

УДК 546.681 : 537.531

ПРИМЕСНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

С. К. Годовиков

При изучении методом ЯГР сверхтонких магнитных полей на примесях ^{119}Sn в монокристаллах тяжелых РЗМ было найдено, что микрообласть магнитного окружения атома примеси обладает рядом специфических свойств, отличных от свойств матрицы. Представлены данные по изучению этих микрообразований на примере Tb и Dy.

Долгое время считалось, что немагнитная примесь в редкоземельной матрице (РЗМ) не оказывает существенного влияния на свое магнитное окружение. Это допущение лежало в основе применения изотопа ^{119}Sn в качестве ЯГР зонда для исследования РЗМ. И действительно, такая техника позволяет довольно точно фиксировать, например, точки магнитных фазовых переходов или наличие разных положений в магнитной структуре. Однако, попытка построения точных моделей структур методом ЯГР привела к необходимости введения представлений об активном поведении немагнитной примеси [1]. Главный механизм влияния примеси — разница эффективных зарядов иона примеси и РЗ узла, приводящая к возникновению локальной магнитной анизотропии [2]. Образуется система из положительно заряженного иона, притянутого к нему электронного облака и локального магнитного окружения, которую предлагается назвать примесным магнитным центром (ПМЦ). Это образование характеризуется целым рядом физических свойств.

1) Разориентация моментов [3]. Моменты в окружении Sn, даже в коллинеарных структурах, повернуты на некий средний угол α . Например, в Tb $\alpha \sim 10^\circ$ при 4.2 К и возрастает до 30° при ~ 200 К. Примесный магнитный центр является областью возмущения магнитной структуры, которое простирается на несколько межатомных расстояний.

2) Магнитный гистерезис. Действие магнитного поля на ПМЦ может вызвать необратимое «замораживание» структуры, сформированной в поле. Разрушить ее можно только нагревом выше некоторого предела T_k . Обычно T_k близко к температуре Кюри данной матрицы.

3) Собственная магнитная анизотропия. Комплекс моментов в ПМЦ имеет собственную энергию связи и собственную магнитную анизотропию, которая не коррелирует с анизотропией матрицы.

4) Метастабильность [4]. При некоторых условиях (обычно вблизи точки Нееля) ПМЦ теряет устойчивость и распадается в структуру, имеющую меньшую намагниченность. Физическим источником метастабильности являются флуктуации обменной энергии, а также фрустрация моментов.

5) Фрустрация моментов. В ПМЦ возникают оси анизотропии, направленные из узла РЗМ на атом примеси, и моменты перпендикулярны этим осям [2]. В результате возникает фрустрация моментов вдоль осей $[11\bar{2}0]$ — \bar{a} и ее отсутствие вдоль $[10\bar{1}0]$ — b . Это должно приводить к некоторой разнице сверхтонких (СТ) полей в этих двух ситуациях.

В настоящей работе приведены результаты изучения ПМЦ в области антиферромагнитного упорядочения Tb и ферромагнитного упорядочения Dy.

1. Методика эксперимента

Большая часть измерений производилась в наливном криостате с теплообменным газом (гелием), в котором в качестве хладагента использовался жидкий азот. Автоматическая система регулирования температуры обеспечивала точность в 0.1 К непрерывно в течение нескольких суток. Нужная температура достигалась «снизу» нагревом от 77 К. Для получения магнитных полей H_0 до 4.3 кЭ использовался электромагнит. Часть результатов была получена на установке со сверхпроводящим магнитом [5]. Технология получения монокристаллических поглотителей описана в [8].

2. Примесные магнитные центры в тербии

Как отмечено в [3], коллинеарная, ферромагнитная структура матрицы Tb существенно искажается вблизи узлов локализации атомов примеси (0.5 ат. % ^{119}Sn). Интересно проследить влияние примеси на магнитную структуру в антиферромагнитной области (220—230 К), где наиболее заметна конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий, специфически присущая Tb среди прочих РЗМ. Следствием этой конкуренции является, например, образование состояния типа спинового стекла в аморфном Tb — единственный пример среди элементов [6].

