

УДК (669.15 + 539.213) : 538.958

© 1992

## ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПИНОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ В СЛАБОФЕРРОМАГНИТНОМ СПЛАВЕ Fe<sub>2</sub>P В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ

Я. Дубовик, Ю. В. Кудрявцев, И. Н. Мищенко

Магнитные, магнитооптические и оптические свойства пленок слабого зонного ферромагнетика Fe<sub>2</sub>P с температурой Кюри  $T_c = 290$  К были исследованы в широком температурном интервале. Установлено, что в парамагнитной области закон Кюри—Вейсса начинает выполняться при  $T > 630$  К. Показано, что экваториальный эффект Керра в пленках сплава Fe<sub>2</sub>P наблюдается при  $T > T_c$ . Сделано предположение, что магнитооптический сигнал в парамагнитной области формируется от областей с динамическим ближним магнитным порядком, образованных пространственными корреляциями спиновых флуктуаций.

Соединение Fe<sub>2</sub>P принадлежит к пространственной группе  $R\bar{6}2m$ , в которой атомы железа занимают два типа узлов в гексагональной элементарной ячейке с постоянными  $a = 5.877$  Å и  $c = 3.437$  Å. Это соединение удовлетворяет критерию Роде—Вольфарта (значение парамагнитного момента больше, чем ферромагнитного) и является типичным слабым зонным ферромагнетиком. В последнее время для описания магнитных свойств такого класса веществ при конечных температурах использовались различные теоретические подходы [1–3]. Суть современных представлений сводится к выходу за рамки модели самосогласованного (среднего) поля в теории Стонера путем учета коллективных возбуждений в системе электронов. Такими возбуждениями являются флуктуации спиновой плотности или спиновые флуктуации (СФ). Условно говоря, существующие теории можно разделить на две группы. В первой из них основным является предположение о существовании при температурах, существенно превышающих температуру Кюри  $T_c$ , статического ближнего магнитного порядка [1, 2]. Вторая же имеет в виду, что в парамагнитной области существует не статический, а динамический ближний магнитный порядок. В этом случае пространственные корреляции спиновой плотности существуют в течение довольно короткого времени, оцениваемого как  $t_1 \sim \hbar/T_c \sim 10^{-13}$  с [3].

Трудности в построении таких теорий заставляют исследователей проводить эксперименты, направленные на получение прямых или косвенных представлений о свойствах СФ.

Исследованию магнитных свойств Fe<sub>2</sub>P в широкой температурной области посвящено большое число работ, в которых отмечено существенное расхождение изучаемых физических характеристик. Так, например, показано, что переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное может быть фазовым переходом как первого, так и второго ряда, а температура перехода может при этом изменяться от 210 до 306 К [4]. При изучении эффекта Мессбауэра в сплаве Fe<sub>2</sub>P установлено [5], что при  $T > T_c$  магнитный момент на ядре резко падает практически до нуля, в то время как из результатов экспериментов по рассеянию

параметризованных нейтронов делается вывод, что области с ближним магнитным порядком в этом сплаве существуют при температурах, превышающих в несколько раз  $T_c$ , определенную методами магнитометрии [4, 6].

Эти противоречия могут быть устранены, если обратить внимание на характерные времена, свойственные различным методам исследования. Если за единицу масштаба времени принять время релаксации спиновых флуктуаций  $t_1$ , то обнаружить проявление СФ можно только в тех процессах, в которых исследуемая характеристика (свойство) формируется за время, меньшее  $t_1$ . Поскольку в эффекте Мессбауэра время жизни возбужденного состояния имеет величину порядка  $t_2 \sim 10^{-10}$  с, становится ясным, что этот метод исследования неприменим для изучения процессов возникновения и релаксации спиновых флуктуаций.

Следовательно, для получения информации о спиновых флуктуациях в парамагнитной области необходимо использовать методы, в которых время формирования исследуемых свойств меньше времени релаксации спиновых флуктуаций.

Оптические и магнитооптические эффекты в ферромагнетиках обусловлены возбуждением электронов в двух энергетических подсистемах, в которых спины направлены по ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) намагниченности, причем оптическая проводимость определяется диагональными  $\epsilon_{xx}$  компонентами тензора диэлектрической проницаемости, а магнитооптическая — недиагональными  $\epsilon_{xy}$ . Можно показать, что  $\epsilon_{xx} \sim A_{\uparrow} + A_{\downarrow}$ , а  $\epsilon_{xy} \sim A_{\uparrow} - A_{\downarrow}$ , где  $A_{\uparrow}$  и  $A_{\downarrow}$  — величины, пропорциональные межзонной плотности состояний для переходов в каждой энергетической подсистеме [7]. В том случае, когда разность энергий обменного расщепления заполненных и свободных зон существенна, становится заметным и спектральное разрешение особенностей, связанных с переходами электронов в обеих спиновых подсистемах, причем ясно, что магнитооптические эффекты более чувствительны к спиновой структуре металла чем оптические.

