

# ПРИМЕСИ В МАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Л. Пал

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ,  
ВЕНГРИЯ

## А Н Н О Т А Ц И Я

Излагается современное представление о магнитной структуре разбавленных сплавов, об электрическом и магнитном экранировании примесей, об искажении распределения магнитного момента в матрице, вызываемом атомами примеси. Далее дается обзор экспериментальных методов изучения влияния примесей на магнитные свойства железа и других магнитных материалов. Основной упор делается на нейтронографические методы, позволяющие изучать распределение магнитного момента в сплаве и магнитные форм-факторы. В последней части дается представление о влиянии матрицы на энергетические уровни примесей и приводятся результаты нейтронных экспериментов по изучению виртуальных и локализованных уровней, возникающих в магнитном веществе при наличии примесей.

## А Б С Т Р А К Т

Current ideas of the magnetic structure of diluted alloys, electric and magnetic screening of impurities and the distortion of the magnetic moment distribution in the matrix caused by the impurity atoms are presented. The experimental techniques of studying the influence of impurities on the magnetic properties iron and other magnetic materials are reviewed. Primary emphasis is placed on neutron diffraction methods which permit the magnetic moment distribution in the alloy and magnetic formfactors to be studied. The last section gives an idea of the influence of the matrix on the energy levels of impurities and presents the results of neutron experiments studying virtual and localized levels arising in the magnetic substance in the presence of impurities.

## ВВЕДЕНИЕ

Получение идеально чистых материалов тесно связано с изучением примесей. Это очевидно, поскольку, для того чтобы избежать или использовать влияние примесей на свойства материала, необходимо знать их собственные физические свойства. Имеется еще и другая причина, почему проблема примесей начинает привлекать все большее внимание, и это относится к чисто теоретической стороне вопроса. Примесные атомы по существу можно рассматривать как пробные тела атомных размеров, возмущающие матрицу, образованную основной компонентой. Характер этого возмущения сильно зависит от наиболее важных характеристик чистой матрицы. Следовательно, примеси позволяют исследовать свойства чистых материалов, в которые они примешаны. В результате взаимодействия с атомами матрицы электронная структура примесных атомов подвергается более или менее значительному изменению. И изучение характера этого изменения позволяет извлечь много информации, полезной для теоретической физики.

В данном обзоре обсуждено влияние примесей на магнитные свойства материалов. Этот вопрос довольно сложен, поскольку он связан со многими еще не полностью понятыми аспектами проблемы примесей в целом. Главная трудность состоит в том, что электронная структура важнейших магнитных материалов изучена не достаточно подробно, поэтому для объяснения ряда явлений приходится пользоваться слишком большими упрощениями. Кроме того, имеются дополнительные трудности из-за отсутствия удовлетворительной теории магнетизма в металлах.

В этом обзоре ограничимся главным образом обсуждением железа с примесями переходных элементов. Предположим, что каждый примесный атом и область, на которую распространяется вызванное им возмущение, изолированы от влияния других примесных атомов. Чтобы это предположение было справедливо, необходимо примесные атомы иметь в небольшой концентрации. Очевидно, однако, что общего критерия, когда концентрация мала, а когда велика, не существует, ибо малость концентрации в сильной мере зависит от характера взаимодействия между атомами примеси и матрицы.

Первый вопрос, который будет рассмотрен, касается возмущения электрического заряда и магнитного момента в отдельном атоме примеси и в атомах, соседних с ним. Второй вопрос более сложен, и он связан с нарушением трансляционной симметрии в кристалле. Возникающее в связи с этим возмущение сильно усложняет картину

энергетических уровней, поскольку квазиимпульс, будучи хорошим квантовым числом для возбуждений в идеальном кристалле, перестает сохраняться при наличии примесей. В результате могут появиться несколько изолированных уровней над квазинепрерывной энергетической зоной, и изменится плотность состояний.

В этом обзоре не будем касаться проблемы локализации магнитного момента, хотя она сильно связана с первым из перечисленных вопросов. Возмущение электрического заряда и магнитного момента можно описать с помощью довольно простого формализма, и это позволяет нам проникнуть в те изменения, которые происходят в матрице при введении в нее примесей.

## ЭКРАНИРОВАНИЕ ЗАРЯДА И СПИНА

Из классической теории Дебая—Хюккеля для сильных электролитов известно, что заряд положительных ионов экранируется облаком отрицательных ионов. Вполне похожую ситуацию можно наблюдать в металлах, когда один из атомов матрицы замещен атомом примеси с отличающимся ионным зарядом. Возмущение, вызванное разностью ионных зарядов, экранируется электронами обоих направлений спина, поэтому при отсутствии обменных эффектов никакого изменения спиновой плотности не происходит. Экранирование должно быть самосогласованным, т. е. распределение электронного заряда должно быть таким, чтобы возникающий локальный потенциал полностью определял бы локальную плотность заряда. В простейшем случае эффективный потенциал оказывается равным хорошо известному потенциалу Дебая—Хюккеля:

$$V_{\text{эфф}}(s) = \frac{ze}{r} e^{-\lambda r}, \quad (1)$$

где  $z$  — разность ионных зарядов атомов примеси и матрицы;

$$\lambda = e \sqrt{4\pi N(E_f)}, \quad (2)$$

параметр экранирования. Характерный радиус экранирования  $\lambda^{-1}$  обратно пропорционален фермиевскому импульсу. Если плотность состояний вблизи энергии Ферми велика, то область, в которой атомы матрицы возмущены, оказывается довольно малой. В более общем случае потенциал принимает более сложный вид. Пользуясь фурье-образом эффективного потенциала, можно обобщить определение параметра экранирования. Для свободных электронов

$$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n}{3 E_f} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_f^2 - q^2}{8k_f q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $k_f$  и  $E_f$  — импульс и энергия Ферми соответственно;  $n$  — плотность электронов. Зависимость параметра экранирования от

длины волны дана на рис. 1. Эффективный радиус экранирования  $\lambda^{-1}$  увеличивается с ростом  $\rho$ . Логарифмическая особенность в точке  $q = 2k_f$  приводит к многочисленным аномалиям, наблюдаемым в эксперименте. В частности, она приводит к тому, что экранирование имеет осциллирующий характер, т. е. плотность экранирующего заряда оказывается не плавной функцией расстояния, а обнаруживает осцилляции с волновым числом  $2k_f$ .

Эту простую модель необходимо обобщить на те системы, в которых плотность состояний электронов при энергии Ферми различна для различных ориентаций спина. Тогда атомы примеси возмущают не только плотность заряда, но и спиновую плотность. В результате происходит изменение магнитного момента в примесных и соседних с ними узлах.

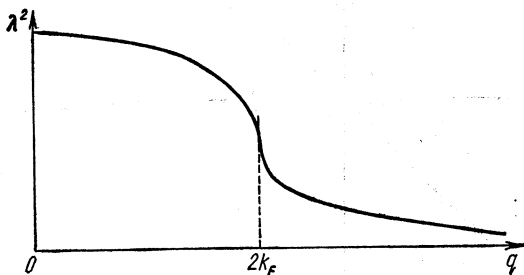


Рис. 1. Зависимость параметра экранирования от длины волны.

Исходя из этих представлений можно попытаться лучше понять изменения магнитных моментов, наблюдаемые в железе, содержащем примеси переходных элементов. Следует упомянуть, что структура Ферми поверхности железа довольно сложна, и использовать ее непосредственно для расчетов трудно. В качестве грубого приближения для описания электронной структуры железа была выбрана модель смеси трех газов, каждый из которых состоит из свободных электронов, но энергии Ферми этих газов различны.

