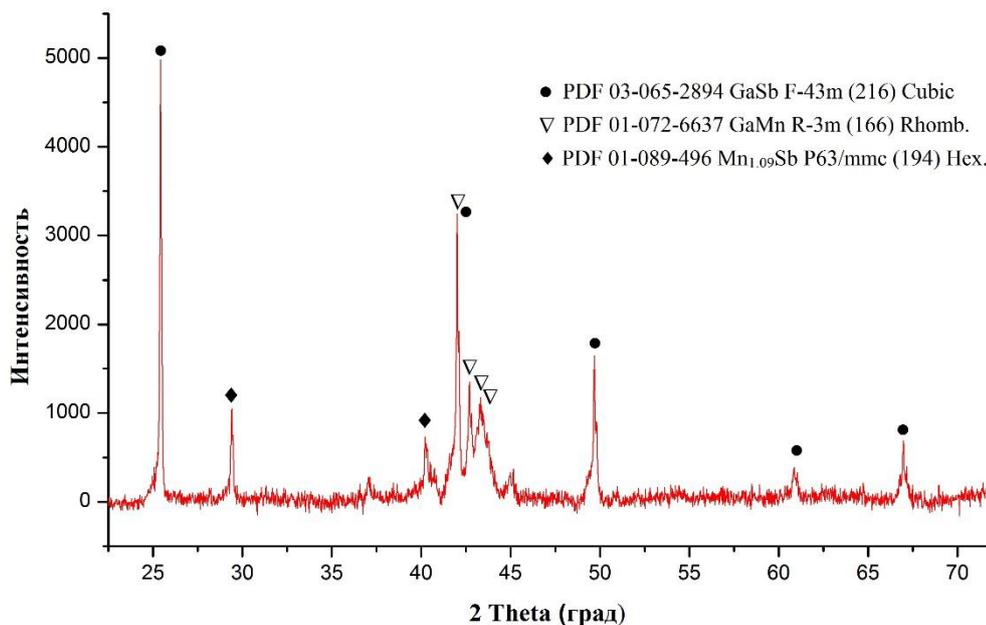


Рис.3 Дифракционная картина полученного композита GaSb-MnSb-GaMn

*Данная работа финансируется грантом РНФ 21-73-20220.*

#### Список использованной литературы:

1. Iqbal, M.Z., Qureshi N.A., Hussain G. Recent advancements in 2D-materials interface based magnetic junctions for spintronics // *J. Magn. Magn. Mat.* 2018. V. 457. P. 110-125.
2. Маренкин, С. Ф., Трухан, В. М., Труханов, С. В., Федорченко, И. В., Новоторцев, В. М. Фазовые равновесия, электрические и магнитные свойства эвтектики системы GaSb–MnSb // *Журнал Неорганической Химии*, 2013, Том 58, № 11, С. 1–6.
3. Arins A.W., Jurca H.F., Zarpellon J., Varalda J., Graff I.L., Oliveira A.J.A., Schreiner W.H., Mosca, D.H. Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs (111) substrates // *Appl. Phys. Lett.* -102 (2013) 102408.
4. Tanaka M., Harbison J.P., DeBoeck J., Sands T., Philips B., Cheeks T.L., Keramidis V.G. Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs // *Appl. Phys. Lett.*-1993.
5. Arins A.W., Jurca H.F., Zarpellon J., Varalda J., Graff I.L., Oliveira A.J.A., Schreiner W.H., Mosca D.H. Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates // *Appl. Phys. Lett.* - 102 (2013) 102408.
6. Jaloliddinzoda M., Marenkin S. F., Ril' A. I., Vasil'ev M. G., Izotov A. D., Korkin D. E. Synthesis of bulk crystals and thin films of the ferromagnetic MnSb // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases.* 2021;23(3): 387–395. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3530>.

УДК 537.633

## **Синтез и магнитотранспортные свойства вертикальных гибридных структур $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Si}(111)$**

**Лукьяненко А.В.**

к.ф.-м. н., научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники ИФ СО РАН

**Шанидзе Л.В.**

Младший научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники ИФ СО РАН

**Рауцкий М.В.**

Младший научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники ИФ СО РАН

**Яковлев И.А.**

к.ф.-м. н., научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН

**Тарасов А.С.**

к.ф.-м. н., заведующий лабораторией радиоспектроскопии и спиновой электроники ИФ СО РАН

***Аннотация.** Гибридные структуры ферромагнетик/полупроводник, относящиеся к полупроводниковой спинтронике, привлекают пристальное внимание исследователей на протяжении уже более двадцати лет, оставаясь по-прежнему актуальными. В настоящей работе продемонстрирован синтез трёхслойных структур  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  на подложках  $\text{Si}(111)$  и представлены результаты исследования магнитотранспортных свойств простейших вертикальных структур приготовленных на их основе литографическими методами.*

***Ключевые слова:** наноструктуры, тонкие пленки, ферромагнетики, магтоспротивление*

## **Synthesis and magnetotransport properties of vertical hybrid structures $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Ge}/\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Si}(111)$**

**Lukyanenko A.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Laboratory of Spectroscopy and Spintronics, Institute of Physics, SB RAS

**Shanidze L.V.**

Junior Researcher, Laboratory of Spectroscopy and Spintronics, Institute of Physics, SB RAS

**Rautskii M.V.**

Junior Researcher, Laboratory of Spectroscopy and Spintronics, Institute of Physics, SB RAS

**Yakovlev I.A.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Laboratory of Spectroscopy and Spintronics, Institute of Physics, SB RAS

**Tarasov A.S.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory of Spectroscopy and Spintronics, Institute of Physics, SB RAS

**Annotation.** *Hybrid ferromagnet/semiconductor structures related to semiconductor spintronics have been attracting close attention of researchers for about two decades, remaining relevant as before. This work demonstrates the synthesis of three-layer  $Fe_3Si/Ge/Mn_5Ge_3$  structures on Si(111) substrates and presents the results of studying the magnetotransport properties of the simplest vertical structures prepared on their basis by lithographic methods.*

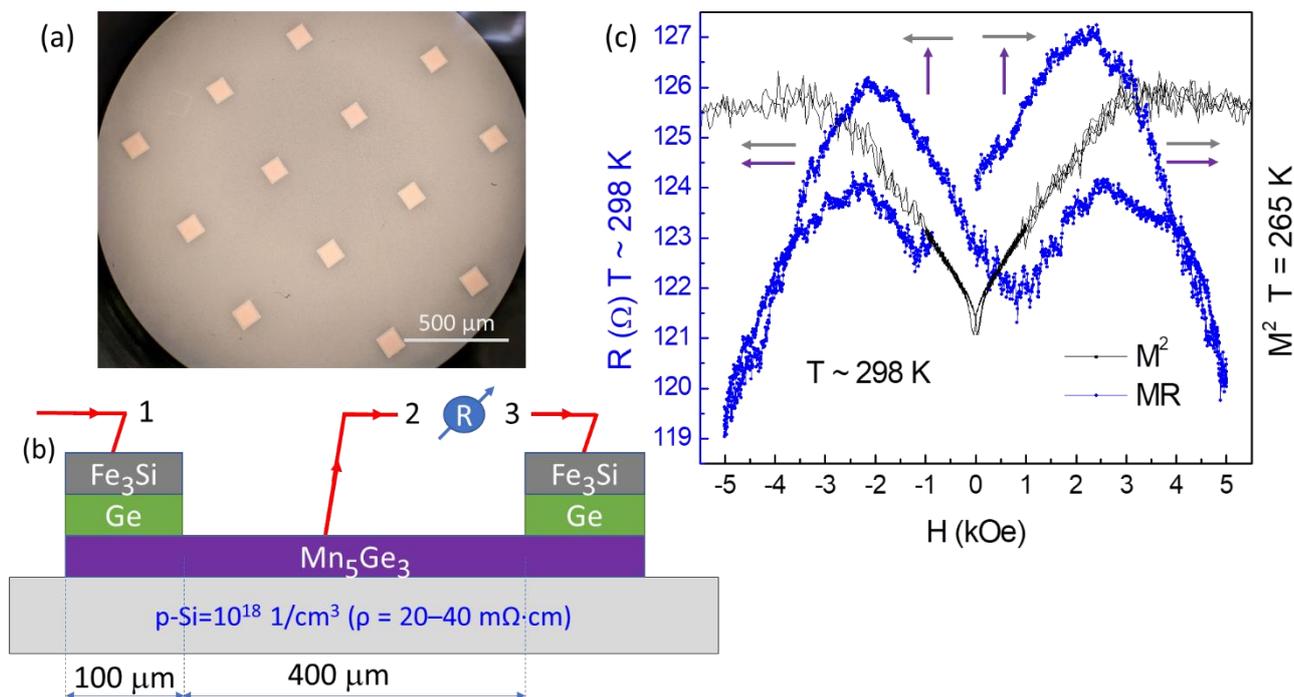
**Keywords:** *nanostructures, thin films, ferromagnets, magnetotransport effects*

Полупроводниковая спинтроника, сочетающая в себе полупроводниковые и ферромагнитные металлы может привести в современную электронику, основой которой являются структуры металл/полупроводник, энергонезависимость, прирост быстродействия и, возможно, новую функциональность, связанную с использованием спина электрона. Большинство прототипов базовых элементов полупроводниковой спинтроники, таких как спиновые диоды, транзисторы и вентили являются планарными структурами. Для расширения возможностей интеграции новых элементов в традиционную электронику, а также для возможности проектирования и создания трехмерных планарно-вертикальных монолитных чипов, необходимо развивать технологии синтеза вертикальных гибридных структур ферромагнетик/полупроводник/ферромагнетик (ФМ/ПП/ФМ) [1,2]. В настоящей работе продемонстрирован синтез трехслойных структур  $Fe_3Si/Ge/Mn_5Ge_3$  на подложках Si(111) и представлены результаты исследования магнитотранспортных свойств простейших вертикальных структур изготовленных на их основе литографическими методами.

Структуры  $Fe_3Si/Ge/Mn_5Ge_3$  были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на высоколегированных подложках n-Si(111) с удельным сопротивлением 20-40 мОм\*см для обеспечения нижнего электрического контакта к нижней пленке. Синтез проводился на установке «Ангара», обеспечивающей базовый вакуум  $10^{-8}$  Па и оснащенной дифракцией отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). Согласно ДОБЭ, первый слой,  $Mn_5Ge_3$  толщиной 100 нм, является эпитаксиальным с гексагональной симметрией с осью  $c$  направленной вдоль нормали к поверхности пленки. Слой Ge толщиной около 12 нм и слой  $Fe_3Si$  толщиной около 50 нм представляют собой пленки с кубической симметрией, текстурированные на ось [111] сонаправленной с Si[111]. Исследование магнитных свойств трехслойных структур показало, что при снижении температуры ниже 300 К в дополнение к ферромагнитному сигналу от  $Fe_3Si$  проявляется дополнительный сигнал, что хорошо соответствует температуре Кюри  $T_C=300$  К для от  $Mn_5Ge_3$  [3,4].

После структурной и магнитной характеристики образцов были изготовлены вертикальные структуры  $Fe_3Si/Ge/Mn_5Ge_3$  с помощью оптической литографии и сухого травления. Они представляют собой столбики с квадратом в основании со стороной 100 мкм, оптическое изображение которых показано на рис. 1(а). Схематическое изображение поперечного сечения устройства и схема подключения электрических контактов показаны на рис. 1(б). Измерения магнитосопротивления проводилась с помощью зондовой станции Lakeshore EMPX-HF 2 с использованием прецизионного мультиметра Keithley 2634b

SourceMeter. При температуре ниже  $T_C$  для  $Mn_5Ge_3$  на полевых зависимостях  $R(H)$  наблюдается эффект магнитсопротивления (МС) (левая панель на рис. 1(c)).



*Рис. 1. Оптическое (а) и схематическое (б) изображение структур  $Fe_3Si/Ge/Mn_5Ge_3$ . (с) Полевые зависимости электросопротивления  $R$  (левая панель) и квадрата намагниченности  $M^2$  (правая панель) при температуре ниже  $T_C$  для  $Mn_5Ge_3$ . Стрелками схематично показаны преимущественные ориентации вектора намагниченности ферромагнитных слоев структуры.*

Наиболее вероятно, эффект МС имеет 2 вклада, (1) МС в ферромагнитном слое  $Mn_5Ge_3$  пропорциональный квадрату намагниченности  $M^2$  (правая панель на рис. 1 (с)), (2) спин-зависимое рассеяние носителей заряда в слое  $Fe_3Si$  ( $Mn_5Ge_3$ ) инжектированных из  $Mn_5Ge_3$  ( $Fe_3Si$ ) в  $Ge$  при прямом (обратном) протекании тока.  $Fe_3Si$  перемагничивается в полях менее 100 Э, в то время как, поле насыщения  $M_S$  для  $Mn_5Ge_3$  составляет около 2.5 кЭ. Кроме того,  $Mn_5Ge_3$  имеет перпендикулярную магнитную анизотропию, легкая ось сонаправлена с осью  $c$  гексагонального кристалла, которая ориентирована нормально к поверхности плёнки. В результате, в полях до 2.5 кЭ намагниченность слоев не параллельна друг к другу. Таким образом, можно предполагать, что в вертикальной структуре реализуется спин-вентильный эффект с инжекцией и сохранением спиновой поляризации носителей заряда в слое германия.

#### Список использованной литературы:

1. A. Yamada, et al. // Applied Physics Letters 119.19 (2021).
2. A. Yamada, et al. // Materials Science in Semiconductor Processing 173 (2024): 108140.
3. I. Yakovlev, I. Tarasov, A. Lukyanenko, et al. Sublayer-Enhanced Growth of Highly Ordered  $Mn_5Ge_3$  Thin Film on Si(111)// Nanomaterials 2022, 12, 4365.
4. A. S. Tarasov, A. V. Lukyanenko, I. A. Yakovlev, et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2023, Vol. 87, Suppl. 1, pp. S127–S140.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10033, <https://rscf.ru/project/23-22-10033/>, Красноярский краевой фонд науки 236.

УДК 537.622

**3D-печать постоянных магнитов методом селективного лазерного спекания****Мальцева В.Е.**

Аспирант ИЕНиМ УрФУ

**Андреев С.В.**

старший научный сотрудник ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Уржумцев А.Н.**

к. ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

**Незнахин Д.С.**

к. ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

**Голубятникова А.А.**

лаборант-исследователь ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Шалагинов А.Н.**

лаборант-исследователь ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Говорина В.В.**

лаборант-исследователь ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Иванов И.А.**

лаборант-исследователь ОМТТ НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Волегов А.С.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

***Аннотация.** Аддитивное производство функциональных материалов имеет преимущества перед традиционными методами производства постоянных магнитов: возможность создания любой формы и локального формирования свойств. В данной работе исследовано влияние параметров синтеза на фазовый состав и магнитные гистерезисные свойства однослойных постоянных магнитов на основе соединений  $Nd_2Fe_{14}B$ , синтезированных методом СЛС/СЛМ.*

***Ключевые слова:** аддитивные технологии, селективное лазерное спекание, постоянные магниты, магнитные гистерезисные свойства*

**3D-printed permanent magnets obtained by selective laser sintering****Maltseva V.E.**

PhD Student, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

**Andreev S.V.**

Senior Researcher of Department of Magnetism, Ural Federal University

**Urzhumtsev A.N.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

**Neznakhin D.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

**Golubyatnikova A.A.**

Research Assistant of Department of Magnetism, Ural Federal University

**Shalaginov A.N.**

Research Assistant of Department of Magnetism, Ural Federal University

**Govorina V.V.**

Research Assistant of Department of Magnetism, Ural Federal University

**Ivanov I.A.**

Research Assistant of Department of Magnetism, Ural Federal University

**Volegov A.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

**Annotation.** *Additive manufacturing of functional materials has advantages over the sintering: the possibility of creating any shape and local formation of properties. The influence of synthesis parameters on the phase composition and magnetic hysteresis properties of single-layer permanent magnets based on  $Nd_2Fe_{14}B$  compounds synthesized by SLS/SLM was investigated in this work.*

**Keywords:** *additive manufacturing, selective laser sintering, permanent magnets, magnetic hysteresis properties*

В современном обществе существует тенденция на использование возобновляемых источников энергии, повышенную заботу об энергоэффективности и окружающей среде. Это ускоряет исследования в области энергетических технологий. Из-за их повсеместности, магнитные материалы играют важную роль в повышении эффективности и производительности таких устройств. Магнитотвердые материалы и изготовленные из них постоянные магниты находят широкое применение в современных технических устройствах в качестве преобразователей механической энергии в электрическую, для создания магнитных полей различной конфигурации и как преобразователи электрической энергии в механическую. Электрические двигатели в течение последнего столетия распространились повсеместно. Двигатели мощностью от нескольких ватт до нескольких сотен киловатт широко используются в офисной и бытовой технике, транспортном секторе и промышленных

приводах. Даже небольшое повышение энергоэффективности электродвигателей может иметь большую экономию финансовых средств при их эксплуатации и охраны окружающей среды. Если сравнивать обычные асинхронные и двигатели с постоянными магнитами, КПД первого составляет около 75%, а второго – почти 88%. Таким образом, асинхронный двигатель потребляет почти 2000 Вт электроэнергии, а двигатель с использованием постоянных магнитов потребляет только 1704 Вт при одинаковой выходной мощности. Экономия электроэнергии составляет 296 Вт (или  $\approx 15\%$ ) на двигатель. Кроме того, двигатели на постоянных магнитах по сравнению с асинхронными, превосходят их по мощности при меньших габаритах и массе [1].

Помимо этого, постоянные магниты находят свое применение в электронных устройствах, которые окружают нас каждый день, например, смартфоны, жесткие диски компьютеров. Из-за стремления уменьшить геометрические размеры устройств в целом, возникает необходимость значительно уменьшать постоянные магниты и магнитные системы, используемые в таких устройствах. Отработанные годами технологии получения магнитов не всегда оказываются способны сохранить такие же магнитные характеристики при уменьшении размеров, либо не удается задавать необходимую конфигурацию магнитов при миниатюризации.

Один из вариантов создания магнитов сложных форм без потерь их магнитных гистерезисных характеристик – применение технологий аддитивного производства, в частности, без использования органического связующего – методами селективного лазерного спекания и плавления [2]. Селективное лазерное плавление (СЛП) считается перспективным методом для изготовления постоянных магнитов. В настоящее время ведутся разработки подходов к аддитивному производству постоянных магнитов из сплавов Nd-Fe-B и Sm-Co [3,4]. Одной из существенных проблем этой технологии является то, что все основные процессы печати, влияющие на структуру и свойства магнитов, являются неравновесными. Скорость охлаждения расплава в процессе СЛП ниже, чем при спиннинговании расплава. Для создания высококоэрцитивного состояния магнитов режим аддитивного производства может быть настроен таким образом, чтобы обеспечить минимальные изменения в структуре и коэрцитивной силе образцов. Поэтому в данной работе рассматриваются два метода аддитивного производства образцов, т.е. из порошка основной фазы марки MQA (Magnequench Int.) и из смеси основной фазы и легкоплавкой добавки.

В докладе будут представлены способы получения высококоэрцитивного состояния постоянных магнитов при селективном лазерном спекании, а также рассказано о полученных результатах магнитных гистерезисных свойств образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-72-10104.

#### **Список использованной литературы:**

1. O. Gutfleisch et.al., Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient // *Advanced Materials*. – 2011. – 23. – 821–842.
2. A.S. Volegov et.al., Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // *Acta Materialia*. – 2020. – 188. – 733-739.
3. V. Maltseva et al. The Magnetic Properties of a NdFeB Permanent Magnets Prepared by Selective Laser Sintering // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – 123(8). – 740–745.
4. D. Goll et al. Additive Manufacturing of Permanent Magnets Based on  $(\text{CoCuFeZr})_{17}\text{Sm}_2$  // *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. – 2021. – 15. – 10. – 2100294.

УДК 537.525

**Технология синтеза и нелинейность электронных свойств пленок алмазоподобного углерода, легированных железом****Веденеев А.С.**

д.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

**Колодко Д.В.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

**Лузанов В.А.**

к.ф.-м. н., руководитель лаборатории 216 ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

**Сорокин И.А.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

***Аннотация.** Усовершенствована методика синтеза пленок легированного железом алмазоподобного углерода (DLC) путем распыления железного катода и плазмохимического осаждения DLC в разряде с полым катодом. При комнатной температуре исследованы зависимости силы поперечного тока от времени и приложенного напряжения в образцах W/DLC/W с толщиной DLC 50, 100 нм и концентрацией Fe 20 ат%, в которых Fe стимулирует изменение под действием электрического поля типа гибридизации в высокоомных  $sp^3$  промежутках, разделяющих низкоомные  $sp^2$  области (нанокластеры), между которыми осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Нелинейность электрических свойств изучаемых пленок DLC(Fe), обнаруженная в полях  $\geq 10^5$  В/см, связывается как с переходами  $sp^3 \rightarrow sp^2$  в  $sp^3$  промежутках, так и с полевыми эффектами в условиях прыжковой проводимости мезоскопических разупорядоченных электронных систем.*

***Ключевые слова:** алмазоподобный углерод, плазмохимическое осаждение, физико-химический синтез, гибридизация, перколяция, прыжковая проводимость*

**Synthesis technology and nonlinearity of electronic properties of diamond-like carbon films doped with iron****Vedeneev A.S.,**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Leading Researcher of FIRE RAS

**Kolodko D.V.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of FIRE RAS

**Luzanov V.A.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Chief of Laboratory 216 of FIRE RAS

**Sorokin I.A.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of FIRE RAS

**Annotation.** *The synthesis method of iron-doped diamond-like carbon (DLC) films by sputtering an iron cathode and plasma-chemical deposition of DLC in a hollow cathode discharge was developed. The dependences of the transverse current on time and applied voltage were studied at room temperature for W/DLC/W samples with DLC thickness of 50 - 100 nm and Fe concentration of 20 at%. The Fe impurity stimulates changing under the electric field of the hybridization type in high-resistivity  $sp^3$  areas, separated by low-resistivity  $sp^2$  regions (nanoclusters), between which hopping transfer realised. The nonlinearity of the electrical properties DLC(Fe) films, observed in fields  $\geq 10^5$  V/cm, is associated both with  $sp^3$ -to- $sp^2$  transitions in  $sp^3$  areas and with field effects under conditions of hopping conduction of mesoscopic disordered electronic systems.*

**Keywords:** *diamond-like carbon, plasma-chemical deposition, physico-chemical synthesis, hybridization, percolation, hopping conductivity*

Алмазоподобный углерод (DLC) представляет собой метастабильную форму аморфного углерода, электронная структура которого рассматривается как смесь хаотически распределенных  $sp^2$  и  $sp^3$  связей. Атомы углерода, связанные  $sp^3$ -гибридными орбиталями, формируют изолирующие «алмазные» области, тогда как атомы углерода, связанные  $sp^2$ -орбиталями, – проводящие «графитовые» области [1]. Электрическое поле может вызывать перераспределение между проводящими  $sp^2$  и изолирующими  $sp^3$  областями и, тем самым, – нелинейность электронного транспорта в DLC. Примесь железа в DLC снижает энергию активации переходов  $sp^3 \rightarrow sp^2$  под действием электрического поля [2].

В работе нанесение допированных железом алмазоподобных пленок осуществлялось в соответствии с ранее разработанной методикой нанесения, включающей в себя плазмохимическое осаждение (PECVD) алмазоподобной пленки из газовой фазы с помощью разряда с полым катодом на смеси реакционного газа (пропана) и плазмообразующего газа (аргона) с параллельным физическим распылением (PVD) поверхности железного катода [3]. Слои DLC(Fe) синтезировались в вакуумном стенде объемом 5 литров, откачиваемом до предельного остаточного давления  $10^{-3}$  Па. Электродная система разряда с полым катодом включает в себя цилиндрический железный катод с внутренним диаметром 18 мм и длиной 35 мм; расстояние между катодом и подложкой составляло 40 мм; анодом служила стенка вакуумной камеры. Синтез DLC проводился при напряжении разряда 500 В и токе – 200 мА; давление рабочей смеси газов (пропана и аргона) составляло 65 Па. Концентрация примеси железа в DLC (от 40 до 1 ат. %) задавалась парциальным давлением пропана, варьируемым в пределах от 0,03 до 0,1 Па. В качестве подложек использованы пластины окисленного Si(100) с напыленным слоем вольфрама толщиной 500 нм (нижний электрод измерительной схемы).

Для измерений зависимости силы поперечного тока  $I$  от времени и приложенного напряжения  $U$  на поверхность DLC были напылены вольфрамовые площадки диаметром 3 мм и толщиной 200 нм. Поперечное напряжение  $U$  задавалось генератором пилообразного напряжения Tektronix AFG3252, которое измеряли 16 битным АЦП в составе модуля ввода-вывода ICP DAS ET 7026. Частота развертки составляла 0,01 Гц, а амплитудное значение напряжения – от 1 до 10 В. Силу тока  $I$  регистрировали пикоамперметром Keithley 6485.

Зависимость силы тока  $I$  от времени  $t$  для пленки DLC(Fe) измерялась при циклическом пилообразном изменении поперечного напряжения  $U$  со скоростью 0,4 В/с в диапазоне от -10 до +10 В. Зависимость  $I$  от  $t$  обнаруживает резкое возрастание тока в полях  $\geq 2 \cdot 10^5$  В/см с последующим насыщением при  $t \geq 20$  с (см. рисунок 1).

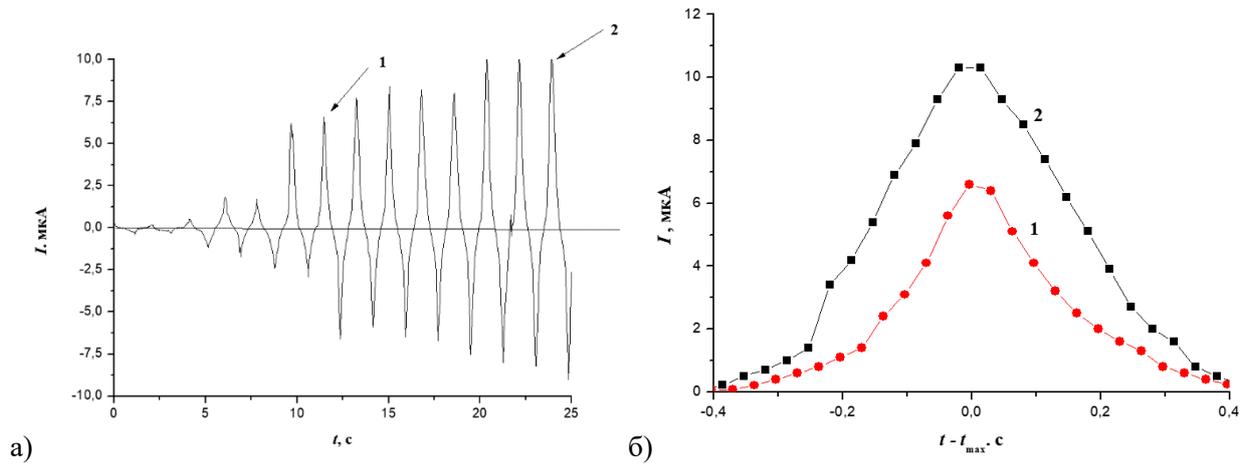


Рис. 1. Зависимость силы поперечного тока от времени для DLC(Fe) толщиной 100 нм с концентрацией Fe 20 ат.% при пилообразной развертке напряжения со скоростью 0,4 В/с (а) и (б) в области максимумов (а).

Нелинейность электронных свойств DLC связывают с изменением типа гибридизации в его локальных областях, с переходами  $sp^3 \rightarrow sp^2$  под действием электрического поля  $\geq 10^5$  В/см [2]. Считается, что DLC представляет собой ансамбль низкоомных  $sp^2$  включений (нанокластеров) в изолирующей  $sp^3$  матрице. Эти включения, разделенные изолирующими  $sp^3$  промежутками, формируют цепочки, по которым осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Нелинейное поведение вольтамперных характеристик (ВАХ), связанное с изменением типа гибридизации, наблюдалось ранее в слоях нелегированного DLC, но в более сильных полях,  $\sim 10^6$  В/см [4].

Нелинейность ВАХ в условиях прыжкового транспорта может иметь иную природу. Поперечная прыжковая проводимость тонких пленок значительно определяется мезоскопическими эффектами – формированием перколяционных цепочек из центров с наиболее узкими межцентровыми (в нашем случае межкластерными) потенциальными барьерами [5], в которых достигается максимальная величина электрического поля. Электронный перенос в неомическом режиме в условиях перколяционной проводимости рассмотрен в [5], где, в частности, показано, что в относительно сильных полях  $eFa > k_B T (k_B T / V_0)^{\nu}$  происходит переход к экспоненциальной зависимости  $I(U)$ . При этом ВАХ приобретает вид, подобный закону Френкеля–Пула:  $I \propto \exp(\alpha F^{1/2} / k_B T)$ , где  $\alpha = (e a V_0)^{1/2}$ ,  $F$  – напряженность электрического поля,  $\nu \approx 1$  – критический индекс теории протекания,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $V_0$  и  $a$  – амплитуда и характерный пространственный масштаб флуктуаций потенциала, соответственно. В нашем случае флуктуационный потенциал естественно связывать с хаотическим распределением заряда, локализованного на электрически активных дефектах в матрице DLC. Экспериментальная зависимость  $\log(I)$  от  $V^{1/2}$  (см. рисунок 2) демонстрируют линейные участки, по наклону которых,  $\partial \ln(I) / \partial (V^{1/2})$ , полагая  $\partial F / \partial V \sim 1/d$ , где  $d$  – толщина DLC, нетрудно оценить соотношение между  $d$  и радиусом корреляции перколяционного кластера  $L_0 \approx a(eV_0/k_B T)^{\nu} \approx a(eV_0/k_B T)$ :  $L_0/d \approx [\partial \ln(I) / \partial (V^{1/2})]^2 (k_B T) / C e \sim 1$ , где  $C$  – численный коэффициент ( $C \approx 0,3$ ).

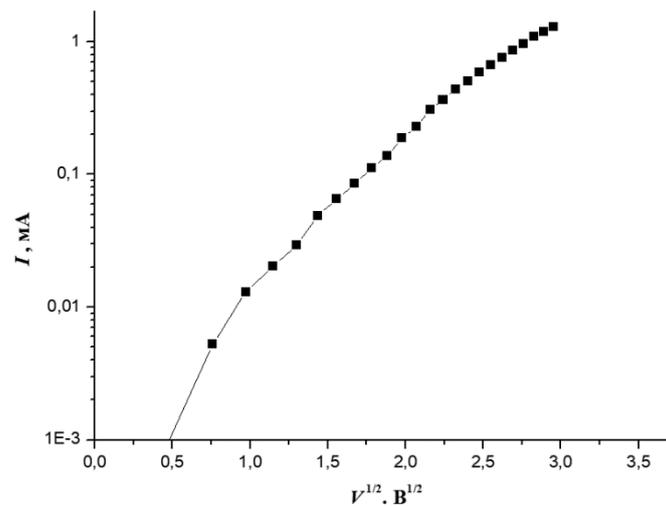


Рис. 2 Зависимость силы тока  $I$  от  $V^{1/2}$  при толщине DLC(Fe) 50 нм и концентрации Fe 20 ат.%.

Поэтому изучаемые системы следует рассматривать как мезоскопические, в которых прыжковый перенос преимущественно осуществляется по одиночным цепочкам из  $sp^2$  нанокластеров, где достигается резкое усиление, как электрического поля, так и локальной плотности тока. Таким образом, обнаруженная в полях  $\geq 10^5$  В/см нелинейность электронных свойств изучаемых пленок DLC(Fe) может быть связана как с изменением под действием электрического поля типа гибридизации в высокоомных  $sp^3$  промежутках, разделяющих низкоомные  $sp^2$  области, между которыми осуществляется прыжковый перенос носителей заряда, так и с полевыми эффектами в условиях прыжковой проводимости мезоскопических разупорядоченных электронных систем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 23-29-00276).

#### Список использованной литературы:

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments // Springer-Verlag – Berlin. – 1988.
2. X. Liao, X. Zhang, K. Takai, and T. Enoki// J. Appl. Phys. – 2010 – 107 – 013709.
3. I.A. Sorokin, D.V. Kolodko// Vacuum – 2023 – 207 – 111570.
4. А.С. Веденеев, В.А. Лузанов, В.В. Рыльков// Письма в ЖЭТФ – 2019 – 109 (3) – 170.
5. Б. И. Шкловский// ФТП – 1979 – 13(1) – 93.

УДК 537.632

**Роль марганца в стабилизации магнитокалорических свойств сплавов  
 $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  в циклических магнитных полях**

**Абдулкадилова Н.З.**

младший научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН

**Гамзатов А.Г.**

к.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова  
ДФИЦ РАН

**Камилов К.И.**

к.ф.-м. н., научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН  
доцент каф. общей физики и физики конденсированного состояния  
МГУ им. М.В. Ломоносова

**Алиев А.М.**

к.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова  
ДФИЦ РАН

***Аннотация.** Приведены результаты исследования магнитолевой и температурной зависимости намагниченности, магнитострикции и магнитокалорического эффекта в замещенных образцах сплава  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) в импульсных до (180 кЭ) и в переменных магнитных полях (18 и 12 кЭ). Замещение атомов Fe атомами Mn сдвигает  $T_C$  в сторону низких температур без заметного ухудшения магнитокалорических характеристик. Обнаружена корреляция между структурной составляющей МКЭ и частотной стабильностью  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклических магнитных полях – увеличение концентрации марганца приводит к меньшей зависимости  $\Delta T_{\text{ад}}$  от частоты магнитного поля. Долговременное воздействие циклического магнитного поля 12 кЭ показывает стабильность  $\Delta T_{\text{ад}}$  (без признаков деградации) вплоть до 60000 циклов вкл/выкл магнитного поля.*

***Ключевые слова:** намагниченность, магнитострикция, магнитокалорический эффект, циклическое магнитное поле, деградация, частотная зависимость*

**The role of Mn in the stabilization of magnetocaloric properties of  
 $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  alloys in cyclic magnetic fields**

**Abdulkadirova N.Z.**

Junior Researcher at the Amirkhanov Institute of Physics, DFRC, Makhachkala

**Gamzatov A.G.**

Leading Researcher Amirkhanov Institute of Physics, DFRC, Makhachkala

**Kamilov K.I.**

Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, DFRC; Ph.D., Associate Professor, Dep. of  
General Physics and Condensed Matter Physics, Lomonosov Moscow State University

**Aliiev A.M.**

Leading Researcher Amirkhanov Institute of Physics, DFRC, Makhachkala, Russian Federation

**Annotation.** *The results of a study of the magnetic field and temperature dependence of magnetization, magnetostriction and the magnetocaloric effect in substituted samples of the  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) in pulsed up to (180 kOe) and in alternating magnetic fields (18 and 12 kOe) are presented. The substitution of Fe atoms with Mn atoms shifts  $T_C$  towards low temperatures without a noticeable deterioration in the magnetocaloric characteristics. A correlation was found between the structural component of FEM and frequency stability  $\Delta T_{\text{ад}}$  in cyclic magnetic fields – an increase in the concentration of manganese leads to a lower dependence of  $T_{\text{ад}}$  on the frequency of the magnetic field. Long-term exposure to a cyclic magnetic field of 12 kOe shows stability of  $\Delta T_{\text{ад}}$  (without signs of degradation) up to 60,000 cycles of on/off magnetic field.*

**Keywords:** *magnetocaloric effect, cyclic magnetic fields, degradation, frequency dependence*

Идея создания твердотельного магнитного холодильника, работающего при комнатных температурах, давно привлекает внимание исследователей во всем мире. И этот интерес в настоящее время только растет, что подтверждается возрастающим количеством научных публикаций, посвященных поиску и исследованию материалов с магнитокалорическим эффектом (МКЭ) в области комнатных температур. Достигнуты значительные успехи в получении материалов, обладающих высокими значениями МКЭ, что позволяет вплотную приступить к конструированию и созданию магнитных холодильников обладающих рядом преимуществ перед обычными холодильниками, среди которых экологическая безопасность, энергоэффективность, технологичность и т.д. В качестве рабочего тела магнитных холодильников предлагается использовать разные классы магнитокалорических материалов. Одними из перспективных материалов являются сплавы La-Fe-Co-Si, в которых наблюдаются гигантские значения МКЭ вблизи комнатных температур. Сплавы La-Fe-Co-Si уже давно привлекают внимание специалистов [1-6]. При этом магнитокалорические свойства таких сплавов в основном исследованы косвенными методами. В случае, когда магнитный переход сопровождается структурными изменениями, косвенные оценки МКЭ могут дать большую погрешность. Но даже прямые измерения при разовых циклах изменения магнитного поля не могут дать полной информации о перспективах тех или иных материалов. В материалах с магнитоструктурными фазовыми переходами магнитокалорические свойства в постоянных и в циклических магнитных полях (а именно последние будут использоваться в холодильных машинах) могут существенно отличаться друг от друга.

В данной работе приводятся результаты исследования замещения Mn в системе  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) на магнитные свойства и на стабильность адиабатического изменения температуры в циклических магнитных полях. В частности, приводятся результаты исследования намагниченности и магнитострикции в импульсных магнитных полях до 180 кОе. Прямые измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклических магнитных полях: влияние частоты циклического магнитного поля на величину  $\Delta T_{\text{ад}}$ , и влияние долговременного воздействия циклического магнитного поля на величину и стабильность  $\Delta T_{\text{ад}}$ .

Слабое замещение атомов Fe атомами Mn в сплавах  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) приводит к уменьшению температуры Кюри  $T_C$  от 247 до 198 К и не вызывает существенных изменений в поведении магнитных и магнитокалорических свойств. Магнитополевая и температурная зависимости намагниченности вблизи  $T_C$  соответствуют фазовому переходу второго рода [8].

Сравнение результатов прямых измерений и косвенных оценок  $\Delta T_{\text{ад}}$  и  $\Delta S_M$  в сплавах  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) полученные из данных по теплоемкости, находятся в хорошем согласии со значениями, полученными прямым методом в переменных магнитных полях малой частоты и из данных по намагниченности в импульсных магнитных полях соответственно. Численные значения изотермического изменения энтропии  $\Delta S_M$  в сплавах  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  в поле 180 кЭ равны 38 Дж/(кг·К), 30 Дж/(кг·К) и 32 Дж/(кг·К) для  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  соответственно. Стабильность величины магнитокалорического эффекта в

долговременно приложенных переменных магнитных полях, в соединениях  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) длительное воздействие циклического магнитного поля частотой до 10 Гц (до 100 тысяч циклов включения и выключения магнитного поля) не приводит к изменению величины  $\Delta T_{\text{ад}}$  [9].

Частотные зависимости магнитокалорического эффекта: в сплавах  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) в поле 6.2 кЭ наблюдается слабая зависимость МКЭ от частоты изменения поля (изменение  $\Delta T_{\text{ад}}$  менее 5% при изменении частоты от 2 до 20 Гц), в то время как в магнитных полях 12 кЭ частотная Исследования частотных зависимостей МКЭ показали, что в сплавах  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  в поле 6.2 кЭ наблюдается слабая зависимость МКЭ от частоты изменения поля (изменение  $\Delta T_{\text{ад}}$  менее 5% при изменении частоты от 2 до 20 Гц), в то время как в магнитных полях 12 кЭ частотная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  существенно сильнее (до 17 %) [10]. Оценки частотных зависимостей относительной охлаждающей мощности и хладоемкости показывают, что верхний предел рабочих частот магнитных холодильников может достигать нескольких десятков герц. Стабильность величины МКЭ в долговременно приложенных переменных магнитных полях: в соединениях  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  длительное воздействие циклического магнитного поля частотой до 10 Гц (до 100 тыс. циклов вкл/выкл. поля) не приводит к изменению величины  $\Delta T_{\text{ад}}$ .

### Список использованной литературы:

1. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where we are today and future prospects // *Int. J. Refriger.* – 2008– V.31. – P.945.
2. Guillou F., Pathak A.K., Paudyal, D. Mudryk, Y. Wilhelm, F. Rogalev, A. Pecharsky, V.K. Non-hysteretic first-order phase transition with large latent heat and giant low-field magnetocaloric effect // *Nat. Commun.* – 2018. – V.9. – P. 2925.
3. Hu F., Shen B., Sun J., Cheng Z. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.78. – P. 3675.
4. Gebara P., Pawlik P. Broadening of temperature working range in magnetocaloric  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ -based multicomposite // *J. Magn. Magn. Mater.* -2017.-V. 442.-P. 145.
5. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 1276.
6. Gebara, P., Cesnek, M., Bednarcik, J. Anomalous behavior of thermal expansion of  $\alpha$ -Fe impurities in the  $\text{La}(\text{Fe},\text{Co},\text{Si})_{13}$ -based alloys modified by Mn or selected lanthanides (Ce, Pr, Ho) // *Curr. Appl. Phys.* – 2019. – V. 19. – P. 188.
7. Liu X.B., Ryan D.H., Altounian Z. The order of magnetic phase transition in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$  compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.270. – P. 305.
8. Н. З. Абдулкадирова, А. Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов и др. Намагниченность и магнитоотрицательная сплавов  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) в импульсных магнитных полях // *Физика металлов металловедение.* – 2023. – Т. 124 – С. 1051–1057.
9. N.Z. Abdulkadirova, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov [et al.] Magnetostriction and magnetocaloric properties of  $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  alloy: direct and indirect measurements // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2022. – V. 929. – P. 167348.
10. Н. З. Абдулкадирова, А. М. Алиев, А.Г. Гамзатов, Р. Gebara. Теплоемкость и магнитокалорический эффект соединений  $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) // *Физика твердого тела.* – 2020. – Т. 62. – С.752–755.

УДК 537.622

## **Неустойчивость структурного и магнитного состояния нестехиометрического теллурида кобальта**

**Акромов Д.Ф.**

Инженер, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Селезнева Н.В.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Волегов А.С.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Шишкин Д.А.**

к.ф.-м.н., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Оглобличев В.В.**

к.ф.-м.н., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Баранов Н.В.**

д.ф.м.н., г.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

***Аннотация.** Работа посвящена исследованию влияния концентрации кобальта на кристаллическую структуру, фазовую стабильность и магнитные свойства  $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$  с помощью рентгеновской дифракции, магнитных измерений и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{59}\text{Co}$ . Выявлена существенная локальная зарядовая и спиновая неоднородность соединений. Установлено наличие магнитной второй фазы в составах  $\delta = 0, 0.32$ . Основная фаза  $\text{Co}_7\text{Te}_8$  остается парамагнетиком Паули вплоть до самых низких температур. Данные магнитных измерений для состава  $\delta = 0.5$  свидетельствуют о возможном существовании антиферромагнитного состояния.*

***Ключевые слова:** Кобальт, теллур, нестехиометрия, кристаллическая структура, магнитные свойства, фазовая стабильность, ЯМР.*

## **Instability of the structural and magnetic state of non-stoichiometric cobalt telluride**

**Akramov D.F.**

Engineer, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Selezneva N.V.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Volegov A.S.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Shishkin D.A.**

PhD., N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Ogloblichev V.V.**

PhD., N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Baranov N.V.**

Dr. Sci., Chief Researcher, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Annotation.** *The work aims to study the influence of cobalt concentration on the crystal structure, phase stability and magnetic properties of  $Co_{7-\delta}Te_8$  using X-ray diffraction, magnetic measurements and NMR spectroscopy. Significant local charge and spin inhomogeneity of the compounds was revealed. The presence of a magnetic second phase in compositions  $\delta = 0, 0.32$  has been established. The main phase of the  $Co_7Te_8$  compound remains a Pauli paramagnet down to the lowest temperatures. Magnetic measurement data for the composition  $\delta = 0.5$  indicate the possible existence of an antiferromagnetic state.*

**Keywords:** *Cobalt, tellurium, nonstoichiometry, crystal structure, magnetic properties, phase stability, NMR.*

Халькогениды переходных металлов (ХПМ) обладают широким спектром различных свойств, что привлекает значительный исследовательский интерес. В соединениях ХПМ как сорт атома катиона или аниона, так и существование вакансий и их распределение в кристаллической решетке играют важную роль в формировании свойств. Как следствие, внимание в большей степени обращены на замещенные катион-дефицитные соединения типа  $(M,M')_{1-\delta}(Ch,Ch')$  ( $M, M'$  – переходный металл,  $Ch, Ch'$  – халькоген). В работе [1] показано, что замещение в ферромагнитном соединении  $Fe_7Ch_8$  железа кобальтом или титаном приводит к уменьшению температуры магнитного упорядочения и в случае с кобальтом к исчезновению дальнего магнитного упорядочения и переходу к парамагнитному паулевскому состоянию. В предыдущем исследовании [2] было показано, что в системе  $Co_7(S_{1-y}Se_y)_8$  при замещении серы селеном происходит анизотропное увеличение параметров элементарной ячейки без изменения магнитного состояния. Согласно нашим исследованиям, замещение селена теллуrom в  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  также приводит к анизотропному увеличению параметров, к возникновению фазовой нестабильности и не оказывает влияния на магнитные свойства. Интересным является наблюдаемый парамагнетизм Паули в соединениях системы  $Co_7Ch_8$ .

Вероятно, уменьшением концентрации кобальта можно будет достичь значительного изменения в магнитных свойствах, например, как в ферромагнитном  $\text{CoS}_2$  [3]. В связи с чем, представляет интерес выяснить влияние концентрации вакансий на магнитные свойства  $\text{Co}_7\text{Te}_8$ .

Целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры, фазовой стабильности и магнитных свойств  $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$ . Поликристаллические образцы были получены методом твердофазного ампульного синтеза с закалкой от  $T = 1000$  °С. Рентгенографическую аттестацию проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в диапазоне температур 298 К–750 К. Измерения намагниченности проводили на PPMS DynaCool T9 в диапазоне температур 4 К–300 К в магнитных полях до 90 кЭ и вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в интервале 300 К–1273 К и магнитных полей до 17 кЭ. Измерения ЯМР на ядрах  $^{59}\text{Co}$  выполняли на спектрометре Bruker Avance 500.

Рентгеновская аттестация показала, что соединения нестехиометрической системы  $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$  ( $\delta = 0, 0.32, 0.5$ ) однофазны и кристаллизуются в гексагональной сингонии со структурой типа  $\text{NiAs}$ . Однако на магнитных измерениях для  $\text{Co}_7\text{Te}_8$  обнаружено наличие магнитной примеси, содержание которой зависит от температуры отжига и варьируется от  $\sim 2$  % до 4 %. С помощью ЯМР спектроскопии было установлено, что второй фазой является металлический кобальт, а кобальт в основной фазе  $\text{Co}_7\text{Te}_8$  находится в парамагнитно паулевском состоянии. В случае состава  $\text{Co}_{6.68}\text{Te}_8$  анализ магнитных кривых так же выявил наличие магнитной фазы, которая, по-видимому, представляет собой металлический кобальт. Содержание второй фазы в  $\text{Co}_{6.68}\text{Te}_8$  порядка 1 % и так же зависит от температуры отжига. В составе  $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$  следов металлического кобальта не обнаруживается. Однако полученные данные магнитных измерений указывают на возможное антиферромагнитное упорядочение в данном соединении. В интервале температур от 600 К до 750 К в образцах происходит аномальный скачок намагниченности, что носит обратимый характер. Из данных высокотемпературной терморентгенографии установлено, что в данном температурном интервале происходит фазовое расслоение с выделением второй фазы на основе  $\text{CoTe}_2$ .

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

#### Список использованных источников

- [1]. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type  $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$  chalcogenides ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ;  $M = \text{Ti}, \text{Co}$ ) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 27. – P. 286003.
- [2]. Miller V.L., Lee W., Lawes G., Ong N.-P., Cava R. J. Synthesis and properties of the  $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  and  $\text{Ni}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$  solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – Vol. 178. – P. 1508–1512.
- [3]. Teruya A., Suzuki F., Aoki D., Honda F., Nakamura A., Nakashima M., Amako Y., Harima H., Uchima K., Hedo M., Nakama T., Onuki Y. Fermi Surface and Magnetic Properties in Ferromagnet  $\text{CoS}_2$  and Paramagnet  $\text{CoSe}_2$  with the Pyrite-type Cubic Structure // *Journal of physics: Conference series*. – 2017. – Vol. 807. – P. 012001.

УДК 538.911

**Индукцированные лазерным нагревом термические превращения ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  при давлении 10 ГПа в камере с алмазными наковальнями**

**Заяханов В.А.**

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

**Старчиков С.С.**

к.ф.-м.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

**Троян И.А.**

к.ф.-м.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

**Быков А.А.**

к.ф.-м.н., Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН

**Булатов К.М.**

к.ф.-м.н., Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН

**Васильев А.Л.**

к.ф.-м.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

**Снегирев Н.И.**

к.ф.-м.н., Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

**Давыдов В.А.**

д.х.н., профессор, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

**Любутин И.С.**

д.ф.-м.н., профессор, Россия, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт»

***Аннотация.** Выполнена серия исследований продуктов разложения ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  под воздействием высокого давления до 10 ГПа, создаваемого в камерах с алмазными наковальнями, в условиях лазерного нагрева до температуры 2200 К. Получены карты распределения температуры на образце в процессе нагрева. Структура и свойства полученных материалов изучены методами рентгеновского фазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии. Установлено, что продуктами разложения ферроцена являются наночастицы кристаллических фаз карбида железа  $Fe_7C_3$  и металлического железа  $\alpha$ -Fe, диспергированные в углеродной матрице. Отметим, что ранее не наблюдалось присутствие  $\alpha$ -Fe в продуктах термических превращений ферроцена при высоких давлениях. Возможные механизмы одновременного образования этих наночастиц в процессах превращения ферроцена обсуждаются в работе.*

**Ключевые слова:** ферроцен, камера с алмазными наковальнями, нанокomпозиты, наночастицы ядро@оболочка, мёссбауэровская спектроскопия, карбиды железа,  $Fe_7C_3$ .

**Thermal transformations of ferrocene  $Fe(C_5H_5)_2$  induced by laser heating at a pressure of 10 GPa in diamond anvil cell**

**Zayakhanov V.A.,**

A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Starchikov S.S.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Troyan I.A.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Bykov A.A.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific and Technological Center for Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences

**Bulatov K.M.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific and Technological Center for Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences

**Vasiliev A.L.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Snegirev N.I.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Davydov V.A.,**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, L.F. Vereshagin Institute for High Pressure Physics of the Russian Academy of Sciences

**Lyubutin I.S.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, A.V. Shubnikov Institute of crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and photonics, NRC “Kurchatov Institute”

**Annotation.** A series of studies of the decomposition products of ferrocene  $Fe(C_5H_5)_2$  under the influence of high pressure up to 10 GPa created in diamond anvil cells under laser heating conditions to a temperature of 2200 K was carried out. Maps of the temperature distribution on the sample during the heating process were obtained. The structure and properties of the resulting materials were studied using X-ray phase analysis, transmission electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. It has been established that the products of ferrocene decomposition are nanoparticles of crystalline phases of iron carbide  $Fe_7C_3$  and metallic iron  $\alpha$ -Fe, dispersed in a carbon matrix. The presence of  $\alpha$ -Fe in the products of thermal transformations of ferrocene at high pressures has not been observed before. Possible mechanisms of simultaneous formation of these nanoparticles in

*ferrocene transformation processes are discussed*

**Keywords:** ferrocene, diamond anvil cell, nanocomposites, nanoparticles core@shell, Mössbauer spectroscopy, iron carbides,  $Fe_7C_3$ .

Железосодержащие наночастицы нашли широкое применение в различных областях, таких как катализ, синтез Фишера-Тропша, хранение данных, экологические применения, защита от коррозии, биомедицина. Наночастицы карбида железа в углеродных оболочках обладают высокой биосовместимостью и намагниченностью насыщения, что важно для биомедицинских применений, например, при лечении раковых опухолей с помощью гипертермии и в качестве гибридных наноносителей лекарственных средств [1].

Исследования поведения ферроцена при высоком давлении и высокой температуре (ВДВТ) показали, что до 8 ГПа и температурах до 1600 °С продуктами превращений могут быть как аморфные наночастицы карбидов железа переменного состава  $Fe_xC_y$ , так и суперпарамагнитные и ферромагнитные наночастицы кристаллических фаз карбидов  $Fe_7C_3$  и  $Fe_3C$ , не инкапсулированные и инкапсулированные в углеродные или более сложные по своему составу многослойные оболочки [2]. Магнитоуправляемые наночастицы карбидов железа, инкапсулированные в углеродные оболочки и обладающие высокой биосовместимостью, представляют, в частности, новый тип базовых платформ для биомедицинских комплексов [3].

Согласно фазовой диаграмме двухкомпонентной системы Fe-C при 10 ГПа [4], область составов с содержанием углерода выше 8.4 масс.% при температурах до 2000 °С отвечает области существования бинарной смеси карбида железа  $Fe_7C_3$  и алмаза. В трехкомпонентной Fe-C-H системе, к которой можно отнести ферроцен, указанная P, T область еще не исследовалась. Эта область представляет фундаментальный и прикладной интерес. Появление наноразмерных алмазов в составе продуктов ВДВТ превращения ферроцена может привести к ярко выраженным оптическим (люминесцентным) свойствам, которые можно использовать для биомедицинских применений.

Целью данной работы было изучение превращения ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  при 10 ГПа и высоких температурах до 2200 К достигаемых с помощью лазерного нагрева в камерах высокого давления с алмазными наковальнями (КВД). Структура и свойства полученных материалов изучены методами рентгеновского фазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии. На рисунке 1 показаны фотографии ферроцена до и после лазерного нагрева, а также ПЭМ изображение полученных магнитных наночастиц.

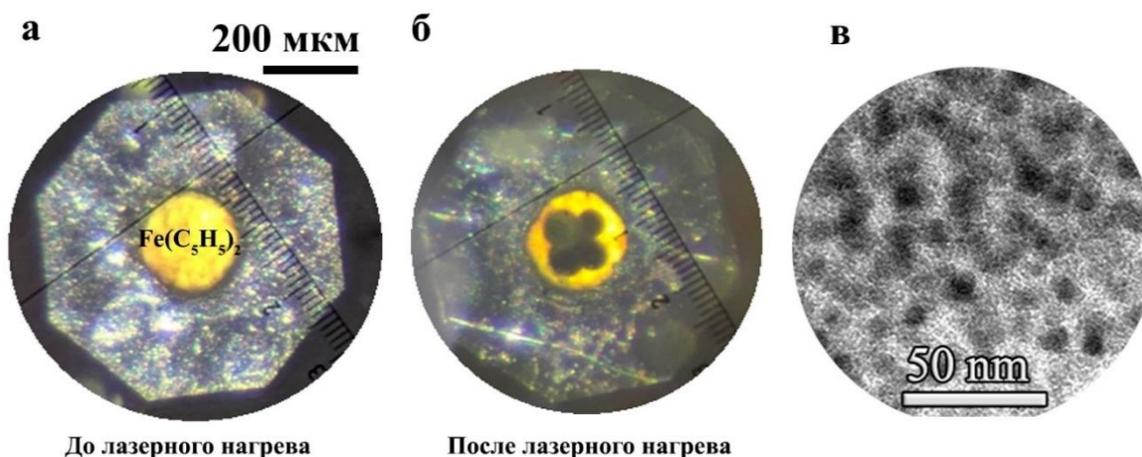


Рис. 1. Оптические фотографии калетты алмазной наковальни и ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  до (а) и после (б) лазерного нагрева. (в) ПЭМ изображение наночастиц, полученных в процессе превращений ферроцена при ВДВТ.

Установлено, что продуктами разложения ферроцена являются наночастицы кристаллических фаз карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и железа  $\alpha\text{-Fe}$ , диспергированные в углеродной матрице, состоящей из аморфного и графитоподобного углерода. Наночастицы инкапсулированы в оболочки из аморфного углерода и графеновых слоев. Одновременное образование наночастиц карбида железа и железа ранее не наблюдалось при ВДВТ обработке ферроцена. Возможные механизмы одновременного образования этих наночастиц в процессах превращения ферроцена обсуждаются в работе.

Авторы выражают благодарность в работе д.х.н. Перекалину Д.С. и к.х.н. Е.С. Куликовой за помощь на разных этапах работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (Проект №22-72-00060) в части подготовки камеры высокого давления, аттестации ферроцена, проведения мёсбауэровских и рамановских экспериментов, обработке и анализу результатов. Лазерный нагрев и измерение температуры проводились на Уникальной научной установке «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» на базе НТИЦ УП РАН [507563, <https://unu.ntcup.ru/>].

#### **Список использованных источников:**

1. Yu J. et al. Magnetic Reactive Oxygen Species Nanoreactor for Switchable Magnetic Resonance Imaging Guided Cancer Therapy Based on pH-Sensitive  $\text{Fe}_5\text{C}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13, – № 9. – P. 10002–10014.
2. Starchikov S.S. et al. Evolution of the phase composition, crystal structure and magnetic properties of core@shell nanoparticles obtained during conversion of ferrocene at high pressure and high temperature // Appl. Surf. Sci. – 2023. – Vol. 615. – P. 156269.
3. Davydov V. et al. Solid state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and their interaction with living cells // J. Mater. Chem. B. – 2014. – Vol. 2, – № 27. – P. 4250–4261.
4. Lord O.T. et al. Melting in the Fe–C system to 70 GPa // Earth Planet. Sci. Lett. – 2009. – Vol. 284, – № 1–2. – P. 157–167.

УДК 537.9

## Спонтанные и индуцируемые полем магнитные фазовые переходы в монокристалле ферримагнетика $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$

**Мозговых С.Н.**

Аспирант 1 г/о, м.н.с., Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Шерокалова Е.М.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Казанцев В.А.**

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

**Незнахин Д.С.**

к.ф.м.н., н.с., Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Селезнева Н.В.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Баранов Н.В.**

д.ф.м.н., г.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** В работе изучено тепловое расширение и магнитные свойства монокристалла слоистого соединения  $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$ , в котором атомы железа частично замещены хромом. Установлено, что частичное замещение привело к изменению температуры ферримагнитного упорядочения ( $T_C = 440$  К) и температуры спиновой переориентации ( $T_{sr} \sim 150$  К) по сравнению с исходным соединением  $Fe_7Se_8$ , для которого  $T_C = 450$  К и  $T_{sr} \sim 120$  К. Показано, что установление дальнего ферримагнитного порядка в  $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$  сопровождается спонтанной объемной магнитострикцией  $\omega_s \sim -2.35 \cdot 10^{-3}$ . Ниже  $T_{sr}$  при приложении поля перпендикулярно плоскости слоев обнаружены необычные метамагнитного вида полевые зависимости намагниченности.

**Ключевые слова:** халькогениды переходных металлов, слоистая структура, ферримагнетизм, спиновая переориентация, спонтанная объемная магнитострикция.

## Spontaneous and field-induced magnetic phase transitions in a single crystal of the $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$ ferrimagnet

**Mozgovykh S.N.**

PhD student, junior researcher, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Sherokalova E.M.**

PhD., associate professor, professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Kazantsev V.A.**

PhD, senior researcher, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Neznakhin D.S.**

PhD, researcher, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Selezneva N.V.**

PhD., associate professor, professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Baranov N.V.**

Dr. Sci., professor, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Annotation.** *In the present work the thermal expansion and magnetic properties of a single crystal of the layered compound  $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$ , in which iron atoms are partially replaced by chromium, were studied. It was established that partial substitution led to a change in the temperature of ferrimagnetic ordering ( $T_C = 440$  K) and the temperature of spin reorientation ( $T_{sr} \sim 150$  K) compared to the initial compound  $Fe_7Se_8$ , for which  $T_C = 450$  K and  $T_{sr} \sim 120$  K. It was shown that the appearance of long-range ferrimagnetic order in  $Fe_{6.5}Cr_{0.5}Se_8$  is accompanied by spontaneous volume magnetostriction  $\omega_s \sim -2.35 \times 10^{-3}$ . Below  $T_{sr}$ , when the field is applied perpendicular to the plane of the layers, unusual field dependences of the magnetization of a metamagnetic type are revealed.*

**Keywords:** *chalcogenides transition metals, layered structure, ferrimagnetism, spin reorientation, metamagnetism, spontaneous volume magnetostriction.*

В слоистом гексагональном соединении  $Fe_7Se_8$  происходит чередование слоев железа и селена. За счет специфического магнитного взаимодействия атомов железа реализуется сложная ферримагнитная структура, в которой магнитные моменты атомов железа в слое упорядочены ферромагнитно, а между соседними слоями реализуется антиферромагнитное упорядочение. За счет присутствия вакансий и соответственно различного количества магнитных атомов в слоях в соединении отсутствует компенсация магнитных моментов соседних слоев железа, в результате соединение обладает ферримагнитным порядком. Температура Кюри  $Fe_7Se_8$  сравнительно высока и составляет величину  $T_C \sim 450$  К. Дополнительно к основному фазовому переходу, связанному с образованием магнитного порядка, существует магнитный фазовый переход, связанный с изменением типа магнитной анизотропии. Как установлено, при температурах выше  $T_{sr} \sim 120$  К наблюдается анизотропия типа «плоскость осей легкого намагничивания» и магнитные моменты расположены параллельно плоскости слоев, а при понижении температуры ниже  $T_{sr}$  происходит спиновая переориентация в направлении перпендикулярном плоскости слоев путем фазового перехода 1-го рода. Ниже  $T_{sr}$  магнитные моменты Fe образуют конус осей легкого намагничивания и располагаются под углом около

20° по отношению к оси  $c$ . При этом переходе не происходит смены типа магнитного упорядочения и соединение остается ферримагнетиком. В литературе [1,2,3] исследовалось влияние замещения части атомов железа на атомы других 3d металлов. Оказалось, что даже при относительно концентрациях замещение может оказывать сильное влияние на спин-переориентационный переход.

