

Температурная эволюция фрустрированных спиновых состояний в системе с конкурирующими обменными взаимодействиями $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.024$ и 0.034)

© Н.Н. Делягин, А.Л. Ерзинкян, Г.М. Гуревич*, В.П. Парфенова, С.И. Рейман, Я. Дупак**

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

* Институт ядерных исследований Российской академии наук,
Москва, Россия

** Институт научного приборостроения Чешской академии наук,
Брно, Чешская Республика

(Поступила в Редакцию 16 января 1998 г.)

Методом мессбаэровской спектроскопии исследовано влияние температуры на функции распределения $P(B_{\text{hf}})$ магнитных сверхтонких полей для ^{57}Fe в сплавах $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.024$ и 0.034). Спектры мессбаэровского поглощения измерены в интервале температур 5–300 К; в области 5–80 К измерения проведены в магнитном поле 0.2 Т. Обнаружены аномалии температурных зависимостей интенсивности главного максимума функций $P(B_{\text{hf}})$ ($B_{\text{hf}} = 30\text{--}38$ Т) и интегральных интенсивностей низкополевых компонент ($B_{\text{hf}} = 4\text{--}13$ Т). Найденные особенности поведения интегральных интенсивностей интерпретируются как следствие изменения баланса конкурирующих обменных взаимодействий в результате тепловой деструкции антиферромагнитного обменного взаимодействия Fe–Fe. Возникновение интенсивных спутанных линий в диапазоне $B_{\text{hf}} = 20\text{--}29$ Т в сплавах с примесью марганца объясняется переориентацией спинов Fe под влиянием сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия Mn–Fe.

Инварные сплавы Fe–Ni с гранцентрированной кубической структурой являются примером магнитных систем с конкурирующими обменными взаимодействиями. Согласно данным, полученным методом рассеяния нейтронов [1], обменные взаимодействия Ni–Ni и Ni–Fe ферромагнитны; константы этих взаимодействий приблизительно равны 600 и 450 К. Эти взаимодействия определяют ферромагнитную структуру сплавов в целом и номинальные температуры Кюри. Обменное взаимодействие Fe–Fe антиферромагнитно; константа этого взаимодействия близка к -100 К. Конкуренция обменных взаимодействий разного знака вызывает сильную пространственную неоднородность эффективных обменных полей и создает условия для возникновения локальной нестабильности ферромагнитных спиновых конфигураций. В областях с высокой локальной концентрацией железа весьма вероятны переориентация спинов атомов Fe и фрустрация спинов в узлах с малой величиной результирующего обменного поля. Указания на существование возмущенных спиновых конфигураций подобного типа были получены в экспериментальных исследованиях магнитных свойств сплавов Fe–Ni (см., например, [2–8]). Примесь Mn в сплаве $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ вызывает уменьшение среднего магнитного момента и понижение температуры Кюри, что может быть связано с увеличением вероятности образования возмущенных спиновых конфигураций под влиянием антиферромагнитного взаимодействия Mn–Fe. Детальное изучение зависимости магнитной восприимчивости системы $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ от температуры и внешнего магнитного поля [9] показало, что сплавы с достаточно высокой концентрацией марганца при

низких температурах переходят в состояние спинового стекла.

Макроскопические исследования позволяют получить лишь косвенные данные о спиновых конфигурациях и магнитной структуре сплавов. Более глубокое понимание этой проблемы может быть достигнуто в результате исследования спиновых состояний атомов Fe на микроскопическом уровне. Мессбаэровская спектроскопия является единственным методом, позволяющим провести такие исследования сплавов Fe–Ni–Mn при различных концентрациях марганца и в широком интервале температур. Эта методика позволяет непосредственно детектировать возмущенные спиновые конфигурации разного типа и классифицировать эти состояния посредством анализа функций распределения магнитных сверхтонких полей $P(B_{\text{hf}})$.