На рис. 1 приведены результаты исследования сверхтонких $H_{\text{СТ}}$ полей во всей области магнитного упорядочения монокристаллического Tb (а) и аналогичные данные для поликристалла Tb, заимствованные из работы [7] (б). Характерно, что эти кривые довольно сильно расходятся, имея при 4.2 К существенно разные исходные значения $H_{\text{СТ}}=288$ и 235 кЭ. Однако в относительных, приведенных к значениям при 4.2 К, единицах это различие становится заметным лишь при подходе к температурам порядка 200 К (рис. 1, в, г). В АФ области ход приведенных кривых принципиально различен.

На рис. 2 приведены данные по $H_{\text{СТ}}$ в области температур >210 К. Каждая точка рис. 2 получена за время ~ 4 ч, протекшее с момента выхода на нужную температуру; отчетливо прослеживается точка Нееля (230 К) и почти не заметна точка Кюри (220 К). Кривая в поле 2 проходит выше кривой 1 начиная с температур ~ 225 К.

Оказалось, что кривая 1, если получать ее не через 4 ч после выхода на температуру, а через 8, 12 и т. д. часов, не воспроизводится, проходя все ниже и ниже в зависимости от времени. При $T=225$ К характерная зеемановская шестерка линий превращается в дублет, расщепление которого существенно уменьшается со временем. Обработка этих и всех прочих спектров производилась по модели одного зеемановского секстета с соотношением интенсивностей линий 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3 и варьируемым параметром полуширины $\gamma/2$. Результаты обработки приведены на рис. 3. Видно, что уменьшение $H_{\text{СТ}}$ со временем наиболее заметно при подходе к T_N , т. е. «распад» $H_{\text{СТ}}$ ускоряется с ростом T . Наложение внешнего поля небольшой величины (0.5—1.0 кЭ) вдоль направления легкого намагничивания в базисной плоскости b значительно тормозит распад (рис. 3). Чрезвычайно характерно, что параметр $\gamma/2$ при $H_0=0$ растет со временем, а в приложенном поле практически не изменяется.

При обсуждении этих результатов прежде всего необходимо найти причину временной зависимости $H_{\text{СТ}}$. Очевидно, что за время порядка часов и суток магнитный момент отдельного РЗ иона поворачиваться не может. Время это — микроскопическое, характерное время релаксации для магнетиков группы РЗМ, оно должно составлять $\sim 10^{-13}$ с [8]. Поскольку уменьшение $H_{\text{СТ}}$ — уменьшение момента окружения иона при-

меси, то вполне вероятно, что на отдельных примесных центрах это изменение происходит мгновенно, в то время как другие ПМЦ находятся при этом в исходном, «нераспавшемся», состоянии. Существует определенная

