PACS numbers: 61.50.Ks, 71.10.-w, 71.20.Gj, 71.30.+h, 75.10.Dg, 75.30.Et

Фазові діаграми урану та його сполук. V. Динаміка і кінетика

О. І. Міцек, В. М. Пушкар

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Наслідки відкриття нового матеріалу «орбітальне скло» розраховуються в техніці багатоелектронних операторних спінових. Збільшення магнетної жорсткості CoU збільшує частоту феромагнетного резонансу. Розсіювання токових електронів на флуктуаціях «орбітального скла» спричиняє магнетопір стопів U. Система Gd–U стає постійним магнетом з великою намагніченістю і коерцитивною силою.

Ключові слова: «орбітальне скло», феромагнетний резонанс, магнетопір, постійний магнет.

The effects of new ‘orbital glass’ material discovering are calculated by method of many-electron operator spinors. A growth of CoU magnetic hardness leads to increase in frequency of ferromagnetic resonance. Current electrons dissipation on ‘orbital glass’ fluctuations leads to magnetoresistance of U alloys. Gd–Co system becomes permanent magnet with large magnetization and coercive force.

Key words: ‘orbital glass’, ferromagnetic resonance, magnetoresistance, permanent magnet.

(Отримано 5 травня 2020 р.; остаточн. варіант — 23 вересня 2020 р.)

Corresponding author: Oleksandr Ivanovych Mitsek
E-mail: amitsek@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, Phase Diagrams of Uranium and Its Compounds. V. Dynamics and Kinetics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 11: 1601–1608 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.11.1601](https://doi.org/10.15407/mfint.42.11.1601).

1. ТОПОЛОГІЯ НОВОГО МАТЕРІАЛУ «ОРБІТАЛЬНЕ СКЛО»

Відкриття нового матеріалу (явища) «орбітальне скло» [1] ще рідкіше виділило групу актинідів (5f) серед перехідних металів [2], крім нестабільності їх ядер. Деяким передвістям їх властивостей вважаємо нашу теорію Се [3]. Металічний U^{238} виявляє два аналогічні ізоморфні переходи [2], розраховані нами [4] в рамках флуктуацій хімічних зв'язків (ФХЗ) методом багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС). Метод БЕОС дозволив виявити спарювання сусідів $(\mathbf{r}, \mathbf{L}\uparrow)$ і $(\mathbf{R}, \mathbf{L}\downarrow)$ в області C_3 (деформація u_{33}). Деформація цих пар складає елементи груп Галуа (ГГ-3). Це «орбітальний антиферромагнетизм». Його антиферромагнети (енергія $E_k = A_a k$ при $k \rightarrow 0$) стабілізують сегрегацію (ГГ-3) при температурах $0 < T < T_N$, температура Неєля $T_N \sim A_a \sim 10^2 - 10^3$ К [5].

Сегрегація (ГГ-3) не є кристалографічним упорядкуванням. Скупність її елементів ($L = 1$) утворює магнетну фазову діаграму (МФД).

Слід топологічно узагальнити МФД. Сегрегація спінів $(S_r\uparrow)$, тобто феромагнетна (ГГ-ФМ) або $(S_r\uparrow, S_r\downarrow)$, антиферомагнетна (ГГ-АФМ), — найпростіші спінові топології (ГГ-С). Більш складні (ГГ-С) виникають для неоднорідних сегрегацій спінів (гелікоїдів і т.п.). Границею є «спінове скло», яке можна співставити з хоатизованим «орбітальним склом».

Нові (частково виявлені експериментальні прояви «орбітального скла» [5, 6]) доповнимо зараз хвильовими, а також впливаючими з них кінетичними властивостями.

Хвильові властивості U-Co як результат (ГГ-3) одержані в розд. 2. Їх наслідки для феромагнетного резонансу уточнені в розд. 3. Анізотропія зонного спектра і електроопору розраховані в розд. 4 для (ГГ-3). Її наслідки («гігантський» магнетоопір) аналізуються в розд. 5 для U-Co. Магнетна жорсткість Gd-U передбачається в розд. 6. Висновки — в розд. 7.