В данной работе методом мессбаэровской спектроскопии исследовано магнитное сверхтонкое взаимодействие для атомов ^{57}Fe в сплавах $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.024$ и 0.034). Основной целью работы являлось получение информации о состояниях атомов Fe в условиях, когда прямое взаимодействие между примесными атомами Mn отсутствует или мало и переход в состояние спинового стекла не наблюдается. С методической точки зрения существенно, что спутанная структура функций $P(B_{\text{hf}})$ при малых концентрациях марганца остается достаточно хорошо разрешенной, что дает возможность наблюдать малые эффекты, связанные с температурной динамикой "аномальных" спиновых состояний. Особое внимание было обращено на изучение явлений, обусловленных различием температурных зависимостей конкурирующих обменных взаимодействий

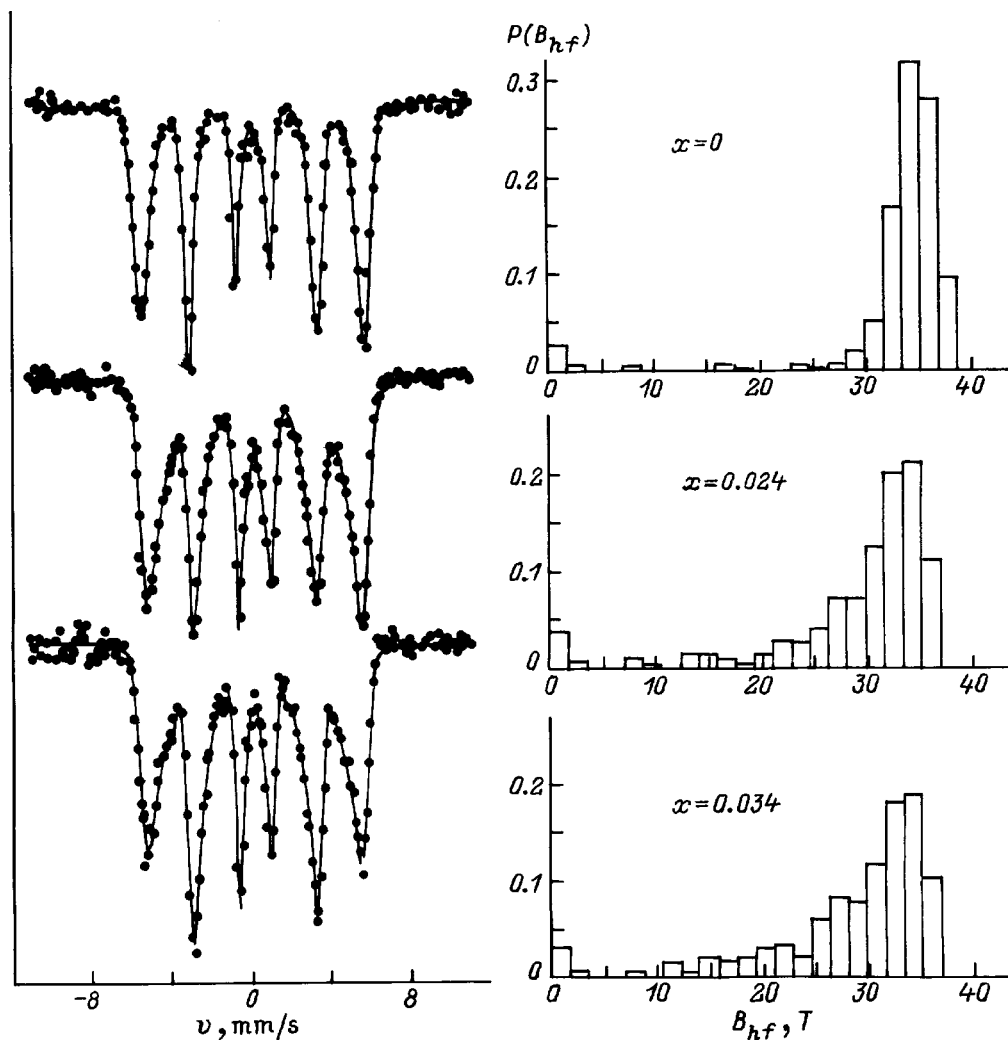


Рис. 1. Спектры мессбауэровского поглощения, измеренные при 5 К (слева), и соответствующие функции распределения сверхтонких полей $P(B_{hf})$ (справа) для сплавов $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.024$ и 0.034). Сплошные линии на рисунках слева рассчитаны методом, указанным в тексте.

