

УДК 621.318.2

*Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>, Д.В. Королев<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>***ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ  
В АМОРФНЫХ МАГНЕТИКАХ RE–TM и RE–TM–B (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-43-58

*Представлен обзор особенностей магнетизма аморфных магнетиков сплавов RE–TM и RE–TM–B (RE – редкоземельный металл, TM – переходный металл, B – бор). Показаны магнитные состояния в аморфных сплавах, влияние одноионной анизотропии тяжелых редкоземельных металлов на локальный беспорядок и спиновые фрустрации в аморфном теле, а также представлены некоторые спин-переориентационные переходы, наблюдаемые в таких соединениях. Показано, что идентификация спин-стеклового состояния может быть достигнута путем обнаружения специфических особенностей на полевых и температурных зависимостях магнитного момента и магнитной восприимчивости образца.*

**Ключевые слова:** магнетизм, магнитная анизотропия, аморфные магнетики, спин-переориентационный переход.

*R.B. Morgunov<sup>1</sup>, D.V. Korolev<sup>1</sup>, R.A. Valeev<sup>1</sup>, V.P. Piskorskiy<sup>1</sup>***FEATURES OF THE MAGNETIC STATE  
IN AMORPHOUS RE–TM AND RE–TM–B MAGNETS (review)**

*Provides an overview of the magnetism features of amorphous magnets of the RE–TM and RE–TM–B alloys (RE – rare earth metal, TM – transition metal, B – boron). Magnetic states in amorphous alloys, the effect of the single-ionic anisotropy of heavy rare-earth metals on local disorder and spin frustrations in an amorphous body, and some spin-reorientation transitions observed in such compounds are presented. It is shown that the identification of the spin-glass state can be achieved by detecting specific features on the field and temperature dependences of the magnetic moment and magnetic susceptibility of the sample.*

**Keywords:** magnetism, magnetic anisotropy, amorphous magnets, spin-reorientation transition.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Материалы, обладающие химическим, структурным и атомным беспорядком способны быть ферромагнетиками, спиновыми стеклами или проявлять множество экзотических типов дальнего магнитного порядка. Однако наличие атомного беспорядка, строго говоря, не является необходимым условием перехода магнитной подсистемы в состояние спинового стекла. Имеется множество примеров образования спин-стеклоподобной магнитной фазы в строго упорядоченных кристаллах (решетки Кагомэ, треугольные кристаллические решетки со спиновыми фрустрациями и т. п.). Поэтому, хотя беспорядок в электронной спиновой системе часто ассоциируется с наличием беспорядка и требованием аморфности в атомной структуре материала, необходимо иметь

ввиду, что не все модели спинового стекла можно свести к случайным вариациям обменного взаимодействия и кристаллической анизотропии. Другим примером отсутствия жесткой связи между атомным и спиновым порядком является известный эффект превращения кристаллического антиферромагнетика в аморфный ферромагнетик, в котором атомное упорядочение отсутствует, а дальний порядок в спиновой подсистеме имеет место [1].

В данном обзоре будет рассмотрен только тот тип магнитных стохастических структур, который индуцируется именно структурным беспорядком. Принято считать, что с точки зрения термодинамики аморфное состояние вещества является метастабильным, т. е. его энергия больше, чем энергия вещества в кристаллическом состоянии (рис. 1).

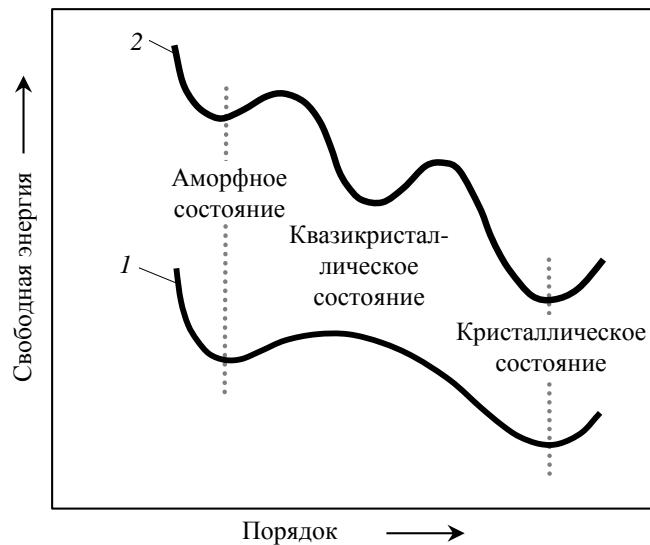


Рис. 1. Схематическая зависимость свободной энергии от параметра порядка: 1 – для материалов, у которых отсутствует устойчивое квазикристаллическое состояние; 2 – соответствует пути релаксации материалов через промежуточное квазикристаллическое состояние [2]