В настоящей работе было выполнено комплексное изучение различных свойств соединения  $\text{Fe}_{6.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}_8$ . Модифицированным методом Бриджмена были получены монокристаллы  $\text{Fe}_{6.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}_8$ , ориентация которых определялась с помощью метода Лауэ на отражение. Магнитные измерения проводились на вибромагнетометре 7407 VSM (Lake Shore, USA) в температурном интервале 300 – 550 К в полях до 17 кЭ, и на установке PPMS DynaCool в температурном интервале 4 – 300 К в полях до 90 кЭ. Кроме того, были проведены измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 270 кЭ. На монокристалле  $\text{Fe}_{6.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}_8$  были получены температурные зависимости электросопротивления в диапазоне температур 4 – 300 К, а также измерена полевая зависимость электросопротивления при  $T = 5$  К в полях до 90 кЭ. На dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в интервале температур от 80 К до 700 К были проведены измерения теплового расширения.

Оказалось, что температура Кюри слабо изменилась при замещении атомов железа на хром и понизилась до  $T_C \sim 440$  К. Процесс спиновой переориентации в замещенном соединении наоборот происходит при более высокой температуре  $T_{sr} \sim 150$  К. Оба магнитных фазовых перехода сопровождаются анизотропными деформациями решетки. При температуре Кюри наблюдается значительное отклонение от закона Дебая-Грюнайзена в магнитоупорядоченной области, обусловленное наличием объемной спонтанной магнитострикцией величина которой достигает  $\omega_s \sim -2.35 \times 10^{-3}$ . В магнитоупорядоченной области в плоскости  $ab$  наблюдается дополнительное сжатие, относительно чисто фононного вклада. Вдоль оси  $c$  наблюдается инвариный эффект, при котором при понижении температуры происходит увеличение длины образца.

При температурах ниже  $T_{sr}$  вдоль оси  $c$  наблюдается метамагнитный вид полевых зависимостей при приложении поля выше критического значения  $H_{cr} \sim 10$  кЭ полем, что связано с процессами намагничивания в доменах, имеющих проекции намагниченности разного знака в направлении параллельно оси  $c$ . Наличие метамагнитного вида петель подтверждается при измерениях в импульсных полях. Установлено, что процесс намагничивания вдоль оси  $c$  сопровождается аномалиями на полевых зависимостях магнитосопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No 22-13-00158).

#### Список использованных источников:

1. P. Terzieff. The paramagnetism of transition metal substituted  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . // J. Phys. Chem. Solids. – 1982. – № 3. – С. 305-309.
2. P. Terzieff. The effect of 3d-transition metal solutes on the ferrimagnetism of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . // J. Phys. Chem. Solids. – 1983. – № 2. – С. 125-128
3. Y. Konopelnyk. Combined pressure and magnetic field induced caloric effect in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  single crystals doped with Ni and Co ions. // Journal of Applied Physics. –2022. – № 132. –С. 172904.

УДК 537.622.6, 537.622.4

**Получение магнитотвёрдых порошков Nd-Fe-B методом HDDR****Иванов И.А.**

лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Протасов А.В.**к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории перспективных магнитных материалов  
ИФМ УрО РАН**Голубятникова А.А.**

лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Шалагинов А.Н.**

лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Андреев С.В.**

старший научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Волегов А.С.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

***Аннотация.** Технология HDDR является перспективной с точки зрения переработки постоянных магнитов, получения обменно-связанных магнитных материалов, а также изготовления магнитных порошков пригодных для аддитивного производства. В данной работе проведено исследование зависимости магнитных свойств HDDR-порошков полученных двумя различными вариантами процедуры; показана зависимость магнитных свойств от содержания неодима в сплаве; исследована зависимость коэрцитивной силы от времени размола частиц в различных средах; получены угловые зависимости коэрцитивной силы и релаксационной коэрцитивной силы.*

**Ключевые слова:** HDDR-процесс,  $Nd_2Fe_{14}B$ , коэрцитивная сила, магнитотвердые материалы

**Production hard magnetic powder of Nd-Fe-B by HDDR method****Ivanov I.A.**Research assistant of the Solid State Magnetism Department of the Research Institute of  
Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University**Protasov A.V.**Candidate of Physical and Mathematical Sciences Senior researcher of the Laboratory of  
Advanced Magnetic Materials of Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of  
Science**Golubiatnikova A. A.**

Research assistant of the Solid State Magnetism Department of the Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University

**Shalaginov A.N.**

Research assistant of the Solid-State Magnetism Department of the Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University

**Andreev S. V.**

Senior researcher of the Solid-State Magnetism Department of the Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University

**Volegov A. S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Ural Federal University

**Annotation.** HDDR process is promising from the point of view of recycling permanent magnets, obtaining exchangeable bonded magnetic materials, as well as manufacturing magnetic powders suitable for additive manufacturing. In this paper, the dependence of the magnetic properties of HDDR powders obtained by two different variants of the procedure is studied; the dependence of the magnetic properties on the content of neodymium in the alloy is shown; the dependence of the coercivity on the grinding time of particles in various media is investigated; angular dependences of the relaxation coercive force are obtained.

**Keywords:** HDDR process,  $Nd_2Fe_{14}B$ , coercive, hard magnetic materials

В 1989 г. Т. Такешитой и Н. Накаямой был открыт процесс водородного синтеза высококоэрцитивных магнитотвёрдых порошков на основе интерметаллического соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  [1]. На данный момент технология известна как HDDR-процесс – по первым буквам основных протекающих реакций: Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination (гидрирование, диспропорционирование, десорбция и рекомбинация), которые могут быть описаны обратимой реакцией [2,3]:



где  $x$  – параметр, характеризующий внедрение водорода в междоузлия решётки  $Nd_2Fe_{14}B$  и определяющийся условиями протекания реакции (давление водорода и температура сплава) [2]. Прямое направление реакции называют HD-стадией, в её ходе осуществляется распад гидрида основной фазы, термодинамически нестабильного при температуре, превышающей 650 °С. Эволюция структуры на данном этапе представляет из себя прораствание пластинчатых фаз  $NdH_x$  и  $Fe_2B$  в матрицу  $\alpha-Fe$  перпендикулярно исходной границе. Причём это прораствание локализовано внутри гидрированной подобласти исходного зерна. В конце стадии из пластин образуются энергетически более выгодные (уменьшается площадь поверхности) сферы. В итоге HD-этапа крупные зёрна разбиваются на ряд мелких гидрированных областей. При вакуумировании системы инициализируется процесс образования и роста зародышей фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  (DR-стадия). В конце данного этапа образуется нанокластерная структура, представляющая из себя субмикронные зёрна фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  (~300 нм), разделённые тонкой (~2 нм) Nd-обогащённой парамагнитной прослойкой.

Технология HDDR, на данный момент, считается перспективной с точки зрения переработки постоянных магнитов [2], однако также представляет интерес синтез магнитных порошков, которые, например, могут быть использованы для аддитивного производства.

В данном исследовании реализованы два усовершенствованных подхода к HDDR-процессу, позволяющие получать анизотропные магнитотвёрдые порошки:

- 1) dynamic (d-HDDR) [2], в ходе которого сплав нагревался до температуры  $T_1$  в водородной среде с абсолютным давлением водорода 20, 30 или 40 кПа, после чего осуществлялась выдержка и нагрев до температуры  $T_2$ , что, в соответствии с работой [2], должно приводить к увеличению коэрцитивной силы. Кроме того, на этапе DR проводится выдержка гидрированного сплава при абсолютном давлении водорода 10 кПа, позволяющая замедлить эндотермическую реакцию рекомбинации;
- 2) solid (s-HDDR), в ходе которого сплав предварительно нагревают до температуры, превышающей 800 °С, после чего в систему за 70 минут вводится водород до абсолютного давления 70, 90, 110 и 130 кПа. На стадии DR откачивание водорода ведется поэтапно, с выдержкой в точках 60 % и 10 % от абсолютного давления водорода на стадии HD.

Температура и времена выдержки в ходе протекания процессов выбраны на основе априорной информации и не изменялись.

Гидрированию подвергаются сплавы с содержанием неодима 27, 33 и 36 % масс., полученные методом индукционного плавления и подвергнутые гомогенизации при температуре 1000 °С в течение 24 часов.

Показано, что вне зависимости от содержания неодима в исходном сплаве порошки, полученные методом d-HDDR, по величине коэрцитивной силы и отношению  $\sigma_r/\sigma_s$  уступают порошкам, полученным методом s-HDDR, что может объясняться сильной чувствительностью первого типа процесса к давлению водорода и временам выдержки на каждом из этапов. С этой точки зрения интерес, также, представляет изучение кривых диспропорционирования процесса d-HDDR.

В работе показано, что увеличение температуры на HD-стадии приводит к преждевременной десорбции водорода из сплава, вне зависимости от выбранного давления, но при давлении, близком к оптимальному для данного сплава, скорость десорбции уменьшается и реакция носит колебательный характер, что ранее нигде не отмечалось.

С помощью магнитных измерений показано, что содержание неодима играет ключевую роль в получении высококоэрцитивного состояния HDDR-порошков, что объясняется увеличением толщины парамагнитной прослойки, служащей местом пиннингования доменной стенки. Измерения осуществлялись с помощью вибрамагнетометра КВАНС-1 в магнитном поле до 26 кЭ; а также с помощью измерительной установки PPMS DynaCool, оборудованной модулем VSM, в магнитном поле до 90 кЭ. Размол гидрированных сплавов осуществлялся в планетарной шаровой мельнице при соотношении массы сплава и шаров 1:16.

Показано, что коэрцитивная сила HDDR-порошков значительно уменьшается с увеличением времени размола, что, например, не характерно для быстрозакалённых сплавов и может объясняться увеличением числа поверхностных дефектов и более сложным механизмом перемагничивания, чем задержка смещения доменных стенок на границах элементов нанокластеров. Размол исходного сплава, проводимый предварительно процессу HDDR, также приводит к уменьшению коэрцитивной силы, однако позволяет значительно снизить время размола сплава после гидрирования, в результате чего порошки с размером частиц 30-40 мкм, пригодные для аддитивного производства, имеют коэрцитивную силу сравнимую с коэрцитивной силой исходных частиц HDDR-порошка. Показано, что среда размола (этиловый спирт, толуол, технический ацетон и гексан) не сказывается на магнитных характеристиках, при одинаковых размерах частиц, но оказывает влияние на однородность размола.

Проведено исследование зависимости коэрцитивной силы и релаксационной коэрцитивной силы от угла приложения внешнего магнитного поля относительно оси

текстуры порошка. Характерный вид полученных кривых, соответствующий теории  $1/\cos\theta$  Кондорского: нелинейное увеличение в диапазоне углов от  $0^\circ$  до  $80^\circ$ , что подтверждает основной вклад задержку смещения доменной стенки как основной механизм формирования высококоэрцитивного состояния.

#### Список использованной литературы:

1. T. Takeshita and R. Nakayama, "Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment," Proceedings of the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan, pp. 551, 1989.
2. Poenaru I. et al. HDDR as advanced processing method and recycling technology to address the rare-earth resource criticality in high performance Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets production //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – С. 170777.
3. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Gökелma M. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process //ACS omega. – 2023.

УДК 537.9

## Структурные и магнитные фазовые переходы в соединениях $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$

**Шерокалова Е.М.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Ключарев М.Д.**

аспирант, м.н.с., Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Горбов Л.Е.**

студент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Шишкин Д.А.**

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

**Селезнева Н.В.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Баранов Н.В.**

д.ф.м.н., г.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Синтезирована серия поликристаллических образцов  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$  ( $0.25 \leq \delta \leq 0.125$ ), часть из которых получена впервые. Проведена аттестация полученных соединений с помощью рентгеновской дифракции, а также выполнены измерения намагниченности и электросопротивления. Получены концентрационные зависимости кристаллографических

параметров, температуры магнитного упорядочения, эффективного магнитного момента хрома, из магнитных данных сделана оценка магнитокалорического эффекта (МКЭ). Показана возможность вариации величины МКЭ и рабочего интервала температур путем изменения соотношения Cr:Te и термообработками.

**Ключевые слова:** халькогениды переходных металлов, слоистая кристаллическая структура, ферромагнетизм, магнитокалорический эффект.

## Structural and magnetic phase transitions in $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ compounds

**Sherokalova E.M.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Klyucharev M.D.**

PhD student, researcher, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Gorbov L.E.**

student, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Shishkin D.A.**

PhD., researcher, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Selezneva N.V.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Baranov N.V.**

Dr. Sci., professor, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Annotation.** A series of polycrystalline  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$  samples ( $0.25 \leq \delta \leq 0.125$ ) was synthesized, some of which were obtained for the first time. The samples were examined using X-ray diffraction, and magnetization and electrical resistance were measured. The concentration dependences of crystallographic parameters, magnetic ordering temperature, and effective magnetic moment of chromium were obtained, and the magnetocaloric effect (MCE) was estimated from the magnetic data. The possibility of varying the MCE value and the operating temperature range by changing the Cr:Te ratio and heat treatments has been shown.

**Keywords:** transition metal chalcogenides, layered crystal structure, ferromagnetism, magnetocaloric effect.

Бинарные халькогениды хрома  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$  – это слоистые соединения со структурой типа NiAs, в которых атомы хрома расположены в позициях с октаэдрическим окружением, а в каждом втором металлическом слое имеются вакансии, которые в общем случае располагаются случайно [1]. Теллуриды хрома вблизи эквиатомного состава могут рассматриваться как квазидвумерные магнитные системы с упорядочением магнитных

моментов атомов хрома. Величина магнитного момента хрома, как оказалось, может быть разной в слоях с вакансиями и в полностью заполненных слоях [1]. Варьируя концентрацию хрома в таких соединениях, можно наблюдать ряд структурных и магнитных переходов при разных температурах [1,2]. В интервале  $0 \leq \delta \leq 0.4$  соединения  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$  являются ферромагнетиками с температурой Кюри от (160 – 180) К ( $\delta \sim 0.4$ ) до (325 – 350) К ( $\delta \leq 0.25$ ) [3,4] и имеют металлический тип проводимости [5]. В литературных данных существует большой разброс по свойствам  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ , представленных разными авторами, что по-видимому, обусловлено разным соотношением Cr:Te в образцах с близким номинальным составом, разными методами получения, а также структурной нестабильностью этих соединений. Характерной особенностью нестехиометричных теллуридов хрома является сильное влияние термообработок на упорядочение вакансий внутри слоев [3]. С прикладной точки зрения теллуриды хрома в тонкопленочном состоянии рассматриваются как перспективные материалы для применения в спинтронике, а в массивном состоянии они имеют потенциал для применения в качестве рабочих тел для магнитного охлаждения. Согласно проведенным недавно исследованиям, максимальное значение изменения магнитного вклада в энтропию в стехиометрическом соединении CrTe достигает 40% величины, наблюдаемой в чистом гадолинии при том же значении магнитного поля [4]. Поэтому теллуриды хрома могут оказаться реальными конкурентами магнитокалорическим материалам, содержащим редкие земли.

Целью настоящей работы является синтез образцов теллурида хрома как с недостатком, так и избытком хрома относительно эквиатомного состава CrTe, аттестация образцов с помощью рентгеновской дифракции и исследование их магнитотепловых и электрических свойств. Соединения  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$  ( $0.25 \leq \delta \leq 0.125$  с шагом 0.06), исследованные в настоящей работе, получены методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах из чистых элементов при температуре 1200 К с последующим охлаждением с различной скоростью. Для исследования фазового состава использовался метод порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Качественный фазовый анализ проводили при помощи картотеки рентгенограмм PDF-2. Структуру соединений уточняли методом Ритвельда в программном пакете Fullprof. Измерения намагниченности в зависимости от температуры и величины приложенного магнитного поля осуществлялись на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале (80 - 400) К и в магнитных полях до 15 кЭ. Температурные зависимости электросопротивления измерялись стандартным четырёхзондовым методом на постоянном токе с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree 204 в интервале температур (15 - 300) К. Оценка величины магнитокалорического эффекта (МКЭ) осуществлялась по данным изополевых кривых  $M(T)$  в различных магнитных полях.

В результате комплексного исследования были получены концентрационные зависимости кристаллографических параметров, температуры магнитного упорядочения, эффективного магнитного момента атома хрома, и из данных по намагниченности сделана оценка изменений магнитного вклада в энтропию  $|\Delta S_M|$ . Установлено, что температура Кюри полученных соединений изменяется в интервале от 290 К до 350 К. Обнаружено, что на величину МКЭ существенное влияние оказывают условия термообработки образцов после синтеза. Так, для образцов CrTe,  $\text{Cr}_{1.0625}\text{Te}$ ,  $\text{Cr}_{1.125}\text{Te}$  после дополнительной закалки в смеси воды со льдом получено увеличение  $|\Delta S_M|$  на (10 - 15) % относительно значений, измеренных до закалки. Таким образом, исследование показало возможность модификации магнитотепловых свойств теллурида хрома путем выбора отношения Cr:Te в образцах и условий их термообработки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (грант № 22-13-00158).*

**Список использованных источников:**

1. Andresen A.F. The magnetic structure of  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  and  $\text{Cr}_5\text{Te}_8$  // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – Vol. 24. – P. 3495.
2. Guixin Cao, Qiang Zhang, Matthias Frontzek et al, Structure, chromium vacancies, and magnetism in a  $\text{Cr}_{12-x}\text{Te}_{16}$  compound // Physical Review Materials. – 2019. – Vol. 3, – P. 125001.
3. Hashimoto T., Hoya K., Yarnaguchi M. Magnetic properties of single crystals  $\text{Cr}_{2.8}\text{Te}_3$  // J. Phys. Soc. Japan. – 1971. – V. 31, – P. 679.
4. Hamad M.Kh., Nlebedim I.C., Maswadeh Yazan, Hamad R., Ziq Kh. A. Room temperature magnetocaloric effect in  $\text{CrTe}_{1-x}\text{Se}_x$  alloys // Eur. Phys. J. Plus. – 2022. – Vol. 137. – P. 1259.
5. Dijkstra J., Weitering H.H., van Bruggen C.F., Haas C. and de Groot R.A. Band-structure calculations, and magnetic and transport properties of ferromagnetic chromium tellurides ( $\text{CrTe}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ ) // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1. – P. 9141.

УДК 621.318.132

**Макроскопическое проявление магнитостатического взаимодействия между микрообъемами в процессах перемагничивания в магнитотвердых сплавах на основе РЗМ**

**Лилеев А.С.**

профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Аннотация.** Наиболее ярко магнитостатическое взаимодействие между микрообъемами проявляется в эффекте «термического намагничивания», наблюдаемого в сплавах на основе соединений  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Явление «термического намагничивания» заключается в том, магниты, размагниченные отрицательным полем, необратимо намагничиваются в отсутствие внешнего магнитного поля при их нагреве до температур, не превышающих точку Кюри. Явление обусловлено магнитостатическим взаимодействием и различной температурной зависимостью перемагниченной и неперемагниченной частями материала. Иное проявление магнитостатического взаимодействия наблюдали в магнитах из сплавов типа  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Si}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$ , в которых коэрцитивная сила определяется закреплением доменной границы на второй фаз и в которых соотношение между магнитостатическим взаимодействием и эффективностью закрепления доменной стенки определяет размеры доменов.

**Ключевые слова:** магнитостатическое взаимодействие, моделирование, доменная структура, процессы перемагничивания, термическая обработка, магнитные свойства, коэрцитивная сила.

Магнитостатическое взаимодействие между микрообъемами материала является одним из сложных вопросов, относящихся к исследованию процессов перемагничивания высокоанизотропных материалов.

В связи с этим представляет интерес установить взаимосвязь между конкретными макроскопическими характеристиками материала и полями внутреннего магнитостатического взаимодействия, возникающими между микрообъемами материала, что и является целью настоящей работы.

Одним из макроскопических проявлений, связанным с внутренними полями магнитостатического взаимодействия, следует считать эффект термического намагничивания [1].

Перед рассмотрением этого явления следует остановиться на анализе формирования магнитной структуры после различных способов размагничивания.

Первый способ – нагрев до температур выше температуры Кюри – термическое размагничивание. Второй способ – путем приложения знакопеременного магнитного поля с убывающей амплитудой – циклическое размагничивание. Третий способ – приложение отрицательно магнитного поля после намагничивания до насыщения в положительном поле.

Каждый из этих способов размагничивания создает свою определенную магнитную структуру в материале. При размагничивании первыми двумя способами в текстурованном высокоанизотропном материале создается одинаковое распределение микрообъемов по коэрцитивности микрообъемов с направлением магнитного момента в положительном и отрицательном направлении. При размагничивании отрицательным полем, равным коэрцитивной силе  $J_{Hc}$ , перемагничеными микрообъемами с меньшей коэрцитивной силой, чем микрообъемы, оставшиеся неперемагничеными. Материал оказывается разделенным на две части: одна (перемагниченная) состоит из микрообъемов с малой коэрцитивной силой, другая (неперемагниченная) с большей. Известно, что при нагреве таких материалов, как  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  коэрцитивная сила уменьшается тем быстрее, чем она меньше. Уменьшение коэрцитивности в перемагниченной части позволяет полю магнитостатического взаимодействия примагнитить эти микрообъемы в обратном направлении, что приведет к возникновению не скомпенсированного магнитного момента во всем образце, то есть к «термическому намагничиванию».

Кроме эффекта «термического намагничивания», магнитостатическим взаимодействием вызвано укрупнение магнитных доменов («доменов взаимодействия») в горячедеформированных образцах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при образовании в них кристаллической текстуры за счет рекристаллизации, описанное в работе [2].

Еще одно проявление действия поля магнитостатического взаимодействия то, что перемагничивание в текстурованном одноосном материале происходит благодаря возникновению «каналов перемагничивания», то есть перемагниченный микрообъем своим полем перемагничивает соседнюю область [3].

Проявление магнитостатического взаимодействия наблюдали в магнитах из сплавов типа  $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7.5}$ , в которых коэрцитивная сила определяется закреплением доменной границы на второй фаз. В этом случае, когда эффективность закрепления доменной границы мала, то доменная граница смещается под воздействием поля магнитостатического взаимодействия и её равновесное положение будет определяться соотношением между полем магнитостатического взаимодействия и эффективностью закрепления доменной стенки, таким образом определяя размер доменов.

### Список использованной литературы:

1. Лилеев А.С., Викторов В.Н., Старикова А.С. Влияние межчастичного магнитостатического взаимодействия на процессы перемагничивания в сплавах неодим-железо-бор. //Известия РАН. Серия физическая, -2010, -том 74, -№10, -С.1459-146
2. Khlopkov K., Gutfleisch O., Schafer R., Hinz D., H. Muller K.-H., Schultz L. Interaction domains in die-upset  $\text{NdFeB}$  magnets in dependence on the degree of deformation // JMMM 272–276 (2004) p.1937–1939.
3. Ариничева О.А., Лилеев А.С., Сеин В.А., Старикова А.С. Моделирование особенностей процесса перемагничивания в сплавах для постоянных магнитов на основе РЗМ. // Перспективные материалы, Специальный выпуск, -2011, -№11, - С.179-190.

УДК 538.955

**Новые магнитокалорические материалы Gd(TM)Si для применения в сжижении газов****Мухачев Р.Д.**

мл. науч. сотр., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Лукоянов А.В.**

к. ф.-м. н., в.н.с., заведующий лабораторией оптики металлов, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Платонов С.П.**

науч. сотр., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Волегов А.С.**

к. ф.-м. н., доц., ст. науч. сотр., Уральский федеральный университет

**Гавико В.С.**

к. ф.-м. н., руководитель отдела, в.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Яковлева М.Ю.**

мл. науч. сотр., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Кучин А.Г.**

д-р физ.-мат. наук, в.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

**Аннотация.** Высокая эффективность и экологичность магнитокалорических устройств вызывают высокий интерес среди исследователей, как передовое направление. В данной работе были синтезированы и изучены интерметаллические соединения  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$ , а также  $GdMn_{1-x}V_xSi$  и  $GdCr_{0.4}Mn_{0.6-x}Fe_xSi$ . Проведенные исследования показали изменения магнитных свойств и температуры Кюри в зависимости от содержания рутения в  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$ , которые могут быть использованы для сжижения газов при температурах 78.3–320 К. Электронная структура и магнитные моменты были рассчитаны методом DFT+U, подтверждая и дополняя экспериментальные данные. Полученные результаты указывают на потенциал соединений Gd(TM)Si в магнитокалорических приложениях, особенно для сжижения газов.

**Ключевые слова:** редкоземельные соединения, кристаллическая структура, магнитные измерения, магнитокалорический эффект, электронная структура

**New magnetocaloric materials Gd(TM)Si for use in gas liquefaction****Mukhachev R.D.**

Junior Research Scientist, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

**Lukoyanov A.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Research Scientist, Head of the Laboratory of Metal Optics, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

**Platonov S.P.**

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

**Volegov A.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University

**Gaviko V.S.**

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

**Yakovleva M.Y.**

Junior Research Scientist, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

**Kuchin A.G.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Research Scientist, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

**Annotation.** *The high efficiency and environmental friendliness of magnetocaloric devices are of great interest among researchers as an advanced field. In this work, the intermetallic  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  compounds, as well as  $GdMn_{1-x}V_xSi$  and  $GdCr_{0.4}Mn_{0.6-x}Fe_xSi$  were synthesized and studied. Our investigations showed changes in the magnetic properties and Curie temperature depending on the ruthenium content in  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$ , which can be used for liquefaction of gases at temperatures of 78.3–320 K. The electronic structure and magnetic moments were calculated using the DFT+U method, confirming and supplementing the experimental data. The results obtained indicate the potential of Gd(TM)Si in magnetocaloric applications, especially for liquefaction of gases.*

**Keywords:** *rare earth compounds, crystal structure, magnetic measurements, magnetocaloric effect, electronic structure*

Тройные интерметаллические соединения на основе гадолиния с переходными металлами отличаются высокими значениями магнитокалорического эффекта (МКЭ) и магнитосопротивления [1], что делает их идеальными для использования в различных передовых, экологически чистых и высокоэффективных технологиях. К примеру, технология магнитного охлаждения на основе магнитокалорического эффекта может стать экологически устойчивым методом для сжижения азота, а также для предотвращения его испарения при хранении. Жидкий азот, в свою очередь, часто применяется как окончательный охладитель для сжиженного природного газа при температуре 111 К.

В ходе работы были синтезированы новые интерметаллические соединения  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  [1,2],  $GdMn_{1-x}V_xSi$  и  $GdCr_{0.4}Mn_{0.6-x}Fe_xSi$  с тетрагональной структурой типа  $CeFeSi$  ( $P4/nmm$ ). С увеличением содержания  $Ru$  параметр решетки  $c$  быстро уменьшается вплоть до 8.5%, а параметр  $a$  незначительно увеличивается на 4.4%. Существенное изменение параметра  $c$  объясняется изменением геометрии решетки, которая представляет собой слоистую структуру.

Для  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  температура Кюри  $T_C$  была определена из минимума производной зависимости намагниченности от температуры  $M(T)$  в поле 100 Э. Было установлено резкое падение  $T_C$  с 320 К до 78.3 К [2] с уменьшением содержания марганца. Из экспериментально полученных кривых размагничивания были рассчитаны намагниченность насыщения и магнитокалорический эффект МКЭ, которые изменяются немонотонно с провалом при равной концентрации переходных металлов  $x=0.5$ , что предположительно связано со скошенной ферримагнитной структурой соединений  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$ . Изменение МКЭ происходит в интервале от 1.84 Дж/кгК ( $x=0$ ) до 4.94 Дж/кгК ( $x=1$ ) при изменении магнитного поля 0–17 кЭ. Особенностью исследуемого соединения  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  является МКЭ, который реализуется при фазовом переходе второго рода и широком диапазоне температур от 78.3 К до 320 К, что находится в непосредственной близости к температуре кипения жидкого азота 77.4 К [2].

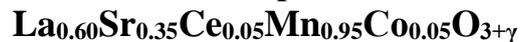
Расчет электронной структуры и магнитных моментов системы  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  был проведен в рамках теоретического метода DFT+U. Поддерживая экспериментальные данные, рассчитанные полные магнитные моменты  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  также снижены в составах с замещением. Кроме того, были построены плотности электронных состояний (DOS) для всех рассмотренных соединений. Состояния марганца содержат сильно поляризованные антиферромагнитные пики и небольшую плотность состояний вблизи уровня Ферми. Для электронных состояний рутения характерно более равномерное и симметричное распределение по энергиям, что приводит к высоким полным значениям DOS на уровне Ферми, при добавлении в состав ионов рутения. Минимальное значение DOS на уровне Ферми 2.05 сост./эВ/ф.ед. рассчитано в  $GdMnSi$ , а наиболее высокие 2.77 и 3.31 сост./эВ/ф.ед. были получены в расчетах для  $GdMn_{0.5}Ru_{0.5}Si$  и  $GdRuSi$  соответственно [2].

Полученные нами результаты говорят о перспективности использования соединений  $Gd(TM)Si$ , в частности, серии соединений  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$ , для магнитокалорических приложений, в особенности для сжижения газов. Таким образом, интерметаллиды серии  $Gd(TM)Si$  могут быть эффективными магнитокалорическими материалами, подходящими для сжижения азота и других газов. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-22-00066, <https://rscf.ru/project/24-22-00066/>, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН.

#### Список использованной литературы:

1. Kuchin, A.G.; Platonov, S.P.; Mukhachev, R.D.; Lukoyanov, A.V.; Volegov, A.S.; Gaviko, V.S.; Yakovleva, M.Y. Large Magnetic Entropy Change in  $GdRuSi$  Optimal for Magnetocaloric Liquefaction of Nitrogen // *Metals*. – 2023, –№ 13, –P. 290. <https://doi.org/10.3390/met13020290>.
2. Platonov, S.P.; Kuchin, A.G.; Volegov, A.S.; Gaviko, V.S.; Mukhachev, R.D.; Lukoyanov, A.V.; Yakovleva, M.Y. The  $GdMn_{1-x}Ru_xSi$  compounds cassette for magnetocaloric nitrogen liquefaction // in press.

УДК 538.91+538.955+537.311.3

**Магнитные и нелинейные электрические свойства манганитов****Баделин А.Г.**

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

**Карпасюк В.К.**

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

**Эстемирова С.Х.**

к.х.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

***Аннотация.** Приведены данные о структурных характеристиках, магнитных и электрических параметрах керамических образцов лантан-стронциевых манганитов, легированных парой ионов  $\text{Ce}^{4+}(5p^6)$  и  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ , с различным содержанием кислорода. Получен манганит, содержащий однозарядные ионы кислорода после отжига в глубоком вакууме. Образцы, спеченные на воздухе при 1523 К, обладающие анионными вакансиями, проявляют N-образные вольт-амперные характеристики (ВАХ) в диапазоне температур 120–280 К. Манганит, отожженный в кислороде и содержащий катионные вакансии, обладает S-образными ВАХ. В магнитном поле 0,92 Тл участки ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением не обнаруживаются.*

***Ключевые слова:** легирующие ионы, содержание кислорода, микронеоднородности, намагниченность, точка Кюри, типы проводимости, вольт-амперные характеристики*

**Magnetic and nonlinear electrical properties of  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$  manganites****Badelin A.G.**

Ph.D., leading researcher, Astrakhan Tatishchev State University

**Karpasyuk V.K.**

Dr.Sc., professor, chief researcher, Astrakhan Tatishchev State University

**Estemirova S.Kh.**

Ph.D., senior researcher, Institute for Metallurgy UB RAS, Astrakhan Tatishchev State University

***Annotation.** Data on the structural characteristics, magnetic and electrical parameters of ceramic samples of lanthanum-strontium manganites doped with a pair of  $\text{Ce}^{4+}(5p^6)$  and  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  ions, with different oxygen contents, are presented. Manganite containing single-charged oxygen ions was obtained after annealing in high vacuum. Samples sintered in air at 1523 K, having anionic vacancies, exhibit N-shaped current-voltage (I-V) characteristics in the temperature range of 120–280 K. Manganite annealed in oxygen and containing cationic vacancies has S-shaped I-V characteristics. In magnetic field of 0.92 Tl, the sections with negative differential resistance on I-V characteristics are not detected.*

**Keywords:** *doping ions, oxygen content, microinhomogeneities, magnetization, Curie point, types of conductivity, voltage characteristics*

Перовскитоподобные манганиты, обладающие сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств, переключаемыми вольт-амперными характеристиками (ВАХ), другими актуальными для технических приложений параметрами [1–2], активно исследуются как перспективные функциональные материалы и являются интересными объектами физических исследований. Одной из важных и недостаточно изученных проблем остается установление влияния легирующих разновалентных ионов (особенно вводимых одновременно в разные подрешетки) и дефектов нестехиометрии на формирование ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) различного типа.

Некоторые аспекты этой проблемы рассмотрены в настоящей работе при изучении ВАХ керамических образцов манганитов  $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$  с различным содержанием кислорода во взаимосвязи с их структурными и магнитными свойствами. Здесь в состав манганита базовой лантан-стронциевой системы введены четырехвалентный и двухвалентный ионы, являющиеся донорами и акцепторами:  $\text{Ce}^{4+}(5p^6)$  – в редкоземельную подрешетку, а ионы  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  – в подрешетку марганца.

Спекание экспериментальных образцов было осуществлено на воздухе при 1523 К, затем образцы охлаждались с печью. Получение манганитов с содержанием кислорода  $\gamma < 0$ ,  $\gamma = 0$  или  $\gamma > 0$  достигалось с помощью термообработки спеченных (исходных) образцов в атмосферах с парциальным давлением кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ )  $10^{-8}$  Па,  $10^{-1}$  Па или  $10^5$  Па, соответственно, при температуре 1223 К. Было найдено, что у исходных образцов  $\gamma = -0,019$ , у отожженных в кислороде (при  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па)  $\gamma = 0,008$ ; манганит, отожженный в глубоком вакууме (при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па), содержит однозарядные ионы кислорода:  $\text{La}_{0.600}\text{Sr}_{0.35}\text{Ce}_{0.050}\text{Mn}_{0.950}\text{Co}_{0.050}\text{O}^{2-}_{2,874}\text{O}^{-}_{0,126}$ . Образец, обработанный при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$  Па, – стехиометрический. Структура всех полученных образцов – однофазная, ромбоэдрическая.

В таблице 1 представлены структурные и магнитные характеристики манганитов, полученных в различных условиях.

*Таблица 1. Объем элементарной ячейки ( $V$ ), средняя величина микроискажений по Стоксу-Уилсону ( $\epsilon$ ), удельная намагниченность ( $\sigma$ ) при 80 К, точка Кюри ( $T_c$ ), ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» ( $\Delta T$ ) манганитов в зависимости от условий термообработки: И – исходный образец; I – отжиг при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$  Па; II –  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па; III –  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па*

Условия обработки	$V \times 10^3, \text{nm}^3$	$\epsilon \times 10^4, \text{рад.}$	$\sigma, \text{A} \times \text{м}^2/\text{кг}$	$T_c, \text{K}$	$\Delta T, \text{K}$
И	347,807	2,78	81,3	365	13
I	347,524	2,57	82,9	370	10
II	347,317	4,02	82,1	370	16
III	347,263	2,23	81,9	367	11

Манганит, отожженный при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па, отличается самой высокой величиной микроискажений, очевидно, вследствие большого различия ионных радиусов анионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}^-$ . Имеет место корреляция величины микроискажений с шириной температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик». Уширение магнитного перехода обусловлено наличием неоднородностей (кластеров) с различными свойствами, возникновение которых стимулируется введением в состав манганита разновалентных катионов (доноров и акцепторов) и нестехиометрией [3] (в данном случае,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ).

Средний размер кристаллитов исходного образца манганита составляет  $6,6 \pm 2$  мкм, причем в образце встречаются зерна-гиганты диаметром 10–12 мкм. После отжига при температуре на 300 К более низкой, чем температура спекания, параметры микроструктур изменились незначительно. Практически все кристаллиты имеют слоистую полосчатую квазипериодическую структуру типа модулированных структур с периодом от 350 до 400 нм. Отображение сопротивления растекания тока по поверхности манганитов, полученное с помощью сканирующей туннельной микроскопии, показывает, что имеет место пространственное периодическое изменение локальной проводимости участков. Можно предположить, что наблюдаемые слои отличаются концентрацией разновалентных ионов марганца, взаимодействующих с допирующими ионами и дефектами нестехиометрии.

Намагниченность и точка Кюри образцов отличаются несущественно, что может быть обусловлено конкурирующими эффектами изменения валентного и спинового состояния ионов марганца и кобальта. Действительно, спиновые магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равны  $3 \mu\text{B}$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют моменты, равные  $4 \mu\text{B}$ . Если при окислении/восстановлении манганита вероятны превращения  $(\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{3+}) \leftrightarrow (\text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{4+})$ , то его магнитные параметры могут практически не изменяться, при условии, что ионы кобальта участвуют в формировании ферромагнитного упорядочения ионной системы манганита.

Вольт-амперные характеристики с участками отрицательного дифференциального сопротивления различного типа были получены у исходного образца и у манганита, отожженного в кислороде.

Исходный образец манганита, содержащий анионные вакансии, в области температур от 120 К до 280 К демонстрирует *N*-образные вольт-амперные характеристики в отсутствие магнитного поля (рис. 1(а)). При воздействии магнитного поля с индукцией 0,92 Тл участки с ОДС на ВАХ отсутствуют (рис. 1(б)). Температура перехода «металл-полупроводник» ( $T_{\text{ms}}$ ) у этого образца выше 290 К.

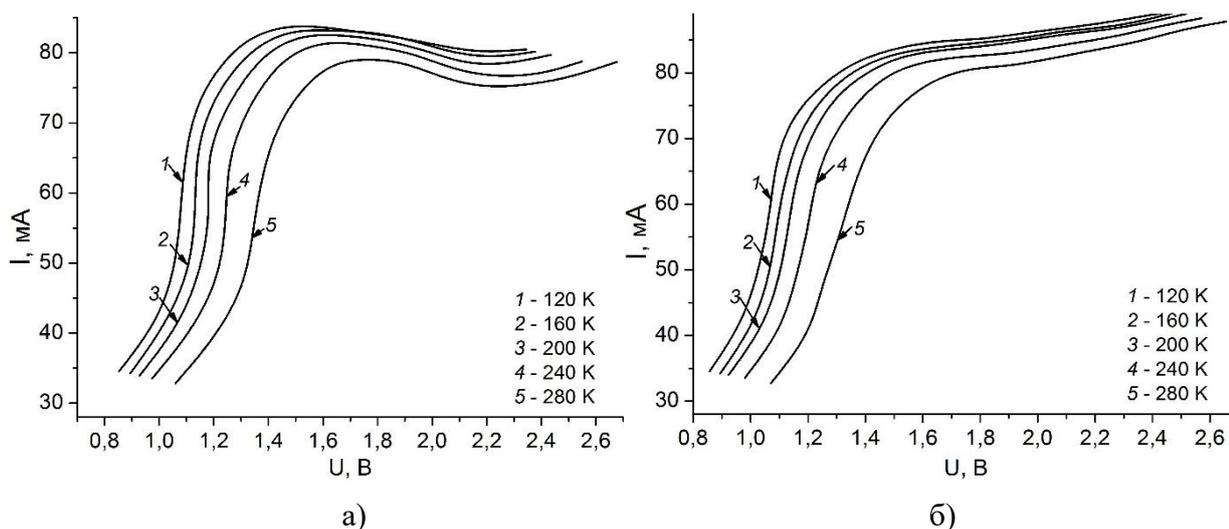


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики исходного образца манганита при различных температурах: а – в отсутствие магнитного поля; б – в магнитном поле 0,92 Тл

*N*-образный участок ВАХ может возникать в результате туннелирования носителей заряда между сосуществующими неоднородностями с различной плотностью занятых и свободных состояний в областях, имеющих различный тип проводимости [4, 5].

Манганит, отожженный при  $P_{\text{O}_2} = 10^5$  Па, содержащий катионные вакансии, имеет *S*-образные вольт-амперные характеристики при температурах от 150 К до 210 К, причем модуль ОДС сначала возрастает, а затем уменьшается (рис. 2). Формирование отрицательного дифференциального сопротивления *S*-типа в данном манганите, имеющем металлический тип проводимости в исследованном интервале температур ( $T_{\text{ms}} = 275$  К), можно связать с примесным фазовым расслоением, при котором в матричной ферромагнитной металлической

фазе присутствуют включения антиферромагнитной диэлектрической фазы. Вблизи таких микронеоднородностей может происходить локальный перегрев манганита протекающим током [6], приводящий к разрушению диэлектрической фазы. В результате сопротивление образца должно уменьшаться.

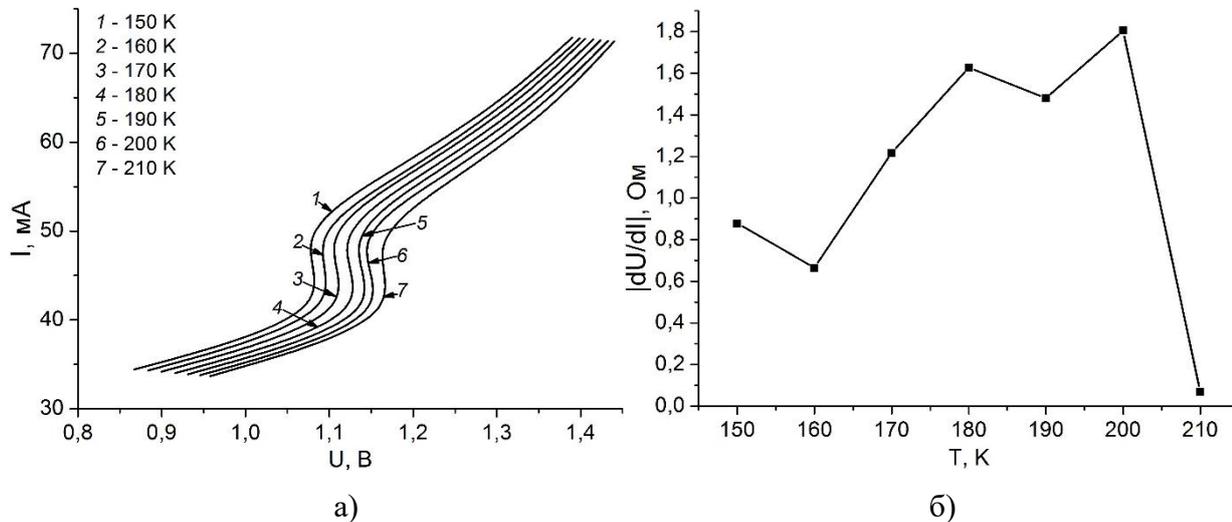


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики при различных температурах (а) и температурная зависимость максимального модуля отрицательного дифференциального сопротивления (б) образца манганита, отожженного при  $P_{O_2} = 10^5$  Па

Напряжение переключения этого манганита монотонно возрастает в рассматриваемом диапазоне температур.

Магнитное поле уменьшает модуль ОДС на всех приведенных ВАХ, и в поле с индукцией 0,92 Тл участки с ОДС исчезают.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 23-22-10005.

#### Список использованных источников:

1. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. Colossal magnetoresistance manganites // *Physics-Uspokhi*. – 2018. – Vol. 61. No. 8. – P. 719–738.
2. Krichene A., Boujelben W. Multifunctionality of Phase-separated Manganites // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2022. – Vol. 35. – P. 2609–2613.
3. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M., Merkulov D.I., Pankratov A.A. Nonstoichiometry defects and microinhomogeneities in multicomponent manganites // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – Vol. 476. – P. 371–375.
4. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Smirnov A.M., Sorokin V.V., Evseeva A., Doyutova E., Shchetkin A.A. N-type current-voltage characteristics of manganites // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2010. – Vol. 200. – P. 052026.
5. Смирнов А.М., Баделин А.Г., Карпасюк В.К., Щепеткин А.А. Магнитная микроструктура и нелинейные наноточечные ВАХ манганитов  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.85}Ni_{0.15}O_{3+g}$  ( $x = 0,2; 0,35$ ) // *Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований*. – 2008. – №4. – С. 125–129.
6. Tulina N.A., Uspenskaya L.S., Sirotkin V.V., Mukovskii Y.M., Shulyatev D.A. Intrinsic inhomogeneities and effects of resistive switching in doped manganites // *Phys. C*. – 2006. – Vol. 444. No. 1–2. – P. 19–22.

УДК 537.9

**Определение магнитокалорического эффекта в фазе Лавеса NdRh<sub>2</sub>****Боков А.В.**

м.н.с., Институт физики высоких давлений РАН

**Краснорусский В.Н.**

н.с., Институт физики высоких давлений РАН

**Саламатин Д.А.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

**Журакулов И.Т.**

аспирант, Институт физики высоких давлений РАН

**Семенов А.В.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН, Институт общей физики РАН

**Сидоров В.А.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

**Цвященко А.В.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

***Аннотация.** Из исходных компонент при высоком давлении и температуре ( $T$ ) в камере типа «тороид» был синтезирован NdRh<sub>2</sub> в структуре кубической C15 Лавес фазы. В данной работе была систематически измерена намагниченность  $M(\mu_0H, T)$  полученного NdRh<sub>2</sub> в полях  $\mu_0H \leq 9$  Т и  $2 \leq T \leq 80$  К. Полученная величина магнитокалорического эффекта при  $\Delta\mu_0H = 5$  Т составляет 4.8 Дж/(кг К), максимум находится при  $T = 10.5$  К.*

***Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, фаза Лавеса, синтез при высоком давлении и высокой температуре*

**Measurement of the magnetocaloric effect in the Laves phase NdRh<sub>2</sub>****Bokov A.V.**

Junior Researcher, Institute of High Pressure Physics RAS

**Krasnorussky V.N.**

Researcher, Institute of High Pressure Physics RAS

**Salamatin D.A.**

PhD Sc., Institute of High Pressure Physics RAS

**Zhurakulov I.T.**

Postgraduate student, Institute of High Pressure Physics RAS

**Semeno A.V.**

PhD Sc., Institute of High Pressure Physics RAS, Institute of General Physics RAS

**Sidorov V.A.**

PhD Sc., Institute of High Pressure Physics RAS

**Tsvyashchenko A.V.**

PhD Sc., Institute of High Pressure Physics RAS

**Annotation.** *From the initial components in a «toroid»-type high-pressure-high-temperature ( $T$ ) apparatus,  $NdRh_2$  was synthesized in the structure of the cubic C15 Laves phase. In this work, the magnetization  $M(\mu_0H, T)$  of the resulting  $NdRh_2$  was systematically measured in fields  $\mu_0H \leq 9$  T and  $2 \leq T \leq 80$  K. The obtained value of the magnetocaloric effect at  $\Delta\mu_0H = 5$  T is 4.8 J/(kg K), the maximum is at  $T = 10.5$  K.*

**Key words:** *magnetocaloric effect, Laves phase, synthesis at high pressure and high temperature*

Хорошо известно, что соединение  $NdRh_2$  является ферромагнетиком с температурой упорядочения  $T_C \sim 8.1$  К [1]. В связи с достаточно низкой температурой ( $T$ ) упорядочения данный материал может представлять интерес для создания низкотемпературного охладителя в качестве магнитокалорического материала при  $T < 15$  К в области, где традиционные газовые криокуллеры имеют низкую эффективность [2].

Из исходных компонент – порошков Nd и Rh при высоком давлении и температуре в камере типа «тороид» в ИФВД РАН был синтезирован  $NdRh_2$  в структуре кубической C15 Лавес фазы. Однофазность полученного образца была установлена с помощью рентгенофазового анализа. На установке PPMS Quantum Design в ИФВД РАН была систематически измерена намагниченность  $M(\mu_0H, T)$  полученного образца  $NdRh_2$  в полях  $\mu_0H \leq 9$  T и при  $2 \leq T \leq 80$  К.

На рис. 1 представлены полученные полевые зависимости  $M(\mu_0H)$  для ряда температур  $T$  в пересчете на формульную единицу (f.u.). При  $T = 2$  К был определен спонтанный магнитный момент  $M_S = 1.7 \mu_B$  f.u.<sup>-1</sup>, что существенно ниже теоретического значения момента свободного иона  $Nd^{3+}$  ( $g = 8/11$ ,  $J = 9/2$ )  $\mu(Nd^{3+}) = gJ = 3.27 \mu_B$ . По-видимому, это свидетельствует о частичном гашении / компенсации орбитального магнитного момента.

В данной работе была применена стандартная методика, изложенная в [3]: с помощью соотношения Максвелла из полученных зависимостей  $M(\mu_0H)$  было определены температурные зависимости изменения энтропии  $\Delta S_m(T)$  для разных изменений магнитного поля  $\Delta\mu_0H$ . На рис. 2 представлен полученный результат  $-\Delta S_m(T)$  при изменении  $\mu_0H$  от 0 до 1, 3, 5, 7 и 9 Т. На вставке рисунка 2 показано поведение максимума кривой  $-\Delta S_m(T)$  в зависимости от величины изменения поля  $\Delta\mu_0H$ . Таким образом, магнитокалорический эффект при  $\Delta\mu_0H = 5$  Т достигает максимальной величины при  $T = 10.5$  К и составляет 4.8 Дж/(кг К). Величина эффекта сравнима с таковой, например, для  $NdRu_2$ , которая составляет 5.9 Дж/(кг К) при  $T = 26$  К [4]. Комбинируя данные материалы можно создавать материалы на основе твердых растворов Лавес фазы  $Nd(Ru_{1-x}Rh_x)_2$  с требуемыми параметрами магнитокалорического эффекта с максимальной эффективностью в области  $10 \leq T \leq 26$  К.

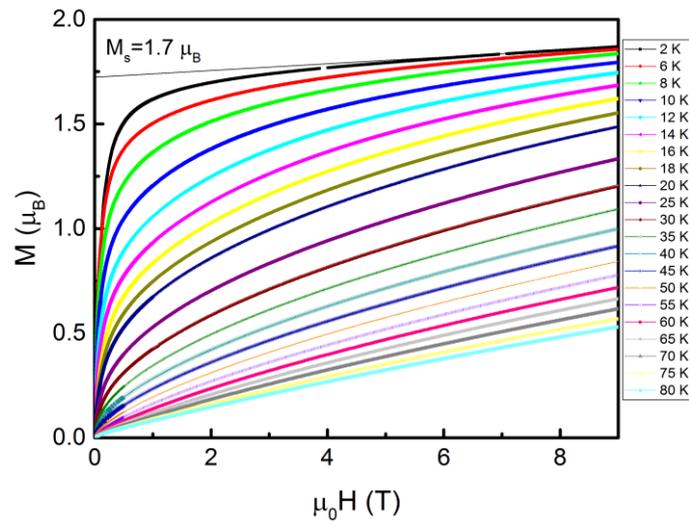


Рис. 1 Полевые зависимости намагниченности  $M(\mu_0H)$   $NdRh_2$  для ряда температур в диапазоне  $2 \leq T \leq 80$  К.

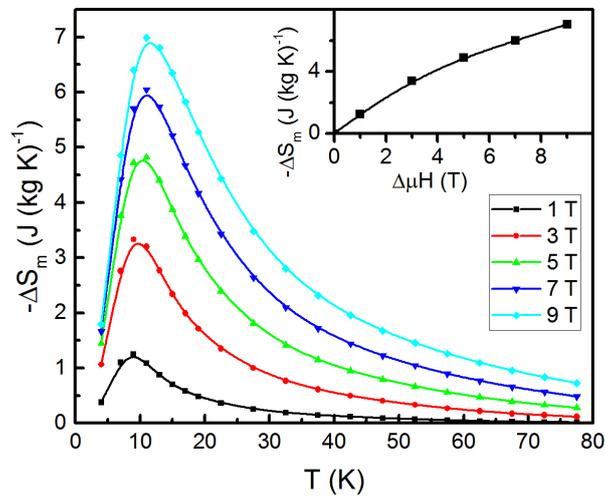


Рис. 2 Магнитокалорический эффект  $NdRh_2$  для разных изменений поля  $\Delta\mu_0H = 1, 3, 5, 7$  и  $9$  Т. На вставке рисунка – зависимость максимума эффекта от поля.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ 22-12-00008.

### Список использованной литературы:

1. Compton V.B. and Matthias B.T. // Acta.Cryst. – 1959. – V 12. – P. 651.
2. Li R., Ogawa M. and Hashimoto T. // Cryogenics – 1990. – V 30. – P. 521.
3. Pecharsky V.K. and Gschneidner K.A. // J.Appl.Phys. – 1999. – V 86. – P. 565.
4. Sharma V., Manekar M., et al // Intermetallics – 2016. – V 69. – P. 110.

УДК 538.91+538.955+537.311.3

**Вольт-амперные характеристики La-Sr манганитов в зависимости от электронной конфигурации замещающих марганец ионов и концентрации кислорода**

**Карпасюк В.К.**

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

**Баделин А.Г.**

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

**Эстемирова С.Х.**

к.х.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева

***Аннотация.** Исследованы структурные, магнитные и электрические характеристики La-Sr манганитов с замещением марганца комбинациями иона железа с ионами скандия ( $Sc^{3+}(3p^6)$ ) или кобальта ( $Co^{2+}(3d^7)$ ) при различном содержании кислорода. Получены манганиты, проявляющие S-образные вольт-амперные характеристики (ВАХ) в определенных условиях. Определены параметры ВАХ в магнитном поле и без него при разных температурах. Найдено, что (Fe,Sc)-замещенный манганит с избыточным содержанием кислорода при 190–200 К проявляет эффект стабилизации напряжения. Рассмотрены механизмы формирования ВАХ различного типа.*

***Ключевые слова:** замещенные манганиты, электронные оболочки, нестехиометрия, микроструктура, неоднородности, магнитные параметры, типы вольт-амперных характеристик*

**Current-voltage characteristics of La-Sr manganites depending on electronic configuration of manganese-substituting ions and oxygen concentration**

**Karpasyuk V.K.**

Dr.Sc., professor, chief researcher, Astrakhan Tatishchev State University

**Badelin A.G.**

Ph.D., leading researcher, Astrakhan Tatishchev State University

**Estemirova S.Kh.**

Ph.D., senior researcher, Institute for Metallurgy UB RAS, Astrakhan Tatishchev State University

***Annotation.** Structural, magnetic and electrical characteristics of La-Sr manganites with manganese substitution by combinations of iron ion with scandium ( $Sc^{3+}(3p^6)$ ) or cobalt ( $Co^{2+}(3d^7)$ ) ions at different oxygen contents have been studied. Manganites exhibiting S-shaped current-voltage (I-V) characteristics under certain conditions have been obtained. Parameters of I-V characteristics in*

*magnetic field and without it at different temperatures are determined. It was found that (Fe,Sc)-substituted manganite with an excess oxygen content at 190–200 K exhibits voltage stabilization effect. Mechanisms of the formation of various types of I-V characteristics are considered.*

**Keywords:** *substituted manganites, electron shells, nonstoichiometry, microstructure, inhomogeneities, magnetic parameters, types of current-voltage characteristics*

Явление электрического переключения, обуславливающее формирование вольт-амперных характеристик (ВАХ) с участками отрицательного дифференциального сопротивления *S*- или *N*-типа, наблюдается в различных материалах, в том числе в легированных манганитах с перовскитоподобной структурой [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния конфигурации электронных оболочек катионов, замещающих марганец, содержания кислорода и характеристик микроструктуры на тип и параметры ВАХ манганитов системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Me}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$  ( $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Co}; \gamma < 0, \gamma = 0, \gamma > 0$ ). Сопоставлены также их магнитные параметры. В данных системах марганец замещается комбинациями иона железа  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  с ионами  $\text{Sc}^{3+}(3p^6)$  или  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ , имеющими различную конфигурацию, но одинаковые значения ионных радиусов (0,745 Å). Радиусы ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  (0,645 Å) также совпадают. Это позволяет изучить влияние электронной конфигурации указанных *p*- и *d*-ионов в чистом виде.

Манганиты синтезированы по обычной керамической технологии с завершающей операцией спекания, выполненной при температуре 1523 К на воздухе, с последующим охлаждением образцов вместе с печью. Для получения манганитов с  $\gamma < 0, \gamma = 0$  или  $\gamma > 0$  спеченные (исходные) образцы отожжены при 1223 К и различном парциальном давлении кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) в газовой фазе:  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па,  $10^{-1}$  Па,  $10^5$  Па, соответственно.

Все синтезированные и отожженные образцы манганитов являются однофазными с ромбоэдрической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Их структурные характеристики, данные о содержании кислорода, магнитных параметрах и переходе «металл-полупроводник» в зависимости от  $P_{\text{O}_2}$  при отжиге приведены в табл. 1.

Таблица 1. Объем элементарной ячейки (*V*), средняя величина микроискажений по Стоксу-Уилсону ( $\epsilon$ ), индекс кислородной нестехиометрии ( $\gamma$ ), удельная намагниченность ( $\sigma$ ) при 80 К, точка Кюри ( $T_c$ ), температура перехода «металл-полупроводник» ( $T_{ms}$ ) манганитов

Состав	$P_{\text{O}_2}$ , Па	$V \times 10^3$ , нм <sup>3</sup>	$\epsilon \times 10^4$ , рад.	$\gamma$	$\sigma$ , А × м <sup>2</sup> /кг	$T_c$ , К	$T_{ms}$ , К
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$	$10^{-1}$	352,148	3,18	0	69,9	228	127
	$10^{-8}$	352,341	3,57	–0,013	68,4	228	132
	$10^5$	352,130	2,25	0,0005	71,0	225	137
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$	$10^{-1}$	349,931	3,02	0	80,1	273	246
	$10^{-8}$	350,196	3,38	–0,018	78,6	272	243
	$10^5$	349,809	1,87	0,0007	78,4	273	252

(Fe,Sc)-содержащие манганиты имеют более низкие значения магнитных параметров и существенно более низкую температуру перехода «металл-полупроводник» по сравнению с содержащими железо и кобальт.

Микроискажения вызваны различием радиусов ионов в эквивалентных позициях, существованием дефектов и неоднородностей. Наиболее высокими значениями  $\epsilon$  обладают образцы, отожженные при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  Па, содержащие анионные вакансии. В целом, величина микроискажений не велика, что может быть объяснено снятием упругих напряжений за счет образования модулированных структур в кристаллитах, которые наблюдались методами электронной и сканирующей туннельной микроскопии. Период модулированных структур составляет порядка 130–200 нм у (Fe,Sc)-содержащего образца и около 250–300 нм у

манганита, содержащего железо и кобальт. После отжига в кислороде период структур уменьшается, и они менее выражены, а у отожженных в глубоком вакууме образцах период, как правило, увеличивается. Это различие, очевидно, обусловлено стоком анионных вакансий к межзерненным границам и ускоренной диффузией ионов вдоль границ.

У железо-скандиевого манганита средний размер кристаллитов  $d_{cp} = 3,9 \pm 1,6$  мкм, у (Fe,Co)-замещенного манганита  $d_{cp} = 3,1 \pm 1,3$  мкм. После отжига параметры микроструктур изменились несущественно по сравнению с исходными образцами.

На рисунке 1 сопоставлены ВАХ манганитов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Sc_{0.05}O_{3+\gamma}$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}O_{3+\gamma}$ , отожженных при парциальном давлении кислорода  $10^{-8}$  Па, при различных температурах. У (Fe,Sc)-содержащего образца ниже 140 К отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) не наблюдается, затем появляются участки с  $dU/dI = R_d < 0$ ,  $|R_d|$  сначала повышается, достигает 27 Ом, затем постепенно снижается, а при температуре выше 220 К ОДС снова не проявляется. Магнитное поле «сглаживает» нелинейность ВАХ, уменьшая модуль ОДС. У манганита, содержащего кобальт,  $|R_d|$  увеличивается с повышением температуры и при приложении магнитного поля. Максимальная величина  $|R_d|$  составляет 9 Ом.