разного знака. Ранее методом мессбауэровской спектроскопии были исследованы сплавы Fe–Ni–Mn разного состава (см. [17,10–15] и ссылки в этих статьях), однако детального анализа функций $P(B_{hf})$ для $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$ и для сплавов с малой примесью марганца не проводилось.

1. Методика эксперимента

Исследованные образцы были приготовлены сплавлением металлов чистотой не хуже 99.9%; слитки были прокатаны в фольги толщиной $\approx 10 \mu m$ и быстро закалены. Спектры мессбауэровского поглощения были измерены в интервале температур 5–300 К. В области 5–80 К были проведены также измерения в магнитном поле напряженностью 0.2 Т, приложенном в плоскости фольги. С целью повышения величины эффекта резонансного поглощения и разрешающей способности для

регистрации 14.4 keV мессбауэровского излучения применялись резонансные детекторы.

Расчеты функций распределения магнитных сверхтонких полей $P(B_{hf})$ проводились гистограммным методом; детали методики обработки спектров приведены в работе [16]. Ширины интервалов гистограммы выбирались таким образом, чтобы они несколько превосходили аппаратную ширину компонент исходных магнитных секстетов. Это позволило использовать прямой метод минимизации χ^2 -функционала (с помощью программы минимизации FUMILI) и исключить неопределенности, связанные с применением процедуры сглаживания. В некоторых случаях с целью более детального изучения отдельных участков функций распределения $P(B_{hf})$ применялось разбиение диапазона B_{hf} на интервалы неравной ширины. В процедуре минимизации χ^2 -функционала варьируемыми параметрами являлись компоненты гистограммы функции $P(B_{hf})$, относительные интенсивности второй и пятой компонент магнитных секстетов, ширины

линий и изомерный сдвиг. Средняя степень выстраивания спинов атомов Fe во внешнем магнитном поле рассчитывалась обычным способом из относительных интенсивностей второй и пятой компонент магнитных секстетов. Для спектров, измеренных без внешнего поля, эти интенсивности соответствовали случайной ориентации спинов в образце. В связи с тем, что параметры слабых спутных линий определяются со значительными ошибками, при анализе температурных зависимостей компонент функций $P(B_{hf})$ была применена методика, основанная на рассмотрении не отдельных спутников, а суммарных (интегральных) интенсивностей линий в избранных диапазонах изменения B_{hf} . Это позволило получить статистически значимые данные о температурных зависимостях интенсивностей спутников в области малых значений B_{hf} , а также данные о взаимосвязи между этими интенсивностями и интенсивностью главного максимума функций $P(B_{hf})$ при различных температурах.

Для всех трех сплавов в функциях распределения $P(B_{hf})$ мы наблюдали локальный максимум вблизи от нулевых значений B_{hf} с интенсивностью около 3% (рис. 1). Положение и интенсивность этого максимума оказались не зависящими от температуры и от концентрации марганца. Это заставляет предположить, что возникновение такого максимума может быть связано, например, с поверхностными эффектами, дефектами, возникающими при прокатке, или другими посторонними явлениями. В связи с этим при дальнейшем обсуждении этот максимум не будет приниматься во внимание.

2. Функции распределения $P(B_{hf})$ при 5 К

На рис. 1 показаны спектры мессбауэровского поглощения для сплавов $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.024$ и 0.034), измеренные при температуре 5 К, и соответствующие функции распределения сверхтонких полей $P(B_{hf})$. Следует обратить внимание на сильное изменение формы функции $P(B_{hf})$ в сплавах с примесью марганца, что проявляется в уширении и сдвиге главного максимума распределения и появлении спутников слева от главного максимума. Суммарная интенсивность линий, расположенных вне главного максимума, для сплавов с $x = 0, 0.024$ и 0.034 приблизительно равна соответственно 8, 28 и 34%. В то же время в области малых сверхтонких полей интенсивность возрастает незначительно. Влияние малой примеси марганца проявляется также в уменьшении среднего значения магнитного сверхтонкого поля $\langle B_{hf} \rangle$, которое для сплавов $x = 0, 0.024$ и 0.034 равно соответственно 32.6 ± 0.3 , 28.9 ± 0.3 и 28.1 ± 0.3 Т. Среднее значение степени выстраивания спинов атомов Fe при 5 К во внешнем магнитном поле 0.2 Т для сплавов $x = 0, 0.024$ и 0.034 найдено равным соответственно 0.95 ± 0.3 , 0.90 ± 0.3 и 0.85 ± 0.5 . Это указывает на высокую степень коллинеарности спинов Fe, которая сохраняется и в сплавах с примесью марганца, несмотря на возникновение интенсивных спутных линий.