Неожиданно то, что изменение межатомных расстояний и соответствующие вариации обменного взаимодействия между спинами (вплоть до изменения знака этого взаимодействия) способны в результате придавать материалу ферромагнитные свойства. Однако возникновение магнитного порядка в аморфных металлических сплавах теоретически и экспериментально доказано и обосновано. При этом выделяют следующие особенности аморфных редкоземельных магнетиков [3].

– Наличие локальных вариаций (пространственных флуктуаций) магнитной анизотропии имеет особенно впечатляющие последствия в редкоземельных сплавах, у которых одноионная анизотропия таких элементов, как Dy, особенно высока. Значение одноионной анизотропии ( $D$ ) таких ионов не просто больше, чем в сплавах переходных металлов, но оно зачастую превышает величину обменного взаимодействия ( $J$ ) соседних спинов. Так, в спиновом стекле с такими ионами хаотичное распределение ориентаций спинов поддерживается именно хаотичным распределением локальных осей анизотропии отдельных ионов, которое подавляет упорядочивающее стремление обменного взаимодействия превратить материал в ферро- или антиферромагнетик. Такое состояние вещества, при котором локальная анизотропия (будучи в среднем равной нулю) имеет определяющее значение в формировании магнитных свойств материала, представляется необычным и до сих пор не получило исчерпывающего объяснения.

– Пространственные флуктуации обменного взаимодействия, о которых неоднократно упоминалось в научно-технической литературе, в магнитах группы RE–TM–B (RE – редкоземельный металл, TM – переходный металл, B – бор) приобретают особенно вариативный характер потому, что в совершенном кристалле принято выделять две подрешетки, внутри которых обмен сильнее, чем обмен между решетками. В результате в соединениях с тяжелыми редкоземельными ионами (например, Dy) возникает антиферромагнитный обмен между подрешетками и ферромагнитный – внутри подрешеток RE и TM. В аморфном состоянии эта ситуация с исходно разными знаками обмена усложняется в еще большей степени, чем в переходных металлах. Это приводит к образованию сложноупорядоченных спиновых структур типа геликоид, веер и других, выявляемых с помощью нейтронографии. В работе [4] впервые были учтены эти взаимодействия и показано, что имеет место диаграмма с тремя фазами – парамагнитной, ферромагнитной и спин-стекольной (рис. 2).

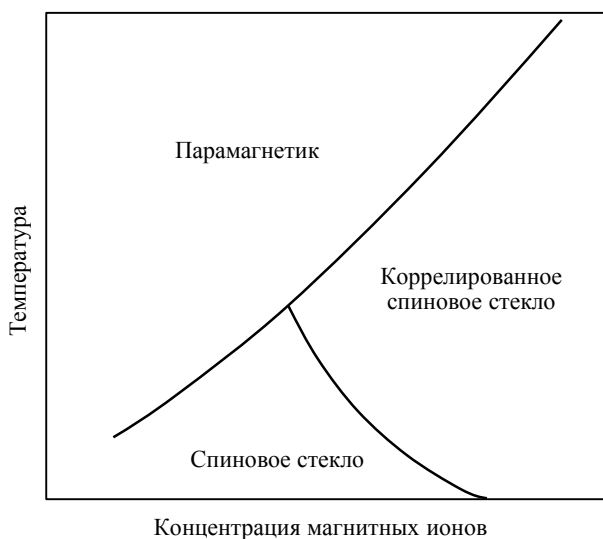


Рис. 2. Схематическая диаграмма состояний [6]

– Имеется специфика образования аморфных (и всех других кристаллических) фаз в объектах микронного масштаба, скорости охлаждения которых очень высоки. Число факторов, которые определяют термически равновесные фазы и энергетические барьеры, разделяющие неравновесные фазы, растет, в частности – упругая и магнитоупругая энергия поверхностных слоев и ограничения на размеры доменов и структурных единиц (зерен). Хотя объекты размерами в несколько десятков микрон часто относят к объемным материалам [3].