Эксперименты по рассеянию нейтронов показывают, что изменение в распределении магнитного момента, вызванное примесными атомами, сильно зависит от того, с какой стороны от железа находится примесный элемент в периодической таблице: справа или слева. В наиболее простых случаях знак возмущающего заряда  $ze$  определяет знак изменения магнитного момента в примесном узле. Возмущающий заряд пропорционален, грубо говоря, разности чисел внешних электронов:

$$z = z(i) - z_0, \quad (4)$$

где  $z(i)$  — число электронов, находящихся вне самой внешней замкнутой оболочки нейтрального атома примеси;  $z_0$  — соответствующее число для атома матрицы.

На рис. 2 [1] представлена зависимость изменения магнитного момента в примесном узле от величины  $z$  — разности чисел внешних электронов. Изменение магнитного момента определяется с помощью соотношения

$$M'(i) = M(i) - M_0, \quad (5)$$

где  $M(i)$  — магнитный момент примеси;  $M_0$  — магнитный момент атома матрицы. Прямые линии  $M'(i) = \pm z(i)\mu_B$  соответствуют наиболее простому случаю, рассмотренному Фриделем. Как видно

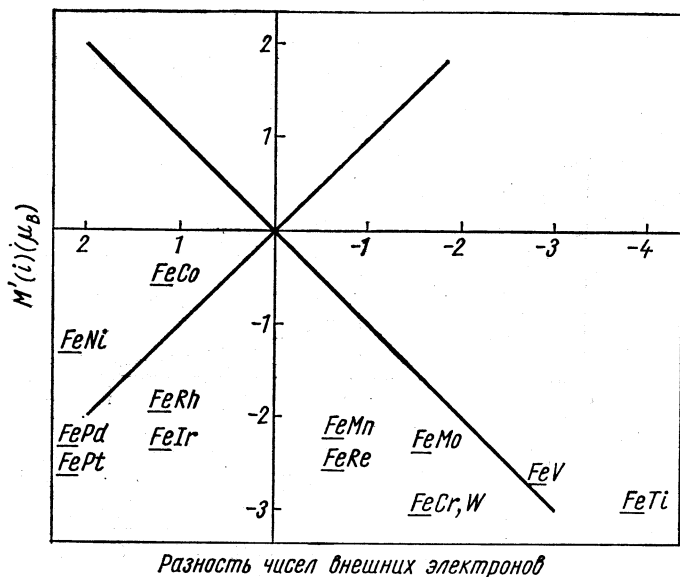


Рис. 2. Зависимость изменения магнитного момента примесного узла от разности чисел внешних электронов [1].

на диаграмме, экспериментальные данные не отклоняются сильно от этих прямых, за исключением тех примесей, которые в периодической таблице лежат справа от железа.

Следует сказать, что подобное элементарное описание можно улучшить, приняв во внимание экранировку заряда и обменное взаимодействие между электронами с противоположными проекциями спина.

Возмущение, вызываемое отрицательным точечным зарядом ( $z < 0$ ), приводит, согласно расчетам, представленным Лоу [2], к распределению магнитного момента, изображенному на рис. 3. Электроны, участвующие в экранировании, отталкиваются от центра с  $z < 0$ . Так как большая их часть имеет преобладающее направление спина, то вблизи примеси можно ожидать подавление магнитного момента. Это находится в хорошем согласии с экспериментом. Действительно, у примесных элементов, лежащих в периодической таблице слева от железа, момент заметно уменьшается. Следует,

однако, отметить, что хотя искажение плотности магнитного момента сначала отрицательно, все же на больших расстояниях оно становится положительным.

Из экспериментов по рассеянию нейтронов Лоу и Коллинз [3, 4] нашли, что перераспределение магнитного момента довольно хорошо описывается расчетами, выполненными на основе указанных представлений, однако имеется и разногласие. На рис. 3 приведена экспериментальная кривая и можно видеть, что радиальный масштаб теоретической кривой сильно сжат по сравнению с экспериментальной.

Лоу указал, что этот дефект может возникать из-за предположения о непрерывном распределении заряда. В реальном кри-

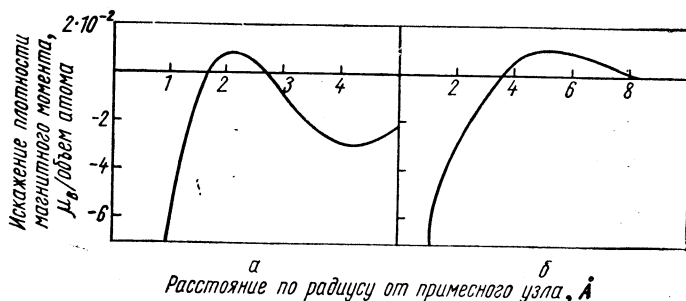


Рис. 3. Магнитное искажение при наличии примесей, расположенных в периодической таблице слева от железа: а — экранирование, рассчитанное по непрерывной модели; б — по экспериментальным данным [2].

сталле экранирующий заряд индуцируется в орбиталях атомов, расположенных в дискретных узлах; непрерывность же предполагает, что экранирующий заряд вокруг примеси не локализован в узлах решетки. Можно отметить и еще одно отличие между кривыми рис. 3. Кривая рис. 3, а, описывающая экранирование в непрерывной модели, имеет осцилляторный характер, в то время как экспериментальная кривая рис. 3, б указывает на наличие рассеяния электронов на примесях, которое подавляет осцилляцию. Это различие не следует, однако, принимать слишком серьезно, так как разрешение в экспериментах по нейтронному рассеянию не столь велико, чтобы в распределении магнитного момента наблюдать структуру размерами около 2 Å. И, кроме того, вытекающее из вычислений Лоу осцилляторное поведение, по-видимому, может быть обусловлено принятой им моделью свободного электронного газа.

Для случая притягивающего заряда, т. е. для примесей, лежащих в периодической таблице справа от железа, результаты расчета представлены на рис. 4 [2]. Модель электронного газа дает перераспределение, подобное тому, какое получается для отталкивающего

заряда, но с противоположным знаком. Другими словами, притягивающий заряд приводит к увеличению момента вблизи узла примеси, так как большая часть электронов, участвующих в экранировании, имеет преобладающее направление спина. Эксперименты, однако, показывают, что моменты многих примесей, лежащих в периодической таблице справа от железа, уменьшаются на величину порядка  $(0,5-2,0)\mu_B$ .

Экспериментальные результаты можно легко объяснить, если принять во внимание, что число дырок в зоне преобладающего направления спина в железе очень мало и плотность их состояний

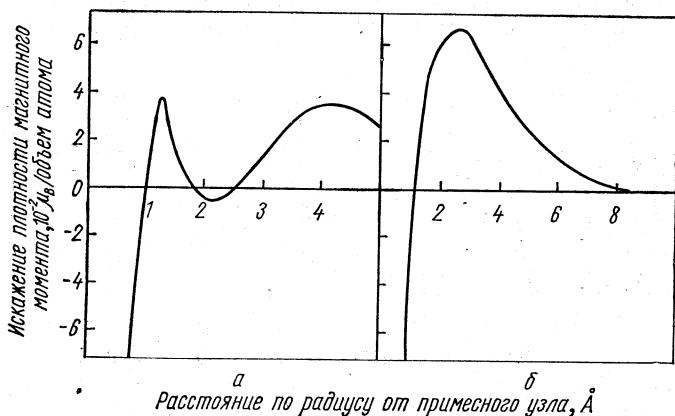


Рис. 4. Магнитное искажение при наличии примесей, расположенных в периодической таблице справа от железа: а — предсказываемые значения; б — экспериментальные данные [2].