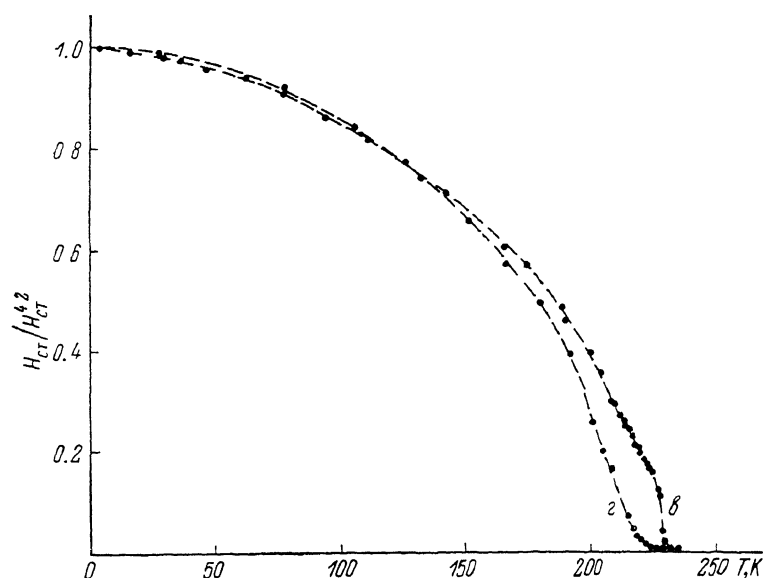
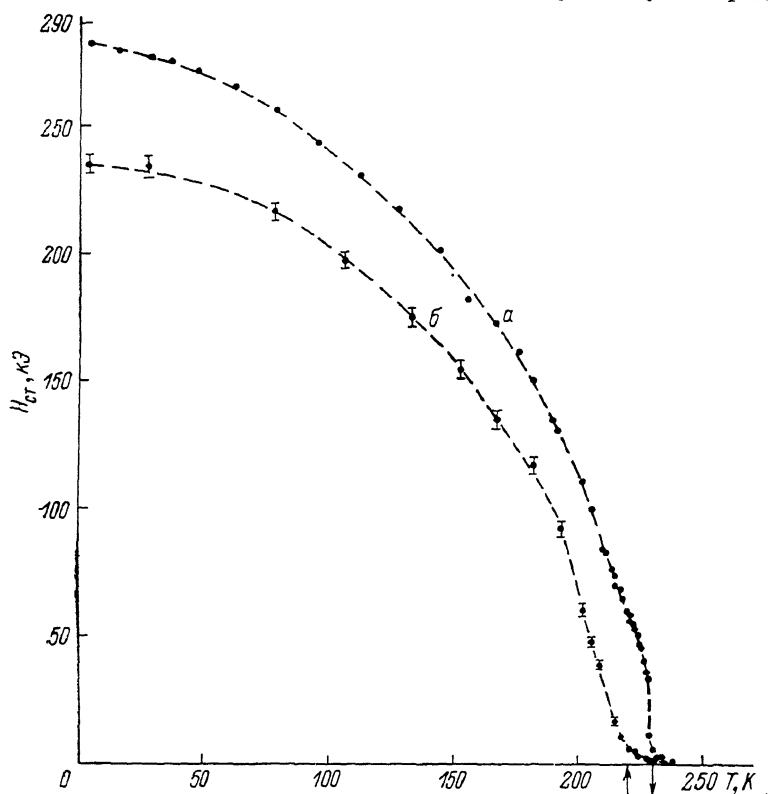


Рис. 1. Температурные зависимости СТ магнитных полей на примесях (0.5 ат.%) ^{119}Sn в Tb.

вероятность перехода из метастабильного ($H_{\text{СТ}}$ велико) в стабильное ($H_{\text{СТ}}$ мало) состояние. С течением времени в образце накапливаются центры, где уже произошел поворот системы моментов и $H_{\text{СТ}}$ мало. Возникает суперпозиция парциальных мессбауэровских спектров двух типов —

«исходного» и «распавшегося», — которая постепенно, за время порядка часов и суток, сдвигается в сторону «распавшегося» спектра. Внешне это должно выражаться в уменьшении со временем $H_{СТ}$ и росте параметра $\gamma/2$, что и наблюдается.

Очевидно, что метастабильность магнитной структуры ограничивается пределами ПМЦ, радиус которого R можно оценить кристаллографически в предположении, что соседние ПМЦ не взаимодействуют между собой. Это дает верхний предел для данной концентрации примеси (1 атом на 200 атомов Tb) $R \leq 19 \text{ \AA}$. По оценкам [9], время распада $H_{СТ}$ экспоненциально зависит от числа n моментов в ПМЦ и при $n \sim 45$ может составить величину порядка суток.