2. ДИНАМІКА ВЕКТОРІВ S_r І L_r СТОПУ $Co_{1-x}U_x$

Багатохвильову динаміку $Co_{1-x}U_x$ основуємо на вихідних групах Галуа спінів йонів Co (ГГ-С) (феромагнетній) і антиферомагнетній (ГГ-С) йонів U, тобто «орбітального скла». БЕОС феромагнетних йонів (D_k, S_k) і антиферомагнетних $(F_k, L_{k\uparrow\downarrow})$ створюють гамільтоніани $H_{3d}(D_k, S_k)$ і $H_{5f}[F_k, L_{k\uparrow\downarrow}]$: феромагнетний

$$H_f[S_k] = -A_f(0) + \sum_k E_k^f S_k^+ S_k^-, E_k^f \cong A_f k^2 \quad (2.1)$$

і антиферомагнетний

$$H_a[L_{k\uparrow,\downarrow}] = -xA_a(0)L_{0\uparrow}^3L_{0\downarrow}^3 + x\sum_k E_k^a(L_{k\uparrow}^+L_{k\downarrow}^+ + \text{H.c.}), \quad (2.2)$$

$$E_k^a = A_a k, \quad k_3 = k. \quad (2.2')$$

Спін-орбітальний зв'язок (ГГ-С) і (ГГ-З)

$$H^{s-o} = -(1-x)x\sum_k [Q(k)S_k^+(L_{k\uparrow}^- + L_{k\downarrow}^-) + \text{H.c.}] \quad (2.3)$$

перенормує феро- і антиферромагнети.

Нарівні з концентрацією x , враховуємо число елементів (ГГ-З), причому $N_3 \sim x$, і параметр сегрегації:

$$P_3 = \langle L_{0\uparrow}^3 L_{0\downarrow}^3 \rangle = P_3(T), \quad 0 < T < T_a. \quad (2.4)$$

Діагоналізуємо суму (2.1)–(2.3) методом Боголюбівських функцій Гріна. Одержуємо:

$$E_k^\pm = \{(E_k^f + E_k^a) \pm [(E_k^f - E_k^a)^2 + 4|Q(k)|x(1-x)]^{1/2}\} / 2. \quad (2.5)$$

Для експериментальної перевірки треба розділити випадки: малих $k \ll 1$, $E_k^f \ll E_k^a$ і великих $k \rightarrow k_F$, $E_k^f \gg E_k^a$.

Відповідні формули легко виводяться з (2.5) і будуть використані нижче, розд. 4.

3. ФЕРОМАГНЕТНИЙ РЕЗОНАНС ДЛЯ $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$, ЯК НАСЛІДОК МАТЕРІАЛУ «ОРБІТАЛЬНЕ СКЛО»

Однозначним проявом матеріалу «орбітальне скло» є феромагнетний резонанс (ФМР) $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$. Яскрава властивість цієї антиферромагнетної групи (ГГ-З) — антиферромагнетна анізотропія (АФМА):

$$H_a[L_r] = -Q_L[(L_{0\uparrow}^z)^2 + (L_{0\downarrow}^z)^2]N_3x, \quad Q_L > 0. \quad (3.1)$$

Додаємо гамільтоніан ФМА

$$H[S_r] = -K_1(S_0^z)^2, \quad K_1 = N_3P_3(T), \quad K_1(T) > 0 \quad (3.2)$$

групи (ГГ-С), константа ФМА пропорційна числу N_3 елементів (ГГ-З) і параметру сегрегації $P_3(T)$.

Енергія АФМА збуджує антиферромагнетний резонанс (АФМР). Магнетне поле B_3 зсуває частоту ФМР згідно

$$H_B = -\mu B_3 S_0^z. \quad (3.3)$$

Аналогічно діє спін-орбітальний зв'язок:

$$H^{s-o} = Q_{SL} S_0^z (L_{0\uparrow}^z + L_{0\downarrow}^z), Q_{SL} \sim (1-x)xN_3, \quad (3.4)$$

який переплутує гілки ФМР і АФМР. Враховуємо

$$\Delta H^{s-o} = Q_{SL} [S_0^+ (L_{0\uparrow}^- + L_{0\downarrow}^-) + \text{H.c.}]. \quad (3.5)$$