вблизи уровня Ферми уменьшается очень быстро при возрастании численности электронов с преобладающим спином. Орбитали с преобладающим спином в примесных узлах оказываются не в состоянии принять дополнительные один или два электрона экранирования, иными словами, электроны со спином вверх оказываются неэффективны для экранирования притягивающих зарядов, и основное значение должны иметь электроны со спином вниз, что хорошо согласуется с наблюдаемой на эксперименте тенденцией к уменьшению момента.

У ближайших к примесному атому соседей ожидается увеличение магнитного момента. Экспериментально это ожидание сбывается, как видно из кривой рис. 4, б, которая показывает перераспределение магнитного момента в случае примесей, лежащих в периодической таблице справа от железа.

В некоторых случаях увеличение магнитного момента атомов железа настолько велико, что компенсирует уменьшение момента в узле примеси.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Влияние примесей на магнитные свойства железа или других магнитных металлов можно изучать следующими тремя основными экспериментальными методами:

1) измерением макроскопической намагниченности; 2) измерением магнитных форм-факторов с помощью нейтронов; 3) измерением сверхтонких полей с помощью ядерного магнитного резонанса и эффекта Мёссбауэра.

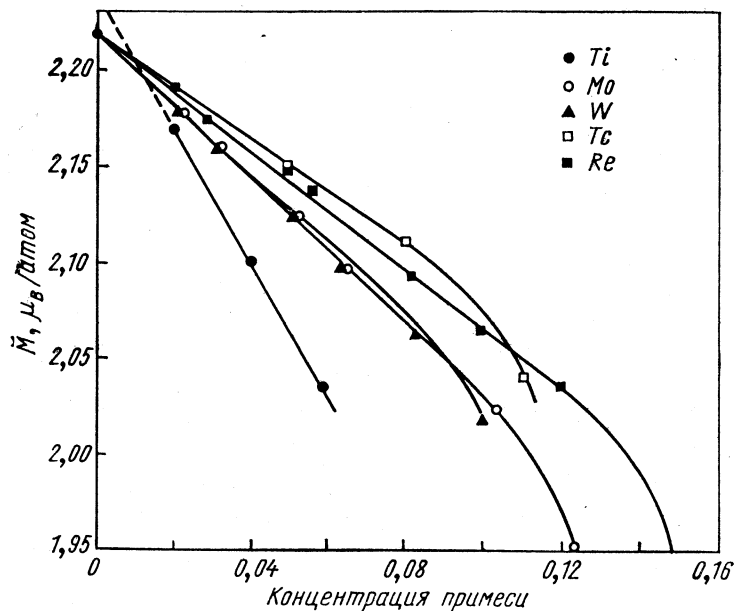


Рис. 5. Зависимость среднего магнитного момента железа с различными примесями от концентрации [5].

Макроскопическую намагниченность можно измерять с погрешностью менее 0,1%. Это позволяет с большой степенью точности определять зависимость среднего магнитного момента  $\bar{M}$  на атом от концентрации. Зависимость среднего магнитного момента железа от концентрации для различных примесей приведена на рис. 5[5]. Если средний момент атомов матрицы и примеси не зависит от концентрации, то измеряемый средний момент есть не что иное, как

$$\bar{M} = M_0 + [M(i) - \bar{M}_0] c. \quad (6)$$

Во многих случаях  $\bar{M}_0$  очень близок к  $M_0$ , который равен магнитному моменту атома чистого металла. Однако любое изменение маг-

нитных моментов атомов матрицы может привести к отклонению от  $\bar{M}_0$ .

С помощью приведенного выше простого выражения были рассчитаны величины  $\bar{M}_0$  и  $M(i) - \bar{M}_0$  для различных разбавленных сплавов с матрицей железа. Результаты расчетов сведены в табл. 1. Как видно из таблицы, разность  $M(i) - \bar{M}_0$  отрицательна для большинства примесей, что находится в качественном согласии с предлагаемым механизмом экранирования.

Т а б л и ц а 1

Примесь	$\bar{M}_0$	$\bar{M}'(i)$	Примесь	$\bar{M}_0$	$\bar{M}'(i)$
Ti	2,24	-3,39	Pd	2,22	-0,61
V	2,23	-3,29	Ta	2,17	-4,61
Cr	2,23	-3,76	W	2,22	-2,04
Mn	2,16	-1,64	Re	2,22	-1,56
Co	2,22	+1,14	Ir	2,23	+0,57
Mo	2,17	-2,15	Pt	2,22	+1,69
Rh	2,21	+1,04			

Мощным методом изучения распределения магнитного момента вокруг атома примеси является измерение форм-фактора с помощью нейтронов. Взаимодействие электронных спинов с магнитным моментом нейтронов приводит к диффузному рассеянию медленных нейтронов. Распределение интенсивности рассеянных нейтронов зависит от фурье-компонент распределения магнитного момента вокруг атома примеси. Выражение для дифференциального сечения упругого некогерентного рассеяния неполяризованных нейтронов было выведено различными авторами много лет назад (см., например, работу [3]). Оно имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right)^2 Nc (1-c) \sin^2 \alpha \left| \int m'(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r \right|^2, \quad (7)$$

где  $\mathbf{k}$  — вектор рассеяния нейтронов;  $\alpha$  — угол между вектором рассеяния  $\mathbf{k}$  и направлением намагниченности;  $m'(\mathbf{r})$  — отклонение плотности  $z$ -компоненты магнитного момента в точке  $\mathbf{r}$  от значения в чистом металле при условии, что атом примеси находится в точке  $\mathbf{r} = 0$ ; член  $\gamma e^2/2mc^2$  имеет численное значение 0,073 барн;  $N$  равно полному числу атомов в кристалле. Сечение рассеяния вперед ( $k = 0$ )

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,073Nc (1-c) \sin^2 \alpha \left| \int m'(\mathbf{r}) d^3r \right|^2 \quad (8)$$

прямо зависит от скорости изменения средней намагниченности при изменении концентрации примесей, т. е.

$$\int m'(\mathbf{r}) d^3r = \frac{d\bar{M}}{dc}. \quad (9)$$

Если средняя намагниченность является линейной функцией концентрации, то

$$\frac{d\bar{M}}{dc} = M(i) - \bar{M}_0, \quad (10)$$

а эта величина для многих разбавленных сплавов известна из измерения намагниченности. Самое главное, однако, в том, что рассеяние нейтронов позволяет определить перераспределение моментов отдельно для обеих компонент сплава. Величина  $m'(r)$  состоит из двух частей. Одна из них включает магнетизм  $d$ -электронов, находящихся на орбитах в примесных узлах, а на долю другой приходится вклад от всех остальных узлов. Выделяя явным образом обе эти части в сечении рассеяния и предполагая, что перераспределение магнитного момента вокруг примеси носит сферически симметричный характер, получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,073Nc(1-c)\sin^2\alpha \{M'(i)f_i(k) + M'(h)f_h(k)\}^2, \quad (11)$$

где  $f_i(k)$  и  $f_h(k)$  — форм-факторы атомов примеси и матрицы соответственно:

$$M'(i) = \int m_i'(r) d^3r \quad \text{и} \quad M'(h) = \int m_h'(r) d^3r. \quad (12)$$

Так как  $f_h(k)$  должен стремиться к нулю с увеличением  $k$ , то определить форм-фактор примеси  $f_i(k)$  не представляется очень сложным. Для этого необходимо измерять сечение при больших  $k$ .