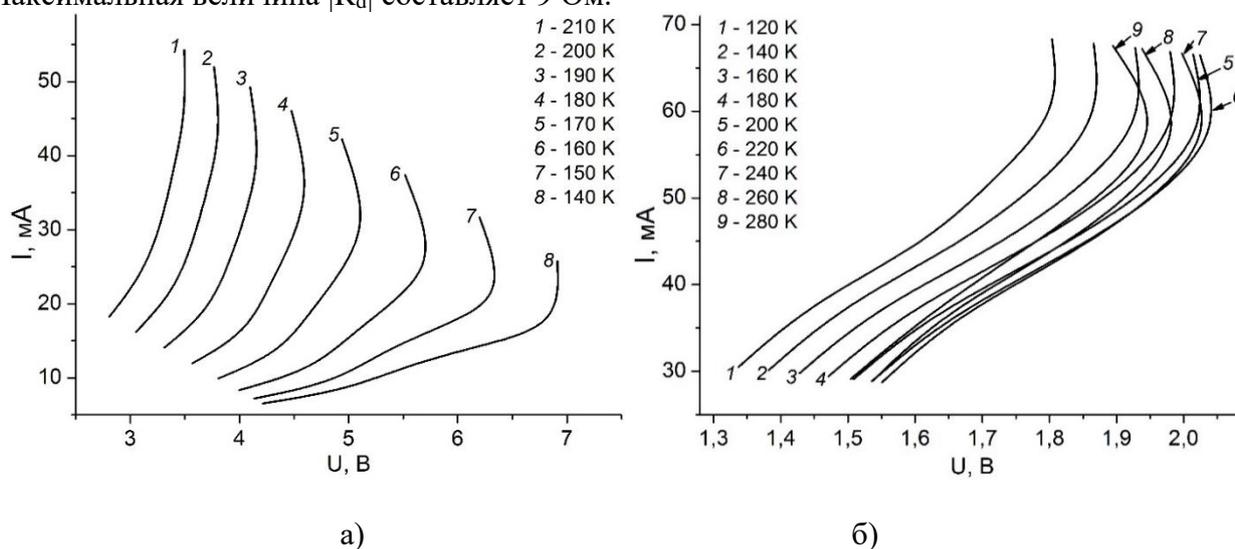


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики манганитов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Sc_{0.05}O_{3+\gamma}$  (а) и  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.05}Co_{0.05}O_{3+\gamma}$  (б), отожженных при  $P_{O_2} = 10^{-8}$  Па

Квадрат порогового напряжения переключения ( $U_{sw}$ ) (Fe,Sc)-замещенного манганита практически линейно убывает с температурой, что свидетельствует о тепловом механизме переключения в модели «критической температуры» [4]. Не исключен также эффект образования металлических ферромагнитных каналов.

У манганита, содержащего Fe и Co, величина  $U_{sw}$  изменяется немонотонно с повышением температуры, проходя через максимум вблизи температуры перехода «металл-полупроводник». Очевидно, в (Fe,Co)-содержащих манганитах при этой температуре происходит смена механизма формирования S-образных ВАХ, связанного с примесным фазовым расслоением [5], на тепловой механизм.

Отмеченные особенности температурных зависимостей порогового напряжения переключения относятся также к образцам, отожженным при  $P_{O_2} = 10^{-1}$  Па.

Вольт-амперные характеристики (Fe,Sc)-содержащего образца, отожженного в кислороде, в области температур 190–200 К проявляют эффект стабилизации напряжения (рис. 2(а)). Такой эффект наблюдался нами также в манганитах, содержащих ион  $Mg^{2+}(2p^6)$  [6]. Существование участка стабилизации напряжения на ВАХ в работе [7] связывается со скачками ионов кислорода в области контактов металл-полупроводник. Возникновению данного эффекта могут благоприятствовать малый размер кристаллитов и гибридизация  $p$ -уровней замещающего иона с  $d$ -уровнями марганца.

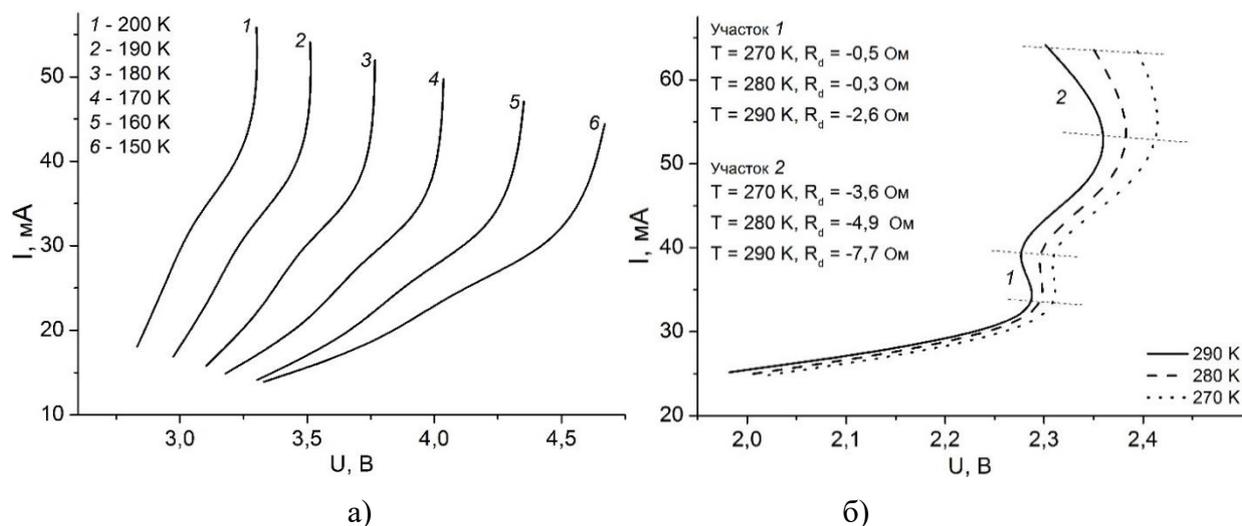


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов манганитов:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$ , отожженного при  $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$  (а);  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$ , отожженного при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1} \text{ Па}$ , в магнитном поле (б)

На рисунке 2(б) представлены вольт-амперные характеристики манганита состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3+\gamma}$ , отожженного при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1} \text{ Па}$ , измеренные в магнитном поле с индукцией 0,92 Тл, содержащие два участка с ОДС. Приведены максимальные (по модулю) значения  $R_d$ .

ВАХ, измеренные без воздействия магнитного поля, содержат по одному участку с ОДС, но имеют более высокие значения  $|R_d|$  (до 7–14 Ом).

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 23-22-10005.

#### Список использованных источников:

1. Belogolovskii M.A. Interface resistive switching effects in bulk manganites // Cent. Eur. J. Phys. – 2009. – Vol. 7. – P. 304–309.
2. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Smirnov A.M., Sorokin V.V., Evseeva A., Doyutova E., Shchetkin A.A. N-type current-voltage characteristics of manganites // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol. 200. – P. 052026.
3. Rupp J., Valov I., Ielmini D. Resistive Switching: Oxide Materials, Mechanisms, Devices and Operations. – Springer Nature Switzerland AG, 2022, – 386 p.
4. Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и эффект переключения в оксидах переходных металлов // ФТТ. – 1994. – №10. – С. 2988–3001.
5. Tulina N.A., Uspenskaya L.S., Sirotkin V.V., Mukovskii Y.M., Shulyatev D.A. Intrinsic inhomogeneities and effects of resistive switching in doped manganites // Phys. C. – 2006. – Vol. 444. No. 1–2. – P. 19–22.
6. Karpasyuk V.K., Badelin A.G., Derzhavin I.M., Estemirova S.Kh., Merkulov D.I. Regularities and mechanisms of composition influence on magnetic and nonlinear electrical characteristics of La-Sr manganites with combined substitution for manganese // Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM), 2–6 July, 2023, Samarkand: Book of Abstracts. – P. 205.
7. Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J., Chen X., Ignatiev A. Evidence for an oxygen diffusion model for the electric pulse induced resistance change effect in transition-metal oxides // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98. – Article ID 146403.

УДК 537.611.45:537.622.5:543.429.3

## **Сверхтонкие взаимодействия и пространственная спин-модулированная структура мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0.00 - 0.09$ )**

**Покатилов В.С.**

д.ф.м.н., в.н.с., Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

**Русаков В.С.**

д.ф.м.н., профессор, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

**Белик А.А.**

International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for  
Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

**Гапочка А.М.**

к.ф.м.н., н.с., Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

**Кубрин С.П.**

д.ф.-м.н., в.н.с., НИИ физики Южного Федерального Университета

**Сигов А.С.**

д.ф.м.н., зав. кафедрой Институт перспективных технологий и индустриального  
программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии проведены детальные исследования влияния замещения трехвалентных катионов  $\text{Bi}^{3+}$  трехвалентными редкоземельными катионами  $\text{Nd}^{3+}$  в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.00 - 0.09$ ) на кристаллическую структуру, параметры сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  и пространственную спин-модулированную структуру в рамках модели ангармонической спиновой модуляции в области существования ромбоэдрической кристаллической фазы  $R3c$ .*

***Ключевые слова:** мультиферроики, пространственная спин-модулированная структура, параметр ангармонизма, мессбауэровская спектроскопия*

## **Hyperfine interactions and spatial spin-modulated structure of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0.00 - 0.09$ )**

**Pokatilov V.S.**

Dr.Sc, Leading Researcher, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of  
RTU MIREA

Vereshchagin Institute of Hig Pressure Physics of the Russian Academy of Sciences

**Rusakov V.S.**

Dr.Sc, Professor, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Belik A.A.**

International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.

**Gapochka A.M.**

Ph.D., Associate Professor, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Kubrin S.P.**

Dr.Sc, Leading Researcher, Research Institute of Physics Southern Federal University

**Sigov A.S.**

Dr.Sc, Head of the Department Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Annotation.** X-ray and Mössbauer spectroscopy methods were used to conduct detailed studies of the effect of replacement of  $\text{Bi}^{3+}$  trivalent cations with  $\text{Nd}^{3+}$  trivalent rare earth cations in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.00 - 0.09$ ) multiferroics on the crystal structure, parameters of hyperfine interactions of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei and the spatial spin-modulated structure within the framework of the anharmonic spin modulation model in the region of the existence of the rhombohedral crystalline phase  $R3c$ .

**Keywords:** multiferroics, spatial spin-modulated structure, anharmonicity parameter, Mössbauer spectroscopy

Цель настоящей работы – изучение влияния замещения трехвалентных катионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  трехвалентными редкоземельными катионом неодима  $\text{Nd}^{3+}$  на кристаллическую структуру, параметры сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  и ангармоничную пространственную спин-модулированную структуру (ПСМС) циклоидного типа, а также на локальные магнитные состояния катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0.09$ ) с ромбоэдрической структурой  $R3c$  методами рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Образцы мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  с  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.09$  приготовлены из стехиометрических смесей  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.999 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999 %),  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с 95.5 % обогащением  $^{57}\text{Fe}$ ) в количестве 10 мол.% и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (чистотой 99.99 %). Синтез образцов проводился под высоким давлением 6ГПа. Рентгенографические измерения выполнены при комнатной температуре на дифрактометре RIGAKU Ultima III в интервале углов дифракции  $0 - 80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем регистрации 2 – 10 с/шаг. Мёссбауэровские спектры (МС) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  измерялись при 295 К с помощью спектрометра MS1104Em. Обработка и анализ спектров проводились методами восстановления распределения сверхтонких параметров и расшифровки в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (АСМ) циклоидного типа, реализованных в программе SpectrRelax [1].

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметров решетки исследованных ферритов.

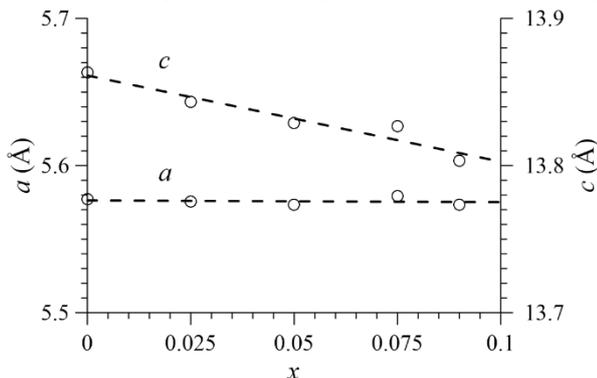


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров решетки исследуемых ферритов.

Как следует из рисунка, при допировании катионами  $\text{Nd}^{3+}$  феррита висмута параметр  $a$  слабо изменяется, а параметр  $c$  уменьшаются. Уменьшение параметра решетки  $c$  в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  обусловлено

меньшим эффективным ионным радиусом  $R(\text{Nd}^{3+}) = 1.27 \text{ \AA}$  по сравнению с эффективным ионным радиусом  $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.5143 \text{ \AA}$  [2] при ближайшем 12 кратном кислородном окружении. Уменьшение параметра  $c$  решетки при замещении  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к ее сжатию и искажению

Для расшифровки МС в рамках модели АСМ циклоидного типа (детальное описание модели изложено в [3]) использовалась взаимосвязь угла  $\vartheta(x)$  между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  и координаты  $x$  атомов Fe вдоль направления спиновой модуляции. В зависимости от знака коэффициента эффективной магнитной анизотропии  $K_{\text{эф}}$  эта взаимосвязь представляется уравнениями:

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_{\text{эф}} > 0 \quad (1)$$

$$\sin \vartheta(x) = \text{sn} \left( \frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \text{ при } K_{\text{эф}} < 0 \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны (период) спиновой модуляции,  $0 \leq m \leq 1$  – параметр (ангармонизма) эллиптической функции Якоби  $\text{sn}(x, m)$ ,  $K(m)$  – полный эллиптический интеграл первого рода.

На рис. 2 в качестве примера представлены результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.0925}\text{Nd}_{0.075}\text{FeO}_3$  в рамках модели АСМ. В левой части рисунка представлены экспериментальные спектры (точки), их модельные огибающие (сплошные линии) и разностные спектры (ломанные линии), в правой части – распределения  $p(H_n)$  сверхтонких магнитных полей  $H_n$ , полученные в рамках модели (сплошные линии с закрашенными областями) и методом восстановления распределения сверхтонких параметров спектра (точки со стандартными отклонениями статистических ошибок). В центре – форма ангармонической спиновой волны в виде зависимости  $\sin(\vartheta)$  от координаты  $x$  атомов Fe вдоль направления спиновой волны ( $q = 2\pi/\lambda$  – волновое число).

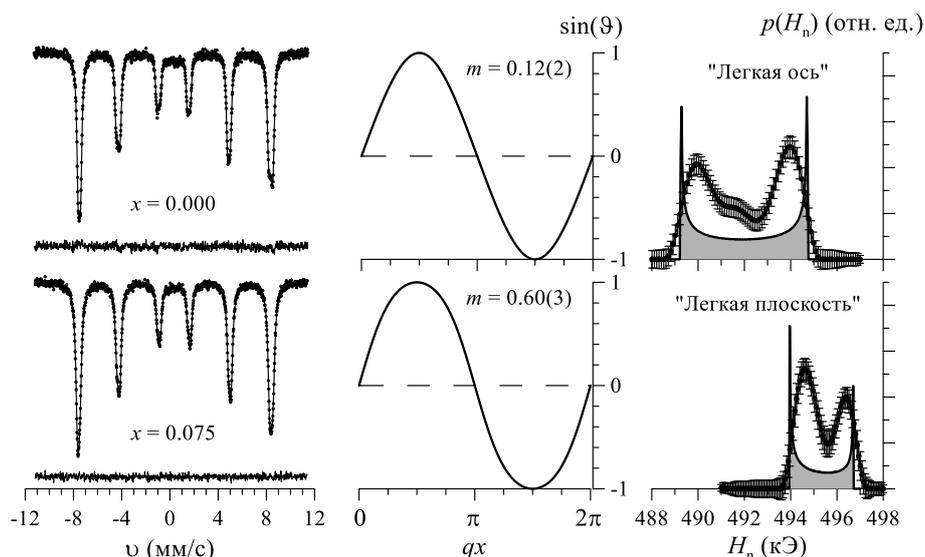


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в мультиферроиках  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.0925}\text{Nd}_{0.075}\text{FeO}_3$  и результаты их обработки в рамках модели АСМ циклоидального типа.

В результате расшифровки МС ферритов установлено, что при  $T = 295 \text{ K}$  в феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  ( $x = 0$ ) наилучшее соответствие модельного спектра экспериментальному достигалось при использовании формулы (1), которая определяется существованием

эффективной магнитной анизотропии с  $K_u > 0$  (типа “легкая ось”). В мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  с  $x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.09$  мессбауэровские спектры наилучшим образом описывались по формуле (2), где константа  $K_{\text{эф}} < 0$  и реализуется магнитная анизотропия типа “легкая плоскость”. При обработке МС в модели ASM циклоидного типа были определены также изомерные сдвиги спектров  $\delta$ , решеточный  $\varepsilon_{\text{lat}}$  и магнитный вклады  $\varepsilon_m$  в квадрупольное смещение  $\varepsilon$  резонансных линий спектров, изотропное  $H_{\text{is}}$  и анизотропное  $H_{\text{ан}}$  сверхтонкие магнитные поля. В правой части рис. 2 видно, что для  $\text{BiFeO}_3$  у распределения  $p(H_n)$  левый локальный максимум несколько меньше правого (тип анизотропии “легкая ось”), а функция  $\sin(\vartheta(x))$  почти гармоническая с параметром анизотропии  $m = 0.12$ (2). Для  $\text{Bi}_{0.0925}\text{Nd}_{0.075}\text{FeO}_3$  интенсивность правого максимума распределения  $p(H_n)$  значительно меньше левого (тип анизотропии “легкая плоскость”), а функция  $\sin(\vartheta(x))$  становится заметно более ангармонической с  $m = 0.60$ (3).

На рис. 3 представлена зависимость параметра ангармонизма  $m$  от концентрации Nd в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ .

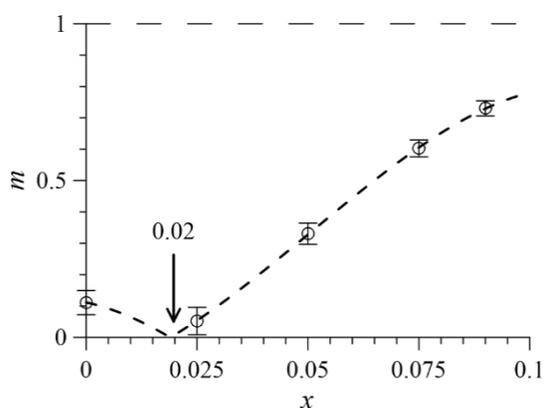


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра ангармонизма  $m$  в мультиферроиках  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  при 295 К.

На рисунке видно, что замещение катионов  $\text{Bi}^{3+}$  катионами  $\text{Nd}^{3+}$  при  $x = 0.02$  параметр ангармонизма  $m = 0$  и константа магнитной анизотропии  $K_{\text{эф}}$  меняет знак с положительного на отрицательный. При этом состав ПСМС становится гармонической. Можно предположить, что такая смена знака  $K_{\text{эф}}$  при комнатной температуре обусловлена различными концентрационными зависимостями двух конкурирующих вкладов в эффективную константу магнитной анизотропии, один из которых свойственен антиферромагнитной системе без учета скоса магнитных подрешеток (преобладает при  $x < 0.2$ ), а другой вклад от слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского-Мории, определяющего скос магнитных подрешеток, (преобладает при  $x > 0.02$ ).

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005), а также программы развития экспериментальной приборной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### Список использованных источников:

1. Matsnev M.E. and Rusakov V.S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modelling and fitting // AIP Conference Proceedings. – 2012. – V. 1489. – P. 178–185.
2. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. – 1976. – V.32. – P. 751-767.
3. Sosnowska I., Zvezdin A.K. Origin of the long period magnetic ordering in  $\text{BiFeO}_3$  // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – V. 140–144. – P. 167–168.

УДК 537.621.4

**Парамагнитные свойства хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и титаномагнетита  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  при высоких температурах****Кувандиков О.К.**

д.ф.-м. н., профессор кафедры общая физики, Институт инженерной физики СамГУ

**Шодиев З.М.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры общая физики, Институт инженерной физики СамГУ

**Хасанов Х.Б.**

ассистент кафедры общая физики, Институт инженерной физики СамГУ

**Хайруллаев Б.А.**

ассистент кафедры общая физики, Институт инженерной физики СамГУ

**Ахтамов Ж.Ш.**

докторант кафедры общая физики Институт инженерной физики СамГУ

*Аннотация.* Исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и титаномагнетита  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  в интервале температур 300-1300 К. По экспериментальным зависимостям вычислены магнитные параметры образцов: температура Кюри, постоянная Кюри-Вейсса, эффективный магнитный момент, приходящийся на один магнитный ион соединения, и магнитный момент, приходящийся на формульную единицу образца. Полученные результаты проанализированы в свете существующих теоретических моделей.

*Ключевые слова:* магнитная восприимчивость, хромит, титаномагнетит, магнитный момент, парамагнитная температура Кюри, постоянная Кюри-Вейсса.

**Paramagnetic properties of chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and titanomagnetite  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  at high temperatures****Kuvandikov O.K.**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Department of General Physics, Institute of Engineering Physics, Samarkand State University

**Shodiev Z.M.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of General Physics, Institute of Engineering Physics, Samarkand State University

**Khasanov H.B.**

Assistant, Department of General Physics, Institute of Engineering Physics, Samarkand State University

**Khairullaev B.A.**

Assistant, Department of General Physics, Institute of Engineering Physics, Samarkand State University

**Akhtamov J.Sh.**

PhD student, Department of General Physics, Institute of Engineering Physics, Samarkand State University

**Annotation.** *The temperature dependence of the magnetic susceptibility of chromite  $FeCr_2O_4$  and titanomagnetite  $TiFe_2O_4$  in the temperature range 300-1300 K was studied. The magnetic parameters of the samples were calculated from the experimental dependences: Curie temperature, Curie-Weiss–C constant, effective magnetic moment per one magnetic ion of the compound, and the magnetic moment per formula unit of the sample. The results obtained are analyzed in the light of existing theoretical models.*

**Keywords:** *magnetic susceptibility, chromite, titanomagnetite, magnetic moment, paramagnetic Curie temperature, Curie-Weiss constant.*

## I. Введение

Физика магнетизма способна предсказать магнитные свойства материалов по их структуре; это относится и к горным породам. Однако такой подход не оптимален: он требует глубокого изучения структурных характеристик вещества, что затруднено в геофизических исследованиях. С другой стороны, измерения магнитных свойств горных пород не представляют особых затруднений даже при большом числе образцов [1]. Природа магнетизма горных пород и характеристику факторов, определяющих закономерности распределения магнитных свойств различных горных пород, необходимо дополнить эмпирическими данными для наиболее распространенных минералов горных пород и руд, которые вызывают магнитные аномалии [2].

Магнитные состояния горных пород и руд представляют отдельный интерес для физики магнитных явлений, так как, в связи со сложной кристаллической структурой, магнитные структуры этих минералов необходимы для понимания их ключевых особенностей [3]. Имеется мало экспериментальных данных о магнитных свойствах и электронной структуре минералов горных пород при высоких температурах.

Магнитные свойства этих минералов к сегодняшнему дню изучены в основном в их магнитоупорядоченном состоянии а их парамагнитное состояние почти не изучено [4].

Цель данной работы – экспериментальное изучение зависимости железосодержащих минералов хромита и титаномагнетита входящих в состав горных пород Узбекистана. Зависимости измеряли методом Фарадея с помощью высокотемпературных вертикально – маятниковых весов в тиглях из  $Al_2O_3$  и в избыточной атмосфере очищенного гелия в интервале температур 300-1300 К. Максимальная относительная ошибка измерения не превышала 3% [5].

## II. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости для хромита измеряли в интервале температур 300 – 1200 К а титаномагнетита 900-1300 К (рис. 1).

Из рис.1. видно, что зависимости образцов хромита и титаномагнетита в исследуемом интервале температур имеют нелинейный сложный характер: наклон зависимости для хромита приблизительно при температуре 823 К резко увеличивается, а при 933 К уменьшается, для титаномагнетита при 1043 К резко увеличивается, а при 1173 К уменьшается. Зависимость для хромита в интервалах температур 300-823К и 933-1173 К, а для титаномагнетита 923-1043 К и 1183-1273 К имеют линейный характер.

Результаты измерений в виде зависимости  $\chi^{-1}(T)$  приведены на рис. 1.

Линейный характер зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в высшее указанных интервале температур свидетельствует о том, что эти зависимости подчиняются закону Кюри-Вейсса.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1)$$

где C-постоянная Кюри-Вейсса,  $\theta_p$ -парамагнитная температура Кюри.

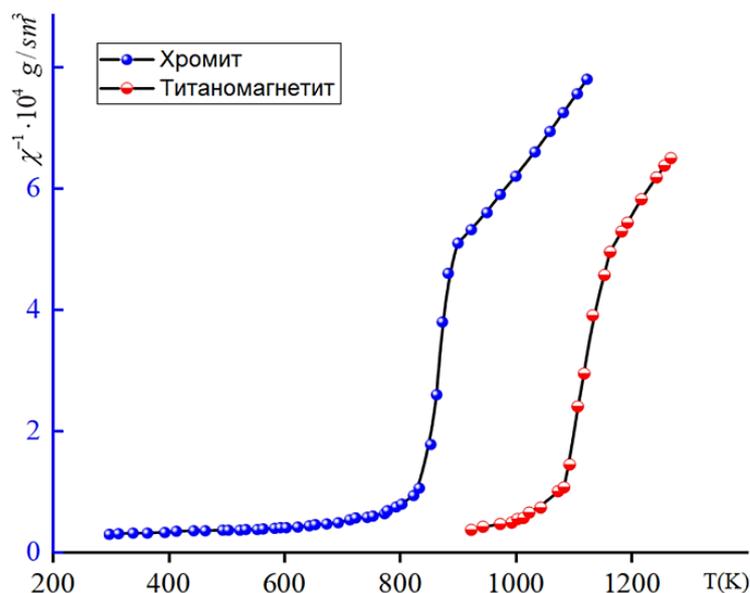


Рис. 1. Зависимости изученных образцов хромита –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и титаномагнетита –  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ .

Изменения на экспериментальных зависимостях  $\chi^{-1}(T)$  исследуемых образцов можно объяснить вышеописанными результатами для чистого железа. Сложный характер зависимости  $\chi^{-1}(T)$  чистого железа своеобразно отражается и на зависимостях  $\chi^{-1}(T)$  изученных соединений на основе железа в зависимости от температуры и состава немагнитных элементов (O).

Следовательно, изменения на зависимостях  $\chi^{-1}(T)$  изученных образцов происходят из-за магнитных и структурных (полиморфных) фазовых переходов, происходящих в них при определенных температурах [6]. В хромите при 823 К а титаномагнетита при 1043 К происходит структурный переход в его кубической решетке ГЦК→ОЦК. Эти фазовые переходы отражаются на зависимости  $\chi^{-1}(T)$  хромита- $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и титаномагнетита- $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  (рис. 1.) в виде скачков при температурах этих переходов. Изменения зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в изученных образцов, можно объяснить только структурными (полиморфными) переходами, происходящие при высшее указанные температуры в подрешетки железа этих образцов .

Из экспериментальных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  рассчитывали их основные парамагнитные характеристики: постоянные Кюри-Вейсса- $C$ , парамагнитные температуры Кюри- $\theta_p$  и магнитные моменты, приходящиеся на химическую формулу минерала- $\mu_{\text{фор}}$ . Результаты расчетов приведены в таблице. Анализ таблицы показывает, что магнитные характеристики ( $\theta_p$  и  $\mu_{\text{фор}}$ ) изученных соединений меньше по сравнению с магнитными характеристиками чистого железа.

Таблица 1.

Результаты расчетов

Минералы	Интервал температур, К	$\theta_p, K$	$C, 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot K$	$\mu_{\text{фор}}, \mu_B$
Хромит- $\text{FeCr}_2\text{O}_4$	300-820	63	1 300	16
	930-1170	520	72	3,6
	920-1040	850	250	7,5

Титаномагнетит- TiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1180-1270	910	56	3,5
---	-----------	-----	----	-----

Это можно объяснить увеличением расстояния между магнитными ионами железа, находящихся в узлах подрешетки, вследствие чего уменьшается магнитное обменное взаимодействие электронов 3d- оболочки ионов железа ответственное за возникновение магнитного упорядочения.  $\theta_p$  является энергетической мерой обменного взаимодействия. Из таблицы видно, что значения  $\theta_p$  для изученных образцов меньше, по сравнению с значениям для чистого железа ( $\theta_p = 1043 K$ ). Это объясняется тем, что, если частично или полностью заместить ионы Fe<sup>3+</sup> ионами Cr<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup> в кристаллической решетке образцов, которые в обеих структурах проявляют сильную тенденцию к занятию октаэдрических позиций, то это приведет к существенному понижению температуры Кюри.

Распределение катионов между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями в решетке титаномагнетита послужило предметом широкой дискуссии [7]. По данным нейтронной дифракции, большинство ионов Ti<sup>4+</sup> располагаются в октаэдрических позициях. Спиновые моменты октаэдрических и тетраэдрических ионов направлены противоположно. С увеличением числа ионов Ti<sup>4+</sup> точка Нееля снижается. Fe<sup>3+</sup> отдает предпочтение октаэдрическим позициям, фактическое распределение между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями может зависеть как от температуры, так и от состава.

### III. Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

При высоких температурах измерены зависимости  $\chi^{-1}(T)$  железосодержащих образцов - хромита FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и титаномагнетита TiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Установлено, что эти зависимости  $\chi^{-1}(T)$  подчиняются классическому закону Кюри – Вейсса.

По экспериментальным зависимостям изученных образцов определены их основные парамагнитные характеристики.

### Список использованной литературы:

1. Г.П. Кудрявцева Ферромагнетизм природных оксидов. – М.: Недра, 1988.
2. Ладынин А.В. Физические свойства горных пород. Новосибир. Гос. Унив-т. Новосибирск. 2010 — 101 с.
3. В.И. Трухин, В.И. Максимочкин. Магнетизм горных пород земной коры и особенности эволюции земли// Вестник. Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2008. – № 1. – С. 68
4. С. Крупичка Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т.1., Издательство «Мир», Москва, 1976. С. 345.
5. Kuvandikov O.K., Shakarov, K.H., Shodiev Z. M. and G. R. Rabbimova. Analysis of the Paramagnetic Properties of Pyrite, Arsenopyrite, and Chalcopyrite at High Temperatures // J of communications technology and electronics. – V.52. – №9 – 2007. – PP. 1062-1064.
6. Кувандиков О.К., Шакаров Х.О., Шодиев З.М., Хасанов Х.Б. Изучение парамагнитных свойств горных пород содержащих минералы при высоких температурах. Научно-технический и производственный журнал.// «Горный вестник» Узбекистана. – 2016 – 4. – №67 – С.84-87.
7. F. Hodel, M. Macouin, R. I. F. Trindade, et al. Magnetic Properties of Ferritchromite and Cr-Magnetite and Monitoring of Cr-Spinels Alteration in Ultramafic and Mafic Rocks.// Geochemistry, Geophysics, Geosystems – 2020 – Vol. 2 – Iss. 11  
<https://doi.org/10.1029/2020GC009227>

УДК 537.622.4

**Влияние атомов церия на структурные и магнитные свойства в  
монокристаллах  $(\text{Lu}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{Co}_7$  ( $x \leq 0.2$ )****Говорина В.В.**

лаборант-исследователь отдела магнетизма твёрдых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Селезнева Н.В.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ

**Андреев С.В.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник отдела магнетизма твёрдых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Незнахин Д.С.**

к.ф.-м. н., научный сотрудник отдела магнетизма твёрдых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

***Аннотация.** В данной работе исследуются структурные и магнитные свойства квазибинарного соединения  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Co}_7$  при  $x = (0.05, 0.10, 0.15, 0.20)$ . Подобраны оптимальные режимы синтеза монокристаллов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Co}_7$  с различными значениями  $x$ . Исследовано влияние замены атомов Lu атомами Ce на величину точки Кюри, намагниченности насыщения, констант магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии в широком интервале температур. В данных соединениях наблюдается явление анизотропии намагниченности насыщения. Полученные результаты позволяют лучше понять влияние замещения атомов на магнитные свойства соединений и их потенциальное применение в области создания высокоанизотропных магнитотвёрдых материалов.*

***Ключевые слова:** редкоземельные магнетики, монокристаллы, анизотропия намагниченности насыщения*

**Influence of cerium atoms on structural and magnetic properties in  $(\text{Lu}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{Co}_7$   
( $x \leq 0.2$ ) single crystals****Govorina V.V.**

Research assistant of the Department of solid-state magnetism, Research Institute of Physics and Applied Mathematics UrFU

**Selezneva N.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Condensed State Physics and Nanoscale Systems UrFU

**Andreev S.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of the of Department of solid-state magnetism, Research Institute of Physics and Applied Mathematics UrFU

**Neznakhin D.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher of the Department of solid-state magnetism, Research Institute of Physics and Applied Mathematics UrFU

**Annotation.** *In this work, the structural and magnetic properties of the quasi-binary compound  $(Lu_{1-x}Ce_x)_2Co_7$  at  $x = (0.05, 0.10, 0.15, 0.20)$  are investigated. The optimal synthesis modes of  $(Lu_{1-x}Ce_x)_2Co_7$  single crystals with different values of  $x$  have been found.. The influence of replacement of Lu atoms by Ce atoms on the Curie point value, saturation magnetization, magnetocrystalline anisotropy constants and anisotropy field in a wide temperature range has been investigated. Anisotropy of the saturation magnetization is observed. The results provide a better understanding of the effect of atom substitution on the magnetic properties of the compounds and their potential applications in the field of creating highly anisotropic hard-magnetic materials.*

**Keywords:** *rare-earth magnetics, single crystals, saturation magnetization anisotropy*

Бинарное соединение  $Lu_2Co_7$  является одноосным ферромагнетиком с высоким значением поля анизотропии. Точка Кюри составляет около 550 К. В данном соединении наблюдается явление анизотропии намагниченности насыщения, когда выше поля анизотропии  $M_S$  вдоль оси легкого и трудного намагничивания не совпадают. Поскольку в качестве редкоземельного элемента используется магнитонеактивный атом Lu, все магнитные свойства в данном соединении связаны с атомами кобальта. Замена одного магнитонеактивного атома другим приводит к изменению основных магнитных характеристик, таких как точка Кюри, намагниченность насыщения, поле анизотропии, значение констант магнитокристаллической анизотропии. Это хорошо видно при анализе магнитных свойств соединений  $Y_2Co_7$  [1] и  $La_2Co_7$  [2], в которых Y и La также являются магнитонеактивными атомами. Указанные различия обусловлены обменным взаимодействием атомов кобальта и напрямую связаны с параметрами кристаллической решетки.

С другой стороны, для производства высокоанизотропных постоянных магнитов с высокими значениями точки Кюри используют сплавы на основе Co. С целью удешевления производства магнитотвёрдых материалов рядом авторов предлагается использовать в качестве добавки атомы Ce. Редкоземельные элементы могут образовывать с кобальтом до 6 различных бинарных фаз при концентрации редкоземельного элемента менее 50 ат. % [3]. Одной из стабильных фаз является фаза  $Ce_2Co_7$  с точкой Кюри 123 К. Соединение  $Ce_2Co_7$  образуется по перитектической реакции, а церий является достаточно активным и летучим химическим элементом, в связи с этим синтез однофазного соединения затруднителен, и, по-видимому, из-за этого в настоящий момент в литературе отсутствует анализ магнитных свойств данного соединения.

Атом церия является магнитоактивным, а его ионный радиус больше ионного радиуса лютеция [4]. В связи с вышесказанным, представляет интерес исследование магнитных свойств квазибинарных соединений  $(Lu_{1-x}Ce_x)_2Co_7$ .

В данной работе синтезированы монокристаллы  $(Lu_{1-x}Ce_x)_2Co_7$  из высокочистых Lu, Ce и Co путём охлаждения расплава, приготовленного в индукционной печи,  $x = (0,05, 0,10, 0,15, 0,20)$ . Размер полученных монокристаллов составил около 2 мм в диаметре, толщина около 0,5 мм. Ориентирование образцов проведено с помощью Лауэ-дифрактометрии. Методом

порошковой дифракции удалось установить, что полученное соединение имеет пространственную группу симметрии  $R\bar{3}m$ , что характерно для соединений типа  $R_2Co_7$  [3], установлены параметры решётки при разных значениях  $x$ . Магнитные измерения выполнены с помощью установки PPMS DynaCool (Quantum Design) с опцией Vibrating Sample Magnetometer в температурном интервале 5-350 К, в магнитных полях напряженностью до 90 кЭ. Ранее авторами по результатам анализа кривых намагничивания были установлены температурные зависимости поля анизотропии и констант магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  и  $K_2$ , рассчитанных методом Саксмита-Томпсона, для  $Lu_2Co_7$ . То же было проделано и для составов с замещением церием, проведено сравнение полученных результатов. Установлена точка Кюри соединений с замещением с помощью температурных измерений намагниченности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-22-00313.

#### **Список использованной литературы:**

1. Andreev A. V. et al. Thermal expansion and spontaneous magnetostriction of  $R_2Co_7$  intermetallic compounds //Zh. Eksp. Teor. Fiz.:(USSR). – 1988. – Т. 94. – №. 4.
2. Kuz'min M. D. et al. Magnetic anisotropy of  $La_2Co_7$  //Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 118. – №. 5.
3. Ostertag W. The crystal structure of  $Er_2Co_7$  and other rare earth-cobalt compounds  $R_2Co_7$  ( $R= Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu, Y$ ) // Journal of the Less Common Metals. – 1967. – Т. 13. – №. 4. – С. 385-390.
4. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. Наука. 1971, 1032 с. – 1971.

УДК 314.748

**Влияние кристаллохимических условий роста монокристаллов тригональных ферроборатов  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  на их магнитные свойства**

**Еремин Е.В.**

д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

**Гудим И.А.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

**Титова В.Р.**

младший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

***Аннотация.** Монокристаллы  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  выращивали из двух видов растворов-расплавов – на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и на основе  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . Приводятся соотношения компонентов раствора-расплава, условия и режимы роста. Проведено сравнение магнитных свойств кристаллов, выращенных из разных растворов расплавов.*

***Ключевые слова:** рост кристаллов, антиферромагнетики, мультиферроики*

**Influence of crystallochemical conditions of growth of single crystals of trigonal ferrobates  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  with huntite structure on their magnetic properties**

**Eremin E.V.**

Dr.Sc., Senior Researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Gudim I.A.**

Ph.D., Senior researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Titova V.R.**

Junior Researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

***Annotation.**  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals were grown from two types of melt solutions - based on  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and based on  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . The ratios of solution-melt components, growth conditions and modes are given. A comparison was made of the magnetic properties of crystals grown from different melt solutions.*

***Keywords:** crystal growth, antiferromagnets, multiferroics*

Современный уровень развития радиоэлектроники требует материалы с высоким кристаллографическим совершенством и чистотой. Перспективным классом объектов исследования являются редкоземельные ферробораты с общей формулой  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  с

кристаллической структурой, изоморфной структуре минерала хантита  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ . Во всех представителях этого класса (с  $R=Y, \text{Pr} \div \text{Er}$ ) обнаружен магнитоэлектрический эффект, из чего следует, что эти кристаллы принадлежат к группе мультиферроиков, изучение которых является одним из важных направлений в современной физике твердого тела. [1-4].

В магнитном отношении ферробораты являются антиферромагнетиками с двумя взаимодействующими магнитными подсистемами (редкоземельной и железной). Железная подсистема упорядочивается при  $T_N = 30\text{--}40$  К. Редкоземельная подсистема подмагничена  $f$ - $d$  взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов.

Исследованием таких кристаллов занимаются десятки лабораторий во всем мире, однако технологии воспроизводимого получения высококачественных монокристаллов до сих пор нет. Цель настоящей работы – показать пример разработки технологии воспроизводимого выращивания монокристаллов на примере  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  из двух различных растворов расплавов: тримолибдата висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{B}_2\text{O}_3$  и вольфрамата лития  $\text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ .

В первую очередь необходимо было определить количественный состав раствор-расплавов. Это действие состояло из следующих шагов:

1. Приготовление раствора-расплава со стехиометрическим соотношением кристаллообразующих окислов.
2. Определение высокотемпературной кристаллизующей фазы и последовательности фаз ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeBO}_3 + \text{Fe}_3\text{BO}_6$ ).
3. Пополнение «дефицитным» окислом.
4. Получение требуемой фазы  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

В результате таких исследований для выращивания кристаллов  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выбраны растворы-расплавы: 80% вес.  $\{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 0,5(\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_2\text{O}_3)\} + 20\%$  вес.  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Таким образом для 100 г раствора-расплава были наплавлены:  $\text{B}_2\text{O}_3 - 16,2$  г,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 25,6$  г,  $\text{MoO}_3 - 24,0$  г,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,6$  г,  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 11,82$  г,  $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 13,78$  г.

Второй раствор-расплав: 78% вес.  $\{\text{Li}_2\text{WO}_4 + 3,3 \text{B}_2\text{O}_3 + 0,5(\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ho}_2\text{O}_3)\} + 22\%$  вес.  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Li}_2\text{WO}_4 - 24,05$  г,  $\text{B}_2\text{O}_3 - 26,62$  г,  $\text{Ho}_2\text{O}_3 - 21,09$  г,  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 18,78$  г,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 9,45$  г).

Области стабильности кристаллов  $\text{Ho}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  определены методом прямого фазового зондирования. Сама методика выращивания одинакова для обоих типов растворов-расплавов. Гомогенизация раствора-расплава осуществлялась при  $T=1000^\circ\text{C}$  в течение 5-10 часов с погруженным в него и вращающимся ( $\omega = 30$  об/мин) стержневым кристаллодержателем. Предварительный поиск температуры насыщения проводился по наблюдениям за образованием на кристаллодержателе спонтанных кристалликов. После повторной гомогенизации  $T_{\text{нас}}$  уточнялась в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$  с помощью уже полученных кристалликов. Обычно на стержневом держателе закреплялось 4 “точечных” затравок - качественные кристаллики размером  $\sim 1$  мм.

Температура насыщения составила 960 °С для первого и 980 °С для второго раствора-расплава. Ширина метастабильной зоны  $\Delta T_{\text{мет}} \approx 12^\circ\text{C}$  определялась как максимальное переохлаждение, при котором не было зарождения за 20-ти часовой период времени.

После перегрева раствора-расплава при  $T=1000^\circ\text{C}$  в течение 2-4 часов кристаллодержатель с затравками подвешивался над раствором-расплавом, и температура в печи понижалась до  $T=T_{\text{нас}} + 7^\circ\text{C}$ . Затем кристаллодержатель погружался в раствор-расплав на глубину 15-20 мм и включалось реверсивное (с периодом 1 мин) вращение со скоростью 30 об/мин. Через 15 мин температура понижалась до стартовой  $T=T_{\text{нас}} - 7^\circ\text{C}$ , что соответствует середине метастабильной зоны. Далее температура раствора-расплава плавно снижалась по программе с нарастающим темпом 1-2°С/сут, рассчитанным на скорости роста кристаллов не более 1 мм/сут.

После завершения процесса роста кристаллодержатель приподнимался над раствором-расплавом и охлаждался до комнатной температуры при отключенном питании печи. Растворы расплавы за 10-15 суточный цикл обычно теряли за счёт испарения не более 2% массы. После пополнения кристаллообразующими окислами в количестве, соответствующем массе извлечённых кристаллов, они имели  $T_{\text{нас}}$  близкие к исходным и использовались повторно.

Выращенные монокристаллы  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  получились размером порядка 5-8 мм, и имели сильно выраженный зеленый оттенок. Они отбирались для измерений с учетом возможности их ориентирования относительно основных кристаллографических осей.

Магнитные измерения были выполнены на установке Physical Properties Measurement System (Quantum Design) в температурном интервале 2–300 К и магнитных полях до 9 Тл.

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Измерение температурной зависимости намагниченности  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$  производилось в магнитном поле 0.1 Тл, направленном вдоль кристаллографической  $c$ -оси и в базисной плоскости вдоль  $a$ -оси.

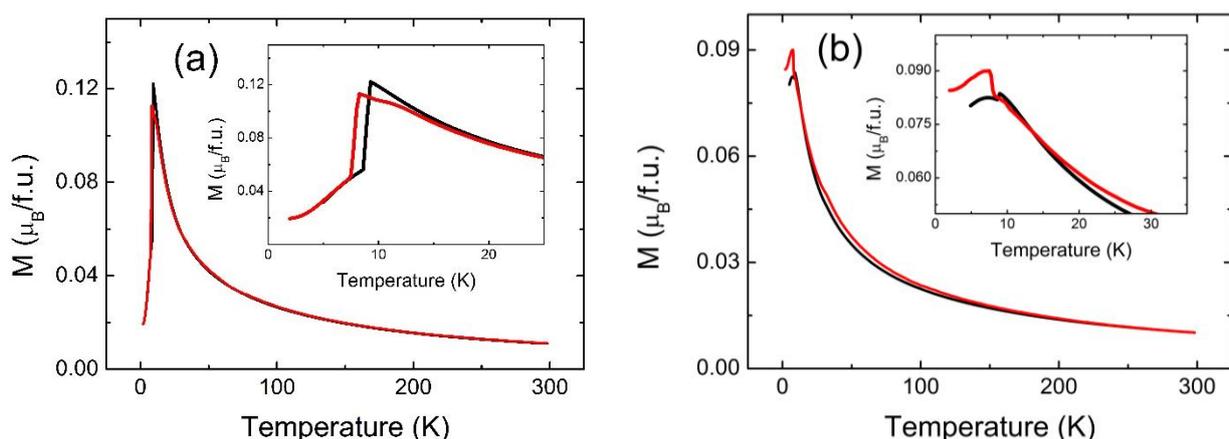


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Li}_2\text{WO}_4)$  (черная линия) и  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$  (красная линия), измеренные в магнитном поле 1 кОе и в геометрии  $\mathbf{H} \parallel c$  (a) и  $\mathbf{H} \perp c$  (b). На вставках тоже самое в другом масштабе.

Резкий излом на кривых намагничивания в районе 8 К указывает на спин-переориентационный переход типа «легкая плоскость» – «легкая ось». Из графиков на вставках видно, что наличие примеси приводит к уменьшению температуры перехода.

В парамагнитной области для обоих составов намагниченность практически изотропна и подчиняется закону Кюри-Вейса. Экспериментально найденные парамагнитные температуры Кюри отличаются незначительно и равны  $\theta = -67.7$  К для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Li}_2\text{WO}_4)$  и  $\theta = -47.6$  К для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$ . Отрицательный знак парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  говорит о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной системе, что характерно для всех ферроборатов со структурой хантита. Видно, что величина  $\theta$  имеет меньшее значение (по абсолютной величине) для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$ . Отсюда можно сделать вывод о присутствии немагнитных примесей в монокристалле, выращенном из растворителя на основе висмута.

Эффективный магнитный момент одной структурной единицы был рассчитан для всех составов и равен соответственно 12.9  $\mu_B$  для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Li}_2\text{WO}_4)$  и 12.5  $\mu_B$  для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$ . Видно, что экспериментальное значение для  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  оказалось равно в точности теоретическому значению  $\mu_{\text{eff}}$ .

Исходя из выше представленных данных, напрашивается вывод о том, что ферроборат  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ , выращенный из вольфрамат-литиевого растворителя не содержит примесей. Ферроборат, выращенный из висмут-молибдатного растворителя имеет эффективный магнитный момент одной структурной единицы 12.5  $\mu_B$ , что немного меньше теоретически найденного значения  $\mu_{\text{eff}}$ . Если предположить, что ионы  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  замещаются ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и используя разность в величинах  $\mu_{\text{eff}}$  для  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Li}_2\text{WO}_4)$  и  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$  можно сделать оценку примеси  $\text{Bi}^{3+}$ . В нашем случае получается, что в  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$  присутствуют ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в количестве 4 % at.

#### Список использованных источников:

1. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 640-653.
2. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – Т. 182. – С. 593-620.
3. В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. Колебательные спектры, упругие, пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства кристаллов  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 144, – С 1174-1183.
4. Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 138. – С. 226-230.

УДК 537.9

**Влияние электронного допирования на магнитные свойства зонного магнетика  $MnSi$  – случай  $Mn_{1-x}Rh_xSi$  ( $x \leq 0.05$ )****Краснорусский В.Н.**

н.с., Институт физики высоких давлений РАН

**Боков А.В.**

м.н.с., Институт физики высоких давлений РАН

**Сканченко Д.О.**

аспирант, ИФВД РАН, Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт»

**Алтынбаев А.В.**

к.ф.-м. н., ИФВД РАН, Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербургский государственный университет

**Алферьев И.**

студент, Санкт-Петербургский государственный университет

**Саламатин Д.А.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

**Волкова З.Н.**

к.ф.-м. н., ИФВД РАН, Институт физики металлов УрО РАН

**Герашенко А.П.**

д.ф.-м. н., ИФВД РАН, Институт физики металлов УрО РАН

**Семено А.В.**

к.ф.-м. н., ИФВД РАН, Институт общей физики РАН

**Сидоров В.А.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

**Бражкин В.В.**

академик РАН, директор Института, Институт физики высоких давлений РАН

**Цвященко А.В.**

к.ф.-м. н., Институт физики высоких давлений РАН

**Аннотация.** Поликристаллические образцы  $Mn_{1-x}Rh_xSi$  ( $x = 0.0125, 0.02, 0.025, 0.05$ ) синтезированы при высоком давлении и температуре в кубической структуре B20. В широком диапазоне температур  $2 \leq T \leq 400$  К и магнитных полей  $\mu_0 H \leq 9$  Т были детально измерена их намагниченность, получены спектры ЯМР ( $T = 4.2$  К) и малоуглового рассеяния нейтронов ( $x = 0.02$ ). На основе особенностей на производной намагниченности по магнитному полю была восстановлена магнитная фазовая диаграмма полученных соединений. Показано, что допирование зонного магнетика  $MnSi$  электронами приводит к уменьшению температуры магнитного упорядочения, существенному увеличению области существования А-фазы, появлению дополнительной высокотемпературной фазы  $T_C \sim 200$  К начиная с  $x \geq 0.025$ .

*Ключевые слова:* зонный магнетизм, электронное допирование, синтез при высоком давлении

**Effect of electron doping on magnetic properties of itinerant magnet MnSi – the case of Mn<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Si (x ≤ 0.05)**

**Krasnorussky V. N.**

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, RAS

**Bokov A. V.**

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, RAS

**Skanchenko D. O.**

HPPI RAS, Petersburg Nuclear Physics Institute National Research Center «Kurchatov Institute»

**Altynbaev E. V.**

PhD, HPPI RAS, PNPI NRC, Saint-Petersburg State University

**Alferiev I.**

Saint-Petersburg State University

**Salamatin D. A.**

PhD, Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of RAS

**Volkova Z. N.**

PhD, HPPI RAS, Institute of Metal Physics of UB of RAS

**Gerashchenko A. P.**

Dr.Sci., HPPI RAS, Institute of Metal Physics of UB of RAS

**Semeno A. V.**

PhD, HPPI RAS, Institute of General Physics of RAS

**Sidorov V.A.**

PhD, Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of RAS

**Brazhkin V.V.**

academician of RAS, director of the Institute, Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of RAS

**Tsvyashchenko A. V.**

PhD, Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of RAS

***Annotation.** In this work, polycrystalline samples of Mn<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Si (x = 0.0125, 0.02, 0.025, 0.05) were synthesized at high pressure in the cubic B20 structure. Magnetization in fields  $\mu_0 H \leq 9$  T over a wide temperature range of  $2 \leq T \leq 400$  K was measured in detail, NMR spectra at T = 4.2 K and small angle neutron scattering (x = 0.02) were obtained. The magnetic phase diagram of these compounds was constructed based on features on the magnetic field derivative of the magnetization. It is shown*

*that doping of MnSi itinerant magnet with electrons leads to a decrease in the temperature of magnetic ordering, a significant increase in the region of existence of the A-phase, and the appearance of an additional high-temperature phase  $T_C \sim 200$  K starting from  $x \geq 0.025$ .*

**Keywords:** *itinerant magnetism, electron-doping effects, high-pressure synthesis*

Зонные ферромагнетики (ФМ) в отличие от сильных ФМ (Fe, Co, Ni) характеризуются относительно низкой температурой упорядочения  $T_C$ , маленьким спонтанным магнитным моментом на атом  $\mu_S$ , который в разы меньше парамагнитного момента, отсутствием насыщения намагниченности в больших полях при  $T < T_C$ , большим падением  $T_C$  с приложением давления, а также большой зависимостью магнитных свойств от кристаллографических и химических изменений. Интерметаллическое соединение MnSi с  $T_C \sim 30$  К и  $\mu_S = 0.4 \mu_B$  является типичным примером такого слабого зонного магнетика.

В работе систематически исследованы магнитные свойства поликристаллических образцов твердых растворов замещения  $Mn_{1-x}Rh_xSi$  ( $x \leq 0.05$ ), синтезированных при высоком давлении и температуре в камере типа «тороид» в ИФВД РАН. Кристаллическая структура полученных образцов – кубическая B20 (пространственная группа  $P2_13$ ) без центра инверсии, как и у материнского MnSi. В таких структурах реализуется взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ), которое приводит к образованию монокиральной геликоидальной магнитной структуры при температурах  $T < T_C$ . Таким монокиральным соединениям свойственно образование необычного упорядочения - А-фазы (топологически стабильной спин-вихревой структуры с волновым вектором  $\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$ , скирмионной решетки) вблизи  $T_C$ . В работе представлены результаты измерения намагниченности, полученные при  $2 \leq T \leq 400$  К в полях  $H \leq 90$  кЭ, спектры ЯМР  $^{29}Si$  и  $^{55}Mn$  ( $T = 4.2$  К,  $H = 0$ ) и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) (для  $x = 0.02$ ). Измерения намагниченности были выполнены в ИФВД РАН на установке PPMS Quantum Design, спектры ЯМР получены в ИФМ УрО РАН.

На основе особенностей полевых зависимостей производной  $dM/dH$  была восстановлена фазовая диаграмма следующих составов  $x = 0.0125, 0.02, 0.025, 0.05$ . Для состава  $x = 0.02$  фазовая диаграмма, полученная из  $dM/dH$ , была сопоставлена с результатами МУРН, определены параметры ДМ взаимодействия и спиновой жесткости. Значения указанных параметров согласуются с соответствующими параметрами при замещении Mn на Co или на Ir<sup>1</sup>. При этом наблюдается существенное увеличение области стабильности А-фазы для всех исследуемых составов.

Помимо этого, было обнаружено, что замещение Mn ионами Rh с 4d незаполненной зоной, в отличие от допирования 3d и/или 5d металлами, приводит к образованию дополнительной магнитной фазы, характеризующейся высокотемпературным обменом с  $T \sim 200$  К для составов начиная с  $x \geq 0.025$ . Данная высокотемпературная фаза характеризуется наличием высокочастотного ЯМР сигнала на ядрах  $^{55}Mn$  с частотами  $\sim 180$  и  $310$  МГц, что соответствует магнитному моменту  $\sim 1.3$  и  $2.2 \mu_B / Mn$ . Отметим, что этот высокочастотный сигнал является дополнительным к основному низкочастотному, характерному для геликоидальной структуры и наблюдавшемуся прежде<sup>2</sup> на чистом MnSi. Для состава  $x = 0.0125$  он виден при  $\sim 50$  МГц, что соответствует  $\sim 0.31 \mu_B / Mn$ .

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ 22-12-00008.

#### Список использованной литературы:

1. Dhital C., DeBeer-Schmitt L., Zhang Q., et al. // Phys.Rev.B. – 2017. – V. 96. – P. 214425.
2. Motoya K., Yasuoka H., Nakamura Y., Wernick J.H. // Sol.St.Comm. – 1976. – V.19.– P.529.

УДК 537.533.9

## **Радиационные изменения структуры и магнитных свойств гексаферрита бария**

**Салахитдинова М.К.**

к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

**Ибрагимова Э.М.**

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхпроводящих материалов Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

**Винник Д.А.**

д.х.н., профессор РАН, Московский физико-технический институт (НИУ), Южно-Уральского государственного университета (НИУ), Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

**Живулин В.Е.**

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией, Южно-Уральского государственного университета (НИУ), Россия

**Пунда А.Ю.**

аспирант, Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Россия

**Кувандиков О.К.**

д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

**Шипкова Е.Д.**

Аспирант кафедры магнетизма Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

**Кулматова Г.А.**

докторант (PhD) кафедры общей физики Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

***Аннотация:** В данной работе исследовано влияние гамма-облучения и электронного облучения на воздухе при 320 К на кристаллическую структуру и магнитные свойства гексаферрита бария  $BaFe_{12}O_{19}$ . Облучения вызвали изменения соотношения кристаллических фаз. Показано, что если до облучения намагниченность насыщения составляла 1.2 етл/г, то после  $\gamma$ -облучения образца дозой  $2 \times 10^7$  Р намагниченность насыщения (измеренная при 300 К) достигла максимального значения  $\sim 34$  етл/г.*

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, гамма-облучение, электронное облучение, кристаллическая структура, намагниченность насыщения.

### **Radiation changes in the structure of crystals of solid solutions based on barium hexaferrite**

**Salakhitdinova M.K.**

Ph.D., Associate Professor, Department of General Physics, Samarkand State University named after SharofRashidov, Samarkand, Uzbekistan

**Ibragimova E.M.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Principal Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superconducting Materials of the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

**Vinnik D.A.**

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences, Moscow Institute of Physics and Technology (NIU), South Ural State University (NIU), St. Petersburg State University

**Zhivulin V.E.**

Ph.D., head of laboratory, South Ural State University (NRU), Russia

**Punda A.Yu.**

postgraduate student, South Ural State University (NRU), Russia

**Kuvandikov O.K.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of General Physics, Samarkand State University named after SharofRashidov, Samarkand, Uzbekistan

**Shipkova E.D.**

Postgraduate student of the Department of Magnetism, Faculty of Physics. Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia

**Kulmatova G.A.**

doctoral student (PhD) of the Department of General Physics, Samarkand State University named after SharofRashidov, Samarkand, Uzbekistan

**Annotation:** *In this work, the effect of gamma irradiation and electron irradiation in air at 320 K on the crystal structure and magnetic properties of barium hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  was studied. The irradiations caused crystal phase transformations. It was shown that before irradiation their magnetization is 1.2 emu/g, and after  $\gamma$ -training of the sample with a dose of  $2 \times 10^7$  R, the saturation magnetization (measured at 300 K) reaches its maximum value ( $\sim 34$  emu/g).*

**Keywords:** *barium hexaferrite, gamma irradiation, electron irradiation, crystal structure, saturation magnetization.*

Повышенный интерес к гексаферриту бария ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) и ферритам на его основе обусловлен их высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения, магнитной проницаемости, электрического сопротивления, а также их коррозионной и химической стойкостью и др., что делает эти магнитные материалы перспективными для применений в различных устройствах сверхвысокочастотной электроники (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти и др.) [1]. Работа

таких устройств в условиях радиационного воздействия требует детального понимания влияния гамма-облучения, облучения электронами и нейтронами на их технические характеристики. С другой стороны, радиационное воздействие позволяет целенаправленно изменять структурные и магнитные свойства ферритов как в процессе, так и после изготовления ферритов,

Цель настоящей работы — изучение влияния гамма-облучения и электронного облучения на кристаллическую структуру и магнитные свойства гексаферрита бария. Объекты исследования изготовлены в Южно-Уральском государственном университете (национальный исследовательский университет, Россия), по методике, описанной в [2, 3]. Структурные исследования выполнялись до и после облучения с помощью рентгеновского дифрактометра (PANalytic, Нидерланды). Образцы площадью  $1 \text{ см}^2$ , толщиной  $1 \pm 0,05$  и  $8 \pm 0,1$  мм облучались в  $\gamma$ -поле  $^{60}\text{Co}$  с изотропной  $4\pi$ -геометрией при мощности дозы  $84 \text{ Р/с}$  на воздухе при температуре  $323 \text{ К}$ . (Институт ядерной физики АН Узбекистана, ИЯФ). Облучение гамма-квантами с энергией  $1,17$  и  $1,33 \text{ МэВ}$  достаточно, чтобы возбудить ядра  $\text{Ba}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{O}$  и тем самым вызвать смещения атомов из узлов решетки. Измерения проводились после длительной релаксации кристаллической решетки образцов после образования изначально нестабильных дефектов. Облучение электронами проводилось на ускорителе при мощности энергии электронов  $5 \text{ МэВ}$ . Измерения намагниченности выполнены с помощью Гауссметра (Gaussmeter Model GM2).

При возбуждении с энергиями выше порога  $1,02 \text{ МэВ}$  образуются электрон-позитронные пары, влияющие на электронную структуру. При облучении сходящимся на образец  $\gamma$ -пучком достигается наибольшая плотность  $\gamma$ -облучения, в результате кристаллическая решетка повреждается и нагревается, что достаточно для структурно-фазовых переходов. Анализ рентгеноструктурных измерений гексаферрита бария показывает, что  $\gamma$ -облучение дозой  $2 \times 10^7 \text{ Р}$  вызывало увеличение основной структурной фазы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  за счет уменьшения количества фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$ . При этом объемное содержание фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{2,957}\text{O}_4$  практически не изменилось. Исследования магнитных свойств  $\text{Ba}$ -гексаферрита при  $300 \text{ К}$  показали, что до облучения их намагниченность составляла  $1.2 \text{ emu/g}$ , а после  $\gamma$ -облучения образца дозой  $2 \times 10^7 \text{ Р}$  насыщенная намагниченность достигла максимального значения ( $\sim 34 \text{ emu/g}$ ).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта СПбГУ 103751372.