Правомерен вопрос, какие существуют основания считать, что все моменты в ПМЦ скачком и одновременно изменяют свою ориентацию? Почему нельзя рассматривать изменение ориентации отдельных моментов, статистически происходящее в примесных магнитных центрах по всему кристаллу? Такой механизм также может привести к зависимости $H_{СТ}$

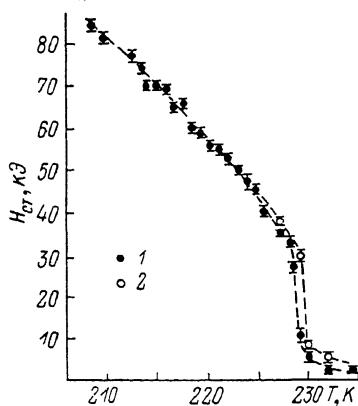


Рис. 2. Температурные зависимости СТ полей в монокристалле Tb в области антиферромагнитного упорядочения в нулевом внешнем поле (1) и 0.5 кЭ (2).

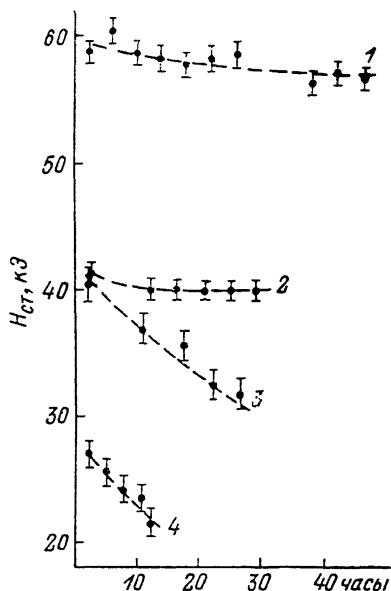


Рис. 3. Временная зависимость СТ полей в Tb+0.5 ат. % ^{119}Sn при $T = 219.0$ (1), 225.5 (2, 3), 228.4 К (4). $H_0 = 0.5$ кЭ (2) и 0 (3).

от времени. Однако, как отмечено в [2, 9], отдельный момент из локального окружения не может скачком изменить свою ориентацию. Для этого необходимо слишком много энергии, порядка $T_N \sim 230 \text{ K}$. В коллективном же образовании, которое включает несколько десятков моментов, энергии требуется на 1—2 порядка меньше.

Физическим источником явления распада являются, по-видимому, флуктуации обменной энергии в области T_N . Здесь из всех видов энергии, управляющих магнитным порядком, наиболее существенна лишь обменная энергия. Магнитная анизотропия в базисной плоскости в АФ области практически отсутствует. Но в области T_N величина обменной энергии сравнима с энергией тепловых флуктуаций, т. е.

$$|2J S_1 S_2 \cos \theta| \simeq kT, \quad (1)$$

где J — обменный интеграл; S_1, S_2 — спины ионов; θ — угол между ними. Это приводит к флуктуациям обменной энергии и, следовательно, флуктуациям $\cos \theta$ или магнитного порядка. Благоприятным обстоятельством в отношении неустойчивости структуры является наличие конкурирующих обменных взаимодействий в Tb. Это неизбежно приводит к фрустрации некоторого количества моментов и дополняет механизм тепловых флуктуаций. Приложение H_0 создает параллельную ориентацию момен-

тов. Это увеличивает обменную энергию за счет увеличения $\cos \theta$, а также явления парапроцесса. В результате этого вероятность флуктуаций обменной энергии уменьшается, т. е. в 1 с распадается меньшее число ПМЦ (рис. 3). Понижение T также должно замедлять распад (рис. 3), так как при этом резко возрастает обменная энергия. Повышение устойчивости ПМЦ в приложенном H_0 выражается также и в стабильности параметра $\gamma/2$.

Отсутствие аномалий в точке Кюри (рис. 2), где коллинеарная ферромагнитная структура матрицы перестраивается в геликоидальную антиферромагнитную, — следствие обособленности ПМЦ. С другой стороны, исчезновение $H_{СТ}$ в точке Нееля — следствие исчезновения обменного взаимодействия в матрице, т. е. на границе ПМЦ, в результате чего происходит его разрушение и переход в парамагнитное состояние.