Кривые зависимости сечения от вектора рассеяния, измеренные Коллинзом и Лоу [4] для различных примесей, представлены на рис. 6—9. Поскольку в реальном эксперименте область изменения  $k$  сильно ограничена, то выполнить преобразование Фурье не удастся, а значит, не удастся найти и точное перераспределение магнитного момента. Однако эти измерения все же позволяют извлечь много полезной информации. Прежде всего, как было отмечено ранее, поведение сечения при больших  $k$  позволяет оценить момент, локализованный на примесных атомах. На рис. 10 показаны магнитные моменты, измеренные Лоу и Коллинзом [4] и рассчитанные Кэмпбеллом [6] для различных элементов. Для сравнения в табл.

Таблица 2

Примесь	$M(i)$	$M(i) - M_0$	$\frac{d\bar{M}}{dc} = M(i) - \bar{M}_0$	Примесь	$M(i)$	$M(i) - M_0$	$\frac{d\bar{M}}{dc} = M(i) - \bar{M}_0$
Ti	-0,7	-2,9	-3,4	Rh	0,5	-1,7	1,0
V	-0,4	-2,6	-3,3	Pd	0,1	-2,1	-0,6
Cr	-0,7	-2,9	-3,8	W	-0,7	-1,5	-2,0
Mn	0,0	-2,2	-1,6	Re	-0,3	-1,9	-1,6
Co	2,1	-0,1	1,1	Os	0,0	-2,2	-1,6
Ni	0,9	-1,3	0,6	Ir	0	-2,2	0,6
Mo	-0,1	-2,3	-2,2	Pt	0	-2,2	1,7
Ru	0,9	-1,3	0				

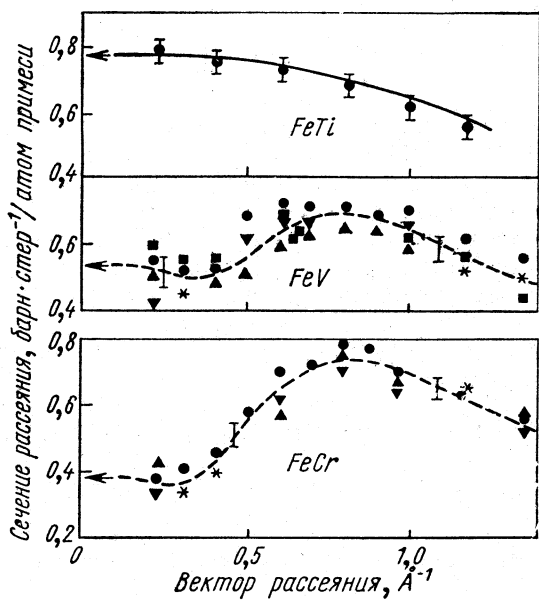


Рис. 6. Зависимости сечения рассеяния от вектора рассеяния, полученные Коллинзом и Лоу [4] для Fe(Ti), Fe(V) и Fe(Cr). Количество символов, приходящихся на сплав, соответствует количеству исследованных образцов.

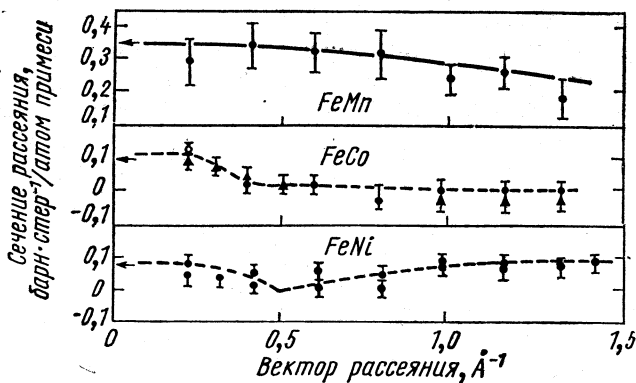


Рис. 7. Зависимости сечения рассеяния от вектора рассеяния для Fe(Mn), Fe(Co) и Fe(Ni) [4]. Количество символов, приходящихся на сплав, соответствует количеству исследованных образцов.

приведены также значения  $d\bar{M}/dc$ . Хотя величины моментов примесей, как можно заметить, носят скорее иллюстративный характер, чем являются точными, тем не менее не без основания можно сделать вывод, что отсутствие равенства между величинами  $\bar{M}(i) - \bar{M}_0$  и  $d\bar{M}/dc$  означает сильное изменение магнитного момента атомов матрицы, расположенных вокруг примесей.

Следуя Коллинзу и Лоу [4], рассмотрим, как действует возмущение на атомы железа. Величины отклонений средних моментов бли-

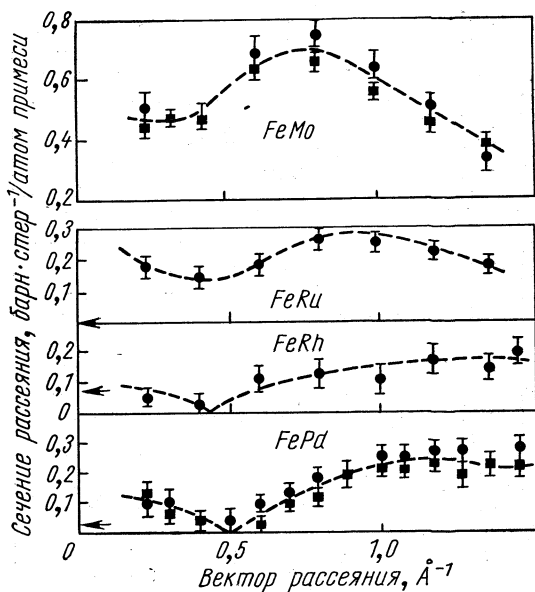


Рис. 8. Зависимости сечения рассеяния от вектора рассеяния для Fe(Mo), Fe(Ru), Fe(Rh) и Fe(Pd) [5]. Количество символов, приходящихся на сплав, соответствует количеству исследованных образцов.

жайших соседей от момента атома чистого железа при наличии различных примесей приведены на рис. 11. Более подробную информацию о возмущении можно получить из анализа данных по сечению рассеяния. На рис. 12 представлена часть амплитуды рассеяния, отвечающей возмущениям матрицы железа, в зависимости от вектора рассеяния для различных примесей, лежащих в периодической таблице слева от железа. Видно, что форма кривых в общих чертах следует теоретическим предсказаниям. В верхней части рисунка приведено гипотетическое распределение искажения плотности магнитного момента в координатном пространстве. Соответствующая этому распределению амплитуда рассеяния в зависимости от вектора рассеяния представлена на рис. 12 пунктиром. Так как эта

гипотетическая зависимость ничем существенным не отличается от экспериментальных, то можно заключить, что возмущение плотности магнитного момента имеет максимум на расстоянии приблизительно 5 Å.

Амплитуды рассеяния, отвечающие возмущениям матрицы, в случае, когда примеси составлены из элементов, лежащих в периоди-

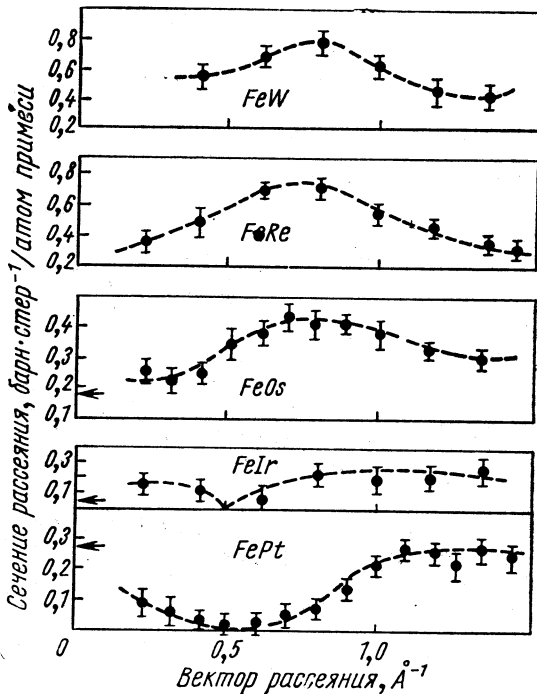


Рис. 9. Зависимости сечения рассеяния от вектора рассеяния для Fe(W), Fe(Re), Fe(Os), Fe(Ir) и Fe(Pt) [4].

