

Долговременная релаксация упорядоченной магнитной структуры

© С.К. Годовиков, Ю.Д. Перфильев*, Ю.Ф. Попов*, А.И. Фиров**

Научно-исследовательский институт ядерной физики
при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия

** Институт металлургии им. А.А.Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 1 июля 1997 г.)

В окончательной редакции 30 сентября 1997 г.)

При исследовании методом эффекта Мессбауэра параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах Fe^{57} в ферритмагнетике $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$ впервые обнаружен эффект долговременной (дни, месяцы) релаксации упорядоченной магнитной структуры. Он выражается в том, что после действия на образец импульсного магнитного поля (до 250 кОе) часть моментов изменяет свою ориентацию, а затем медленно, путем постепенного "распада" кластеров переориентированных моментов, возвращается в исходное состояние. Произведена теоретическая оценка времени релаксации.

Явления гигантской магнитной анизотропии и гигантской магнитострикции, обнаруженные в 60-х годах в редкоземельных магнетиках, не исчерпывают, по-видимому, весь набор "гигантских" магнитных свойств, присущих лантаноидам. Отдельные работы последних тридцати лет указывают на возможность существования еще одного такого свойства, связанного с зависимостью от времени некоторых макроскопических магнитных параметров. Так, например, известно [1], что время релаксации для Tb, содержащего 0.5 at.% разных примесей, может достигать 160 s в области перехода в антиферромагнитное состояние. В работе [2] для Tb в области температур выше 135 К наблюдалось спадание начальной восприимчивости за период ~ 320 min, которое было связано с внутренним свойством Tb, а не с присутствием примесей. Авторы [3] обнаружили упругое последствие, соответствующее большой магнитной вязкости некоторых соединений Tb с Gs и Dy. Характерные времена релаксации составляли $\sim 10^2$ s. Длиннопериодное спадание наведенной намагниченности известно также в спиновых стеклах, содержащих редкоземельные элементы. Например, в системе $Y + 3$ at.% Tb [4] намагниченность спадает за время ~ 4000 s. Это является следствием того, что система спинового стекла многократно вырождена, что приводит к процессам медленного блуждания между энергетическими "долинами". Однако микроскопический механизм спадания намагниченности, а также других макропараметров не был известен в вышеупомянутых работах, да и сама постановка этой проблемы отсутствовала.

Первый шаг к пониманию микроскопического механизма был сделан в работе [5], в которой были обнаружены и исследованы временные зависимости сверхтонких взаимодействий на примесном Sn^{119} в металлическом Tb. Оказалось, что магнитное окружение атома Sn при некоторых условиях (обычно вблизи точки Нееля) теряет устойчивость и распадается в структуру, имею-

щую меньшую локальную намагниченность. Характерные времена "распада" — часы, сутки. В приложенном магнитном поле распад тормозится. Было предложено, что явление носит кластерный, микроколлективный характер. Его уместно было бы назвать гигантской магнитной вязкостью магнитной структуры редкоземельного магнетика по аналогии с другими специфическими свойствами этого класса веществ. Было бы чрезвычайно интересно определить контуры области существования этого явления. В связи с этим и было предпринято настоящее исследование, выполненное на этот раз на соединении $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$ методом мессбауэровской (Fe^{57}) спектроскопии.

Интерметаллид $TbFe_2$ — ферритмагнетик с высокой точкой Кюри (682 К); его константы магнитной анизотропии $K_1 = -7 \cdot 10^7$ erg/cm³ и магнитострикции $\lambda_s = 2 \cdot 10^{-3}$ при 300 К также очень велики [6]. Замещение Tb иттрием вводит некоторый беспорядок в периодическое расположение магнитных ионов Tb и создает предпосылки для разбаланса энергии обмена, магнитной анизотропии и магнитострикции в сторону, благоприятную для проявления возможных эффектов метастабильности.