Время формирования энергетического спектра электронов (ЭСЭ) определяется временем перескока электрона с узла на узел решетки и составляет величину порядка  $t_3 \sim \hbar/W \sim 10^{-15}$  с ( $W$  — ширина зоны) [8]. Следовательно, в слабых зонных ферромагнетиках электронные одночастичные состояния успевают «подстраиваться» под поле потенциалов, создаваемое «медленными» флуктуациями спиновой плотности, и локальная электронная структура в области существования СФ не отличается от ЭСЭ ферромагнетика.

В настоящей работе исследовались магнитооптические, оптические, а также магнитные свойства сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  с целью выяснения поведения спиновых флуктуаций в парамагнитной области. Ранее такой подход был использован для решения подобных задач [9].

## 1. Методика проведения эксперимента

В работе были исследованы пленки сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$ , полученные из порошка сплава методом «вспышки». Толщина пленок, предназначенных для изучения оптических, магнитооптических и магнитных свойств, составляла 150—200 нм. Осаждение пленок проводили со скоростью порядка 3 нм/с на ситалловые подложки, находящиеся при температуре 623 К, после чего пленки медленно охлаждали до комнатной температуры. Оптические постоянные (показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$ ) определяли по методу Битти в спектральной области 300—2500 нм (4—0.5 эВ) в температурном интервале 100—650 К in situ. Используя полученные зависимости  $n(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$ , рассчитывали энергетическую зависимость оптической проводимости (ОП) пленок  $\sigma(\hbar\omega) = n(\hbar\omega) k(\hbar\omega) \omega/2\pi$ . Температурные и спектральные зависимости величины экваториального эффекта Керра (ЭЭК)  $\delta$  измеряли при фиксированном угле падения света, равном 70°, в спектральной области 300—1200 нм (4.0—1.0 эВ) в температурном интервале

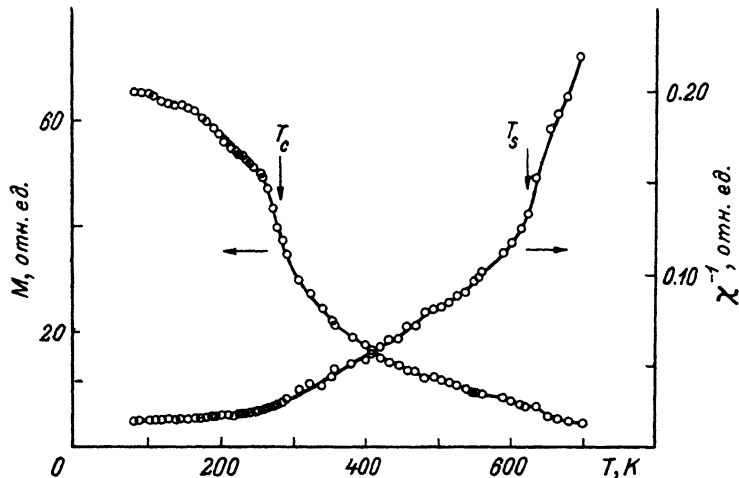


Рис. 1. Зависимость от температуры намагниченности и обратной восприимчивости пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

100—650 К в переменном магнитном поле насыщения по методике, аналогичной [10]. Измеряемая характеристика  $\delta$  определялась путем вычисления отношения изменения интенсивности  $p$ -компоненты монохроматического света при перемагничивании образца  $\Delta I$  к полной интенсивности света  $I_0$ , прошедшей через систему поляризатор—образец:  $\delta = \Delta I / I_0$ .

Температурная зависимость намагниченности пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  измерялась на магнитных весах по методу Фарадея в среде инертного газа в поле  $4 \cdot 10^5$  А/м в интервале 100—700 К.

Структуру образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе на пленках справа  $\text{Fe}_2\text{P}$  толщиной порядка 50 нм.