Функції Гріна

$$G^S = \langle\langle S_0^+ | S_0^- \rangle\rangle, G^L = \langle\langle L_{0\uparrow}^+ | S_0^- \rangle\rangle \quad (3.6)$$

і їх рівняння

$$(E - E_f)G^S - Q_{SL}G^L = 2S_T / (1-x)N, E_f = \mu(B_A + B_3), \quad (3.7.1)$$

$$Q_{SL}^* G^S + (E - E_a)G^L = 0 \quad (3.7.2)$$

дають частоти

$$E^\pm = \{E_f + E_a \pm [(E_f - E_a)^2 + 4 |Q_{LS}|^2]^{1/2}\} / 2. \quad (3.8)$$

При $Q_L \gg K_1$ знаходимо помітний зсув ФМР чистого Со:

$$\tilde{E}_f(x) \cong E_f + x |Q_{LS}|^2 / E_a \gg E_f(0), \quad (3.9)$$

що вказує на властивості «орбітального скла» N_3 і $P_3(T)$.

Корінь в (3.8) апроксимується по-різному в сильних і слабких зовнішніх полях. В сильних полях $B_z \gg [B_f, B_a]$:

$$E_0^+ = \mu(B_z + B_f) - Q^2 S_T L_T x(1-x) / B_z, \quad (3.10.1)$$

$$E_0^- = B_a + Q^2 S_T L_T x(1-x) / B_z. \quad (3.10.2)$$

В слабких полях ($B_z \ll B_a$):

$$E_0^+ = B_a - Q^2 S_T L_T / B_a, \quad (3.11.1)$$

$$E_0^- = \mu(B_z + B_f) + Q^2 S_T L_T x(1-x) / B_a. \quad (3.11.2)$$

Згідно (3.8) для $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$ має спостерігатися значний зсув (вгору) частоти ФМР (E_0^-) порівняно з чистим Со.

4. АНІЗОТРОПІЯ ЕЛЕКТРООПОРУ В ОБЛАСТІ «ОРБІТАЛЬНОГО СКЛА»

Область C_3 (ГГ-3) металічного U^{238} виділена сегрегацією $P_3(T)$ пар йонів з орбітальними моментами ($\mathbf{L}_{f\uparrow}$)-($\mathbf{L}_{R\downarrow}$). Анізотропія «орбіта-

льного скла» ($L_{0\uparrow,\downarrow}^3$) зобов'язана деформації u_{33} . Вона приводить до анізотропії зонного спектра $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k})$ і електроопору (R_{ij}).

Розсіювання зонних електронів в перехідних металах, в основному відбувається на ФХЗ. Це дає більший електроопір, ніж в одноелектронних моделях і металах (Au, Ag, ...). Поява матеріалу «орбітальне скло» (область C_3) спричиняє додаткове розсіювання на антиферромагнетиках E_k^a . Механізм розсіювання впливає із зонно-ковалентного зв'язку:

$$H^{\text{bF}} = -\sum \Gamma^{\text{bF}} F_{\mathbf{r}\uparrow} f_{\mathbf{R}\uparrow}^+ f_{\mathbf{r}} \bar{F}_{\mathbf{R}\downarrow}, \quad \mathbf{r} - \mathbf{R} = \boldsymbol{\rho}, \quad (4.1)$$

для зонного ферміону $f_{\mathbf{r}}$ всередині елемента (ГГ-3). Векторна частина (4.1) є

$$H^{\text{bF}}[\mathbf{k}, L_{\uparrow\downarrow}^3] = \sum_{\mathbf{kq}} \gamma f_{\mathbf{k}}^+ L_{0\uparrow}^3 L_{\mathbf{q}\downarrow}^3 f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \quad (4.2)$$

Параметр зв'язку:

$$\gamma = (\nabla_3 \Gamma^{\text{bF}}) u_{33} K_{\text{F}}, \quad \nabla_3 \Gamma^{\text{bF}} = i k_z \Gamma_1, \quad K_{\text{F}} = \langle F_{\mathbf{r}\uparrow} \bar{F}_{\mathbf{R}\downarrow} \rangle. \quad (4.3)$$

Тут K_{F} — функціонал антиферромагнетиків (ГГ-3), для яких

$$E_{\mathbf{k}}^2 = A^2(0) - A^2(\mathbf{k}) \cong (A\mathbf{k})^2, \quad N_a = [\exp(\beta E_{\mathbf{k}}) - 1]^{-1}, \quad \beta = 1/k_B T. \quad (4.4)$$

Зонний спектр:

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\text{F}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}}(0) = k^2 / 2m(0) \quad (4.5)$$

з вихідною поза (C_3) ефективною масою $m(0)$.

