

УДК 538.97, 538.955

ДИФРАКЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

© 2021 г. И. А. Зобкало^{1,*}

¹ *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова – НИЦ “Курчатовский институт”, Санкт-Петербург, Россия*

**E-mail: Zobkalo_IA@pnpi.nrcki.ru*

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Обзор посвящен различным методам использования дифракции поляризованных нейтронов, с последующим поляризационным анализом или без него. Представлены теоретические основы различных методов дифракции поляризованных нейтронов для исследования магнитных свойств вещества. Продемонстрирована эффективность использования поляризованных нейтронов для определения магнитных свойств структуры, разделения магнитных и ядерных вкладов, изучения распределения плотности намагниченности в кристаллах, изучения киральных эффектов. Приводятся примеры экспериментальных работ, результаты которых подтверждают уникальность этой методики для решения задач физики магнитных явлений в твердом теле.

DOI: 10.31857/S0023476121020132

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Уравнения Малеева–Блюма
 2. Дифракция поляризованных нейтронов без анализа поляризации после рассеяния – полуполяризационный эксперимент
 - 2.1. Классическая дифракция поляризованных нейтронов
 - 2.2. Применение полуполяризационного метода для исследования магнитной киральности
 3. Поляризационный анализ
 - 3.1. Продольный поляризационный анализ
 - 3.2. XYZ-поляризационный анализ
 - 3.3. Сферическая нейтронная поляриметрия
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Наличие у нейтрона спина и магнитного момента определяет уникальное значение нейтронного рассеяния для исследования магнитных свойств конденсированного вещества. Взаимодействие магнитного момента нейтрона с незаполненными электронными оболочками атомов дает доступ к микроскопическим свойствам соединений. Наиболее распространено использование неполяризованных пучков нейтронов для определения магнитных структур, т.е. определение направлений магнитных моментов и их вели-

чины. Начиная с пионерского эксперимента на MnO К. Шалла и Дж. Смарта в 1949 г. [1], в котором получено доказательство антиферромагнетизма, предсказанного Л. Неелем, было определено множество магнитных структур, в том числе магнитные конфигурации, гораздо более сложные, чем простые ферромагнитные или антиферромагнитные упорядочения.

Процесс рассеяния может оказывать влияние на спиновое состояние нейтронного пучка. Следовательно, можно ожидать, что контроль спинового состояния нейтрона в эксперименте может дать дополнительную ценную информацию. С теоретической точки зрения возможность использования поляризованного пучка нейтронов предполагалась с самого начала нейтронных исследований [2–5]. В 1937 г. Дж. Швингер разработал детальную теорию неполяризованного пучка нейтронов, который будет частично поляризован после прохождения через ферромагнетик [2], что экспериментально было подтверждено в 1938 г. О. Фришем и др. [6]. В это же время О. Халперн и М. Джонсон развивали теорию магнитного рассеяния нейтронов, где особое внимание уделялось вопросам поляризации [3–5]. Общая теория рассеяния поляризованных нейтронов была опубликована С.В. Малеевым и М. Блюмом в 1963 г. одновременно и независимо друг от друга [7, 8] (С.В. Малеев и др. опубликовали работу [7] в 1962 г., а переведенный вариант статьи [8] вышел только в 1963 г.). В этих статьях теоретически показано,

что при работе с поляризованными нейтронами и поляризационным анализом можно разделить вклады в рассеяние структурного или магнитного происхождения, а кроме того, обнаружить рассеяние, которое остается скрытым в обычных экспериментах по рассеянию неполяризованных нейтронов.

Экспериментальные возможности и успехи в этой области, как нередко бывает, обусловлены техническим развитием, в частности в области способов получения поляризованных нейтронов. Это подразумевает как увеличение потока поляризованных нейтронов на позиции образца, так и снижение затрат на производство такого потока. В 1951 г. был получен полностью поляризованный пучок нейтронов при отражении нейтронов от намагниченных зеркал [9]. В том же году была достигнута полная поляризация нейтронов методом брэгговского рассеяния на антиферромагнитном магнетите (Fe_3O_4) [10]. Развитие техники производства поляризованных нейтронов открыло новое экспериментальное пространство, и в 1959 г. [11] были проведены первые эксперименты, в которых поляризованные нейтроны использовались как исследовательский инструмент. Они продемонстрировали высокую чувствительность поляризованных нейтронов к слабым магнитным сигналам, что позволило очень точно отобразить карты распределения намагниченности и определить магнитные форм-факторы никеля и железа [11]. В 1964 г. Г.М. Драбкиным и др. была экспериментально обнаружена поляризационная зависимость магнитного рассеяния на железе [12]. В 1969 г. Р. Мун, Т. Рист и В. Келер в Ок-Ридже впервые оснастили трехосный спектрометр оборудованием для работы как с падающими поляризованными нейтронами, так и с анализом поляризации после рассеяния, что дает возможность получения новой информации благодаря анализу изменения поляризации после рассеяния [13]. Благодаря сравнительно небольшим затратам этот вариант поляризационного продольного анализа получил широкое распространение в настоящее время; им оснащено большинство современных спектрометров, что делает данный метод доступным для все большего числа пользователей. В 1989 г. Ф. Тассэ обобщил продольный поляризационный анализ на полностью сферический [14].

1. УРАВНЕНИЯ МАЛЕЕВА–БЛЮМА

Для начала полезно определить, что означает понятие “поляризованные нейтроны”. Проекция спина нейтрона на выделенную ось \mathbf{z} может принимать значения $s_z = \pm 1/2$. Проекция на другое направление, перпендикулярное \mathbf{z} , будет равна 0. Это связано с тем, что спин нейтрона — это трех-

мерный векторный оператор $\mathbf{s} = 1/2\boldsymbol{\sigma}$, где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Поэтому “поляризацию” одного нейтрона можно определить следующим образом:

$$\mathbf{p} = \langle 2\mathbf{s}/\hbar \rangle = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle, \quad p_x = \langle \sigma_x \rangle, \quad p_y = \langle \sigma_y \rangle, \quad (2)$$

$$p_z = \sigma_z,$$

где $\langle \rangle$ — квантово-механическое усреднение. Тогда поляризация нейтронного пучка рассчитывается как среднее от индивидуальных поляризаций всех нейтронов

$$\mathbf{P} = \frac{1}{N} \sum_j \mathbf{p}_j. \quad (3)$$

Для определения поляризации пучка нейтронов необходимо задать ось квантования внешним полем, что дает возможность определить средние значения проекций спина нейтронов на это направление. Для заданной оси квантования спин нейтрона может быть направлен либо параллельно (+), либо антипараллельно (–). Поляризация пучка нейтронов относительно произвольно выбранной оси ($i = x, y, z$) определяется как

$$P_i = \frac{N_i^+ - N_i^-}{N_i^+ + N_i^-}, \quad (4)$$

где N_i^+ (N_i^-) — число нейтронов со спином, параллельным (антипараллельным) оси i . В полностью неполяризованном пучке существует равное количество обеих спиновых конфигураций, следовательно, $P = 0$. Полностью поляризованный пучок имеет поляризацию $P = \pm 1$. Вектор поляризации уже представляет собой классический псевдовектор.

В отличие от предыдущей теории Халперна–Джонсона, ограниченной ферромагнитной и простой антиферромагнитной структурами, в теории Малеева–Блюма никаких ограничений на тип магнитного упорядочения не накладывается. Таким образом была продемонстрирована возможность изучать любые поляризационные эффекты, в том числе при рассеянии спиральными спиновыми структурами. Фундаментальные уравнения рассеяния поляризованных нейтронов Малеева–Блюма в настоящее время рассматривают в несколько упрощенном виде:

$$\sigma = (NN^*) + (\mathbf{M}_\perp \mathbf{M}_\perp^*) + i\mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp) + \quad (5)$$

$$+ \mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_\perp N^* + \mathbf{M}_\perp^* N),$$

$$\mathbf{P}'\sigma = \mathbf{P}NN^* - \mathbf{P}(\mathbf{M}_\perp \mathbf{M}_\perp^*) + \mathbf{M}_\perp(\mathbf{P}\mathbf{M}_\perp^*) + \quad (6)$$

$$+ \mathbf{M}_\perp^*(\mathbf{P}\mathbf{M}_\perp) - i(\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp) +$$

$$+ N\mathbf{M}_\perp^* + N^*\mathbf{M}_\perp - i(N\mathbf{M}_\perp^* - N^*\mathbf{M}_\perp) \times \mathbf{P}.$$

Здесь σ – сечение рассеяния нейтронов (т.е. регистрируемая интенсивность), \mathbf{P} – поляризация падающего пучка нейтронов, N – ядерный структурный фактор F_N , \mathbf{M}_\perp – эффективный вектор магнитного взаимодействия. Как было показано в [5], из-за дипольного характера взаимодействия между спином нейтрона и магнитными моментами неспаренных электронов \mathbf{M}_\perp является не магнитным структурным фактором \mathbf{F}_M , а его проекцией на плоскость, перпендикулярную вектору рассеяния \mathbf{Q} :

$$\mathbf{M}_\perp = (\mathbf{Q} \times \mathbf{F}_M \times \mathbf{Q}). \quad (7)$$

Уравнение (5) представляет зависимость сечения рассеяния от поляризации пучка падающих нейтронов \mathbf{P} . Первое слагаемое в уравнении (5) – это чисто ядерный вклад. Второе – обычный магнитный вклад, который учитывается таким же образом, как при анализе данных неполяризованных нейтронов. Эти два элемента не зависят от поляризации падающих на образец нейтронов. Третий член уравнения (5) – это так называемый магнитный киральный вклад, тогда как четвертый отражает вклад от интерференции между ядерным и магнитным рассеянием. Оба последних зависят от поляризации падающего пучка нейтронов. Интерференционный вклад не равен нулю в тех случаях, когда периодичность магнитной структуры совпадает с периодичностью кристаллической, т.е. магнитное и ядерное рассеяние появляются в одних и тех же точках обратного пространства.