Для сплава $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$ при 5 К функция распределения $P(B_{hf})$ относительно проста. Более 90% интенсивности соответствует главному максимуму, центрированному при $B_{hf} = 34.5$ Т. Профиль главного максимума распределения $P(B_{hf})$ интерпретируется в рамках предположения о статистическом распределении атомов Fe и Ni в узлах решетки, если для величины магнитного сверхтонкого поля, действующего на ядро атома Fe в данной атомной конфигурации, использовать известную формулу

$$B_{hf} = a\mu_{Fe} + b[n_{Fe}\mu_{Fe} + (12 - n_{Fe})\mu_{Ni}], \quad (1)$$

где μ_{Fe} и μ_{Ni} — магнитные моменты атомов Fe и Ni, n_{Fe} — число ближайших соседних атомов Fe. Первый член этой формулы является вкладом в B_{hf} от собственного момента данного атома, второй член — суммарный вклад в B_{hf} от атомов ближайшего окружения. При $\mu_{Fe} = 2.5\mu_B$, $\mu_{Ni} = 0.6\mu_B$ в результате сравнения наблюдаемого профиля главного максимума с расчетом по формуле (1) (с учетом биномиального распределения атомов разного типа в ближайшей координационной сфере) были найдены следующие значения коэффициентов:

$$a = 9.4 \text{ Т}/\mu_B, \quad b = 0.5 \text{ Т}/\mu_B$$

(при анализе профиля главного максимума использовалось вдвое большее число интервалов гистограммы, чем это показано на рис. 1). Найденные значения коэффициентов a и b типичны для ферромагнитных сплавов железа (см., например, [12]). Точные значения атомных магнитных моментов в инваре неизвестны, однако вариации μ_{Fe} и μ_{Ni} в пределах соответственно $2.4\text{--}2.8\mu_B$ и $0.6\text{--}0.9\mu_B$ приводят лишь к небольшим изменениям величин a и b , что мало существенно для последующего анализа. Присутствие слабых спутных линий, локализованных вне главного максимума, означает, что в результате конкуренции обменных взаимодействий возникают локальные нарушения ферромагнитного упорядочения, связанные с изменением ориентации спинов. Следует ожидать, что возмущенные спиновые конфигурации с наибольшей вероятностью формируются в областях с высокой локальной концентрацией железа. Согласно результатам анализа магнитных свойств сплава $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$ в рамках модели молекулярного поля, переориентация спина и формирование фрустрированных спиновых состояний происходят в атомных конфигурациях с $n_{Fe} \geq 10$ [2].

Для сплава $x = 0.024$ при 5 К наблюдаются два спутника со средними значениями сверхтонких полей 28 и 22 Т и интенсивностями, равными соответственно 15 и 7% (рис. 1). Появление интенсивных спутников с такими значениями B_{hf} означает, что сильное антиферромагнитное взаимодействие Mn–Fe с высокой вероятностью вызывает переориентацию спинов Fe, расположенных в ближайшем окружении примесного атома Mn. В решетке с ГЦК-структурой каждый из таких атомов Fe имеет четыре соседних атома Fe, которые одновременно

