Локальные спиновые конфигурации атомов Fe в системе с конкурирующими обменными взаимодействиями $Rh_{1-x}Fe_x$ (x = 0.1, 0.2 и 0.3)

© В.П. Парфенова, Н.Н. Делягин, А.Л. Ерзинкян, С.И. Рейман

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

E-mail: parf@srdlan.npi.msu.su

(Поступила в Редакцию 24 ноября 1999 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы локальные спиновые конфигурации атомов Fe в магнитно-упорядоченных сплавах $Rh_{1-x}Fe_x$ (x = 0.1, 0.2 и 0.3). Спектры мессбауэровского поглощения измерены в диапазоне от 5 K до температур перехода в парамагнитное состояние. При температуре 4.2 K проведены измерения в магнитном поле напряженностью до 5 T. В результате анализа функций распределения магнитных сверхтонких полей найдено, что атомы Fe образуют дискретные наборы коллинеарных спиновых конфигураций, соответствующих различным значениям суммарного момента ближайшей координационной сферы. Спиновая структура сплавов определяется статистическим распределением атомов Fe в узлах решетки и конкуренцией ферромагнитного обменного взаимодействия Fe–Rh с антиферромагнитным взаимодействием между соседними атомами Fe. Эффекты спиновой фрустрации и "плавления" спинов, характерные для спиновых стекол, в исследованных сплавах Rh–Fe не наблюдаются.

Бинарные сплавы $Rh_{1-x}Fe_x$ (x < 0.4) имеют неупорядоченную гранецентрированную кубическую структуру. При низких температурах в этих сплавах наблюдается переход в магнитно-неупорядоченное состояние. Согласно [1], для сплавов с $x \le 0.25$ температура магнитного перехода T_m линейно возрастает с увеличением концентрации железа в соответствии с формулой

$$T_m = 400(x - 0.01) \,\mathrm{K}.\tag{1}$$

Данные о свойствах магнитно-упорядоченной фазы этих сплавов крайне ограничены. Максимумы магнитной восприимчивости, наблюдавшиеся в сплавах с 0.03 < x < 0.15 [2], были интерпретированы как указание на переход в фазу спинового стекла (SG). Было предположено, что магнитная структура этой фазы аналогична структуре SG-фазы сплавов Au–Fe. Результаты мессбауэровских исследований [1,3] сплавов Rh_{1-x}Fe_x (0.01 < x < 0.25) интерпретировались в рамках этой же концепции. Насколько нам известно, более детальных исследований магнитной структуры этих сплавов не проводилось.

Есть основания сомневаться в том, что магнитные структуры низкотемпературной фазы сплавов Rh–Fe и Au–Fe аналогичны. Родий является переходным металлом с обменно-усиленной восприимчивостью. Известно, что в этом случае существен эффект подавления знакопеременного обменного взаимодействия, необходимого для формирования SG-фазы типа Au–Fe [4]. Линейная зависимость T_m от концентрации железа (1) не характерна для "классических" спиновых стекол и резко отличается от поведения T_m в системе Au–Fe [5]. В то же время линейная зависимость (1) сходна с поведением T_m в сплавах типа Pd–Fe, Pd–Co [6], в которых поляризация матрицы Pd с высокой обменно-усиленной

восприимчивостью приводит к возникновению ферромагнитного упорядочения уже при малых концентрациях Fe или Co. Обменное усиление восприимчивости Ph не столь велико, однако оно может оказать существенное влияние на формирование магнитной структуры сплавов $Rh_{1-x}Fe_x$. Система $Rh_{1-x}Fe_x$ предоставляет возможность исследовать поведение магнитных атомов Fe в металлической матрице, обменная поляризация которой может являться важным, но не абсолютно доминирующим среди факторов, определяющих спиновую структуру.