Уравнение (6) отражает изменение поляризации при рассеянии в магнитной среде, в нем поляризация рассеянного пучка нейтронов \mathbf{P}' представлена как функция начальной поляризации \mathbf{P} . Первое слагаемое в уравнении (6) – ядерный вклад, он не изменяет поляризацию ($\mathbf{P}' = \mathbf{P}$). Действие некирального магнитного вклада (второй, третий, четвертый члены уравнения (6)) – это прецессия падающей поляризации на 180° вокруг \mathbf{M}_\perp : падающая поляризация обращается, за исключением компоненты вдоль \mathbf{M}_\perp . Изучение интерференционных вкладов (последние три слагаемых уравнения (6)) показывает, что поляризация может быть создана вдоль \mathbf{M}_\perp , когда магнитный и ядерный вклады находятся в фазе. Поскольку интерференционный вклад зависит от \mathbf{P} , поляризация вращается по конусу вокруг \mathbf{M}_\perp . Киральный магнитный вклад (пятый член уравнения (6)) создает поляризацию вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} .

В магнитном рассеянии участвуют только компоненты \mathbf{M}_\perp , перпендикулярные вектору

рассеяния \mathbf{Q} , что задает специфическую систему координат, удобную для различных вычислений, связанных с рассеянием поляризованных нейтронов. Обычно \mathbf{Q} направлен вдоль оси \mathbf{X} , ось \mathbf{Y} направлена перпендикулярно \mathbf{X} в плоскости рассеяния, \mathbf{Z} – перпендикулярно \mathbf{X} и \mathbf{Y} так, чтобы сформировать правую систему координат. При таком выборе вектор магнитного взаимодействия по определению не имеет компонент вдоль \mathbf{X} , так как он перпендикулярен вектору рассеяния.

2. ДИФРАКЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ БЕЗ АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИИ – ПОЛУПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Классическая дифракция поляризованных нейтронов

Поскольку в первых экспериментах Р. Натанса и К. Шалла [11] с использованием поляризованных нейтронов применялся этот метод, то именно он сейчас называется “классической дифракцией поляризованных нейтронов”. Идея его сравнительно проста, хотя реализация часто вызывает серьезные технические затруднения. В таком эксперименте на образец падает поток поляризованных нейтронов, а поляризация рассеянных нейтронов не анализируется. Для переворота поляризации падающих нейтронов используется флиппер. Образец намагничивается магнитным полем, приложенным вдоль вертикальной оси \mathbf{Z}' (заметим, что поскольку плоскость рассеяния не всегда лежит в горизонтальной плоскости, то направление \mathbf{Z} не всегда совпадает с \mathbf{Z}'). Так как это поле используется и в качестве ведущего, поляризация нейтронов также направлена вдоль оси \mathbf{Z}' . В эксперименте измеряются интенсивности рассеянных нейтронов при двух возможных состояниях падающей поляризации; затем рассчитывается их отношение R , которое обычно называют флип-отношением (*flipping ratio*). Такую конфигурацию эксперимента часто называют “полуполяризованным экспериментом”. Этот метод демонстрирует колоссальное повышение чувствительности для слабых магнитных сигналов. Выражение для интенсивности (5) для этого случая можно переписать в виде

$$I^\pm = |N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 \pm P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}. \quad (8)$$

Тогда измеряемое флип-отношение записывается следующим образом:

$$R = \frac{|N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 + P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}}{|N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 - P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}}. \quad (9)$$

В общем случае это уравнение довольно сложное. Однако этот метод обычно применяется в ситуации, когда можно сделать некоторые важные упрощения. Если магнитная структура не является киральной (т.е. когда $\mathbf{M}_\perp \parallel \mathbf{M}_\perp^*$), то киральный член с векторным произведением исчезает. Далее, если намагиченность выстроена по магнитному полю \mathbf{H} , т.е. вдоль \mathbf{Z}' , тогда $M_\perp^z = F_M \sin^2 \alpha$, $|\mathbf{M}_\perp|^2 = |F_M|^2 \sin^2 \alpha$, где α — угол между вектором рассеяния \mathbf{Q} и вертикальной осью \mathbf{Z}' . Это позволяет упростить выражение для R . Если структура содержит центр симметрии, то магнитный и ядерный структурные факторы представляют собой реальные величины и выражение (9) приводится к виду

$$R = \frac{N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha + 2PF_M N \sin^2 \alpha}{N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha - 2PF_M N \sin^2 \alpha}. \quad (10)$$

Если структура точно известна (т.е. N), то из измеренного R можно получить магнитный структурный фактор F_M , решая уравнение второй степени. Это уравнение имеет два корня, но выбор между двумя корнями, как правило, очевиден.

Необходимо обратить внимание на следующий важный фактор: для centrosимметричных структур это уравнение дает не только амплитуду магнитного структурного фактора, но и его фазу. Классическая дифракция поляризованных нейтронов, таким образом, является одним из очень немногих методов, способных дать фазу структурного фактора, которая обычно теряется в дифракционном эксперименте, где измеряется интенсивность, т.е. квадрат структурного фактора. Однако если кристаллическая структура не centrosимметрична, то структурный фактор является комплексной величиной, и знания флип-отношения недостаточно для решения этой проблемы. Действительно, мы сталкиваемся с одним уравнением для двух неизвестных величин (действительной и мнимой частей магнитного структурного фактора). В этом случае приходится работать непосредственно с флип-отношениями.

Чтобы понять, почему чувствительность повышается по сравнению с неполяризованными нейтронами, традиционно приводят простой, но впечатляющий пример. Представим, что нужно измерить магнитный сигнал, на порядок меньший, чем ядерный ($F_M = 0.1N$). При неполяризованном пучке интенсивность такого смешанного отражения составляет (измеряется в горизонтальной плоскости, т.е. $\alpha = 90^\circ$):

$$I = N^2 + F_M^2 = N^2 + (0.1N)^2 = 1.01N^2. \quad (11)$$

То есть магнитный вклад составляет всего лишь 1% от полной интенсивности. Для рассеяния поляризованных нейтронов получим следующие

выражения (считаем пучок полностью поляризованным, $|P| = 1$):

$$I^+ = N^2 + F_M^2 + 2NF_M = N^2 + (0.1N)^2 + 2 \cdot 0.1N^2 = 1.21N^2, \quad (12)$$

$$I^- = N^2 + F_M^2 - 2NF_M = N^2 + (0.1N)^2 - 2 \cdot 0.1N^2 = 0.81N^2. \quad (13)$$

Как видно, здесь эффект составляет 20%. Интерференция между ядерным и магнитным рассеянием значительно усиливает эффект от магнитного рассеяния, поэтому данный метод используется для точных измерений слабых магнитных сигналов, в основном для изучения распределения намагиченности и особенностей форм-фактора магнитных ионов в элементарной ячейке.

Существует ряд ограничений на класс соединений, которые могут быть исследованы с помощью этой методики: это могут быть парамагнетики, насыщенные ферромагнетики, или насыщенные ферримагнетики. Этот метод применим для антиферромагнетиков только в некоторых частных случаях: ядерный и магнитный структурный факторы должны быть в фазе и необходимо нарушить баланс 180° -ных доменов. В ином случае этот метод обеспечивает информацию о ферромагнитной составляющей, индуцированной внешним полем, а не об антиферромагнитной, вклад от которой погашается доменами. Важно отметить, что метод основан на интерференции магнитных и ядерных сигналов, т.е. магнитные и ядерные пики должны появляться в одном и том же месте в обратном пространстве, а это значит, что можно исследовать только магнитные структуры с вектором распространения $\mathbf{k} = 0$.

Для того чтобы извлечь результат из полученных измерений, используются следующие соображения. В эксперименте получаются магнитные структурные факторы F_M для различных брэгговских отражений h, k, l . Они являются фурье-компонентами распределения намагиченности $\rho(\mathbf{r})$ в прямом пространстве, которые также могут быть определены как произведение магнитного момента \mathbf{m}_ν атома ν и его форм-фактора $f_\nu(\mathbf{Q})$ (в обратном пространстве):

$$F_M(\mathbf{Q}) = \sum_\nu f_\nu(\mathbf{Q}) \mathbf{m}_\nu e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\nu} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (14)$$

В случае чисто спинового магнетизма форм-фактор представляет собой фурье-образ распределения неспаренных электронов. Если присутствует орбитальный вклад, то спиновый и орбитальный форм-фактор определяются отдельно. Восстановление распределения $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке из измеренных коэффициентов Фурье F_M является типичной задачей на обратное преобра-

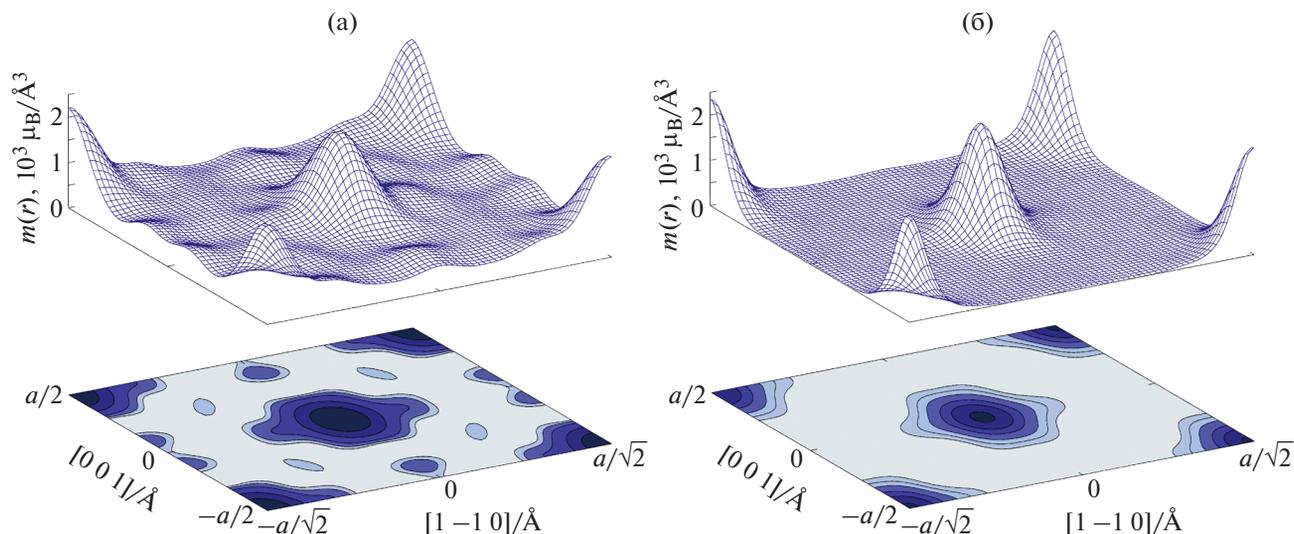


Рис. 1. Карты распределения спиновой плотности в Sr, восстановленные методом инверсии Фурье (а); методом MaxEnt (б) [16].