1. Методика эксперимента

Для создания возмущения в системе магнитных моментов использовались импульсные магнитные поля напряженностью до 250 кОе и с длительностью импульса в несколько миллисекунд. Поля создавались в зазоре соленоида при разряде батареи конденсаторов. Поле 125 кОе формировалось при комнатной температуре, а 250 кОе — при охлаждении соленоида и образца жидким азотом. Основной исследовательский метод — мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} . Была применена на установках "Персей", которая позволяет измерять параметры сверхтонких взаимодействий с точностью до

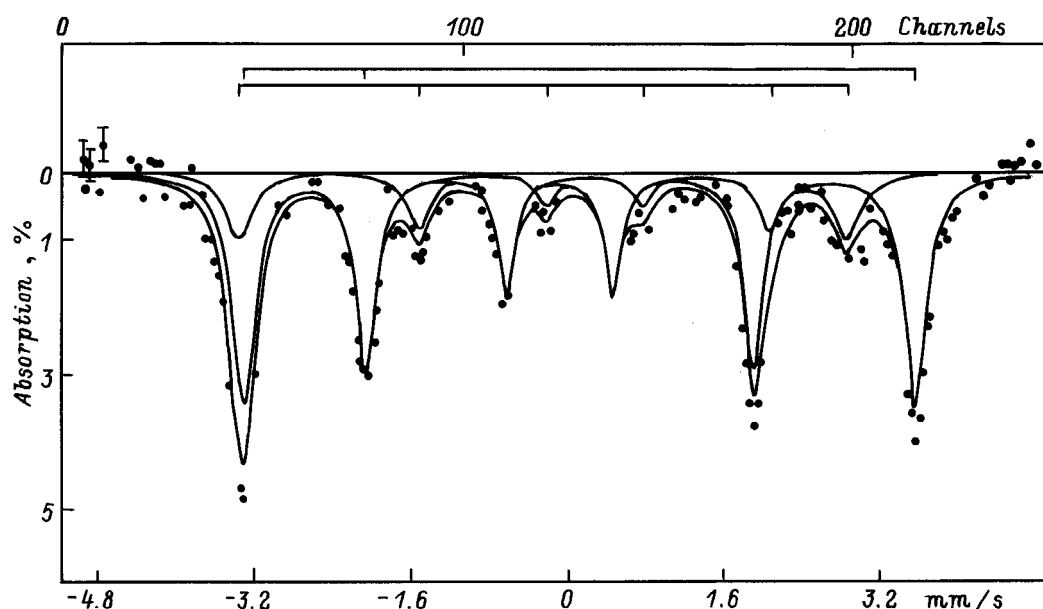


Рис. 1. Мессбауэровский (Fe^{57}) спектр $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$. $T = 293$ К. Спектр обработан по модели двух секстетов линий.

10^{-3} mm/s и источник Co^{57} в Сг активностью ~ 10 mCi. Магнитные параметры измерялись на высокоточном магнитометре. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-3.

2. Результаты экспериментов

Мессбауэровский спектр образца $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$ при 293 К представлен на рис. 1. Спектр хорошо соответствует параметрам, характерным для соединений серии RFe_2 [7,8]. Он разлагается на два секстета линий с различными сверхтонкими магнитными полями (H_1 и H_2), изомерными сдвигами (δ_1 и δ_2), квадрупольными расщеплениями (Q_1 и Q_2) ширинами линий (Γ_1 и Γ_2) и заселенностями A_1 и A_2 (A_1/A_2). Параметры сведены в табл. 1. В первой строке таблицы приведены параметры исходного спектра, а во второй — параметры спектра, который был получен непосредственно после действия поля 125 kOe (1 импульс). Время получения спектра составляло 10–12 h. Из табл. 1 видно, что действие поля изменяет существенно лишь один параметр — A_1/A_2 . Прочие параметры в пределах экспериментальных ошибок стабильны, за исключением, быть может, параметра Γ_2 , который незначительно возрастает. Итак, действие

поля вызывает гистерезис магнитной структуры образца, который существует в течение времени, достаточного по крайней мере для получения спектра. Интересно было проверить, насколько устойчиво сформированное гистерезисное состояние.