Новые данные о магнитной структуре сплавов Rh_{1-r}Fe_r могут быть получены в результате исследования спиновых состояний атомов Fe на микроскопическом уровне. Мессбауэровская спектроскопия является методом, позволяющим провести такие исследования при различных концентрациях железа в широком диапазоне температур. Эта методика позволяет непосредственно детектировать спиновые конфигурации разного типа и классифицировать эти состояния посредством анализа функций распределения магнитных сверхтонких полей $P(B_{\rm hf})$. В данной работе методом мессбауэровской спектроскопии исследовано магнитное сверхтонкое взаимодействие для атомов ⁵⁷Fe в сплавах Rh_{1-r}Fe_r (x = 0.1, 0.2 и 0.3). Краткое сообщение о предварительных результатах, полученных для сплава x = 0.1, было опубликовано авторами ранее [7].

1. Методика и результаты эксперимента

Исследованные образцы $Rh_{1-x}Fe_x$ (x = 0.1, 0.2, 0.3) были приготовлены дуговой плавкой металлов в атмосфере аргона. Использовалось железо, обогащенное изотопом ⁵⁷Fe. Слитки были гомогенизированы при температуре 1200 K и быстро закалены. Резонансные поглотители приготавливались из порошков сплавов. Порошки были отожжены при температуре 100 K и закалены. Спектры мессбауэровского поглощения измерялись в температурных диапазонах от 5 K до T_m . При 4.2 K проведены измерения во внешнем магнитном поле напряженностью до 5 T. C целью повышения величины эффекта резонансного поглощения и разрешающей способности для регистрации 14.4 keV мессбауэровского излучения использовались резонансные детекторы.

На первом этапе анализа экспериментальных данных расчет функций распределения магнитных сверхтонких полей $P(B_{\rm hf})$ был произведен гистограммным методом [8]. Как было показано ранее [1,9], в сплавах Rh_{1-x}Fe_x отсутствует квадрупольный сдвиг компонент магнитной сверхтонкой структуры и изомерный сдвиг крайне слабо зависит от состава. Эти особенности весьма благоприятны с точки зрения надежности интерпретации функций распределения $P(B_{\rm hf})$. Было обнаружено, что для всех сплавов в широком диапазоне температур (по крайней мере до $T/T_m \sim 0.85)$ в функциях $P(B_{\rm hf})$ присутствуют хорошо выраженные максимумы с шириной, близкой к аппаратурной ширине резонансных линий. В качестве примера на рис. 1 показаны функции $P(B_{\rm hf})$ для сплавов x = 0.1 и 0.3 при 5 К. Существенно, что положение основных максимумов распределения не зависит (или зависит очень слабо) от концентрации железа и плавно меняется при повышении температуры. Такая структура функций $P(B_{\rm hf})$ может быть объяснена, если предположить, что распределение сверхтонких полей представляет собой суперпозицию дискретных значений B_{hf}, соответствующих определенным спиновым конфигурациям. Правильность этого предположения была подтверждена результатами обработки спектров в рамках модели суперпозиции дискретных магнитных секстетов. Число секстетов заранее не фиксировалось и определялось в процессе обработки. Варьируемыми параметрами являлись величины $B_{\rm hf}$, интенсивности субспектров, ширины линий и изомерный сдвиг. Для всех образцов критерий χ^2 был во всяком случае не хуже, чем при расчете непрерывного распределения сверхтонких полей. Найденные ширины линий хорошо соответствовали ожидаемым для суперпозиции дискретного набора сверхтонких полей. Существенно также, что при изменении концентрации железа менялись интенсивности субспектров, но величины B_{hf} для основных субспектров (при T = 5 K) в пределах ошибок совпадали. Эти результаты показывают, что в исследованных сплавах формируется дискректный набор спиновых конфигураций, причем в сплавах существенно разного состава доминируют конфигурации с одним и тем же набором величин B_{hf}. Это объясняет, в частности, слабую зависимость от состава формы распределений $P(B_{\rm hf})$ и среднего значения сверхтонкого поля $\langle B_{\rm hf} \rangle$, которое для сплавов x = 0.1, 0.2 и 0.3 при T = 5 К равно соответственно 16.7, 17.7 и 17.8 Т.