зование Фурье, для решения которой есть несколько путей.

Поскольку в эксперименте измеряются непосредственно фурье-компоненты распределения намагниченности, то естественно восстановить это распределение в реальном пространстве обратным фурье-преобразованием:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}}. \quad (15)$$

Этот метод широко применялся в прошлом, однако имеет ряд существенных недостатков. Главным образом это связано с ограничением на количество измеренных отражений – количество коэффициентов Фурье. Отсутствующие измерения считаются равными нулю, что влечет за собой некоторое искажение карт распределения спиновой плотности, фальшивые максимумы. Отметим, что этот метод применим только к centrosymmetric структурам, поскольку может работать только с магнитными структурными факторами.

Серьезный прогресс в обработке данных классического эксперимента по дифракции поляризованных нейтронов был достигнут при подходе в рамках метода “Максимальной Энтропии” (MaxEnt). Этот метод основан на байесовских статистических методах, для реконструкции распределения намагниченности некоторое время назад он был адаптирован Р. Папуляром и Б. Жийон [15]. Поскольку измеряется ограниченное количество магнитных структурных факторов, то существует много возможных карт распределения спиновой плотности, которые с ними согласуются. MaxEnt определяет вероятность для каждой из карт и выбирает карту с наибольшей

вероятностью с учетом наблюдений и их стандартных отклонений. Это тот вариант, который максимизирует энтропию Больцмана. Одно из преимуществ этого метода заключается в том, что никаких предположений о ненаблюдаемых коэффициентах Фурье не делается. Качество реконструкций при этом намного лучше по сравнению с классической инверсией Фурье. Разница в полученных результатах хорошо видна на рис. 1, где показано сравнение распределения намагниченности в Sr, полученное методом инверсии Фурье и методом MaxEnt [16]. Как Фурье, так и MaxEnt показывают асимметрию распределения плотности намагниченности вдоль направления [1 1 0].

По сравнению с картой MaxEnt карта Фурье показывает дополнительные особенности, в действительности являющиеся артефактами, которые появились из-за конечного числа измеренных F_M . Все артефакты, присутствующие в карте Фурье, подавляются в реконструкции MaxEnt. Таким образом, использование MaxEnt приводит к распределению, которое наименее подвержено влиянию недостающей информации. Этот метод дает свободное от модели описание плотности намагничивания. Наконец, еще одно преимущество метода MaxEnt заключается в том, что его применение может быть распространено на нецентросимметричные структуры [17], и, таким образом, его можно применить непосредственно к флип-отношениям.

В магнитных материалах-изоляторах распределение намагниченности обычно представляет собой сумму вкладов от отдельных атомов, каждый из которых является характеристикой определенной конфигурации свободного атома или

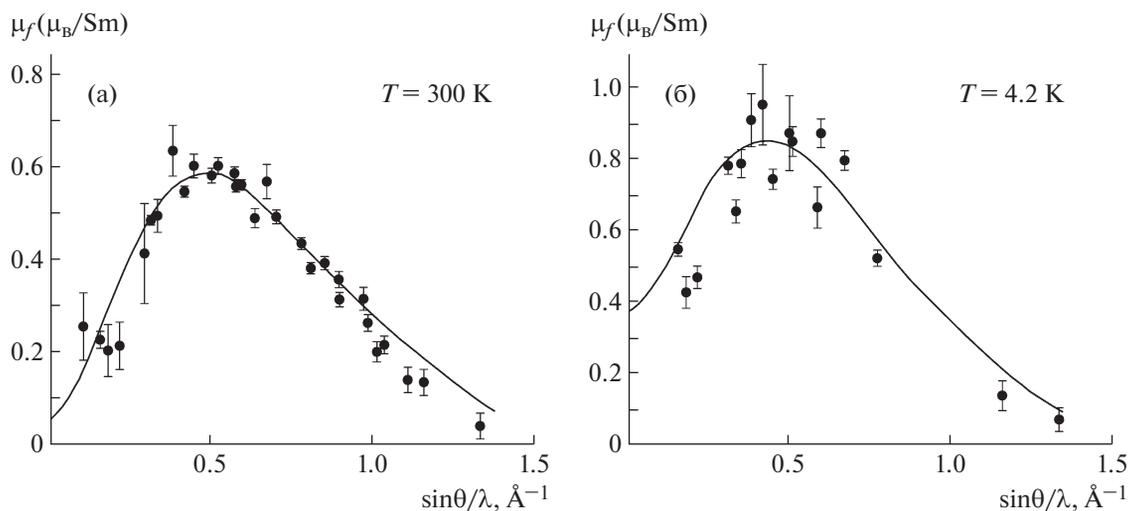


Рис. 2. Экспериментально полученный форм-фактор Sm в SmCo_5 при температурах 300 (а) и 4.2 К (б). Сплошные линии – результат расчета [20].

иона. Вырождение различных орбитальных состояний устраняется кристаллическим полем, в результате чего магнитные моменты хорошо локализованы возле атомов и форме распределения соответствуют конкретные атомные орбитали. В этом случае для изолированных магнитных ионов могут быть выполнены строгие расчеты \mathbf{Q} -зависимости форм-фактора из первых принципов [18]. Однако полученные формулы достаточно сложны и в большинстве случаев можно перейти к так называемому “дипольному приближению”. В нем используются только сферические гармоники низшего порядка, описывающие форму иона. Электронная плотность ионов в дипольном приближении считается сферически симметричной. В этом случае форм-фактор выражается как

$$f(\mathbf{Q}) = \langle j_0(\mathbf{Q}) \rangle + C_2 \langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle, \quad (16)$$

где $\langle j_0(\mathbf{Q}) \rangle$, $\langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle$ – радиальные интегралы нулевого и второго порядков, описывающие радиальное распределение спиновой и орбитальной плотности. Эти функции табулированы в таблицах [19], их вид зависит от элемента, оболочки, валентности. Коэффициент C_2 зависит от соотношения между спиновым и орбитальным моментом

$$C_2 = \frac{M_L}{M_S + M_L}, \quad (17)$$

где M_S и M_L – спиновый и орбитальный моменты соответственно.

Показательным примером исследования форм-фактора является работа [20], выполненная на SmCo_5 (рис. 2). Самарий представляет собой такой частный случай, где орбитальный и спиновый вклады в намагниченность имеют противоположные знаки и практически компенсируют

друг друга в некоторой точке. Это приводит к форм-фактору, который имеет максимум в положении, отличном от $\mathbf{Q} = 0$. Интересный эффект также заключается в том, что первые возбужденные состояния кристаллического поля располагаются на относительно низком энергетическом уровне, при температуре 300 К они заселены. Таким образом, магнитный момент на Sm при комнатной температуре составляет всего $m \sim 0.04 \mu_B$ и увеличивается до $m \sim 0.38 \mu_B$ при $T = 4.2 \text{ K}$ [20]. Очевидно также, что для всех температур форм-фактор самария имеет в основном орбитальный характер.

Отметим, что намагниченность в сильно анизотропных кристаллах направлена не вдоль магнитного поля. Чтобы учесть это обстоятельство, в [21] было предложено использовать тензор магнитной восприимчивости каждого магнитного атома χ_{ij} , тогда магнитный момент на каждом атоме выражается как

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j, \quad (18)$$

и эта формула затем используется в формуле (14).

Безмодельный подход дает отличные результаты для хорошо локализованных магнитных моментов. Это справедливо для ионных соединений, состоящих из магнитных катионов и диамагнитных анионов. В этих соединениях некоторая часть намагниченности с катиона может быть перенесена на лиганды, однако, как правило, эта часть невелика и не сильно влияет на характер магнитной орбитали на металле. В последнее время большой интерес вызывают молекулярные магнетики. В отличие от ионных систем магнитная плотность органических соединений распределе-

на по всем молекулам из-за ковалентных эффектов. Эффект делокализации еще более выражен, когда в молекуле нет магнитного иона и магнетизм обусловлен только $2p$ -электронами [22]. Для таких систем используется модельный подход, для которого также возможны два решения.

Первое – это метод мультипольного разложения, он более гибкий. Распределение намагниченности $\rho(\mathbf{r})$ представляется в виде разложения по базису реальных сферических гармонических функций с центром на позициях атомов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}_i), \quad (19)$$

а функции $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ – выражаются через радиальные Слэитеровские волновые функции, реальные сферические функции, и их заселенности. Тогда выражение для магнитного структурного фактора получается подстановкой полученного выражения $\rho(\mathbf{r})$ в (15).