Различие данных для поли- и монокристалла можно, вероятно, объяснить присутствием в порошкообразном поглотителе, имеющем сильно развитую поверхность, добавочного количества ПМЦ за счет диффузии газовых немагнитных примесей из воздуха. Включаясь в состав ПМЦ олова, эти примеси уменьшают магнитный момент центра и обменную связь внутри него. Это может привести к уменьшению в сравнении со случаем монокристалла $H_{СТ}$ и увеличению скорости распада в соответствующей области температур. Если ПМЦ будет распадаться за время, меньшее, чем характерное время измерений (2—4 ч), то зависимость $H_{СТ}$ от T для поликристалла должна пойти ниже, чем для случая монокристалла. Эти закономерности действительно можно наблюдать на рис. 1 (a и b , v и z).

Из рис. 2 и 3 можно оценить параметр $\alpha \sim 30^\circ$ в начале распада и $\sim 45^\circ$ в конце его.

Наблюдавшееся впервые изменение сверхтонкого поля в зависимости от макроскопического времени представляет некий общий интерес. Гигантская магнитная вязкость редкоземельных магнетиков известна со времени работы [10], в которой, в частности, было показано, что время релаксации намагниченности для Tb, содержащего 0.5 ат. % разных примесей, в области перехода в АФ состояние может достигать 160 с. Различие времен релаксации матрицы и ПМЦ связано, видимо, с тем, что магнитная анизотропия в пределах ПМЦ составляет 2—3 кЭ [3], что на порядок больше анизотропии матрицы в АФ области. Более жесткая связь моментов придает ПМЦ большую временную устойчивость.

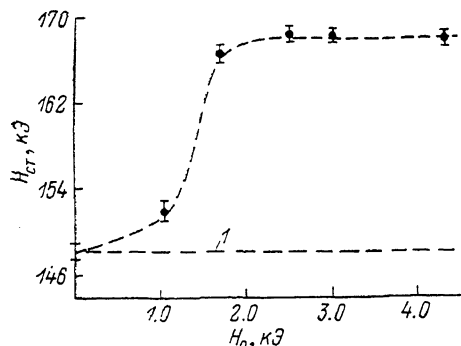
Явление длиннопериодного спада намагниченности хорошо известно в спиновых стеклах. Например, в системе Y+3 ат. % Tb намагниченность спадает за время ~ 4000 с [11]. Это следствие того, что система спинового стекла многократно вырождена, что приводит к процессам медленного блуждания между энергетическими «долинами». Однако микроскопический механизм спада намагниченности не изучен. Данные по зависимости сверхтонкого поля от макроскопического времени в спиновых стеклах отсутствуют.

Система Tb+0.5 ат. % ^{119}Sn спиновым стеклом в общепринятом смысле не является, поскольку она сильно разбавлена. Однако ее можно рассматривать как зародышевую стадию образования спинового стекла, когда отдельные кластеры — ПМЦ — не взаимодействуют между собой. Отсюда можно предположить, что механизм спада намагниченности в спиновом стекле носит характер, близкий к распаду ПМЦ. Увеличение концентрации немагнитной компоненты в Tb должно приводить к взаимодействию ПМЦ и ускорению процесса распада.

3. Магнитный гистерезис ПМЦ в диспрозии

Индивидуальность ПМЦ, его специфическое поведение на фоне свойств матрицы проявляются, помимо описанного явления метастабильности, также в явлении магнитного гистерезиса магнитной структуры. Особенно наглядно оно выражено в коллинеарной ферромагнитной структуре Dy.

Монокристаллический образец Dy толщиной ~ 0.1 мм содержал 0.3 ат. % ^{119}Sn . Магнитное поле прикладывалось в базисной плоскости. Напряженность его изменялась в пределах 0—4.3 кЭ, время действия составляло 15 мин. Снятие поля вызывало необратимое увеличение $H_{\text{СТ}}$ на величину до $\sim 15\%$ (со 148 до 168 кЭ). Результаты для температуры 77 К приведены на рис. 4. Видно, что $H_{\text{СТ}}$ насыщается в полях ~ 2 кЭ. Сформированное гистерезисное состояние устойчиво, оно сохраняется по крайней мере не менее недели. Разрушить его можно только путем нагрева на $\Delta T \gg 8$ К, т. е. переходом через точку Кюри (85 К для Dy). СТ поле в области 85 К не зависит от времени выдержки при данной температуре в пределах



15 мин—5 ч, т. е. распад гистерезисного состояния происходит достаточно быстро. В антиферромагнитном состоянии (100 К) гистерезис обнаружен не был.

