

Локальная магнитная анизотропия в металлическом Gd с примесью Sn

© С.К. Годовиков*, А.И. Фиров

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

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

(Поступила в Редакцию 16 июля 1996 г.

В окончательной редакции 4 ноября 1996 г.)

Методом эффекта Мессбауэра на ядрах примеси ^{119}Sn в монокристалле Gd измерены параметры магнитной структуры в окрестности иона примеси. Рассчитано локальное изменение магнитной анизотропии. Произведена оценка роли орбитального момента иона матрицы в механизме локального магнитного возмущения в ряду тяжелых редкоземельных металлов.

В результате систематических исследований параметров сверхтонких взаимодействий на ядрах примесного ^{119}Sn в ряду тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) [1] выяснилось, что немагнитный ион примеси Sn приносит весьма значительное возмущение в магнитную структуру своего ближайшего окружения. Ранее известные примеры магнитного возмущения вокруг ионов немагнитных примесей в магнетиках носили в основном характер наклона моментов. Здесь же помимо наклона (разориентации) моментов наблюдались еще и эффекты магнитного гистерезиса магнитной структуры и метастабильности. Выявлены были также явления собственной магнитной анизотропии, локальной магнитострикции и фрустрации моментов [2–5]. Все это и дало основание считать, что наблюдаемое возмущение носит характер "центра", непременным атрибутом которого являются локальность и сугубо индивидуальное поведение на фоне однородной матрицы.

В 1988 г. в работах [6] были выдвинуты первые теоретические представления о механизме возникновения рассматриваемого магнитного возмущения. Для них существенную роль играло такое понятие, как локальная магнитная анизотропия, которая присуща окрестности немагнитного примесного иона. Локальная анизотропия, согласно [6], может на порядок превысить кристаллографическую и стать даже больше обменной энергии. С другой стороны, известно, что большая магнитная анизотропия РЗМ определяется вкладом от орбитальных составляющих моментов. Поэтому большая локальная анизотропия должна быть свойственна РЗМ с $L \neq 0$, где L — орбитальный момент. Ранее измерения были проведены нами в ряду тяжелых РЗМ, у которых $L \neq 0$. Гадолиний ($L = 0$) на этот предмет не исследовался, и поэтому он представляет собой хороший объект для проверки теоретических представлений.

Настоящая работа восполняет указанный пробел и посвящена исследованию поведения примесного ^{119}Sn в монокристалле Gd методом эффекта Мессбауэра.

1. Методика эксперимента

Для измерений был выбран монокристаллический образец Gd, содержащий 0.3 at.% ^{119}Sn . Образец был изготовлен методом рекристаллизационного отжига в Гередмете. Изначально он представлял собой диск диаметром 30 мм и толщиной 4 мм, содержащий ряд крупных зерен поперечником до 8 мм. Одно из зерен было вырезано электроискровым методом и рентгенографически сориентировано. Далее была произведена разрезка его на пластины толщиной ~ 0.3 мм в направлении, перпендикулярном оси C , т.е. в базисной плоскости кристалла. Резка производилась непосредственно в гониометрической головке с точностью $\sim 0.5^\circ$ также электроискровым методом. Полученные пластины притирались до толщины ~ 0.13 мм на плоской чугушной плите с помощью алмазной пасты и затем протравливались для снятия внешнего слоя. Из нескольких наиболее крупных пластин, наклеенных на бериллиевую подложку, был составлен мессбауэровский поглотитель диаметром 25 мм. Ось C была перпендикулярна плоскости поглотителя.

Для измерений сверхтонких взаимодействий использовался мессбауэровский спектрометр, работающий в режиме постоянного ускорения, радиоактивный источник в виде $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ активностью 5 мCi и гелиево-азотный криостат с теплообменным газом с точностью поддержания температуры ~ 0.5 К.

2. Постановка экспериментальной задачи

Магнитное возмущение, вносимое ионом примеси в матрицу Gd, может быть измерено очень простым и надежным способом. Известно, что магнитный момент иона Gd образует с осью C угол θ , который изменяется с температурой по хорошо известному закону, представленному на рис. 1, *a* [7]. Возмущение выразится в том, что θ в окрестности иона примеси (θ_{loc}) будет отличаться от θ , присущего собственно матрице, т.е. кривой рис. 1, *a*. Степень этого различия