ческой таблице справа от железа, приведены на рис. 13. По сравнению с предыдущими кривыми здесь наблюдается существенное отличие. Верхняя диаграмма показывает гипотетическое радиальное распределение плотности магнитного момента атомов железа, расположенных вокруг примесного атома. Соответствующая этому распределению амплитуда рассеяния в зависимости от вектора рассеяния дана на рис. 13. Сходство между гипотетической и экспериментальной кривыми указывает на то, что возмущение плотности магнитного момента атомов железа всюду положительно, а не осциллирует, как в предыдущем случае.

Желательно было бы попытаться строго теоретически объяснить эти экспериментальные результаты. К сожалению, единственное,

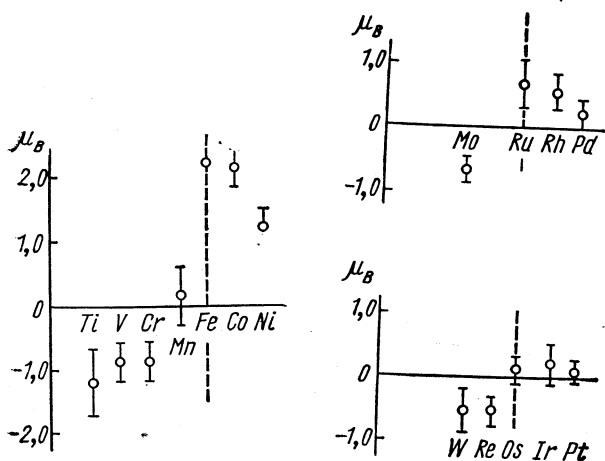


Рис. 10. Моменты примесей, рассчитанные Кэмпбеллом [6] для различных элементов.

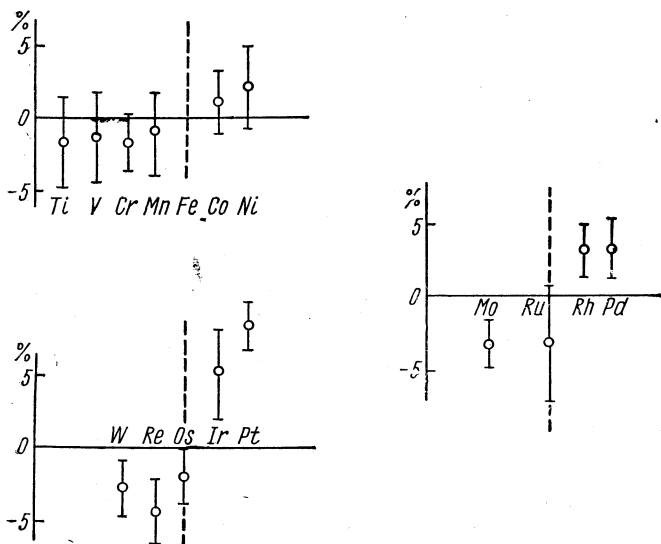


Рис. 11. Величина отклонения среднего момента на первых ближайших к примеси соседях от момента атома чистого железа для различных примесей [6].

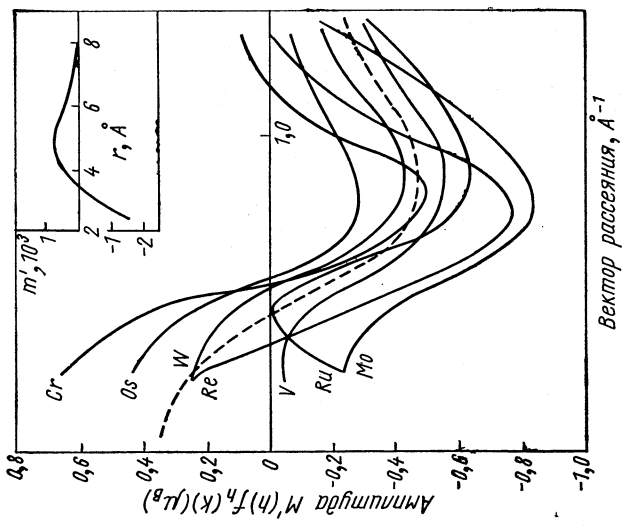


Рис. 12. Зависимость амплитуд рассеяния от вектора рассеяния, которая относится к матрице железа при наличии примесей элементов, лежащих в периодической таблице слева [4].

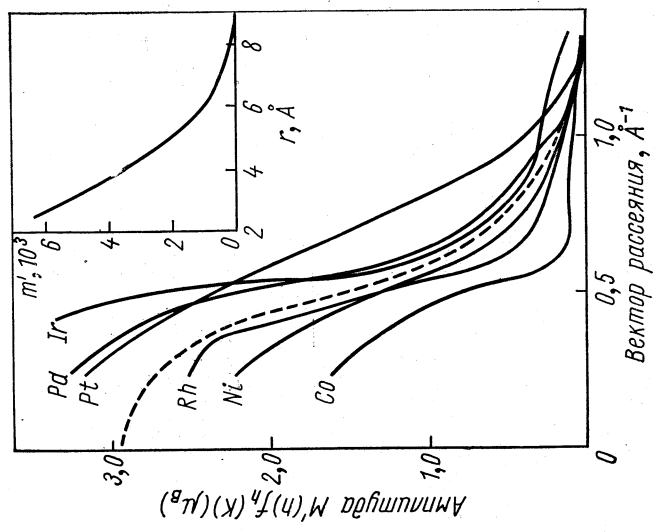


Рис. 13. Зависимость амплитуды рассеяния от вектора рассеяния, которая относится к матрице железа при наличии примесей элементов, лежащих в периодической таблице справа [4].



что мы можем сделать, это найти некоторые качественные аргументы, которые могут привести к ощущению понимания наблюдаемых особенностей. Указанное выше различие в характере возмущения магнитного момента, вызванного примесями двух типов, возможно объясняется положением ферми-уровня в электронных  $d$ -зонах со спином вверх и вниз. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что зона со спином вниз заполняется до глубокого минимума, а со спином вверх — до нижнего максимума на кривой плотности состояний. Если это так, то различие в характере экранирования спиновой плотности для двух классов примесей естественно.

Имеется большое количество работ, посвященных искажению сверхтонкого поля примесными атомами. Сверхтонкое поле оказывается очень чувствительным к малым изменениям вокруг данного ядра, и изучение его, по-видимому, окажется очень полезным для понимания магнитных свойств разбавленных сплавов.

Происхождение сверхтонкого поля в ферромагнитных металлах можно объяснить главным образом следующими причинами:

- 1) поляризацией внутренней  $s$ -оболочки остова магнитным моментом  $d$ -спина;
- 2) изменением поляризации электронов валентной  $s$ -зоны проводимости намагниченными  $d$ -спинами.