Оказалось, что параметр A_1/A_2 релаксирует на исходный уровень за время порядка месяца (рис. 2, a). Повторное действие магнитного поля приводит к такому же гистерезисному эффекту, но время релаксации уменьшается до одной недели (рис. 2, b).

Очень важно было установить, при каких условиях гистерезисное состояние не распадается, т.е. обладает абсолютной временной устойчивостью. Для этого из того же самого куска материала был приготовлен образец, который не имел магнитной предыстории. Он был подвергнут действию поля 250 kOe серией из пяти импульсов, следовавших с интервалом 10 min. Результат представлен на рис. 2, c. Видно, что глубина перестройки структуры здесь такая же, как в случаях, представленных на рис. 2, a, b, но релаксация отсутствует в течение по крайней мере двух месяцев.

Измерения петель магнитного гистерезиса показали, что $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$ является достаточно магнитомягким материалом. Его коэрцитивная сила составляет ~ 250 Oe

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$ ($T = 293$ К)

	H_1 , kOe	H_2 , kOe	δ_1 , mm/s	δ_2 , mm/s	Q_1 , mm/s	Q_2 , mm/s	A_1/A_2	Γ_1 , mm/s	Γ_2 , mm/s
Исходное состояние	212.9 (0.2)	193.2 (0.7)	0.016 (0.002)	0.011 (0.008)	0.204 (0.004)	-0.534 (0.017)	3.1 (0.1)	0.30 (0.01)	0.34 (0.03)
После действия поля 125 kOe	212.9 (0.2)	193.8 (0.7)	0.017 (0.002)	0.0101 (0.008)	0.206 (0.004)	-0.555 (0.016)	2.4 (0.1)	0.31 (0.01)	0.41 (0.03)

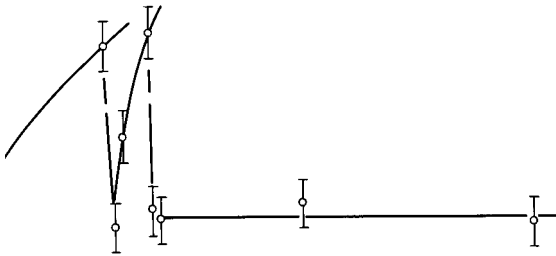


Рис. 2. Долговременная релаксация в $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$. *a* — после действия поля 125 кОе, *b* — после повторного действия поля 125 кОе, *c* — после действия поля 250 кОе.

у исходного материала и уменьшается до ~ 190 Ое после действия поля 125 кОе (случай показанный на рис. 2, *a*). Рентгеноструктурный анализ выявил, что исходное значение параметра решетки гцк-структуры $a = 7.345 \pm 0.001 \text{ \AA}$ не изменяется после действия поля 250 кОе.

Эксперимент по поиску гистерезиса параметра A_1/A_2 был проведен также в слабом поле 4.7 кОе, которое создавалось электромагнитом в течение 10 min при 293 К. Никаких изменений A_1/A_2 , а также других параметров спектра обнаружено не было.

3. Обсуждение результатов

Прежде всего следует отметить, что наблюдаемые явления никак не связаны с процессами макроскопического намагничивания и размагничивания $Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe_2$. Образец не превращается под действием импульсного поля в постоянный магнит, так как величина его коэрцитивной силы незначительна. Кроме того, остаточное намагничивание привело бы к заметному магнитоstrictionному эффекту, который отсутствует с точностью до 0.001 \AA . И наконец, параметры H_1 и H_2 до и после действия поля идентичны, т.е. внутреннее поле в образце, наведенное действием внешнего поля, ничтожно мало. Причину гистерезиса и релаксации A_1/A_2 следует искать в микроскопическом устройстве собственно магнитной структуры исследуемого материала.