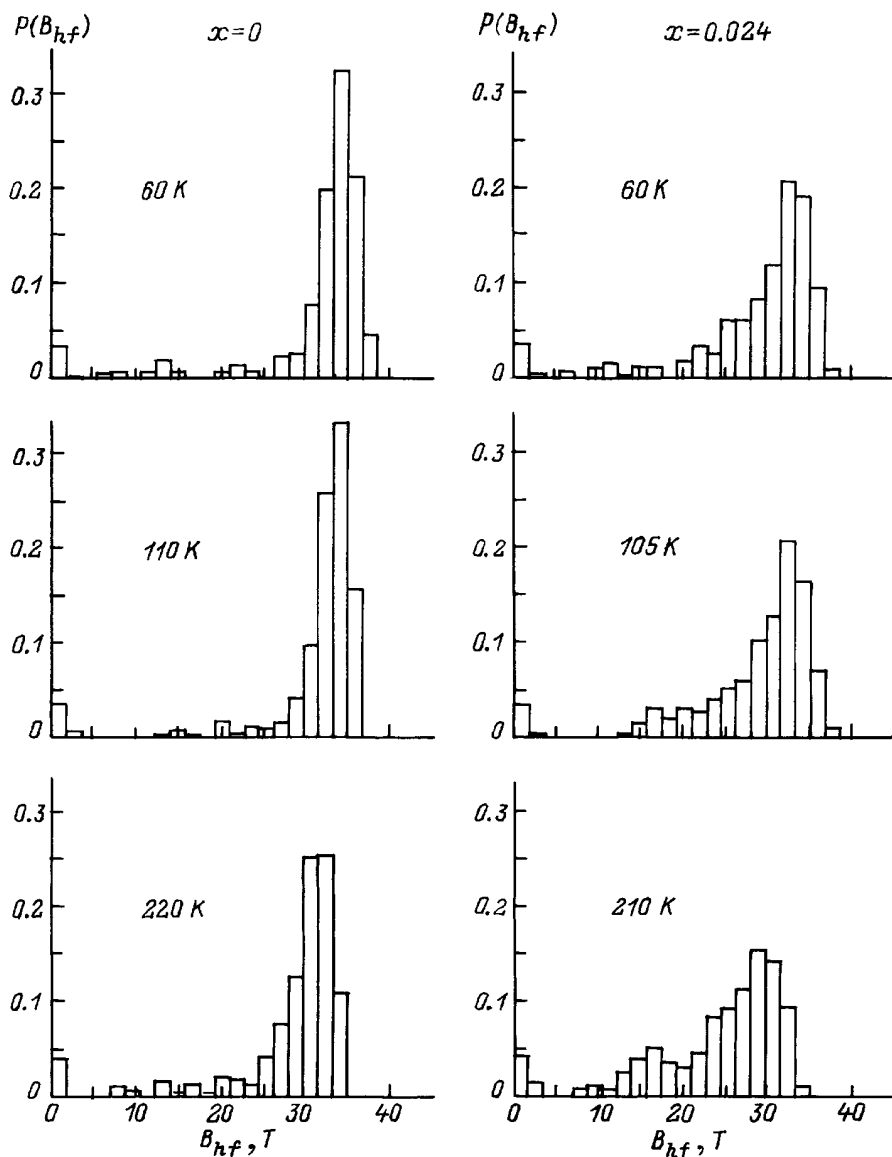


Рис. 2. Распределения сверхтонких полей $P(B_{hf})$ для сплавов $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$ ($x = 0$ и 0.024) при различных температурах.

также являются ближайшими соседями атома Mn. Это создает условия для образования конфигураций, в которых переориентация спина реализуется для нескольких соседних атомов Fe. Согласно формуле (1), величина $B_{hf} \approx 22$ Т соответствует конфигурациям, в которых атом Fe с переориентированным спином имеет среди своих ближайших соседей 2–4 атома Fe со спинами той же ориентации. Изменение ориентации спинов в ближайшем окружении атома Mn должно повлиять и на величину B_{hf} для тех атомов Fe, которые непосредственно с Mn не взаимодействуют, но являются ближайшими соседями атомов с антиферромагнитной ориентацией спина. Этим можно объяснить возникновение более интенсивного спутника со средним значением сверхтонкого поля $B_{hf} \approx 28$ Т. Приведенные оценки величин B_{hf} получены в предположении, что возмущенные спиновые конфигурации коллинеарны. Это предположение соот-

ветствует наблюдаемой высокой степени выстраивания спинов атомов Fe во внешнем магнитном поле, которая, однако, ни в одном из сплавов не достигает 100%. Не исключено, что спины атомов Fe в некоторых возмущенных конфигурациях неколлинеарны, однако отклонения от коллинеарности не могут быть велики.