Рис. 1. Функции распределения магнитных сверхтонких полей для ⁵⁷ Fe в сплавах $Rh_{1-x}Fe_x$, x = 0.1 (*a*), x = 0.3 (*b*).

Результаты расчетов (величины $B_{\rm hf}$ и относительные интенсивности субспектров *I*) приведены в таблице и показаны на рис. 2. Температуры магнитного перехода T_m , найденные из температурных зависимостей $\langle B_{\rm hf} \rangle$, для сплавов x = 0.1, 0.2 и 0.3 равны соответственно 33, 75 и 94 К. Для сплавов x = 0.1 и 0.2 эти значения согласуются с данными работ [1,2].

Измерения спектров мессбауэровского поглощения во внешних магнитных полях показали, что даже в поле напряженностью 5 Т заметного выстраивания спинов атомов Fe не наблюдается. Степень выстраивания не превы-



Рис. 2. Распределения магнитных сверхтонких полей для сплавов x = 0.1 (*a*) и x = 0.3 (*b*), полученные в рамках модели суперпозиции дискретных магнитных субспектров.

шает 3–5%, что находится в пределах ошибок измерений. Это резко контрастирует с результатами аналогичных измерений для сплавов системы Au–Fe [10].

2. Ферро- и антиферромагнитное выстраивание спинов в Rh_{1-x}Fe_x

Магнитное сверхтонкое поле для атомов Fe в металлических магнетиках определяется собственным магнитным моментом данного атома и магнитными моментами соседних атомов. Если величина магнитного момента атома Fe постоянна, распределение сверхтонких полей полностью определяется вариациями суммарного магнитного момента окружения. В исследованных сплавах $Rh_{1-x}Fe_x$ распределение сверхтонких полей имеет характерные особенности, отличные от обычно наблюдаемых в неупорядоченных магнитных сплавах. 1) Форма распределения $P(B_{\rm hf})$ слабо зависит от состава. При увеличении концентрации железа не наблюдается общего сдвига распределения, что проявляется, в частности, в очень малом изменении среднего поля $\langle B_{\rm hf} \rangle$. 2) Распределения $P(B_{\rm hf})$ хорошо описываются в рамках модели дискретного набора сверхтонких полей. Найденные значения $B_{\rm hf}$ в пределах точности измерений не зависят от концентрации железа, т.е. в сплавах разного состава доминируют одни и те же спиновые конфигурации. 3) Как видно из таблицы, наборы значений $B_{\rm hf}$ эквидистантны; расстояние между соседними значениями $B_{\rm hf}$ равно 1.13 \pm 0.15 Т. Это означает, что изменение $B_{\rm hf}$ для любых двух соседних субспектров соответствует изменению суммарного момента соседних атомов на одну и ту же величину.

Для объяснения этих закономерностей достаточно предположить, что магнитные моменты соседних атомов Fe могут быть ориентированы как параллельно, так и антипараллельно моменту центрального атома. Знак соответствующего вклада в сверхтонкое поле

Магнитные сверхтонкие поля $B_{\rm hf}$ и относительные интенсивности парциальных субспектров I для сплавов ${\rm Rh}_{1-x}{\rm Fe}_x$ (x=0.1,0.2,0.3) при $T=5\,{\rm K}$

	А	В	С	D	Е	F	G	Н	Ι
$M,\ \mu_{ m Fe}$	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
					x = 0.1				
$B_{\rm hf}, {\rm T}$	_	14.23	15.23	16.49	17.66	18.78	19.83	_	_
Ι	-	0.10	0.15	0.19	0.24	0.18	0.10	-	—
					x = 0.2				
$B_{\rm hf}, {\rm T}$	13.02	14.31	15.61	16.78	17.94	18.99	20.04	21.29	_
Ι	0.02	0.07	0.15	0.17	0.20	0.19	0.15	0.05	—
					x = 0.3				
$B_{\rm hf}, {\rm T}$	13.11	14.35	15.44	16.68	17.61	18.78	19.83	20.90	22.02
Ι	0.04	0.09	0.12	0.16	0.18	0.18	0.12	0.09	0.02

Примечание. Среднеквадратичные ошибки величин *B*_{hf} и *I* равны соответственно 0.05–0.10 Т и 0.01–0.02. *М* — суммарный магнитный момент ближайшей координационной сферы атома Fe (см. текст).