Обратимся к природе полей H_1 и H_2 , которая считается достаточно хорошо изученной в классе соединений RFe_2 [7,8]. Они имеют структуру типа фаз Лавеса, атомы железа располагаются в вершинах тетраэдров, имея симметрию $\bar{3}m$. Оси третьего порядка лежат в направлениях $[111]$. Атомы R образуют алмазную решетку, на элементарную ячейку приходится четыре единообразно выстроенных тетраэдра атомов Fe. Фрагмент структуры RFe_2 представлен на рис. 3.

Атомы железа кристаллографически абсолютно эквивалентны, если кристалл не намагничен. Присутствие магнитной оси создает различие между ними, поскольку

угол θ между осью аксиально-симметричного градиента электрического поля и магнитным полем не будет, вообще говоря, одинаковым для всех атомов железа (рис. 3). Если направление намагниченности — ось $[111]$, то существуют два класса различных атомов железа: те, для которых $\theta = 0$, и те, для которых $\theta = 70^\circ 32'$. Они присутствуют в отношении 1:3 (рис. 3) и могут быть различимы в мессбауэровском эксперименте, поскольку комбинированный эффект магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействия зависит от угла θ . Возможны также еще два случая: направление легкого намагничивания $[110]$ (две пары неэквивалентных узлов и отношение интенсивностей спектров 1:1), и направление легкого намагничивания $[100]$ (все узлы эквивалентны и имеется только один мессбауэровский спектр).

В структуре $TbFe_2$ ось легкого намагничивания $[111]$, т.е. параметр A_1/A_2 должен быть равным трем, что и наблюдается в нашем случае. Итак, параметр A_1/A_2 есть отношение заселенностей двух магнитно-неэквивалентных положений, показанных на рис. 3. Рассмотрим наиболее вероятную причину изменения A_1/A_2 под действием внешнего поля.

В кубической решетке существуют четыре направления легкого намагничивания типа $[111]$ (диагонали куба). Энергетически они абсолютно эквивалентны, но разделены между собой достаточно высокими барьерами. В каждой данной элементарной ячейке моменты выстраиваются вдоль какой-то одной оси $[111]$, в силу чего $A_1/A_2 = \text{const}$ по всем ячейкам. Сильное внешнее поле способно, однако, нарушить это постоянство. В пределах одной и той же ячейки часть моментов может быть переориентирована на другую ось типа $[111]$. Например,

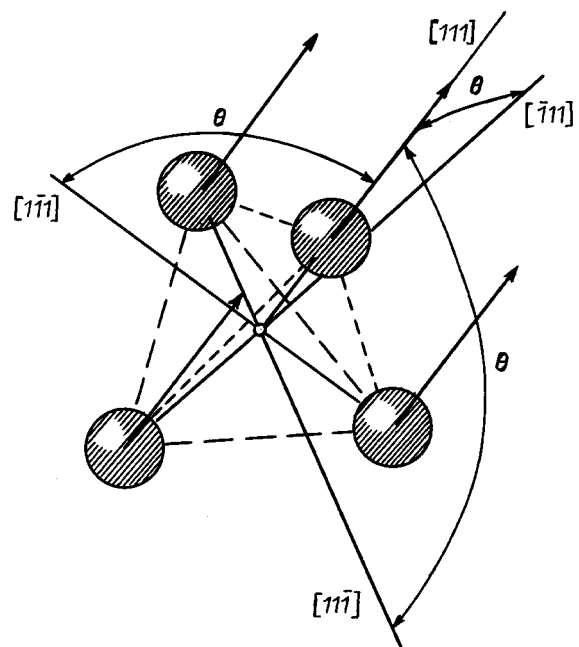


Рис. 3. Расположение атомов Fe в структуре RFe_2 . Стрелки — магнитные моменты Fe.