Можно использовать и “подход волновой функции”, где магнитная волновая функция Хартреэ–Фока составляется из стандартных атомных орбиталей на каждом магнитном атоме

$$|\Psi\rangle = \sum_i \alpha_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (20)$$

где ψ_i – атомные орбитали. Чисто спиновый магнитный структурный фактор тогда будет иметь вид

$$F_M(\mathbf{Q}) = \langle \Psi | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} | \Psi \rangle = \int \Psi^* e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \Psi d\mathbf{r}. \quad (21)$$

Как мультипольное разложение, так и подход волновой функции хорошо адаптированы к описанию молекулярного магнетизма.

Молекулярный магнетизм является быстро растущей областью в материаловедении с высоким технологическим потенциалом применения в электронных устройствах. Магнитные взаимодействия могут быть настроены путем построения блоков молекул, содержащих магнитные центры, и цель состоит в том, чтобы синтезировать органические соединения, которые упорядочиваются при комнатной температуре. Для этой цели необходимо хорошее понимание механизма магнитных связей $2p$ -электронов.

Метод классической дифракции поляризованных нейтронов дает непосредственно распределение электронов, ответственных за магнетизм в органических веществах материалов, которые в свою очередь могут быть сопоставлены с теоретическими расчетами электронных волновых функций и химических связей. Спиновая плотность в молекулярных соединениях также может быть использована для отслеживания обменных путей в молекулах в случаях, когда обнаруживается спиновая поляризация на атомах, которые в принципе немагнитны. Так, например, обстоит дело со свободными радикалами нитронил нитроксида

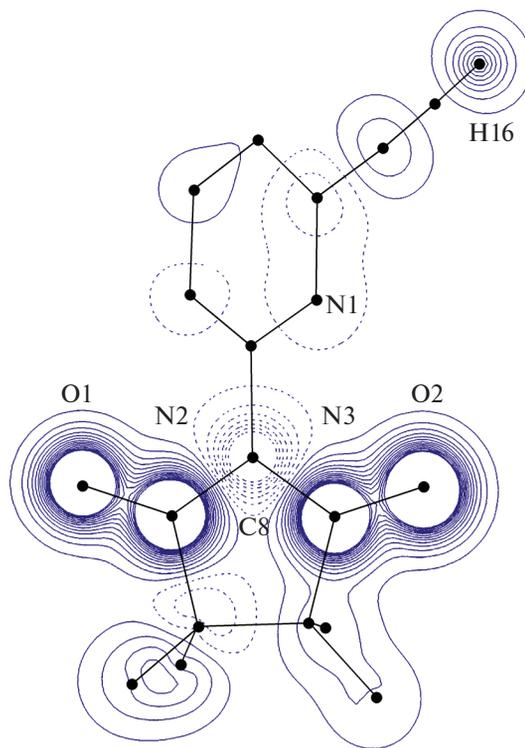


Рис. 3. Карта распределения спиновой плотности в соединении NitPy ($C\equiv C-H$) [23].

NitPy ($C\equiv C-H$). Это соединение состоит из зигзагообразных цепочек, соединенных $C\equiv C-H\cdots O$ -комплексами, где водород соединяет две молекулы. Значительная спиновая плотность обнаружена на позиции водорода: $m \approx 0.04 \mu_B$ (рис. 3), что указывает на то, что водородная связь участвует в ферромагнитном обменном взаимодействии между молекулами [23].

2.2. Применение полуполяризованного метода для исследования магнитной киральности

Обратимся к выражению (2), описывающему зависимость сечения рассеяния от поляризации падающего пучка нейтронов. Если направить поляризацию вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} (т.е. вдоль оси \mathbf{X} в принятых обозначениях), то очевидно, что интерференционный член уходит из выражения, поскольку \mathbf{M}_\perp не имеет x -компоненты. Таким образом, если измерить интенсивности рассеяния с поляризацией вдоль и против вектора рассеяния, соответственно I_x^+ и I_x^- , то их разность будет соответствовать вкладу кирального рассеяния

$$I_x^+ - I_x^- = 2i \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp). \quad (22)$$

Как видно, рассеяние поляризованных нейтронов позволяет исследовать киральные эффекты даже без анализа поляризации. Здесь уместно

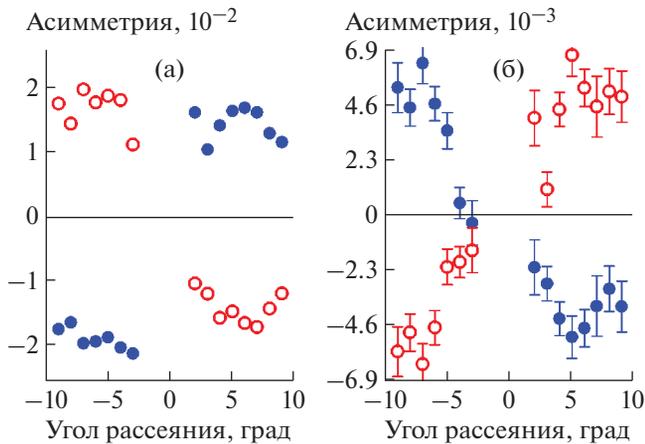


Рис. 4. Зависимость разности в заселенности правых и левых спиралей от деформации кручения. Открытые кружки – поляризация направлена вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} , закрытые – поляризация против \mathbf{Q} [26].

вспомнить, что в экспериментах с нейтронным рассеянием исследуется весь кристалл, т.е. происходит усреднение по доменам. В данном случае происходит усреднение по киральным доменам, т.е. доменам с противоположным знаком киральности, часто их называют “правыми” и “левыми” доменами. Следовательно, чтобы наблюдать киральное рассеяние, структура должна содержать неравное количество “правых” и “левых” доменов. Такая ситуация, как показано полуполяризационным методом в [24], наблюдается, например, в MnSi , где структурная киральность индуцирует магнитную, что обуславливает существование магнитных киральных доменов только одного типа. Однако очень часто магнитные структуры, обладающие киральными свойствами, содержат примерно одинаковое количество таких доменов в отсутствие внешних воздействий. Энергия взаимодействий, приводящих к преимущественному знаку киральности, как правило, невелика, и они не могут обеспечить монокиральной заселенности. Для обеспечения разной заселенности киральных доменов можно использовать внешние поля, что впервые было продемонстрировано в [25]. В этой работе кристалл ZnCr_2Se_4 охлаждался ниже температуры Нееля $T_N \approx 20$ К в скрещенных полях: горизонтальном магнитном поле 12 кЭ и вертикальном электрическом поле 2.5 кВ/см. С помощью дифракции поляризованных нейтронов было показано, что при таких условиях достигалась заселенность спиральных доменов одного типа на уровне 95%. ZnCr_2Se_4 обладает кубической структурой шпинели, симметрия которой исключает существование антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория (ДМ). Однако приложение полей понижает симметрию системы и тогда взаимодействие ДМ стабилизи-

рует спиральную магнитную структуру, задавая направление вращения спинов.

В [26] методом дифракции поляризованных нейтронов на металлическом гольмии показано, что деформация кручения приводит к изменению заселенности “правых” и “левых” спиралей. Эксперименты проводились при температуре 77 К на многодетекторной установке с “белым” пучком тепловых нейтронов на текстурированном образце гольмия с разориентацией гексагональной оси $\pm 7^\circ$ (она же – ось магнитного геликоида). На рис. 5 показаны результаты дифракции на сателлитах $(0\ 0\ 0)^\pm$ при скручивании образца влево – рис. 5а, а затем вправо – рис. 5б. Асимметрия рассеяния рассчитывалась как

$$A(\pm\mathbf{k}) = \frac{I^+(\pm\mathbf{k}) - I^-(\pm\mathbf{k})}{I^+(\pm\mathbf{k}) + I^-(\pm\mathbf{k})} \sim n_L - n_R, \quad (23)$$

где $I^\pm(\pm\mathbf{k})$ – интенсивности рассеяния влево и вправо от падающего пучка нейтронов.

Таким образом, показано, что деформация кручения приводит к появлению вектора Дзялошинского, что, в свою очередь, индуцирует разницу в заселенности правых и левых спиралей [26].

С помощью полуполяризационного метода при исследовании CsMnBr_3 В.П. Плахтий и соавт. в 2000 г. впервые получили экспериментальное доказательство существования кирального класса универсальности [27]. Несколько ранее, в 1992 г. Х. Кавамурой было выдвинуто предположение о том, что антиферромагнетики с треугольной решеткой и спиральные магнетики должны принадлежать новым, киральным классам универсальности [28]. Как известно, поведение системы в критической области определяется небольшим набором параметров, определяющим класс универсальности, к которому принадлежит эта система. Соответственно, для кирального класса критические индексы теплоемкости, намагниченности, восприимчивости и корреляционной длины должны отличаться от индексов гейзенберговских магнетиков. То есть спиновая киральность является критической величиной, флуктуации которой определяются новыми критическими индексами β_c, γ_c, ν_c . В [27] были получены значения критической киральной экспоненты $\beta_c = 0.44(2) \approx 2\beta$, что совпадает с теоретически предсказанным результатом [28].