Гистерезис в коллинеарной структуре Tb был обнаружен ра-

Рис. 4. Магнитный гистерезис СТ поля в монокристалле Dy+0.3 ат. % ^{119}Sn , $T=77$ К.

1 — общепринятое поведение СТ поля.

нее в области ~ 200 К [3]. Однако там он был довольно слабо выражен (~ 5 кЭ). Известны также проявления гистерезиса в структурах Ho и Er [1], однако в последних случаях неясна роль структуры самой матрицы. Вероятно, гистерезис в Dy представляет собой свойство памяти ПМЦ в наиболее чисто выраженном виде, так как коллинеарная структура матрицы никоим образом не может подвергаться остаточным явлениям.

В чем причина возникновения гистерезиса в ПМЦ? Вероятно, исходное и конечное состояния ПМЦ разделены энергетическим барьером, высота которого определяется дополнительной энергией магнитострикции, возникающей при намагничивании ПМЦ внешним полем. Высоту барьера можно оценить в ~ 10 К. Характерно, что разрушение ПМЦ происходит не совсем до исходного состояния, а существует некоторый остаточный «хвост» явления. Из рис. 4 можно оценить средний угол α разориентации моментов в исходном состоянии ПМЦ в $\sim 28^\circ$.

Из рис. 4 видно, что магнитная анизотропия ПМЦ не превышает ~ 2 кЭ, в то время как анизотропия матрицы при 77 К составляет ~ 20 кЭ. Интересно, что в Tb в области ~ 200 К эти величины равны соответственно ~ 2.5 и 0.1 — 0.5 кЭ. Таким образом, анизотропия ПМЦ не коррелирует с анизотропией матрицы и держится на уровне нескольких кЭ в этих случаях. Это означает, что комплекс моментов в ПМЦ обладает собственной энергией связи, что еще раз подтверждает реальность ПМЦ как самостоятельного физического объекта.

4. Фрустрация моментов

В ПМЦ, согласно [2], могут возникать оси анизотропии, направленные из узла РЗМ на атом примеси. Расположение моментов представлено на рис. 5. Будем считать, в грубом приближении, что $H_{\text{СТ}}$ определяется только ближайшими к атому Sn шестью моментами. Тогда ситуация, когда ось b является осью легкого намагничивания, характеризуется одним значением $H_{\text{СТ}}$. Ситуация, когда ось \bar{a} выступает в этой роли, характерна возникновением фрустрации моментов 1 и 2 и двумя значениями $H_{\text{СТ}}$. Одно из них связано с параллельной ориентацией моментов 1 и 2, второе — с антипараллельной. Время жизни фрустрированных состояний достаточно велико, чтобы возникло отличное от нуля значение $H_{\text{СТ}}$. Разница полей,

по оценкам, может достигать от 4 до 13.4 % в зависимости от числа ближайших соседей, принятых во внимание. Очевидно, что перемагничивание образца с оси b на ось \bar{a} должно приводить как минимум к размытию спектра.

Эти теоретические соображения, изложенные в [2] и проливающие свет на структуру ПМЦ, были подвергнуты экспериментальной проверке. Монокристалл Tb намагничивался при 4.2 К в поле 30 кЭ, вполне достаточном для преодоления анизотропии матрицы в базисной плоскости. Монокристалл Dy изучался при 119 К в поле 2.5 кЭ, также достаточном для поворота моментов в базисной плоскости.