В області «орбітального скла» отримуємо анізотропію $m_{ij}^{\square}$.

Розраховуємо функції Гріна (Боголюбовські):

$$G_{\mathbf{k}}^{\text{b}} = \langle\langle f_{\mathbf{k}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad G_{\mathbf{kq}}^{\text{bF}} = \langle\langle f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} L_{\mathbf{q}} | f_{\mathbf{k}}^+ \rangle\rangle, \quad L = L_{\uparrow,\downarrow}^3. \quad (4.6)$$

Система рівнянь для них:

$$(E - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) G_{\mathbf{k}}^{\text{b}} - \sum_{\mathbf{q}} \gamma L_0^3 G_{\mathbf{kq}}^{\text{bF}} = 1, \quad (4.7.1)$$

$$\gamma N_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}}^{\text{b}} - (E - E_{\mathbf{q}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) G_{\mathbf{kq}}^{\text{bF}} = 0. \quad (4.7.2)$$

Рішення її

$$G_{\mathbf{kq}}^{\text{bF}} = L_0^3 \gamma N_{\mathbf{q}} / (E - E_{\mathbf{q}} + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \quad (4.8)$$

перенормовують зонний спектр. Анізотропний додаток до нього

$$\Delta \varepsilon_k \cong \sum_q |\gamma L_0^3|^2 N_q / (\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - E_q) \cong |\Gamma_1|^2 P_3 \varphi(T) k_z^2. \quad (4.9)$$

Функціонал антиферомагнетонів дорівнює:

$$\varphi(T) = \sum_q N_q / \tilde{A}q = (1/\beta \tilde{A}) J_a \cong T \varphi_1(T). \quad (4.10)$$

Маємо перенормування:

$$\Delta m_{zz} = |L_0 \Gamma_1|^2 \varphi_2(T), \quad L_0^2 \varphi_2(T) = P_3(T) T \varphi_3 \quad (4.11)$$

з параметром «орбітального скла» $P_3(T)$.

Підставляємо (4.1) у формулу Друде для електроопору. Отримуємо:

$$\Delta R_{33} \sim x N_3(T) (|\Gamma_1|^2 / \Gamma) P_3(T) u_{33}, \quad T_N \sim 10^2 - 10^3 \text{ К} \quad (4.12)$$

з узагальненням на $\text{Co}_{1-x}\text{U}_x$ і обмеженням числа N_3 елементів (ГГ-3). Параметр сегрегації $P_3(T/T_N)$ зв'язаний з деформацією u_{33} .

5. «ГІГАНТСЬКИЙ» МАГНЕТООПІР МАТЕРІАЛУ «ОРБІТАЛЬНЕ СКЛО»

Розрахована в розділі 4 анізотропія електроопору (R_{33}) наводиться деформацією u_{33} . Зміна тензора u_{ij} , точніше, його симетрії, змінить $R_{33}(u)$. Зняття деформації $u_{33} \rightarrow 0$ зруйнує «орбітальне скло»: $N_3 \rightarrow 0$. Цей стрибок $\Delta R_{33} \rightarrow 0$ наведе збільшення R_{33} , тобто ефект магнетоопору («гігантський» при суттєвій величині u_{33} і N_3).

Бажано його виявити експериментально. Аналогічно можна чекати значної величини аномального Холлового ефекту $R_{13}(u)$. Він легко розраховується на основі (4.2).

6. РОЛЬ «ОРБІТАЛЬНОГО СКЛА» ПРИ ПЕРЕТИНІ (ГГ-3) І (ГГ-С) ГРУП ГАЛУА

Топологія магнетних речовин виявляє цікаві для науки (і техніки) властивості.