Примером эффективного использования полуполяризационного метода для исследований киральной заселенности могут служить эксперименты на мультиферроике TbMn_2O_5 [29]. В этом соединении реализуется магнитная структура с вектором $\mathbf{k} = (0.5 - \delta_x, 0, 0.25 + \delta_z)$, температурная эволюция δ_x, δ_z приводит к смене магнитных фаз от высокотемпературной несоизмеримой фазы к соизмеримой и затем к низкотемпературной несо-

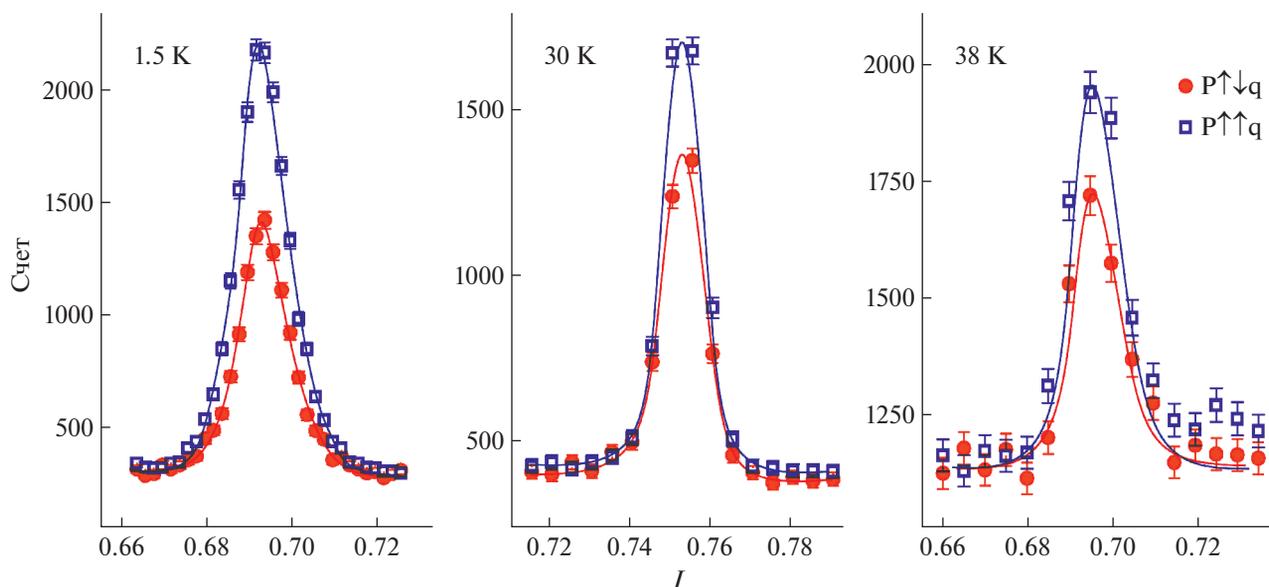


Рис. 5. Результаты сканирования сателлита $(0\ 0\ 1)^{+k_2}$ вдоль направления I при температурах 1.5, 30, 38 К и поляризации нейтронов, направленной параллельно и антипараллельно вектору рассеяния [29].

размерной. При этом в соразмерной магнитной фазе в соединении наблюдается сегнетоэлектрическая поляризация, а несоразмерным магнитным фазам соответствует слабая сегнетоэлектрическая поляризация. Измерения показали, что разность в заселенности “правых” и “левых” магнитных киральных доменов существует во всех магнитоупорядоченных фазах. Этот вывод можно сделать исходя из результатов сканирования магнитного сателлита $(0\ 0\ 1)^{+k_2}$ (рис. 5), где также видно, что эта разность сохраняет свою величину (с учетом наложения рассеяния от конфигурационных доменов) при трех температурах, соответствующих трем различным магнитным и ферроэлектрическим фазам. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что в TbMn_2O_5 антисимметричное взаимодействие ДМ отчетливо проявляется во всех магнитных фазах, и, таким образом, вклад в сегнетоэлектрическую поляризацию обеспечивают как обменно-стрикционный механизм, так и обратный эффект ДМ [29].

3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

3.1. Продольный поляризационный анализ

Обратимся к выражению (6), описывающему изменение поляризации при рассеянии нейтронов на магнетике. Экспериментального воплощения потенциала поляризационного анализа, продемонстрированного в (6), пришлось ждать несколько лет. Классической работой по поляризационному анализу считается работа 1969 г., выполненная Р. Муном, Т. Ристом и В. Келером [13], в которой определялось спиновое состояние

нейтронов после рассеяния. Однако отметим, что об экспериментах по малоугловому рассеянию, в которых анализировалась поляризация прошедшего через образец пучка, докладывалось еще раньше, в 1964 г. Г.М. Драбкиным и соавт. [12]. Первые эксперименты с поляризационным анализом нейтронов далеко не полностью раскрывали все его возможности, однако сразу продемонстрировали уникальные особенности методики при исследовании магнитных свойств вещества. Схема эксперимента Р. Муна показана на рис. 6. Трехосный нейтронный спектрометр был дополнен поляризатором и флиппером (устройством для переворота спина нейтрона) до образца, флиппером и анализатором после образца, а также электромагнитом, который мог создавать поле на образце в горизонтальном и вертикальном направлениях [13]. При такой схеме эксперимента нейтроны находятся в постоянном или адиабатически меняющемся поле на протяжении всего пути от поляризатора до анализатора. Из-за прецессии вектора поляризации вокруг магнитных полей сохраняется только компонента вдоль направляющего поля (“продольная”). После взаимодействия с образцом спин нейтрона попадает в то же ведущее поле, что и до акта рассеяния. Таким образом, если нейтроны поляризованы в определенном направлении, то анализ проводится в том же направлении. Поэтому данный метод называется “одноосным” или “продольным”.

При двух возможных состояниях падающей поляризации и двух возможных состояниях рассеянной можно измерить четыре различных интенсивности: I_x^{++} , I_x^{+-} , I_x^{-+} и I_x^{--} . Обращаясь к

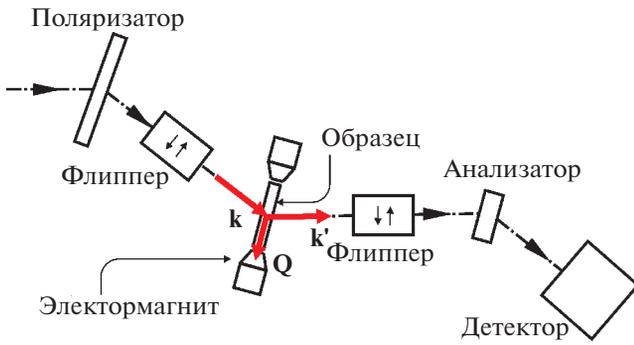


Рис. 6. Схема эксперимента с поляризационным анализом, предложенная в [13].

уравнению (6), можно видеть, что в нем есть члены, пропорциональные P_i , т.е. они не изменяют падающую поляризацию и члены, пропорциональные $-P_i$, они переворачивают падающую поляризацию. Обычно используется терминология, в которой первые обеспечивают non spin-flip (NSF), а вторые – спин-флип (SF). Очевидно, что процесс SF всегда имеет магнитное происхождение. NSF-процесс может быть либо ядерным, либо магнитным, поскольку магнитные компоненты, параллельные P_i , дают NSF, в то время как магнитные компоненты, перпендикулярные P_i , – SF. В частном случае, когда $P_i \parallel Q$, т.е. вдоль X , магнитное рассеяние полностью SF, т.е. с переворотом спина (выражение (7)), а ядерное рассеяние дает вклад исключительно в NSF. Другими словами, при $P_i \perp Q$ существует полное разделение ядерных и магнитных вкладов. Сканирование рефлекса в двух каналах – SF и NSF – в этой конфигурации сразу даст информацию о природе этого отражения: чисто ядерное, чисто магнитное или смешанное ядерное/магнитное. Именно это свойство чаще всего используется в экспериментах с поляризационным анализом. В пионерской работе по поляризационному анализу [13] были эффектно и эффективно продемонстрированы возможности поляризационного анализа для исследования вкладов различных видов магнитного и немагнитного рассеяния. Показателен пример парамагнитного рассеяния на MnF_2 . В парамагнитном состоянии средние величины проекций магнитных моментов на оси X, Y, Z равны друг другу. При этом проекция вдоль X не участвует в рассеянии. Это означает, что для поляризации $P \perp Q$ все рассеяние происходит с переворотом спина, а для $P \parallel Q$ интенсивности рассеяния с переворотом спина и без переворота – равны. Именно такая ситуация наблюдалась в эксперименте [13] и отображена на рис. 7, где приведены поляризационные зависимости парамагнитного рассеяния на MnF_2 . Здесь приведены результаты сканирования через позицию упругого ядерного

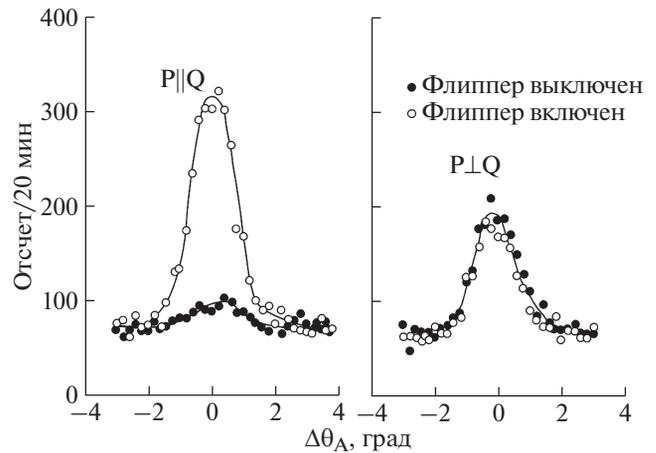


Рис. 7. Парамагнитное рассеяние в MnF_2 [13].

пика. “Flipper-off” соответствует I^{++} , позиция “flipper-on” дает интенсивность I^{-+} .