будет определяться ориентацией суммарного магнитного момента окружения относительно момента центрального атома. В этом приближении магнитное сверхтонкое поле может быть записано как

$$B_{\rm hf} = a\mu_{\rm Fe} + bM\mu_{\rm Fe}, \qquad (2)$$

где μ_{Fe} — магнитный момент атома Fe, M — суммарный магнитный момент ближайшего окружения (в единицах $\mu_{\rm Fe}$), *a* и *b* — постоянные параметры. Число атомов Fe в ближайшей координационной сфере, n_{Fe}, определяется биномиальным распределением. Для сплава x = 0.1наиболее вероятны $n_{\rm Fe} = 0$ и 1, которым могут соответствовать значения M = 0 и ± 1 . Очевидно, что таким конфигурациям должны соответствовать наиболее интенсивные субспектры D, E и F (см. таблицу). Согласно данным работы [1], для изолированного примесного атома Fe в матрице родия $B_{\rm hf} = 17.6 \pm 0.3$ Т. Это значение совпадает с величиной B_{hf} для субспектра Е (см. таблицу), что дает основание идентифицировать этот субспектр как соответствующий конфигурации с M = 0 (атомы Fe c нулевым магнитным моментом ближайшего окружения). Если предположить далее, что для каждой пары соседних субспектров величина M отличается на $\Delta M = \pm 1$, идентификация остальных субспектров производится однозначно. Найденные таким образом значения М указаны в верхней строке таблицы. Приняв для магнитного момента атома Fe в Rh значение $\mu_{\text{Fe}} = 2.2 \,\mu_{\text{B}} \, [11]$, получим следующие значения коэффициентов *a* и *b* формулы (2):

$$a = 8.1 \,\mathrm{T}/\mu_{\mathrm{B}}, \quad b = 0.5 \,\mathrm{T}/\mu_{\mathrm{B}}.$$

Эти значения типичны для Fe в сплавах с переходными металлами (см., например, [8]).

Для сплава x = 0.1 можно сравнить интенсивности субспектров с вероятностями атомных конфигураций с разными числами $n_{\rm Fe}$, $W(n_{\rm Fe})$. При случайном распределении атомов Fe в узлах решетки эти вероятности равны: W(0) = 0.28, W(1) = 0.38, W(2) = 0.23, W(3) = 0.09. Экспериментальные величины $W(n_{\rm Fe})$ равны: $W(0) = I(E) = 0.24 \pm 0.02$, W(1) = I(D) + I(F) $= 0.37 \pm 0.02, W(2) = I(C) + I(G) = 0.25 \pm 0.02,$ $W(3) = I(B) = 0.10 \pm 0.01$. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений $W(n_{\rm Fe})$ можно рассматривать как подтверждение принятой идентификации субспектров. В сплавах x = 0.2 и 0.3 становятся значительными вероятности атомных конфигураций с $n_{\rm Fe} = 4$ и 5, однако спиновые конфигурации с $M = \pm 5$ вообще не наблюдались, а интенсивность субспектров $M = \pm 4$ оказалась весьма малой (см. таблицу). Это означает, что высокоспиновые конфигурации (M > 3) с большим числом спинов одной ориентации нестабильны и легко трансформируются в состояния с меньшим спином. Результатом этого является увеличение интенсивности субспектров, соответствующих конфигурациям с $M = 0, \pm 1,$ и ± 2 .



Рис. 3. Температурные зависимости приведенных сверхтонких полей $B_{\rm hf}(T)/B_{\rm hf}(5\,{\rm K})$ для магнитных субспектров с M = -2, 0, +2 в сплаве x = 0.1. Среднеквадратичные ошибки равны 0.01–0.02. Сплошные линии — функции Бриллюэна для спина S = 1.