если во фрагменте структуры, изображенном на рис. 3, лишь один момент совершит такой перескок с изменением угла θ с $70^\circ 32'$ до 0° , то A_1/A_2 становится равным $2/2 = 1$. Поля H_1 и H_2 и другие параметры спектра при этом изменяться не должны, поскольку конфигурация с коллинеарным расположением моментов и "дефектная" конфигурация энергетически эквивалентны. Поскольку исследуемый материал является поликристаллом, перескоки моментов на оси [111] носят случайный характер. Если считать, что из шестнадцати моментов атомов Fe, приходящихся на одну элементарную ячейку, в среднем лишь один изменяет свою ориентацию, то это приводит к изменению A_1/A_2 с $12/4 = 3$ до $11/5 = 2.2$, что весьма близко к экспериментально наблюдаемому значению (рис. 2).

Далее возникает естественный вопрос: как будет вести себя "дефектная" конфигурация в зависимости от времени? Будет ли она релаксировать в исходное состояние, и если да, то сколь велико время этой релаксации?

Очевидно, что один момент возвратиться в исходное состояние не может, поскольку это связано с возрастанием энергии на величину по крайней мере порядка обменной энергии на узел решетки. Релаксация должна просходить одновременно для всех моментов, объединенных силами обменного взаимодействия в некий кластер. Попробуем оценить число моментов, которые должны входить в это образование. Для этого воспользуемся физическими соображениями и выводами работы [9], в которой обсуждается релаксация сверхтонких полей для примеси Sn в Tb.

Предположим вслед за авторами [9], что для поворота момента из "дефектного" состояния в нормальное требуется энергия ΔE . Тогда поворот будет осуществляться за время

$$\tau_0 \simeq \hbar / \Delta E. \quad (1)$$

Вероятность найти этот момент в течение промежутка времени τ_0 в повернутом состоянии есть

$$W_0 = \exp(-\Delta E/kT). \quad (2)$$

Вероятность того, что N моментов (один кластер) повернутся одновременно за время τ_0 , есть

$$W = W_0^N = \exp(-N\Delta E/kT). \quad (3)$$

Время реализации одновременного поворота N моментов, входящих в состав одного кластера, есть

$$\tau = \tau_0/NW = (\tau_0/N) \exp(N\Delta E/kT). \quad (4)$$

Вводя обозначение $x = N\Delta E/kT$, получаем

$$\tau = \frac{\hbar}{xkT} e^x. \quad (5)$$

Поскольку измерения в настоящей работе проводились при $T = 293$ К,

$$\tau \cdot 3.84 \cdot 10^{13} = \frac{e^x}{x}. \quad (6)$$

Таблица 2. Расчетные времена релаксации моментов (τ) в зависимости от усредненного числа моментов в кластере (N)

x	N	τ
5	2.14	$7.7 \cdot 10^{-13}$ s
30	12.87	$0.93 \cdot 10^{-2}$ s
35	15.02	1.18 s
40	17.17	2.5 min
45	19.31	5.6 h
48.5	20.81	7.19 days
50	21.46	31.25 days
51	21.89	83.3 days
52	22.32	222.2 days

Уравнение (6) позволяет установить связь между τ и N , если учесть, что $\Delta E/kT \simeq 2.33$ для TbFe₂, имеющего точку Кюри 682 К.

Из табл. 2, в которой приведены результаты расчета, видно, что зависимость τ от N носит "катастрофический" характер: кластер из двух моментов распадается за 0^{-13} s, а из 22 — за 222 days. Наблюдаемые в эксперименте времена релаксации обеспечиваются кластером, состоящим из 20–22 моментов, причем зависимость τ от N даже в этой узкой области чрезвычайно резкая: изменение N на 7% увеличивает τ с 7 до 222 days.