3.2. XYZ-поляризационный анализ

Дальнейшее развитие метода продольного поляризационного анализа приводит к третьему ортогональному направлению, вдоль которого может быть ориентирована поляризация нейтронов. Обычно в методе XYZ-поляризационного анализа поляризацию ориентируют вдоль осей X, Y, Z , которые образуют систему координат, определенную во Введении. Для реализации этого метода обычно используют конструкцию из трех ортогональных пар колец (XYZ-кольца), создающих ведущее поле на образце в любом направлении величины порядка 20–30 Гс, чего вполне достаточно для того, чтобы контролировать поляризацию нейтронного пучка. При такой схеме измерений можно получить все диагональные члены тензора поляризации, что очень часто дает достаточно информации для экспериментаторов. В результате в современных нейтронных установках этот метод поляризационного анализа применяется наиболее часто. Анализ выражения (6) для случая XYZ-поляризационного анализа позволяет выразить эти диагональные члены следующим образом (здесь вновь считаем величину поляризации $|P|$ равной единице):

$$\begin{aligned}
 I_x^{++} &= I_x^{--} \sim N^2, \\
 I_x^{-+} &\sim M_{\perp}^2 - (M_{\perp}^* \times M_{\perp}), \\
 I_x^{-+} &\sim M_{\perp}^2 + (M_{\perp}^* \times M_{\perp}), \\
 I_y^{++} &\sim N^2 + |M_{\perp}^y|^2 + (M_{\perp}^y N^* + M_{\perp}^{y*} N), \\
 I_y^{--} &\sim N^2 + |M_{\perp}^y|^2 - (M_{\perp}^y N^* + M_{\perp}^{y*} N), \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$I_y^{+-} = I_y^{-+} \sim |M_{\perp}^z|^2,$$

$$I_z^{++} \sim N^2 + |M_{\perp}^z|^2 + (M_{\perp}^z N^* + M_{\perp}^z N),$$

$$I_z^{--} \sim N^2 + |M_{\perp}^z|^2 - (M_{\perp}^z N^* + M_{\perp}^z N),$$

$$I_z^{+-} = I_z^{-+} \sim |M_{\perp}^y|^2.$$

Измеряя эти интенсивности, можно получить информацию не только о магнитном рассеянии, но и об интерференционном магнитно-ядерном рассеянии, а также выяснить существование магнитного кирального рассеяния. Для этого можно не использовать поляризованные нейтроны, а лишь проанализировать созданную поляризацию пучка при рассеянии. В этом случае поляризация вдоль направления \mathbf{X} происходит от кирального рассеяния, тогда как поляризация вдоль \mathbf{Y} , \mathbf{Z} — от соответствующих компонент магнитно-ядерного интерференционного вклада.

Использование XYZ-поляризационного анализа позволяет быстро определить важные детали, связанные с исследованиями магнетизма в веществе. Иногда возникает ситуация, когда одного—двух измерений, сделанных с поляризационным анализом, хватает для того, чтобы определить направление магнитного момента и его температурную эволюцию в кристалле, как это было сделано, например, в [30]. На рис. 8 показаны результаты измерений температурных зависимостей магнитных отражений в Nd_2CuO_4 , полученные методом XYZ-поляризационного анализа. Кристаллическая структура этого соединения — тетрагональная, $I4/mmm$, вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$. Как видно, наблюдается совершенно различное поведение интенсивностей с четными и нечетными по l индексами. Это связано с тем, что отражения с четным и нечетным l происходят от двух типов ориентационных доменов, соответствующих 90° -ному вращению вокруг оси c . Анализ соотношения SF- и NSF-интенсивностей в диапазоне температур 75–245 К для рефлекса с нечетным l ($1/2 \ 1/2 \ 1$) показывает, что спины в этом домене (домен 1) ориентированы вертикально (в условиях эксперимента — вдоль оси $(1 \ -1 \ 0)$). Это следует из того факта, что рассеяние в этом диапазоне температур полностью NSF для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{Z}$, тогда как для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{Y}$ наблюдается SF-рассеяние, так же, как и для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{X}$. В то же время для отражения $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ интенсивность отсутствует, поскольку в этом домене (домен 2) спины ориентированы вдоль оси $(1 \ 1 \ 0)$, а это направление совпадает с направлением вектора рассеяния \mathbf{Q} . Таким образом, магнитные моменты этого домена не принимают участия в рассеянии. При этом в обоих доменах спин параллелен вектору магнитной структуры \mathbf{k} . Изменение соотношения интенсивностей для всех режимов измерений $T \approx 75$ К свидетель-

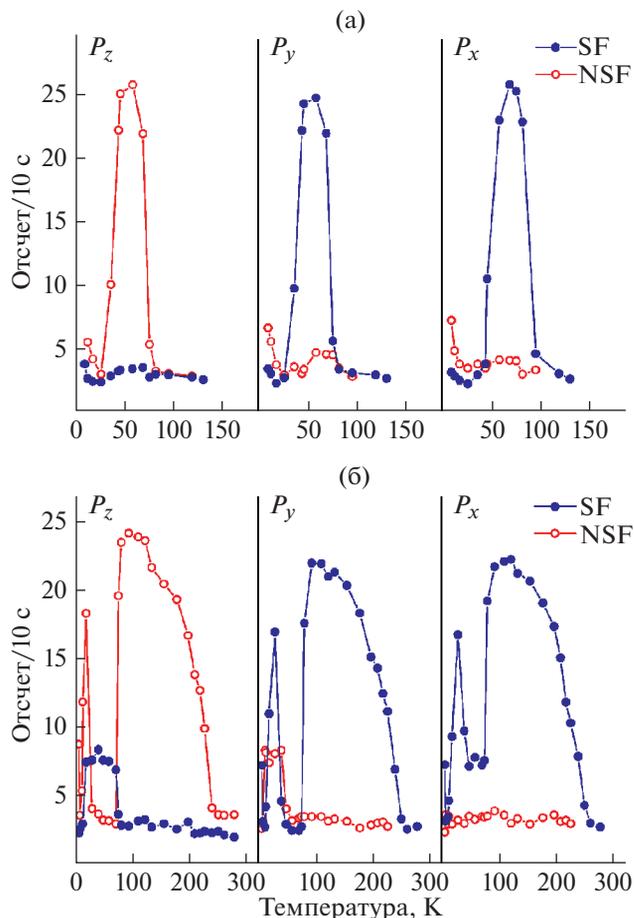


Рис. 8. Температурные зависимости магнитных рефлексов $(0.5 \ 0.5 \ 0)$ (а), $(0.5 \ 0.5 \ 1)$ (б), измеренные методом XYZ-поляризационного анализа [30].

ствует об ориентационном переходе. Теперь уже в домене 2 спины меди направлены вдоль оси $(1 \ -1 \ 0)$, а в домене 1 — вдоль оси $(1 \ 1 \ 0)$, т.е. в обоих доменах магнитные моменты Cu^{2+} разворачиваются перпендикулярно вектору \mathbf{k} . При 30 К происходит обратный ориентационный переход.

3.3. Сферическая нейтронная поляриметрия

При всех своих достоинствах продольный поляризационный анализ все же имеет ряд серьезных недостатков. Так, он дает доступ только к диагональным членам тензора поляризации, которым может быть выражено уравнение (6) Малеева—Блюма. В этом методе не могут быть измерены недиагональные члены, которые очень важны для некоторых задач (в частности, они дают высочайшую точность для определения малых поворотов магнитных моментов). Важно отметить, что, поскольку анализируется только одна компонента конечной поляризации, а две остальные

теряются (например, из-за доменов), невозможно отличить чистый поворот поляризации от деполяризации. Таким образом, теряется часть информации, и, как следствие, трудно обнаружить слабые эффекты. С самого начала развития поляризационного анализа было ясно, что очень желательно проводить измерения всех членов тензора. Для этого необходимо иметь возможность поляризовать падающие нейтроны в одном направлении и независимо анализировать их в другом направлении; это является чрезвычайно сложной задачей из-за сильного влияния любого магнитного поля на вектор поляризации. Один из путей решения этой проблемы – использование камеры с нулевым полем, в котором вектор поляризации нейтронов распространяется без изменений от входного ведущего поля к образцу и от образца к выходному ведущему полю. Переход от ведущего поля в область с нулевым полем должен быть полностью неадиабатичным. Разделение пути нейтронов на различные магнитные области было достигнуто с помощью использования сверхпроводящих ниобиевых экранов Мейснера. Такой экран обеспечивает точное сохранение направления спина, обеспечивает неадиабатический переход спина из одной магнитной области в другую.

Эта идея была реализована Ф. Тассэ в устройстве с нулевым полем CryoPAD (Cryogenic Polarization Analysis Device, рис. 9) [14]. CryoPAD оснащен двумя сверхпроводящими экранами Мейснера. Оба экрана имеют форму длинных вертикальных трубок. Падающий и рассеянный пучки нейтронов проходят через адиабатические вращатели спинов (нутаторы). Между двумя экранами Мейснера помещены две катушки – входная, занимающая небольшой сектор в районе падающе-

го пучка, и выходная, распределенная в угловом диапазоне, близком к 2π . При такой организации можно независимо ориентировать поляризацию падающих на образец нейтронов в любом направлении и анализировать ее в любом другом направлении. Это дает экспериментальную возможность полностью задействовать весь потенциал поляризационного анализа, отраженный в уравнении Малеева–Блюма (3). Уравнения (20) можно дополнить недиагональными членами, которые описывают поворот поляризации, и получить таким образом полный комплект уравнений для интенсивностей, которые можно измерить методом сферической нейтронной поляриметрии (SNP). Обычно этим методом проводят измерение элементов матрицы поляризации. В матричном виде изменение поляризации записывается как

$$P_i' = \mathcal{P}_{ij} P_j + P_i'', \quad (25)$$

где \mathcal{P}_{ij} – тензор, описывающий поворот поляризации, а P_i'' – вектор поляризации, созданной в процессе рассеяния. Индексы i и j принимают значения x, y, z для поляризации рассеянных и падающих нейтронов соответственно. Элементы поляризационной матрицы \mathcal{P}_{ij} соответствуют поляризации нейтронов вдоль оси i при начальной поляризации вдоль j и вычисляются следующим образом:

$$\mathcal{P}_{ij} = \frac{I_{ij} - I_{\bar{j}}}{I_{ij} + I_{\bar{j}}}. \quad (26)$$

В результате выражения для \mathcal{P}_{ij} и P_i'' принимают вид:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} \frac{(N^2 - \mathbf{M}_{\perp}^2)}{\sigma_x} & \frac{2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma_x} & \frac{2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma_x} \\ \frac{-2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma_y} & \frac{(N^2 + |M_{\perp}^y|^2 - |M_{\perp}^z|^2)}{\sigma_y} & \frac{2 \operatorname{Re}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*})}{\sigma_y} \\ \frac{-2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma_z} & \frac{2 \operatorname{Re}(M_{\perp}^z M_{\perp}^{y*})}{\sigma_z} & \frac{(N^2 + |M_{\perp}^z|^2 - |M_{\perp}^y|^2)}{\sigma_z} \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$$P'' = \begin{pmatrix} \frac{-2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*})}{\sigma} \\ \frac{2 \operatorname{Re}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma} \\ \frac{2 \operatorname{Re}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \sigma_x &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_x \times 2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*}), \\ \sigma_y &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_y \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*}), \\ \sigma_z &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_z \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*}), \\ \sigma &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_x \times 2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*}) + \\ &+ P_y \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*}) + P_z \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*}). \end{aligned} \quad (29)$$

С первых применений SNP зарекомендовал себя как чрезвычайно мощное и эффективное средство исследования магнетизма. Иногда этот метод является единственным способом разрешить сложные экспериментальные проблемы.