3. Температурная зависимость конкуренции обменных взаимодействий в сплавах $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$

На рис. 2 показаны функции распределения $P(B_{hf})$ для сплавов с $x = 0$ и 0.024 при различных температурах в интервале 60–220 К (данные для сплавов $x = 0.024$ и 0.034 весьма сходны, поэтому для краткости резуль-

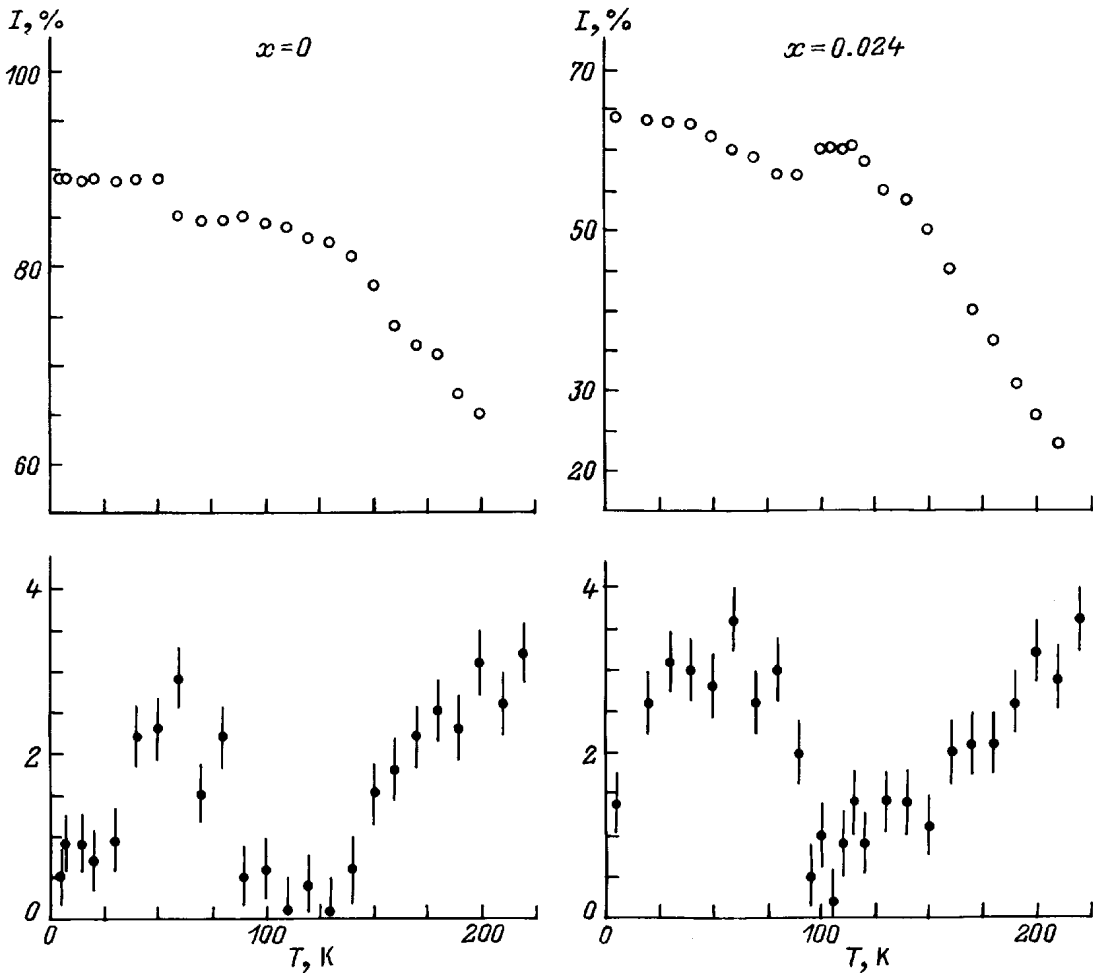


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей компонент функций $P(B_{hf})$ для сплавов $(Fe_{0.65}Ni_{0.35})_{1-x}Mn_x$, $x = 0$ (слева) и 0.024 (справа). Вверху — диапазон главного максимума, $B_{hf} = 30-38$ Т, внизу — диапазон $B_{hf} = 4-13$ Т.