Первое приводит к сверхтонкому полю, направление которого противоположно намагниченности  $d$ -спинов, второе же дает положительный вклад, так как обменное взаимодействие  $s$ - и  $d$ -электронов обычно положительно. Однако вследствие ковалентной примеси  $d$ -состояний в зоне проводимости возможно возникновение эффективного отрицательного обменного взаимодействия. К сожалению, в случае переходных металлов все интересующие нас величины оказываются очень чувствительными к деталям структуры зоны, так что имеется большая неопределенность в объяснении происхождения локальных полей даже в чистых металлах, поэтому изучение проблемы примесей измерением сверхтонкого поля на ядрах может показаться абсолютно безнадежным. Однако ситуация не столь плоха, потому что важнейшие термодинамические свойства локального поля на примеси в ферромагнитном металле при  $T = 0^\circ \text{K}$  не зависят от происхождения и величины поля.

На рис. 14 показаны напряженности сверхтонких полей на ядрах различных примесей, введенных в железо. Для примесей пере-

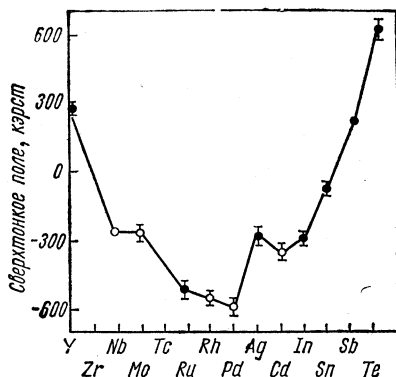


Рис. 14. Сверхтонкие поля на ядрах различных примесей, введенных в матрицу железа.

ходных металлов большие отрицательные поля, по-видимому, возникают из-за поляризации остова  $d$ -спином.

Температурная зависимость локального поля на примесном узле является источником информации о взаимодействии между примесью и матрицей. Следует отметить, что в чистом металле локальное поле оказывается пропорциональным намагниченности, т. е.

$$H_{int}(T) = AM(T), \quad (13)$$

где  $A$  не зависит от температуры. Зависимость локального поля от температуры может быть совершенно различной для атомов примеси и атомов матрицы. В качестве хорошего примера приведем результаты, полученные Джаккарियो и др. [7] для железа с примесями марганца. Зависимость приведенного сверхтонкого поля  $H'_{int}(T)/H'_{int}(0)$  от температуры показана на рис. 15. Для сравнения здесь же показана зависимость полной приведенной объемной намагниченности  $\sigma(T)/\sigma(0)$  от температуры. Если предположить, что константа сверхтонкого поля на примеси  $A_{пр}$  тоже не зависит от температуры, тогда, пренебрегая обменной поляризацией электронов проводимости, будем иметь

Зависимость приведенного сверхтонкого поля  $H'_{int}(T)/H'_{int}(0)$  от температуры показана на рис. 15. Для сравнения здесь же показана зависимость полной приведенной объемной намагниченности  $\sigma(T)/\sigma(0)$  от температуры. Если предположить, что константа сверхтонкого поля на примеси  $A_{пр}$  тоже не зависит от температуры, тогда, пренебрегая обменной поляризацией электронов проводимости, будем иметь

$$\frac{H'_{int}(T)}{H'_{int}(0)} = \frac{\sigma_{пр}(T)}{\sigma_{пр}(0)}. \quad (14)$$

Рис. 15. Зависимость сверхтонкого поля на примеси в Fe(Mn) от температуры [7]. Для сравнения показана зависимость приведенной объемной намагниченности от температуры.

В приближении молекулярного поля и с учетом только ближайших соседей нетрудно рассчитать  $\sigma_{пр}(T)$ . Результаты расчетов представлены на рис. 16. Форма кривых зависит от отношения обменных констант, т. е. от параметра  $\epsilon = J'/J$ , где  $J'$  и  $J$  — обменные константы примесь—матрица и матрица—матрица соответственно. Ясно, что слабосвязанный момент примеси должен уменьшаться с увеличением температуры гораздо быстрее, чем объемный момент вещества. Это действительно имеет место в случае железа с примесями марганца.

Если поляризацию электронов проводимости также принять во внимание, в выражении для локального поля появится новый член, пропорциональный объемной намагниченности, т. е.

$$H'_{int}(T) = A\sigma_{пр}(T) + B\sigma(T). \quad (15)$$

Наилучшее согласие с экспериментальной кривой, измеренной Джаккарариано и др., получается, если 16% напряженности магнитного поля на примеси отнести за счет поляризации электронов проводимости, а отношение  $J'/J$  положить равным 0,44.

Атомы примеси сильно возмущают сверхтонкое поле на ближайшем и следующем за ближайшим атомах железа. Этот факт установлен для многих элементов, примешиваемых к железу. Можно ожи-

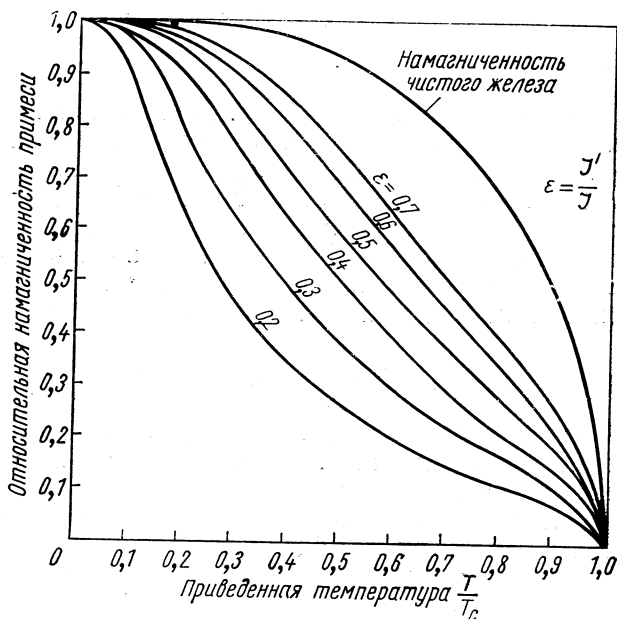


Рис. 16. Зависимость намагниченности примеси от температуры при различных отношениях обменных констант.

дать, что искажение сверхтонкого поля и плотности магнитного момента должно быть одинаковым. Однако оказывается, что распределения спинового магнетизма, рассчитанные, исходя из нейтронных сечений рассеяния и из измерения сверхтонкого поля, не совпадают.

С помощью обычных методов анализа можно из мёссбауэровских спектров рассчитать искажения сверхтонкого поля на ближайшем и следующем за ним соседях. В табл. 3 приведены изменения сверхтонкого поля при наличии наиболее интересных примесей. За исключением кобальта, все примеси уменьшают сверхтонкие поля на ядрах железа, находящихся в первой и второй координационных сферах по сравнению с тем полем, которым обладает чистое железо.

Хотя это качественно согласуется с плотностью распределения магнитного момента, полученной из экспериментов по нейтронному

Таблица 3

Примеси	Ti	V	Cr	Mn	Co
$\frac{100\Delta H_1}{H_0}$	-6,5	-7,6	-8,3	-6,8	+4,3
$\frac{100\Delta H_2}{H_0}$	-6,0	-6,4	-7,0	-1,0	+2,1

Примечание.  $H_0 = 330$  кэрс.

рассеянию, однако согласие неудовлетворительное. Например, в случае примеси Mn эксперименты по нейтронному рассеянию согласуются с предположением об отсутствии локализованного момента в примесном узле, в то же время измерения сверхтонкого поля убедительно показывают, что локализованный момент есть. Чтобы понять как можно глубже характер плотности распределения магнитного момента вокруг атома примеси, необходимо исследовать воздействие примесей на энергетические уровни.

## УРОВНИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

В первой части было рассмотрено влияние магнитных примесей на распределение заряда и спина и не учитывалось влияние возмущения на энергетические уровни системы. После работы Вольфрама и Коллауэя [8] на эту тему появилось множество статей, но, к сожалению, во всех статьях рассматривается исключительно модель Гейзенберга, которая не наилучшим образом отвечает металлическим системам. Конечно, можно надеяться с помощью этой модели получить правильное качественное описание возмущения энергетических уровней, однако при интерпретации тонких эффектов требуется соблюдать осторожность.

Как хорошо известно, магнитные моменты в упорядоченной магнитной системе совершают когерентные колебания, называемые спиновыми волнами, и эти колебания определяют зависимость магнитной восприимчивости и магнитной части теплоемкости от температуры. Рассеяние кристаллом нейтронов с подходящими энергиями позволяет получить прямую информацию об уровнях энергии спиновых волн. Зависимость энергии спиновых волн от волнового вектора измерена уже для многих магнитных кристаллов. Если внутри кристалла поместить атом примеси, то частотный спектр спиновых волн будет возмущен. Характер возмущения зависит главным образом от двух параметров. Один из них — отношение обменных интегралов примесь — матрица и матрица — матрица, т. е.  $\epsilon = J'/J$ , а другой — отношение спинов атомов примеси и матрицы, т. е.  $S'/S$ . В зависимости от величины этих параметров примесные уровни могут быть или локализованными, или виртуальными.

Локализованные уровни располагаются вне зоны спиновых волн и не могут взаимодействовать со спиновыми волнами матрицы. Следовательно, время жизни локализованных уровней определяется взаимодействиями не спин-волнового характера. Виртуальные же уровни лежат внутри зоны спиновых волн, поэтому могут распадаться в континуум. Следовательно, виртуальные уровни можно наблюдать только в том случае, если плотность состояний спиновых волн при энергиях, отвечающих этим уровням, достаточно мала, чтобы время жизни этих уровней было достаточно продолжительным. Плот-

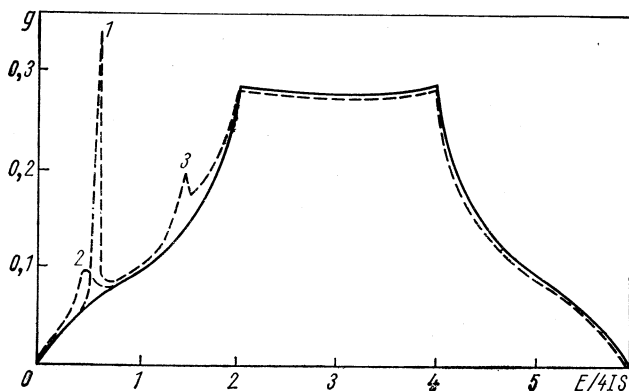


Рис. 17. Спектр спиновых волн, рассчитанный Ю. А. Изюмовым [9] для простой кубической решетки с атомами примеси и без них:

— для идеального кристалла; --- при наличии примеси;  $1 - J' / J = 0,2; S' / S = 0,25; 2 - J' / J = 0,2; S' / S = 4,0; 3 - J' / J = 0,5; S' / S = 0,25.$

ность состояний спиновых волн на границах спектра относительно невелика, следовательно, в этой области можно ожидать довольно узких виртуальных уровней.

Характер примесных уровней зависит от свойств симметрии волновой функции примесного атома. В простой кубической решетке, согласно неприводимым представлениям кубической точечной группы, могут иметь место моды  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -типа.

Так как удобнее пользоваться безразмерными величинами, то на приводимых ниже диаграммах энергетические уровни выражаются в единицах  $4JS$ . В этих единицах, например, ширина зоны спиновых волн матрицы равна точно шести.

В качестве иллюстрации приведем типичный спектр спиновых волн, рассчитанный Ю. А. Изюмовым [9] для простой кубической решетки с включением и без включения примесных атомов. На рис. 17 сплошная кривая соответствует спектру идеальной решетки, в то время как пунктирная — решетки с примесью. Уровни примеси отвечают трем различным комбинациям  $J' / J$  и  $S' / S$ . Если обменное

взаимодействие между атомами матрицы и примеси слабо и отношение спинов не очень велико, то у дна спин-волновой зоны может возникнуть узкий виртуальный уровень. Уровень 1 удовлетворяет этим требованиям, и он действительно узкий. Другие два уровня 2 и 3 широки либо из-за того, что отношение спинов велико, либо сильно взаимодействие между примесью и матрицей.

На рис. 18 приведены кривые, иллюстрирующие зависимость энергии уровней  $s$ -типа от параметров  $J'/J$  и  $S'/S$ . Как видно из

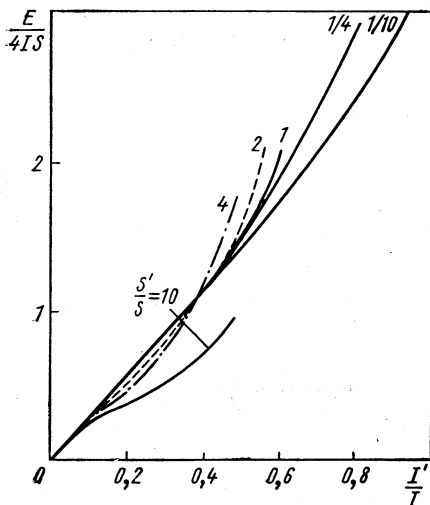


Рис. 18. Зависимость энергии уровней  $s$ -типа от параметров  $J'/J$  и  $S'/S$  [9].

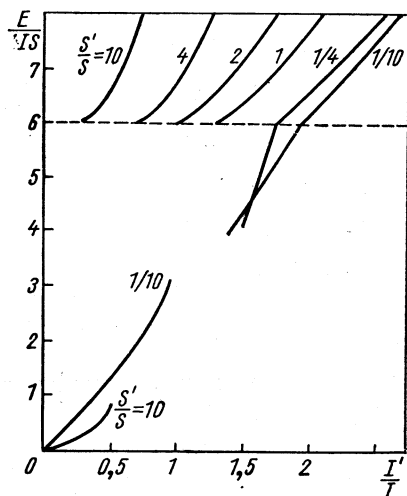


Рис. 19. Энергия уровней  $S$ -типа внутри спин-волновой зоны и вблизи верхнего ее края в зависимости от параметров  $J'/J$  и  $S'/S$  [9].

диаграммы, выше дна зоны спиновых волн энергия меняется довольно сильно при уменьшении спина. Но на дне зоны положение виртуальных уровней зависит от отношения спинов не очень сильно. Нетрудно заметить, что, если отношение обменных интегралов меньше 0,1, энергия практически не зависит от отношения спинов. Зависимость уровней  $s$ -типа от указанных параметров представлена на рис. 19.

Виртуальные уровни  $p$ - и  $d$ -типа не существуют на дне зоны спиновых волн, но они могут появиться вблизи верхнего края зоны, когда достаточно велико отношение  $J'S'/JS$ . Зависимость энергии этих уровней от параметра  $J'S'/JS$  приведена на рис. 20. С ростом параметра величина энергетических уровней монотонно растет, и после выхода из зоны уровни становятся локализованными.