В качестве демонстрации эффективности техники SNP можно рассмотреть интересный пример исследований MnPS_3 [31]. Это соединение со слоистой структурой, кристаллизующееся в моноклинной пр. гр. $C2/m$, моноклинная ось составляет угол 17.3° с вертикалью к плоскости (a, b) . При $T_N = 78$ К происходит упорядочение спинов на марганце в антиферромагнитную коллинеарную фазу с вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (0\ 0\ 0)$, каждый ион Mn^{2+} антиферромагнитно связан со своим ближайшим соседом. Вначале магнитная структура уточнялась по интегральным интенсивностям, при этом хороший результат подгонки давала структура с магнитными моментами, перпендикулярными плоскости (a, b) . Однако из-за того, что анизотропия вызывала вопросы, было решено исследовать это соединение с помощью SNP. Для нескольких рефлексов вида $(0\ k\ l)$ были измерены коэффициенты поляризационной матрицы P_{ij} . Для полученных измерений была выполнена процедура фиттирования, в которой варьировались заселенность 180° -ных доменов и амплитуда магнитного момента (рис. 10,

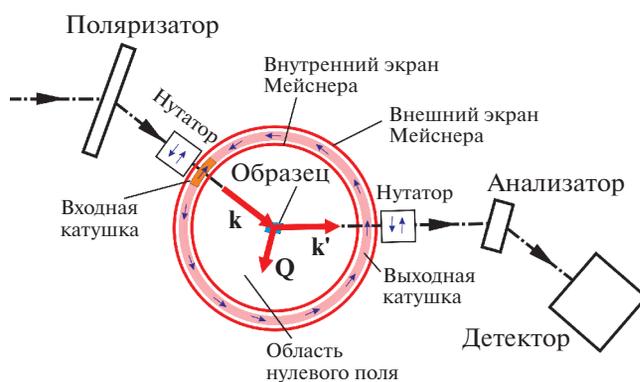


Рис. 9. Схема эксперимента с CryoPAD, предложенная в [14].

левая колонка). Затем было выполнено фиттирование, при котором также варьировался угол между направлением магнитных моментов и осью c^* . В итоге лучший результат был получен для $\theta = -25.4^\circ$, что с учетом моноклинности оси c составляет угол $\sim 8^\circ$ с осью c^* (рис. 10, правая колонка). Как видно, отклонение моментов на небольшой угол значительно изменяет качество подгонки результатов SNP, в то время как неполяризованный эксперимент это не чувствует. Наклон магнитных моментов относительно есте-

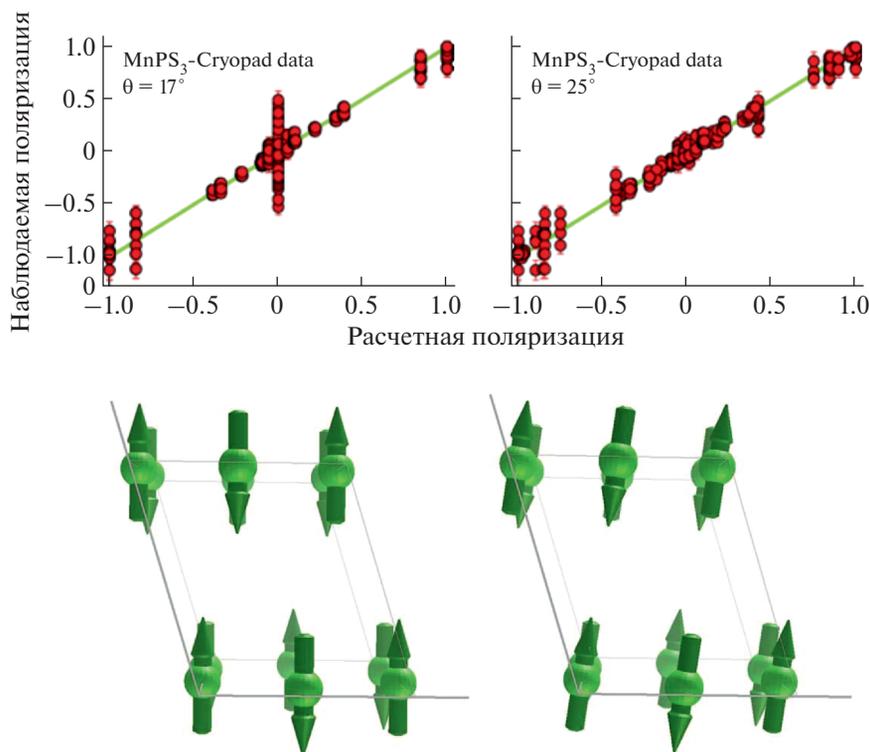


Рис. 10. Наблюдаемые и рассчитанные матричные элементы поляризационной матрицы для магнитной структуры, слева — магнитные моменты вдоль c^* ; справа — моменты Mn^{2+} под углом 8° от c^* . Соответствующие магнитные конфигурации показаны внизу [31].

Таблица 1. Элементы поляризационных матриц магнитных сателлитов $(2\ 0\ 0)^{-k_2}$ и $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$ NdMn_2O_5 при температурах 4, 18 К [32]

| 4 К | $(2\ 0\ 0)^{-k_2}$ | | | $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$ | | |
|------|--------------------|------------|-----------|--------------------|----------|----------|
| | x | y | z | x | y | z |
| x | -1.041(14) | | | -0.98(4) | | |
| y | -0.19(5) | -0.316(13) | | -0.20(2) | -0.20(2) | |
| z | -0.08(4) | | 0.292(14) | -0.19(2) | | 0.19(2) |
| 18 К | $(2\ 0\ 0)^{-k_2}$ | | | $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$ | | |
| | x | y | z | x | y | z |
| x | -0.98(7) | | | -0.98(10) | | |
| y | | -0.580(22) | | | 0.35(2) | |
| z | | | 0.584(24) | | | -0.36(2) |

ственных симметричных направлений указывает на наличие конкурирующих анизотропий. Без SNP этот наклон, безусловно, никогда бы не был обнаружен.

Отметим, что работа в режиме SNP требует значительного приборного времени, поскольку поляризация пучка нейтронов и последующий анализ спинового состояния значительно снижают поток нейтронов на регистрирующем устройстве. Необходимо иметь в виду, что для набора матрицы из девяти элементов требуется провести 18 измерений (SF, NSF для каждого сочетания i, j). Поэтому для каждого конкретного эксперимента надо выбирать разумную стратегию измерений, поскольку очень часто нет необходимости в измерениях всех компонент поляризационной матрицы. Примером такого подхода может служить работа по исследованию эволюции магнитной структуры NdMn_2O_5 [32]. NdMn_2O_5 является слабым мультиферроиком, несоразмерная магнитная структура с вектором $(0.5\ 0\ k_z)$ в нем формируется при $T_N = 30$ К, а сегнетоэлектрическая поляризация наблюдается ниже $T_{\text{СЕ}} = 20$ К. В этой работе изучалась температурная зависимость магнитной структуры, влияние на нее внешнего электрического поля. Магнитную структуру NdMn_2O_5 можно описать как эллиптический геликоид:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_n) = \mu_u \cos(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{k}) + \nu \mu_v \sin(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{k}), \quad (30)$$

где \mathbf{u}, \mathbf{v} – единичные ортогональные векторы, μ_u, μ_v – соответствующие амплитуды, \mathbf{r}_n – радиус-вектор ячейки, вектор геликоида $\mathbf{m} = [\mathbf{u} \times \mathbf{v}]$, \mathbf{k} – вектор распространения геликоида.