таты, полученные для сплава $x = 0.034$, в дальнейшем не обсуждаются). Видно, что в широком температурном интервале структура функций $P(B_{hf})$ не претерпевает кардинальных качественных изменений. Даже при температурах, близких к 200 К, наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивности в области малых сверхтонких полей. Этот результат выглядит неожиданным. Теоретический анализ концентрированных магнитных систем с конкурирующими обменными взаимодействиями (см., например, [17]) предсказывает возникновение фрустрированных состояний с очень малыми обменными полями и эффект "температурного плавления" спинов (т.е. перехода спинов в парамагнитное состояние при повышении температуры). Очевидно, что в данном случае эффект плавления спинов (который должен сопровождаться резким увеличением интенсивности в области нулевых сверхтонких полей) не наблюдается. Как показано далее, такое поведение исследованных в настоящей работе сплавов обусловлено спецификой влияния температуры на конкуренцию обменных взаимодействий разного знака в условиях, когда энергия одного из этих взаимодействий относительно мала.

С целью обнаружения эффектов, связанных с формированием и распадом фрустрированных состояний, были рассмотрены температурные зависимости интегральных интенсивностей компонент функции $P(B_{hf})$ для различных интервалов изменения величины B_{hf} . На рис. 3 показаны такие зависимости для двух интервалов: 30–38 Т и 4–13 Т. Первый из этих интервалов соответствует главному максимуму функций распределения $P(B_{hf})$. Для интервала 4–13 Т интегральная интенсивность при 5 К очень мала, что создает благоприятные условия для надежного детектирования возможных изменений интенсивности в области малых значений B_{hf} при повышении температуры.

Как видно из рис. 3 (вверху), для обоих сплавов в температурном интервале 50–70 К наблюдается быстрое (для сплава $x = 0$ почти скачкообразное) уменьшение интенсивности главного максимума. При дальнейшем повышении температуры (до 130 К) интенсивность главного максимума для сплава $x = 0$ остается практически постоянной, а для сплава $x = 0.024$ наблюдается даже некоторое ее увеличение. Это коррелирует с температурной зависимостью интегральной интенсивности для

диапазона $B_{\text{HF}} = 4\text{--}13\text{ Т}$ (рис. 3, внизу). Для сплава $x = 0$ при $50\text{--}70\text{ К}$ наблюдается хорошо выраженный максимум интенсивности, а при $100\text{--}130\text{ К}$ интегральная интенсивность в этом диапазоне B_{HF} уменьшается почти до нуля. Аналогичный (более размытый) максимум наблюдается и для сплава $x = 0.024$.

Эти особенности температурных зависимостей интегральных интенсивностей ясно указывают на существование фрустрированных состояний с малыми (но не нулевыми) обменными полями и очень сильной зависимостью B_{HF} от температуры. Естественно было ожидать, что при дальнейшем повышении температуры B_{HF} для этих состояний продолжало бы уменьшаться до нулевых значений (как это наблюдалось, например, для атомов Fe в спиновых стеклах AuFe [16]). Этого, однако, не происходит; напротив, при $T > 70\text{ К}$ наблюдается возврат значений B_{HF} в область главного максимума (что в сплаве $x = 0$ полностью компенсирует "нормальное" температурное уменьшение интенсивности, а в сплаве $x = 0.024$ приводит даже к некоторому увеличению интенсивности главного максимума). Из этого следует, что при $T > 60\text{--}70\text{ К}$ эффективное обменное поле начинает возрастать и фрустрированные при низкой температуре состояния постепенно трансформируются в состояния с большим результирующим обменным полем.