## 2. Полученные результаты и их обсуждение

Как показали электронно-микроскопические исследования структуры, использованный в работе способ осаждения пленок позволил получить поликристаллические образцы без признаков текстуры со средним размером зерна порядка 10—15 нм и кристаллической решеткой, типичной для соединения  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

На рис. 1 приведена зависимость намагниченности пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  от температуры. В диапазоне температур 100—300 К намагниченность пленок уменьшается по закону, характерному для типичных ферромагнетиков. Температура Кюри  $T_c$ , определенная как максимум значения  $dM/dT$ , для исследованных пленок равняется 290 К, что укладывается в диапазон значений  $T_c$  для сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$ , приведенный в [4]. Следует отметить, что ход температурной зависимости  $M(T)$  для пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  такой же, как и для другого представителя слабых зонных ферромагнетиков — сплава  $\text{Sc}_3\text{In}$  [11]. Из [11] следует, что внешнее магнитное поле не оказывает заметного влияния на значение  $T_c$ , определяемое таким образом.

Для пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  в парамагнитной области ( $T > 290$  К) в районе 630 К на зависимости  $M(T)$  наблюдается некоторая аномалия, которая более наглядно проявляется на зависимости  $\chi^{-1}(T)$ . Видно, что в температурном интервале 290—700 К можно выделить два участка с существенно отличными значениями крутизны и точкой перегиба, лежащей в районе 630 К. Выше этой температуры, обозначаемой иногда как  $T_s$ , зависимость  $\chi^{-1}(T)$  можно экстраполировать прямой, что свидетельствует о выполнении закона Кюри—Вейсса. Этот факт, по всей вероятности,

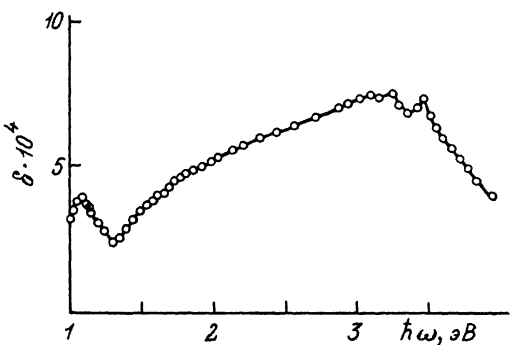


Рис. 2. Энергетическая зависимость величины ЭЭК пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при температуре 293 К и угле падения  $70^\circ$ .

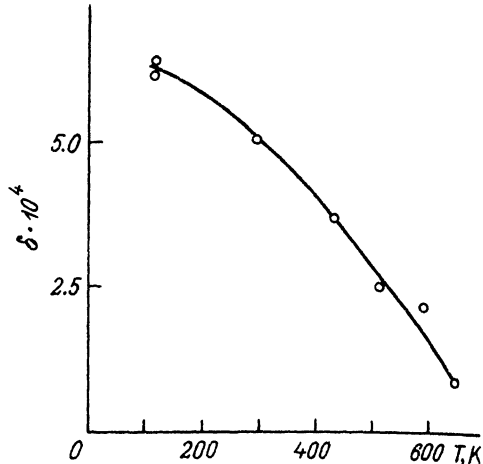


Рис. 3. Температурная зависимость величины ЭЭК для пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при угле падения  $70^\circ$  и длине волны 1000 нм.

является следствием изменения магнитного состояния образца, происходящим при достижении  $T_s$ . Следует отметить, что полученные в настоящей работе зависимости  $M(T)$  и  $\chi^{-1}(T)$  для пленочных образцов качественно согласуются с результатами работы [6] для монокристаллических образцов. Некоторое расхождение значений  $T_c$  и  $T_s$  для пленочных образцов и монокристалла можно, по-видимому, связать с различием в их структуре. В этой же работе для монокристаллических образцов сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  исследовали температурную зависимость интенсивности рассеяния неполяризованных и степени деполяризации поляризованных нейтронов и показали, что выше  $T_c$  существуют области с локальным магнитным порядком, которые исчезают при  $T = 720$  К.

На основании подобия поведения температурных зависимостей  $M(T)$  и  $\chi^{-1}(T)$  можно полагать, что в пленочных образцах, исследованных в настоящей работе, при  $T > T_c$  существуют области с локальным магнитным порядком, который исчезает в них при достижении температуры порядка 630 К.