### Список использованной литературы:

1. Jalli J. MFM studies of magnetic domain patterns in bulk barium ferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) single crystals / J. Jalli, Y. Hong, G. S. Abo, S. Bae, J. Lee, J. Park, B.C. Choi, S. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – № 32. – p. 2627-2631
2. Meng Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol-gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 583. – p. 220-225.
3. Винник Д.А., Живулин В.Е., Зыкова А.Р. и др. Спектроскопия вкосокоэнтропийной керамики со структурой магнетоплюмбита // Журнал структурной химии. – 2023.- т.64.-№ 6 – с.1-9.

УДК 537.622.5

**Эффект изовалентного замещения на магнитное состояние соединений****Селезнева Н.В.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Шерокалова Е.М.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Волегов А.С.**

к.ф.м.н., доцент, Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Носова Н.М.**

м.н.с., Институт естественных наук и математики,  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

**Баранов Н.В.**

д.ф.м.н., г.н.с., Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

**Аннотация.** Синтезированы поликристаллические образцы  $Fe_{0.25}TiS_{2-y}Se_y$  халькогенидных соединений, которые исследованы с помощью рентгеновской дифракции, измерений намагниченности и магнитосопротивления. Показано, что замещение по анионной подрешетке приводит к немономонному изменению температуры магнитного упорядочения. Из-за увеличения межатомных расстояний при увеличении содержания селена в системе  $Fe_{0.25}TiS_{2-y}Se_y$  происходит снижение магнитокристаллической анизотропии и переход от поведения, характерного для изинговских магнетиков к гайзенберговским.

**Ключевые слова:** Халькогениды переходных металлов, слоистая структура, изовалентное замещение, антиферромагнитное упорядочение, индуцируемые полем фазовые переходы, магнитная анизотропия, магнитный гистерезис.

**Effect of isovalent substitution on the magnetic state of  $Fe_{0.25}Ti(S,Se)_2$  compounds****Selezneva N.V.**

PhD., associate professor, professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Sherokalova E.M.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Volegov A.S.**

PhD., associate professor, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Nosova N.M.**

junior researcher, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Baranov N.V.**

Dr. Sci., professor, N.M. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Division,  
Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

**Annotation.**

*Polycrystalline samples of  $Fe_{0.25}TiS_{2-y}Se_y$  chalcogenide compounds were synthesized and studied using X-ray diffraction, magnetization and magnetoresistance measurements. It is shown that substitution along the anion sublattice leads to a non-monotonic change in the temperature of magnetic ordering. Due to an increase in interatomic distances with an increase in selenium content, the magnetocrystalline anisotropy decreases and a transition from behavior characteristic of Ising magnets to Heisenberg ones occurs.*

**Keywords:** *Transition metal chalcogenides, layered structure, isovalent substitution, antiferromagnetic ordering, field-induced phase transitions, magnetic anisotropy, magnetic hysteresis.*

Среди неорганических соединений имеется ряд естественных аналогов мультислоев и квазидвумерных магнетиков, которые можно рассматривать как идеальные моноатомные мультислойные структуры, являющиеся уникальными модельными объектами для исследования физических явлений, присущих мультислоям и квазидвумерным структурам. К таким соединениям относятся, в частности, дихалькогениды титана  $TiX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ), интеркалированные атомами  $3d$  металлов между трехслойными блоками  $X-Ti-X$ , что позволяет получать структуры, состоящие из слоев магнитных атомов, разделенных немагнитными прослойками. Целенаправленное изменение сорта и концентрации  $3d$  атомов, внедренных в межслоевое пространство соединений  $TiX_2$ , позволяет в широких пределах варьировать величину внутрислоевых и межслоевых обменных взаимодействий и получать слоистые магнитные системы с различным характером магнитного упорядочения. В частности, в системе  $Fe_xTiS_2$  с увеличением содержания Fe реализуются различные магнитные состояния: спиновое и кластерное стекло при  $x < 0.25$ , антиферромагнитное упорядочение при  $x \approx 0.25$ , кластерное стекло при  $x \approx 0.33$ , затем снова антиферромагнитное состояние при  $x \approx 0.50$ , которое переходит в ферромагнитный порядок при  $x > 0.50$  [1]. Анионная подрешетка также играет существенную роль в установлении магнитного порядка. Например, в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  при низких содержаниях селена ( $y < 0.5$ ) происходит спин-флип переход из антиферромагнитного (АФ) состояния в метастабильное ферромагнитное (Ф) состояние, который сопровождается необычно большим гистерезисом ( $H_c \sim 60$  кЭ при  $T = 2$  К) и гигантским магнитосопротивлением. Увеличение содержания селена ( $y > 0.5$ ) приводит к переходам типа спин-флоп с критическими полями до 450 кЭ [2]. При увеличении концентрации железа в соединениях до  $x = 0.66$  наблюдается поведение намагниченности, характерное для высокоанизотропных ферромагнитных материалов, в то время как замещение серы на селен  $Fe_xTiS_{2-y}Se_y$  приводит к антиферромагнитному поведению [3].

Настоящая работа посвящена получению и исследованию замещенных

антиферромагнитных соединений  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  с целью установления роли халькогена в формировании магнитного состояния соединений при сохранении содержания атомов железа. С помощью твердофазного синтеза получены поликристаллические образцы  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 2$ ), проведена их рентгенографическая аттестация и измерения магнитных и электрических свойств. Соединение  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$  относится к структурному типу  $\text{M}_5\text{X}_8$  в котором атомы железа и вакансии упорядочены с образованием сверхструктуры  $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$  ( $a_0$  и  $c_0$  — параметры решетки-матрицы  $\text{TiS}_2$ ) в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C 2/m$ ). Установлено, что при увеличении концентрации селена больше  $y = 0.1$  происходит переход к структуре типа  $\text{CdI}_2$  ( $P\bar{3}m1$ ), что указывает на отсутствие упорядочения атомов Fe, расположенных в октаэдрических позициях между тройными слоями X–Fe–X. При замещении в анионной подрешетке происходит практически изотропное увеличение параметров решетки из-за различия ионных радиусов серы и селена.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности и электросопротивления и полевые зависимости намагниченности и магнитосопротивления для соединений  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  с разным содержанием селена. Рост концентрации селена приводит к немономонному изменению температуры магнитного упорядочения в пределах 35–55 К и существенно модифицирует поведение намагниченности и электросопротивления. При малых концентрациях селена ( $y < 0.5$ ) наблюдаются индуцируемые полем переходы из АФ состояния в метастабильное Ф. Перемагничивание в Ф состояние в этих соединениях сопровождается большим гистерезисом ( $H_c$  до 55 кЭ при  $T = 2$  К). Такое поведение характерно для изинговских систем. В таких магнетиках магнитокристаллическая анизотропия превосходит по величине энергии обменное взаимодействие. Большая магнитокристаллическая анизотропия обусловлена существованием большого незамороженного орбитального момента атомов Fe [4]. При увеличении концентрации селена выше  $y = 0.5$  АФ-Ф переход в используемом нами диапазоне полей не выявлен, так как для разрушения АФ структуры в этих соединениях требуются более высокие магнитные поля.

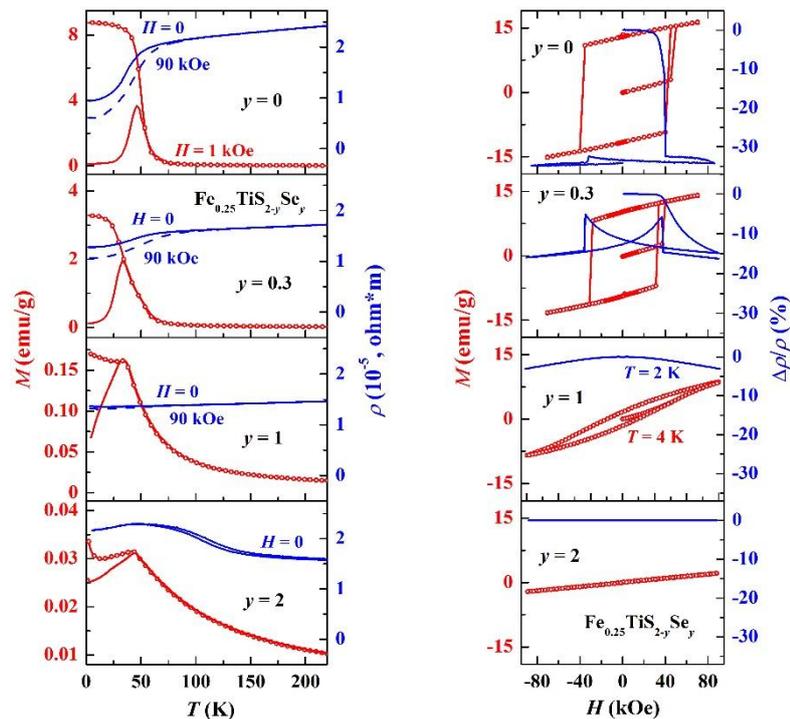


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности и электросопротивления (слева) и полевые зависимости намагниченности и магнитосопротивления (справа) для соединений  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  с разным содержанием селена.

Полученные результаты позволяют предположить, что в соединениях  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  в результате увеличения межатомных расстояний происходит снижение магнитокристаллической анизотропии и переход от поведения, характерного для изинговских магнетиков к гайзенберговским. Кроссовер от изинговского поведения к гайзенберговскому при замещении происходит в образцах с содержанием селена  $0.5 < y < 1.5$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (грант № 22-13-00158).

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. Multiple magnetic states and irreversibilities in the  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  system // Physical Review B. – 2021. – Vol. 104. – P. 064411.
2. Baranov N.V., Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Baglaeva Y.A., Ovchinnikov A.S., Tereshchenko A.A., Gorbunov D.I., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. Magnetic phase transitions, metastable states and magnetic hysteresis in antiferromagnetic compounds  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  // Physical Review B. – 2019. – Vol. 100. – P. 024430.
3. Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Shishkin D.A., Baranov N.V. Crystal structure, magnetic state and electrical resistivity of  $\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$  as affected by anionic substitutions // Materials Research Express. – 2017. – Vol. 4. – P. 106102.
4. Shibata G. et al. Large Orbital Magnetic Moment and Strong Perpendicular Magnetic Anisotropy in Heavily Intercalated  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – №. 23. – P. 12929-12936.

УДК 537.632

**Взаимное влияние двух магнитных подсистем в фазах  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$   
( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ )****Кульчу А.Н.**аспирант, факультет наук о материалах, кафедра неорганической химии МГУ им.  
Ломоносова**Халания Р.А.**

к. х. н., инженер кафедры неорганической химии МГУ им. Ломоносова

**Верченко В.Ю.**

к. х. н., в. н. с. кафедры неорганической химии МГУ им. Ломоносова

**Миронов А.В.**

к. х. н., с. н. с. кафедры неорганической химии МГУ им. Ломоносова

**Богач А.В.**

к. ф-м. н., с. н. с. института общей физики им. А.М. Прохорова

**Козлякова Е.С.**к. ф-м. н., с.н.с. кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, МГУ им.  
Ломоносова**Аксенов С.М.**д. х. н., зав. лабораторией арктической минералогии и материаловедения, Кольский  
научный центр**Хрыкина О.Н.**

к. х. н., м. н. с. института кристаллографии им. А.В. Шубникова

**Шевельков А.В.**

д. х. н., зав. кафедрой неорганической химии, МГУ им. Ломоносова

***Аннотация.** В системах  $R-T-Ga(Ge)$  ( $R = Tb, Dy$ ,  $T = Cr, Mn$ ) были получены новые интерметаллические соединения,  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ , представляющие собой фазы внедрения, производные от фаз  $RGa_3$ . Данные фазы представляют уникальную возможность проследить влияние подрешетки  $T$  металла на формирование магнитных взаимодействий между  $R$  и  $T$  подструктурами и, следовательно, проявляемых ими магнитных свойств.*

***Ключевые слова:** интерметаллиды  $R_3T_5$ , сверхструктурные фазы, магнитное упорядочение*

**Interplay of two magnetic substructures in the  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$  phases  
( $R = Tb, Dy$ ;  $T = Cr, Mn$ )****Kulchu A.N.**

PhD student, Department of Material Science, Lomonosov MSU

**Khalaniya R.A.**

Candidate of Chemical Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov MSU

**Verchenko V.Y.**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov MSU

**Mironov A.V.**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov MSU

**Bogach A.V.**

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

**Kozlyakova E.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Department of the Physics of Low Temperatures and Superconductivity, Lomonosov MSU

**Aksenov S.M.**

Doctor of Chemical Sciences, Laboratory of Arctic Minerology and Material Sciences, Kola Science Center of RAS.

**Khrykina. O.N.**

Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, Shubnikov Institute of Crystallography.

**Shevelkov A.V.**

Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov MSU

**Annotation.** *In R-T-Ga(Ge) (R = rare earth elements, T = transition metal) systems, new intermetallic compounds  $RT_{\delta}(Ga,Ge)_3$ , filled derivatives of  $RGa_3$  phases, were obtained. These phases present a unique opportunity to explore effects of guest T atoms on the formation of magnetic interactions between R and T substructures and magnetic properties the compounds demonstrate.*

**Keywords:** *Rare-earth intermetallics, superstructure phases, magnetic ordering*

В системах R-T-(Ga,Ge), где R = Sm, Tb, Dy, а T = Cr и Mn нами были получены новые интерметаллические фазы  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$ ,  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ . Данные фазы принадлежат к семейству фаз  $RT_{\delta}Ga_3$ , которые являются производными от  $RGa_3$  (тип  $AuCu_3$ ). Соединения  $RT_{\delta}Ga_3$  образуются за счет заполнения части октаэдрических пустот ( $\delta$ )  $Ga_6$  атомами переходного металла (T). Пустоты могут заполняться неупорядоченно с образованием фаз  $RT_xGa_3$  [1, 2] или упорядоченно по мотиву ОЦК ( $R_4TGa_{12}$ ) [3, 4].  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$ ,  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  были получены в виде монокристаллов из расплава с использованием избытка Ga в качестве флюса. Синтез проводили по стандартной ампульной методике. Добавление Ge в исходную

смесь способствуют увеличению концентрации атомов Т, что приводит к переходу от фаз  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  к  $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ .

Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы  $RT_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) можно описать в рамках структуры перовскита  $ABO_3$ , где атомы Т частично заселяет позицию В катиона. Частичное замещение Ga на Ge приводит к получению фаз с большим содержанием Т и его упорядочению в кристаллической структуре ( $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$ ).

Измерения физических свойств показали значительные различия в поведении и влиянии Cr и Mn на магнитные взаимодействия в полученных соединениях. С увеличением содержания Cr в фазах усиливается его влияние на подрешетку редкоземельного элемента, что проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме R ( $R = Tb, Dy$ ) в сверхструктурных фазах  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ , о чем свидетельствует появление гистерезиса при низких температурах.

В фазах с Mn подрешетка Mn демонстрирует ферромагнитное упорядочение, причем наблюдается тенденция к увеличению  $T_C$  с увеличением содержания Mn, т.е. при переходе от неупорядоченных фаз  $R Mn_x Ga_3$  к сверхструктурным  $R_4 Mn_{1-x} Ga_{12-y} Ge_y$ . Подрешетка Mn заметно влияет на подрешетку R ( $R = Tb$  и  $Dy$ ), вызывая ее частичное ферромагнитное упорядочение ниже  $T_C$ , а при низких температурах наблюдается неколлинеарный антиферромагнетизм, связанный с антиферромагнитным упорядочением оставшейся части магнитного момента подрешетки R. Наличие ферромагнитной составляющей в фазах ведет к появлению магнитного гистерезиса, причем наблюдаемая коэрцитивная сила зависит как от природы атома R, так и от содержания Mn, чье увеличение ведет к снижению коэрцитивной силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00006.

#### Список использованной литературы:

1. K. A. Benavides, L. J. Treadwell, G. D. Campbell, R. N. McDougald, G. T. McCandless, J. Y. Chan. Structural Stability and Magnetic Properties of  $LnM_xGa_3$  ( $Ln = Ho, Er$ ;  $M = Fe, Co$ ;  $x < 0.2$ ) // *Polyhedron* - **2016** – 114 – pp. 56–61.
2. B. W. Fulfer, J. D. McAlpin, J. Engelkemier, G. T. McCandless, J. Prestigiacomo, S. Stadler, D. C. Fredrickson, J. Y. Chan. Filling in the Holes: Structural and Magnetic Properties of the Chemical Pressure Stabilized  $LnMn_xGa_3$  ( $Ln = Ho-Tm$ ;  $x < 0.15$ ) // *Chem. Mater* – **2013** – 26 – pp. 1170–1179.
3. B. L. Drake, F. Grandjean, M. J. Kangas, E. K. Okudzeto, A. B. Karki, M. T. Sougrati, D. P. Young, G. J. Long, J. Y. Chan. Crystal Growth, transport, and the Structural and Magnetic Properties of  $Ln_4FeGa_{12}$  with  $Ln = Y, Tb, Dy, Ho$  and  $Er$  // *Inorg. Chem* – **2009** – 42- pp. 445–456.
4. B. R. Slater, H. Bie, S. S. Stoyko, E. D. Bauer. Thompson, J. D.; Mar, A. Rare Earth Chromium Gallides  $RE_4CrGa_{12}$  ( $RE = Tb-Tm$ ) // *J. Solid State Chem* – **2012** – 196– pp. 409–415.

УДК 537.9

## **Функциональная характеристика кристаллов MnSb и композитов MnSb-GaSb**

**Нехаева Е.И.**

лаборант-исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

**Овешников Л.Н.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

**Харламова А.М.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Припеченков И.М.**

аспирант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Риль А.И.**

научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Джалолиддинзода М.**

аспирант, Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

**Давыдов А.Б.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

**Ганьшина Е.А.**

д.ф.-м. н., профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

**Грановский А.Б.**

д.ф.-м. н., профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

***Аннотация.** В работе обсуждаются результаты характеристики свойств кристаллов MnSb и композита MnSb-GaSb. Структурные исследования подтверждают сохранение параметров фазы MnSb при добавлении GaSb. Магнитные и магнитооптические свойства рассматриваемых систем также оказываются аналогичны. Анализ магнетотранспортных данных выявляет различия в температурной эволюции кривых магнетосопротивления, а также температурной зависимости амплитуды аномального эффекта Холла для кристалла MnSb и композита MnSb-GaSb. Данное поведение связывается с наличием растворённых атомов марганца в матрице GaSb.*

***Ключевые слова:** высокотемпературные ферромагнетики, ферромагнитные композиты, магнитные и магнитооптические свойства, магнетотранспорт*

**Functional characterization of MnSb crystals and MnSb-GaSb composites**

**Nekhaeva E.I.**

Research Assistant, National Research Center «Kurchatov institute»

**Oveshnikov L.N.**

PhD, Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

**Kharlamova A.M.**

PhD, Senior Researcher, Lomonosov Moscow State University

**Pripechenkov I.M.**

PhD student, Lomonosov Moscow State University

**Ril' A.I.**

Researcher, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

**Jaloliddinzoda M.**

PhD student, National University of Science and Technology "MISIS"

**Davydov A.B.**

PhD, Senior Researcher, P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

**Gan'shina E.A.**

Dr.Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University

**Granovsky A.B.**

Dr.Sc., Professor, Lomonosov Moscow State University

**Annotation.** *In this work we discuss the results of characterizing the properties of MnSb crystals and the MnSb-GaSb composite. Structural studies confirm the preservation of the parameters of the MnSb phase upon addition of GaSb. Magnetic and magneto-optical properties of systems under study are also similar. Analysis of magnetotransport data reveals differences in the temperature evolution of magnetoresistance curves, as well as the temperature dependence of the anomalous Hall effect amplitude for the MnSb crystal and the MnSb-GaSb composite. This behavior is associated with the presence of diluted manganese atoms in the GaSb matrix.*

**Keywords:** *high-Tc ferromagnets, ferromagnetic composites, magnetic and magneto-optical properties, magnetotransport*

Реализация ферромагнитного (ФМ) состояния в рамках полупроводниковой системы составляет одну из ключевых концепций расширения функциональности спинтронных устройств. Роль ФМ компоненты в такой системе сводится к спиновой поляризации носителей заряда в полупроводниковой матрице, относительно небольшой плотностью которых можно эффективно управлять внешними воздействиями. Поэтому ключевыми требованиями к подобным материалам являются наличие взаимодействия магнитной и проводящей подсистем, а также высокие температуры ФМ упорядочения, определяющие перспективу применения подобных материалов на практике. Создание двухкомпонентных композитных систем позволяет использовать материалы с высокой температурой Кюри, однако, наличие эффективного взаимодействия носителей заряда в матрице с ФМ включениями зависит от множества аспектов конкретной системы, что актуализирует экспериментальные исследования в этой области. Антимонид марганца (MnSb) характеризуется высокой

температурой Кюри, а также является структурно совместимым с классическими полупроводниками  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , что обуславливает интерес к данному соединению. Однако, несмотря на довольно подробные исследования его магнитного отклика [1], магнетотранспортные свойства MnSb плохо изучены [2], что ограничивает возможности по анализу свойств композитов на его основе.

В рамках настоящей работы анализировалась связь между магнетотранспортными свойствами кристалла MnSb и композита MnSb-GaSb с высокой долей ФМ компоненты (70%). Кроме того, проводилась подробная характеристика их структурных и магнитных свойств. Важно отметить, что получение кристаллов MnSb осложняется довольно большой областью гомогенности данного соединения, что зачастую приводит к сегрегации фазы Sb. Следы этой фазы наблюдались в исследуемом в настоящей работе кристалле MnSb, что сопровождалось небольшим избытком марганца в основной фазе, однако, для композитного образца детектировались только две целевые фазы GaSb и MnSb. Микроструктурные исследования композита MnSb-GaSb показали довольно однородное пространственное распределение фаз, с характерными размерами областей MnSb порядка 10 мкм. Заметной особенностью в данном случае является отсутствие видимых следов возникновения перколирующей области MnSb, поскольку зёрна MnSb всегда окружены матрицей GaSb. Более детальный анализ показал наличие отдельных зёрен MnSb размером порядка 1 мкм в областях GaSb. Магнитооптические исследования показали, что спектры для кристалла MnSb и композита MnSb-GaSb качественно практически идентичны, что определяет доминантную роль фазы MnSb в формировании магнитных свойств композита MnSb-GaSb. Величины намагниченности насыщения, а также высокие значения температуры Кюри (550-570 К), указывают на то, что элементный состав фазы MnSb в исследованных образцах близок к стехиометрическому соотношению, то есть, лишь малый избыток атомов марганца.

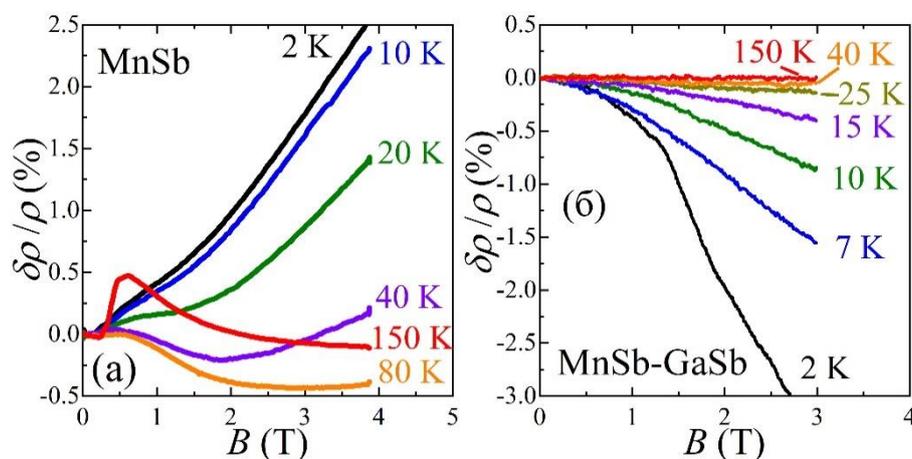


Рис. 1. Кривые магнетосопротивления при различных температурах для (а) кристалла MnSb и (б) композита MnSb-GaSb.

Температурные зависимости сопротивления для обоих образцов демонстрируют выраженный металлический характер, однако, сопротивление композита оказывается заметно выше из-за вклада полупроводниковой матрицы GaSb. Полученные значения проводимости композита не могут быть описаны в рамках простой формулы Ландауэра [3], что может объясняться возможностью формирования дополнительных барьеров на границах фаз GaSb/MnSb или особенностями пространственного распределения зёрен MnSb. Кривые магнетосопротивления (MC) для исследуемых кристаллов показаны на рис. 1. Видно, что для MnSb (рис. 1а) при гелиевой температуре наблюдается отчетливый вклад классического положительного MC, а при повышении температуры проявляется отрицательное MC (ОМС), связываемое со вкладом спин-зависимого рассеяния. Отсутствие ОМС при низких температурах в данном случае указывает на то, что основным источником соответствующего

рассеяния является магнитный беспорядок, порождаемый тепловыми флуктуациями. Для композита MnSb-GaSb (рис. 1б) МС оказывается отрицательным практически во всем температурном диапазоне. Однако, амплитуда ОМС начинает заметно увеличиваться только ниже 25 К. Подобное отличие в поведении указывает на существенный вклад матрицы GaSb в наблюдаемых эффектах.

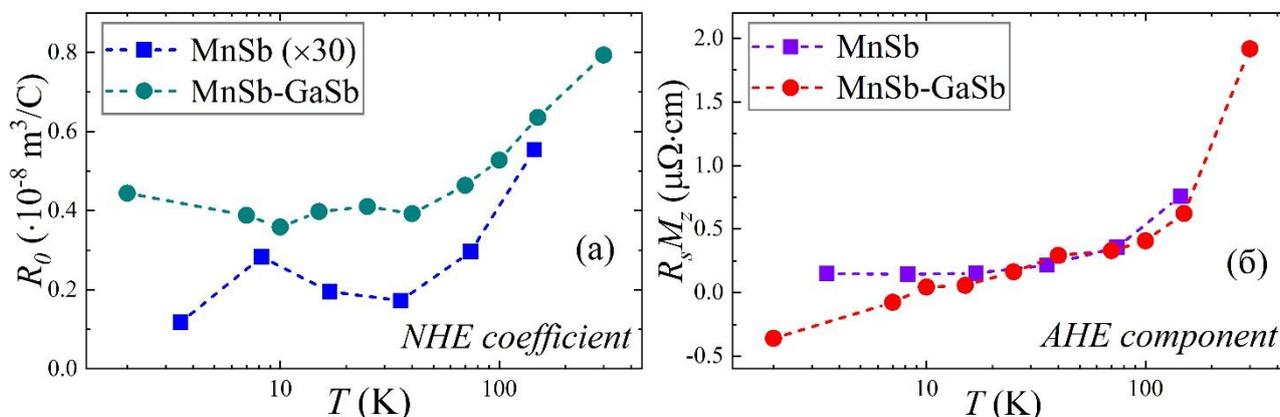


Рис. 2. Температурная зависимость (а) коэффициента нормального эффекта Холла  $R_0$  и (б) амплитуды аномального эффекта Холла для исследуемых образцов. Значения  $R_0$  для кристалла MnSb были умножены на 30 для большей иллюстративности.

Полевые зависимости холловского сопротивления  $\rho_{xy}$  исследуемых образцов оказываются заметно нелинейными, что связывается с наличием вклада аномального эффекта Холла (АЭХ). Для оценки соответствующих эффектов использовалось стандартное представление  $\rho_{xy}(B) = R_0 B + R_s M_z$ , в котором первое слагаемое характеризует вклад нормального эффекта Холла (НЭХ), а второе – вклад АЭХ. Температурные зависимости коэффициента НЭХ (рис. 2а) качественно схожи для кристалла MnSb и композита и демонстрируют рост величины при увеличении температуры. Однако значения  $R_0$  для MnSb оказываются более чем на порядок ниже, чем в композитном образце, что явно указывает на наличие существенного вклада полупроводниковой матрицы. С другой стороны, значения амплитуды АЭХ (рис. 2б) в исследуемых образцах оказываются близки вплоть до низких температур. Это указывает на то, что при высоких температурах АЭХ в композите определяется исключительно фазой MnSb. Однако расхождение кривых ниже 25 К указывает на возникновения дополнительного вклада в композите. Так, для кристалла MnSb амплитуда АЭХ уменьшается с температурой ввиду корреляции этой величины с удельным сопротивлением системы, но выходит на некоторое плато. С другой стороны, в композите амплитуда АЭХ продолжает меняться и даже становится отрицательной. Учитывая описанные особенности МС и эффекта Холла в композите, причиной наблюдаемого поведения полагается наличие растворённых атомов марганца в матрице GaSb, которые ниже 25 К формируют коррелированное магнитное состояние, по аналогии с разбавленными магнитными полупроводниками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-73-20220.

#### Список использованной литературы:

1. T. Okita, Y. Makino. // J. Phys. Soc. Jap. – 1968. – Vol. 25. – p. 120.
2. M. Nogami, M. Sekinobu, H. Doi. // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 3. – p. 572.
3. R. Landauer. // J. Appl. Phys. – 1952. – Vol. 23. – p. 779.

УДК 537.632

## **Исследование стабильности и магнитных свойств ферромагнитной фазы сплава Mn-Al-Ga в зависимости от времени измельчения**

**Нечаев К.С.**

магистрант, инженер научного проекта,

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Важинский Н.М.**

магистрант, инженер научного проекта,

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Фортуна А.С.**

аспирантка, ассистент кафедры физического материаловедения,

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Горшенков М.В.**

к. т. н., доцент кафедры физического материаловедения,

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

***Аннотация.** Сплав состава  $Mn_{54,1}Al_{37,6}Ga_{8,3}$  был измельчен путем ударного механического воздействия с последующим истиранием в агатовой ступке. Дальнейшее измельчение проходило в планетарной шаровой мельнице в течение 1, 3 и 6 часов без использования поверхностно-активных веществ, в связи с чем данный режим был назван «сухим». Для проверки термической стабильности порошка в напряженном состоянии образец после 6 часов помола был отожжен при 700 °С в течение 20 минут. По данным полученным после каждой стадии механического измельчения и отжига были установлены закономерности изменения магнитных свойств и фазового состава образца, размера и формы частиц, а также параметров решетки и степени тетрагональности  $\tau$ -фазы. Показана высокая механическая стабильность ферромагнитной фазы при выбранных режимах измельчения. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что механическое измельчение продолжительностью более 3 часов приводит к изменению параметров решетки и степени тетрагональности за счет химического перераспределения компонентов в  $\tau$ -фазе и равновесной фазе  $\beta$ -Mn, что также наблюдается при последующем отжиге. Данное изменение приводит к снижению значений  $I_{max}$  и  $I_r$ , понижая магнитные свойства сплава. Отжиг, снимая внутренние напряжения, уменьшает вклад антиферромагнитного взаимодействия атомов Mn, что приводит к повышению значений  $I_{max}$  и  $I_r$ .*

***Ключевые слова:** MnAl, Mn-Al-Ga, магнитотвердые материалы, микроструктура, фазовые превращения, помол*

**Investigation of stability and magnetic properties ferromagnetic phase of Mn-Al-Ga alloy depending on milling time**

**Nechaev K.S.,**

Masters' student, science project engineer,  
National University of Science and Technology MISIS

**Vazhinsky N.M.,**

Masters' student, science project engineer,  
National University of Science and Technology MISIS

**Fortuna A.S.,**

Postgraduate student, assistant of Physical material science Department,  
National University of Science and Technology MISIS

**Gorshenkov M.V.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department  
of Physical material science, National University of Science and Technology MISIS

**Annotation.** *The alloy composition  $Mn_{54,1}Al_{37,6}Ga_{8,3}$  was crushed by mechanical impact followed by abrasion in an agate mortar. Further grinding took place in a planar ball mill for 1, 3 and 6 hours without the use of surfactants, and therefore this mode was called «dry». To check the thermal stability of the powder in the stressed state, the sample was annealed at 700 °C for 20 minutes after 6 hours of milling. According to the data obtained after each stage of mechanical milling and annealing, patterns of changes in magnetic properties and phase composition of the sample, particle size and shape, as well as lattice parameters and the degree of tetragonality of the  $\tau$ -phase were established. The high mechanical stability of the ferromagnetic phase is shown under the selected milling mode. Based on obtained data, it is assumed that mechanical milling lasting more than 3 hours leads to change in the lattice parameters and tetragonality due to the chemical redistribution of components in  $\tau$ -phase and equilibrium phase of  $\beta$ -Mn, which is also observed during subsequent annealing. This change leads to decrease in  $I_{max}$  and  $I_r$  values, reducing the magnetic properties of the alloy. By removing internal stresses, the ignition reduces the contribution of the antiferromagnetic interaction of Mn atoms, which leads to an increase in  $I_{max}$  and  $I_r$  values.*

**Keywords:** *Mn-Al, Mn-Al-Ga hard magnetic materials, microstructure, phase transitions, milling*

Глобальное изменение климата приводит к развитию возобновляемых источников энергии и отказу от использования ДВС. С каждым годом появляется множество новых электромашин использующих большое количество электродвигателей. В результате формируется высокий спрос на производство электромоторов, неотъемлемой составляющей которых являются высокопроизводительные постоянные магниты. В настоящее время основными материалами для производства высокопроизводительных постоянных магнитов являются редкоземельные элементы, которые входят в список критически важного сырья [1]. К недостаткам РЗМ постоянных магнитов, таких как Nd-Fe-B и Sm-Co можно отнести токсичность добычи и переработки, неустойчивую геополитическую ситуацию и высокую цену РЗМ элементов, что повышает актуальность поиска высокопроизводительных постоянных магнитов без использования редкоземельных материалов.

Сплавы системы Mn-Al представляют особый интерес в качестве потенциальных материалов для элементов электромеханических машин ввиду отсутствия требований к

миниатюризации и низкой стоимости компонентов [2]. Так, метастабильная при комнатной температуре ферромагнитная  $\tau$ -фаза  $L1_0$  (P4/mmm) системы Mn-Al является перспективным магнитотвердым материалом с относительно высоким теоретическим значением поля анизотропии  $\sim 5,7$  Тл. Данная фаза имеет намагниченность насыщения  $I_s=600$  кА/м, константу магнитокристаллической анизотропии  $K_1=1,7 \times 10^6$  МДж/м<sup>3</sup>, температуру Кюри  $T_C = 650$  К и потенциальное значение максимального магнитного произведения  $(BH)_{\max} \approx 112$  кДж/м<sup>3</sup> [3].

Использование магнитных сплавов MnAl осложняется низкой термической стабильностью  $\tau$ -фазы. В статье [4] было показано, что легирование бинарного сплава углеродом в количестве 3 ат.% приводит к повышению термодинамической стабильности ферромагнитной фазы. Возможное объяснение данного процесса заключается в том, что атомы углерода, образуя раствор внедрения, понижают диффузионную подвижность атомов Mn и Al, что приводит к более медленному прохождению распада метастабильной фазы на равновесные. Однако увеличение концентрации углерода в сплаве ведет к понижению значения температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии. Легирование сплавов Mn-Al 5–9 ат.% Ga позволяет повысить термодинамическую стабильность  $\tau$ -фазы, замедляя процесс распада [5]. Стабилизация происходит благодаря формированию двух фаз со структурным типом решетки  $L1_0$ . Исследования показали, что процесс распада ферромагнитной фазы в тройных сплавах Mn-Al-Ga происходит значительно медленнее, чем в двойных сплавах Mn-Al [6]. Более того, легирование Ga не вызывает падения температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии, как это наблюдается в случае легирования углеродом, в связи с чем исследование тройной системы Mn-Al-Ga является актуальной задачей. На данный момент зависимость стабильности  $\tau$ -фазы тройной системы Mn-Al-Ga от механических воздействий не установлена. В связи с чем, целью данной работы является исследование стабильности и магнитных свойств ферромагнитной  $\tau$ -фазы системы Mn-Al-Ga в результате проведения механической обработки в планетарной шаровой мельнице в течение 1, 3 и 6 часов.

В результате работы было установлено, что в процессе «сухого» низкоэнергетического помола количество ферромагнитной  $\tau$ -фазы не претерпело значимых изменений, что говорит о ее стабильности при выбранных режимах механической обработки. Порошок после измельчения в ступке имел фазовый состав 88,9 %  $\tau$ -фазы, 9,5 %  $\gamma_2$ -фазы и 1,6 % фазы  $\beta$ -Mn по объемной доле. После измельчения в течение 6 часов – 85,2 %  $\tau$ -фазы, 8,5 %  $\gamma_2$ -фазы и 6,3 % фазы  $\beta$ -Mn по объемной доле. Изменение количества равновесной  $\gamma_2$ -фазы находится в пределах ошибки. Рост количества фазы  $\beta$ -Mn может быть обусловлен тем, что выделяющейся в процессе механического измельчения энергии достаточно для протекания процесса распада метастабильной  $\tau$ -фазы. Порошок после помола в течение 6 часов был подвергнут отжигу при температуре 700 °С в течение 20 минут для проверки термической стабильности сплава в напряженном состоянии. В результате этого фазовый состав изменился и составил 68,4 %  $\tau$ -фазы, 0,4 %  $\gamma_2$ -фазы, 28,2 % фазы  $\beta$ -Mn и 3,0 % фазы  $Mn_2O_3$  по объемной доле. Образование оксида связано с высокой температурой отжига порошкового образца на воздухе. В результате анализа изменения периодов решетки  $\tau$ -фазы было установлено, что механическое измельчение продолжительностью более 3 часов приводит к изменению параметров решетки и степени тетрагональности за счет химического перераспределения компонентов в  $\tau$ -фазе и равновесной фазе  $\beta$ -Mn, что также наблюдается при последующем отжиге.

Анализ изображений, полученных методом СЭМ, от порошка на разных стадиях помола показал, что размер частиц уменьшился с 50-300 мкм до 50-100 мкм. После измельчения частицы приобрели чешуйчатую форму, причем их количество с ростом продолжительности механического измельчения возрастало.

Перед исследованием магнитных свойств во внешнем поле величиной до 2 Тл порошки были намагничены в импульсном магнитном поле величиной 8 Тл, превышающем поле

анизотропии. Некоторые из порошков также были и ориентированы в магнитном поле. Анализ частных петель гистерезиса показал, что  $H_c$  при помолу возросло с 125 до 213 кА/м (217 кА/м для ориентированного образца).  $I_{max}$  и  $I_r$  после помолу в ступке равнялись 373 и 173 кА/м соответственно, а после помолу в 6 часов – 285 и 137 кА/м (332 и 175 кА/м для ориентированного образца) соответственно. В работе [7] данная тенденция объясняется увеличением плотности дислокаций в теле зерна, приводящим к локальному изменению параметров решетки и расстояния между атомами Mn в позициях [000] и  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ . Этот эффект затрудняет движение границ доменов при перемагничивании, увеличивая  $H_c$  и  $I_r$ . Изменение расстояния между атомами Mn приводит к увеличению антиферромагнитного взаимодействия между ними и уменьшению  $I_{max}$ , что и наблюдается при помолу. Дальнейшее измельчение ведет к изменению химического состава фаз образца, в связи с чем  $I_{max}$  и  $I_r$  уменьшаются. Отжиг приводит к снижению внутренних напряжений и повышает  $I_{max}$  до значений, близких к помолу в ступке, несмотря на значимое уменьшение количества  $t$ -фазы.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-13-00161.*

### **Список использованной литературы:**

1. Mathieux F. et al. Critical raw materials and the circular economy // Publications Office of the European Union: Bruxelles, Belgium. – 2017.
2. Keller T., Baker I. Manganese-based permanent magnet materials // Progress in Materials Science. – 2022. – Т. 124. – С. 100872.
3. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap // Scripta Materialia. 2012. V. 67. P. 524–529.
4. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Jiang C. Stabilization of  $t$ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 755. P. 257–264.
5. Mix T., Bittner F., Müller K.-H. Schultz L., Woodcock T.G. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable // Acta Materialia. 2017. V.128. P. 160–165.
6. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // Results in Materials. 2020. V.5. 100068. P. 1–4.
7. Bittner F. et al. The impact of dislocations on coercivity in L10-MnAl // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 704. – С. 528-536.

УДК 537.9

**Холдейновские цепочки ванадия в  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$** **Васильев А.Н.**

д.ф.-м.н., заведующий кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости  
Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

**Гишпиус А.А.**

д.ф.-м.н., профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического  
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, главный научный сотрудник Лаборатории ЯМР  
твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева

**Журенко С.В.**

младший научный сотрудник Лаборатории ЯМР твердого тела Физического института им.  
П.Н. Лебедева

**Овченков Е.А.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры физики низких температур и  
сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

**Ткачѳв А.В.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Лаборатории ЯМР твердого тела Физического  
института им. П.Н. Лебедева

**Шванская Л.В.**

д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии  
Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

***Аннотация.** Исследование низкоразмерных магнитных систем является важным направлением современной физики конденсированного состояния. Один из наиболее интересных примеров таких систем – однородные антиферромагнитные изолированные цепочки целых спинов, описываемые моделью Холдейна. В данной работе исследуется редкий пример таких Холдейновских цепочек на базе ионов ванадия  $\text{V}^{3+}$  –  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$ . Как макроскопическими магнитными измерениями, так и ЯМР-спектроскопией убедительно показано формирование спиновой щели в спектре магнитных возбуждений. Также исследовано низкотемпературное поведение данной системы, в частности, установлено формирование состояния типа спинового стекла ниже  $\sim 10$  К.*

***Ключевые слова:** низкоразмерный магнетизм, Холдейновские системы, спиновое стекло, ЯМР*

**Haldane chains of vanadium in  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$** **Gippius A.A.**

D.Sc., Professor of the Low Temperature Physics and Superconductivity Department, Faculty of  
Physics, M.V. Lomonosov MSU, Chief researcher of the Solid State NMR Laboratory, P.N.  
Lebedev Physical Institute

**Ovchenkov E.A.**

Ph.D., Senior researcher of the Low Temperature Physics and Superconductivity Department,  
Faculty of Physics, M.V. Lomonosov MSU

**Shvanskaya L.V.**

D.Sc., Leading researcher of the Department of Crystallography and Crystal Chemistry, Geological  
Faculty, M.V. Lomonosov MSU

**Tkachev A.V.**

Ph.D., Senior researcher of the Solid State NMR Laboratory, P.N. Lebedev Physical Institute

**Vasiliev A.N.**

D.Sc., Head of the Low Temperature Physics and Superconductivity Department, Faculty of  
Physics, M.V. Lomonosov MSU

**Zhurenko S.V.**

Junior researcher of the Solid State NMR Laboratory, P.N. Lebedev Physical Institute

**Annotation.** *The study of low-dimensional magnetic systems is an important direction of modern condensed matter physics. One of the most interesting examples of such systems are homogeneous antiferromagnetic isolated chains of integer spins, described by the Haldane model. This work examines a rare example of such Haldane chains based on vanadium ions  $V^{3+} - NH_4VPO_4OH$ . Both macroscopic magnetic measurements and NMR spectroscopy convincingly demonstrate the formation of a spin gap in the spectrum of magnetic excitations. The low-temperature behavior of this system was also studied, in particular, the formation of a spin glass type state was established below  $\sim 10$  K.*

**Keywords:** *low-dimensional magnetism, Haldane systems, spin glass, NMR*

Низкоразмерные магнитные структуры представляют удобную платформу для исследования квантовой запутанности, понимание природы которой особенно актуально в современных квантовых технологиях [1]. Важным частным случаем таких систем являются однородные изолированные спиновые цепочки с целыми или полуцелыми спинами, связанными антиферромагнитно. При этом в отличие от случая полуцелых спинов, цепочка целых спинов защищена от внешних возмущений энергетической щелью  $\Delta$ , что делает основное магнитное состояние такой системы достаточно устойчивым [2].

К сожалению, такие Холдейновские цепочки довольно редко встречаются в природе, и большинство из известных построено на магнитных ионах  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) [3]. Известно две Холдейновские системы, построенные на ионах  $V^{3+}$  ( $3d^2$ ) со спином  $S = 1$ :  $AgVP_2S_6$  [19] и  $Ba_2V(VO_4)_2(OH)$  [20]. Поэтому установление Холдейновского магнитного состояния и его исследование в новой системе из однородных магнитных цепочек ванадия представляет интерес в физике конденсированного состояния и магнитных явлений.

В настоящей работе представлено исследование такой системы  $NH_4VPO_4OH$ , в которой октаэдрически скоординированные кислородом ионы  $V^{3+}$  образуют почти изолированные цепочки вдоль кристаллической оси  $b$ . В данной системе не наблюдается магнитного дальнего порядка вплоть до 1.5 К. При этом разные методы указывают на выраженное спин-щелевое состояние. Экспериментальные оценки спиновой щели из ЯМР, температурной зависимости восприимчивости и намагниченности в высоких полях хорошо согласуются между собой и с теоретической оценкой внутрицепочечного интеграла  $J \sim 100$  К.

Методом ЯМР также было установлено формирование состояния типа спинового стекла ниже  $\sim 10$  К, которое можно связать с концевыми спинами Холдейновских цепочек. Несмотря на простую форму линии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , на кривых ядерной спин-решеточной релаксации наблюдалась двухкомпонентная зависимость во всем исследуемом диапазоне температур (4 – 300 К), что пока сложно объяснить и мотивирует дальнейшие исследования данной системы.

#### Список использованной литературы:

1. Mishra S. et al. Observation of fractional edge excitations in nanographene spin chains //Nature. – 2021. – Т. 598. – №. 7880. – С. 287-292.
2. Haldane F. D. M. Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state //Physical review letters. – 1983. – Т. 50. – №. 15. – С. 1153.
3. Maximova O. V., Streltsov S. V., Vasiliev A. N. Long range ordered, dimerized, large-D and Haldane phases in spin 1 chain compounds //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2021. – Т. 46. – №. 4. – С. 371-383.
4. Mutka H. et al. Support for the Haldane conjecture: Gap for magnetic excitations in the quasi-one-dimensional  $S=1$  Heisenberg antiferromagnet  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  //Physical Review B. – 1989. – Т. 39. – №. 7. – С. 4820.
5. Sanjeeva L. D. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Novel Brackebuschite-Type Transition Metal Vanadates:  $\text{Ba}_2\text{M}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$ ,  $\text{M}=\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ , with Interesting Jahn–Teller and Spin-Liquid Behavior //Inorganic Chemistry. – 2015. – Т. 54. – №. 14. – С. 7014-7020.

УДК 537.6

**Магнитные свойства ферритов-шпинелей  $\text{Co}_y\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$** **Шипкова Е.Д.**

Аспирант кафедры магнетизма Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Шерстюк Д.П.**

Инженер-исследователь лаборатории роста кристаллов Южно-Уральского государственного университета (национальный исследовательский университет)

**Винник Д.А.**

д.х.н., ведущий научный сотрудник-заведующий лабораторией Московского физико-технического института (национальный исследовательский университет)

д.х.н., директор НИИ перспективных материалов и технологий ресурсосбережения, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов Южно-Уральского государственного университета (национальный исследовательский университет)

д.х.н., профессор Санкт-Петербургского государственного университета

**Живулин В.Е.**

к.ф.-м.н. Заведующий лабораторией роста кристаллов Южно-Уральского государственного университета (национальный исследовательский университет)

**Перов Н.С.**

д.ф.-м. н., профессор кафедры магнетизма Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

***Аннотация.** В работе были изучены магнитные свойства ферритов-шпинелей с частичным замещением на основе Ni, Zn и Co. Серии исследованных образцов можно описать общей формулой  $\text{Co}_y\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , при  $y = 0,5 - 1$  и  $x = 0 - 0,5$  с шагом 0,1. Выбранные степени замещения и малый шаг обеспечивают создание материалов, обладающих широким диапазоном магнитных свойств, среди которых можно найти оптимальное решение для конкретных задач.*

***Ключевые слова:** ферриты, шпинели, замещенные ферриты, NiZn ферриты, Co ферриты*

**Magnetic properties of spinel ferrites  $\text{Co}_y\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$** **Shipkova E.D.**

Postgraduate student of the Department of Magnetism, Lomonosov Moscow State University

**Sherstyuk D.P.**

Research Engineer at the Crystal Growth Laboratory, South Ural State University (National Research University)

**Vinnik D.A.**

Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher-Head of the Laboratory, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University)

Doctor of Chemical Sciences, Director of the Research Institute of Advanced Materials and Resource-saving Technologies, Head of the Department of Materials Science and Physical Chemistry, Materials of South Ural State University (National Research University)

Doctor of Chemical Sciences, Professor, St. Petersburg State University

**Zhivulin V.E.**

Ph.D., Head of the Crystal Growth Laboratory at South Ural State University (National Research University)

**Perov N.S.**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Department of Magnetism, Lomonosov Moscow State University

**Annotation.** *The magnetic properties of ferrite spinels with partial substitution based on Ni, Zn and Co were studied. The series of studied samples can be described by the general formula  $Co_yZn_xNi_{1-x-y}Fe_2O_4$ , at  $y = 0.5 - 1$  and  $x = 0 - 0.5$  with a step of 0.1. The selected degrees of substitution and a small step ensure the creation of materials with a wide range of magnetic properties, among which an optimal solution for specific tasks can be found.*

**Keywords:** *ferrites, spinels, substituted ferrites, NiZn ferrites, Co ferrites*

Магнитные свойства ферритов частичным замещением различных катионов представляют особый интерес, так как являются достаточно простыми при производстве и в конечном результате обладают широким диапазоном магнитных свойств. Свойства таких ферритов можно настраивать под интересующие требования, частично или полностью замещая в них исходные атомы элементами других. Дополнительная возможность использования малого шага степени замещения позволяет тонко настраивать магнитные свойства под заданные требования.

В работе были исследованы серии образцов  $Co_yZn_xNi_{1-x-y}Fe_2O_4$ , где  $x$  – степень замещения ионами  $Ni^{2+}$ , принимающая значения в диапазоне  $[0..0,5]$  с шагом по  $x = 0,1$ ;  $y$  – параметр, принимающий значения от 0 до 0,5 с шагом 0,1. Таким образом, всего было синтезировано 6 серий образцов:  $Co_{0,5}Zn_{0,5-x}Ni_xFe_2O_4$ ,  $Co_{0,6}Zn_{0,4-x}Ni_xFe_2O_4$ ,  $Co_{0,7}Zn_{0,3-x}Ni_xFe_2O_4$ ,  $Co_{0,8}Zn_{0,2-x}Ni_xFe_2O_4$ ,  $Co_{0,9}Zn_{0,1-x}Ni_xFe_2O_4$  и  $CoNi_xFe_2O_4$ .

Полученные образцы представляют собой ферриты со структурой шпинели. Синтез и структурная характеристика образцов проведены в Лаборатории роста кристаллов Южно-Уральского государственного университета.

Магнитные свойства образцов были исследованы на вибрационном магнитометре VSM серии LakeShore 7400. Из петель гистерезиса были получены параметры намагниченности насыщения  $M_s$  и коэрцитивный силы  $H_c$ . Концентрационная зависимость  $M_s$  от химического состава образца для серии  $Co_{0,6}Zn_{0,5-x}Ni_xFe_2O_4$  представлена на рисунке 1 ниже.

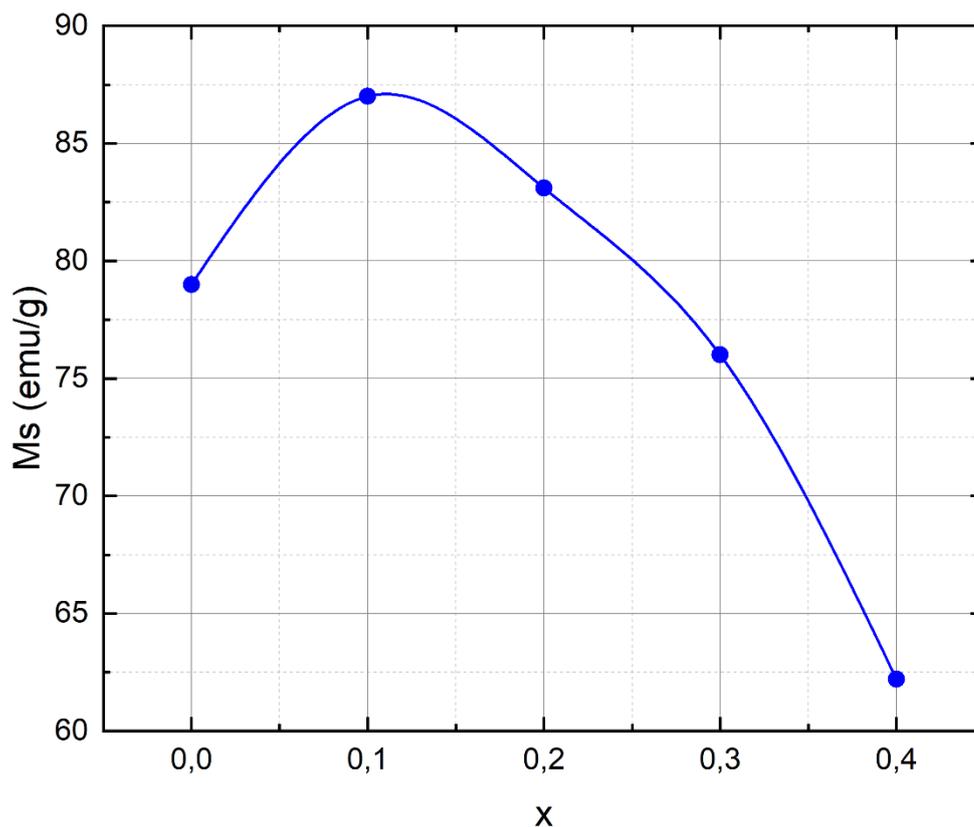


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $M_s$  от химического состава образца для серии  $\text{Co}_y\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Из анализа зависимости  $M_s(x)$  видно, что до определенного значения концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$   $M_s$  растет, а затем идет на спад. Это можно объяснить перераспределением катионов между структурными позициями шпинели. Ферриты-шпинели имеют 2 типа позиций – тетраэдрические (А) и октаэдрические (В). Соответственно, между ними существует 3 типа взаимодействий – междодрешеточное АВ – взаимодействие и внутривещеточные АА и ВВ-взаимодействия. По величине взаимодействия они упорядочиваются следующим образом: АВ > ВВ >> АА. Известно, что ионы некоторых элементов выражают предпочтение занимать те или иные позиции. Например, ионы  $\text{Zn}^{2+}$  стремятся занимать позиции типа А, в то время как ионы  $\text{Ni}^{2+}$  предпочитают занимать В-позиции. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  не выражают определенных предпочтений и могут занимать как А-позиции, так и В. Учитывая эти особенности и то, что ферримагнетизм в первую очередь обуславливается обменным АВ-взаимодействием, можно предположить, что перераспределение катионов способствует росту АВ-взаимодействия, что обуславливает увеличение  $M_s$  до концентрации  $x = 0,1$ . Далее наблюдается спад  $M_s(x)$ , который вероятно обусловлен уменьшением междодрешеточного АВ-взаимодействия. Рост  $H_c(x)$  можно объяснить увеличением магнитокристаллической анизотропии подрешеток.

#### Список использованной литературы:

1. D.A. Vinnik, D.P. Sherstyuk et al., Impact of the Zn-Co content on structural and magnetic characteristics of the Ni spinel ferrites// J. Ceramics International, 2022, Issue 13, p. 18124-18133
2. D.P. Sherstyuk et al., Effect of Co content on magnetic features and SPIN states IN Ni-Zn spinel ferrites// J. Ceramics International, 2021, Issue 47, p. 12163-12169

УДК 546.681.73.76.22

**Синтез и магнитные свойства твердых растворов  
 $Ga_{2/3(1-x)}Co_xCr_2S_4$  с  $x = 0-0.3$** **Бушева Е.В.**

к.х.н., с.н.с. лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН

**Денищенко А.Д.**

Аспирант МИСиС

**Шабунина Г.Г.**

к.х.н., с.н.с. лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН

*Аннотация.* Синтезированы твердые растворы  $Ga_{2/3(1-x)}Co_xCr_2S_4$  с  $x = 0-0.3$  и изучены зависимости их намагниченности и динамической восприимчивости в постоянном и переменном магнитных полях. Определены температуры магнитных переходов. Полученные результаты интерпретированы с помощью кластерной модели образования новых магнитоактивных фаз.

*Ключевые слова:* халькогенидная шпинель, антиферромагнетик, магнитные свойства

**Synthesis and magnetic properties of  $Ga_{2/3(1-x)}Co_xCr_2S_4$   
solid solutions with  $x = 0-0.3$** **Busheva E.V.,**

Senior researcher Laboratory of Magnetic Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

**Denishchenko A.D.,**

Postgraduate student Moscow Institute of Steel and Alloys

**Shabunina G.G.**

Senior researcher Laboratory of Magnetic Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

*Annotation.*  $Ga_{2/3(1-x)}Co_xCr_2S_4$  solid solutions with  $x = 0-0.3$  were synthesized and the dependences of their magnetization and dynamic susceptibility in constant and alternating magnetic fields were studied. The temperatures of magnetic transitions have been determined. The results obtained are interpreted using a cluster model of the formation of new magnetically active phases.

*Keywords:* chalcogenide spinel, antiferromagnet, magnetic properties

Работа посвящена получению и исследованию магнитных свойств перспективных магнитно-полупроводниковых материалов – твердых растворов между халькогенидными шпинелями  $CoCr_2S_4$  и  $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ , которые представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения и актуальны для приложений благодаря необычным магнитным эффектам, свойственным базовым соединениям [1].

Соединение  $CoCr_2S_4$  представляет собой ферромагнитный высокоомный полупроводник с температурой Кюри  $T_C \approx 225$  К, парамагнитной температурой  $\theta \approx -452$  К и магнитным моментом  $\mu \approx 3,6$   $\mu_B$  на формульную единицу. Отрицательный знак константы

Кюри-Вейсса  $\theta_p$  свидетельствует о преобладании в  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  антиферромагнитных А-Х-В взаимодействий, которые стремятся создать ферромагнитный порядок в пределах каждой из магнитных подрешеток (как А, так и В). В итоге подрешетки А и В будут ориентированы антиферромагнитно по отношению друг к другу [2].

Соединение  $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  является шпинелью с тетраэдрическими А-узлами, в которых находятся как трехвалентные катионы Ga, так и пустоты, в соотношении 2:1. Это обуславливает возможность структурного упорядочения в подобных соединениях.  $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  имеет полупроводниковый тип проводимости. Относительно магнитной структуры  $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  исследователи не пришли к окончательному выводу, описывая ее либо как антиферромагнитную с  $T_N = 10\text{--}20\text{ K}$ , либо как состояние спинового стекла с  $T_f = 4.5\text{ K}$  [3-4].

Образцы  $\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x=0\text{--}0.3$ ) были получены высокотемпературным синтезом из элементов методом твердофазных реакций. Для получения однофазных образцов требовалось провести три серии отжига.

Фазовый состав полученных образцов типа шпинели был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Рентгенограммы были получены с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ( $\text{Cu-}k_\alpha$  излучение, в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}103^\circ$  с шагом  $0.01^\circ 2\theta$ ). Структурный анализ проводился методом Ритвельда с использованием программы GSAS-II.

Все полученные дифрактограммы для  $\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  при  $x = 0\text{--}0.3$  представлены на рис. 1. Для структуры шпинели были обнаружены отражения, отвечающие индексам (200), (420) для всех полученных соединений, что свидетельствует о кристаллизации в пространственной группе  $F\bar{4}3m$ .

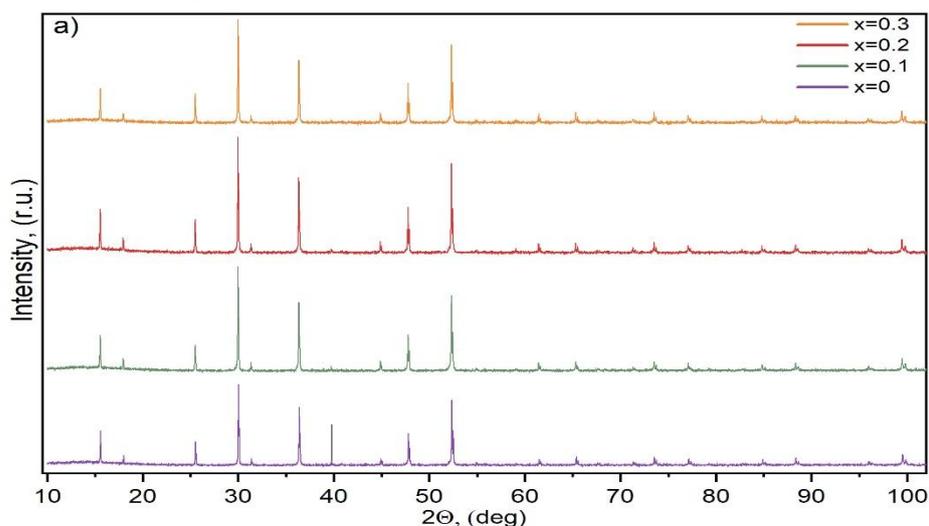


Рис. 1. Дифрактограммы твердого раствора  $\text{Ga}_{2/3(1-x)}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Параметр решетки ( $a$ ) и объем решетки ( $V$ ) линейно возрастают с увеличением концентрации Co, что согласуется с большим ионным радиусом  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению с ионным радиусом  $\text{Ga}^{3+}$ . Возрастание параметра решетки и объема указывает на непрерывность ряда.