Аномальное поведение фрустрированных состояний можно объяснить, если принять во внимание относительно низкую характеристическую температуру антиферромагнитного обменного взаимодействия Fe–Fe. При низких температурах, когда все обменные взаимодействия близки к насыщению, вклад взаимодействия Fe–Fe в результирующие обменные поля значителен, что создает условия для формирования узлов Fe с очень малым обменным полем. При повышении температуры вклад взаимодействия Fe–Fe в результирующее обменное поле быстро уменьшается. Следствиями этого являются постепенное ослабление конкуренции обменных взаимодействий разного знака и исчезновение условий формирования фрустрированных состояний. При $T > 100\text{ К}$ ферромагнитные обменные взаимодействия доминируют и сплавы $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$ реально не являются системами с конкурирующими обменными взаимодействиями.

Приближенную оценку концентрации фрустрированных узлов Fe при низких температурах можно получить из температурной зависимости интенсивности главного максимума (рис. 3), если предположить, что при 5 К значения B_{HF} для всех таких узлов локализованы в диапазоне $30\text{--}38\text{ Т}$. В этом приближении концентрация фрустрированных состояний оказывается равной $\sim 5\%$ в сплаве $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ и $\sim 10\%$ в сплаве $x = 0.024$. Примесь марганца увеличивает концентрацию фрустрированных состояний, что можно рассматривать как естественное следствие локального увеличения конкуренции обменных взаимодействий разного знака при включении антиферромагнитного взаимодействия Mn–Fe. Естественно ожидать, что эта тенденция сохранится в сплавах с высо-

кими концентрациями марганца, переходящими при низких температурах в состояние спинового стекла. Вполне вероятно, что высокая концентрация узлов с малыми обменными полями является причиной формирования фазы спинового стекла в таких сплавах. В связи с этим можно обратить внимание на то, что температурный интервал, в котором наблюдаются аномалии температурных зависимостей интегральных интенсивностей (рис. 3), совпадает с температурами переходов в фазу спинового стекла для сплавов $(\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35})_{1-x}\text{Mn}_x$, $x > 0.1$ [9]. В то же время, как было отмечено выше, спутанная структура функции $P(B_{\text{HF}})$, возникающая под влиянием примеси марганца в сплаве $x = 0.024$, стабильна в широком интервале температур. Это означает, что энергия антиферромагнитного взаимодействия Mn–Fe велика и по абсолютной величине может превышать 200 К .

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-16479).

Список литературы

- [1] M. Hatherly, K. Hirakawa, D. Lowder, J.F. Mallett, M.W. Stringfellow, B.N. Torrie. Proc. Phys. Soc. **84**, 1, 55 (1964).
- [2] J.B. Müller, J. Hesse. Z. Phys. **B54**, 1, 35 (1987).
- [3] S. Komura, T. Takeda, M. Roth. Phys. Lett. **A62**, 5, 365 (1977).
- [4] H. Maruyama, R. Pauthenet, J. Picoche, O. Yamada. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 9, 3218 (1986).
- [5] S. Hatta, M. Hayakawa, S. Chikazumi. J. Phys. Soc. Jap. **43**, 2, 451 (1977).
- [6] M. Shiga, T. Satake, Y. Wada, Y. Nakamura. J. Magn. Magn. Mater. **51**, 1, 123 (1985).
- [7] T. Miyazaki, Y. Ando, M. Takahashi. Phys. Rev. **B34**, 9, 6334 (1986).
- [8] B. Huck, J. Hesse. J. Magn. Magn. Mater. **70**, 2, 425 (1987).
- [9] J. Hesse, Ch. Bottger, A. Wulfes, J. Sievert, H. Ahlers. Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 1, 343 (1993).
- [10] B. Window. J. Phys. F: Met. Phys. **4**, 2, 329 (1974).
- [11] J.B. Müller, J. Hesse. Z. Phys. **B54**, 1, 43 (1983).
- [12] M. Shiga, Y. Nakamura. J. Magn. Magn. Mater. **40**, 2, 319 (1984).
- [13] M.M. Abd-Elmeguid, B. Schleede, H. Micklitz. J. Magn. Magn. Mater. **72**, 2, 253 (1988).
- [14] B. Huck, J. Hesse. J. Magn. Magn. Mater. **78**, 2, 247 (1988).
- [15] M. Fricke, J. Hesse. Hyperfine Int. **93**, 1-4, 1537 (1994).
- [16] 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).
- [17] W.W. Saslov, G. Parker. Phys. Rev. Lett. **56**, 10, 1074 (1986).