Измерялись элементы поляризационной матрицы $P_{yy}, P_{zz}, P_{yx}, P_{zx}$ для нескольких магнитных сателлитов при температурах 4, 18, 20 К. Дифракция на несоразмерной магнитной структуре дает отражения, свободные от ядерного вклада. Диа-

гональные элементы в этом случае дают эллиптичность магнитной структуры, а недиагональные определяют среднюю киральность:

$$P_{yy} = -P_{zz} \sim \frac{\mu_u^2 \cos^2 \beta - \mu_v^2}{\mu_u^2 \cos^2 \beta + \mu_v^2} = \frac{R^2 \cos^2 \beta - 1}{R^2 \cos^2 \beta + 1}, \quad (31)$$

$$P_{yx} = P_{zx} \sim \frac{2(1 - 2n_r)\mu_u \mu_v}{\mu_u^2 + \mu_v^2} = \frac{2(1 - 2n_r)R \cos \beta}{R^2 \cos^2 \beta + 1}, \quad (32)$$

где n_r – доля “правых” доменов, β – угол между вектором рассеяния \mathbf{Q} и вектором геликоида \mathbf{m} . Орты \mathbf{v} и \mathbf{u} направлены вертикально и горизонтально соответственно, $R = \mu_u/\mu_v$ – коэффициент эллиптичности. Измеренные коэффициенты поляризационных матриц для двух сателлитов приведены в табл. 1. Ненулевые значения для P_{yx}, P_{zx} при 4 К свидетельствуют о разнице в заселенности “правых” и “левых” доменов, их величина позволила вычислить среднюю киральность $C = n_l - n_r = 0.20(2)$. При более высоких температурах интенсивность сателлитов падает, и необходимая статистическая погрешность измерений киральных коэффициентов не может быть достигнута в разумное время. Поэтому измерения температурной зависимости кирального рассеяния были выполнены в полуполяризованном режиме с использованием выражения (22) и результатов SNP при 4 К для стыковки и уточнения численных значений. Результаты показывают, что киральное рассеяние появляется при температуре ниже 20 К (рис. 11а), которая соответствует появлению сегнетоэлектрического порядка. В режиме охлаждения в электрическом поле (FC) наблюдалось изменение интенсивности кирального рассеяния, полученная зависимость показана на рис. 11б. Диагональные компоненты P_{yy}, P_{zz} изменяют свои значения с ростом температуры. Особенно ярко это проявляется для рефлекса $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$, где P_{yy}, P_{zz} меняют знак при повышении темпера-

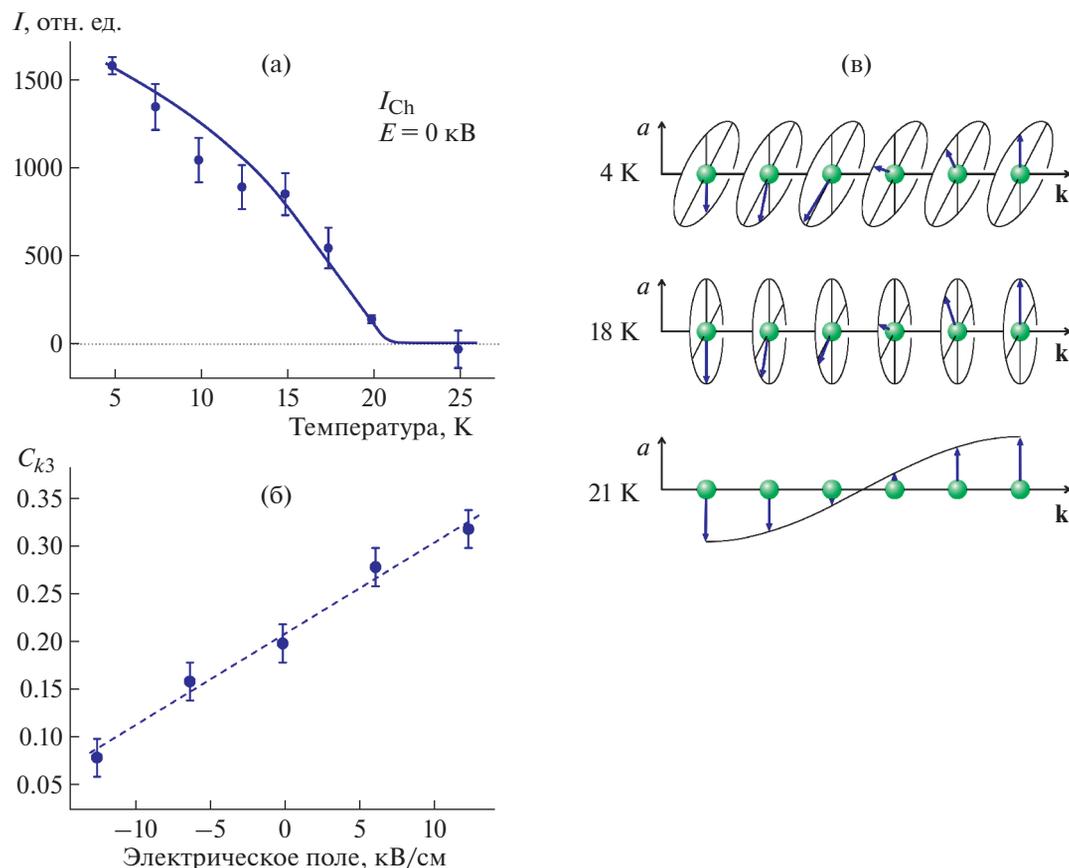


Рис. 11. Температурная зависимость кирального рассеяния в NdMn_2O_5 (а); зависимость средней киральности от приложенного электрического поля в режиме FC (б); схема температурной трансформации эллиптической спирали в структуру “спиновая волна” (в). По материалам работы [32].

туры от 4 до 18 К. Такие изменения свидетельствуют о том, что эллипс вращения спинов по мере возрастания температуры до 20 К становится все более вытянутым вдоль оси a , и, по-видимому, выше $T = 21$ К эллипс вырождается в некиральную коллинеарную структуру типа “поперечная спиновая волна” (рис. 11в). Этот результат подтверждает переход к киральной структуре при понижении температуры ниже 20 К. Таким образом, использование сочетания методов SNP и полуполяризованной дифракции позволяет связать появление сегнетоэлектрического порядка с антисимметричным взаимодействием ДМ, порождающим киральность магнитной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре представлены фундаментальные аспекты дифракции поляризованных нейтронов, разобраны теоретические основы различных методов для исследования магнитных свойств вещества. Приводятся также практические детали применения этих методов, показано, как их использование помогает получить уникальную ин-

формацию. Продемонстрирован высокий потенциал дифракции поляризованных нейтронов и уникальность этой методики в решении задач физики конденсированных сред, в основном связанных с магнетизмом. Это обстоятельство определяет увеличение количества нейтронных экспериментальных установок, предоставляющих возможности использования поляризованных нейтронов, что, в свою очередь, предполагает увеличение количества экспериментов с их использованием. Изложенный материал может служить для планирования экспериментов и понимания их результатов. Поскольку измерения с поляризованными нейтронами требуют значительного времени, то, планируя эксперимент, важно понимать, какие методы будут наиболее эффективны в решении той или иной задачи, как при необходимости комбинировать различные подходы. При этом нужно помнить три простых факта: спины нейтронов переворачиваются при рассеянии ядерными или атомными спиновыми компонентами, перпендикулярными поляризации нейтронов, и не переворачиваются при рассеянии на магнитных компонентах, параллельных поляризации

нейтронов; магнитные компоненты, параллельные вектору рассеяния, не участвуют в нейтронном рассеянии; спин нейтронов не переворачивается при ядерном рассеянии.

Спектр современных экспериментальных методов исследования магнитных свойств вещества очень широк: от скивдов до вынужденного комбинационного рассеяния, от магнитной мессбауэрографии до синхротронного излучения. Год от года растет и совершенство используемого в них оборудования, что дает возможности совершенно различных подходов к изучению магнитных явлений. Во всем этом разнообразии нейтронное рассеяние занимает особое место, подобно тортю на празднике магнитных исследований. Ну а дифракция поляризованных нейтронов – вишенка на этом торте.

Автор выражает благодарность А.Н. Матвеевой и О.В. Усманову за помощь в подготовке материалов обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shull C.G., Smart J.S.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 1256.
2. *Schwinger J.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 544.
3. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 992.
4. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 52.
5. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1939. V. 55. P. 898.
6. *Frisch O., von Halban H., Koch J.* // Phys. Rev. 1938. V. 53. P. 719.
7. *Малеев С.В., Барьяхтар В.Г., Сурис Р.А.* // ФТТ. 1962. Т. 4. С. 3461.
8. *Blume M.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1670.
9. *Hughes D., Burgy M.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 498.
10. *Shull C., Wollan E., Koehler W.* // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 912.
11. *Nathans R., Shull C., Shirane G. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 10. P. 138.
12. *Драбкин Г.М., Забидаров Е.И., Касман Я.А. и др.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2316.
13. *Moon R.M., Riste T., Koehler W.C.* // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 920.
14. *Tasset F.* // Physica B. 1989. V. 156–157. P. 627.
15. *Papoular R.J., Gillon B.* // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 429.
16. *Stremper J., Bruckel Th., McIntyre G.J. et al.* // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 56.
17. *Schleger P., Puig-Molina A., Ressouche E. et al.* // Acta Cryst. A. 1997. V. 53. P. 426.
18. *Lovesey S.W.* Theory of neutron scattering from condensed matter. V. 2. Oxford: Clarendon Press, 1984. 360 p.
19. *Brown P.J.* International Tables for Crystallography. V. C. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 1000 p.
20. *Givord D., Laforest J., Schweizer J. et al.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 2008.
21. *Gukasov A., Brown P.J.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 8831.
22. *Schweizer J.* // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 772.
23. *Ressouche E.* // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 27.
24. *Ishida M., Endoh Y., Matsuda S. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. P. 2975.
25. *Siratori K., Akimitsu J., Kita E. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. P. 1111.
26. *Fedorov V.I., Gukasov A.G., Kozlov V. et al.* // Phys. Lett. A. 1997. V. 224. P. 372.
27. *Plakhty V.P., Kulda J., Visser D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3942.
28. *Kawamura H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. P. 1299.
29. *Zobkalo I.A., Gavrilov S.V., Sazonov A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 205804.
30. *Zobkalo I.A., Gukasov A.G., Kokovin S.Yu. et al.* // Solid State Commun. 1991. V. 80. P. 921.
31. *Ressouche E., Loire M., Simonet V. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 100408R.
32. *Zobkalo I.A., Matveeva A.N., Sazonov A. et al.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 064425.