Магнитные свойства однофазных образцов измеряли на приборе PPMS-9 «Quantum Design» в температурном интервале 4–300 К в постоянных и переменных магнитных полях. В ходе ZFC-измерений намагниченности охлаждение вели до температуры жидкого гелия в нулевом магнитном поле, затем, медленно поднимая температуру, регистрировали намагниченность образца в магнитном поле 50 и 100 Э. Измерения FC-кривых проводили в процессе охлаждения в магнитном поле указанной напряженности непосредственно после измерений ZFC.

Полученные температурные зависимости для поликристаллических образцов при  $x = 0$  и  $x = 0.2$   $M_{FC}$  и  $M_{ZFC}$  представлены на рис. 2.

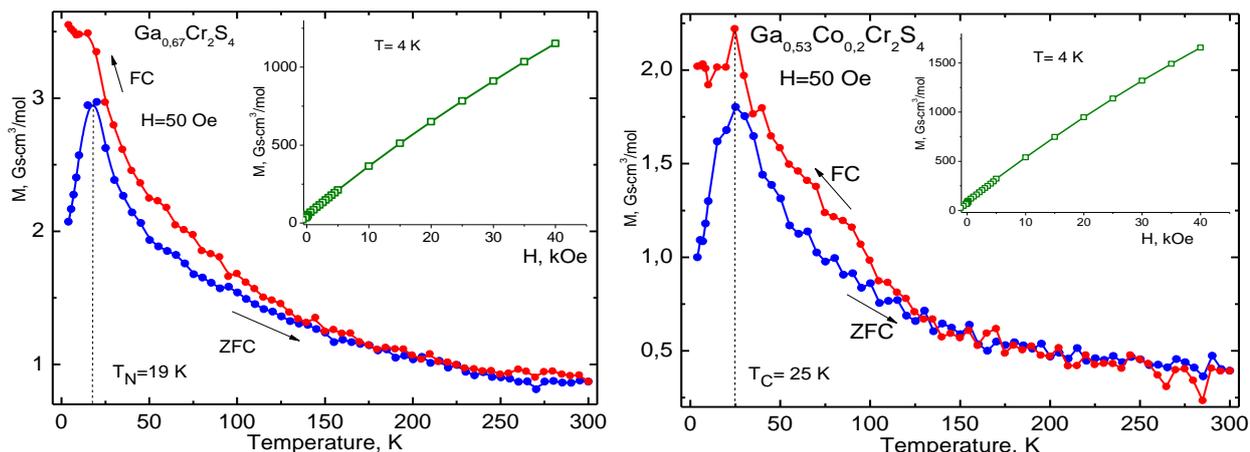


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности  $Ga_{2/3(1-x)}Co_xCr_2S_4$ .  
На вставке: Полевые зависимости намагниченности.

На полученных FC/ZFC-кривых наблюдается переход при  $T_N = 19$  К; 21 К; 25 К; 32 К для  $x = 0-0.3$ , соответственно.

Полевые зависимости намагниченности снимались при  $T = 4$  К в полях  $H_{DC}$  от -40 кЭ до 40 кЭ. Зависимости имеют практически линейный характер, что типично для антиферромагнитного поведения.

Петли гистерезиса всех составов не достигают насыщения, имеют большую коэрцитивную силу, увеличивающуюся с увеличением содержания ионов  $Co^{2+}$ , как и остаточная намагниченность.

Были определены константы Кюри-Вейсса  $\theta_p$  для  $x=0-0.3$ , которые для всех составов имеют большое отрицательное значение, что указывает на преимущественно антиферромагнитное обменное взаимодействие у синтезированных составов.

Также были получены зависимости действительной части магнитной восприимчивости ( $\chi'$ ) от температуры в нулевом постоянном магнитном поле  $H_{DC} = 0$  Э при различных частотах. Зависимости имеют вид кривых, типичный для антиферромагнитных систем.

Поскольку в рассматриваемых соединениях не выявлены признаки спин-стекольного состояния, то, предположительно, синтезированные нами соединения – это АФМ с присутствием ферромагнитных кластеров, образующихся из-за наличия упорядоченных пустот в А-позиции. Ожидается, что возрастание содержания ионов Co будет способствовать росту числа и размеров ферромагнитных кластеров с дальнейшим образованием магнитных структур типа спинового стекла.

#### Список использованных источников:

1. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels // Nature. – 1997. – V.386. – P.156–159. DOI: 10.1038/386156a0
2. Sagredo V., Moron M.C., Delgado G.E. Magnetic properties of  $CoCr_2S_4$  // Physica B.-2006. – V. 384. – P. 82–84. DOI: 10.1016/j.physb.2006.05.156.
3. Brasen D., Vandenberg J.M., Robbins M., Willens R.H., Reed W.A., Sherwood R.C., Pender X.J. Magnetic and crystallographic properties of spinels of the type  $A_xB_2S_4$  where  $A = Al, Ga$ , and  $B = Mo, V, Cr$  // Journal of Solid State Chemistry. –1975. –V.13. –P.298.
4. Nakatani I. Crystallographic and magnetic studies of cation-deficient spinels  $M_{2/3+x}Cr_{2-x}S_4$  ( $M = Al; Ga; In$ ) // Journal of Solid State Chemistry. –1980. –V.35–P. 50–58.

УДК 537.622.6; 537.622.4

**Влияние состава инфильтрирующей добавки типа R-Cu-Co  
на межзеренное обменное взаимодействие и магнитные  
гистерезисные свойства сплава Nd-Fe-B**

**Голубятникова А.А.**

Лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Шалагинов А.Н.**

Лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Андреев С.В.**

Старший научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ

**Волегов А.С.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ

***Аннотация.** Процесс зернограничной инфильтрации является эффективным способом получения высококоэрцитивных постоянных магнитов. В данной работе исследовано влияние состава легкоплавких добавок типа R-Cu-Co (где R = La, Ce, Nd, Gd и Tb) на магнитные гистерезисные свойства нанокристаллического сплава на основе соединения  $Nd_2Fe_{14}B$ . Показано, что межзеренное обменное взаимодействие подавляется добавкой, содержащей любой РЗМ. Это приводит к увеличению коэрцитивной силы. Локальные изменения магнитокристаллической анизотропии вблизи поверхности зерна оказывает прямое влияние на величину коэрцитивной силы получаемого сплава.*

***Ключевые слова:**  $Nd_2Fe_{14}B$ , постоянные магниты, коэрцитивная сила, зернограничная инфильтрация, обменное взаимодействие*

**Influence of the infiltrating additives of R-Cu-Co type on inter-grain  
exchange interaction and magnetic hysteresis properties of the Nd-Fe-B alloy**

**Golubiatnikova A.A.**

Research Assistant, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Shalaginov A.N.**

Research Assistant, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Andreev S.V.**

Senior Researcher, Department of Solid State Magnetism INSMA UrFU

**Volegov A.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of  
Magnetism and Magnetic Nanomaterials, INSMA UrFU

***Annotation.** The process of grain boundary infiltration is an effective way to produce highly coercive permanent magnets. In this work, the influence of the composition of low-melting additives of R-Cu-Co type (where R = La, Ce, Nd, Gd and Tb) on the magnetic hysteresis properties of nanocrystalline alloy based on  $Nd_2Fe_{14}B$  compound was investigated. It is shown that the inter-grain exchange interaction is suppressed by an additive containing any rare earth element. This leads to an increase*

*in the coercivity. Local changes in magnetocrystalline anisotropy near the grain surface have a direct effect on the coercivity of the resulting alloy.*

**Keywords:** *Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, permanent magnets, coercivity, grain boundary infiltration, exchange interaction*

Магниты на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B обладают наибольшими величинами остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения из выпускаемых постоянных магнитов. Однако их существенными недостатками являются низкая температура Кюри фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, составляющая 312 °С, и высокие температурные коэффициенты остаточной индукции и коэрцитивной силы, приводящие к значительному уменьшению характеристик неодимовых магнитов при повышении температуры эксплуатации. Этот факт делает затруднительным или даже невозможным использование неодимовых магнитов в сильных размагничивающих полях при высокой рабочей температуре, например, в электродвигателях. На данный момент эта проблема решается путем легирования исходного сплава тяжелыми редкоземельными металлами, такими как Dy и Tb, что приводит к увеличению  $H_c$  при комнатной температуре, и позволяет сохранить ее величину допустимой при повышенных рабочих температурах, но значительно увеличивает стоимость и приводит к уменьшению величины остаточной намагниченности. Высокая цена редкоземельных металлов, что особенно касается тяжелых элементов, сместила вектор исследований в сторону разработки физических принципов создания магнитов без содержания тяжелых РЗМ. Один из способов получения высококоэрцитивных постоянных магнитов, с относительно низким содержанием РЗМ – это процесс межзеренной инфильтрации, при которой, с одной стороны, происходит утолщение зернограничной фазы, а с другой – тяжелые элементы частично проникают вглубь зерен основной фазы, образуя структуру ядро-оболочка.

В данной работе исследовано влияния состава легкоплавких добавок типа R-Cu-Co (где R = La, Ce, Nd, Gd и Tb) на магнитные гистерезисные свойства и межзеренное обменное взаимодействие нанокристаллического магнитотвердого сплава на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

Объектом исследования стал промышленно выпускаемый сплав марки MQP-B. Легкоплавкие добавки получены путем плавки чистых компонентов в дуговой печи с аргоновой средой.

Исходный сплав размалывался в шаровой мельнице в течение 5 мин без добавки, а затем совместно с ней на протяжении 5 мин (соотношение 5:1, соответственно). В качестве среды размола использовался этиловый спирт. Готовые смеси были спрессованы в параллелепипеды размером 0,5x0,5x0,5 мм<sup>3</sup> и подготовлены к отжигу. Отжиг проводился в вакууме в течение часа, при температурах 600-750 °С. Предельные петли магнитного гистерезиса и зависимости относительной намагниченности от температуры отожженных образцов измерялись посредством установки PPMS DynaCool, с установленной опцией VSM. Зависимости обратимой составляющей магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля измерены с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7 EC с первичным преобразователем на основе СКВИДа.

По результатам экспериментальных исследований магнитной восприимчивости и зависимостей намагниченности от температуры установлено, что константа межзеренного обменного взаимодействия уменьшилась, однако обменное взаимодействие ферромагнитного типа между зернами сохраняется. Установлено, что использование любого РЗМ в составе легкоплавкой добавки приводит к увеличению коэрцитивной силы. Полученные значения  $H_c$  показывают, что с помощью более дешевых РЗМ (La, Ce и Gd) можно добиться увеличения коэрцитивной силы на 55 % по сравнению с исходной.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-72-10104.*

УДК 538.955, 66.017

**Магнитоструктурные исследования высокоэнтропийных сплавов  
FeCoNiP-Me (Me = Zn, Zr, W), полученных методом  
химического осаждения**

**Денисова Е.А.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Чеканова Л.А.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Важенина И.Г.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Комогорцев С.В.**

д.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией Физики магнитных пленок, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Исхаков Р.С.**

д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Великанов Д.А.**

д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

**Кох Д.**

научный сотрудник, ФГБНУ Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН

**Немцев И.В.**

к.ф.-м.н., научный сотрудник, ФГБНУ Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН

***Аннотация.** В работе представлены результаты исследования микроструктуры и магнитных свойств наноструктурированных покрытий из высокоэнтропийных сплавов FeCoNiP-Me (Me = Zn, Zr, W), синтезированных методом химического осаждения. Фазово-структурное состояние покрытий исследовано методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Магнитные характеристики синтезированных материалов (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, поле локальной анизотропии), исследованы как функции содержания Zn, Zr или W в сплаве FeCoNiP-Me. Магнитные свойства обсуждаются в рамках модели случайной магнитной анизотропии. Определены граничные значения энтропии и энтальпии смешения, способствующие формированию неупорядоченного твердого раствора при получении высокоэнтропийных сплавов на основе FeCoNiP методом химического осаждения.*

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, химическое осаждение, магнитные свойства

**Magneto-structural investigation of FeCoNiP-Me  
(Me = Zn, Zr, W) high entropy alloys produced by electroless deposition**

**Denisova E.A.**

Ph.D, senior researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Chekanova L.A.**

Ph.D, senior researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Vazhenina I.G.**

Ph.D, senior researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Komogortsev S.V.**

Ph.D, head of Laboratory of Magnetic Films Physics, Kirensky Institute of Physics, Federal  
Research Center KSC SB RAS

**Iskhakov R.S.**

Ph.D, professor, chief researcher, Kirensky Institute of Physics, FRC KSC SB RAS

**Velikanov D.A.**

Ph.D, senior researcher, Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Kokh D.**

researcher, Federal Research Center KSC SB RAS

**Nemtsev I.V.**

Ph.D, researcher, Federal Research Center KSC SB RAS

**Annotation.** *In this work, we describe experimental results concerning the microstructure and magnetic properties of FeCoNiP-Me high-entropy alloys (Me = Zn, Zr, W) nanostructured coatings produced by chemical deposition. The coatings were characterized by X-ray diffraction and electron microscopy. The magnetic characteristics of the synthesized materials (saturation magnetization, coercive force, local anisotropy field) were studied as a function of the Zn, Zr or W content in the FeCoNiP-Me alloys. Magnetic properties are discussed within the framework of the random magnetic anisotropy model. The boundary values of entropy and enthalpy of mixing which favor the formation of a disordered solid solution during producing of high-entropy alloys based on FeCoNiP by chemical deposition are determined.*

**Keywords:** *high-entropy alloys, electroless deposition, magnetic properties*

В настоящее время значительное внимание привлекают так называемые высоко-энтропийные сплавы (ВЭС), определяемые как сплавы, содержащие не менее 5 основных элементов (каждый в диапазоне концентраций 5–35 ат.%) [1]. Такие многокомпонентные сплавы характеризуются повышенной энтропией смешения, сильными искажениями решетки, ослабленной диффузией по сравнению с традиционными сплавами с одним основным элементом, что позволяет получать магнитные сплавы с уникальным сочетанием высокой коррозионной стойкости, прочности, износостойкости и магнитомягких свойств [2]. Известно, что сплавы одинакового химического состава, полученные различными методами характеризуются различной микроструктурой, а, следовательно, и свойствами [3]. В нашей работе представлены результаты исследования влияния таких элементов как Zn, Zr и W на микроструктуру и магнитные характеристики сплавов FeCoNiP-Me (Me = Zn, Zr, W),

полученных методом химического осаждения. Изменения субмикроструктуры сплавов на основе FeCoNiP при добавлении Zn, Zr или W были исследованы косвенными магнитоструктурными методами.

Методом химического осаждения на медные и стеклянные подложки были синтезированы три серии покрытий  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{Me}_x$  ( $0 < x < 22$ ) Me=Zn (серия А); Me=Zr (серия В); Me=W (серия С) с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Были получены покрытия толщиной от 0,6 до 5 мкм. Синтезированные образцы исследовались методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Данные EDX анализа свидетельствуют о равномерном распределении элементов по поверхности и сечению образцов. Были измерены основные магнитные характеристики материала (намагниченность насыщения  $M_0$ , константа обменного взаимодействия  $A$ , величины полей локальной магнитной анизотропии  $H_a$ , характерные размеры неоднородности магнитной анизотропии  $R_C$ ) как функции содержания Zn, Zr или W в сплаве FeCoNiP-Me. Дополнительно были проведены измерения интегральных магнитных характеристик: ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) и коэрцитивной силы, определяемых субмикроструктурой образцов, что позволило извлечь дополнительную информацию об формировании наноструктурированных фаз в процессе химического осаждения.

Данные рентгеновской дифракции, магнитных измерений свидетельствуют о формировании ОЦК нанокристаллических твердых растворов  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{Zn}_x$ , параметры решетки которых хорошо согласуются с правилом Вегарда при  $x < 22$  ат%. Размер области когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шеррера, изменяется в пределах 12-20 нм в зависимости от содержания Zn. Пленки и покрытия  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{W}_x$  представляют собой ОЦК твердый раствор (ТР) для  $x < 17$  ат%. Для сплавов  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{Zr}_x$  увеличение концентрации Zr до 7 ат% приводит к частичной аморфизации сплава, при концентрации Zr свыше 15 ат% сплавы серии В рентгеноаморфны.

В случае ВЭС определяющими факторами формирования твердого раствора или аморфной фазы при сплавлении элементов являются энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ , энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$ , различие в размерах атомов  $\delta$ . Значения вышеперечисленных величин для сплавов всех серий были рассчитаны по стандартным формулам [1,2] и представлены на рис. 1а. Для сравнения приведены значения  $\Delta S_{\text{mix}}$  для сплавов, полученных методами литья, напыления и механического сплавления [2]. Установлено, что фазовая плоскость может быть разделена на три области, а именно, первая область – это область формирования неупорядоченных ОЦК ТР, вторая – область сосуществования смеси ОЦК ТР и аморфной фазы, в 3-ей области исследуемые сплавы рентгеноаморфны. Оценка влияния  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$  и  $\delta$  на фазовый состав покрытий из исследуемых сплавов показала, что значения  $\Delta H_{\text{mix}}$  для всех серий образцов во всех областях согласуются с данными, полученными в других работах [2,3], т.е. лежат в пределах интервала значений, способствующих формированию однофазного твердого раствора ( $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7$  кДж/моль). При получении ВЭС неравновесным методом химического осаждения однофазный твердый раствор формируется при более низких значениях энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}} \sim 9$  Дж/(К·моль), чем при получении ВЭС другими методами ( $11 < \Delta S_{\text{mix}} < 19.5$  Дж/(К·моль)).

Кривые намагничивания в области больших полей (закон приближения намагниченности к насыщению) для всех величин  $x$  исследуемых ВЭС хорошо следуют известному закону Акулова ( $\Delta M \sim H^2$ ), а в меньших полях испытывают кроссовер ( $\Delta M \sim H^\alpha$ ). Показано, что по особенностям кривых намагничивания до насыщения область существования ОЦК ТР делится на 2 подобласти, отличающиеся характером пространственного распространения ряби намагниченности или характеристиками магнитной корреляционной функции. А именно: в области  $x < 7$  для сплавов  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{Zn}_x$  наблюдается двухмерное распространение коротковолновой ряби ( $\Delta M \sim H^1$ ), в области  $x > 15$  зафиксировано трехмерное распространение ряби, обуславливающее функциональную зависимость  $\Delta M \sim H^{1/2}$ . Значения  $H_a$  изменяются в пределах от 0,5 до 1 кЭ для образцов серии

С, от 0,1 до 0,4 кЭ для образцов серий А и В. Величины  $R_c$  лежат в пределах 6-22 нм для покрытий всех серий. Минимальное значение коэрцитивной силы  $20\mathcal{E}$  наблюдается при максимальном значении  $R_c$ .

Исследование спектров ферромагнитного и спин-волнового резонансов позволило получить дополнительную информацию о фазообразовании и формировании микроструктуры образцов в процессе синтеза высоко энтропийных сплавов методом химического осаждения. Из угловой зависимости резонансного поля ФМР для всех серий образцов определено поле перпендикулярной магнитной анизотропии. В случае аморфных сплавов вид спектров ФМР позволяет определить количество ферромагнитных фаз в сплаве. Так из спектров ФМР, представленных на рис. 1б,в, видно, что в сплаве  $(\text{FeCoNiP})_{100-x}\text{Zr}_x$  с  $x = 2$  регистрируется одна фаза, а для  $x = 20$  можно утверждать о сосуществовании 3-х магнитных фаз, что было невозможно установить по спектру рентгеновской дифракции (аморфный сплав). Для сплава  $(\text{FeCoNiP})_{86}\text{W}_{16}$  зарегистрирован спектр спин-волнового резонанса, для которого выполняется квадратичный закон дисперсии, что еще раз подтверждает однородность сплава.

Итак, определено влияние химического и фазового состава покрытий на микроструктуру и магнитные характеристики синтезированных образцов. Изучены параметры магнитной наноструктуры (область когерентного рассеяния, величина локальной магнитной анизотропии и ее корреляционный радиус) высокоэнтропийных сплавов полученных методом химического осаждения. Обнаружена корреляция структурных и магнитных характеристик. Установлено, что формирование однофазного твердого раствора в сплавах  $\text{FeCoNiP-Me}$  ( $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Zr}, \text{W}$ ) наблюдается при более низких значениях энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}} \sim 9$  Дж/(К·моль) по сравнению с традиционными методами получения ВЭС вследствие неравновесного характера метода химического осаждения.

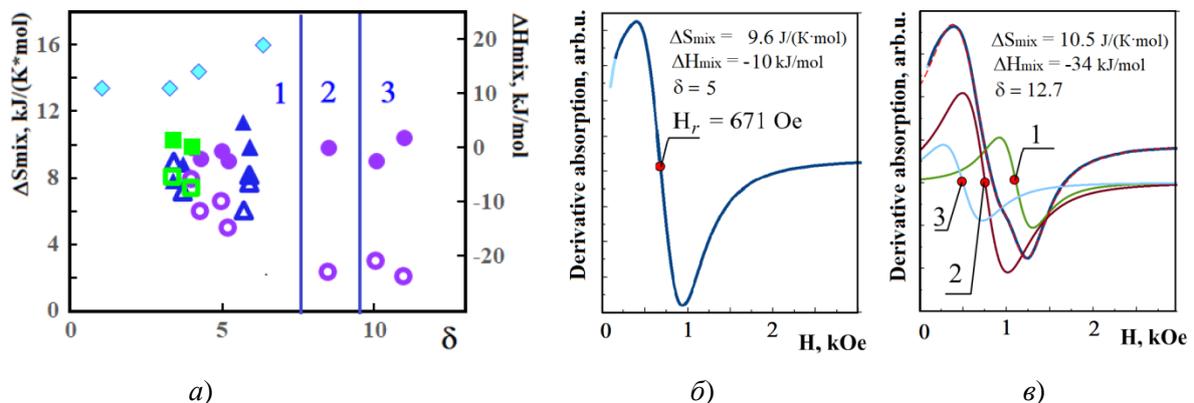


Рис. 1. Влияние основных факторов  $\Delta S_{\text{mix}}$  (заполненные символы),  $\Delta H_{\text{mix}}$  (незаполненные символы), на фазовый состав покрытий из ВЭС (а). Треугольники - серия А, кружки - серия В, квадраты - серия С, ромбы данные работы [2]. Спектры ФМР в параллельной геометрии эксперимента для пленок  $\text{FeCoNiP-Zr}$  с различным содержанием Zr: (б)-2% Zr - однофазная пленка, (в)-20% Zr- многофазный сплав (приведен результат разложения спектра ФМР на парциальные лоренцианы)

#### Список использованных источников:

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6. – P. 299.
2. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase// Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – V. 21. – P.433.
3. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448.

УДК 537.9

## **Предсказание упругих свойств сплавов Гейслера, полностью состоящих из переходных металлов, в рамках машинного обучения**

**Моисеев Д.М.**

студент 4-го курса бакалавриата кафедры физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

**Соколовский В.В.**

д.ф.-м. н., доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

**Байгутлин Д.Р.**

младший научный сотрудник кафедры физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

***Аннотация.** Использование методов машинного обучения, включая нейронные сети, в исследовании упругих свойств сплавов Гейслера, позволяет создавать модели и прогнозировать характеристики этих уникальных материалов с высокой точностью, открывая новые перспективы для применения и развития в различных областях науки и техники.*

***Ключевые слова:** Машинное обучение, нейронные сети, сплавы Гейслера.*

## **Prediction of elastic properties of Heusler alloys consisting entirely of transition metals in the framework of machine learning**

**Moiseev D.M.**

4th year undergraduate student of the Department of Condensed Matter Physics  
Chelyabinsk State University

**Sokolovskiy V.V.**

Ph.D., Associate Professor, Professor of the Department of Condensed Matter Physics of the  
Chelyabinsk State University

**Baigutlin D.R.**

Junior researcher at the Department of Condensed Matter Physics of the Chelyabinsk State  
University

***Annotation.** The use of machine learning methods, including neural networks, in the study of the elastic properties of Heusler alloys, allows us to create models and predict the characteristics of these unique materials with high accuracy, opening up new prospects for application and development in various fields of engineering and science.*

***Keywords:** Machine learning, neural networks, Heusler alloys.*

Многие области наук о материалах требуют оптимизации функций, которые зависят от множества переменных, которые, в свою очередь, связаны между собой по сложным законам. Однако, изучение и оптимизация свойств этих материалов является сложной задачей из-за большого числа их составов. Традиционные подходы, основанные на первопринципных расчётах или экспериментах, могут быть трудоемкими и времязатратными. В последние годы машинное обучение и методы искусственного интеллекта стали мощными инструментами в области материаловедения. Они позволяют анализировать большие объемы данных и находить скрытые связи между составом и структурой материалов и их свойствами. Применение машинного обучения позволяет сократить время и ресурсы, необходимые для исследования и оптимизации свойств материалов, а также существенно сузить область материалов для последующего проведения эксперимента.

Методы машинного обучения уже показали свою эффективность в определении некоторых параметров сплавов Гейслера [1-3]. Сплавы Гейслера – это группа уникальных магнитных материалов, обладающих необычными свойствами, такими как способность к термоупругому эффекту и памяти формы. Их свойства варьируются в зависимости от состава примеси, температуры и давления. Структурные свойства также могут быть успешно описаны на основе алгоритмов искусственного интеллекта. Работа [4] посвящена предсказанию параметров решетки полу-Гейслеровских сплавов. Авторы использовали для обучения экспериментальные данные, что позволило предсказывать параметр решетки сплава на основании ионных радиусов и электроотрицательности компонентов с точностью более 99%.

Для машинного обучения предполагается применять такие методы решения, как алгоритм случайного леса и метод линейной регрессии, который является одним из основных методов анализа данных и прогнозирования в статистике и машинном обучении. Целью метода линейной регрессии является построение линейной модели, которая наилучшим образом описывает эти зависимости. Алгоритм случайного леса базируется на алгоритмах машинного обучения, генерирующих множество классификаторов и разделяющих все объекты из вновь поступающих данных на основе их усреднения.

Для создания дескрипторов использован открытый код Matminer [5]. В качестве входных данных для модели предполагается выбрать дескрипторы, основанные на химическом составе (количество каждого элемента) и свойствах входных элементов (число валентных электронов, электроотрицательность и другие). В случае невозможности точного описания целевых характеристик на основе этих дескрипторов будут также добавлены дескрипторы, основанные на структурных характеристиках (тип симметрии, плотность упаковки и т.д.). Полный список дескрипторов доступен на странице Matminer [https://hackingmaterials.lbl.gov/matminer/featurizer\\_summary.html](https://hackingmaterials.lbl.gov/matminer/featurizer_summary.html).

Точность предсказаний можно оценить с помощью стандартного отклонения  $S$ , а также коэффициента детерминации  $R^2$ . Предварительные результаты оценки работы алгоритма приведены в таблице 1. Чем ближе  $R^2$  к единице, тем лучше модель соответствует данным. На обучающих данных наблюдается низкое отклонение и коэффициент детерминации, близкий к 1. В то же время, алгоритм случайного леса показывает значительно лучшие результаты, по сравнению с линейной регрессией.

Таблица 1 — Оценка точности предсказаний

Параметр оценки	Линейная регрессия	Случайный лес
$R^2$	0.927	0.989
$S$ , ГПа	19.669	7.776

Чтобы убедиться, что модель не была переобучена, проведена перекрёстная проверка (таблица 2), т.е. разделение исходных данных на несколько подмножеств и обучение модели на одном подмножестве (называемом обучающим набором), а затем тестирование модели на другом подмножестве (называемом тестовым набором). Случайный лес показал себя очень хорошо при обучении, но лишь немного лучше линейной регрессии, при перекрёстной проверке.

Таблица 2 — Результаты перекрёстной проверки

Параметр оценки	Линейная регрессия	Случайный лес
$R^2$	0.898	0.921
$S$ , ГПа	22.079	18.519

Значения предсказанного и рассчитанного с помощью теории функционала плотности (DFT) модуля объёмной упругости представлены для обоих алгоритмов на рисунке 1. Показано, что алгоритм случайного леса имеет меньший разброс.

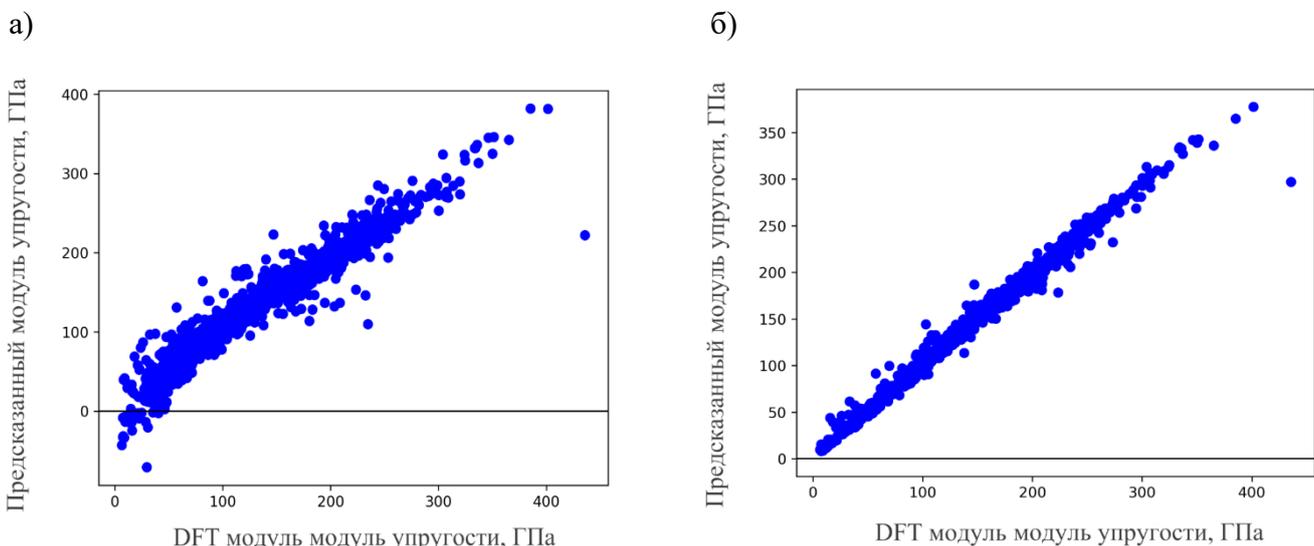


Рисунок 1 — Сравнение модулей объёмной упругости, полученных путем DFT расчётов и предсказанных алгоритмами (а — метод линейной регрессии, б — алгоритм случайного леса)

Таким образом, использование машинного обучения и нейронных сетей для анализа и предсказания свойств сплавов Гейслера открывает новые возможности для развития материаловедения и инженерии. Эти технологии позволяют значительно улучшить процесс создания новых материалов с желаемыми характеристиками, что способствует развитию инноваций и улучшению качества продукции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РФ (проект № 24-12-20016).

#### Список использованной литературы:

1. A. Jain, et al. *APL materials* 1(1) (2013).
2. S. Curtarolo, et al. *Comput. Mater. Sci.* 58, 218-226 (2012).
3. J. Saal, et al. *Jom* 65, 1501-1509 (2013).
4. F. Pedregosa, et al. *JMLR.* 12, 2825-2830 (2011).
5. L. Ward, et al. *Comput. Mater. Sci.* 152, 60-69 (2018).

УДК 537.9

**Термоэлектрические свойства сплавов  $\text{Me}_2\text{FeNiSb}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ )****Сокол А.С.**

студентка 4-го курса бакалавриата кафедры физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

**Матюнина М.В.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

**Бучельников В.Д.**

д.ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния  
ФГБОУ ВО “ЧелГУ”

***Аннотация.** При помощи теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP проведены исследования термоэлектрических свойств двойных полусплавов Гейслера  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ . Показано, что наименьшей решеточной теплопроводностью  $\kappa_L = 2,62 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при температуре 300 К обладает сплав  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ . В сплавах  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  величина теплопроводности составляет 4,13, 4,03 соответственно.*

***Ключевые слова:** термоэлектрические свойства, двойные полусплавы Гейслера, теория функционала плотности.*

**Thermoelectric properties of  $\text{Me}_2\text{FeNiSb}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) alloys****Sokol A.S.**

4th year undergraduate student, Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University

**Matyunina M.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University

**Buchelnikov V.D.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University

***Annotation.** Using the density functional theory implemented in the VASP software package, the thermoelectric properties of double half-Heusler compound  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  and  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  were studied. It is shown that the alloy  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  has the lowest lattice thermal conductivity  $\kappa_L = 2.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  at a temperature of 300 K. The thermal conductivity  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  and  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  alloys, is 4.13 and 4.03, respectively.*

***Keywords:** thermoelectric properties, Double Half-Heusler alloys, density functional theory.*

Преобразование отработанного тепла в электрическую энергию является одной из интереснейших задач современного материаловедения, которая способствовала бы решению ряда экологических проблем и экономии ресурсов. С помощью термоэлектрических материалов можно превратить избыточную тепловую энергию в электричество и наоборот. Термоэлектрические. Термоэлектрические свойства половинных сплавов Гейслера

привлекают значительное внимание исследователей [1] благодаря своим исключительным электротранспортным свойствам. Многофункциональные полупроводниковые полусплавы Гейслера в виде трехкомпонентных систем с общей химической формулой XYZ и с валентно-сбалансированным составом широко изучены, однако решеточная теплопроводность ( $\kappa_L$ ) данных сплавов достаточно высокая. Например, в ZrCoBi  $\kappa_L=10\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , что значительно выше теплопроводности современных термоэлектрических материалов, например, PbTe ( $\kappa_L=2\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ). Актуальной задачей материаловедения является поиск новых полупроводниковых материалов с электронными свойствами полусплавов Гейслера, но с более низким значением  $\kappa_L$ . В работе [2] было показано, что так называемые двойные полусплавы Гейслера могут иметь значительно меньшую решеточную теплопроводность, чем тройные, что связано с большим количеством атомов в их элементарной ячейке.

В данной работе методом теории функционала плотности [3,4] с учетом обменно-корреляционных взаимодействий при помощи строго ограниченного специальным образом нормированного функционала SCAN [5] исследованы решеточная теплопроводность  $\kappa_L$  и термоэлектрические свойства сплавов  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ . На рисунке 1 представлена расчетные значения температурной зависимости  $\kappa_L$  исследуемых сплавов. Видно, что при температуре 300 К величина теплопроводности составляет 4,13, 4,03 и 2,62  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  в сплавах  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  соответственно. Полученные значения значительно ниже найденных в сплаве ZrCoBi, и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [6]. При повышении температуры решеточная теплопроводность убывает, что может указывать на перспективность данных материалов в качестве термоэлектрических при более высоких температурах.

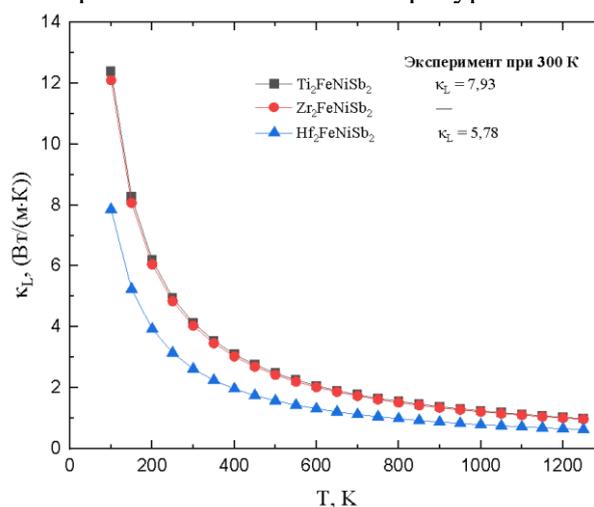


Рисунок 1 – Температурная зависимость решеточной теплопроводности сплавов  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ . Экспериментальные данные приведены из [6].

На основе полученной решеточной теплопроводности в данной работе были также рассчитаны термоэлектрические свойства сплавов: электропроводность ( $\sigma$ ), коэффициент Зеебека ( $s$ ), фактор мощности (PF) и термоэлектрическая добротность (ZT).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-12-20032.

#### Список использованной литературы:

1. Zeier, W. G., Schmitt, J., Hautier, G. et al// Nature Reviews Materials, 2016, v. 1, pp. 1-10.
2. Anand, S., Wood, M., Xia, Y., Wolverton, C., & Snyder, G. J. // Joule, 2019, v. 3, pp. 1226-1238.

3. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set //Physical review B. – 1996. – Т. 54. – №. 16. – С. 11169.
4. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method //Physical review b. – 1999. – Т. 59. – №. 3. – С. 1758.
5. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional //Physical review letters. – 2015. – Т. 115. – №. 3. – С. 036402.
6. Hassan M.A., El-Khouly A., Elsehly E.M., et al, // Materials Research Bulletin – 2023 – v. 164. – pp. 1-7.

УДК 537.632

## **Подавление спин-реориентационного перехода в бинарном гелимагнетике FeP замещением фосфора на мышьяк по данным ЯМР-спектроскопии**

**Журенко С.В.**

Аспирант лаборатория ЯМР твёрдого тела Физический институт академии наук им.  
П.Н. Лебедева РАН

Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет МГУ им.  
М.В. Ломоносова

**Ткачѳв А.В.**

к.ф.-м. н., с.н.с. лаборатория ЯМР твёрдого тела Физический институт академии наук  
им. П.Н. Лебедева РАН

**Гунбин А.В.**

м.н.с. лаборатория ЯМР твёрдого тела Физический институт академии наук им. П.Н.  
Лебедева РАН

**Морозов И.В.**

д. х. н., профессор кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им.  
М.В. Ломоносова

**Силкин И.Г.**

Аспирант кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В.  
Ломоносова

**Кошелев А.В.**

к.ф.-м. н., м.н.с. Институт экспериментальной минералогии  
им. акад. Д.С. Коржинского РАН

**Гиппиус А.А.**

д.ф.-м. н., профессор кафедры Физики низких температур и сверхпроводимости  
Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

г.н.с. заведующий лабораторией ЯМР твёрдого тела Физического института академии наук  
им. П.Н. Лебедева РАН

*Аннотация.* Научный интерес к семейству бинарных изоструктурных соединений со структурой типа MnP (B31) CrAs, MnP, FeAs и FeP во многом связан с внутренней

сложностью их необычной спиральной магнитной структуры, происхождение и детали которой все еще являются предметом дискуссий. В наших ранних работах была подробно исследована магнитная структура FeP и её эволюция во внешних магнитных полях, был обнаружен и описан спин-реориентационный переход в диапазоне внешних магнитных полей 4-7 Тл. В свою очередь, по данным рассеяния нейтронов, в замещенном соединении FeP<sub>0.9</sub>As<sub>0.1</sub> образование геликоиды более энергетически выгодно. Нами был синтезирован чистый образец FeP<sub>0.9</sub>As<sub>0.1</sub> и проведено исследование магнитной структуры методом ЯМР спектроскопии. Обнаружено, что, в отличие от бинарного FeP, спин-реориентационный переход не наблюдается вплоть до внешних магнитных полей 12 Тл.

**Ключевые слова:** геликоидальные магнитные структуры, ЯМР спектроскопия, низкоразмерный магнетизм, магнитные фрустрации

**Spin-reorientation transition suppression in the binary helimagnet FeP by substitution of arsenic for phosphorus as seen by NMR spectroscopy**

**Zhurenko S.V.**

Ph.D. Student Solid State NMR Lab. P.N. Lebedev Physics Institute  
Low Temperature and Superconductivity Department Faculty of Physics M.V. Lomonosov  
Moscow State University

**Tkachev A.V.**

Ph.D. Senior Researcher Solid State NMR Lab. P.N. Lebedev Physics Institute

**Gunbin A.V.**

Junior Researcher Solid State NMR Lab. P.N. Lebedev Physics Institute

**Morozov I.V.**

D.Sc., Professor of the Department of inorganic chemistry, Chemical Faculty M.V.  
Lomonosov Moscow State University

**Silkin I.G.**

Ph.D. Student Department of inorganic chemistry, Chemical faculty M.V. Lomonosov  
Moscow State University

**Koshelev A.V.**

Ph.D. Junior Researcher Institute of Experimental Mineralogy RAS

**Gippius A.A.**

D.Sc., Professor of the Low Temperature and Superconductivity Department Faculty of  
Physics M.V. Lomonosov Moscow State University  
Head of Solid State NMR Lab. P.N. Lebedev Physics Institute.

**Annotation.** The scientific interest in the family of isostructural compounds with a structure type of MnP (B31) CrAs, MnP, FeAs, and FeP is largely associated with the internal complexity of their unusual spiral magnetic structure, the origin and details of which are still a subject of debate. In our previous work, the magnetic structure of the binary FeP and its evolution in external magnetic fields were thoroughly investigated, and a spin reorientation transition was discovered and described in the range of external magnetic fields of 4-7 T. In turn, neutron scattering data indicate that the

*formation of helicoid is more energetically favorable in substituted compound  $FeP_{0.9}As_{0.1}$ . A pure sample of  $FeP_{0.9}As_{0.1}$  was synthesized by us, and the magnetic structure was studied using NMR spectroscopy. It was found that, unlike the  $FeP$ , the spin reorientation transition is not observed up to external magnetic fields of 12 T.*

**Keywords:** helical magnetic structures, NMR spectroscopy, low-dimensional magnetism, magnetic frustrations

Научный интерес к семейству изоструктурных соединений со структурой типа MnP (B31) CrAs, MnP, FeAs и FeP во многом связан с внутренней сложностью их необычной спиральной магнитной структуры, происхождение и детали которой все еще являются предметом дискуссий.[1,2] Семейство FeP и FeAs, кристаллизуются в орторомбическую (Pnma) структуру, где каждый атом железа окружен октаэдрически шестью атомами фосфора, когда как железосодержащие сверхпроводники на основе FeAs, такие как LaFeAsO, NaFeAs имеют слоистую структуру P4/nmm, где атом железа окружён четырьмя тетраэдрическими атомами мышьяка. Однако, расстояния и взаимодействие Fe-Fe очень близки: 2.919(1) Å и 2.797(1) Å для FeAs, LaFeAsO  $\approx$  2.85 Å, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>  $\approx$  2.80 Å, NaFeAs  $\approx$  2.79 Å, что подкрепляет интерес к данному семейству соединений. Кроме того, в 2014 году была открыта сверхпроводимость при высоком давлении в CrAs ( $T_c \sim 2.2$  К при 1 GPa) [3], а в 2015 в MnP ( $T_c \sim 1$  К при 8 GPa).[4] Стоит отметить, что соединения FeP и FeAs, в отличие от MnP и CrAs, имеют очень малый магнитный момент на железе:  $\approx 0.37\mu_B$  и  $\approx 0.46\mu_B$  в FeP [1] и  $\approx 0.5 \mu_B$  для обоих геликоид в FeAs [5,6] что делает данные соединения очень сложным объектом для нейтронных исследований, когда как наличие ядра <sup>31</sup>P со спином 1/2 делает FeP удобным объектом для ЯМР-спектроскопии.

По данным мёссбауэровской спектроскопии [2], магнитная структура FeP представляет собой одинарную геликоиду с большим температурно-независимым параметром ангармонизма  $m \approx 0.96$ , т.е. является практически коллинеарной магнитной структурой. Для разъяснения противоречия между данными мёссбауэра и нейтронов нами было проведено подробное исследование FeP методом ЯМР на ядрах <sup>31</sup>P. [8, 9] Данное исследование было первое исследование FeP в гелимагнитном состоянии, в парамагнитном состоянии в 1966 году был найден сдвиг при комнатной и азотной температурах. [10] Спектр ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле свидетельствует об распределении локальных магнитных полей на ядрах <sup>31</sup>P со значительно меньшим параметром ангармонизма, чем из Мёссбауэровской спектроскопии [2]. Обнаружен спин-реориентационный переход в диапазоне внешних магнитных полей 4–7 Тл. ЯМР спектры монокристалла четырёхпиковые, что можно описать двумя парами магнитно-неэквивалентных атомов фосфора, что лучше соотносится с данными рассеяния нейтронов [1].

По данным рассеяния нейтронов [7] предполагается, что при 10% замещения фосфора на мышьяк, не смотря на увеличившийся объём кристаллической решетки, обменные взаимодействия растут и отношения обменов между соседними атомами Fe и через одного лежат дальше от квантовой критической точки образования геликоиды, чем в недопированном FeP и ближе к FeAs по энергетической шкале.

Для проверки этого предположения, нами был синтезирован порошок  $FeP_{0.9}As_{0.1}$  и проведена серия ЯМР экспериментов как в нулевом внешнем магнитном поле, так и во внешних полях вплоть до 12 Тл. Из данных спектров определено значение локального магнитного поля на ядрах фосфора:  $V_{loc} \approx 0.63$  Тл (Рис.1), а небольшое изменение формы ЯМР спектров объясняется возрастанием внешнего магнитного поля  $V$  относительно локальных  $V_{loc}$ .

ЯМР спектры в нулевом внешнем магнитном поле показывают, что величины локальных магнитных полей и анизотропии на <sup>31</sup>P по сравнению с недопированном FeP не изменились. Из серии измеренных в широком диапазоне внешних магнитных полей при  $T = 5$  К спектров ЯМР <sup>31</sup>P следует, что спин-реориентационный переход не происходит вплоть

до 12 Тл. Но параметры геликоида, такие как, параметр ангармонизма, по всей видимости, претерпевают некую эволюцию, что требует более тщательных исследований.

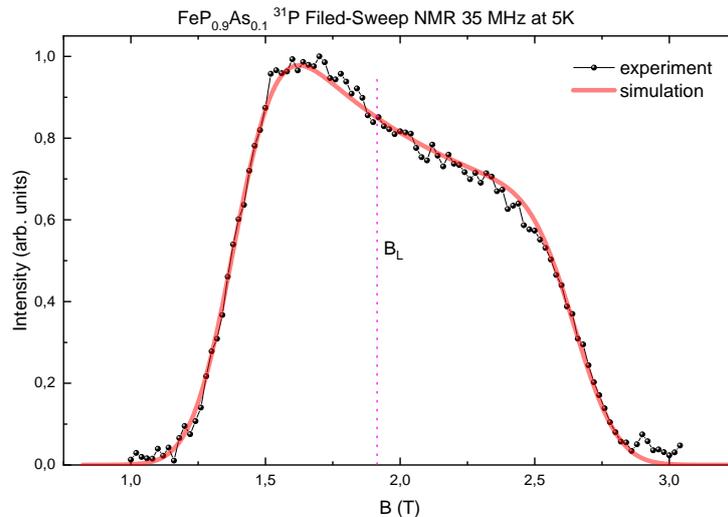


Рис. 1. ЯМР спектр  $FeP_{0.9}As_{0.1}$  на ядрах  $^{31}P$ , снятый на фиксированной частоте 35 МГц. Черные точки – экспериментальные данные, красная кривая – симуляция, фиолетовая пунктирная прямая – Ларморовское поле  $^{31}P$  на данной частоте.

#### Список использованной литературы:

1. Felcher, G. P. et al. Magnetic Structure of Iron Monophosphide. *Physical Review B*, 3(9), 3046–3052 (1971). DOI:10.1103/physrevb.3.3046
2. Sobolev, A. V. et al. Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by  $^{57}Fe$  Mössbauer spectroscopy and  $^{31}P$  NMR. *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 277–285 (2016). DOI:10.1016/j.jallcom.2016.03.123
3. Wu, W. et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs. *Nat Commun* 5, 5508 (2014). DOI:10.1038/ncomms6508
4. Cheng, J.-G. et al. Pressure Induced Superconductivity on the border of Magnetic Order in MnP. *Physical Review Letters*, 114(11) (2015). DOI:10.1103/physrevlett.114.117001
5. Selte Kari et al. Magnetic Structure and Properties of FeAs. *Acta Chemica Scandinavica*, 26 (1972), 3101-3113. DOI:10.3891/acta.chem.scand.26-3101
6. Rodriguez, E. E. et al Noncollinear spin-density-wave antiferromagnetism in FeAs. *Physical Review B*, 83(13) (2011). DOI:10.1103/physrevb.83.134438
7. Selte Kari et al. Magnetic Structures and Properties of  $FeP(1-x)As(x)$  *Acta Chemica Scandinavica* v. 28a p. 957-962 (1974) DOI:10.3891acta.chem.scand.28a-0957
8. A. A. Gippius et al. NMR analysis of the magnetic structure and hyperfine interactions in a FeP binary helimagnetic. *Physics of the Solid State*, 61(5):723–727, (2019). DOI:10.1134/s1063783419050081
9. A. A. Gippius et al. NMR study of magnetic structure and hyperfine interactions in the binary helimagnet FeP. *Physical Review B*, 102(21):214416, (2020). DOI:10.1103/PhysRevB.102.214416
10. Stein, B. F. Walmsley, R. H. Magnetic Susceptibility and Nuclear Magnetic Resonance in Transition-Metal Monophosphides. *Physical Review*, 148(2), 933–939 (1966). DOI:10.1103/physrev.148.933

УДК 537.622.4

**Перестройка основных доменов в монокристалле  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$   
в области спиновой переориентации****Косолапов Н.А.**

аспирант, Физико-технический факультет ТвГУ

**Цветков А.И.**

ассистент, Математический факультет ТвГУ

**Пастушенков Ю.Г.**

д.ф.-м.н, профессор, Физико-технический факультет ТвГУ

**Аннотация.** Методом магнитооптического эффекта Керра и методом эффекта Фарадея с использованием тонкой пленки феррита-граната изучена перестройка доменной структуры на базисной и призматических плоскостях монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в широком интервале температур. Выявлены особенности поведения доменных границ основных доменов в области спин-переориентационного фазового перехода легкая ось – легкий конус.

**Ключевые слова:** спин-переориентационный переход, магнитная доменная структура, доменные границы

**Main domains restructuring of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystal  
in the spin reorientation region****Kosolapov N.A.**

postgraduate student, Faculty of Physics and Technology of Tver State University

**Tsvetkov A.I.**

assistant, Faculty of Mathematics of Tver State University

**Pastushenkov Y.G.**

Dr.Sc., professor, Faculty of Physics and Technology of Tver State University

**Summary.** By the method of the magneto-optical Kerr effect and the Faraday effect by using a ferrite-garnet thin film, the restructuring of the domain structure on the basal and prismatic planes of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  single crystals in wide temperature range were investigated. Peculiarities of behavior of domain walls of main domains in the area of spin-reorientation phase transition are revealed.

**Keywords:** spin-reorientation transition, magnetic domain structure, domain walls

Характер перестройки магнитной доменной структуры (ДС) соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в области спин-переориентационного фазового перехода (СПП) исследован ранее в работах [1-3]. Однако в последнее время появились исследования [4], посвященные анализу поведения ДС в области СПП в тонких магнитных пленках и многослойных структурах, в которых отсутствуют развитые системы замыкающих доменов, характерные для массивных материалов, что позволяет более детально рассмотреть процессы перестройки ДС в области СПП. В связи с этим в данной работе на примере соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  поставлена задача уточнить характер трансформации магнитной доменной структуры (ДС) в области СПП «легкая ось – легкий конус», сделав акцент на поведение 180-градусных ДГ в широком интервале температур, включающем область СПП.

Такой СПП в соединении  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  происходит вблизи температуры 135 К. Кроме выполненных ранее методом магнитооптического эффекта Керра наблюдений ДС [1-3], для визуализации ДС в данной работе использован метод, основанный на наблюдении ДС в тонкой прозрачной магнитной пленке, помещенной на поверхность исследуемого образца [5]. Особенностью примененного в данной работе пленочного индикатора (тонкая магнитная пленка феррита-граната  $(\text{Bi,Lu})_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$  толщиной 10 мкм) является выбор состава пленки, соответствующего нулевой магнитокристаллической анизотропии. Такая пленка имеет планарное распределение намагниченности, обусловленное только анизотропией формы пленки. В этом случае собственная ДС пленки отсутствует и не искажает картины ДС в исследуемом образце  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , как это было в других работах.

Применение тонкопленочного индикатора ДС (контраст ДС обусловлен эффектом Фарадея) позволяет выявлять ДС как за счет контраста доменов, так и контраста их доменных границ при соответствующей установке положений поляризатора и анализатора, что делает возможным выделить картины основных доменов, формирующихся в объеме образца.

На рис.1 а-г показаны картины основных доменов, выявленные на базисной (рис. а-б) и призматической плоскостях монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при температуре 145 К и 10 К.

а) б) в) г)

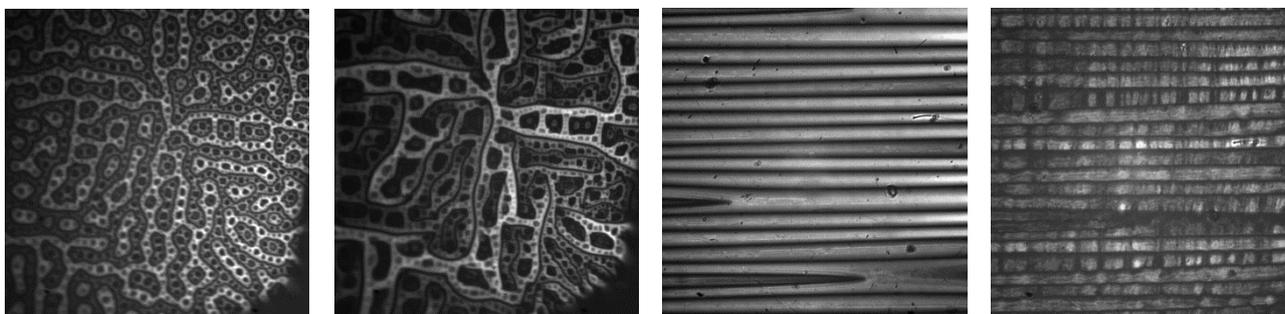


Рис.1. Доменная структура на базисной (а, б) и призматической (в, г) плоскостях монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при температурах 145 (а, в) и 10 К (б, г), выявленная с использованием тонкой пленки феррита-граната.

Наблюдения доменной структуры методом Керра и методом Фарадея выполнены на одних и тех же монокристаллических образцах в виде дисков диаметром 3–5 мм в области температур 10 – 300 К. Методика приготовления образцов и техника наблюдений доменной структуры детально описаны в работе [1].

Основное внимание в данной работе уделено поведению в области СПП доменных границ (ДГ), разделяющих основные домены и формирующихся в исследуемом соединении при комнатной температуре (RT), а также новых доменных границ, появляющихся в низкотемпературной области с МКА легкий конус. Эти новые ДГ параллельны базисной плоскости монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и, соответственно, перпендикулярны ДГ, разделяющим основные домены в области МКА «легкая ось».

Показано, что в соединении  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , имеющем СПП «легкая ось – легкий конус» при 135 К, ДГ основных доменов, образующие на базисной плоскости при RT характерную лабиринтную структуру, при понижении температуры до 165 К становятся плоскими и выстраиваются перпендикулярно направлениям  $\langle 100 \rangle$ , а при приближении температуры к 135 К изменяют свое направление и располагаются перпендикулярно направлениям  $\langle 110 \rangle$ , не меняя своей ориентации во всей области температур, соответствующей типу МКА «легкий конус». Однако градусность части границ изменяется, так как вместо одной оси легкого намагничивания (ОЛН), характерной для высокотемпературной МКА «легкая ось», в низкотемпературной области появляется 4 ОЛН, расположенных на поверхности конуса в кристаллографических плоскостях (110).

На данном этапе работы изучалась возможность экспериментальной количественной оценки поверхностной плотности энергии  $\gamma$  180-градусных доменных границ как в области

(МКА) типа «легкая ось» (область температур  $135 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ), так и в области МКА «легкий конус» (область температур  $4,2 \text{ K} < T < 135 \text{ K}$ ). Для оценки  $\gamma$  ДГ основных доменов, выявленных методом индикаторной пленки, использовалась формула Киттеля  $D = \left( \frac{\gamma \cdot L}{1,7 \cdot M_S^2} \right)^{1/2}$  (1) [6], для количественного анализа ДС, полученных методом Керра, применялась формула Боденберга Хуберта  $W = 1,24 \cdot \pi \gamma / M_S^2$  (2) [7], где  $L$  – толщина образца в виде пластины, легкая ось которой перпендикулярна ее поверхности,  $M_S$  – намагниченность насыщения образца,  $D$  – ширина основных доменов,  $W$  – расстояние между доменными границами основных и замыкающих доменов на поверхности пластины. Полученные результаты также сопоставлены с оценками  $\gamma$  из соотношения  $\gamma = 4\sqrt{A \cdot K_1}$  (3) [8], где  $A$  – обменная константа, а  $K_1$  – первая константа МКА соединения, и экспериментальными данными, имеющимися в литературе [8, 9].

В частности, для комнатной температуры (293 К) в данной работе получены следующие значения поверхностной плотности энергии доменных границ: 30 мДж/м<sup>2</sup> (1), 25 мДж/м<sup>2</sup> (2), 26 мДж/м<sup>2</sup> (3), что соответствует литературным данным [8, 9].

#### Список использованных источников:

1. Pastushenkov Yu.G., Forkl A., Kronmüller H. Temperature dependence of the domain structure in Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B single crystals during the spin-reorientation region // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – № 174. – P. 278–288.
2. Pastushenkov Yu.G., Suponev N.P., Dragon N., Kronmüller H. The magnetic domain structure of Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>B single crystals between 135 and 4 K and the low-temperature magnetization reversal process in Fe-Nd-B permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – № 196-197. – P. 856–858.
3. Пастушенков Ю.Г. Некоторые особенности перестройки доменной структуры в области ориентационных фазовых переходов первого и второго рода // Известия РАН. Сер. физическая. – 2010. – № 10. – С. 1483–1485.
4. Seifert M., Schulz L., Schäfer R., et al. Micromagnetic investigation of domain and domain wall evolution through the spin-reorientation transition of an epitaxial NdCo<sub>5</sub> film // New Journal of Physics. – 2017. – № 19. – 033002.
5. Atkinson R., Kubrakov N.F., O’Neill M., Papakonstantinou P. Visualisation of magnetic domain structure through the interaction of their stray fields with magneto-optic garnet films. // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – V. 149. – P. 418-424.
6. Kittel Ch. Theory of structure of ferromagnetic domains in films and small particles // Phys. Rev. – 1946. – V. 70. – P. 965-971.
7. Bodenberger R., Hubert A. Zur Bestimmung der Blochwandenergie von einachsigen Ferromagneten // Phys. Stat. sol. (a). – 1977. – V. 44. – P. K7-K11.
8. Kronmüller H., Fähnle M. Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids. Cambridge University Press, 2003. – 432 p.
9. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hirose S., Hiraga K. Magnetic properties and microstructure of rare earth-iron-boron permanent magnet materials. // Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys. Dayton, 1985. – P. 587-609.

УДК 548.3

**Влияние индия на кристаллическую структуру TbCo<sub>2</sub>****Михайлова А.Б.**

к.т.н., с.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

**Политова Г.А.**

к.ф.-м.н., с.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

**Морозов Д.А.**

аспирант Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

**Ганин М.А.**

м.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Аннотация.** С использованием рентгеновского метода Ритвельда изучена структура и фазовый состав магнитных сплавов на основе TbCo<sub>2</sub> после допирования атомами индия в различных концентрациях. Показано, что по мере увеличения содержания индия, период решетки соединения TbCo<sub>2</sub> изменяется не линейно, ее количество уменьшается и формируется фаза Tb<sub>11</sub>Co<sub>4</sub>In<sub>9</sub>.

**Ключевые слова:** Фазы Лавеса, магнитострикция, метод Ритвельда

**Influence of indium on the crystal structure of TbCo<sub>2</sub>****Mikhailova A.B.**

Ph.D, senior researcher of Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS

**Politova G.A.**

Ph.D, senior researcher of Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS

**Morozov D.A.**

Postgraduate student of Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS

**Ganin M.A.**

Senior researcher of Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS

**Annotation.** Using the Rietveld X-ray method, the structure and phase composition of magnetic alloys based on TbCo<sub>2</sub> after doping with indium atoms in various concentrations was studied. It has been shown that as the indium content increases, the lattice parameter of the TbCo<sub>2</sub> compound changes significantly, its amount decreases, and the Tb<sub>11</sub>Co<sub>4</sub>In<sub>9</sub> phase is formed.

**Key words:** Laves phases, magnetostriction, Rietveld method

Проблема создания магнитных материалов, обладающих высокими значениями магнитострикции насыщения, а также высокими значениями магнитострикционной восприимчивости в заданном интервале температур и магнитных полей особенно актуальна в настоящее время [1]. Особое место занимают соединения RT<sub>2</sub> (где R – РЗ элемент, Т = Fe, Co) – фазы Лавеса со структурой типа MgCu<sub>2</sub>, обладающие гранецентрированной кубической элементарной ячейкой [2] и уникальным набором магнитных свойств, обусловленных таким строением. При введении в их кристаллическую решетку посторонних атомов, с радиусами атома заметно отличными от основных атомов, происходит изменение длин связей, возникают различные искажения в обеих подрешетках, образуются дефекты [3], которые могут

различным образом влиять на магнитные свойства таких соединений. Поэтому задача изучения фазового состава, кристаллической структуры и магнитных свойств соединения  $TbCo_2$  в случае допирования инородными атомами, обладающими отличным строением внешней электронной оболочки, представляет важный практический интерес.

В данной работе методом дуговой плавки были синтезированы поликристаллические образцы твердых растворов с общей формулой  $TbCo_{(2-x)}In_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$ ).