Температурные зависимости $B_{\rm hf}$ для разных спиновых конфигураций не одинаковы и систематически зависят от величины М. В качестве примера на рис. 3 показаны температурные зависимости приведенных сверхтонких полей $B_{\rm hf}(T)/B_{\rm hf}(5\,{\rm K})$ для трех спиновых конфигураций в сплаве x = 0.1. Видно, что зависимость $B_{\rm hf}(T)$ становится тем более резкой, чем большее число спинов ближайшего окружения ориентировано антипараллельно спину центрального атома. Для сплава x = 0.1 в рамках приближения среднего поля можно получить количественные оценки зависимости обменного поля от величины *M*. С этой целью зависимости $B_{\rm hf}(T)$ были аппроксимированы функиями Бриллюэна (рис. 3). Для каждой спиновой конфигурации были найдены эффективные температуры Т_С, характеризующие величину локального обменного поля. Найдено, что температура Т_С монотонно возрастает с увеличением М и для конфигураций с M = -3, -2, -1, 0, +1 и +2 равна соответственно 29.5, 30.0, 31.2, 32.7, 34.7 и 37.0 К. Эти величины можно сравнить с номинальной температурой магнитного перехода $T_m = 33$ K. Очевидно, что температуру Т_т следует рассматривать только как параметр, характеризующий обменное взаимодействие, усредненное по спиновым конфигурациям. (Заметим, что величина Т_т совпадает со значением Т_С для спиновой конфигурации с M = 0). Для спиновых конфигураций в сплавах x = 0.2 и 0.3 наблюдалась аналогичная взаимосвязь между температурной зависимостью $B_{\rm hf}(T)$ и величиной М.

3. Конкуренция обменных взаимодействий в Rh_{1-x}Fe_x

Формирование локальных спиновых конфигураций атомов Fe как с параллельной, так и с антипараллельной взаимной ориентацией спинов указывает на присутствие в сплавах $Rh_{1-x}Fe_x$ конкурирующих обменных взаимодействий противоположного знака. Естественно полагать, что прямое взаимодействие Fe-Rh (поляризация матрицы с обменно-усиленной восприимчивостью) способствует ферромагнитной ориентации магнитных моментов (как это имеет место, например, в сплавах Pd-Fe). Для объяснения экспериментальных данных следует предположить, что это взаимодействие конкурирует с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ближайшими соседними атомами Fe. Приближенное равенство вероятностей образования конфигураций с положительными и отрицательными значениями М означает, что конкурирующие взаимодействия Fe-Rh и Fe-Fe сравнимы по абсолютной величине. Статистический характер распределения атомов Fe в узлах решетки определяет сильную пространственную неоднородность результирующего обменного поля и вызывает образование областей с преимущественно ферро- или антиферромагнитной ориентацией магнитных моментов.

Для сплава данного состава локальное обменное поле на узлах Fe меняется в зависимости от конфигурации спинов в ближайшем окружении. Как следует из температурных зависимостей $B_{\rm hf}(T)$ (рис. 3), локальное обменное поле систематически зависит от величины M. Увеличение обменного поля для атомов в конфигурациях с положительными M является следствием увеличения суммарной поляризации соседних атомов Rh и соответствующего вклада ферромагнитного взаимодействия Fe–Rh в полную энергию системы. Напротив, в конфигурациях с отрицательными M вклады в поляризацию, обусловленные спином центрального атома и спинами соседних атомов, частично компенсируют друг друга, что влечет за собой уменьшение локального обменного поля для центрального атома.

В областях с высокой локальной концентрацией железа высока вероятность образования конфигураций, в которых антиферромагнитное взаимодействие Fe-Fe становится доминирующим. Это объясняет отмеченную выше нестабильность высокоспиновых конфигураций с M > 3. Следует ожидать, что уменьшение средней концентрации железа в сплаве будет сопровождаться уменьшением перекрытия областей поляризации. Следствием этого является во-первых, понижение температуры Т_m и, во-вторых, возникновение областей с существенно ослабленным обменным полем. В функции распределения $P(B_{\rm hf})$ для сплава x = 0.1 (рис. 1) наблюдается слабая неидентифицированная линия ($B_{\rm hf} = 12.3, I = 0.05$). Можно предполагать, что эта линия соответствует атомам Fe в атомных конфигурациях $n_{\rm Fe} = 0$, локализованным в областях с ослабленным обменным взаимодействием. Такая интерпретация тем более вероятна, что наблюдаемая для этого сплава интенсивность субспектра с M = 0 примерно на 4% ниже расчетной (см. предыдущий раздел статьи).