– В аморфных материалах со спин-стекольной магнитной структурой имеется значительная зависимость магнитных свойств от термомагнитной предыстории, режимов намагничивания и размагничивания, а также от специфического проявления магнитной релаксации, обусловленной переходами в системе с бесконечным числом близких энергетических уровней.

### Магнитные состояния в аморфных магнетиках

Теоретическое рассмотрение аморфных материалов с низкой и высокой одноионной анизотропией, а также переходных режимов между этими случаями начато в работах [5–7], теоретические предположения которых были тщательно проверены экспериментально и получили подтверждение.

Рассмотрение этих положений основано на теореме Имри–Ма [5], согласно которой стохастическое сколь угодно малое возмущение разрушает дальний порядок с непрерывной симметрией в системах с пространственной размерностью  $<4$ . Для случая слабой анизотропии в работе [6] теоретически найдено три различных магнитных состояния в зависимости от силы внешнего магнитного поля  $H$ :

– в нулевом поле ( $H = 0$ ) суммарная намагниченность близка к нулю, хотя длина ферромагнитной корреляции велика. Такой ферромагнетик был назван коррелированным спиновым стеклом (CSG), который имеет очень большую магнитную восприимчивость, и, следовательно, относительно небольшая когерентная анизотропия превращает его в почти типичную ферромагнитную доменную структуру;

– при небольшом увеличении магнитного поля возникает второе состояние, которое постепенно замещает состояние спинового стекла, выстраивает спины и названо ферромагнетиком с блуждающей осью. Это состояние представляет собой слегка неколлинеарную структуру, в которой наклон намагниченности по отношению к полю изменяется вместе с длиной спиновой корреляции, которая в свою очередь зависит от поля;

– по мере увеличения магнитного поля длина корреляции уменьшается, пока не будет достигнуто третье состояние, в котором углы наклона спинов к магнитному полю полностью некоррелированы в пространстве. Показано, что теоретическая зависимость магнитной восприимчивости определяется температурной зависимостью (одноионной) случайной анизотропии в рамках этой модели и объясняет перемагничивание и резкие пики магнитной восприимчивости.

В рассмотренной модели случайные вариации были приняты только для магнитной анизотропии, а случайными вариациями обменного взаимодействия пренебрегали. Но даже такой упрощенный подход позволил правильно описать температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости: ее рост по мере приближения к температуре Кюри, а также плавное приближение к насыщению по мере увеличения внешнего магнитного поля. В частности, для случая сильной случайной анизотропии при низкой температуре, уменьшение анизотропии с температурой может привести к переходу из магнитной фазы в виде спинового стекла с небольшой магнитной восприимчивостью (сперомагнетик) к коррелированному спиновому стеклу (CSG) с большой корреляционной длиной и очень большой восприимчивостью, которую можно интерпретировать как обычный ферромагнетик. Одна из главных задач при проведении эксперимента заключается в разделении ферромагнитного состояния и состояния спинового стекла со случайной анизотропией, имитирующего обычный ферромагнетик.

Важно также отметить следующее – хотя в работе [6] для спиновых стекол с невысокой анизотропией выявлено, что резкой границы между областями противоположной намагниченности не существует (например, в сплавах железа), однако при увеличении одноионной анизотропии можно ожидать появления такой границы, т. е. в коррелированном спиновом стекле можно наблюдать домены и доменные стенки.

В экспериментальной работе [7] проанализирована высокополевая намагниченность. На рис. 3 в рамках теории Чудновского представлены кривые ряда аморфных сплавов типа DyGdNi. Экспериментально подтвержден предсказанный переход, разделяющий состояние, не описываемое моделью среднего поля  $R_f > R_a$  и режим среднего поля  $R_f \approx R_a$  (где  $R_f$  – ферромагнитная корреляционная длина;  $R_a$  – корреляционная длина направлений анизотропии). В насыщенном гадолинии образце, в котором отношение  $D/J \ll 1$ , режим среднего поля хорошо выполняется –  $\Delta M \approx 1/H^2$  (где  $M$  – намагниченность), тогда как для других образцов, где одноионная анизотропия высока, режим среднего поля определяется численным расчетом среднего поля. В работе [7] установлена количественная связь между кривыми намагничивания и корреляционными длинами локальных направлений анизотропии, возникающими из-за атомного ближнего порядка. Кроме того, изменение свойств как функции отношения  $D/J$  дало возможность