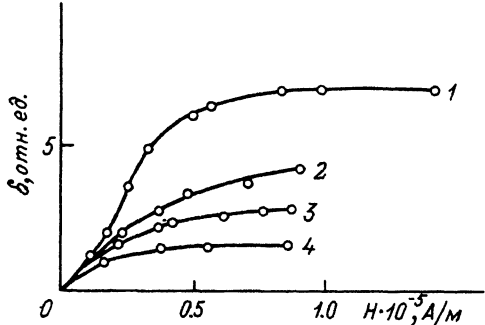
На рис. 2 приведена спектральная зависимость величины ЭЭК при температуре 293 К. Спектр состоит из интенсивного максимума в районе 1—4 эВ, на фоне которого в районе 1.08, 3.25 и 3.45 эВ видны три полосы меньшей интенсивности. Следует отметить, что форма спектра ЭЭК для пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  имеет качественное сходство со спектром  $\delta(\omega)$  сплавов  $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$  [10].

На рис. 3 приведена температурная зависимость величины ЭЭК при значении энергии квантов падающего света, равном 1.24 эВ. Видно, что при повышении температуры наблюдается монотонное уменьшение величины эффекта без изменения характера зависимости в районе  $T_c$ . Форма кривой  $\delta(T)$  напоминает температурную зависимость намагниченности в ферромагнитной области 100—290 К (рис. 1) с той лишь разницей, что зависимость  $\delta(T)$  смещена в область более высоких температур.

Известно [7], что величина магнитооптических эффектов, например ЭЭК, следующим образом зависит от намагниченности и напряженности внешнего магнитного поля  $\delta = K_1 M + K_2 B$ , где  $M$  и  $B$  — намагниченность и магнитная индукция, а  $K_1$  и  $K_2$  — магнитооптические характеристики материала, причем

Рис. 4. Зависимость  $\delta$  от внешнего магнитного поля величины ЭЭК пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при различных температурах.

1 — 293, 2 — 440, 3 — 560, 4 — 600 К.



$K_1 \gg K_2$ . Поскольку выше  $T_c$  макроскопическая намагниченность в образце отсутствует, а характер зависимости  $\delta(T)$  при переходе через  $T_c$  не меняется, то можно сделать вывод, что ее ход отражает зависимость локальной намагниченности в пленке сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  от температуры. При этом мы учитывали, что величина внешнего магнитного поля была одинаковой для всех температур, а также полагали, что  $K_1$  слабо зависит от температуры и намагниченности.

Таким образом, можно сделать вывод, что в слабых зонных ферромагнетиках при  $T > T_c$  магнитооптический сигнал формируется от областей, в которых сохраняется микроскопическая намагниченность создаваемых за счет пространственных корреляций флуктуаций спиновой плотности в течение времени порядка  $t_1$ . Существование таких областей в сплаве  $\text{Fe}_2\text{P}$  выше  $T_c$ , как мы уже отмечали ранее, установлено в [6], а в [4] определили, что при увеличении температуры от 281 до 780 К их размер уменьшался от 1.7 до 1.2 нм. Если предположить, что и в исследованных нами пленках сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при  $T > T_c$  сохраняются области с ближним магнитным динамическим порядком и размером порядка 1.5 нм, то можно сделать важный, с нашей точки зрения, вывод о том, что для возникновения спиновой поляризации в ЭСЭ сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  достаточно первых координационных сфер.

На рис. 4 приведены полевые зависимости величины ЭЭК, полученные при различных температурах. Видно, что для всех кривых в полях свыше  $0.8 \cdot 10^5$  А/м наблюдается участок, близкий к насыщению. Если в этой области ( $H > 0.8 \cdot 10^5$  А/м) провести сечение кривых  $\delta(H, T)$  при  $H = \text{const}$ , то получится зависимость, аналогичная приведенной на рис. 3. Видно, что с помощью магнитооптической методики в парамагнитной области можно получать зависимость  $\delta(H)$ , сходную с кривой технического намагничивания  $M(H)$ .

Отметим, что поле насыщения невелико и практически не зависит от температуры. Следовательно, при увеличении внешнего магнитного поля сначала увеличивается относительный объем СФ с проекцией спина вдоль поля, а при  $H > 0.8 \cdot 10^5$  А/м корреляции спиновых флуктуаций в течение времени их жизни происходят только вдоль поля.