Было найдено, что действительно перемагничивание с оси b на ось \bar{a} приводило к уширению линий спектров, т. е. к увеличению параметра $\gamma/2$ в модели одного сектета. На другом языке это эквивалентно увеличению параметра дисперсии сверхтонкого поля $\Delta H_{\text{СТ}}$. Дисперсия определялась по модели равновероятного распределения полей в интервале $H_{\text{min}} - H_{\text{max}}$ при фиксированном значении $\gamma/2 = 0.770$ мм/с. Результаты обработки по этим двум моделям сведены в таблицу. Здесь $H_{\text{СТ}}^{\text{ср}}$ — среднее значение СТ поля при температуре измерений; ΔH_a ; ΔH_b — дисперсии $H_{\text{СТ}}$ для образцов, намагниченных вдоль \bar{a} и b . Исходная дисперсия ΔH_b связана с магнитными и кристаллическими неоднородностями, всегда имеющимися в образцах.

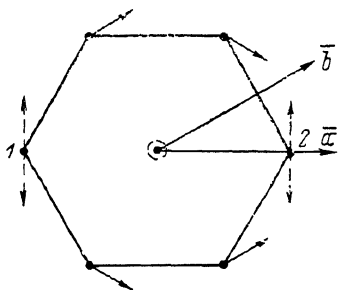


Рис. 5. Схема возникновения фрустрации моментов.

Увеличение дисперсии, или $\gamma/2$, означает, что действительно при намагничивании вдоль \bar{a} могут генерироваться другие значения $H_{\text{СТ}}$, что согласуется с теоретической моделью фрустрации моментов.

Параметры ЯГР спектров намагниченных образцов Tb и Dy

	$H_{\text{СТ}}^{\text{ср}}$, кЭ	$\frac{\Delta H_a - \Delta H_b}{\Delta H_a}$	$\gamma/2$	
			$H_0 \parallel b$, мм/с	$H_0 \parallel \bar{a}$, мм/с
Tb	250.63	+21.3 %	0.809 ± 0.030	0.937 ± 0.040
Dy	83.70	+13.0 %	0.781 ± 0.050	0.905 ± 0.050

Перечисленные индивидуальные свойства ПМЦ вовсе не означают полной изолированности центра от матрицы. ПМЦ чувствует точки переходов в ферро- и антиферромагнетизм, точки перехода в соизмеримое состояние [5]. Связано это с тем, что матрица задает определенную интенсивность обменного взаимодействия, управляющего поведением границы ПМЦ.

Обнаруженные в тяжелых РЗМ новые виды магнитных образований — ПМЦ — важны для понимания механизма влияния примесей на магнитные и другие физические свойства металлов, для физики процессов намагничивания в материалах с примесями, для физики спиновых стекол как возможные модели зародышей спинового стекла, а также представляют интерес для применений в устройствах магнитной памяти.

Фрустрация, метастабильность, гистерезис, разориентация ПМЦ представляются взаимосвязанными и взаимообусловленными явлениями, которые требуют комплексного экспериментального и теоретического изучения как в группе РЗМ, так и в других магнетиках.

Автор выражает благодарность Ю. П. Ирхину и Е. В. Розенфельду за обсуждение результатов.

- [1] Годовиков С. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 12. С. 2315—2325.
[2] Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 205—209.
[3] Годовиков С. К., Метлушко В. В., Морева Н. И., Фиров А. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 685—691.
[4] Годовиков С. К., Метлушко В. В., Морева Н. И., Фиров А. И. // Тез. докл. II совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Грозный, 1987. С. 186.
[5] Годовиков С. К. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1291—1299.
[6] Hauser J. J. // Sol. St. Comm. 1985. Т. 55. N 2. P. 163—166.
[7] Богданов П. В., Годовиков С. К., Козин М. Г. и др. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 6. С. 2120—2129.
[8] Collins G. S., Chowdhury A. R., Hohenemser C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 7. P. 4747—4751.
[9] Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В. // См. [4]. С. 166.
[10] Белов К. П., Никитин С. А., Гуртовой К. Г. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. № 1. С. 157—159.
[11] Yeshurun Y., Ketelsen L. J. P., Salamon M. B. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 11. P. 7425—7429.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
НИИЯФ
Москва

Поступило в Редакцию
7 июня 1988 г.
В окончательной редакции
16 августа 1988 г.