Низколежащие возбуждения  $s$ -типа могут иметь очень большое значение для термодинамических свойств магнитных кристаллов при низких температурах. Хорошо известная температурная зави-

симось спонтанной намагниченности, характерная для чистых кристаллов, может стать существенно иной из-за того, что с ростом температуры атомы примеси теряют свой момент гораздо скорее, чем атомы матрицы. Существование низколежащих уровней приводит и к другому следствию, а именно к появлению аномалии в теплоемкости при низких температурах. Можно ожидать аномалий также и в явлениях переноса при низких температурах. Ю. М. Каган [10] указал, что в той температурной области, где низколежащие уровни эффективны, электрическое сопротивление должно иметь широкий максимум. К сожалению, имеется только небольшое число макроскопических экспериментов, подтверждающих существование предсказанных аномалий. Что же касается экспериментов, в которых непосредственно доказывается существование виртуальных спин-волновых возбуждений, то здесь ситуация не столь плоха. В этих экспериментах система уровней энергии магнитных кристаллов измеряется с помощью хорошо разработанных методов спектроскопии медленных нейтронов.

Один из первых экспериментов [11], указывающих на существование низколежащих виртуальных возбуждений s-типа, был выполнен в Центральном институте физических исследований на железе с примесью марганца. Чтобы получить прямое свидетельство в пользу существования этих уровней, необходимо было измерить энергию холодных нейтронов, которые рассеяны некогерентно на поликристаллическом образце, содержащем 3% атомов марганца. Результаты представлены на

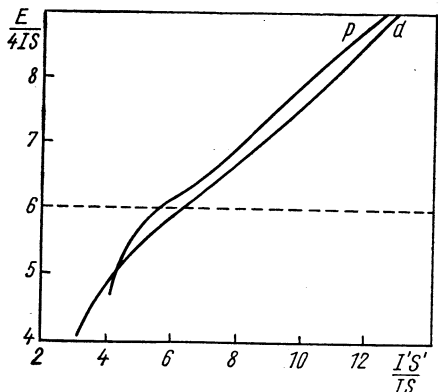


Рис. 20. Зависимость уровней  $p$ - и  $d$ -типа от параметра  $J'S'/JS$  [9].

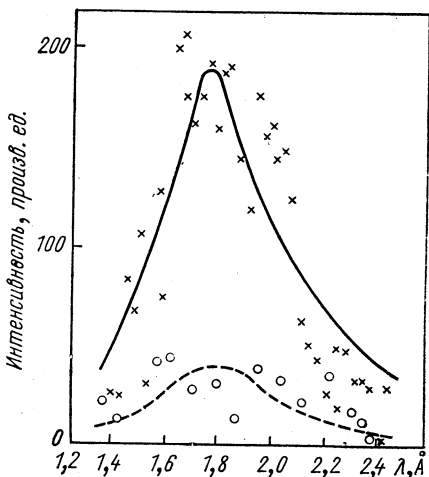


Рис. 21. Виртуальный уровень s-типа в Fe (Mn):

— — — — — разность интенсивностей рассеяния на сплаве и чистом железе; — — — — — разность интенсивностей рассеяния на сплаве при отсутствии внешнего магнитного поля и при наличии поля, перпендикулярного к вектору рассеяния.

рис. 21. Нижняя пунктирная кривая свидетельствует о том, что наблюдаемый резонанс имеет магнитную природу. Форму резонанса (сплошная кривая) можно описать лоренцевой функцией. Энергия и ширина резонансного уровня были рассчитаны методом наименьших квадратов с учетом формы спектра падающих нейтронов. Для энергии получилось значение 19,8 мэв и для ширины — 6,7 мэв. Эти величины позволили оценить отношение обменных интегралов. Оказалось, что оно должно находиться внутри интервала 0,1—0,2.

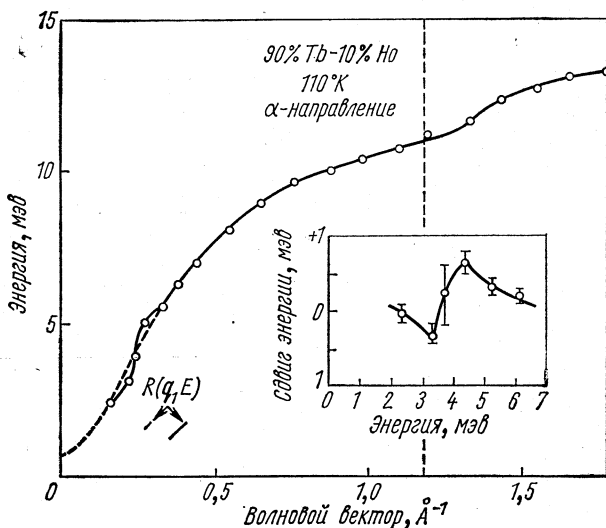


Рис. 22. Зависимость энергии от волнового вектора для монокристалла Tb с примесью 10% атомов Ho. Небольшое искажение дисперсионной кривой отвечает влиянию виртуального уровня.

Имеется, однако, и другой способ изучения уровней примеси — анализ энергии когерентно рассеянных нейтронов. В этом случае анализ энергии можно выполнить на кристаллическом спектрометре. С помощью этой методики Холден и др. [12] смогли наблюдать локализованные примесные уровни в  $\text{MnF}_2$ , разбавленном Co. Виртуальные уровни можно исследовать путем измерения малых возмущений на дисперсионной кривой спиновых волн. Эксперименты этого рода довольно сложны, и производить их на образцах с низкой концентрацией примесей нельзя. Макинтош и др. [13] пользовались монокристаллом Tb с 10%-ной примесью атомов Ho и наблюдали изменение дисперсионной кривой при 4 мэв. Из рис. 22 видно, что это изменение невелико. Отсюда можно сделать вывод, что эксперименты с некогерентным рассеянием нейтронов дают более надежную информацию о виртуальных уровнях, чем экспери-



менты с когерентным рассеянием, так как первые можно выполнять на образцах с довольно малым содержанием примеси.

Реакторы с большим потоком, и особенно импульсные реакторы, не только в настоящем, но, по-видимому, и в будущем будут служить важным средством изучения микровозмущений, производимых магнитными примесями в различного рода магнитных и немагнитных кристаллах. Прежде всего потому, что многие эффекты, появление которых следует ожидать в связи с взаимодействием между примесью и матрицей, можно наблюдать только при наличии интенсивного и хорошо сформированного пучка нейтронов. Поскольку путь к пониманию неупорядоченных систем лежит через правильное решение проблемы изолированной примеси, то нет никаких сомнений, что этой многообещающей области современной физики в дальнейшем будет посвящено много усилий теоретиков и экспериментаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Low G. G. *Advances Phys.*, 1969, **18**, 371.
2. Low G. G. *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **92**, 938.
3. Low G. G., Collins M. F. *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, 1195.
4. Collins M. F., Low G. G., *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **86**, 535.
5. Aldred A. T. *J. Phys. C* 1968, **1**, 244.
6. Campbell I. A. *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **89**, 71.
7. Jaccarino V., Walker L. R., Wertheim G. K. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **13**, 752.
8. Wolfram T., Callaway J. *Phys. Rev.*, 1963, **130**, 2207.
9. Изюмов Ю. А., Медведев М. В., *ЖЭТФ*, 1965, **49**, 1887.
10. Каган Ю., Жернов А. П. *ЖЭТФ*, 1966, **50**, 1107.
11. Kroó N., Bata L. *Phys. Lett.*, 1967, **24**, 22; Kroó N., Pál L., Jovic D. *Neutron Inelastic Scattering*. V. 11. IAEA, Vienna, 1968, p. 37.
12. Holden T. M., Cowley R. A., Buyers W. J. L. *Solid State Communications* 1969, **6**, 145.
13. Mackintosh A. R., Meller H. B. *Proc. Internat. Conf. Localized Excitations*. Irvine California, 1967.