наблюдать эволюцию температурных и полевых зависимостей от этого параметра. Закономерности приближения к насыщению в магнитных материалах всегда были объектом повышенного интереса. Среди механизмов, препятствующих полному выравниванию магнитных моментов, для спин-стекольных магнитов важное значение имеет магнитная анизотропия и ее модификации из-за несовершенств и дефектов. Взаимодействие беспорядка и магнитной анизотропии особенно актуально в материалах со случайной анизотропией, в которых структурный ближний порядок ограничен несколькими межатомными расстояниями. В работе [6] также предсказан закон подхода к насыщению, показывающий два разных режима: в «слабых» магнитных полях, меньших величины обменного взаимодействия, выраженного в единицах поля для  $H \ll H_c - \Delta M = 1/H^{1/2}$ , а в «сильных» магнитных полях, больших величины обменного взаимодействия при  $H \approx H_c - \Delta M = 1/H^2$  (рис. 3).

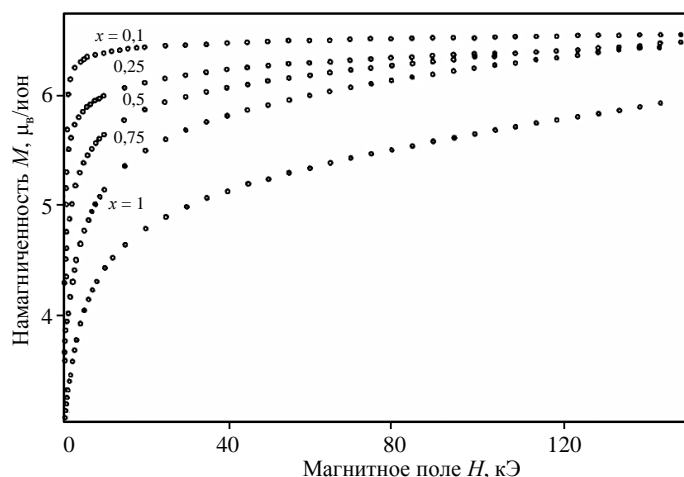


Рис. 3. Кривые намагничивания, измеренные при температуре 4,2 К для серии образцов типа  $\alpha\text{-Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}$  [7]

В работе [8] Роман Борисович, исследованы аморфные сплавы типа RE–TM–Ge, в которых изменение концентрации Dy и типа переходного металла позволило варьировать обменную константу  $J$  и среднюю величину обменной анизотропии таким образом, чтобы величина  $D/J$  могла меняться в широких пределах – от 0,5 до 20 (рис. 4).

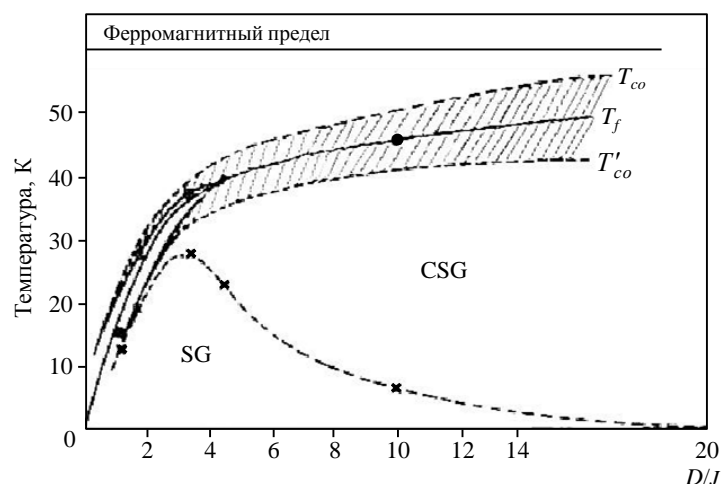


Рис. 4. Диаграмма состояний сплавов типа Dy–TM–Ge: SG – спиновое стекло (сильная обратимость); CSG – коррелированное спиновое стекло (слабая обратимость);  $T_f$  – температура «замерзания» спинов;  $T_{co}$  и  $T'_{co}$  – линии границы тепловых критических областей [8]