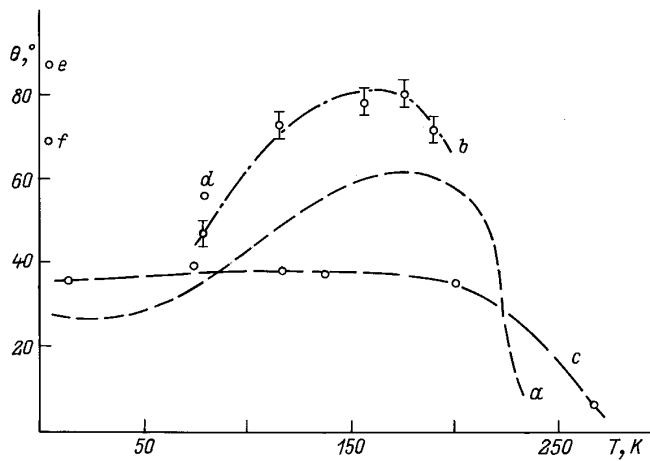


Рис. 1. Температурные зависимости угла θ в Gd. *a* — чистая матрица [7], *b* — примесь ^{119}Sn (данные настоящей работы), *c* — примесь ^{111}Cd [8], *e* — примесь ^{193}Ir [9], *f* — примесь ^{197}Au [10], *d* — ^{119}Sn (после действия магнитного поля).

$(\theta_{\text{loc}} - \theta)$ и будет определять интенсивность возмущения, вносимого примесью.

Соотношение интенсивностей компонент спектра магнитного сверхтонкого расщепления в общем случае задается в виде $3 : x : 1 : 1 : x : 3$. Если γ -излучение направлено вдоль оси *C* кристалла, то справедливо равенство

$$\cos^2 \bar{\theta}_{\text{loc}} = \frac{4y - 3}{4y + 3}, \quad y = 3/x. \quad (1)$$

В (1) под $\bar{\theta}_{\text{loc}}$ понимается среднее значение θ_{loc} в ближайшей окрестности иона Sn. Таким образом, обработка мессбауэровских спектров позволяет судить о величине $\bar{\theta}_{\text{loc}} - \theta$ и измерять магнитное возмущение, вносимое ионом примеси.

3. Результаты экспериментов

Мессбауэровские спектры образца Gd+0.3 at.% ^{119}Sn характеризуются четко выраженным зеемановским шестикомпонентным расщеплением. Время получения одного спектра составляло 20–40 h, величина эффекта Мессбауэра составляет $\sim 0.5\%$. Спектры прошли ЭВМ-обработку по соответствующим программам с целью определения параметров сверхтонких взаимодействий, в числе которых *y* и H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле на ядре ^{119}Sn . Сводка данных по обработке приведена в таблице.

В таблице приведены также данные по действию магнитного поля на образец. Поле 4.3 kOe от электромагнита прикладывалось на ~ 10 min в базисной плоскости монокристалла. Затем был получен спектр, для которого характерны значительное изменение *y* и неизменность параметра H_{hf} .

На основании данных таблицы и выражения (1) был определен параметр $\bar{\theta}_{\text{loc}}$ в зависимости от температуры (рис. 1, *b*). Рис. 1, *a* и *b* весьма заметно различаются.

4. Обсуждение результатов

Предваряя обсуждение результатов настоящей работы, обратимся к имеющимся в литературе данным по поведению других немагнитных примесей в матрице Gd. Они приведены на рис. 1, *c, e, f*: зависимость θ от *T*, полученная из измерений на примеси ^{111}Cd методом возмущенных угловых корреляций [8], и данные для $T = 4.2$ К по ^{193}Ir [9] и ^{197}Au [10], полученные методом эффекта Мессбауэра. Видно, что эти литературные данные также заметно отличаются от общепринятой кривой *a* на рис. 1 для матрицы чистого Gd.

Итак, следует констатировать, что немагнитная примесь Sn (а также Cd, Ir, Au) возмущает свое магнитное окружение. Почему это происходит?

Установим, через какие параметры матрицы можно выразить угол θ . В [11] показано, что в нулевом магнитном поле

$$\cos 2\theta = 1 + K_1/K_2, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — константы магнитной анизотропии Gd, причем они имеют разные знаки. Характерной особенностью выражения (2) является то, что угол θ зависит от отношения констант K_1 и K_2 , а не от их абсолютных величин.

На основании (2) можно установить, что приращение угла θ ($\Delta\theta$) выражается в виде

$$\Delta\theta = \frac{\Delta K(K_1 - K_2)}{2K_2^2 \sin 2\theta} \quad (3)$$

в предположении равенства приращений констант магнитной анизотропии, т.е. $\Delta K_1 = \Delta K_2 = \Delta K$ (величины K_1, K_2 одного порядка [14]).

Таким образом, изменение угла θ при данной температуре связывается только с изменением констант магнитной анизотропии. Поэтому естественно предположить, что отличие от нуля параметра $\bar{\theta}_{\text{loc}} - \theta$

Результаты обработки мессбауэровских спектров монокристалла Gd+0.3 at.% ^{119}Sn

<i>T</i> , К (± 0.5 К)	<i>y</i> (± 0.1)	H_{hf} , kOe (± 1.0 kOe)
80.0	2.06	300.0
118.0	0.91	278.0
158.0	0.82	247.0
175.0	0.80	230.0
192.0	0.93	209.0
80.0 (после действия поля 4.3 kOe)	1.45	300.0

обусловлено изменением магнитной анизотропии в окрестности иона примесного атома.