На рис. 5 приведены энергетические зависимости ОП пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при различных температурах. Видно, что спектр имеет сложную структуру — в нем доминируются межзонные переходы, наиболее заметные из которых отмечены стрелками. С ростом температуры от 100 К довольно существенные изменения происходят в ближней ИК области — полоса  $a$ , по-видимому, исчезает при достижении температуры порядка 230 К или заметно смещается. Положение и интенсивность остальных полос практически не меняются. При дальнейшем росте температуры и переходе через  $T_c$  и  $T_s$  в спектрах ОП существенных изменений не происходит — возрастает относительный вклад в ОП в коротковолновой области спектра; количество полос в спектре не меняется. Для объяснения причин такого поведения спектров ОП необходимо предположить, что основную роль в формировании оптических эффектов принимают участие переходы электронов в одной спиновой подсистеме ( $\downarrow$ ) или реализуется такой случай, когда разность

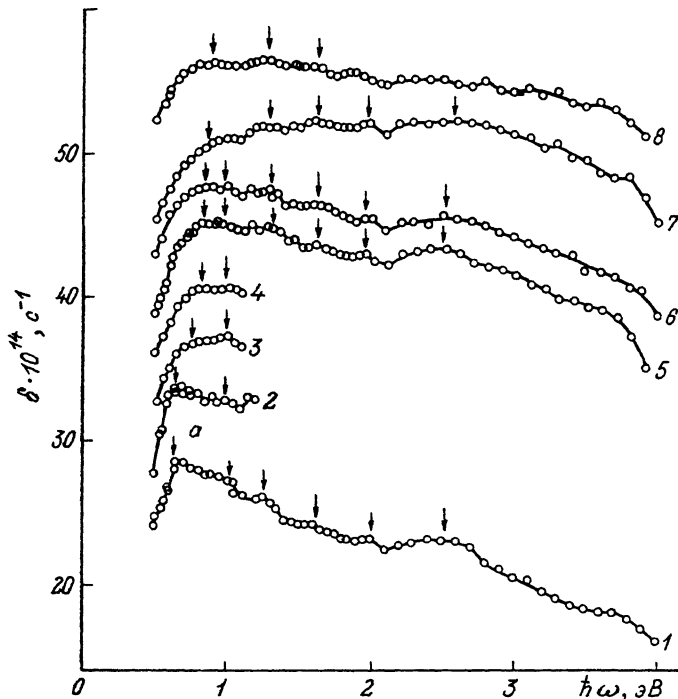


Рис. 5. Энергетические зависимости оптической проводимости пленок сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  при различных температурах.

1 — 123, 2 — 173, 3 — 205, 4 — 230, 5 — 293, 6 — 423, 7 — 500, 8 — 633 К. Спектры ОП 2—4 из-за сложности поддержания указанных температур в течение длительного времени измеряли в узком спектральном интервале. Кривые 1—4 последовательно смещены вниз, а кривые 6—8 — вверх по отношению к кривой 5 на 4 ед. шкалы.

величин энергий обменного расщепления заполненных и свободных зон незначительна. Поэтому в оптических эффектах (в отличие от магнитооптических) влияние намагниченности (макроскопической или локальной) не должно проявляться.

Исключение составляет лишь температурная зависимость поведения низкоэнергетической полосы *a*. Однако причина здесь, по-видимому, не связана с существованием обменного расщепления. Отличительной особенностью ЭСЭ сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  является выход на уровень Ферми очень узкого и интенсивного пика в энергетической зависимости плотности состояний в подзоне со спином вниз [12]. Незначительные внешние воздействия, например изменение температуры, могут привести к смещению уровня Ферми. В том случае, когда полоса межзонного поглощения образована переходами электронов с участием уровня Ферми, можно ожидать резкой зависимости интенсивности такой полосы от температуры. На основании близости энергетических интервалов между максимумом 1 в зависимости  $N(E)$ , выходящим на уровень Ферми, и максимумом 2 (рис. 6; 0.75 эВ) с определенным экспериментально положением полосы *a* (0.68 эВ) можно предложить следующий механизм образования этой полосы: пик 1 ( $E$ ) → пик 2.

Непонятным для нас является отсутствие температурной зависимости положения полос в спектрах ОП. Этот факт является удивительным потому, что в [13] отмечается сильная температурная зависимость параметра решетки сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  — в ферромагнитной области с ростом температуры параметр *a* уменьшается, а параметр *c* растет; в парамагнитной области как *a*, так и *c* увеличиваются с ростом температуры. Поэтому можно ожидать существования двух участков на