При этом описание особенностей спинового стекла сделано с помощью их необычных релаксационных свойств и параметров критических экспонент. Конкуренция ферромагнитных корреляций и статические случайные флуктуации анизотропии приводят к существованию двух поверхностей перехода в трехмерном пространстве  $(D/J) - T - H$  – одна над температурой «замерзания» спин-стекольного состояния ( $T_f$ ), а другая – ниже этой температуры, которая является функцией  $D$  и  $J$  (рис. 4). При температурах значительно  $< T_f$  аморфный магнетик (или система случайной анизотропии) характеризуется наличием большого количества метастабильных состояний с почти одинаковой энергией. Эти метастабильные состояния связаны иерархией исходных структур, заданных их перекрытием в конфигурациях реального пространства. Как показано на рис. 5, доменные границы состоят из 2D или 1D путей распространения, проходящих через те области, в которых направления локальной анизотропии ближайших соседних атомов перпендикулярны друг другу, и, следовательно, при обменном взаимодействии не сильно ограничивают перемагничивание между последовательными доменами. Если магнитное поле приложено к такой метастабильной конфигурации, то перемагничивание происходит в макроскопическом масштабе за счет механизма зарождения/распространения (аналогично модели Изинга для доменных стенок).

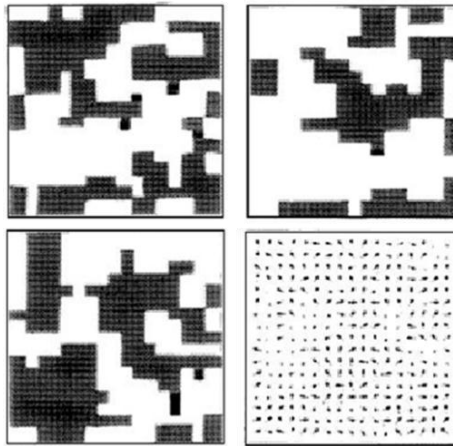


Рис. 5. Пример четырех метастабильных состояний, рассчитанных для одного и того же набора случайных направлений анизотропии  $XU$  для случая  $D/J \rightarrow \infty$ . Черные области соответствуют областям, в которых каждая спиновая конфигурация, приведенная в правой нижней части, перевернута по направлению анизотропии. Пунктирная область – пример ситуации, когда локальные направления анизотропии почти перпендикулярны (случай фрустрации)

Динамические измерения вектора намагниченности в неупорядоченной системе ( $\alpha$ -DyNi) показывают, что большое значение имеют вариации модулей намагниченности. Несмотря на множество внутренних степеней свободы, эти вариации могут описываться только двумя макроскопическими переменными:

- характеристика диссипации, слабо связанной с образцом и по смыслу описывающей «магнитное трение»;

- характеристика для жестких блоков спинов, прочно связанных с образцом, что приводит к вращению оси анизотропии.

Этим двум характеристикам соответствуют два времени релаксации.

В работе [9] экспериментально исследованы аморфные материалы группы RE-TM-B, где RE: Gd, Tb, Nd; TM: Fe, Ni, Co. Смена типа ионов переходного металла позволила провести исследование спиновой упорядоченности в зависимости от отношения  $D/I$  в диапазоне значений 0,1–11 (где  $I$  – обменный постоянный параметр). Для

описания состояния аморфного спинового стекла редкоземельных ионов использован спин-гамильтониан (Harris, Plischke and Zuckermann – HPZ):

$$H = -I\sum J_i J_j - D\sum (n_i J_i)^2, \quad (1)$$

где  $D$  и  $n_i$  – величина и направление локального случайного поля анизотропии.

Если значения параметров  $I$  и  $D$  положительны, то возникает конкуренция между ферромагнитным взаимодействием в слабом Гейзенберга и эффектом рассеивания спиновой ориентации благодаря случайной одноосной анизотропии. Результатом этой конкуренции в зависимости от абсолютных значений параметров  $I$  и  $D$  могут стать различные типы дальнего магнитного порядка и состояния, промежуточные между порядком и беспорядком (рис. 6). В частности, сперомагнитное и асперомагнитное состояния имеют ненулевое значение суммарной намагниченности.