Фазовый состав контролировался методом рентгенофазового анализа по данным, полученным при съемке в  $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре Tongda (рис.1). С использованием метода Ритвельда [4] выполнены исследования фазовых превращений и трансформаций кристаллической решетки в полученных сплавах.

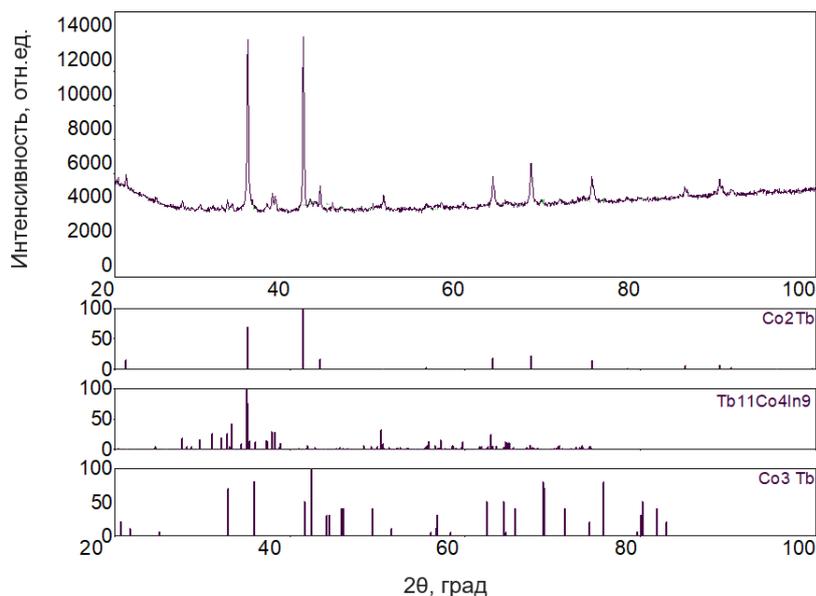


Рис.1. Результаты рентгенофазового анализа сплава  $TbCo_{1.75}In_{0.25}$

Было показано, что при введении индия, помимо фазы  $TbCo_{(2-x)}In_x$  и фазы  $TbCo_3$  формируется фаза  $Tb_{11}Co_4In_9$ . Ее содержание увеличивается с ростом содержания индия, при этом количество основной фазы  $TbCo_{(2-x)}In_x$  последовательно уменьшается (табл.1.).

Таблица 1. Фазовый состав магнитных сплавов  $TbCo_{(1-x)}In_x$ .

Образец	Фазовый состав, мас%:		
	$TbCo_2$	$TbCo_3$	$Tb_{11}Co_4In_9$
$TbCo_2$	90.4	9.6	-
$TbCo_{1.95}In_{0.05}$	85.1	9.0	5.9
$TbCo_{1.9}In_{0.1}$	76.7,	12.9	10.4
$TbCo_{1.85}In_{0.15}$	70.5	9.8	19.7
$TbCo_{1.8}In_{0.2}$	62.1	6.3	31.6
$TbCo_{1.75}In_{0.25}$	61.4	10.8	27.9
$TbCo_{1.7}In_{0.3}$	50.5	14.2	35.3

$TbCo_{1.65}In_{0.35}$	55.4	12.3	32.3
$TbCo_{1.6}In_{0.4}$	36.7	21.9	41.4

Помимо изменения фазового состава образцов, наблюдается не линейное изменение периода решетки основной фазы  $TbCo_{(2-x)}In_x$  по сравнению с образцом без добавки. Для образцов  $TbCo_{1.95}In_{0.05}$  и  $TbCo_{1.9}In_{0.1}$  происходит его заметное увеличение, связанное с частичным замещением индием атомов кобальта, а затем размеры элементарной ячейки начинают уменьшаться, поскольку позиции атомов тербия в структуре  $TbCo_{(2-x)}In_x$  также частично замещаются атомами индия, обладающими меньшим радиусом атома, что согласуется с результатами полученными в работе [5].

*Работа выполнена по государственному заданию № 075-00320-24-00*

#### Список использованных источников:

1. А.Е. Clark. Magnetostrictive  $RFe_2$  intermetallic compounds // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, ed. by K.A. Gschneider, North-Holland publishing company, 1979, p. 231-258
2. Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.Наука 1969 г. 136 стр.
3. Laves F. Vergleich von volumen und abstands kontraktionen in metallischen verbindungen. //Metallwirtschaft, 1936, v. 15, №27, p.631-641
4. Toby B.H. «R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? »// Powder Diffraction 2006, v. 21, no. 1, pp. 67 – 70.
5. L. Sojka, M. Manyako, R. Cerný, M. Ivanyk, B. Belan, R. Gladyshevskii, Ya. Kalychak,  $Nd_{11}Pd_4In_9$  compound – a new member of the homological series based on  $AlB_2$  and CsCl types// Intermetallics. 16.2008. 625–628, [https://doi.org/ 10.1016/j.intermet.2008.01.001](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.01.001).

УДК 314.748

### Транспортные и магнитные свойства $Mn_{0.75}Co_{2.25}VO_5$

**Муфтахутдинов А.Р.**

Аспирант, Институт Физики К(П)ФУ

**Макарченко А.С.**

Младший научный сотрудник, КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

**Еремина Р.М.**

Ведущий научный сотрудник, КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

**Фазлижанов И.И.**

Старший научный сотрудник, КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

**Мошкина Е.М.**

Научный сотрудник, ФИЦ КНЦ СО РАН

***Аннотация.** Случайное распределение магнитных ионов, смешанная валентность, сильные электронные корреляции и необычное упорядочение зарядов, ведущие к необычным особенностям магнитного упорядочения вызывают научный интерес к образцам людвицитов. Приведены результаты измерений спектров ЭПР, термоэдс и температурной зависимости электросопротивления.*

***Ключевые слова:** людвициты, ЭПР, эффект Зеебека, электросопротивление.*

## **Transport and magnetic properties $Mn_{0.75}Co_{2.25}BO_5$**

**Muftakhutdinov A.R.**

Postgraduate Student, Institute of Physics of KFU

**Makarchenko A.S.**

Junior Researcher, KPTI FRC KazSC RAS

**Eremina R.M.**

Leading Researcher, KPTI FRC KazSC RAS

**Fazlizhanov I.I.**

Senior Researcher, KPTI FRC KazSC RAS

**Moshkina E.M.**

Researcher, FRC KSC SB RAS

***Annotation.** The random distribution of magnetic ions, mixed valence, strong electronic correlations and unusual ordering of charges, leading to unusual features of magnetic ordering, arouse scientific interest in Ludwigite samples. The results of measurements of the EPR spectra, thermal EMF and temperature dependence of electrical resistance are presented.*

***Keywords:** Ludwigites, EPR, Seebeck effect, electrical resistance.*

### **Введение**

Оксибораты со структурой людвигита с формулой  $M_2M_eBO_5$  где  $M_2$  и  $M_e$  это ионы металлов имеющих валентность  $2+$  и  $3+$  соответственно имеют необычные магнитные свойства, включающие в себя в том числе случайное распределение магнитных ионов, смешанную валентность, сильные электронные корреляции и необычное упорядочение зарядов. Эти свойства вызваны пространственной структурой людвицитов. В данной работе изучались свойства людвигита  $Mn_{0.75}Co_{2.25}BO_5$ .

Ранее у данного соединения изучалась температурная зависимость намагниченности в низких температурах и также описан процесс синтеза [1] в другой статье у данного соединения помимо намагниченности изучалась температурная зависимость теплоемкости в низких температурах [2]. Данные намагниченности подтверждаются в статье [4] и дополняются данными рентгеноструктурного анализа и кристаллографическими параметрами данного соединения. Однако высокотемпературные свойства соединения  $Mn_{0.75}Co_{2.25}BO_5$  ранее не исследовались.

В статье [3] изучающей соединение  $Co_3BO_5$  на графиках зависимости теплоемкости от температуры так же наблюдается отклонение от фоновго вклада в области 300-400 К и там же происходит скачок энтропии, что совпадает с точками перехода, обнаруженными в образце  $Mn_{0.75}Co_{2.25}BO_5$ .

### **Результаты**

Были измерены высокотемпературные спектры ЭПР в диапазоне 293-420К (рис. 1Б). Измерения проводились при нагреве образцов в диапазоне полей 0 – 10000 Э. Полученные данные были обработаны в программном пакете MeasurementCommander. Аппроксимация производилась двумя линиями резонанса, из которых были получены данные о ширине линий, их положении и спектральной интенсивности. На графиках зависимости ширины линии ЭПР от температуры (рис. 1А) заметен всплеск в области 330-350 К.

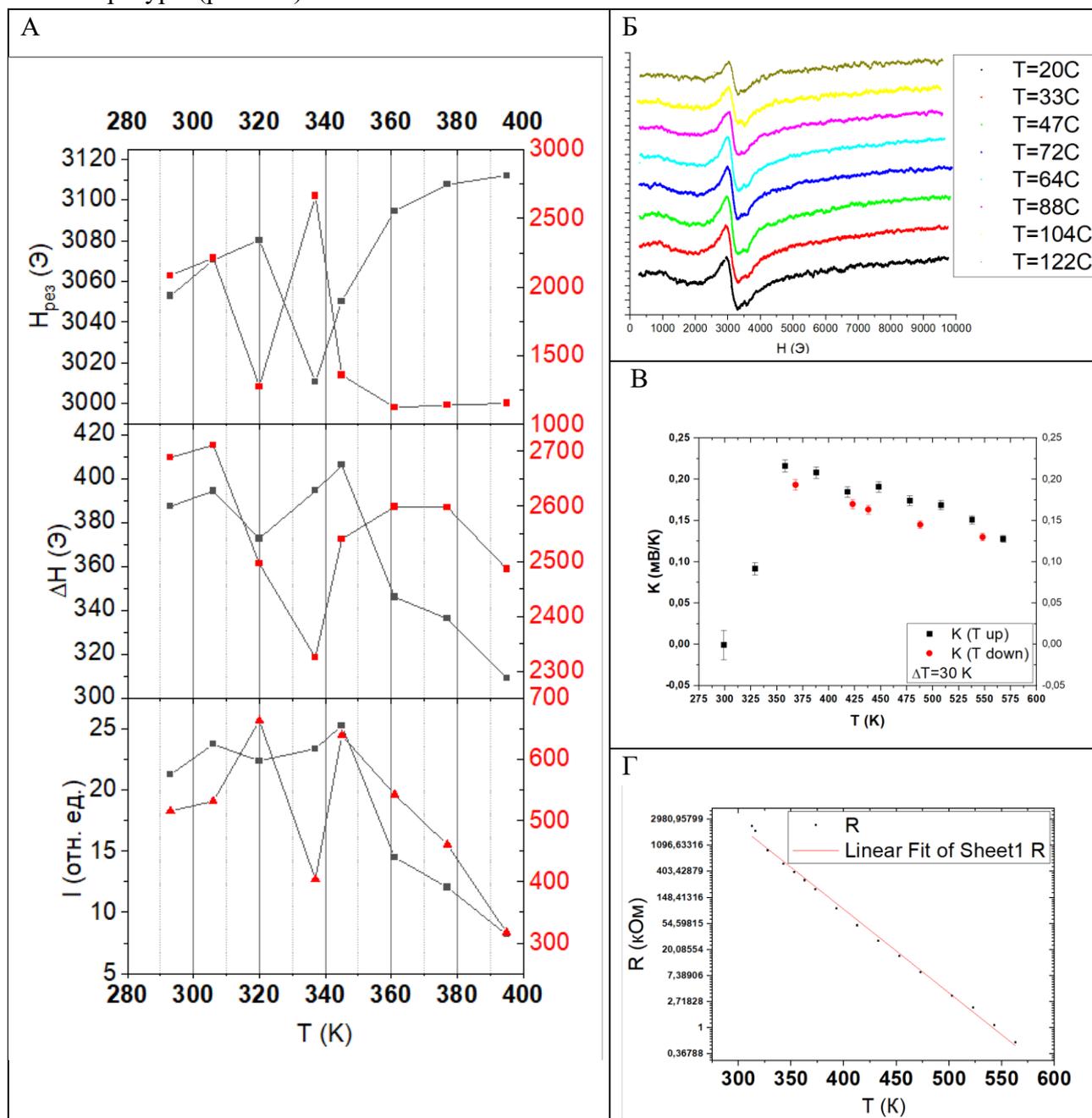


Рисунок 1 А: результат обработки спектров ЭПР красным обозначены характеристики первой линии, черным – второй. Оси ординат каждой из линий не совпадают и обозначены соответствующими цветами. Б: высокотемпературные спектры ЭПР образца  $Mn_{3-x}Co_xVO_5$ . В: Температурная зависимость коэффициента Зеебека. Черным обозначены точки, полученные при нагревании образца, красным – при охлаждении. Г: Температурная зависимость электросопротивления в логарифмической шкале. Красным обозначена аппроксимация обратной экспонентой.

Также была измерена зависимость коэффициента Зеебека от температуры в диапазоне 275-380К. Измерения производились при помощи зажима между подогреваемыми платиновыми электродами, разница температур между горячим и холодным спаем везде составляет 30 К. Температура на рисунке 1В является температурой холодного спае. Экстремум на графике температурной зависимости термоэдс (рис. 1В), совпадающий по температуре с всплесками на графиках, описывающих резонансные линии говорит о наличии фазового перехода в данной области.

Дополнительно был измерен температурный коэффициент электросопротивления в области температур от 300 до 560К. Характер зависимости говорит о полупроводниковой природе образца с энергией активации  $E_A=8651,4 \pm 272,2$  К. Каких-либо заметных отклонений от экспоненциальной зависимости сопротивления в области 330-350 К не обнаружено что хорошо видно на графике зависимости сопротивления от температуры, построенном в логарифмической шкале (рис. 1Г).

### **Выводы**

Обнаружен фазовый переход в области 330-350 К, отражающийся на магнитных и транспортных свойствах образца. Образец обладает полупроводниковым типом проводимости, что видно из температурной зависимости сопротивления. В то же время в области фазового перехода не обнаружено отклонений от экспоненциальной зависимости. Для уточнения природы данного фазового перехода предлагается измерить температурную зависимость теплоемкости и намагниченности. Совпадение области фазового перехода с похожим образцом  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  позволяет предположить о взаимосвязи данного перехода с наличием Со в кристаллической решетке.

### **Благодарности**

Данное исследование было поддержано Российским научным фондом (проект № 23-72-00047).

### **Список использованных источников:**

1. Bezmaternykh L.N. Kolesnikova E.M., Sofronova S.N., Eremin E.V. Flux growth and magnetism of heterovalent Co-Mn ludwigites // *Crystallogenes and mineralogy*, 2013. – Vol. 3.
2. D.V. Popov, T.P. Gavrilova, I.F. Gilmutdinov et al, Magnetic properties of ludwigite  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021. – Vol. 148.
3. N.V. Kazak, M.S. Platunov, Yu.V. Knyazev, M.S. Molokeyev, et al, Spin state crossover in  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  // *Physical review B*. 2021. – Vol. 103.
4. Yu.V. Knyazev N.B. Ivanova, N.V. Kazak, et al, Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. –Vol. 324.

УДК 314.748

**Магнитная AC восприимчивость и релаксационные процессы в допированных Y и Bi редкоземельных титанатах гольмия****Немытова О.В.**

к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

**Ринкевич А.Б.**

д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, руководитель сектора высокочастотной спектроскопии, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

**Перов Д.В.**

к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН

**Пийр И.В.**

д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

**Королева М.С.**

к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

***Аннотация.** Работа посвящена исследованию магнитной DC и AC восприимчивости, а также анализу спиновой динамики (релаксационных процессов) допированных иттрием и висмутом редкоземельных титанатов гольмия. Проведена оценка влияния степени допирования, а также типа допирующего элемента на магнитные свойства титаната гольмия. Измерены кривые намагничивания и температурные зависимости восприимчивости. Выполнена оценка температуры Кюри-Вейсса для допированных и недопированных титанатов гольмия. Измерение частотной зависимости AC восприимчивости позволило провести анализ спиновой динамики и оценить характерные времена магнитной релаксации в исследуемых системах.*

***Ключевые слова:** титанаты гольмия; температурная зависимость восприимчивости; температура Кюри-Вейсса; динамические магнитные свойства; AC восприимчивость; времена релаксации*

**Magnetic AC susceptibility and relaxation processes in Y- and Bi - doped rare earth holmium titanates****Nemytova O.V.**

PhD, Senior Scientist of Quantum Nano-spintronics Laboratory, M. N. Miheev Institute of Metal Physics Ural Branch of RAS

**Rinkevich A.B.**

Dr.Sc., Corresponding Member of RAS, Chief researcher of Quantum Nano-spintronics Laboratory, M. N. Miheev Institute of Metal Physics Ural Branch of RAS

**Perov D.V.**

PhD, Senior Scientist of Quantum Nano-spintronics Laboratory, M. N. Miheev Institute of Metal Physics Ural Branch of RAS

**Piir I.V.**

Dr.Sc., Scientist-in-Chief of the laboratory of Ceramic Materials Science, Institute of Chemistry  
FRC Komi Science Center, Ural Branch of RAS

**Koroleva M.S.**

PhD, Senior Scientist of the laboratory of Ceramic Materials Science, Institute of Chemistry FRC  
Komi Science Center, Ural Branch of RAS

**Annotation.** *The work is devoted to the study of the magnetic DC and AC susceptibility, as well as to the analysis of spin dynamics (relaxation processes) of yttrium- and bismuth-doped rare-earth holmium titanates. An influence of the degree of doping and the type of doping element on the magnetic properties of holmium titanates has been investigated. Magnetization curves and temperature dependences of the susceptibility were measured. The Curie-Weiss temperature for doped and undoped holmium titanates has been estimated. Measurement of frequency dependence of the AC susceptibility allowed us to analyze the spin dynamics and to estimate the characteristic magnetic relaxation times in the studied systems.*

**Keywords:** *holmium titanates; temperature dependence of susceptibility; Curie-Weiss temperature; dynamic magnetic properties; AC susceptibility; relaxation times*

В последние годы широко исследуется форма геометрической фрустрации, возникающая в системах с ферромагнитно связанными спинами, где наличие локальной анизотропии Изинга приводит к геометрически фрустрированному основному состоянию, препятствующему дальнему магнитному порядку [1]. Именно такая ситуация наблюдается в редкоземельных (РЗ) танатах-пироклорах гольмия  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , где магнитные моменты ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , занимающих позиции в вершинах тетраэдров, связаны между собой эффективными ферромагнитными (дипольными) взаимодействиями с  $J \sim 1$  К [2]. Сильная локальная анизотропия Изинга в  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , направленная вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , которая связывает спин с центром тетраэдра, препятствует развитию ферромагнитного порядка [3,4]. В магнитном поле вырождение основного состояния нарушается и образуются упорядоченные магнитные фазы, которые демонстрируют необычную зависимость от магнитного поля, обусловленную медленной динамикой системы [3].

Для проведения экспериментальных исследований методом традиционной твердофазной реакции были синтезированы 5 образцов:  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{1,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{1,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{1,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Выбор висмута и иттрия в качестве допирующих элементов обусловлен тем, что радиус иона  $\text{Bi}^{3+}$  значительно больше, а радиус иона  $\text{Y}^{3+}$  сопоставим с радиусом иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Наша задача оценить, как изменение расстояния между РЗ ионами, обладающих магнитным моментом, а также изменение их концентрации влияет на магнитную DC и AC восприимчивость, а также на динамику спинов (релаксационные процессы) в данной системе. Характеризация исследуемых образцов проводилась методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ подтвердил формирование фазы пироклора, описываемой пространственной пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ , в том числе, и для титанатов гольмия с высокой степенью допирования. Установлено увеличение параметра элементарной ячейки и расстояния между РЗ ионами при допировании Bi. Допирование же иттрием не оказывает влияние на параметр ячейки и расстояние между РЗ ионами.

Измерение кривых намагничивания при температуре 2 К в магнитном поле до 30 кЭ показало, что упорядоченный магнитный момент в структуре исследуемых титанатов-пирохлоров составил  $\sim 4.5\mu_B$ , что соответствует примерно половине магнитного момента свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ , равного  $10\mu_B$ . Это обусловлено тем, что преодоление одноионной анизотропии Изинга требует высоких полей порядка 150 кЭ [3]. Важно отметить, что допирование как Y, так и Bi снижает упорядоченный суммарный магнитный момент примерно одинаковым образом, откуда следует, что изменение параметра элементарной ячейки и расстояния между магнитными ионами при допировании Bi не вносит вклад в намагниченность, а снижение упорядоченного суммарного магнитного момента определяется уменьшением концентрации редкоземельных ионов на единицу объема. По температурным зависимостям  $\chi(T)$ , измеренным в диапазоне температур от 300 до 2 К в поле 0.3 кЭ, были определены температуры Кюри-Вейсса  $\theta_{\text{CW}}$  для исследуемых титанатов:  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  – +0.74 К,  $\text{Y}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  – +0.2 К,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  – +0.5 К,  $\text{Y}_{1.75}\text{Ho}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_7$  – -0.16 К,  $\text{Y}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$  – -0.04 К. Значение  $\theta_{\text{CW}}$  для недопированного титаната гольмия и для титанатов с малой степенью допирования иттрием и висмутом остается положительным, свидетельствуя о том, что между ионами гольмия даже при допировании сохраняется ферромагнитное взаимодействие. Для последних двух составов значения  $\theta_{\text{CW}}$  оказались меньше погрешности определения температуры Кюри-Вейсса.

Для изучения дисперсии восприимчивости и анализа спиновой динамики (определения временен магнитной релаксации) в диапазоне частот от 1 Гц до 1 кГц при амплитуде переменного магнитного поля 1 Э были измерены частотные зависимости АС восприимчивости  $\chi_{\text{AC}}(f)$ .

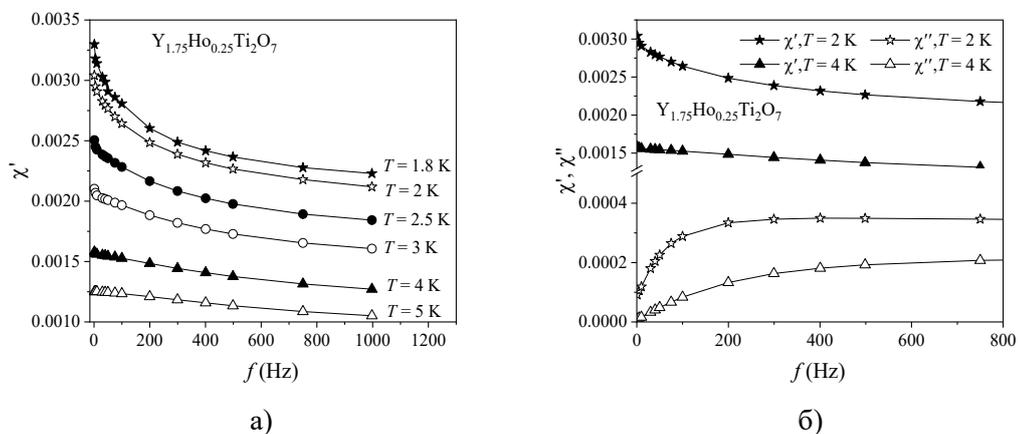


Рис. 1.  $\chi'_{\text{AC}}(f)$ , измеренная при температурах от 1.8 до 5 К (а);  $\chi'_{\text{AC}}(f)$  и  $\chi''_{\text{AC}}(f)$ , измеренные при температурах 2 и 4 К (б)

Частотная зависимость комплексной АС восприимчивости  $\chi'_{\text{AC}}(f)$  может быть описана в модели Коула-Коула. В этом случае отклик системы описывается колебаниями системы из  $K$  осцилляторов [5] и может быть рассчитан по формуле (1):

$$\chi(\omega) = \sum_{k=1}^K \left( \chi_k^\infty + \frac{\chi_k^0 - \chi_k^\infty}{1 + (i\omega\tau_k)^{1-\alpha_k}} \right) \quad 0 \leq \alpha_k < 1, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$  – угловая частота,  $\chi_k^0$  – изотермическая магнитная восприимчивость при  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\chi_k^\infty$  – адиабатическая магнитная восприимчивость в высокочастотном пределе. Результаты

аппроксимации  $\chi'_{AC}(f)$  формулой (1) для  $Y_{1.75}Ho_{0.25}Ti_2O_7$ , при  $K$  равном 1 или 2, приведены на Рис. 2.

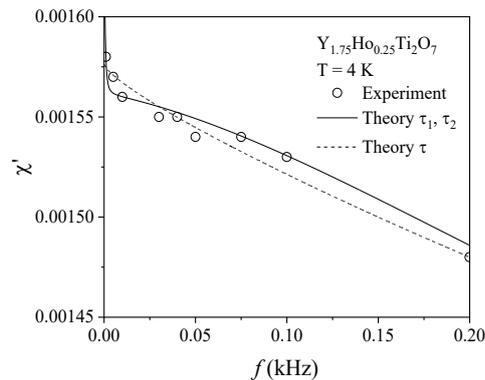


Рис. 2. Результаты аппроксимации частотной зависимости динамической АС восприимчивости для допированного титаната гольмия  $Y_{1.75}Ho_{0.25}Ti_2O_7$  для температуры 4 К

Очевидно, что модель с двумя временами релаксации более точно описывает экспериментальные зависимости, чем модель с одним временем релаксации. Для допированного титаната  $Y_{1.75}Ho_{0.25}Ti_2O_7$  отклик системы описывается двумя временами спиновой релаксации, которые при температуре 4 К составили  $\tau_1 = 3.37 \cdot 10^{-4}$  с и  $\tau_2 = 2.56 \cdot 10^{-2}$  с. Оценка времен релаксации для остальных исследуемых образцов дала следующий результат:  $Y_{1.5}Ho_{0.5}Ti_2O_7$  –  $\tau_1 = 3.42 \cdot 10^{-4}$  с и  $\tau_2 = 4.59 \cdot 10^{-2}$  с;  $Y_{1.9}Ho_{0.1}Ti_2O_7$  –  $\tau_1 = 3.53 \cdot 10^{-4}$  с и  $\tau_2 = 3.96 \cdot 10^{-3}$  с;  $Bi_{1.5}Ho_{0.5}Ti_2O_7$  –  $\tau_1 = 2.70 \cdot 10^{-4}$  с и  $\tau_2 = 1.40 \cdot 10^{-4}$  с. Для  $Ho_2Ti_2O_7$  получить достоверные данные не удалось. Для всех исследуемых образцов порядок времен релаксации составил от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с, что подтверждает факт медленной спиновой динамики для данного класса материалов. Данные времена релаксации  $\sim 10^{-4}$  с соответствуют временной шкале односпинового квантового туннелирования [6]. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №24-22-00023. Аттестация образцов выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

#### Список использованных источников:

1. Introduction to frustrated magnetism. / Claudine Lacroix, Philippe Mendels, Frédéric Mila. – N.Y.: Springer, 2011, – pp.293-329.
2. Bovo L, Bloxson J.A., Prabhakaran D., Aeppli G., Bramwell S.T. Brownian motion and quantum dynamics of magnetic monopoles in spin ice // Nature Commun. – 2017, – № 4, – p. 1535.
3. Harris M.J., Bramwell S.T., McMorrow D.F., Zeiske T., K.W. Godfrey K.W. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $Ho_2Ti_2O_7$  // Phys. Rev. Lett. – 1997, – № 79, – p. 2554.
4. Harris M.J., Bramwell S.T., Zeiske T., McMorrow D.F., King P.J.C. Magnetic structures of highly frustrated pyrochlores // JMMM. – 1998, – № 177, – p. 757.
5. Cole K.S.; Cole R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current. // J. Chem. Phys. – 1941, – № 9, – p. 341.
6. Yishu Wang, Reeder T., Karaki Y., Kindervater J., Halloran T., Maliszewskyj N., Yiming Qiu, Rodriguez J.A., Gladchenko S., Koohpayeh S.M., Nakatsuji S., C. Broholm C. Monopolar and dipolar relaxation in spin ice  $Ho_2Ti_2O_7$ . // Condensed Matter Physics. – 2021, – № 25, eabg0908.

УДК 537.632

**Фазово-структурное состояние сплавов  $\tau$ -MnAl(Ga), полученных при различных скоростях охлаждения****Важинский Н.М.**

магистрант, инженер научного проекта,  
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Фортуна А.С.**

аспирантка, ассистент кафедры физического материаловедения,  
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Горшенков М.В.**

к. т. н., доцент кафедры физического материаловедения,  
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Нечаев К.С.**

магистрант, инженер научного проекта,  
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Морозова Т.А.**

аспирантка, инженер научного проекта,  
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

***Аннотация.** Сплав номинального состава  $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$  был получен 4 различными способами, обеспечивающими разную скорость охлаждения. Два объемных образца были получены индукционной плавкой с последующей закалкой в воду от температуры гомогенизирующего отжига 1100 °С: один помещался в воду внутри запаянной кварцевой ампулы, а другой закаливался непосредственно в воду. Другие два образца были получены путем закалки из жидкого состояния на медное колесо, вращающееся при линейной скорости 10 м/с и 40 м/с, в виде лент. Таким образом были получены образцы, закаленные с различной скоростью. На этих образцах были установлены закономерности фазовых переходов, протекающих при нагреве, выявлены различия между закономерностями в случае объемных и быстрозакалённых образцов. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что фазовый переход  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  имеет черты массивного превращения. Измерены магнитные гистерезисные свойства быстрозакалённых лент. Показана высокая термическая стабильность быстрозакалённых лент, легированных галлием.*

***Ключевые слова:** MnAl, магнитотвердые материалы, микроструктура, фазовые превращения, быстрая закалка*

**Phase and structural state of  $\tau$ -MnAl(Ga) alloys obtained at different cooling rates****Vazhinsky N.M.**

Masters' student, science project engineer,  
National University of Science and Technology MISIS

**Fortuna A.S.**

Postgraduate student, assistant of Physical material science Department,  
National University of Science and Technology MISIS

**Gorshenkov M.V.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Physical material science, National University of Science and Technology MISIS

**Nechaev K.S.**

Masters' student, science project engineer,  
National University of Science and Technology MISIS

**Morozova T.A.**

Postgraduate student, science project engineer,  
National University of Science and Technology MISIS

**Annotation.** *An alloy with the nominal composition  $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$  was obtained in four different ways, providing different cooling rates. Two specimens were obtained by induction melting and subsequent quenching into water from a homogenizing annealing temperature of 1100 °C: one was placed in water inside a sealed quartz ampoule, and the other was hardened directly into water. The other two samples were obtained by quenching from the liquid state onto a copper wheel rotating at linear speeds of 10 m/s and 40 m/s in the form of ribbons. So that produced samples were quenched at different speeds. On these samples, regularities of phase transitions during heating were established, differences between the regularities in the case of bulk and rapidly quenched samples were found. Based on the obtained data, it is suggested that the phase transition  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  has the massive transformation characteristics. Magnetic hysteresis properties of rapidly quenched ribbons are measured. It is shown a high thermal stability of rapidly quenched ribbons doped with gallium.*

**Keywords:** *MnAl, hard magnetic materials, microstructure, phase transitions, rapid quenching*

Возрастающее применение электрических машин в различных областях формирует запрос на новые магнитные материалы со свойствами, конкурирующими с магнитотвердыми гексаферритами, когда речь идет как о производительности, так и о массе конечного изделия. Сплавы системы Mn-Al, со структурой ферромагнитной  $\tau$ -фазы (структурный тип  $L1_0$ , пространственная группа  $P4/mmm$ ), имеющей намагниченность  $I_s = 600$  кА/м, константу магнитокристаллической анизотропии  $K_1 = 1,7 \times 10^6$  МДж/м<sup>3</sup>,  $T_C = 650$  К и потенциальное значение максимального магнитного произведения  $(BH)_{max} \approx 112$  кДж/м<sup>3</sup> [1], представляют интерес с точки зрения использования в элементах электрических машин. Однако свойства имеющихся магнитов на основе  $\tau$ -MnAl далеки от теоретического значения, определяющего возможности коммерческого их использования, что обусловлено в первую очередь недостаточной термической стабильностью ферромагнитной фазы, затрудняющей их обработку [2].

Легирование сплавов  $\tau$ -MnAl галлием позволяет повысить стабильность ферромагнитной фазы [3,4], без существенного снижения температуры Кюри и намагниченности насыщения. Целью данной работы являлось установление зависимостей фазового состава и магнитных свойств от скорости охлаждения при получении ферромагнитных сплавов MnAl(Ga).

Сплав номинального состава  $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$  был получен 4 различными способами, обеспечивающими разную скорость охлаждения. Два объемных образца были получены индукционной плавкой с последующей закалкой в воду от температуры гомогенизирующего

отжига 1100 °С: один помещался в воду внутри запаянной кварцевой ампулы, а другой закаливался непосредственно в воду. Другие два образца были получены путем закалки из жидкого состояния на медное колесо, вращающееся при линейной скорости 10 м/с и 40 м/с, в виде лент. Таким образом были получены образцы, закаленные с различной скоростью. На этих образцах были установлены закономерности фазовых переходов, протекающих при нагреве, выявлены различия между закономерностями в случае объёмных и быстрозакалённых образцов. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что фазовый переход  $\gamma_2 \rightarrow \tau$  имеет черты массивного превращения. Измерены магнитные гистерезисные свойства быстрозакалённых лент. Показана высокая термическая стабильность быстрозакалённых лент, легированных галлием.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-13-00161.*

#### **Список использованной литературы:**

1. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap // Scripta Materialia. 2012. V. 67. P. 524–529.
2. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Jiang C. Stabilization of t-phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 755. P. 257–264.
3. Mix T., Bittner F., Müller K.-H. Schultz L., Woodcock T.G. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable // Acta Materialia. 2017. V.128. P. 160–165.
4. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // Results in Materials. 2020. V.5. 100068. P. 1–4.

УДК 621.318.122

### **Актуальность получения сплава на базе Fe-30Cr-23Co с повышенными свойствами**

**Разин Д.А.**

аспирант кафедры «ФМ», ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», г. Москва

инженер НПК-10, АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино

**Перминов А.С.**

к.ф.-м.н., доцент по кафедре «ФМ», ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», г. Москва

**Шумкин С.С.**

к.т.н., начальник НПК-10, АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино

***Аннотация.** Работа посвящена проводимой научному-исследованию, связанному с получением постоянных магнитов на основе сплава системы Fe-Cr-Co с высоким содержанием Cr и Co, обладающего повышенными магнитными и механическими характеристиками. В работе представлен краткий обзор, включающий технологии обработки (термической и термомагнитной), технологии литья и легирования, которые позволят добиться необходимого результата.*

**Ключевые слова:** постоянные магниты, Fe-Cr-Co, магнитные свойства, механические свойства, легирование, термическая обработка, направленная кристаллизация

**The relevance of developing technology for producing an alloy based on Fe-30Cr-23Co with improved properties**

**Razin D.A.**

Postgraduate student of the Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow 119049, Russia

Engineer, JSC «RPC “Istok” named after Shokin», Fryazino 141190, Russia

**Perminov A.S.**

Ph.D. of Physico-mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow 119049, Russia

**Shumkin S.S.**

Ph.D. of Engineering Sciences, Head of RPC-10, JSC «RPC “Istok” named after Shokin», Fryazino 141190, Russia

**Annotation.** *The work is devoted to ongoing scientific research related to the production of permanent magnets based on an alloy of the Fe-Cr-Co system with a high content of Cr and Co, which has increased magnetic and mechanical characteristics. The work presents a brief overview, including processing technologies (thermal and thermomagnetic), casting and alloying technologies, which will allow achieving the required result.*

**Keywords:** *permanent magnets, Fe-Cr-Co, magnetic properties, mechanical properties, alloying, heat treatment, directional crystallization*

В настоящее время постоянные магниты получили широкое применение во всех отраслях промышленности, в частности эксплуатации магнитотвердых материалов системы Fe-Cr-Co можно выделить ряд областей: электротехнические изделия (роторы двигатели, реле), электровакуумные приборы СВЧ (клистроны, магнетроны), сепараторы, муфты, магниторезистивные устройства, переменные оптические аттенюаторы, гиротроны и гироскопические системы наведения.

Как правило, постоянных магнитов из магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Fe-Cr-Co в составе изделий традиционно применяют в качестве аналога сплавов системы Al-Ni-Co благодаря дешевым сырьевым материалам и высоким показателям механических свойств.

Актуальность работы заключается в тенденциях приборостроения, а именно, повышения магнитных гистерезисных свойств и рабочей температуры магнитов совместно с высоким уровнем механических свойств (сопротивление хрупкому разрушению, сопротивление ползучести, виброустойчивость, радиационная стойкость).

Исследования повышения магнитных характеристик магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co на сегодняшний день исследуются активно в мировом сообществе, одними из последних являются работы [1, 2] в которых применяются различные режимы термической и термомагнитной обработки, также можно выделить работы [3-6] в которых исследователи

легируют сплавы системы Fe-Cr-Co добавками Mo, Ti, W. Также известны технологии получения монокристаллических отливок из сплавов системы Fe-Cr-Co [7], в том числе легированных Mo, V.

Однако магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co с высоким содержанием Cr и Co не изучены в необходимом объеме. В частности, применение сплава 30X23КА и его аналогов ограничивается параметрами, указанными ГОСТ 24897-81 [8] и технических условиях предприятий. Уже сейчас присутствуют реальные технические устройства, в которых эксплуатационные параметры требуют повышенных магнитных характеристик и одновременно с этим данный сплавы должны обладать высокой устойчивостью к внешним механическим воздействиям.

*Таблица 1. Основные магнитные параметры сплавов Fe-30Cr-23Co по ГОСТ 24897-81*

Марка	(BH)max, кДж/м <sup>3</sup>	Нсв, кА/м	Br, Тл
	не менее		
30X23К	12	50	0,75
30X23КА	30	55	1

В рамках проводимой научно-исследовательской работы в подразделении рассматривается возможность получения сплава системы Fe-Cr-Co с повышенными магнитными и механическими характеристиками.

В работе представлена информация о проблеме получения постоянных магнитных материалов из сплавов системы Fe-Cr-Co с повышенным содержанием Cr и Co с улучшенными магнитными и механическими характеристиками. Основная проблема заключается в недостаточном объеме информации в мировом научном сообществе. Проводимые научно-исследовательские работы совместно в ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС» и АО «НПП «Исток» им. Шокина» позволяют расширить знание об сплаве на базе Fe-30Cr-23Co.

Представлен ряд известных на сегодняшний день технологий обработки (термической и термомагнитной), литья и легирования, в которые рассматриваются, как потенциально возможные для получения требуемого магнитотвердого сплава системы Fe-Cr-Co с повышенными магнитными и механическими характеристиками.

#### **Список использованных источников:**

1. Altafi M., Ghasemi A., Sharifi E. M. The influence of cold rolling and thermomagnetic treatment on the magnetic and mechanical properties of Fe-23Cr-9Co alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 491. – С. 165537.
2. Altafi M., Sharifi E. M., Ghasemi A. The effect of various heat treatments on the magnetic behavior of the Fe-Cr-Co magnetically hard alloy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 507. – С. 166837.
3. Mohseni Zonoozi E., Kianvash A. Microstructure, magnetic and mechanical properties of Fe-28Cr-15Co-1Si cast magnets containing Mo and Ti additives //Applied Physics A. – 2020. – Т. 126. – С. 1-9.
4. Arneitz S. et al. Additive manufacturing of an Fe-Cr-Co permanent magnet alloy with a novel approach of in-situ alloying //European Journal of Materials. – 2022. – Т. 2. – №. 1. – С. 475-

- 497.
5. Zhukova E. K. et al. Effect of tungsten additive on structural transformations in alloys of the Fe–Cr–Co–Ti system //Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – Т. 57. – С. 138-142.
  6. Belozеров Е. В. et al. Features of the post-deformation hardening of Fe-Cr-Co hard magnetic alloys with W and Ga additives //Solid State Phenomena. – 2009. – Т. 152. – С. 54-57.
  7. Сидоров Е.В. Получение, структура и свойства монокристаллических постоянных магнитов на основе многокомпонентных твердых растворов железа и кобальта: диссертация доктора технических наук: 05.16.01.- Б.м., 1999. – 419 с.: ил.
  8. ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки: государственный стандарт Союза ССР : дата введения 1983-01-01 / Госстандарт СССР.- Изд. официальное. – М.: Издательство стандартов, 1981.- 8 с.

УДК 621.318.122

## **Влияние промежуточной термообработки на структуру и магнитные свойства спеченных магнитов из сплава системы Sm–Co–Fe–Cu–Zr**

**Сергиенко Л.Т.**

аспирант 2 г/о, ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», г. Москва;

ведущий инженер-технолог НПК-10, АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино

**Савченко А.Г.**

к.ф.-м.н., ст.н.с., заведующий кафедрой «ФМ», ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», г. Москва

**Шумкин С.С.**

к.т.н., начальник НПК-10, АО «НПП «Исток» им. Шокина», г. Фрязино

***Аннотация.** Работа посвящена исследованию влияния промежуточной термообработки на структуру и магнитные свойства системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr. В работе представлен сравнительный анализ магнитных характеристик, макро и микроструктуры поверхности магнитов подвергнутых термической обработке с четырьмя различными режимами.*

***Ключевые слова:** редкоземельные металлы, постоянные магниты, Sm-Co, термообработка*

## **Influence of intermediate heat treatment on the structure and magnetic properties of sintered magnets of the Sm–Co–Fe–Cu–Zr system alloy**

**Sergienko L.T.**

Postgraduate student of the Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow 119049, Russia;

Leading Process Engineer of RPC-10, JSC «RPC “Istok” named after Shokin», Fryazino 141190, Russia

**Savchenko A.G.**

Ph.D., Senior Lecturer, Head of the Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow 119049, Russia

**Shumkin S.S.**

Ph.D. of Engineering Sciences, Head of RPC-10, JSC «RPC “Istok” named after Shokin», Fryazino 141190, Russia

**Annotation.** *The work is devoted to studying the influence of intermediate heat treatment on the structure and magnetic properties of the  $Sm_2Co_{17}$  alloy of the Sm-Co-Fe-Cu-Zr system. The paper presents a comparative analysis of the magnetic characteristics, macro- and microstructure of the surface of magnets subjected to heat treatment in four different modes.*

**Keywords:** *rare earth metals, permanent magnets, Sm-Co, heat treatment*

В настоящее время постоянные магниты Sm-Co получили широкое применение во многих отраслях промышленности: машиностроение (электродвигатели, роторы и пр.), СВЧ-электроника (лампы бегущей волны, лампы обратной волны, клистроны и др.).

Магниты Sm-Co находят свое применение благодаря тому, что величина коэрцитивной силы  $H_{cl}$  достигает 3200 кА/м и максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{max}$  достигает 240 кДж/м<sup>3</sup>, магниты с такими магнитными характеристиками позволяют повысить эксплуатационные параметры конечных изделий. К тому же сплавы системы Sm-Co обладают высокой устойчивостью к воздействию климатических факторов, а также не требуют специального защитного покрытия, обладают наилучшей температурной стабильностью, что позволяет использовать данные магнитотвердые материалы в потенциально агрессивных средах при повышенных температурах [1].

Исследованиям структуры и магнитных свойств сплавов Sm-Co обладает высоким исследовательским уровнем в мировом научном сообществе, однако процессы формирования структуры и особенности процессов перемагничивания требуют тщательного рассмотрения:

В работе [2] показано, что прямоугольность петли гистерезиса достигается за счет промежуточной термообработки в течение 4 часов при температуре  $T=1184$  °С, которая в свою очередь способствует росту среднего значения размера зерна на 30 %, с последующей длительной термообработкой в течение 40 часов при температуре  $T=850$  °С. Очевидно, что режимы спекания и длительной термообработки технологически сложны в применении на производстве.

В работах [3-4] исследовалось образование ячеистой структуры и механизма получения магнитных свойств сплавов системы Sm-Co, и известно, что правильно выбранный режим термообработки является важным фактором, потому что прямоугольность петли гистерезиса зависит от ячеистой структуры, поскольку прямоугольность отражает процесс перемагничивания.

В данной работе проведен сравнительный анализ влияния условия спекания и термообработки на микроструктуру поверхности магнитов, магнитные свойства, в частности исследованы магнитотвердые материалы системы Sm-Co с целью повышения магнитных

характеристик путем подбора режима термической обработки, заключающемся в выборе температурного режима при котором не будут образовываться паразитные для конечного изделия фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ .

На производстве АО «НПП «Исток» им. Шокина» образцы для исследования получали путем вакуумной индукционной плавки с дроблением полученных слитков, истиранием и тонким помолом получаемого порошка. После отжига и сушки порошок подвергался изотермическому прессованию с последующим спеканием и термообработкой.

Спекание и термообработка образцов проводилась по следующим режимам:

1. Режим спекания 1 с выдержкой 60 минут при температуре  $T=1207^\circ\text{C}$  и последующей гомогенизацией при температуре  $T=1165^\circ\text{C}$  в течение 120 минут.
2. Режим спекания 1 с дополнительной промежуточной термообработкой при температуре  $T=1186^\circ\text{C}$  в течение 120 минут перед гомогенизацией.
3. Режим спекания 1 и длительная термообработка образцов в течении 16 ч при температуре  $T=860^\circ\text{C}$  в вакуумной печи
4. Режим спекания 1 с дополнительной промежуточной термообработкой при температуре  $T=1186^\circ\text{C}$  в течение 120 минут перед гомогенизацией с длительной термообработкой в течении 16 ч при температуре  $T=860^\circ\text{C}$  в вакуумной печи.

Исследованы магнитотвердые материалы системы Sm-Co с целью повышения магнитных характеристик путем подбора режима термической обработки. В работе представлен сравнительный анализ влияния условий спекания и термообработки на текстуру поверхности магнитов. Проведённые исследования показали, что внутри фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  формируется ячеистая структура, имеющая несколько размерных уровней, наиболее крупные ячейки имеют произвольную форму.

#### **Список использованных источников:**

1. Ляхова М.Б., Семёнова Е.М., Синекон В.И. Влияние наноструктуры на формирование доменной структуры постоянных магнитов  $(\text{Sm,Zr})(\text{Co,Cu,Fe})_z$  // Вестник ТвГУ. Серия «Физика» – 2010. – №9. – С. 4-18.
2. Yosuke H., Masaya H., Masaki E. Influence of intermediate-heat treatment on the structure and magnetic properties of iron-rich  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_z$  sintered magnets // Journal of Applied Physics – 2015. №117. – С. 117-120.
3. Pierobon L., Kovacs A., Firlus A. Temperature dependence of magnetization processes in  $\text{Sm}(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_z$  magnets with different nanoscale microstructures // Journal of Applied Physics – 2021. – №129. – С. 183903.
4. Пастушенко Ю.Г., Супонев Н.П., Ляхова М.Б. Исследование микроструктуры и доменной структуры сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe методами оптической и атомно-силовой микроскопии // Горный информационно-аналитический бюллетень. Функциональные металлические материалы. Сырьевая база, магнитные материалы и системы – 2007. – №1 – С. 414-426.

УДК 539.213.2:536.26:536.425

## **Коэрцитивная сила аморфных сплавов на основе Fe в зависимости от параметров спиннингования расплава**

**Рахматуллаев Т.Р.**

аспирант, инженер-исследователь, Дальневосточный федеральный университет

**Саповский И.М.**

аспирант, инженер-исследователь, Дальневосточный федеральный университет

**Ткачев В.В.**

к.ф.-м.н., инженер, Дальневосточный федеральный университет

**Крайнова Г.С.**

к.ф.-м.н., профессор, Дальневосточный федеральный университет

**Фролов А.М.**

д.ф.-м.н., доцент, Дальневосточный федеральный университет

**Плотников В.С.**

д.ф.-м.н., профессор, Дальневосточный федеральный университет

***Аннотация.** Методами электронной сканирующей микроскопии с привлечением фурье-анализа изучена морфологическая структура поверхностей раздела быстрозакаленного сплава  $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ , полученного при разных параметрах спиннингования. Установлена корреляция режимов получения, морфологии поверхности и физических свойств (коэрцитивной силы) магнитомягкого аморфного сплава.*

***Ключевые слова:** аморфные сплавы, быстрая закалка, корреляция структуры и свойств.*

## **Coercive force of Fe-based amorphous alloys depending on melt spinning parameters**

**Rakhmatullaev T.R.**

Postgraduate student, Research Engineer, Far Eastern Federal University

**Sapovskii I.M.**

Postgraduate student, Research Engineer, Far Eastern Federal University

**Tkachev V.V.**

PhD in Physics and Mathematics Sciences, Engineer, Far Eastern Federal University

**Kraynova G.S.**

PhD in Physics and Mathematics Sciences, Professor, Far Eastern Federal University

**Frolov A.M.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Far Eastern Federal University

**Plotnikov V.S.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Far Eastern Federal University

**Annotation.** The morphological structure of the interface surfaces of the fast-quenched  $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$  alloy obtained with different spinning parameters has been studied using electron scanning microscopy using Fourier analysis. The correlation of the production modes, surface morphology and physical properties (coercive force) of a soft magnetic amorphous alloy has been established.

**Keywords:** amorphous alloys, rapid hardening, correlation of structure and properties..

Магнитомягкие аморфные металлические сплавы, полученные быстрой закалкой из расплава, обладают высокой магнитной проницаемостью, что позволяет с успехом использовать их для изготовления магнитных головок, магнитных экранов, вторичных источников питания. Эти сплавы обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью, что важно при эксплуатации изделий из них в агрессивных средах, включая арктический и тропический морской климат. Аморфные сплавы  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  относятся к этому классу материалов.

Аморфные ленты состава  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  получены методом одновалкового спиннингования расплава в атмосфере аргона. Установка (Melt Spinning SC) позволяет варьировать пять технологических параметров: зазор между тиглем и барабаном ( $h$ ), скорость вращения охлаждающего барабана ( $v$ ), давление инертного газа в камере ( $P_1$ ), давление газа в тигле ( $P_2$ ) и температуру расплава ( $T$ ). Известно, что при спиннинговании расплава диапазон допустимых скоростей диска определенным образом связан с избыточным давлением над расплавом. При выборе параметров быстрой закалки и отливке лент  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  значения  $v$  и  $\Delta P = (P_2 - P_1)$  брались из области, где получаемые ленты находятся в аморфном состоянии рис. 1.

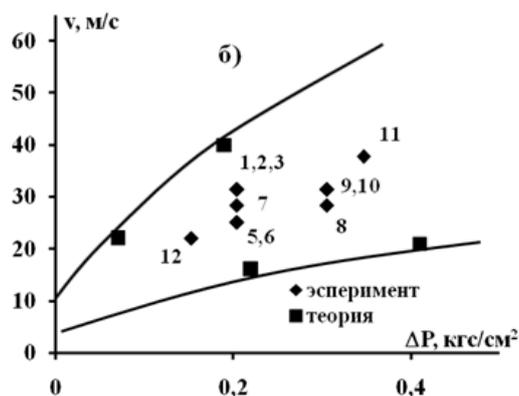


Рис. 1. Область значений линейной скорости закалочного диска и избыточного давления, обеспечивающих получение аморфных лент в исходном состоянии (цифрами обозначены номера плавок при различных значениях  $v$  и  $\Delta P$ )

Использование метода спиннингования при получении рентгеноаморфных лент  $Fe_5Co_{58}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$ , рис. 2, предполагает наличие двух поверхностей раздела – контактной к медному барабану-холодильнику (КП) и свободную (СП) от его непосредственного влияния. Морфологическая структура КП представлена анизотропными неоднородностями в виде каверн широкого диапазона размеров. Свободная поверхность характеризуется более ровным бугорковым рельефом, рис. 2.

Изменение анизотропии морфоструктуры поверхностей раздела исследуемых лент проведено с использованием интегральных пространственных характеристик. На рис. 3а и рис. 3б представлены результаты спектрального фурье-анализа в виде интегральных пространственных характеристик (ИПХ) [1,2] от электронно-микроскопических изображений морфологии поверхностей раздела лент  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  (Carl Zeiss Ultra 55+) при разных

режимах спиннингования. В целом ИПХ СП имеют более изотропную структуру, чем для КП. Исключение составляют образцы плавок 3 и 9, у которых явно выражена ось анизотропии как на КП, так и на СП. На структуру контактной поверхности образцов при спиннинговании барабан-холодильник оказывает непосредственное влияние, воздействие его на свободную поверхность опосредованно. Тем не менее, результаты на рис. 3а и рис. 3б показывают прямое влияние прокатки на морфоструктуру свободной поверхности образцов плавок 3 и 9.

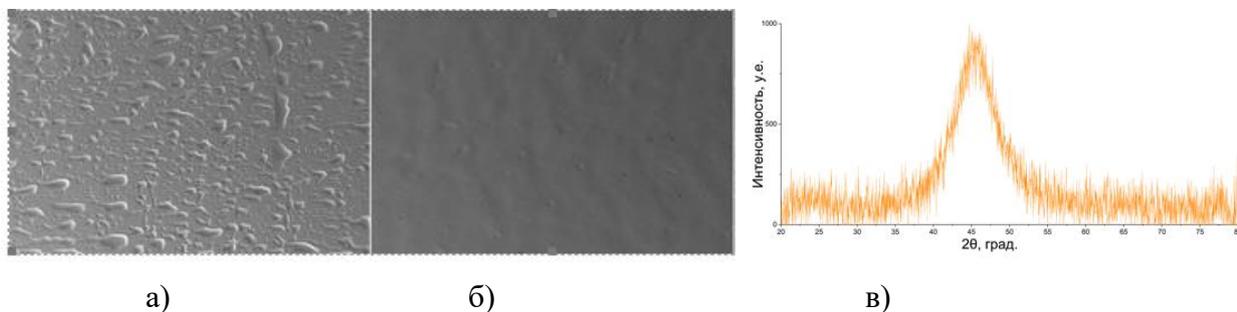


Рис. 2. Электронно – микроскопические изображения (а) контактной поверхности; (б) свободной поверхности; (в) профиль рентгенограммы быстрозакаленного сплава Fe-Co-Ni-Si-B

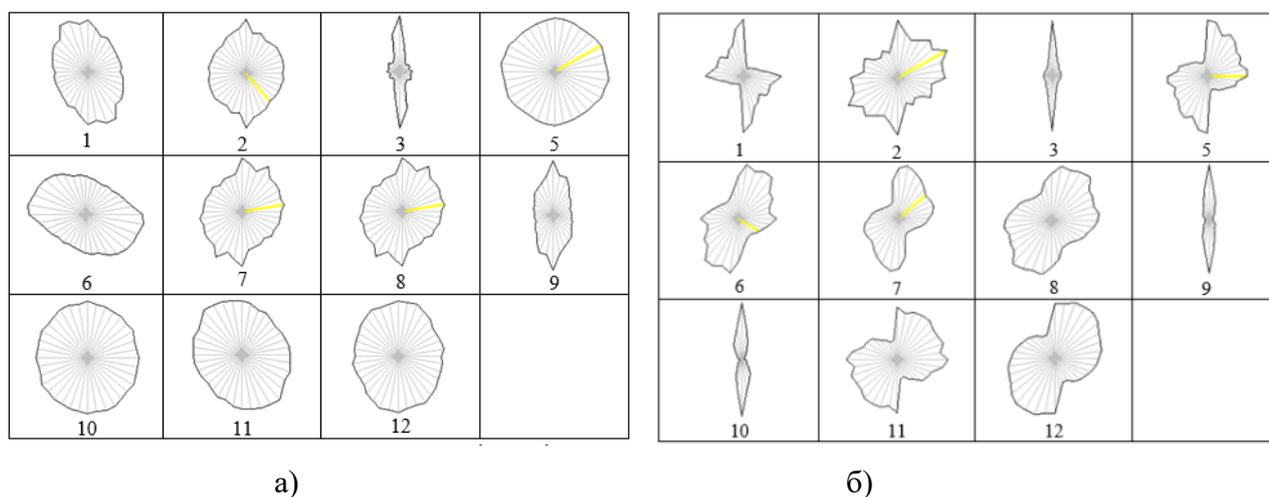


Рис. 3. ИПХ для свободных (а) и контактных (б) поверхностей лент  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  при различных режимах получения (плавки 1,2,3,5,6,7,8,9,10,11,12)

На рис. 4 представлено изменение угла оси анизотропии  $\phi$  (угла наклона оси анизотропии к направлению прокатки) для лент изученных плавок, имеющих частоту вращения барабана 50 Гц (скорость вращения барабана  $v = 31,4$  м/с) и от частоты при фиксированном давлении в камере.

Таким образом, морфология поверхностей лент для различных образцов (различных режимов спиннингования) существенно отличается, как для свободных, так и для контактных поверхностей. Изменения морфологии поверхности при переходе от одного режима спиннингования к другому происходят комплексно: по интенсивности, распределению, фактору, анизотропии морфонеоднородностей, которые наблюдаются в рамках аморфного состояния. Показано: необходимо различать «разные» аморфные состояния при вариации параметров спиннингования.

Установлена корреляция режимов получения, морфологии поверхности и физических свойств быстрозакаленных сплавов. В работе в качестве структурно чувствительной характеристики аморфных лент  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  выбрана коэрцитивная сила ( $H_c$ ), зависимость которой от режимов спиннингования и толщины образцов представлена на рис. 5.

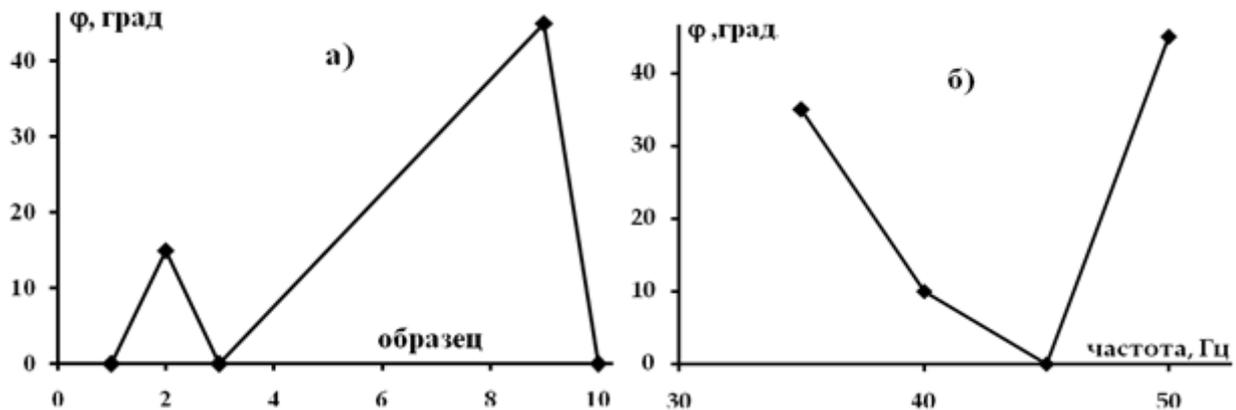


Рис. 4. Изменение угла анизотропии: а) в зависимости от номера плавки, для частоты 50 Гц ( $v = 31,4$  м/с) и б) в зависимости от частоты, для фиксированного давления в камере

Отметим, что немонотонность поведения  $H_c$  сплава  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$  связана с изменением структуры, которое, в данном случае, происходит не в результате релаксации аморфного состояния, а в связи с изменением режима спиннингования при получении рентгеноаморфных магнитомягких образцов.

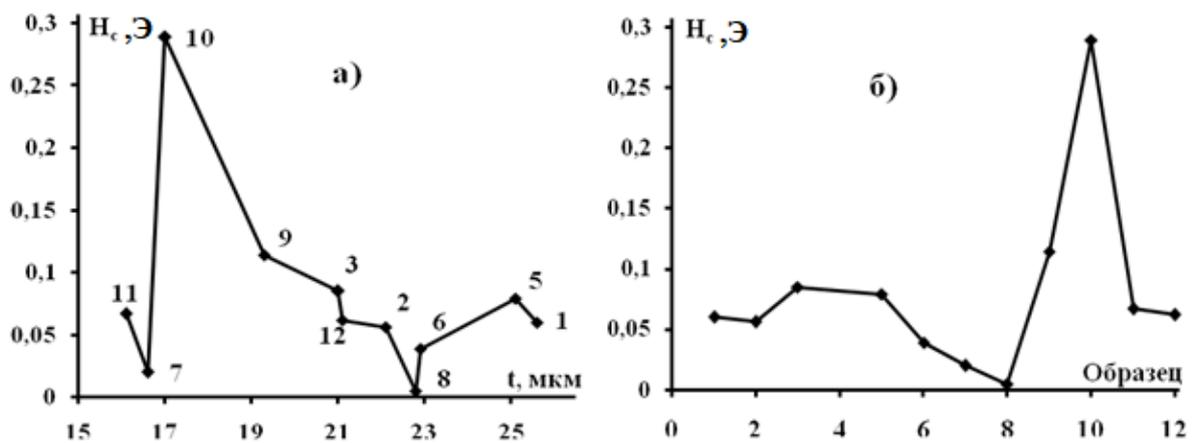


Рис. 5. Изменение коэрцитивной силы: а) в зависимости от толщины образцов (цифры – номера образцов); б) в зависимости от режима получения

Обнаруженная корреляция вносит вклад в величину  $H_c$ , являясь одной из составляющих, и может служить индикатором, позволяющим прогнозировать увеличение / уменьшение  $H_c$  при переходе от одного режима спиннингования расплава к другому, основываясь лишь на изменении топологии поверхностей раздела лент. Приведенные результаты взаимосвязи морфологии структуры поверхностей раздела аморфных лент и  $H_c$  важны для прогнозирования служебных магнитных свойств и предполагают дополнительные исследования на других масштабах неоднородностей (например, наноуровня) [3].