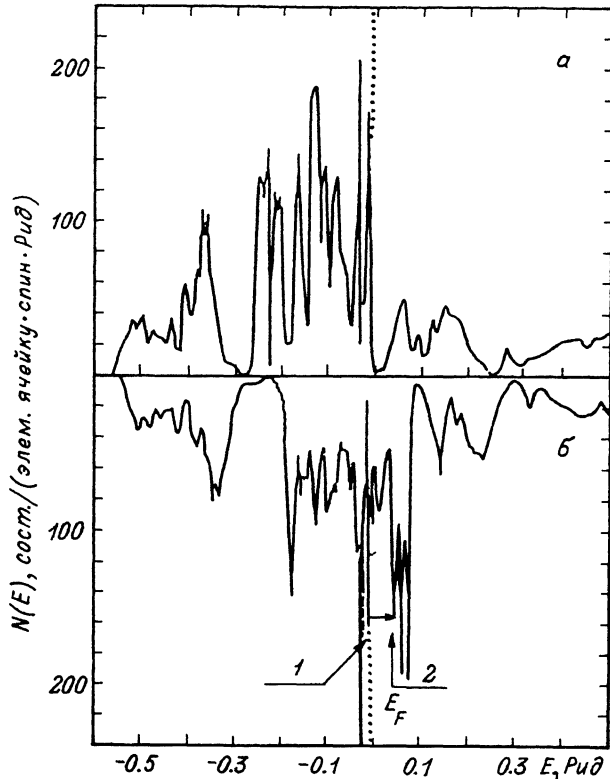


Рис. 6. Энергетическая зависимость плотности состояний в  $\text{Fe}_2\text{P}$  для спиновых подсистем по (а) и против (б) намагнитченности [12].

Стрелкой указан переход, ответственный за образование низкоэнергетической полосы межзонного поглощения.

температурной зависимости положения полос межзонного поглощения. Отсутствие такой зависимости, по-видимому, является следствием параллельного смещения участков в ЭСЭ, ответственных за образование полос межзонного поглощения. Более глубокое понимание природы спектров ОП сплава  $\text{Fe}_2\text{P}$  может быть получено при использовании результатов расчетов спектров ОП из первых принципов.

Изложенное в настоящей статье позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано, что в сплаве  $\text{Fe}_2\text{P}$ , являющемся слабым зонным ферромагнетиком, в парамагнитной области наблюдается ЭЗК. Такая возможность объясняется существованием выше  $T_c$  пространственных корреляций спиновых флуктуаций, температурную зависимость которых отражает кривая  $\delta(T)$ . При достижении температуры порядка  $T_c$  такие корреляции исчезают или их размер становится недостаточным для формирования спин-поляризованного ЭСЭ.

2. На основании сходства основных черт спектров ЭЗК в ферро- и парамагнитных областях можно сделать вывод о том, что основные особенности ЭСЭ в сплаве  $\text{Fe}_2\text{P}$  формируются в областях, размер которых имеет величину порядка 1.5 нм.

Авторы выражают благодарность А. Г. Леснику за полезные дискуссии при обсуждении результатов статьи и В. Н. Пушкарю за проведение электронно-микроскопических исследований структуры пленок.

- [1] Capellmann H. // J. Magn. Magn. Mat. 1982. V. 28. P. 250.
- [2] Лесник А. Г. // Металлофизика. 1987. Т. 9. С. 83.
- [3] Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М. Наука, 1988. С. 248.
- [4] Wilkinson C., Wappling R., Ziebeck K. R. A. // J. Magn. Magn. Mat. 1988. V. 78. P. 269.
- [5] Wappling R., Haggstrom L., Ericsson T. // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 258.
- [6] Fujii H., Uwatoko Y., Motoya K. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 1988. V. 57. P. 2143.
- [7] Носков М. М. Оптические и магнитооптические свойства металлов. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1989. С. 220.
- [8] Динамические и кинетические свойства магнетиков / Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Наука, 1986. С. 248.
- [9] Кудрявцев Ю. В., Мищенко И. Н., Дубовик Я. и др. // ФММ. 1991. Т. 65. № 5. С. 48.
- [10] Валенчик Л., Ганьшина Е. А., Гушин В. С. и др. // ФММ. 1989. Т. 67. № 6. С. 1108.
- [11] Takeuchi J., Masuda Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. P. 467.
- [12] Ishida S., Asano S., Ishida J. // J. Phys. F: Metal. Phys. 1987. V. 17. P. 475.
- [13] Lundgren L., Tarmohamed G., Beckman O. et al. // Physica Scripta. 1978. V. 17. P. 39.

Институт металлофизики АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
25 октября 1991 г.  
В окончательной редакции  
3 марта 1992 г.