Приведенный расчет носит, конечно, самый общий, оценочный, характер, поскольку многие параметры данного вещества не приняты во внимание. Однако, с другой стороны, основные черты наблюдаемых эффектов вполне описываются уравнением (6). Очевидно, что главным параметром здесь является размер кластера N . Это объясняет почти все экспериментальные результаты.

Действительно, ясно почему воздействие полем 250 кОе в серии из пяти импульсов практически "вымораживает" гистерезисное состояние. Такое сильное воздействие формирует очень много описанных выше дефектов в магнитной структуре, что благоприятствует образованию больших кластеров ($N > 22$), которые очень устойчивы. Более слабое воздействие в 125 кОе формирует кластеры меньших размеров ($N < 22$), которые распадаются за время порядка недели-месяца (рис. 2). Очень слабое поле 4.7 кОе если и образует дефекты в магнитной структуре, заметить их невозможно в силу быстрого распада очень мелких кластеров ($N \ll 22$). Очевидно также, что магнитная предистория образца влияет на время релаксации, поскольку уменьшение коэрцитивной силы с 250 до 190 Ое при переходе от цикла, соответствующего рис. 2, а, к циклу, соответствующему рис. 2, б, сопровождается некоторым приподнятием кривой намагничивания, что увеличивает обменную энергию, параметр ΔE и уменьшает N .

Анализ (6) показывает, что понижение температуры, при которой проводятся эксперименты, приводит к допустимости существования гораздо меньших кластеров, обеспечивающих тем не менее большие времена релаксации. Например, охлаждение до 77 К допускает размеры

таких кластеров в 5–6 моментов. Действительно, предварительные опыты при 77 К с полем 4.7 кОе, которое не дает никаких эффектов при 293 К, показали наличие гистерезиса и долговременной релаксации.

Обратимся, наконец, к роли Y в описываемых явлениях. Иттрий, являясь немагнитной примесью, создает в своей окрестности магнитное возмущение, вызывает наклон, разориентацию моментов Fe. Поэтому структура Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe₂, по-видимому, не вполне коллинеарна, что является причиной понижения высоты барьеров между магнитными осями [111] по сравнению с чистым TbFe₂. Кроме того, Y уменьшает обменное взаимодействие в матрице. Итогом этих процессов является уменьшение ΔE , т.е. сдвиг в сторону больших (наблюдаемых, по крайней мере) времен релаксации.

Полученные результаты имеют много общего с результатами по системе Tb + 0.5 at.% Sn¹¹⁹ [5]. И те, и другие успешно описываются двухуровневой кластерной моделью распада возбужденного состояния магнитной структуры. Для более глубокого понимания эффекта долговременной релаксации необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Авторы выражают благодарность А.С. Андреевскому за предоставленный образец Tb_{0.8}Y_{0.2}Fe₂.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 95-02-16999а.

Список литературы

- [1] К.П. Белов, С.А. Никитин, К.Г. Гуртовой. ЖЭТФ **55**, 1, 157 (1968).
- [2] A. del Moral, E.W. Lee. J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 2, 280 (1974).
- [3] М.К. Губкин, Г.И. Катаев, Т.А. Маматова, В.Г. Прокошев, В.В. Шубин. ФММ **64**, 3, 480 (1987).
- [4] Y. Yeshurun, L.J.P. Ketelsen, S. Salamon. Phys. Rev. **B32**, 11, 7425 (1985).
- [5] С.К. Годовиков, Н.И. Морева, А.И. Фиров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 9, 1683 (1988).
- [6] К.П. Белов. Редкоземельные магнетики и их применение. Наука, М. (1980). 239 с.
- [7] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick. Phys. Rev. **135**, 1A, 151 (1964).
- [8] G. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros, Y. Berthier. J. de Phys. **42**, 605 (1981).
- [9] Ю.П. Ирхин, Е.В. Розенфельд. Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 9, 1678 (1988).