Рассмотрим возможные причины возникновения локальной магнитной анизотропии, или (иначе) отличного от нуля параметра ΔK . Их можно выделить по крайней мере три: то, что ион немагнитной примеси является магнитной дыркой; то, что он имеет отличный от иона матрицы заряд; то, что он имеет отличный от иона матрицы размер. Рассмотрим последовательно эти причины.

Немагнитный ион и его ближайшее магнитное окружение можно рассматривать как микросплав с высокой концентрацией немагнитной компоненты. Естественно, что в таких условиях $\Delta K \neq 0$. Однако эта причина не может объяснить полностью наблюдаемые явления. Действительно, параметр $(\bar{\theta}_{\text{loc}} - \theta)$ для Sn, Cd, Ir и Au весьма различен по величине при данной T , хотя все эти элементы немагнитны.

Заряд примесного иона также весьма важен. Действительно, в $4f$ -магнетиках магнитная анизотропия определяется энергией полных атомных моментов J во внутрикристаллическом электрическом поле. Здесь действует механизм одноионной анизотропии, связанной с влиянием анизотропного электрического поля E_c на магнитный атом. В этом приближении константу K_1 можно выразить в виде [6]

$$K_1 \sim e^2 Z^* r_f^2 a^{-3} \cdot 1.03(c/a - 1.633), \quad (4)$$

где e — заряд электрона, Z^* — эффективный заряд иона, r_f — радиус f -оболочки, c и a — параметры решетки. В некотором приближении эта формула имеет отношение и к Gd, так как орбитальный момент для него не равен тождественно нулю, а имеет некую остаточную малую величину. Из (4) совершенно очевидно, что введение иона с другим зарядом создает иной Z^* в своей ближайшей окрестности, что приводит к $\Delta K \neq 0$.

Рассмотрим, наконец, третью причину — размер примесного иона, т.е. параметр $\Delta r = R_h - R_i$, где R_h и R_i — радиусы ионов матрицы и примеси. Ион замещения вызывает локальные сжатия или растяжения решетки. Например, для Sn в Gd $\Delta r = 0.94 \text{ \AA} - 0.80 \text{ \AA} = 0.14 \text{ \AA}$ [12] происходит, по-видимому, сжатие решетки, а для Cd $\Delta r = 0.94 \text{ \AA} - 0.99 \text{ \AA} = -0.05 \text{ \AA}$ — растяжение. Это вызывает локальные изменения параметров c и a и создает $\Delta K \neq 0$, причем разного знака для примесей Sn и Cd. Параметр Δr является, по-видимому, наиболее важным в рассматриваемом явлении. Действительно, можно обратиться к примеру Ir, который изначально немагнитен и имеет тот же заряд иона, что и Sn (+4). Согласно рис. 1, $\bar{\theta}_{\text{loc}} = 88^\circ$ для Ir при 4.2 К. Хотя на рис. 1 отсутствуют данные по поведению Sn в Gd при 4.2 К, однако из поведения кривой b (рис. 1) очевидно, что такое значение $\bar{\theta}_{\text{loc}}$ для Sn совершенно нереально. Объяснение состоит в том, что

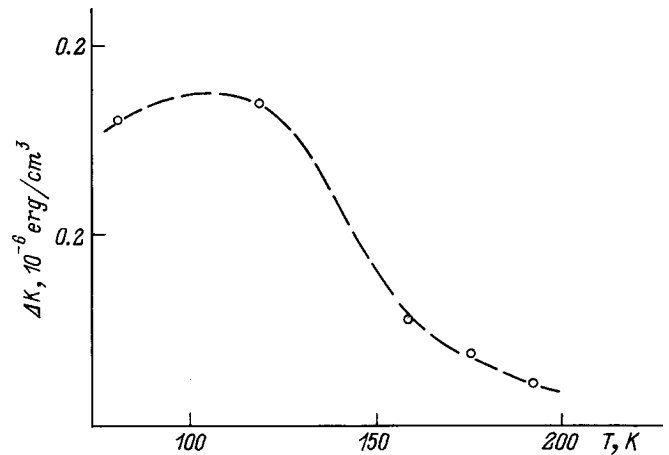


Рис. 2. Расчетная температурная зависимость параметра ΔK для монокристалла Gd + 0.3 at.% ^{119}Sn .

$\Delta r = 0.94 \text{ \AA} - 0.65 \text{ \AA} = 0.29 \text{ \AA}$ для Ir более чем в 2 раза превосходит Δr для Sn.