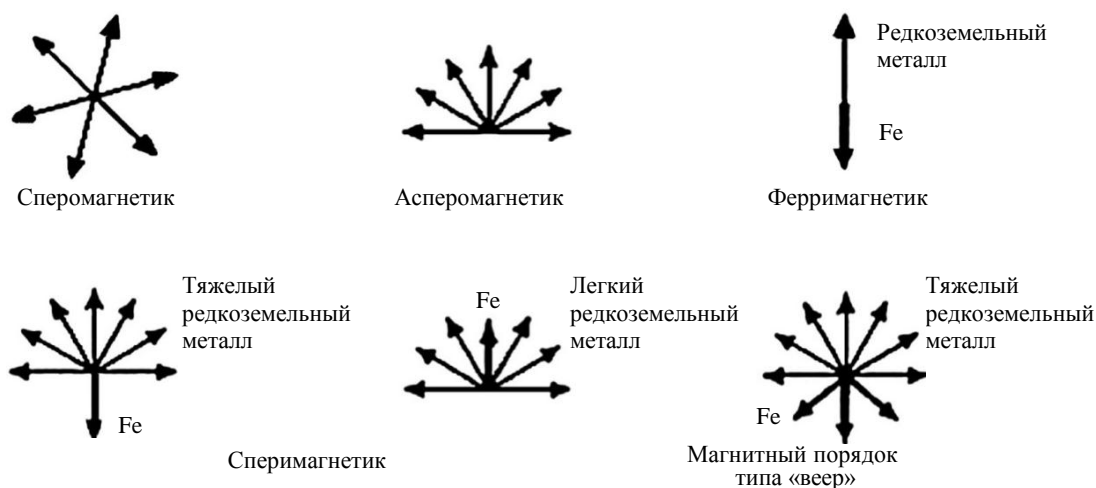


Рис. 6. Типы магнитного порядка в магнитных металлических стеклах [10]

### Локальный беспорядок и спиновые фрустрации

В обзоре [11] приведены представления о влиянии разупорядочения на магнетизм металлов. В частности, приводится пример, когда исходные антиферромагнитные соединения в кристаллическом состоянии становились аморфными, что объясняется спиновыми фрустрациями, приводящими к снижению энергии ферромагнитного состояния по сравнению с антиферромагнитным состоянием и увеличением атомных смещений, приводящих к появлению межатомных связей, характерных для ферромагнетика. Влияние локального беспорядка на обменное взаимодействие рассмотрено в работе [12]. В качестве признака перехода материала в аморфное состояние отмечается снижение температурной зависимости приведенной намагниченности от приведенной температуры  $T/T_c$  (рис. 7).

В качестве параметра задачи выбрана величина  $\Delta^2 = \langle \Delta J_{12} \Delta J_{23} \rangle / \langle J_{12} \rangle^2$  – параметр обменного взаимодействия в тройке атомов, который при его значении  $>1$  характеризует отсутствие ферромагнетизма, т. е. средняя величина корреляции отклонений обменных взаимодействий между первым и вторым атомами ( $\Delta J_{12}$ ) и вторым и третьим атомами ( $\Delta J_{23}$ ) оказывается больше величины обмена между двумя атомами – первым и вторым. Рассмотрение усреднения указанного параметра по распределению Гаусса

привело к тому, что температурная зависимость намагниченности спинового стекла должна описываться суперпозицией функций Бриллюэна ( $B_S$ ) с разнонаправленно скорректированными аргументами в первом порядке приближения:

$$\sigma = \frac{1}{2} (B_S(x(1+\Delta)) + B_S(x(1-\Delta))). \quad (2)$$

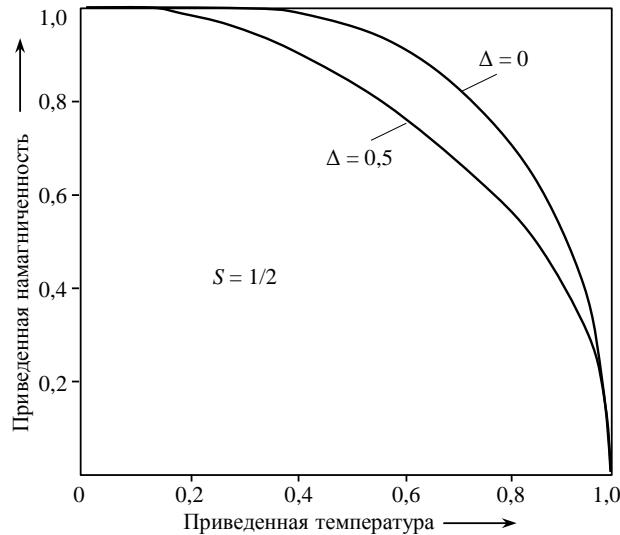


Рис. 7. Расчетные зависимости приведенной намагниченности от температуры, нормированной по температуре Кюри ( $T_c$ ), в рамках модели [12] при двух значениях параметра  $\Delta$ , характеризующего степень разупорядоченности сплава со спином ионов  $S = 1/2$ , без структурных флуктуаций ( $\Delta = 0$ ) и с флуктуациями ( $\Delta = 0,5$ )

В дальнейшем было предложено множество других моделей, учитывающих корреляционные функции и вводящих в задачу элемент случайности величины обменного взаимодействия. Однако далее показано, что при  $\Delta > 1$  (т. е. в разупорядоченном аморфном сплаве) спрогнозированная зависимость хорошо описывает температурную зависимость намагниченности микропроводов PrDyFeCoB [13, 14].

Магнетизм в спиновом стекле в значительной мере зависит от образования химических межатомных связей. Для расчета химических связей в работе [15] тетраэдрический кластер, состоящий из атомов Fe, дополнен в центральной части атомом бора. Установлено, что образование металл-металлоидных связанных состояний уменьшает магнитный момент. Введение бора в кластер приводит к образованию зоны разрешенных энергий за счет гибридизации с орбиталью бора и к снижению общей энергии состояния по сравнению с соответствующими состояниями для кластера, не содержащего атом бора. При этом устойчивость аморфного состояния увеличивается. Таким образом, квантово-химические расчеты показывают важность установления химических связей для возникновения магнитных свойств спиновых стекол.

В металлах короткодействующее обменное взаимодействие Гейзенберга и осциллирующее взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды определяют возможность и наличие дальнего спинового порядка. Знакопеременное взаимодействие позволяет спиновым моментам взаимодействовать друг с другом как ферромагнитным, так и антиферромагнитным образом в зависимости от расстояния между атомами. Случайный характер взаимодействий разного знака в аморфном сплаве приводит к конкуренции между ферро- и антиферромагнитными порядками.

Уникальными особенностями обладают магнитные релаксационные явления в спиновых стеклах. Первые измерения времени релаксации намагниченности спиновых стекол показали логарифмическую временную зависимость – как это имеет место в большинстве ферромагнетиков с широким разбросом времен релаксации. В дальнейшем было обнаружено, что все же в спиновом стекле закон релаксации остаточной намагниченности отличается от того, который типичен для ферромагнетиков.

При температурах меньше температуры «замерзания» спинов зависимость намагниченности от времени в спиновом стекле может быть описана экспоненциальной функцией

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \text{ или } M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)^n, \quad (3)$$

где  $0 < n < 1$ , а  $\tau$  – постоянная времени магнитной релаксации;  $t$  – время.

Если предположить, что спиновое стекло представляет собой фрактальную структуру из кластеров атомов, связанных обменным взаимодействием, то динамика релаксации магнитного момента будет описываться формулой [16]

$$\frac{\partial M}{\partial \ln t} \propto \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{-\beta/Z\nu} \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau_{\max}} \right)^{-\beta\delta/Z\nu} \right). \quad (4)$$

где  $Z$  – число ближайших соседних атомов;  $\tau_0$  и  $\tau_{\max}$  – начальное и максимальное время релаксации;  $\beta$ ,  $\delta$  – статические и  $\nu$  – динамический показатели степени.

Похожий с выражением (4) тип зависимостей обнаружен в макроскопических кристаллических магнитах PrDyFeCoB [17–21], хотя структура образцов не была идентифицирована в работе [16]. Можно предположить, что в этих образцах доля аморфной фазы оставалась достаточно высокой, однако из этого примера понятно, что определяющий вклад все же вносили кристаллические ферромагнитные микрокристаллы, которые также можно рассматривать как локальные обменно-связанные кластеры. Таким образом, идентификация спин-стекольного состояния по динамике релаксации намагниченности оказывается затруднена тем, что не только в спин-стекольном, но и в других состояниях сплава (например, в микрокристаллическом состоянии) формула (4) также удовлетворительно описывает динамику релаксации [16].