Дискретная структура распределения сверхтонких полей сохраняется по крайней мере до температур $T/T_m \sim 0.85$, что отражает высокую термостабильность локальных спиновых конфигураций. Увеличение интенсивности распределения $P(B_{\rm hf})$ в области нулевых полей наблюдалось только в непосредственной близости от T_m , т. е. в области перехода в парамагнитное состояние. Для спиновых стекол Au–Fe [10] и Fe–Ni–Mn [8] характерно появление в распределении $P(B_{\rm hf})$ нулевых (или очень малых) сверхтонких полей при относительно низких температурах, что связано с присутствием фрустрированных спиновых состояний и эффектом "плавления" спинов [12]. В исследованных сплавах Rh–Fe такие явления не наблюдаются.

Таким образом, полученные экспериментальные дануказывают на формирование в магнитноные упорядоченных сплавах $Rh_{1-x}Fe_x$ (x = 0.1, 0.2 и 0.3) своеобразной спиновой структуры, обусловленной конкуренцией сравнимых по величине обменных взаимодействий противоположного знака и статистическим распределением атомов Fe в узлах решетки. Вероятность образования локальных спиновых конфигураций с преимущественно параллельной или антипараллельной взаимной ориентацией спинов атомов Fe зависит от соотношения между параметрами конкурирующих взаимодействий Fe-Rh и Fe-Fe. Повышение обменного усиления восприимчивости матрицы может изменить соотношение между конкурирующими взаимодействиями и вызвать переход системы в ферромагнитное состояние, подобное этому состоянию в сплавах Pd-Fe. С целью проверки этого предположения и уточнения предложенной модели спиновой структуры будут проведены аналогичные исследования для сплавов с частичным замещением атомов Rh атомами Pd.

Список литературы

- B.Window, G. Longworth, C.E. Johnson. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. 3, 10, 2156 (1970).
- [2] A.P. Murani, B.R. Coles. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. 3, Suppl. S159 (1970).
- [3] C. Meyer, F., Hartman-Boutron, Y. Gros. Physique (France) 47, 8, 1395 (1986).
- [4] G.J. Nieuwenhuys, B.H. Verbeek, J.A. Mydosh. J. Appl. Phys. 50, 3, 1685 (1979).
- [5] B.H. Verbeek, J.A. Mydosh. J. Phys. F8, 5, L109 (1978).
- [6] G.J. Nieuwenhuys. Adv. Phys. 24, 4, 515 (1975).
- [7] V.P. Parfenova, N.N. Delyagin, A.L. Erzinkyan, S.I. Reyman. Phys. Stat. Sol. (b) **214**, *1*, R1 (1999).
- [8] Н.Н. Делягин, А.Л. Ерзинкян, Г.М. Гуревич, В.П. Парфенова, С.И. Рейман, Я. Дупак. ФТТ 40, 9, 1650 (1998).
- [9] C.C. Chao, P. Duwez, C.C. Tsuei. J. Appl. Phys. **42**, *11*, 4282 (1971).
- [10] Н.Н. Делягин, Г.М. Гуревич, А.Л. Ерзинкян, В.П. Парфенова, С.И. Рейман, С.В. Топалов, М. Трхлик. ЖЭТФ 109, 4, 1451 (1996).
- [11] A. Clogston, B. Matthias, M. Peter, H. Williams, E. Corenzwit, R. Sherwood. Phys. Rev. 125, 2, 541 (1962).
- [12] W.W. Saslow, G. Parker. Phys. Rev. Lett. 56, 10, 1074 (1986).