Важлива роль (ГГ-3) в магнетній жорсткості виявлена в [1]. Складна топологія рідкісноземельних металів (РЗМ) і стопів сприяла численним відкриттям однорідних і неоднорідних антиферомагнетних (АФМ) структур. Проте чиста сегрегація (ГГ-3) орбітальних моментів L_r виявлена нами тільки в U^{238} . Сильний спін-орбітальний зв'язок РЗМ не допускає чисто орбітальних сегрегацій. Тому цікавим є сполучення орбітальних (ГГ-3) йонів U ($S = 0, L = 1$) і спінових (ГГ-С) йонів Gd ($S = 7/2, L = 0$).

Досить сильний спіновий обмін $A_t = k_B T_c$ при $T_c = 300$ К сприяє простому дослідженню спін-орбітального зв'язку сполуки Gd–U. Можливі стопи $Gd_{1-x}U_x$ або багат шарові пластини Gd_pU_q з шарами $p \sim q \sim 10$. Покладаєм $A_a \sim k_B T_N$, де $T_N \sim 10^2 - 10^3$ К. У випадку Co–U спостерігається $T_N \sim 300$ К [2]. Для Gd–U можна припустити аналогічну оцінку $T_N \geq 10^2$ К.

Наявність C_3 (ГГ-3) за рахунок спін-орбітального зв'язку в апараті БЕОС [1] приводить до ФМА:

$$K_1 = \bar{S}_T^2 < (L_0^3)^2 > N_3, K_1(T) \cong \bar{S}_T^2 P_3(T) N_3(T). \quad (6.1)$$

Тут $\bar{S}_T^2$ — функціонал феромагнетонів [8].

Велике поле ФМА, згідно (6.1), $B_A \geq 10^4$ Гс = 1 Тл, при великій спонтанній намагніченості

$$M_s = 7\mu_B N \sim 5M_s(\text{Co}), T_c \cong 300 \text{ К} \quad (6.2)$$

в комбінації з (6.1) пропонує хороший постійний магнет.

Більш різноманітна роль матеріалу «орбітальне скло» в стопах з РЗМ, які проявляють неоднорідні спінові топології (гелікоїдах і т.п.).

7. ВИСНОВКИ

Відкриття [1, 5] нового матеріалу «орбітальне скло» приводить до його можливих технічних застосувань в різних галузях науки. Їх різноманітність дозволить розширити використання запасів U^{238} .

Конкретні висновки:

1. Перетин гілок феро- (ГГ-С) і антиферомагнетонів (ГГ-3) збагачує хвильові властивості U–Co.
2. Спостереження ФМР стопу U–Co дозволить ідентифікувати матеріал «орбітальне скло».
3. Анізотропія зонного спектра (енергії Фермі) обумовлює анізотропію електроопору $R_{ij}(T)$.
4. Величина «гігантського» магнетоопору Co–U залежить від числа N_3 елементів (ГГ-3).
5. Розрахований в кінцевому вигляді новий постійний магнет Gd–U пропонується випробувати експериментально.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. И. Мицек, В. Н. Пушкаръ, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 9: 1127 (2019).
2. К. Дж. Смитлз, *Металлы* (Москва: Металлургия: 1980).

3. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 4: 433 (2015).
4. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 3: 279 (2019).
5. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 6: 755 (2020).
6. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 9: 1321 (2002).
7. А. В. Дерягин, А. В. Андреев, *ЖЭТФ*, **71**, № 9: 1166 (1976).
8. А. И. Мицек, В. Н. Пушкар, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).

REFERENCES

1. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1127 (2019) (in Russian).
2. C. J. Smithells, *Metally* [Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1980) (in Russian).
3. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 433 (2015) (in Russian).
4. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 3: 279 (2019) (in Russian).
5. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 6: 755 (2020) (in Russian).
6. O. I. Mitsek and V. M. Pushkar, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 9: 1321 (2002) (in Ukrainian).
7. A. V. Deryagin and A. V. Andreev, *ZhETF*, **71**, No. 9: 1166 (1976) (in Russian).
8. A. I. Mitsek and V. N. Pushkar, *Realnye Kristally s Magnitnym Poryadkom* [Real Crystals with Magnetic Order] (Kyiv: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).