#### Список использованных источников:

1. Грудин Б.Н., Кисленок Е.Г., Плотников В.С., Фищенко В.К. Анализ, фильтрация и декомпозиция микроскопических изображений на основе ортогональных преобразований // Автометрия, 2007, 43, №1, с. 24 – 36.
2. Грудин Б.Н., Плотников В.С. Обработка и моделирование микроскопических изображений. Владивосток: Дальнаука, 2010, 350 с.
3. Tong X., Zhang Y., Wang Y., Liang X., Zhang K., Zhang F., Cai Y., Ke H., Wang G., Shen J., Makino A., Wang W. Structural origin of magnetic softening in a Fe-based amorphous alloy upon annealing // Journal of Materials Science & Technology, 96, 2022, p. 233–240.

УДК 537.622.6

**Магнитные свойства быстрозакаленных и полученных методом селективного лазерного плавления сплавов системы Sm-Fe-Ti-V****Шалагинов А.Н.**

Лаборант-исследователь отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ УрФУ

**Мальцева В.Е.**

м.н.с отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ УрФУ

**Андреев С.В.**

с.н.с отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ УрФУ

**Волегов А.С.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма твердых тел ИЕНиМ УрФУ

*Аннотация.* В работе обсуждается методика получения быстрозакаленного сплава (БЗС) на основе фазы  $SmFe_{12}$  с высоким значением коэрцитивной силы, магнитные гистерезисные свойства БЗС Sm-Fe-Ti-V, полученных при одинаковых условиях, но с различной концентрацией Ti и V в сплаве. Демонстрируются магнитные свойства образца, полученного методом селективного лазерного спекания порошков системы Sm-Fe-Ti-V.

*Ключевые слова:* 3D-печать постоянных магнитов, SLS, быстрозакаленные сплавы, коэрцитивная сила,  $Sm(Fe,T)_{12}$ , структура типа  $ThMn_{12}$ .

**Magnetic properties of melt-spun and selective laser sintered Sm-Fe-Ti-V alloys****Shalaginov A.N.**

Laboratory assistant-researcher of the Department of Magnetism of Solids, Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University

**Maltseva V.E.**

Junior researcher of the Department of Magnetism of Solids, Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University

**Andreev S.V.**

Senior researcher of the Department of Solid State Magnetism, Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University.

**Vollegov A.S.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, INSMA UrFU

**Annotation.** *The work discusses the method of obtaining a melt-spun alloy (MSA) based on  $\text{SmFe}_{12}$  phase with a high value of coercivity, magnetic hysteresis properties of  $\text{Sm-Fe-Ti-V}$  MSA obtained under the same conditions but with different concentrations of Ti and V in the alloy. The magnetic properties of the sample obtained by selective laser sintering of powders of  $\text{Sm-Fe-Ti-V}$  system are demonstrated.*

**Keywords:** *3D-printing permanent magnets, SLS, melt-spun alloys, coercivity,  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{T})_{12}$ ,  $\text{ThMn}_{12}$  type of structure.*

В последние годы широкую популярность получили альтернативные способы получения энергии: энергия ветра, солнца, приливов и отливов. В связи с тенденцией к уменьшению углеродного следа в атмосфере широкое распространение постепенно получает наземный транспорт с электрическими или гибридными двигателями, в устройстве которых имеются высокоэнергоемкие постоянные магниты.

Сформировавшаяся тенденция приводит к росту объема использования высокоэнергоемких постоянных магнитов, в состав которых входят редкоземельные металлы (РЗМ). В связи с высокой стоимостью РЗМ, экономически выгодно производство постоянных магнитов, в которых их содержание было бы минимизировано. Попытки изготовления композиционных материалов, состоящих из обменно-связанных магнитотвердой и магнитомягкой фаз не привели к получению высококоэрцитивных материалов. Другой вариант заключается в использовании соединений, в которых снижено содержание РЗМ. Одним из таких соединений является  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  ( $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}$  и др.) с кристаллической структурой типа  $\text{ThMn}_{12}$ . Это соединение содержит 7,7 ат. % РЗМ, по сравнению с 11,8 ат. % в соединении  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и имеет похожие фундаментальные свойства (температура Кюри, поле анизотропии, спонтанная намагниченность). Наряду с этим, Sm значительно дешевле Nd. Все эти факторы в сочетании с высоким уровнем фундаментальных магнитных свойств фазы  $\text{Sm}(\text{Fe},\text{T})_{12}$  делают спеченные сплавы на основе этой фазы потенциальными конкурентами спеченным сплавам на основе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ .

В рамках данной работы исследованы магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных сплавов (БЗС)  $\text{Sm}_{7,7}\text{Fe}_{84,6}\text{Ti}_{7,7-x}\text{V}_x$  ( $x = 0; 1,5; 3$ ) и  $\text{Sm}_{7,7}\text{Fe}_{76,9}\text{Ti}_{15,4-y}\text{V}_y$  ( $y = 0; 3; 6; 7,7; 9,2$ ), полученных при скорости вращения закалочной поверхности  $v \approx 38$  м/с. Быстрозакаленные сплавы при замещении Ti на V демонстрируют тенденцию увеличения значения коэрцитивной силы. Получен образец БЗС, коэрцитивная сила которого после отжига при 800 °С в течение часа составила  $H_c = 8,4$  кЭ. БЗС, в составе которых имеется V, после отжига демонстрируют резкое уменьшение удельной намагниченности в полях малой напряженности.

Из БЗС с наибольшим значением  $H_c$  изготовлен изотропный порошок фракции менее 100 мкм для получения образца по технологии селективного лазерного плавления (SLS). При селективном лазерном спекании использована смесь основного порошка и порошка легкоплавкой добавки  $\text{Sm}_{75}(\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25})_{25}$ . Исследованы его магнитные гистерезисные свойства и фазовый состав. Магнитные свойства и фазовый состав полученных образцов и их анализ будут представлены в докладе.

УДК 537.6

## **Влияние наноструктурной перестройки на магнитные свойства микропроводов на основе редкоземельных и переходных металлов**

**Дворецкая Е.В.**

к.ф.-м..н., н.с., ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

**Моргунов Р.Б.**

д.ф.-м..н., профессор, ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

***Аннотация.** Методом дифракции отраженных электронов исследовано влияние перестройки химических элементов под действием вакуумного отжига на локальные и интегральные магнитные свойства микропроводов на основе редкоземельных и переходных металлов.*

***Ключевые слова:** ферромагнитный микропровод, дифракция отраженных электронов, картина Кикучи, кристаллическая структура, магнитный гистерезис, домены*

## **Influence of nanostructural rearrangement on the magnetic properties of microwires based on rare earth and transition metals**

**Dvoretzkaya E.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

**Morgunov R.B.**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

***Annotation.** The effect of rearrangement of chemical elements under the influence of vacuum annealing on the local and integral magnetic properties of microwires based on rare earth and transition metals was studied using the method of reflected electron diffraction.*

***Keywords:** ferromagnetic microwire, reflected electron diffraction, Kikuchi pattern, crystal structure, magnetic hysteresis, domains*

Широкий спектр применения ферромагнитных микропроводов на основе переходных и редкоземельных металлов в качестве датчиков и сенсоров различного типа обусловлен их уникальными магнитными свойствами и возможностью модификации этих свойств различными методами [1,2]. Для полного понимания и использования этих микропроводов необходимо изучить их на наноуровне. Метод трансмиссионной дифракции Кикучи (TKD) предоставляет наиболее детальное представление о наноструктуре материалов и широко используется в исследованиях наноструктур, ультрамелкозернистых и нанокристаллических материалов [3,4].

В ходе исследования было изучено воздействие термического отжига на наноструктуру и магнитные свойства микропроводов PrDyFeCoB. Процесс получения микропроводов PrDyFeCoB осуществлялся путем экстракции висящей капли расплава. Исследование проводилось на двух партиях образцов: исходных аморфных микропроводах (микропровод 1)

и тех же микропроводах после проведения вакуумного отжига (микропровод 2) при 900 °С в течение 2 часов. Для изучения структуры микропроводов использовались полированные микрошлифы и ламели, изготовленные на микроскопе SEM TESCAN AMBER с приставкой FIB. Магнитные свойства анализировались при помощи SQUID-магнитометрии. На ламелях микропроводов 1 и 2 (вставки рис. 1а,б соответственно) видно, что образцы имеют различную структуру внутреннего объема. На BSE изображениях поверхности среза микропровода после отжига можно наблюдать большое количество темных включений, в то время как поверхность среза микропровода до отжига выглядит однородно без таких особенностей. На EDX-картах для ламели из микропровода до отжига обнаружено однородное распределение химических элементов, тогда как в микропроводе после отжига обнаружено повышенное содержание Fe и сниженное содержание Pr и Dy в области темных включений.

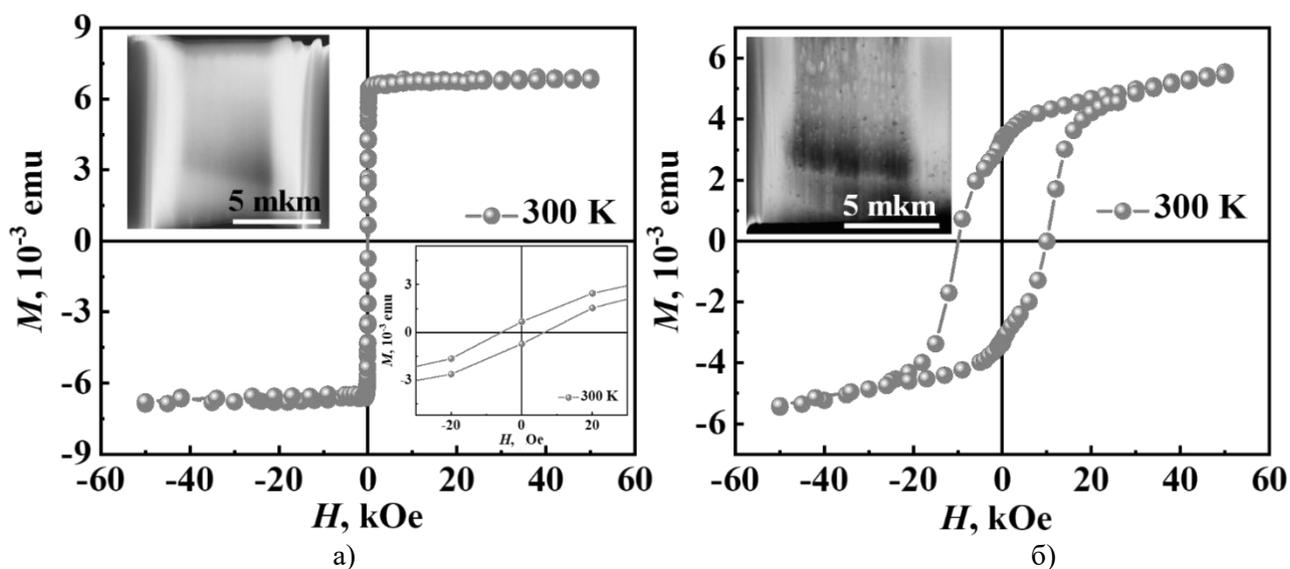


Рис. 1. Гистерезис намагничивания микропровода 1 до отжига (а) и микропровода 2 после вакуумного отжига (б). На вставках (а) и (б) показаны изображения ламелей микропроводов 1 и 2 соответственно, полученные в сканирующем электронном микроскопе

Регистрация картин ТКД на просвет внутри и вне включений показала объемноцентрированную структуру железа ВСС в узлах, где могут присутствовать атомы кобальта. Вне темных включений была обнаружена структура тетрагональной жесткой магнитной фазы  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{V}_1$ , где часть атомов Pr, возможно, была замещена атомами Dy.

Анализ петель гистерезиса показал, что аморфные микропровода имеют узкую прямоугольную петлю с насыщением в малых полях (рис. 1а), в то время как поликристаллические микропровода после вакуумного отжига характеризуются значительно более высокой коэрцитивной силой и намагниченностью, не достигающей насыщения (рис. 1б).

Работа выполнена при поддержке программы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

#### Список использованной литературы:

1. M. Vazquez, H. Chiriac, A. Zhukov, et al.// Phys. Status Solidi A – 2011– 208– 493.
2. R.B. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, et al.// J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – 497.–166004.
3. P. W. Trimby.// Ultramicroscopy- 2021- 120.
4. J. Liu, S. Lozano-Perez, A. J. Wilkinson.// Ultramicroscopy – 2019 – 205 – 5.

УДК 537.622.4

**Магнитные свойства ферромагнитных микропроводов состава  $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в аморфном и кристаллическом состоянии**

**Саракуева А.Э.**

Инженер НИТУ МИСИС

**Данилов Г.Е.**

Инженер НИТУ МИСИС

**Одинцов В.И.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. А.Н. Пушкова РАН

**Гудошников С.А.**

к.ф.-м.н., доцент НИТУ МИСИС

***Аннотация.** Работа посвящена изучению магнитных свойств ферромагнитных микропроводов состава  $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в исходном аморфном и в кристаллизованном состоянии, которое достигается термической обработкой постоянным током. Установлено, что кристаллизованный микропровод полностью теряет свои магнитомягкие свойства, а остаточная намагниченность может составлять половину значения его намагниченности насыщения.*

***Ключевые слова:** Ферромагнитный микропровод на основе Co, аморфное и кристаллическое состояние, петли гистерезиса, температурный датчик сопротивления*

**Magnetic properties of ferromagnetic micro-wire with composition  $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  in amorphous and crystalline state**

**Sarakueva A.E.**

Engineer of National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

**Danilov G.E.**

Engineer of National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

**Odintsov V.I.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher of Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, Russian Academy of Sciences (IZMIRAN)

**Gudoshnikov S.A.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

***Annotation.** The work is devoted to the study of magnetic properties of ferromagnetic microwires of composition  $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  in the initial amorphous and in the crystallised state, which is achieved by direct current heat treatment. It is found that the crystallised microwire completely loses its soft magnetic properties, and the residual magnetization can be half the value of its saturation magnetization.*

***Keywords:** Co-based ferromagnetic microwire, amorphous and crystalline state, hysteresis loops,*

*temperature resistance sensor*

Аморфные ферромагнитные материалы в виде тонких длинных микропроводов получают быстрой закалкой из расплава методом Тейлора-Улитовского. Такие микропровода имеют диаметры металлической жилы – от 5 до 50 мкм и покрыты стеклянной оболочкой, толщиной от 1 до 10 мкм. Благодаря своим малым размерам и необычным электрическим и магнитным свойствам, микропровода используются при разработке и создании различных миниатюрных датчиков для измерения механических напряжений, магнитных полей, температуры и т.д. [1]. Их характеристики определяются составом металлической жилы, технологическими условиями изготовления и последующей термической обработкой. Например, электрические свойства микропроводов на основе кобальта в аморфном состоянии характеризуются высокими значениями удельного сопротивления, а их температурный коэффициент сопротивления (ТКС) может иметь небольшие положительные или отрицательные значения. Характерными магнитными свойствами таких микропроводов являются квазилинейные петли гистерезиса с малой коэрцитивной силой и близкая к нулю константа магнестрикции. После отжига и перехода в кристаллическое состояние в кобальтовых микропроводах наблюдаются снижение удельного сопротивления, значительное увеличение ТКС и линейная температурная зависимость сопротивления  $R(T)$ , а их магнитомягкие свойства пропадают. Кристаллизованные микропровода с высоким ТКС могут использоваться в качестве температурных датчиков сопротивлений [2]. При этом, в ряде магнитных приложений, существенное значение имеют их магнитные характеристики, результаты исследования которых представлены в данной работе.

В качестве образцов, в ходе исследования, использовались кобальтовые ферромагнитные микропровода, покрытые стеклянной оболочкой. Микропровода были изготовлены в НИТУ МИСиС по технологии Улитовского-Тейлора из сплава состава  $Co_{73}Fe_4Si_{12}B_{11}$  и характеризовались диаметром металлической жилы 18,8 мкм и полным диаметром 33,5 мкм. Отрезки исследуемых образцов имели длину 8–12 мм. Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что после изготовления микропровода находились в аморфном состоянии.

Для формирования кристаллического состояния, подготовленные отрезки микропроводов распаивались на специальных платах держателях и проходили термообработку постоянным током (Джоулев нагрев) до состояния полной кристаллизации в диапазоне температур от +25 °С до 650 °С с одновременным контролем сопротивления [3]. На рис.1а приведена зависимость сопротивления от приложенной тепловой мощности,  $R(P)$ . Данная кривая соответствует переходу образца из аморфного состояния (верхняя ветвь) в кристаллическое состояние (нижняя ветвь). Кристаллизация аморфного микропровода начинается при температуре  $\sim 500$  °С и проходит в две стадии. Выше 600 °С микропровод полностью переходит в кристаллизованное состояние. Повторные отжиги кристаллизованного микропровода повторяли ход нижней ветви данной зависимости. После термообработки, удельное сопротивление кристаллизованного микропровода уменьшилось с 140 мкОм·см до 65 мкОм·см (более чем в 2 раза). Из данных приведенных на рис. 1б. следует, что ТКС микропровода в кристаллизованном состоянии почти на порядок больше ( $\alpha_c = 1,3 \cdot 10^{-3} 1/^\circ\text{C}$ ) по сравнению с исходным аморфным состоянием ( $\alpha_a = 1,7 \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$ ).

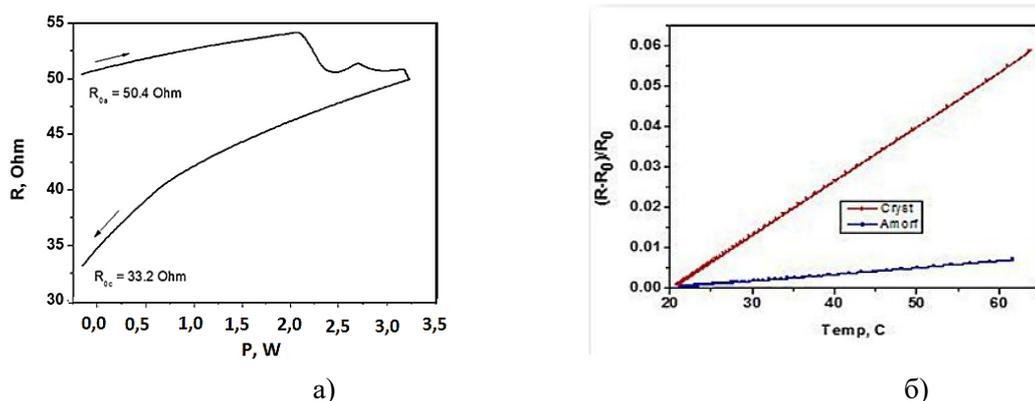


Рис. 1. Зависимость сопротивления от мощности  $R(P)$  (а); зависимость относительного изменения сопротивления микропровода от температуры в аморфном (синяя ветвь) и в кристаллизованном состоянии (красная ветвь) (б)

Изучение магнитных характеристик ферромагнитных микропроводов в аморфном состоянии проводилось методом индукционного измерения петель гистерезиса, а в кристаллизованном с помощью метода вибрационной магнитометрии. На рис. 2а приведена петля гистерезиса микропровода в исходном, аморфном состоянии. Видно, что петля практически линейна, имеет очень малый гистерезис ( $H_c \sim 20$  А/м), а поле анизотропии,  $H_a \sim 1,2$  кА/м.

В кристаллизованном состоянии магнитные характеристики того же самого отрезка микропровода полностью изменились. На рис. 2б показана петля гистерезиса кристаллизованного микропровода, измеренная с помощью вибрационного магнитометра. В центральной части петли появился гистерезисный участок с коэрцитивной силой  $H_c \sim 15$  кА/м и остаточной намагниченностью  $M_r \sim 0,5 M_s$ , а монотонный рост намагниченности наблюдался вплоть до максимальных полей 300 кА/м.

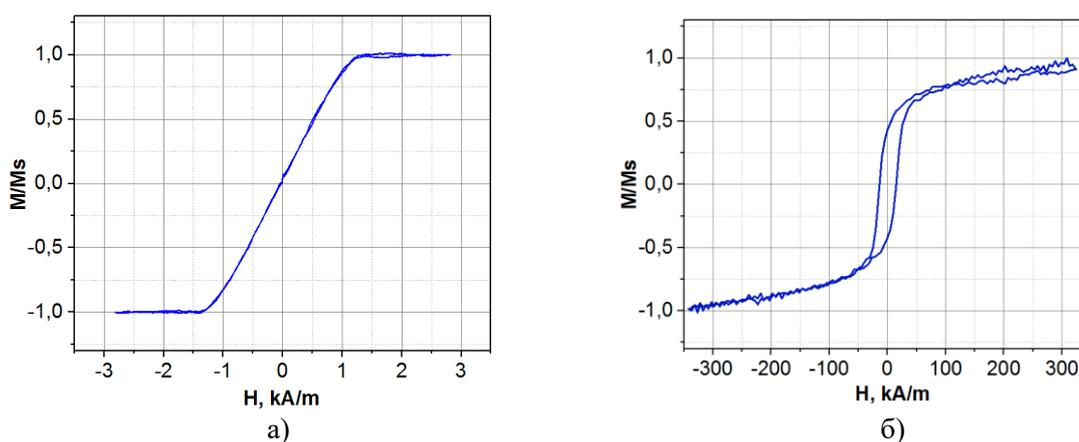


Рис. 2. Петля гистерезиса микропровода в исходном аморфном состоянии (а); петля гистерезиса микропровода в кристаллизованном состоянии после термообработки постоянным током (б)

Дополнительные исследования магнитных полей рассеяния кристаллизованных образцов микропроводов проводились с помощью сканирующего ГМИ магнитометра. Установлено, что магнитные поля рассеяния, порождаемые остаточной намагниченностью микропровода, могут достигать единиц микроТесла на расстояниях в несколько миллиметров.

**Список использованных источников:**

1. Vazquez M., Chiriac H., Zhukov A., Panina, L., Uchiyama, T. On the state-of-the art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies// Phys. Stat. Sol. A 2011, 208, 493–501. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026488>.
2. 1. M. Churyukanova, A. Stepashkin, A. Sarakueva, V. Mashera, Yu. Grebenshchikov, V. Odintsov, V. Petrov and S. Gudoshnikov, Application of ferromagnetic microwires as temperature sensors for measuring the thermal conductivity of materials// Metals – 2023, 13(1), 109. <https://doi.org/10.3390/met13010109>
3. A.V. Popova, V.I. Odintsov, S.A. Menshov, E.V. Kostitsyna, V.P. Tarasov, V. Zhukova, A. Zhukov, S.A. Gudoshnikov, Continuous control of a resistance in Co-rich amorphous ferromagnetic microwires during DC Joule heating// Intermetallics, 99 (2018) 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.05.012>

УДК: 537.623, 53.072, 53.082.75, 537.621.5

**Магнитные свойства нанопроволок Ni, Fe, Co, синтезированных с использованием пористых матриц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Собиров М.И.**

инженер – исследователь лаборатории тонкопленочных технологий ИНТиПМ ДВФУ

**Самардак А.Ю.**

к.ф.-м. н., старший преподаватель ДОиЭФ ИНТиПМ ДВФУ

**Огнев Н.А.**

лаборант – исследователь лаборатории тонкопленочных технологий ИНТиПМ ДВФУ

**Лейко Г.А.**

лаборант – исследователь лаборатории тонкопленочных технологий ИНТиПМ ДВФУ

**Огнев А.В.**

д. ф.-м. н., профессор департамента общей и экспериментальной физики ИНТиПМ ДВФУ  
проректор СахГУ

**Самардак А.С.**

д. ф.-м. н., профессор департамента общей и экспериментальной физики ИНТиПМ ДВФУ  
и.о. ректора СахГУ

**Аннотация.** Одномерные наноструктуры являются перспективными материалами для создания нового вида магнитной памяти, датчиков магнитного поля, биосенсоров, элементов наноэлектроники, а также могут быть использованы как источники вторичного облучения, средств адресной доставки лекарств. Одним из перспективных одномерных наноструктур являются ферромагнитные нанопроволоки. Важную роль в наноструктурах играют размерные эффекты, т. е. размеры и форма нанопроволок влияют на магнитные свойства. В данной работе исследуются магнитные свойства ферромагнитных нанопроволок Ni, Fe, Co, полученных с использованием пористых матриц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** одномерные наноструктуры, нанопроволоки, магнитные свойства, пористые матрицы

**Magnetic properties of Ni, Fe, Co nanowires synthesized using porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrices**

**Sobirov M. I.**

Engineer-researcher at the laboratory of thin film technologies, ИТAM FEFU

**Samardak A.Yu.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences Senior Lecturer, Department of General and Experimental Physics FEFU

**Ognev N.A.**

Laboratory Assistant Researcher at the laboratory of thin film technologies, ИТAM FEFU

**Leiko G.A.**

Laboratory Assistant Researcher at the laboratory of thin film technologies, ИТAM FEFU

**Ognev A.V.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor of Department of General and Experimental Physics, ИТaAM, Far Eastern Federal University

Vice-Rector, SSU

**Samardak A. S.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor of Department of General and Experimental Physics, ИТaAM, Far Eastern Federal University

Acting Rector, SSU

**Annotation.** *One-dimensional nanostructures are promising materials for creating a new type of magnetic memory, magnetic field sensors, biosensors, nanoelectronics elements, and can also be used as sources of secondary irradiation and means of targeted drug delivery. One of the promising one-dimensional nanostructures are ferromagnetic nanowires. Size effects play an important role in nanostructures, i.e. the size and shape of nanowires affect the magnetic properties. In this work, the magnetic properties of ferromagnetic Ni, Fe, Co nanowires obtained using porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrices are studied.*

**Keywords:** *one-dimensional nanostructures, nanowires, magnetic properties, porous matrices*

Одномерные ферромагнитные наноструктуры с диаметром в нанометровом диапазоне и макродлиной активно исследуются в последнее время из-за их нетривиального магнитного поведения, обусловленного сильной одноосной анизотропией формы [1]. Важную роль в наноструктурах играют размерные эффекты, которые оказывают значительное влияние на их магнитные свойства, а их потенциальное применение широко варьируется от биомедицины до нанoeлектроники. Существует множество методов синтеза различных одномерных наноструктур [2], но одним из самых перспективных является метод электроосаждения в пористые матрицы оксида алюминия, при котором осаждаемые наноструктуры повторяют форму пор в матрице. Параметры таких матриц, такие как их пористость, диаметр и длина пор, расстояние до соседних пор, могут относительно просто и точно контролироваться, что

позволяет получать массивы гексагонально упорядоченных одномерных ферромагнитных наноструктур с заданной геометрией [3].

В данной работе мы представляем исследование влияния состава ферромагнитных нанопроволок, полученных с использованием пористых матриц оксида алюминия, на их магнитное поведение. Для этого пористые матрицы оксида алюминия получались в одинаковых условиях для всех образцов, чтобы исключить вариации формы пор на магнитные свойства получаемых нанопроволок Ni, Fe и Co. Изображение растровой электронной микроскопии Co нанопроволок на сколе оксидной матрицы представлены на рис. 1. В результате работы проведены исследования морфологии, структуры и магнитных свойств массивов Ni, Fe и Co нанопроволок, в том числе с использованием FORC-метода, и установлено влияние эффективной анизотропии, складывающейся из анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии нанопроволок разного состава.

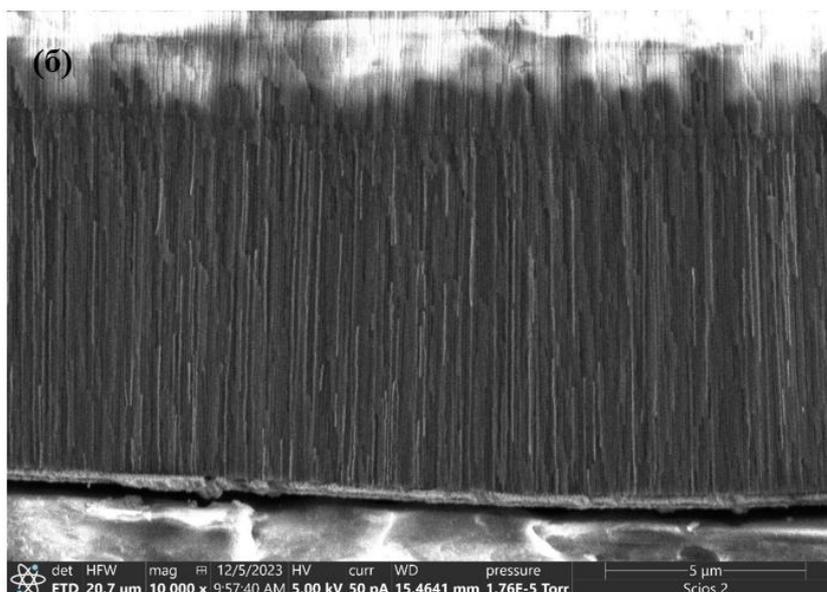


Рис. 1. Изображение растровой электронной микроскопии Co нанопроволок на сколе оксидной матрицы

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России по государственному заданию (проект № FZNS-2023-0012).

#### Список использованной литературы:

1. Samardak A. S., Ognev A. V., Samardak A. Y., Steblyy E. V., Modin E. B., Chebotkevich L. A., Komogortsev S. V., Stancu A., Panahi-Danaei E., Fardi-Ilkhichy A., Nasirpouri F. Variation of magnetic anisotropy and temperature-dependent FORC probing of compositionally tuned Co-Ni alloy nanowires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 732. – С. 683-693.
2. Scott J. A., Totonjian D., Martin A. A., Tran T. T., Fang J. H., Toth M., McDonagh A. M., Aharonovich I., Lobo C. J. Versatile method for template-free synthesis of single crystalline metal and metal alloy nanowires // *Nanoscale*. – 2016. – Т. 8, № 5. – С. 2804-2810.
3. Ebihara K., Nagayama N. Structure and Density of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Oxalic Acid Solutions // *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*. – 1983. – Т. 34, № 11. – С. 548-553.

УДК 537.6

## **Магнитные свойства микроспиралей, сделанных из аморфных материалов**

**Шендрикова Л.А.**

Инженер, Физический факультет МГУ им. Ломоносова

**Алехина Ю.А.**

Н.с., к.ф.-м.н., Физический факультет МГУ им. Ломоносова

**Перов Н.С.**

д.ф.-м.н., профессор, Физический факультет МГУ им. Ломоносова

***Аннотация.** В последние годы всё большее внимание уделяется изучению аморфных магнитных материалов. Этому способствует, что они комбинируют в себе необычные свойства, что впоследствии используется в различных отраслях: микроэлектроника, приборостроение, медицина и т.д. Эта работа посвящена изучению характеристик магнитного отклика в микроспиралах, сделанных из аморфного магнитного сплава.*

***Ключевые слова:** аморфные магнитные материалы, магнитные свойства, магнитный импеданс, гистерезис*

## **Magnetic characteristics of microspirals made out of amorphous magnetic alloy**

**Shendrikova L.A.**

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Alekhina Yu.A.**

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Perov N.S.**

Dr.Sc., professor, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

***Annotation.** In recent years, more and more attention has been paid to the study of amorphous magnetic materials. This is facilitated by the fact that these materials combine unusual sets of properties that are subsequently used in various industries: microelectronics, instrumentation, medicine, etc. This work is devoted to the study of magnetic response characteristics in microspirals made of amorphous magnetic alloy.*

***Keywords:** Amorphous magnetic material, magnetic properties, magnetoimpedance, magnetic hysteresis*

### **Введение**

Аморфные ферромагнитные сплавы после десятилетий изучения остаются одним из важных объектов исследований. Их ярко выраженные магнитномягкие свойства [1], а также ряд наблюдаемых в них эффектов, таких как гигантский скачок Баркгаузена [2] или гигантский магнитный импеданс (ГМИ) – изменение импеданса провода в магнитном поле, достигающее сотен процентов [3], – определяют огромный практический интерес к этому типу материалов в области электротехники и сенсорных устройств [4]-[6].

Механическая деформация магнитного материала может служить основой для создания структур с модифицированными свойствами. Например, спирали из аморфных микропроводов

могут иметь свойства, которые могут значительно отличаться от свойств одиночного микропровода. Процесс изгибания микропровода в спиральную форму вызывает длительные изменения формы объекта, включающие постоянное растяжение/сжатие и кручение. Эти изменения оказывают значительное влияние на магнитную структуру микропровода, включая создание уникального материала со спиральной ориентацией магнитного момента. Взаимодействия между витками спирали микропровода также могут выступать в качестве источников полей смещения и приводить к проявлению особенностей магнитного отклика системы, например, в виде асимметричного поведения магнитоимпедансной зависимости. Изделия на основе таких спиралей, например, уже зарекомендовали себя как перспективные устройства для эндоваскулярных вмешательств [7].

Целью настоящей работы является исследование характеристик магнитного отклика микроспиралей, изготовленных из аморфного магнитного микропровода.

### Материалы

Микроспирали были изготовлены в лаборатории В.В. Молоканова в Институте металлургии им. А.А. Байкова в Москве [8]. Микропровода обладает большой пластичностью, поэтому позволяет создавать конструкции с большой степенью деформации. В данном случае микропровода наматывается на основу без дополнительной термообработки. Для этой серии образцов были проведены исследования магнитоэлектрических и магнитоимпедансных свойств, а также анализ зависимости свойств от параметров спиралей (основные данные представлены в табл. 1).

Таблица 1. Параметры микроспиралей

Образец	$d_{\text{wire}}$ , мкм	D, мкм	Намотка	Сердцевина
L1	100	568	Левая	Стекловолокно, 3 жилы
L2	100	548	Правая	Стекловолокно, 3 жилы
L3	50	525	Правая	Леска
L4	100	712	Левая	Стекловолокно, 4 жилы
L5	50	542	Правая	Стекловолокно, 4 жилы

### Результаты эксперимента

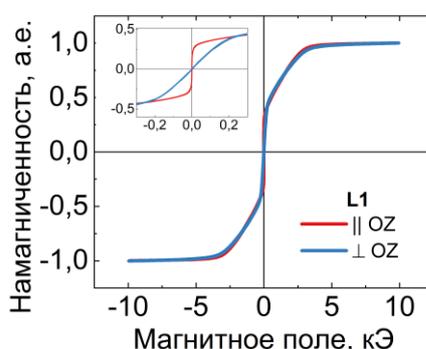


Рис. 1 Полевые зависимости намагниченности спиралей из аморфного микропровода диаметром 100 мкм.

Измерения магнитоэлектрических свойств проводились на приборе VSM Lakeshore 7407 в магнитном поле от -10 до 10 кЭ, ориентированном как параллельно, так и перпендикулярно оси спирали. Типичная петля гистерезиса представлена на рис. 1. Для измерений ГМИ использовался векторный сетевой анализатор Agilent Field Fox 9923A с диапазоном частот от 2 МГц до 100 МГц, измерения проводились в магнитных полях от -100 до 100 Э. Типичные кривые ГМИ

представлены на рис 2. Все измерения проводились при комнатной температуре.

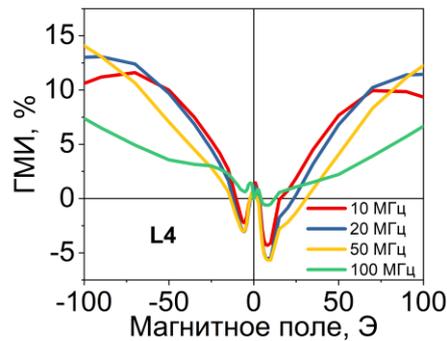


Рис. 2 Полевые зависимости эффекта ГМИ спиралей из аморфной микропровода диаметром 100 мкм

Результаты экспериментов показали, что микроспирали из микропровода диаметром 100 мкм, слабо зависящие от направления закрутки или диаметра основания спирали, демонстрируют 3 ступенчатых участка намагниченности. Первый участок до 300 Э (24 кА/м) является областью роста намагниченности. В магнитных полях больше 3 кЭ (240 кА/м) наблюдается техническое насыщение. Причем эти образцы также демонстрируют асимметричные зависимости импеданса [рис. 2], что характерно для геликоидального типа анизотропии при наложении поля смещения [9].

Обсуждается механизм магнитного поведения спиралей. Проанализированы возможные применения.

#### Список использованных источников:

1. Inoue A., Kong F., “Soft Magnetic Materials” // Encyclopedia of Smart Materials. Elsevier, vol. 5, 2022. pp. 10-23.
2. Sixtus K.J., Tonks L., “Propagation of large Barkhausen discontinuities” // II. Phys. Rev., 1932, vol. 42, pp. 419-435.
3. Panina L.V., Mohri K., “Magneto-impedance effect in amorphous wires”// Applied Physics Letters Phys. Lett, 1994, vol. 65, pp. 1189-1191.
4. Jiles D.C., “Recent advances and future directions in magnetic materials” // Acta Mater, 2003, vol. 51, pp. 5907-5939.
5. Kurllyandskaya G. V., “Giant magnetoimpedance for biosensing: Advantages and shortcomings” // J Magn Magn Mater, 2009, vol. 321, pp. 659-662,
6. Mohri K., Humphrey F.B., Panina L. V. et al, “Advances of amorphous wire magnetics over 27 years” // Physica status solidi (a), 2009, vol. 206, pp. 601-607.
7. Molokanov V.V., Moroz O.V., Krutilin A.V., et al, Fabrication and Physicomechanical Properties of Amorphous Microwires and Microspirals // Russian Metallurgy (Metally), 2022, pp. 300–308.
8. Rodionova V., Ipatov M., Ilyn M. et al, Tailoring of Magnetic Properties of Magnetostatically-Coupled Glass-Covered Magnetic Microwires // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2010, 24:1 24, pp. 541–547.
9. Panina L. V., Mohri K., Makhnovskiy D.P. Mechanism of asymmetrical magnetoimpedance in amorphous wires // Journal of Applied Physics. - 1999. - Vol. 85, № 8. - P. 5444.

УДК 537.6

**Влияние обжига аморфных ферромагнитных микропроводов в стеклянной оболочке на их магнитные свойства****Щерба К.А.**

студент магистратуры, НИТУ «МИСиС»

**Ткаченя А.Л.**

студент магистратуры, НИТУ «МИСиС»

**Белалова О.Ю.**

студент бакалавриата, НИТУ «МИСиС»

**Киселева А.А.**

студент бакалавриата, НИТУ «МИСиС»

**Мусаев Ф.**

студент магистратуры, НИТУ «МИСиС»

**Морченко А.Т.**

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

***Аннотация.** Изучение магнитных свойств аморфных ферромагнитных микропроводов играет важную роль в исследованиях, направленных на создание высокочувствительных датчиков магнитных полей и токов, температуры, мониторинга упруго-деформированного состояния и других. Микропровода с высокими значениями удельных потерь могут иметь практическое применение в биомедицине, например, в гипертермии опухолей. На магнитные характеристики большое влияние оказывает температура обжига, и изучение температурных зависимостей параметров микропроводов позволяет выявить природу происходящих изменений и многие аспекты, касающиеся выбора режимов обработки для целенаправленного модифицирования свойств. В данной работе были исследовано влияние термообработки на электрические, магнитные и микроволновые свойства микропроводов разнообразного состава и диаметра.*

***Ключевые слова:** аморфные ферромагнитные микропровода, температурная зависимость магнитных, электрических и микроволновых свойств*

**The effect of heating of amorphous ferromagnetic microwires in a glass on their magnetic properties****Shcherba K.A.**

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

**Tkachanya A.L.**

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

**Belalova O.Yu.**

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

**Kiseleva A.A.**

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

**Musaev F.**

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

**Morchenko A.T.**

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

**Annotation.** *The study of the magnetic properties of amorphous ferromagnetic microwires plays an important role in research aimed at creating highly sensitive sensors of magnetic fields and currents, temperature, elastic-deformed state monitoring, and others. Microwires with high specific loss can have practical applications in biomedicine, for example, in tumor hyperthermia. The magnetic characteristics are greatly influenced by the firing temperature and the temperature at which the measurements are carried out. In this work, the frequency characteristics of microwires with various compositions and geometric sizes obtained under different temperature conditions were studied.*

**Keywords:** *amorphous ferromagnetic microwires, temperature dependence of electric, magnetic and microwave properties.*

Аморфные ферромагнитные микропровода широко применяются в качестве чувствительных элементов разнообразных датчиков, работающих с использованием эффекта гигантского магнитоимпеданса. Кроме того, они используются для изготовления тонких композитных радиопоглощающих экранов, миниатюрных помехоподавляющих сердечников, а также для манипуляции нано- и микрообъектами в медицине и биологии [1]. Данная особенность может позволить проводить контроль температуры и нагревать ткани организма. Аморфные микропровода могут использоваться для мониторинга температуры и диагностики состояния тканей.

Важную роль в применении микропроводов играют их магнитные характеристики. Для управления свойствами микропроводов используются различные методы термо- и термомагнитной обработки, травление, нагрев с одновременным приложением механических напряжений и т.д. [2]. Однако потенциал применения аморфных ферромагнитных микропроводов остаётся не до конца изученным из-за недостатка информации об их основных свойствах и параметрах процессов, применяемых при модификации материала микропроводов во время дальнейшей обработки. Один из перспективных методов модификации — пропускание тока через провод, при котором состояние материала жилы определяется одновременным воздействием двух факторов: Джоулева нагрева и магнитного поля, создаваемого протекающим током.

В данной работе было изучено влияние температуры нагрева микропроводов (выше температуры Кюри и выше температуры кристаллизации) на магнитные свойства. В процессе обработки в режиме реального времени осуществлялся контроль температуры, магнитной проницаемости и электросопротивления.

Для гипертермии наибольший интерес представляют исследования микроволнового поведения магнитной проницаемости и варьирование температуры Кюри. Показано, что отжиг микропроводов при разных температурах оказывает влияние на значения мнимой части магнитной проницаемости в области высоких частот (1 МГц-1 ГГц). На рис.1-2 приведены данные, демонстрирующие различное поведение мнимой части магнитной проницаемости микропровода до и после термообработки.

Такое поведение может быть связано со структурной перестройкой в металлической жиле и стеклянной оболочке провода. Обжиг может влиять на магнитную анизотропию и закрепление границ доменов, что приводит к изменению основных механизмов потерь. Изменение магнитных свойств в зависимости от температуры может объясняться, в частности, релаксацией внутренних механических напряжений, возникающих в процессе производства микропровода [3].

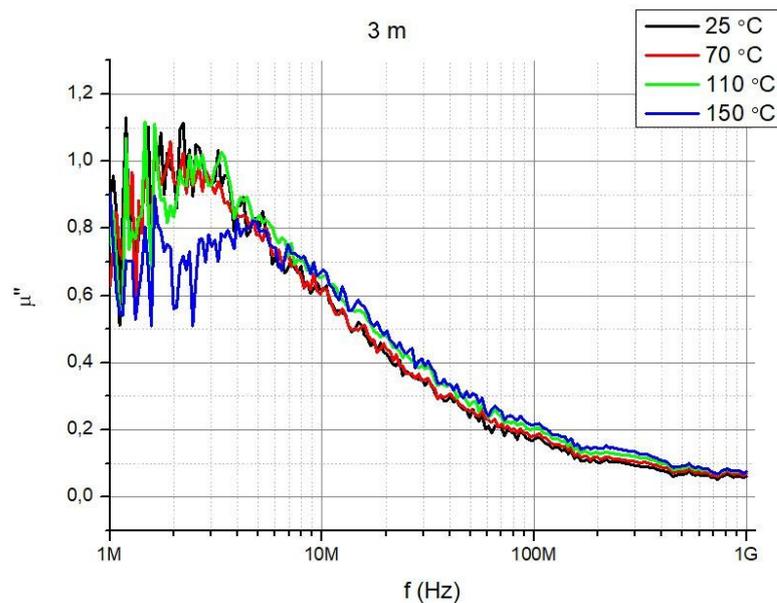


Рисунок 1 – График зависимости мнимой части магнитной проницаемости микропровода от частоты до отжига

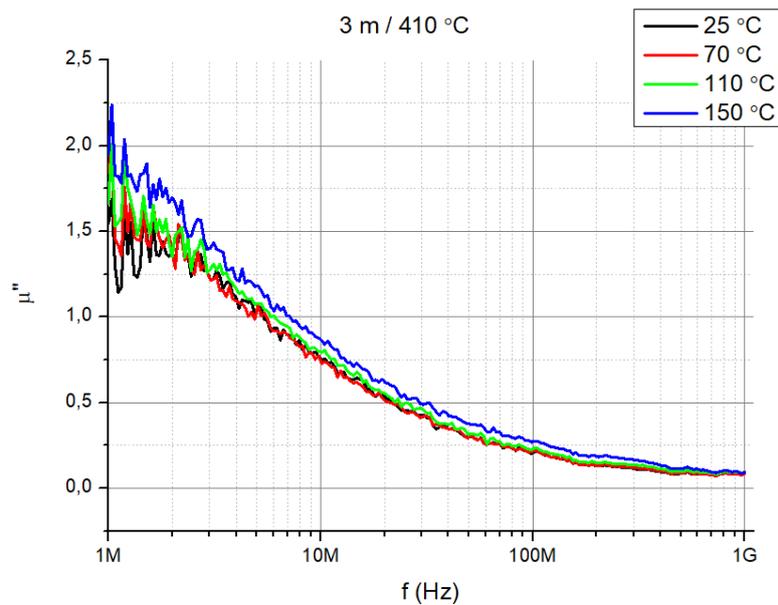


Рисунок 2 – График зависимости мнимой части магнитной проницаемости от частоты микропровода после отжига при 410 °C

### Список использованной литературы:

1. Аксенов О. И., Рыбаков А. В. Анализ возможностей использования аморфных микропроводов в магнитоимпедансных датчиках, предназначенных для информационно-измерительных и управляющих систем //Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2016. – №. 2 (34). – С. 98-111.
2. Одинцов В. И. и др. Способ определения температуры аморфных ферромагнитных микропроводов при токовом нагреве. – 2019.
3. Джумъзода А. и др. Влияние токового отжига на температурные зависимости магнитоимпеданса в аморфных микропроводах //Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – №. 7. – С. 1050-1054.

УДК:581.135.55

**Сравнение магнитных свойств тригональных кристаллов  $GdFe_3(BO_3)_4$ ,  $TbFe_3(BO_3)_4$  и  $TbCr_3(BO_3)_4$ , выращенных из раствора-расплава на основе вольфрамата лития**

**Гудим И.А.**

К.ф.м.-н., снс лаборатории РСЭ ИФ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН

**Еремин Е.В.**

Д.ф.м.-н., снс лаборатории РСЭ ИФ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН

**Титова В.Р.**

м.н.с. лаборатории РСЭ ИФ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН

***Аннотация.** Тригональные кристаллы со структурой хантита привлекают внимание своими мультиферроичными свойствами, а также высокой вариабельностью состава. Свойства данных кристаллов существенно зависят от их кристаллохимического состава, а также от условий выращивания. В работе проведено попарное сравнение магнитных свойств кристаллов с разными ионами редкой земли и переходных металлов на основе температурных зависимостей намагниченности данных кристаллов.*

***Ключевые слова:** тригональные монокристаллы, структура хантита, намагниченность*

**Comparison of magnetic properties of trigonal crystals  $GdFe_3(BO_3)_4$ ,  $TbFe_3(BO_3)_4$ , and  $TbCr_3(BO_3)_4$  grown from a solution-melt based on lithium tungstate**

**Gudim I.A.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Scientist of the Laboratory of RSE Institute of Philosophy SB RAS Federal Research Center KSC SB RAS

**Eremin E.V.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, senior scientist of the laboratory of the RSE Institute of Philosophy SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS

**Titova V.R.**

Junior Researcher, Laboratory of RSE, Institute of Philosophy SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS

***Annotation.** Trigonal crystals with the huntite structure attract attention for their multiferroic properties, as well as high composition variability. The properties of these crystals depend significantly on their crystal chemical composition, as well as on the growth conditions. The work carried out a pairwise comparison of the magnetic properties of crystals with different ions of rare earth and transition metals based on the temperature dependences of the magnetization of these crystals.*

***Keywords:** trigonal single crystals, huntite structure, magnetization*

В последние годы редкоземельные тригональные монокристаллы со структурой хантита вызывают большой фундаментальный и практический интерес, поскольку они допускают высокую вариабельность составов, а соответственно, и магнитных и магнитоэлектрических эффектов [1-3].

Важную роль в определении свойств тригональных монокристаллов играют как ионы редкой земли, так и ионы переходных металлов. Если ионы редкой земли определяют в основном анизотропию выросшего кристалла [2-3], а также величину магнитоэлектрической поляризации и преломления света в зависимости от магнитного поля [4].

Все кристаллы (рис. 1а,б,в), использованные для измерений в нашей работе, были выращены по единой методике, описанной в работе [5] из растворов-расплавов на основе вольфрамата лития, табл. 1.

Таблица 1. Состав раствора-расплава в квазибинарной форме, (100-n)%вес.  $\{Li_2WO_4 + pV_2O_5 + qR_2O_3\} + n\%$ вес  $RM_3(BO_3)_4$

Состав кристалла	n	p	q	T <sub>нас</sub> , °C
GdFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	25	2,5	0,3	966
TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	26	3	0,5	980
TbCr <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8	3,3	0,5	1100



Рис. 1 а) GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

б) TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

в) TbCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

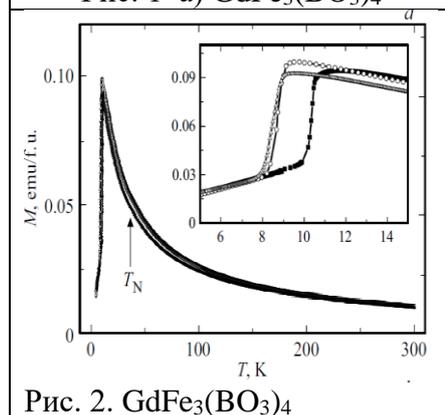


Рис. 2. GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

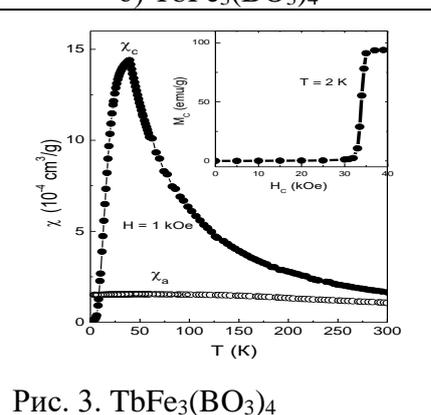


Рис. 3. TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

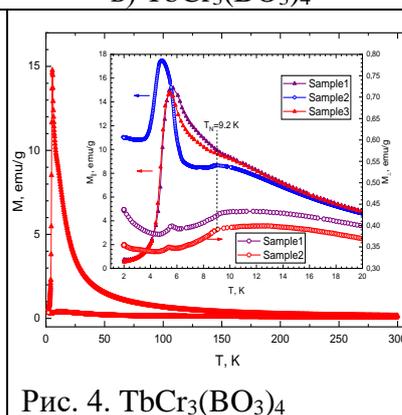


Рис. 4. TbCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Чтобы оценить влияние редкой земли на магнитные свойства выращенных монокристаллов ферроборатов, мы сравнили температурные зависимости намагниченности у двух кристаллов ферроборатов с разным типом редкоземельных ионов рис.2 и 3. Хотя общий ход и намагниченности, и восприимчивости достаточно близки, хорошо видно отличие в температурах спин-флоп переходов.

Далее мы сравнили магнитные характеристики кристаллов с одним типом редкоземельного иона Tb<sup>3+</sup>, но с разным типом переходного металла – Fe<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>, рис. 3 и 4. Здесь при схожем поведении зависимости есть отличие в величине намагниченности.

Важно отметить, что выбор сочетания ионов редкой земли и переходного металла позволяет находить новые перспективные функциональные материалы и управлять их

свойствами в широком диапазоне свойств, что существенно расширяет возможности их применения.

Работа была частично выполнена при финансовой поддержке по гранту РФФИ-ККФН № 22-12-20019.

**Список использованной литературы:**

1. Liang K.-C., Chaudhury R.P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L. and Chu C.W. // Phys.Rev. B 83. 2011. 180417(R).
2. Usui T., Tanaka Y., Nakajima H., Taguchi M., Chainani A., Oura M., Shin S., Katayama N., Sawa H., Wakabayashi Y., Kimura T. // Nature Materials 13, 2014, 611.
3. Goldner Ph., Guillot-Noël O., and Petit J., Popova M., Bezmaternykh L. //Phys. Rev. B76, 2007, 165102.
4. Malakhovskii A.V., Gnatchenko S.L., Kachur I.S., Piryatinskaya V.G., Sukhachev A.L., Gudim I.A.//JALCOM (2012), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.061>
5. Gudim I.A., Eremin E.V., Temerov V.L. // Journal of Crystal Growth 312 (2010) 2427–2430.

УДК 537.622.6

**Синтез Mn-замещенных гексаферритов бария гидротермальным методом, исследование их магнитных свойств и структурных особенностей**

**Аль-Хафаджи Х.И.**

аспирант кафедры технологии материалов электроники НИТУ МИСИС

**Миронович А.Ю.**

к. т. н., доцент кафедры технологии материалов электроники НИТУ МИСИС

**Костишин В.Г.**

д.ф.-м. н., заведующий кафедры технологии материалов электроники НИТУ МИСИС

***Аннотация.** Методом гидротермального синтеза с последующим отжигом получены порошки Mn-замещенного гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$ ). Исследования фазового состава подтвердили образование гексаферрита и отсутствие сторонних включений во всех образцах. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено катионное распределение Mn по подрешеткам гексаферрита. Вхождение Mn в феррит приводит к снижению его намагниченности и коэрцитивной силы. Установлено, что при определенной концентрации Mn образование гексаферрита происходит сразу после гидротермальной обработки.*

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, гидротермальный синтез, магнитные свойства

**Synthesis of Mn-substituted barium hexaferrites by the hydrothermal method, study of its magnetic properties and structural features**

**Al-Khafaji H.I.,**

Postgraduate Student, Department of Technology of Electronic Materials, NUST MISIS

**Mironovich A.Y.,**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Technology of Electronic Materials, NUST MISIS

**Kostishin V.G.**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Department of Technology of Electronic Materials, NUST MISIS

**Annotation.** Powders of Mn-substituted barium hexaferrite  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) were obtained by hydrothermal synthesis followed by thermal treatment. Phase composition studies confirmed the formation of hexaferrite and the absence of foreign inclusions in all samples. Using Mössbauer spectroscopy, the cationic distribution of Mn over the hexaferrite sublattices was established. The incorporation of Mn into ferrite leads to a decrease in its magnetization and coercivity. It has been established that at a certain concentration of Mn, the formation of hexaferrite occurs after hydrothermal treatment.

**Keywords:** barium hexaferrite, hydrothermal synthesis, magnetic properties

Гексаферрит бария М-типа представляет собой сложный оксид с формулой  $BaFe_{12}O_{19}$  и структурой, изоморфной магнетоплюмбиту и описываемой пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Этот материал широко используется в различных областях техники с 1952 года, в котором он впервые был представлен фирмой Phillips [1]. Несмотря на длительную историю использования, исследования этого материала актуальны и сегодня, поскольку его свойства чувствительны к химическому составу и методу синтеза, что открывает возможность контролируемым образом изменять его характеристики. Одно из популярных направлений таких исследований – изучение влияния изоморфных замещений на структуру и свойства гексаферритов [2–4]. В решетке гексаферрита М-типа ионы железа распределены по пяти различным структурным позициям. Катионы разных металлов имеют предпочтения занимать определенные подрешетки в зависимости от их типа и условий синтеза [5]. Таким образом, ферриты одного и того же химического состава могут иметь разные характеристики из-за разного распределения катионов. Это порождает многообразие комбинаций методов синтеза и замещающих элементов, изучение которых представляет определенный интерес. Исследуемая в данной работе комбинация – это метод гидротермального синтеза и замещение железа на марганец.

Гексагональные ферриты состава  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$ ) изготавливались посредством смешения раствора солей (хлорида марганца (II) и нитратов железа (III) и бария) с раствором гидроксида натрия. Полученную смесь загружали в автоклав и выдерживали при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Образовавшийся осадок сушился и отжигался при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  для формирования структуры магнетоплюмбита. Полученные порошки исследовали на рентгеновском дифрактометре, мессбауэровском спектрометре и вибрационном магнитометре.

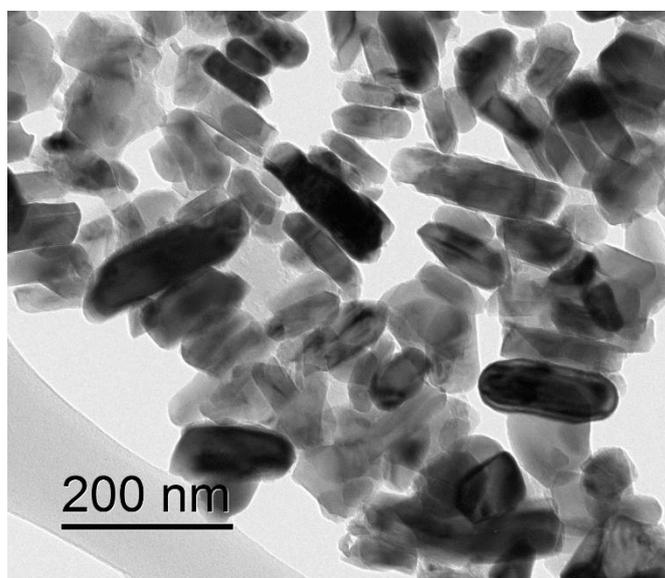
Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы являются однофазными гексаферритами бария. С помощью обработки дифрактограмм по методу Ритвельда было установлено, что замещения Fe на Mn приводят к уменьшению объема кристаллической решетки. Согласно расчетам средних размеров кристаллитов (ОКР), образующиеся частицы  $BaFe_{12}O_{19}$  имеют пластинчатую форму с диаметром порядка 90 нм и толщиной порядка 60 нм. В качестве примера на рис. 1 представлена микрофотография полученных частиц, демонстрирующая, что их реальные размеры хорошо совпадают с расчетными для толщины, но не для ширины. Для ферритов  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  при  $x = 0.3$  и  $x = 0.4$  происходит резкое уменьшение ОКР до 18–25 нм вдоль направления [001] (толщина пластинчатого кристаллита) и умеренное уменьшение вдоль направления [100] до  $\approx 70$  нм. Данные изменения отражаются и на магнитных свойствах порошков. Особенно существенно уменьшается коэрцитивная сила (см. табл. 1).

Наиболее интересным представляется тот факт, что до высокотемпературного отжига порошки  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  с  $x = 0.3; 0.4$  проявляли видимую реакцию на магнит, что не наблюдалось в случаях остальных образцов. В ранее проведенных исследованиях в схожих

условиях были получены ферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [6],  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [6],  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  [7],  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$  [8]. Во всех этих примерах не регистрировалось существенного взаимодействия порошков с внешним магнитным полем сразу после гидротермальной обработки. Это обуславливается тем, что в таких условиях синтеза в автоклаве образуется ферригидрит, не обладающий значительной намагниченностью. На рис. 2 представлены дифрактограммы и мессбауэровские спектры полученных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до отжига (ферригидрит, не обладает магнитным упорядочением), после отжига (гексаферрит, ферримagnetик), а также  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.4$ ) до отжига. Как можно заметить, рефлексов ферригидрита у образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  не наблюдается, а рефлекс гексаферрита (особенно (107) на  $32.3^\circ$ ) заметно шире, чем у отожженного  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Это говорит о том, что либо гексаферрит образуется с большим количеством дефектов, либо размеры частиц (вероятно, именно их толщина) крайне малы. При этом на мессбауэровском спектре наблюдается сверхтонкая структура (секстеты), характерная для магнитоупорядоченных фаз, но при этом параметры компонент (в частности, величина магнитного поля на ядре Fe) не соответствуют таковым для гексаферрита бария. Также на мессбауэровском спектре  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  имеется дублет, что может быть признаком или наличия ферригидрита, не детектируемого с помощью рентгеновской дифракции, или наличия суперпарамагнитной фракции гексаферрита, или большой доли поверхностных атомов железа с нарушенными суперобменными связями из-за малого размера частиц.

Таблица 1. Магнитные параметры ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 

Содержание Mn x, форм. ед.	Намагниченность насыщения $M_s$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	Остаточная намагниченность $M_r$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила $H_c$ , Э
0	65.88	34.25	5629
0.1	65.25	34.07	5478
0.2	64.31	32.67	4951
0.3	56.14	21.24	3781
0.4	55.84	20.54	2385

Рис. 2. Электронная микрофотография частиц  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 

Таким образом, хотя замещения железа на марганец в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  не приводят к улучшению магнитных характеристик феррита, а даже, напротив, существенно их снижают, полученные результаты представляют научный и практический интерес. Так, установлено, что наличие определенной концентрации ионов марганца в прекурсор гексаферрита способствует образованию  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в гидротермальных условиях при  $180^\circ\text{C}$ . Дальнейшие

исследования в этом направлении могут способствовать упрощению синтеза однодоменных частиц гексаферрита бария для создания материалов с высокой коэрцитивной силой, а также нанодисперсных суспензий  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  для медицинских приложений.