Итак, можно считать, что размер иона примеси, его заряд и нулевой магнитный момент — основные источники возникновения локальной магнитной разориентации в Gd.

Обратимся снова к таблице и рис. 1 с целью рассмотрения результатов по действию магнитного поля на монокристалл Gd. Видно, что приложение и снятие поля перпендикулярно оси C вызывает необратимое увеличение угла $\bar{\theta}_{\text{loc}}$ на 9° . На основании (4) можно предположить, что это явление связано с магнитным гистерезисом параметров c и a , или (иначе) гистерезисом локальной магнитострикции. Столь заметное изменение $\bar{\theta}_{\text{loc}}$ никоим образом нельзя приписать намагничиванию образца, поскольку приложенное поле было весьма малым, а коэрцитивная сила магнетомягкого Gd имеет незначительную величину [13]. Отсутствие каких-либо изменений в H_{hf} свидетельствует об изотропном характере сверхтонких взаимодействий на ядре иона ^{119}Sn в Gd.

Закономерен следующий вопрос: чем отличается магнитное возмущение вокруг примеси Sn в Gd от возмущения в ряду других тяжелых РЗМ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm)? Для ответа на этот вопрос оценим величину параметра ΔK , пользуясь данными рис. 1 и выражением (3). Температурное поведение констант K_1 и K_2 для чистого Gd заимствовано из [14]. Полученный результат представлен на рис. 2. Из рис. 2 видно, что ΔK не превосходит $0.17 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, в то время как $|K_1| \leq 1 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$, т.е. $(\Delta K/K_1)_{\text{max}}$ не превышает 17%.

С другой стороны, возмущение в тяжелых РЗМ с $L \neq 0$ называется, по мнению авторов работ [6], локальной анизотропией, которая на порядок может превысить кристаллографическую. Параметр ΔK в

этом случае можно выразить в виде

$$\Delta K \sim e(q_{\text{Sn}} - Z^*)\bar{r}_f^2/a^3, \quad (5)$$

где q_{Sn} — эффективный заряд иона примеси. Если $(q_{\text{Sn}} - Z^*) \simeq e$ (что разумно для Sn с валентностью +4 и в пренебрежении эффектами экранировки заряда), то $\Delta K/K \gg 1$. Это приводит к появлению новых осей магнитной анизотропии вокруг иона примеси и к соответствующим сильным искажениям магнитной структуры. У области искажения появляются специфические магнитные свойства, резко выделяющие ее в матрице. В Gd такой механизм, по-видимому, не работает, а происходит лишь небольшое изменение магнитной анизотропии вблизи примеси. Возмущение ограничивается разориентацией моментов и некоторым магнитным гистерезисом их.

Таким образом, результаты настоящей работы не противоречат представлениям о том, что гигантская магнитная анизотропия редкоземельных металлов является источником возникновения сильного магнитного возмущения вблизи ионов немагнитной примеси.

Авторы благодарны Ю.П. Ирхину, С.А. Никитину и Б.А. Никольскому за обсуждение полученных результатов.

Данная работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 96-02-16999а.

Список литературы

- [1] С.К. Годовиков. Тез. докл. 5 Всесоюз. семинара "Магнетизм редкоземельных сплавов" (15–20 июня 1988 г.). ЧИГУ, Грозный (1988). С. 94; Тез. докл. 18 Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений (3–6 окт. 1988). КГУ, Калинин (1988). Ч. 2. С. 362. ФТТ **31**, 2, 97 (1989).
- [2] С.К. Годовиков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 12, 2315 (1986); Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 7, 102 (1992); Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 4, 35 (1994).
- [3] С.К. Годовиков, В.В. Метлушко, Н.И. Морева, А.И. Фиров. ФТТ **29**, 3, 685 (1987).
- [4] С.К. Годовиков, Н.И. Морева, А.И. Фиров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 9, 1683 (1988).
- [5] С.К. Годовиков, Н.И. Морева, А.А. Садовский, А.И. Фиров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 9, 1674 (1990).
- [6] Ю.П. Ирхин, Е.В. Розенфельд. ФТТ **30**, 1, 205 (1988); Изв. АН СССР. Сер. физ. **52**, 9, 1678 (1988).
- [7] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publishing Company (1978). Ch. 6. P. 431.
- [8] L. Boström, G. Liljégren, B. Jonsson, E. Karlsson. Physica Scripta **3**, 175 (1991).
- [9] B. Perscheid, M. Forker. Z. Physik **B 29**, 307 (1978).
- [10] B. Perscheid, H. Büchsler, M. Forker. Phys. Rev. **B 14**, 11, 4803 (1976).
- [11] W.D. Corner, B.K. Tanner. J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 627 (1976).
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). С. 1006.
- [13] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). С. 319.
- [14] К.П. Белов. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. Наука, М. (1980). С. 239.