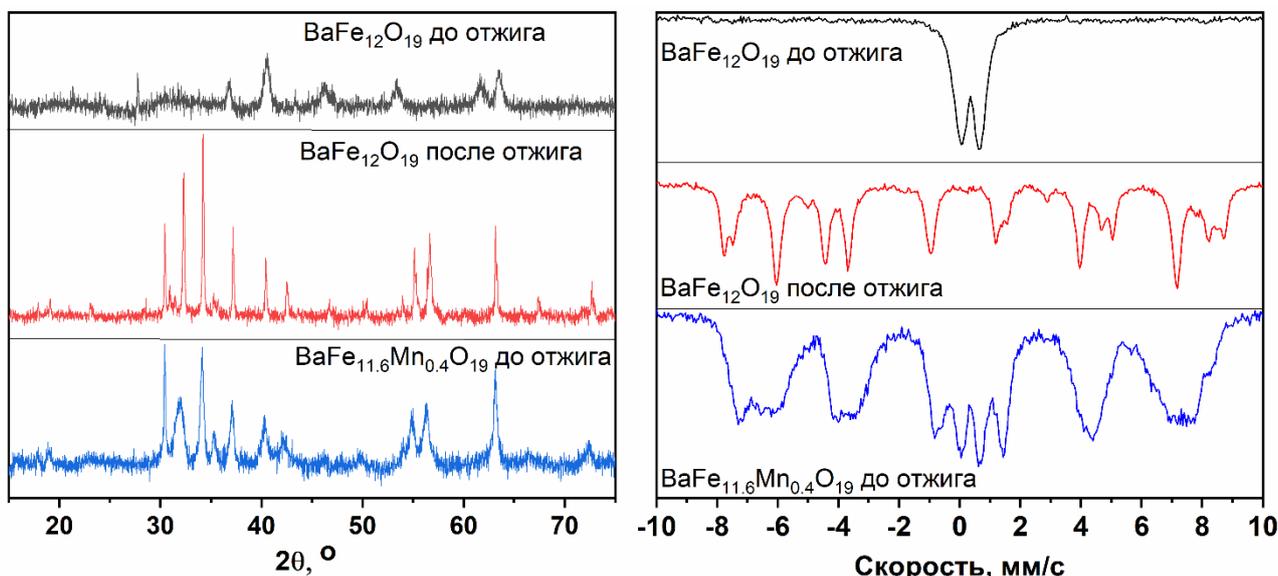


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы и мессбауэровские спектры образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (до и после отжига) и  $\text{BaFe}_{11.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{19}$  (до отжига)

#### Список использованных источников:

1. Went J. J. Ferroxdure, a class of permanent magnetic materials // Philips Techn. Rev. – 1952. – V. 13. – P. 194–208.
2. Yang Y., Feng S., Kan X. et al. Synthesis, Magnetic and electrical characteristics of Ba-Sr hexaferrites substituted with samarium, chromium and aluminum // Chemistry Select. – 2021. – V. 6. – N. 3. – P. 470-479.
3. Zhang W., Li J., Yi S. et al. Influence of La-Nb co-substituted Sr ferrite on microstructure, spectrum and magnetic properties of hexaferrites // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 871. – P. 159563.
4. Slimani Y., Unal B., Almessiere M.A. et al. Investigation of AC susceptibility, dielectric and electrical properties of Tb–Tm co-substituted M-type Sr hexaferrites // Mater. Chem. Phys. – 2021. – V. 260. – P. 124162.
5. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al. Growth, structural and magnetic characterization of Co- and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 628. – P. 480–484.
6. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Shakirzyanov R.I. et al. Effect of the Fe/Ba and Fe/Sr ratios on the phase composition, dielectric properties and magnetic characteristics of M-type hexaferrites prepared by the hydrothermal method // J. Solid State Chem. – 2022. – V. 316. – P. 123625.
7. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Al-Khafaji H.I. et al. Magnetic and structural properties of Co-substituted barium hexaferrite synthesized by hydrothermal method // J. Magn. Mater. – 2023. – V. 588. – P. 171469.
8. Mironovich A.Y., Kostishin V.G., Al-Khafaji H.I. et al. Study of structure, cation distribution and magnetic properties of Ni substituted M-type barium hexaferrite // Materialia. – 2023. – V. 32. – P. 101898.

УДК 538.9

## **Раствор-расплавный синтез Mn-содержащих оксиборатов со структурами людвигита и гаудефройита**

**Мошкина Е.М.**

с.н.с., к.ф.-м.н., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

**Молокеев М.С.**

с.н.с., к.ф.-м.н., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

**Еремин Е.В.**

с.н.с., д.ф.-м.н., Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

**Кох Д.**

инженер, аспирант, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук"

***Аннотация.** Исследуются особенности синтеза Mn-содержащих оксиборатов со структурами людвигита и гаудефройита из многокомпонентных растворов-расплавов на основе  $Bi_2O_3$ - $MoO_3$ - $B_2O_3$ , разбавленных  $Na_2CO_3$ . Анализируются закономерности фазообразования и механизмы изменения валентности катионов марганца в зависимости от состава растворителя. Представлена структурная и магнитная характеристика полученных соединений.*

***Ключевые слова:** раствор-расплавный синтез, людвигиты, гаудефройиты*

## **Flux synthesis of Mn-contained oxyborates with ludwigite and gaudefroyite structure**

**Moshkina E.M.**

Senior Researcher, Dr.Sc., Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Molokeev M.S.**

Senior Researcher, Dr.Sc., Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Eremin E.V.**

Senior Researcher, Dr.Sc., Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Kokh D.**

engineer, post graduate student, Federal Research Center KSC SB RAS

***Annotation.** The peculiarities of the synthesis of Mn-contained oxyborates with ludwigite and gaudefroyite structure in the multicomponent fluxes based on  $Bi_2O_3$ - $MoO_3$ - $B_2O_3$ , diluted by  $Na_2CO_3$  are under study. The regularities of the phase formation and the process of manganese cations valence state change depending on the solvent composition are being analyzed. The structural and*

*magnetic characterization of the obtained samples are presented.*

**Keywords:** *flux synthesis, ludwigites, gaudefroyites*

Соединения, содержащие марганец, характеризуются широким разнообразием физических свойств, в том числе ввиду способности данного элемента относительно легко изменять катионную валентность, подстраиваясь под ту или иную кристаллическую структуру для соблюдения правила электронейтральности. Эта особенность может одновременно рассматриваться как преимущество и как недостаток, ввиду возникновения неопределенности и недостижимости определенной фазы, в частности, в процессе приготовления образцов. При работе с оксидными соединениями высокотемпературными методами выращивания монокристаллов, существенные ограничения налагает температурный интервал 900-1100°C, в котором происходит разложение оксида  $Mn^{3+}_2O_3$  с потерей кислорода ( $3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + O_2 \uparrow$ ) и образованием двухвалентного марганца в составе исходных компонентов. Изменение состава влечет за собой изменение кристаллизующейся фазы и недостижимость планированной. Таким образом, контроль и стабилизация валентности марганца на этапе роста является приоритетной задачей [1-3].

Для решения таких задач хорошо зарекомендовал себя раствор-расплавный метод для выращивания монокристаллических образцов [1-5]. В данном методе, помимо кристаллообразующего вещества, присутствуют компоненты растворителя, позволяющие влиять как на термодинамические условия роста, варьируя вязкость среды, температуры и скорости роста, так и на химические – они способны влиять на состав кристаллизующейся фазы, не являясь ее составляющими [1].

Основными объектами исследования данной работы являются оксибораты со структурой людвигита с общей формулой  $M1^{3+}M2^{2+}_2BO_5$  ( $M1, M2$  – катионы переходных металлов) [1-3, 5] и со структурой гаудефройита  $ReCa_3(M^{3+}O)_3(BO_3)_4$  ( $Re$  – редкоземельный катион,  $M$  – катион переходного металла,  $Mn^{3+}$  в данном случае) [6-7]. Одной из особенностей людвигитов является присутствие разновалентных катионов в структуре, что делает синтез данных соединений непростой задачей. В структуре гаудефройита марганец присутствует лишь в валентности 3+, в отличие от людвигитов, поэтому, вызывает интерес рассмотрение процессов роста данных соединений в подобных раствор-расплавных системах.

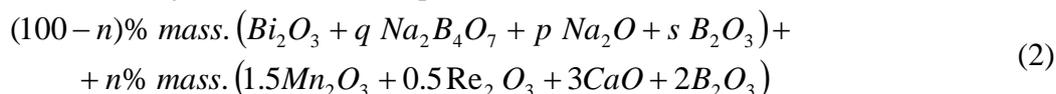
Для выращивания Mn-содержащих оксиборатов со структурой людвигита  $Mn_{3-x}Cu_xBO_5$ ,  $Mn_{3-x}Ni_xBO_5$  и  $Mn_{3-x}Co_xBO_5$ , ранее были использованы растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$ , разбавленные карбонатами щелочных металлов  $Na_2CO_3$  или  $Li_2CO_3$  [5]. Нужно отметить, что в медных и никелевых людвигитах трехвалентная подсистема всегда занята лишь катионами марганца, а в кобальтовом и катионы кобальта и катионы марганца могут находиться в валентностях 2+ и 3+. Обобщенная раствор-расплавная система для выращивания Mn-содержащих людвигитов может быть записана в следующем квазибинарном виде:

$$(100 - n)\% \text{ mass. } (Bi_2Mo_3O_{12} + p B_2O_3 + q Na_2O) + \\ + n \% \text{ mass. } \left( \frac{3-x}{2} Mn_2O_3 + x MeO + 0.5 B_2O_3 \right) \quad (1)$$

где  $n$  – концентрация кристаллообразующих окислов;  $p$  и  $q$  – молярные коэффициенты оксидов

$\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , соответственно;  $x$  – концентрация переходного металла  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ . Особенностью роста людвигитов в раствор-расплавной системе (1) является невозможность получения данной фазы в отсутствие оксида  $\text{Na}_2\text{O}$  (результат разложения карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагревании и потери углекислого газа  $\text{CO}_2$ ). В таком случае высокотемпературной кристаллизующейся фазой является молибдат  $\text{Mn}^{2+_{1-x}}\text{Me}^{2+}_x\text{MoO}_4$ , содержащий только двухвалентные катионы переходных металлов, находящиеся в растворе-расплаве. Даже небольшие добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводят к появлению  $\text{Mn}^{3+}$  - содержащей фазы. Таким образом, имеются прямые доказательства стабилизации катионов марганца в валентности  $2+$  с помощью  $\text{MoO}_3$  – компонента растворителя. А также косвенное свидетельство того, что оксид  $\text{Na}_2\text{O}$  влияет на образование, либо фиксацию,  $\text{Mn}^{3+}$  - содержащей фазы. Механизм такого влияния может быть двойным: во-первых, избыток молибдена фиксируется натрием с помощью формирования связи  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – она преимущественнее связи  $\text{MnMoO}_4$ , во-вторых, натрий способен связывать марганец с образованием оксидов  $\text{Na-Mn-O}$  с более высокими степенями окисления марганца ( $3+$ ,  $4+$ ). Оба механизма были доказаны экспериментально [1, 6].

Для поиска фазы оксиборатов со структурой гаудефройита  $\text{ReCa}_3(\text{M}^{3+}\text{O})_3(\text{BO}_3)_4$  были исследованы системы, подобные (1). Однако результирующая раствор-расплавная система, которая была использована для получения данных соединений, существенно отличается от (1), и может быть записана в следующем квазибинарном виде как:



где  $q$ ,  $p$  и  $s$  – молярные коэффициенты оксидов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , соответственно. Они выбирались в пределах  $q = 0.2-0.3$ ,  $p = 0.2-0.93$ ,  $s = 0.2-1$ .

Основным отличием системы (2) от системы (1) является отсутствие в растворителе оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ . На первоначальном этапе исследования при проработке растворителя на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  для получения гаудефройитов, было обнаружено, что высокотемпературной кристаллизующимися фазами в такой системе в широком диапазоне температур являются фазы молибдатов  $\text{CaMoO}_4$  /  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ , либо кристаллизация твердого раствора данных соединений. Причем, несмотря на существование соединения  $\text{Mn}^{2+}\text{MoO}_4$ , примешивания марганца к кальцию не происходит – возможно, из-за присутствия в растворе-расплаве  $\text{Na}$ -содержащих соединений. Попытка смены фаз путем варьирования состава добавками  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}$ -содержащих компонентов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  привела к кристаллизации соединений и с катионами  $\text{Mn}^{3+}$  и с катионами  $\text{Mn}^{2+}$  в составе –  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{BO}_4$  – при их совместной кристаллизации в разном процентном соотношении массовых долей в зависимости от добавок  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Однако фазы, содержащие катионы  $\text{Mn}^{2+}$  также присутствуют, что является помехой на пути получения фазы  $\text{GdCa}_3(\text{MnO})_3(\text{BO}_4)_3$ , которая содержит марганец только с валентностью  $3+$ . Далее, исключение  $\text{MoO}_3$  из растворителя позволило исключить конкурирующую фазу молибдата  $\text{CaMoO}_4/\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  и привело к смене НТСР на желаемую фазу гаудефройита как при стехиометричном соотношении кристаллообразующих компонентов, так и при некоторых отклонениях от него.

Фазовый состав полученных образцов исследован с помощью метода порошкового рентгеноструктурного анализа. Структура и химический состав оксиборатов со структурой людвигита и гаудефройита изучались с помощью монокристалльного рентгеноструктурного

анализа и метода EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Наряду со структурной характеристикой, изучались магнитные свойства полученных образцов. Исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности людвицитов и гауdefройитов, уточнены температуры и характер фазовых переходов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-20019 (<https://rscf.ru/project/22-12-20019/>), Красноярского краевого фонда науки.

#### **Список использованных источников:**

1. Moshkina E., Seryotkin Y., Bovina A., Molokeev M., Eremin E., Belskaya N., Bezmaternykh L. Crystal formation of Cu-Mn-containing oxides and oxyborates in bismuth-boron fluxes diluted by MoO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // J. Cryst. Growth. – 2018. – V. 503. – P. 1–8.
2. Sofronova S., Moshkina E., Nazarenko I., et al, Chemical disorder reinforces magnetic order in ludwigite (Ni,Mn)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> with Mn<sup>4+</sup> inclusion // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – V. 465. – P. 201-210.
3. Moshkina E., Krylov A., Kokh D., Shabanova K., Molokeev M., Bovina A., Plyaskin M., Rostovtsev N., Bezmaternykh L. Multicomponent Flux Growth and Composition Control of Cu<sub>2</sub>MnBO<sub>5</sub>:Ga Ludwigites // CrystEngComm. – 2022. – V. 24. – P. 3565-3575.
4. Moshkina E., Seryotkin Y., Bayukov O. et al, Flux Growth and Phase Diversity of Triple Oxides of Transition Metals (Mn,Fe,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Multicomponent Fluxes Based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O // CrystEngComm. – 2023. – V. 25. – P. 2824-2834.
5. Moshkina E., Bovina A., Molokeev M. et al, Study of flux crystal growth peculiarities, structure and Raman spectra of double (Mn,Ni)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> and triple (Mn,Ni,Cu)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> oxyborates with ludwigite structure// CrystEngComm. – 2021. – V. 23 (33). – P. 5624-5635.
6. Moshkina E., Belskaya N., Bashleev Z., Molokeev M., Soloviev L., Shabanova K. Crystal growth of ReCa<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Re = Gd, Y) gaudefroyite: Phase sequence and equilibrium study in multi-component fluxes // J. Cryst. Growth. – 2022. – V. 600. – P. 126917.
7. Gao Jianhua, Li Shuai. BiSr<sub>3</sub>(YO)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: A New Gaudefroyite-Type Rare-Earth Borate with Moderate SHG Response // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – P. 420–424.

УДК 538.955, 54.057

### **Формирование, структура и магнитные трансформации поликристаллического Ni<sub>2</sub>CrVO<sub>5</sub> со структурой людвигита**

**Бельская Н.А.**

м.н.с, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

**Еремин Е.В.**

д.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского ИФ СО РАН

**Васильев А.Д.**

к.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского ИФ СО РАН

**Гаврилкин С.Ю.**

к.ф.-м.н., н.с., Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН

**Красилин А.А.**

д.х.н., зав. лаб, в.н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

**Казак Н.В.**

д.ф.-м.н., с.н.с., Институт физики им. Л.В. Киренского ИФ СО РАН

**Аннотация.** В работе представлен способ получения однофазного никель-хромового оксибората  $Ni_2CrBO_5$  со структурой людвигита твердофазным методом. Измерения намагниченности и теплоемкости показали, что соединение испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N=140$  К. При  $T = 30$  К наблюдаются аномалии намагниченности и теплоемкости, возможно связанные с упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток.

**Ключевые слова:** смешанно-валентные оксибораты, людвигиты, мультиферроики, твердофазный метод синтеза, поликристаллы, антиферромагнетики

**Formation, structure and magnetic transformations of polycrystalline  $Ni_2CrBO_5$  with ludwigite structure****Belskaya N.A.**

PhD-student, junior researcher, Ioffe Institute

**Eremin E.V.**

Dr.Sc., senior researcher

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Vasiliev A.D.**

PhD, senior researcher

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Gavrilkin S.Yu.**

PhD, senior researcher, Lebedev Physical Institute RAS

**Krasilin A.A.**

Dr.Sc., leading researcher, head of laboratory, Ioffe Institute

**Kazak N.V.**

Dr.Sc., senior researcher

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS

**Annotation.** The work presents a method of obtaining single-phase nickel-chromium oxyborate  $Ni_2CrBO_5$  with ludwigite structure by solid-phase method. Magnetization and heat capacity measurements showed that the compound experiences a transition to a magnetically ordered state at  $T_N = 140$  K. At  $T = 30$  K, anomalies of magnetization and heat capacity are observed, possibly related to the ordering of one or more magnetic sublattices.

**Keywords:** mixed-valent oxiborates, ludwigites, multiferroics, solid-phase synthesis method, polycrystals, antiferromagnetics

Оксибораты переходных металлов со структурой людвигита представляют класс магнетиков с фрустрацией обменных взаимодействий и чрезвычайно интересны с точки зрения магнетизма, поскольку демонстрируют богатый спектр магнитных явлений: случайные спиновые цепочки, спиновые лестницы, дальний магнитный порядок, состояние спинового стекла [1, 2, 3]. Структура людвигита является квазидвумерной, содержит четыре неэквивалентные катионные позиции, которые с разной вероятностью заняты двух- и трехвалентными ионами (рис. 1). Ионы двухвалентных металлов предпочитают занимать неэквивалентные кристаллографические

позиции M1, M2 и M3, соответствующие позициям 2a, 2b и 4g по Вайкоффу, соответственно. Эти позиции образуют плоскости, разделенные боратными группами и кристаллографической позицией M4, которую заполняют трехвалентные ионы. Экспериментального подтверждения существования смешанно-валентного  $\text{Ni}_3\text{VO}_5$  до сих пор не получено. Однако замещение  $\text{Ni}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к формированию фазы со структурой людовигита [3, 4]. Среди переходных металлов ион  $\text{Cr}^{3+}$  занимает особое место благодаря магнитоэлектрическим эффектам, обнаруженным в редкоземельных ортохроматах  $\text{ReCrO}_3$  ( $\text{Re}$  – редкоземельный ион) [5] и недавно в  $\text{Cu}_2\text{CrVO}_5$  со структурой людовигита, в котором одновременно возникает спонтанная поляризация и антиферромагнитное упорядочение [6]. В связи с этим особый интерес представляет получение оксибората  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$  со структурой людовигита, в котором замещение  $\text{Ni}^{3+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  может повлиять на функциональные свойства материала и расширить предполагаемые области его применения.

Соединение  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$  было получено твердофазным методом. Фазовый состав образцов в процессе поисковых исследований контролировался методом порошковой рентгеновской дифракции. После подбора условий термообработки и соотношения оксидов ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) был получен однофазный порошкообразный образец  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$ . Обнаружена орторомбическая структура с пространственной группой  $Pbam$  (55). Параметры элементарной ячейки составляют  $a=9.20195 \text{ \AA}$ ,  $b=12.11049 \text{ \AA}$ ,  $c=2.98407 \text{ \AA}$ ,  $V=332.545244 \text{ \AA}^3$ . Было обнаружено нетипичное для людовигитов катионное распределение: кристаллографические позиции M1 и M3 заняты ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , M2 почти полностью занята ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , а позиция M4 занята атомами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в соотношении 0.5/0.5 (рис. 1), валентные состояния для каждого кристаллографического узла были уточнены используя метод сумм валентных связей (BVS).

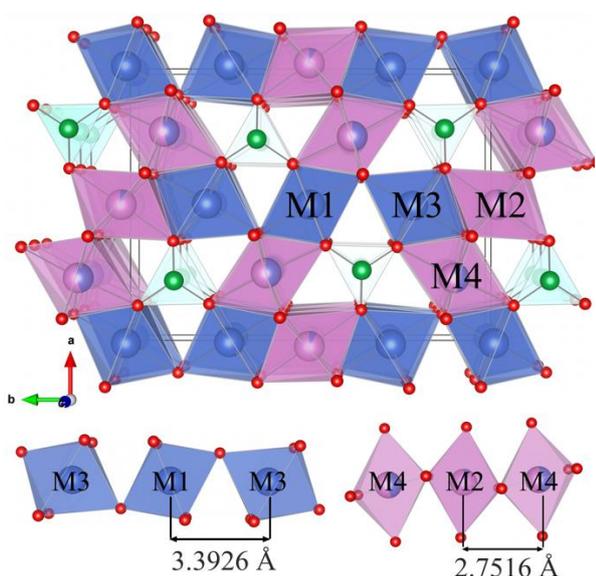


Рис.1 - Кристаллическая структура  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$  ( $ab$ -плоскость) - два типа триад выделены синим и розовым цветом. Бор-кислородные треугольники показаны зеленым цветом. Внизу показаны самые длинные и самые короткие межионные расстояния в триадах M3-M1-M3 и M4-M2-M4, соответственно

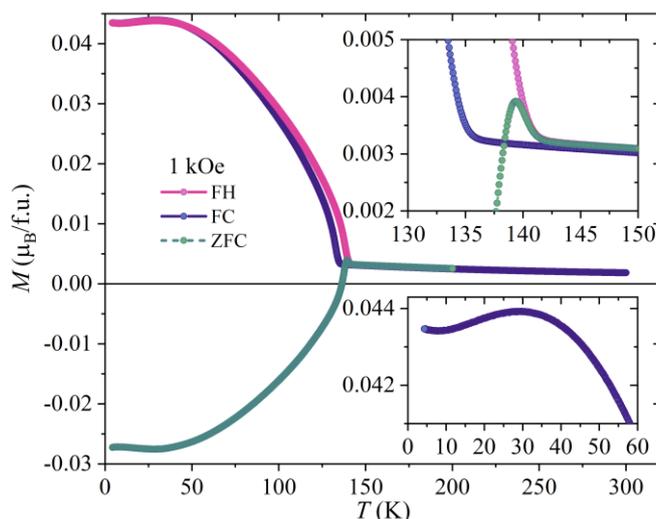


Рис.2 - Температурные зависимости намагниченности  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$ , измеренные в режимах с нулевым охлаждением (ZFC), полевом охлаждением (FC) и полевом нагревом (FH),  $H = 1 \text{ кЭ}$ . Верхняя вставка: увеличенный масштаб кривых  $M(T)$  вблизи магнитного перехода  $T_N$ . Нижняя вставка: куполообразная аномалия намагниченности (FC).

Измерения намагниченности, измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ, выявили две температурные аномалии: высокотемпературную при 140 К и куполообразную аномалию около 30 К (рис. 2). Отрицательная парамагнитная температура Кюри-Вейсса, найденная из обработки высокотемпературной части обратной магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса, указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий, приводящих к установлению антиферромагнитного порядка при  $T_N=140$  К, ниже этой температуры наблюдаются явления реверса намагниченности. Температурные зависимости удельной теплоемкости, измеренные во внешнем магнитном поле 0 Э и 90Э, содержат  $\lambda$ - пик вблизи 140 К, что позволяет заключить, что соединение претерпевает фазовый переход второго рода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N$ . Наши результаты показали, что  $Ni_2CrVO_5$  является своеобразным людвигом как по структурным, так и по магнитным свойствам, где цепочки Cr, вероятно, играют решающую роль в межподрешеточных взаимодействиях, уменьшая фрустрацию обменных взаимодействий и, таким образом, поддерживая дальний магнитный порядок. При этом  $Ni_2CrVO_5$  обладает самой высокой температурой Нееля среди известных людвигов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда науки в рамках проекта 24-12-20012.

#### Список использованных источников:

1. N. V. Kazak, Anisotropic thermal expansion and electronic transitions in the  $Co_3VO_5$  ludwigite // Dalton Trans. – 2022. – №51. – P. 6345–6357.
2. N. V. Kazak, Spin state crossover in  $Co_3VO_5$  // Phys. Rev. B. – 2021. – №103. – P. 094445.
3. E. M. Moshkina, Magnetism and structure of  $Ni_2MnVO_5$  ludwigite // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – №402. – P. 69–75.
4. J. C. Fernandes, Magnetic interactions in the ludwigite  $Ni_2FeO_2BO_3$ , Phys. Rev. B. – 1998. – №58. – P. 287–292.
5. B. Rajeswaran, Ferroelectricity Induced by Cations of Nonequivalent Spins Disordered in the Weakly Ferromagnetic Perovskites,  $YCr_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Fe$  or  $Mn$ ), Chem Mater. – 2012. – №24. – P. 3591–3595.
6. F. Damay, High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate  $Cu_2CrVO_5$ , Appl. Phys. Lett. – 2021. – №118. – P. 192903.

УДК 537.9

**Монокристаллы кобальт-марганцевых двойных перовскитов  
PrBaCoMnO<sub>6-δ</sub> и Pr<sub>2</sub>CoMnO<sub>6-δ</sub>: структурные и магнитные данные**

**Мостовщикова Е.В.**

д.ф.-м. н., ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных полупроводников  
ИФМ УрО РАН

**Наумов С.В.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник лаборатории магнитных полупроводников  
ИФМ УрО РАН

**Степанов А.**

инженер лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН

***Аннотация.** Выращены монокристаллы двойных кобальт-марганцевых перовскитов PrBaCoMnO<sub>6-δ</sub> и Pr<sub>2</sub>CoMnO<sub>6-δ</sub>. Приводятся структурные характеристики и результаты их магнитных исследований. Обсуждаются вопросы упорядочения в А - и В - подрешетках, влияние содержания кислорода на свойства и связанные магнитные переходы.*

***Ключевые слова:** двойные перовскиты, монокристаллы, магнитные свойства*

**Single crystals of cobalt-manganese double perovskites PrBaCoMnO<sub>6-δ</sub> and  
Pr<sub>2</sub>CoMnO<sub>6-δ</sub>: structural and magnetic data**

**Mostovshchikova E.V.,**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Magnetic  
Semiconductors, IMP UB RAS

**Naumov S.V.,**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of  
Magnetic Semiconductors, IMP UB RAS

**Stepanov A.**

Engineer, Laboratory of Magnetic Semiconductors, IMP UB RAS

***Annotation.** Single crystals of double cobalt-manganese perovskites PrBaCoMnO<sub>6-δ</sub> and Pr<sub>2</sub>CoMnO<sub>6-δ</sub> were grown. The structural characteristics and results of their magnetic studies are presented. Issues of ordering in the A and B sublattices, the influence of oxygen content on the properties and associated magnetic transitions are discussed*

***Keywords:** double perovskites, single crystals, magnetic properties*

Упорядоченные двойные кобальтиты и манганиты со слоистой 112 – структурой в последнее время привлекают значительный интерес исследователей благодаря разнообразию электромагнитных свойств в этих соединениях. Это колоссальное магнитосопротивление,

зарядовое упорядочение, разделение фаз, переход металл-диэлектрик. Системы со смешанными катионами Co/Mn типа  $R_2CoMnO_6$  демонстрируют более сложное магнитное поведение, что определяется возможностью существования ионов Co и Mn разной валентности, между которыми возникает обменное взаимодействие разного рода. Одним из возможных факторов, влияющих на эти обменные взаимодействия, может быть упорядочение ионов Co и Mn (упорядочение в В-подрешетке) [1-3]. Влиять на обменные взаимодействия и, следовательно, на магнитную и зарядовую подсистему, можно также замещая редкоземельные ионы щелочноземельными [4]. При этом возникает влияние на свойства одновременно искажений кристаллической структуры за счет несоответствия ионных радиусов и изменения валентности ионов 3d ионов, участвующих в обменных взаимодействиях, а также появляется возможность формирования второго типа упорядочения – упорядочения по А-подрешетке (Pr и Ba). Кроме того, рассматриваемые материалы демонстрируют значительную чувствительность свойств к содержанию кислорода, которое может меняться в широких пределах.

Цель работы вырастить монокристаллы кобальт-манганцевых двойных манганитов  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  и  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  и исследовать влияние замещения барием, содержания кислорода и Co/Mn упорядочения на кристаллическую структуру и магнитные свойства. Полученные данные сравниваются с поликристаллами тех же составов.

Выращивание монокристаллов  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  и  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  осуществлялось на установке зонной плавки УРН-2-3П (МЭИ, Россия, Москва). Элементный анализ рентгеноструктурные, рентгенофазовые и магнитные исследования свойств монокристаллов проводились в ЦКП ИФМ УрО РАН.

Поликристаллы  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  и  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  были синтезированы методом твердофазного синтеза. Рентгенофазовым анализом подтверждено отсутствие примесных фаз. Из полученных поликристаллов выращены монокристаллы  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  и  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$ , определены оптимальные условия роста для каждой системы: атмосфера, состав, скорость выращивания монокристаллов. Полученные лауэграммы наших образцов подтверждают их монокристалличность, а элементный анализ равномерное распределение химических элементов по длине слитков. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы свидетельствует, что полученные монокристаллы имеют ту же кристаллическую структуру, что и исходные поликристаллические заготовки.

Для установления влияния замещения барием на магнитное состояние рассматриваемых Co-Mn перовскитов измерены температурные зависимости намагниченности (рис.1). Установлено, что в  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  происходит магнитный фазовый переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние при  $T_c=137$  К, а в  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  наблюдается два магнитных перехода при 204 и 177 К, связанные с ферромагнитным сверхобменом  $Co^{2+}$ -O-Mn<sup>4+</sup> и  $Co^{3+}$ -O-Mn<sup>3+</sup> [3], соответственно. Положительная парамагнитная температура Кюри, определенная из данных магнитной восприимчивости, составляет  $\theta \approx 122$  К и 70 К для  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  и  $PrBaCoMnO_6$  и указывает на преимущественно ферромагнитные взаимодействия. Обращает на себя внимание, что несмотря на более высокую температуру  $T_c$  образца с барием, он имеет почти на два порядка меньшую намагниченность, что согласуется с меньшим значением  $\theta$ .

Для монокристаллов  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  и  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  обнаружено менее существенное различие магнитных свойств между собой. В частности, значения  $T_c$  более близкие, чем в исходных поликристаллах, и составляют 128 и 109 К. При этом в монокристалле с барием отсутствуют явные признаки второго фазового перехода. Значения намагниченности также различаются меньше, всего на порядок. Парамагнитные температуры Кюри монокристаллов  $Pr_2CoMnO_{6-\delta}$  и  $PrBaCoMnO_{6-\delta}$  близки между собой: 120 К и 129 К, соответственно.

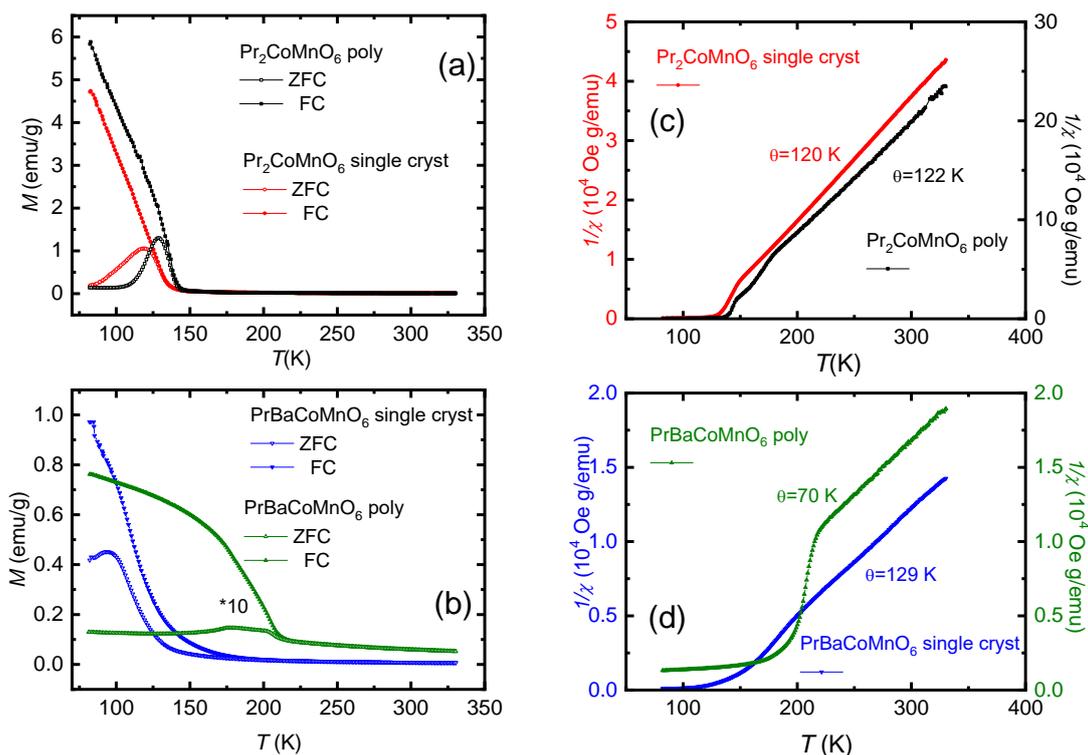


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности (a, b) и обратной магнитной восприимчивости (c, d) поли- и монокристаллов  $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$  и  $\text{PrBaCoMnO}_{6-\delta}$   $\theta$  - парамагнитная температура Кюри. Кривая  $M(T)$  для поликристалла  $\text{PrBaCoMnO}_{6-\delta}$  увеличена в 10 раз.

Наблюдаемые существенные различия магнитных свойств при замещении празеодима барием, которые обнаружены в исходных поликристаллах Co-Mn перовскитов, вероятно, связаны с тем, что присутствие бария приводит к увеличению валентности в части 3d ионов, и кроме обмена  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$  и  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  дополнительно возникает обмен  $\text{Co}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . Незначительное изменение магнитных свойств  $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$  в результате выращивания монокристалла может объясняться возможным изменением кислородной стехиометрии в процессе роста. Сильные различия магнитных характеристик  $\text{PrBaCoMnO}_{6-\delta}$  могут быть связаны с тем, что при выращивании монокристалла меняется упорядочение в А- и В-подрешетках. Например, в двойных манганитах  $\text{RBaMn}_2\text{O}_6$  переход от упорядоченного к разупорядоченному состоянию приводил к кардинальным изменениям свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Спин», № 122021000036-3)

### Список использованной литературы:

1. Kundu A.K., Pralong V., Raveau B., Caignaert V. Magnetic and electrical properties of ordered 112-type perovskite  $\text{LnBaCoMnO}_{5+\delta}$  (Ln = Nd, Eu) // J. Mater. Sci. – 2011- V.46 -P. - 681-687.
2. Barón-González A. J., Frontera C., García-Muñoz J. L. et al. Effect of cation disorder on structural, magnetic and dielectric properties of  $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$  double perovskite // J. Phys.: Condens. Matter – 2011 – V. 23 – P. 496003 (11 pp.).
3. Wenjie Liu, Lei Shi, Shiming Zhou, et al. Griffiths phase, spin-phonon coupling, and exchange bias effect in double perovskite  $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$  // J. Appl. Phys. – 2014 – V.116. – P.193901.
4. H. Fabrelli, A.G. Silva, M. Boldrin, et al. Structural transitions and spontaneous exchange bias in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CoMnO}_6$  series // J. Solid State Chem. – 2023 – V.322 – P.123944

УДК 537.63

## **Топографирование магнитного поля системы колец Гельмгольца в физическом практикуме**

**Муравьев-Смирнов С.С.**

старший преподаватель кафедры общей физики, ИОПП НИЯУ МИФИ

**Липатов К.А.**

старший преподаватель, кафедры общей физики, ИОПП НИЯУ МИФИ

### **Аннотация.**

*В рамках работы по развитию и обновлению лаборатории «Электричество и магнетизм» кафедры Общей физики НИЯУ МИФИ проведена модернизация лабораторной работы «Изучение поля катушек Гельмгольца». Разработана система двухкоординатного перемещения датчика Холла. Существенно повышена точность линейного позиционирования и угловой ориентации датчика относительно осевого и радиального направлений системы катушек. Усовершенствование измерительной системы позволит выполнять более детальное исследование пространственного распределения магнитного поля, что, в свою очередь, открывает возможности для дальнейшего развития методической составляющей лабораторной работы.*

**Ключевые слова:** лабораторный практикум, магнитное поле, кольца (катушки) Гельмгольца

## **The magnetic field topography of Helmholtz coil system in physics workshop**

**Muravyev-Smirnov S.S.**

Senior lecturer,

Department of General Physics, Institute of General Professional Training,  
National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

**Lipatov K.A.**

Senior lecturer,

Department of General Physics, Institute of General Professional Training,  
National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

**Annotation.** *Under the programme of development and renewal of the laboratory "Electricity and Magnetism" of the MEPhI Department of General Physics, the laboratory work "Helmholtz coils field study" was upgraded. A two-coordinate Hall sensor displacement system is developed. The accuracy of linear positioning and angular orientation of the sensor relative to the axial and radial directions of the coil system is significantly improved. The measuring system improvement will allow to perform a more detailed study of the spatial magnetic field distribution. And this is, in turn, opens up opportunities for further development of the methodological component of laboratory work.*

**Keywords:** laboratory workshop, magnetic field, Helmholtz Coil

Для решения многих задач современного лабораторного физического практикума и

экспериментальных исследований влияния постоянного магнитного поля на рабочие характеристики и работоспособность высокочувствительных приборов могут быть использованы катушки с током [1-4]. Катушки Гельмгольца являются удобным инструментом для получения однородных магнитных полей в относительно большом пространственном объёме.

Развитие измерительной техники идет в направлении увеличения чувствительности и точности датчиков магнитного поля [5]. В большинстве случаев это легче, чем добиться уменьшения помех в точке приема, что особенно характерно для магнитометрии. Современные феррозондовые магнитометры дают возможность измерять магнитные поля, интенсивность которых составляет сотые доли нТл. В стандартном оборудовании учебной лаборатории кафедры общей физики НИЯУ МИФИ для измерения магнитного поля катушек используется датчик Холла, который дает возможность измерить только одну составляющую магнитного поля (рис. 1).

Недостатком существующего лабораторного оборудования фирмы Rhywe является трудность обеспечения достаточной жесткости конструкции системы колец, большая погрешность при измерении, в зависимости от угла ввода датчика Холла в магнитное поле относительно силовых линий, невысокая точность измерения координат положения датчиков для исследования осевой и радиальной компонент магнитного поля.

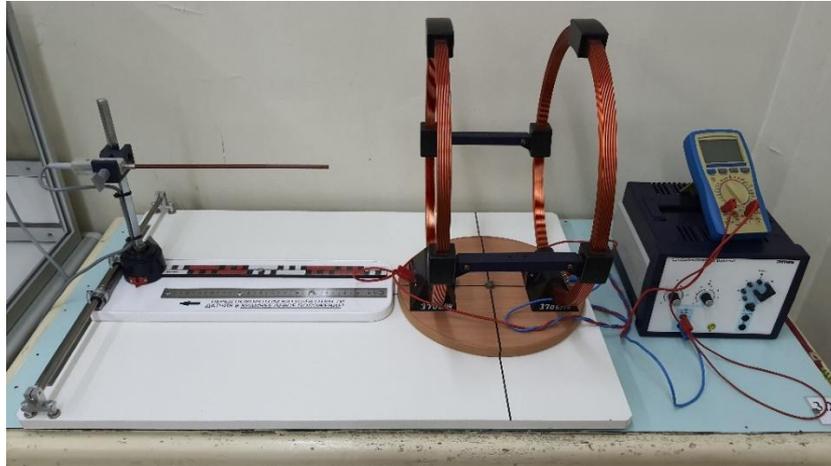
Для улучшения удобства эксплуатации и компенсации систематических погрешностей, обусловленных особенностями конструкции лабораторное оборудование фирмы Rhywe было модернизировано.



*Рис. 1. Установка для изучения свойств магнитного поля колец Гельмгольца*

На рис.2 представлен общий вид обновленной установки. Установка смонтирована на массивной плите (с поворотным столиком) из непроводящего немагнитного материала. Поворотный столик представляет из себя немагнитное основание, на котором закреплены соосные кольца. На плите имеются зажимы для фиксации щупа (датчика Холла) тесламетра. Для визуального отсчета на основание нанесены линейные шкалы, а на поворотный столик – специальные метки. Щуп тесламетра может перемещаться в двух перпендикулярных направлениях и фиксируется на требуемом расстоянии от вертикальной оси системы катушек,

которая совпадает с поворотной осью столика. В результате модернизации существенно повышена точность как линейного позиционирования датчика (1 мм) так и угловой ориентации датчика относительно характерных направлений – осевого и радиального – системы катушек ( $0,7^\circ$ ).



*Рис. 2. Модернизированная установка для изучения свойств магнитного поля*

Повышение разрешения и точности позиционирования датчика Холла позволило более детально исследовать конфигурацию магнитного поля катушек Гельмгольца, входящих в комплект лабораторной работы [6]. В частности, обнаружена незначительная радиальная асимметрия магнитного поля. Причины возникновения этой асимметрии, а также возможные пути её устранения, представляют собой тему отдельного исследования.

#### **Список использованной литературы:**

1. Перов Н.С., Шапаева Т.Б., Грановский С.А. и др. Комплекс упражнений для изучения магнитного поля катушек с током // Физическое образование в ВУЗах. – 2018. – Т. 24, № 4. – С. 17-25.
2. Баранова В.Е., Баранов П.Ф., Муравьев С.В., Учайкин С.В. Создание однородного магнитного поля с помощью системы аксиальных катушек для калибровки магнитометров // Измерительная техника. – 2015. – № 5. – С. 52-56.
3. Батищев А.Г., Власик К.Ф., Грабчиков С.С., Грачев В.М., Дмитренко В.В., Муравьев-Смирнов С.С. и др. Фотоэлектронные умножители с многослойными пленочными экранами для защиты от воздействия внешних постоянных магнитных полей // Приборы и методы измерений. – 2012. – № 1(4). – С. 16-23.
4. Fedosyuk, V. M. Experimental Installation for Determination of Attenuation Coefficient of Permanent Magnetic Field by Protective Materials // Devices and Methods of Measurements. – 2021. – Vol. 12, No. 1. – P. 7-12.
5. Якимовский Д.О., Джукич Д.Й., Киселев С.А., Мещанова А.С. Повышение точности измерителя магнитного поля // Завалишинские чтения 20 : Сборник докладов, Санкт-Петербург, 15–18 апреля 2020 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 2020. – С. 181-185.
6. Лабораторный практикум "Электромагнетизм" / Н. Н. Взоров, Е. Е. Земсков, А. В. Кошелкин [и др.]. – Издание 2-е, исправленное. – Москва : Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2019. – 220 с.

УДК 53.087

**Лабораторный практикум: изучение и визуализация магнитных полей с помощью сканирующего ГМИ-магнитометра****Гудошников С.А.**

к.ф.-м.н., доцент, Научно-исследовательский технологический университет «МИСИС»

**Данилов Г.Е.**инженер научного проекта,  
Научно-исследовательский технологический университет «МИСИС»**Чурюканова М.Н.**к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,  
Научно-исследовательский технологический университет «МИСИС»**Сыдыгалиев Э.**

магистр, Научно-исследовательский технологический университет «МИСИС»

**Гребенщиков Ю.Б.,**к.ф.-м.н., с.н.с., Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн  
им. Н. В. Пушкова Российской академии наук (ИЗМИРАН)**Одинцов В.И.**к.ф.-м.н., с.н.с., Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн  
им. Н. В. Пушкова Российской академии наук (ИЗМИРАН)

*Аннотация.* Представлена лабораторная работа, в которой для измерения и визуализации магнитных полей проводников с током используется сканирующий ГМИ-магнитометр. В ходе работы учащийся получает магнитное изображение поля токовой линии, сравнивает экспериментальные данные с расчетными и бесконтактно определяет величину и координаты протекающего тока.

**Ключевые слова:** магнитное поле проводника с током, сканирующий ГМИ-магнитометр

**Laboratory practicum: studying and visualization of magnetic fields using a scanning GMI magnetometer****Gudoshnikov S.A.**

Ph.D, assistant professor, National University of Science and Technology «MISiS»;

**Danilov G.E.**

Engineer, National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

**Churyukanova M.N.**

Ph.D, senior researcher, National University of Science and Technology «MISiS»

**Sydygaliev E.**

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

**Grebenshchikov Yu.B.**

Ph.D., Senior Researcher, Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, IZMIRAN, Troitsk, Moscow, Russia

**Odintsov V.I.**

Ph.D, senior researcher, Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, Russian Academy of Sciences, (IZMIRAN), Troitsk, Moscow, Russia

**Annotation.** *A laboratory work in which a scanning GMI magnetometer is used to measure and visualize the magnetic fields of current-carrying conductors is presented. During the work, the student receives a magnetic image of the current-carrying line, compares experimental data with calculated ones, and non-contactly determines the magnitude and coordinates of the current line.*

**Keywords:** *magnetic field of a current-carrying line, scanning GMI magnetometer*

В настоящее время в НИТУ «МИСИС» при прохождении практикума по разделу «Магнетизм» студенты выполняют лабораторную работу по изучению магнитного поля прямого тока. В данной работе магнитное поле постоянного тока измеряется вручную, с помощью датчика на эффекте Холла. В предлагаемой лабораторной работе для изучения магнитного поля постоянного тока предлагается использовать разработанный в НИТУ «МИСИС» сканирующий магнитометр, в котором, в качестве магниточувствительного элемента используется датчик на основе эффекта гигантского магнитного импеданса (ГМИ – датчик) [1]. Такой магнитометр позволяет с заданным шагом, поточечно, измерять вертикальную компоненту магнитного поля вблизи поверхности исследуемого объекта, и из полученных данных строить картины распределения магнитных полей.

Принцип работы сканирующего ГМИ-магнитометра заключается в относительном перемещении миниатюрного магнитного ГМИ-датчика вблизи поверхности образца, поточечном измерении вертикальной компоненты магнитного поля над его поверхностью и последующем представлении полученных данных в виде двумерных или трехмерных изображений магнитного поля, порождаемого образцом [2]. На рисунке 1а. показана функциональная схема сканирующего ГМИ-магнитометра а его фотография приведена на Рис. 1.б. Основными частями сканирующего магнитометра являются: ГМИ-датчик, подвижный координатный механизм, магнитный экран и система сбора данных.

Используемый в составе сканирующего магнитометра ГМИ-датчик может измерять очень слабые магнитные поля. Датчик представляет собой 4-х мм отрезок тончайшего микропровода, диаметром 10 микрометров, изготовленного из специального аморфного ферромагнитного сплава на основе кобальта. Поверх отрезка микропровода навита миниатюрная приемная многovitковая катушка. В ГМИ-датчике внешнее магнитное поле влияет на магнитное состояние и высокочастотные проводящие свойства микропровода. В результате, сопротивление микропровода на высокой частоте (импеданс) становится функцией магнитного поля. Под действием магнитного поля импеданс микропровода может изменяться более чем на 100 %, за что эффект и получил свое название - гигантский магнитный импеданс. Изменения высокочастотного сопротивления микропровода можно контролировать по амплитуде сигнала приемной катушки, навитой на микропровод.

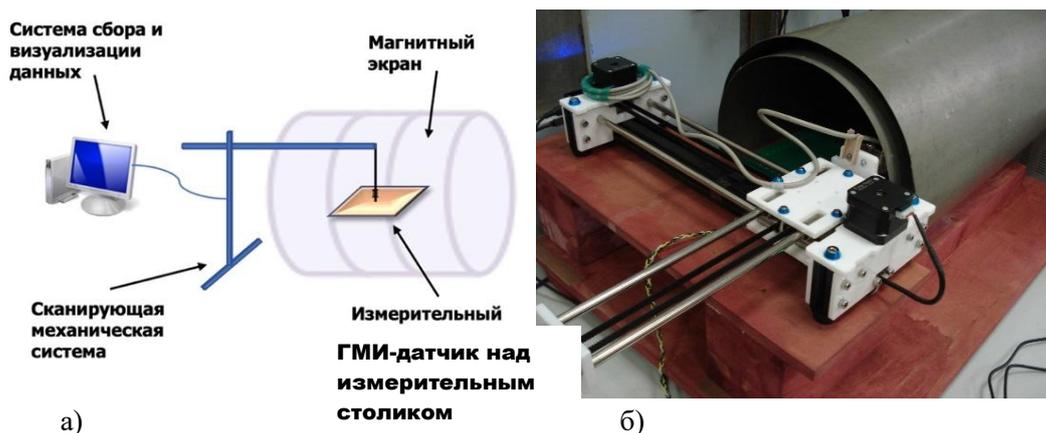


Рис. 1. Функциональная схема ГМИ-магнитометра (а);  
фотография лабораторного макета сканирующего ГМИ-магнитометра (б)

Подвижный координатный механизм сканирующего ГМИ-магнитометра выполнен на базе механики 3D принтера, в котором перемещение рабочего измерительного столика с образцом осуществляется с помощью шаговых двигателей. Управление движением координатного механизма осуществляется системой сбора данных с помощью специализированной компьютерной программы. Для ослабления магнитного поля Земли и защиты от магнитных помех используется магнитный экран, внутри которого происходят измерения.

В ходе проведения лабораторной работы учащийся измеряет магнитное изображение поля токовой линии с током  $I$ , сравнивает экспериментальные данные с расчетными и бесконтактно определяет величину и координаты протекающего тока. Благодаря высокой магнитной чувствительности сканирующий ГМИ-магнитометр позволяет измерять магнитные поля токов величиной десятки и даже единицы миллиАмпер. На рисунке 2.а. приведено типичное магнитное изображение и поперечный магнитный скан, полученные с помощью сканирующего ГМИ-магнитометра. На рисунке 2.б приведены расчетные графики компонент вектора индукции магнитного поля над бесконечно длинным проводником с током в зависимости от координаты  $X$  ( $B_x$  - красная кривая и  $B_z$  - синяя кривая).

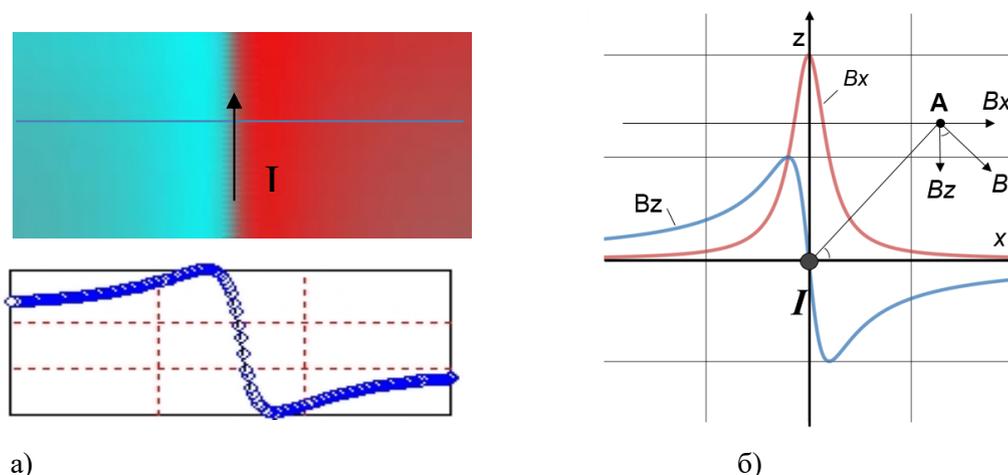


Рис. 2. Магнитное изображение вертикальной компоненты магнитного поля и поперечный скан, полученные с помощью сканирующего ГМИ-магнитометра (а); расчетные графики компонент вектора индукции магнитного поля над бесконечно длинным проводника с током (б)

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», проект СП1-П01.

**Список использованных источников:**

1. Gudoshnikov S. et al. Highly sensitive magnetometer based on the off-diagonal GMI effect in Co-rich glass-coated microwire // physica status solidi (a). – 2014. – Т. 211. – №. 5. – С. 980-985.
2. Gudoshnikov S. et al. Scanning magnetic microscope based on magnetoimpedance sensor for measuring of local magnetic fields // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 510. – С. 166938.

УДК 537.6

**Физика магнитных явлений для студентов нефизических специальностей**

**Шапаева Т.Б.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Грановский А.Б.**

д.ф.-м. н., профессор кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Котельникова О.А.**

к.ф.-м. н., доцент кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Копчик С.В.**

к.ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

*Аннотация.* Несмотря на то, что в последние годы высшее образование становится все более узкопрофильным, наиболее интересные разработки создаются при междисциплинарном взаимодействии. Поскольку все вещества в природе обладают магнитными свойствами, знакомство с физикой магнитных явлений полезно студентам самых разных специальностей. Уже более 10 лет сотрудники кафедры магнетизма физического факультета МГУ читают межфакультетский курс «Магнетизм вокруг нас», который предназначен для студентов нефизических специальностей. Цель данного курса – расширение кругозора студентов в области физики магнитных явлений и магнитных материалов.

*Ключевые слова:* преподавание физики магнитных явлений

**Physics of magnetic phenomena for students of non-physical specialties**

**Shapayeva T.B.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Granovsky A.B.**

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

**Kotelnikova O.A.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of  
Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

**Koptsik S.V.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of the Department of  
Magnetism, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University

***Annotation.** Despite the fact that in recent years higher education has become increasingly specialized, the most interesting developments are created through interdisciplinary interaction. Since all substances in nature have magnetic properties, familiarity with the physics of magnetic phenomena is useful for students in a variety of specialties. For more than 10 years, employees of the Department of Magnetism of the Faculty of Physics of Moscow State University have been teaching the interfaculty course “Magnetism around us,” which is intended for students of non-physical specialties. The purpose of this course is to expand the horizons of students in the field of physics of magnetic phenomena and magnetic materials.*

**Keywords:** *teaching the physics of magnetic phenomena*

В последние годы специалисты отмечают, что высшее образование становится все более узко профильным. Зачастую выпускники даже очень престижных вузов демонстрируют знания значительно уже рамок школьной программы в дисциплинах, смежных со своей основной специальностью. С другой стороны, ни для кого не секрет, что самые интересные разработки и «прорывные технологии» создаются именно при междисциплинарном взаимодействии. Поскольку все вещества в природе в той или иной степени обладают магнитными свойствами, знакомство с физикой магнитных явлений может быть полезно студентам самых разных естественно-научных специальностей. Уже более 10 лет сотрудники кафедры магнетизма физического факультета МГУ читают межфакультетский курс «Магнетизм вокруг нас», который предназначен для студентов нефизических специальностей [1].

Цель создания данного курса – познакомить студентов и аспирантов с базовыми понятиями физики магнитных явлений, дать представление о магнитных материалах и сферах их применения. В рамках курса дано объяснение как чисто научного (фундаментального) интереса к природе магнетизма и магнитного состояния вещества, так и некоторых аспектов практического использования законов магнетизма. Слушатели знакомятся с основными магнитными явлениями и способами их применения в науке и технике. В курсе проведена классификация современных магнитных материалов, даны примеры их использования и описаны основные методы их получения. Особое внимание уделено обсуждению применения достижений физики магнитных явлений в областях, смежных с физикой конденсированного состояния, – биологии, медицине, химии, геофизике, а также в космической отрасли.

Известно, что физика магнитных явлений лежит в основе создания систем искусственного интеллекта. Если несколько десятилетий назад системы искусственного интеллекта решали только вычислительные задачи, то в настоящее время круг этих задач стал существенно шире. Сегодня ученые во всем мире работают над созданием систем для распознавания образов, создают комплексные датчики, синтезируют «умные материалы», решают задачи по моделированию мыслительных процессов и др. Иначе говоря, законы

магнетизма являются реальной физической основой для создания систем искусственного интеллекта.

Одна из главных целей курса – расширение кругозора студентов в области физики магнитных явлений и магнитных материалов. В результате освоения дисциплины студент должен представлять фундаментальные механизмы формирования свойств магнитных материалов, особенности их поведения в различных условиях (при изменениях температуры, давления, магнитного поля и т.п.); владеть представлениями о современных методах физики магнитных явлений и возможностях их использования в различных областях знаний; знать основные понятия физики магнитных материалов, владеть соответствующей терминологией.

В последние несколько лет число студентов, ежегодно посещающих наш курс составляло от 150 до 300 человек. На рис. 1 представлена диаграмма, иллюстрирующая распределение слушателей курса по факультетам в 2023 году, когда наш курс посетило 228 студентов. Для удобства восприятия информации все факультеты МГУ распределены на 4 группы:

- математическая группа (механико-математический факультет и факультет ВМК);
- биохимическая группа (химический факультет, биологический, факультет фундаментальной медицины, факультет наук о материалах, факультет биоинженерии и биоинформатики, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, биотехнологический факультет)
- группа, объединяющая факультеты наук о Земле (геологический и географический факультеты, факультет почвоведения и факультет космических исследований)
- гуманитарная группа (все остальные факультеты МГУ).

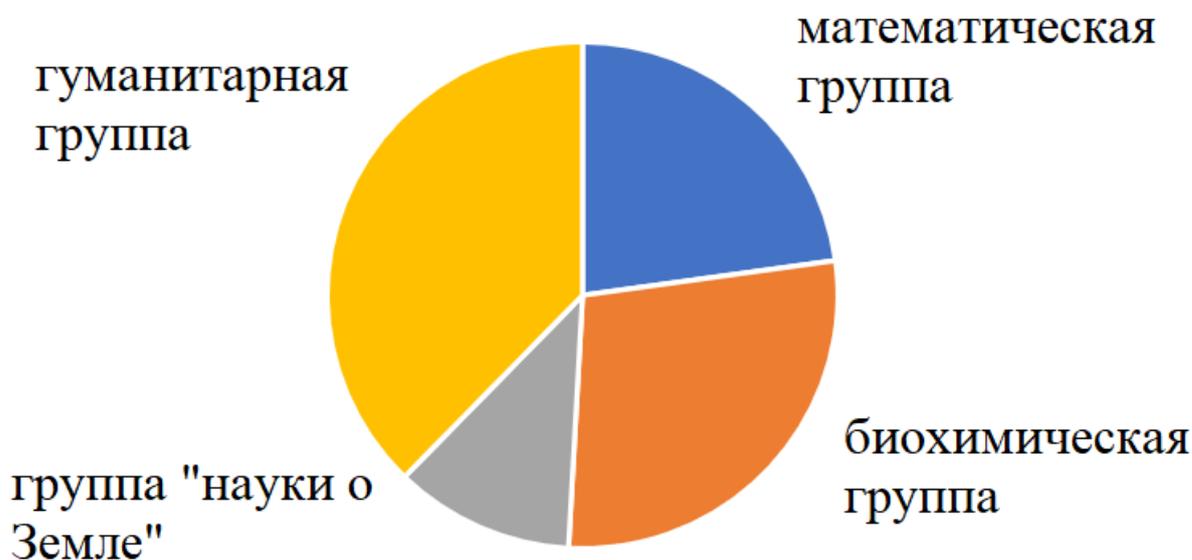


Рисунок 1. Диаграмма, иллюстрирующая распределение слушателей курса «Магнетизм вокруг нас» по факультетам в 2023 году, когда курс посетило 228 студентов.

Несмотря на то, что согласно диаграмме, представленной на рис.1, около 38 % всех слушателей нашего курса составляют студенты гуманитарных факультетов, это может быть связано не с повышенным интересом студентов этих факультетов к физике магнитных явлений, а с тем, что большинство студентов МГУ учатся именно на гуманитарных факультетах (см. рис.2).



*Рисунок 2. Диаграмма, иллюстрирующая соотношение студентов, которые учатся на разных факультетах МГУ [2].*

Традиционно наибольший интерес к физике магнитных явлений проявляют студенты биохимической группы, очевидно, что это связано с областью их профессиональных интересов, на втором месте находятся студенты математических факультетов.

Курс «Магнетизм вокруг нас» может быть полезен не только студентам МГУ, но и широкому кругу слушателей, интересующихся современными проблемами физики магнитных явлений и вопросами практического применения законов магнетизма.

**Список использованных источников:**

1. <https://lk.msu.ru/course/view?id=2232>
2. <https://cpk.msu.ru/>