Поскольку динамика спиновой релаксации в спиновых стеклах отличается от ферромагнитной динамики, очевидно, что существенные отличия должны обнаруживаться и в экспериментах с переменным магнитным полем, используемым для измерения магнитной восприимчивости. Отличия спиновых стекол от прочих видов магнетизма проявляются также в температурных зависимостях магнитной восприимчивости наличием максимума при переходе в состояние спинового стекла. Температуру максимума при этом нельзя считать точкой фазового превращения, поскольку она сильно зависит от частоты измерительного магнитного поля. Главным доказательством спин-стекольного состояния является отсутствие магнитных брэгговских пиков нейтронной дифракции, которое верифицирует отсутствие дальнего порядка. Надежным признаком спин-стекольного состояния является зависимость намагниченности от предыстории магнитного состояния – намагниченность, измеряемая после охлаждения в нулевом магнитном поле, отличается от намагниченности, получаемой охлаждением в магнитном поле, как и для широко известного случая намагниченности наночастиц. Это также затрудняет интерпретацию, поскольку ансамбль ферромагнитных нановключений

также обладает аналогичными свойствами. Еще один признак спинового стекла – медленная самопроизвольная релаксация остаточной намагниченности после выключения магнитного поля. В спиновом стекле суммарная намагниченность «замороженных» магнитных моментов в нулевом внешнем поле равна нулю, что сильно отличает ситуацию от ферромагнитного состояния, которое характеризуется спонтанной остаточной намагниченностью (рис. 8).

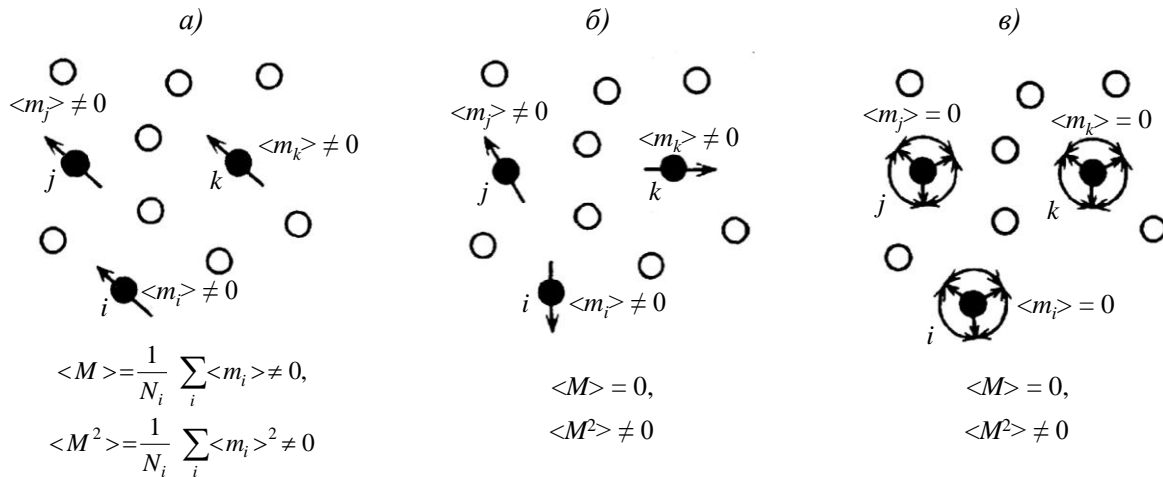


Рис. 8. Схематическое изображение различий спиновых состояний в аморфном металле между ферромагнетиком при температуре меньше температуры Кюри (а), спиновым стеклом (б) и парамагнетиком (в) [11]. Темные кружки – магнитные ионы, светлые кружки – атомы немагнитного металлоида

В научно-технической литературе рассматривается также такой эффект, как уменьшение эффективного магнитного момента (или намагниченности насыщения –  $M_s$ ) в спиновом стекле, по сравнению с полученным из него кристаллическим ферромагнетиком. Этот эффект связывают с наличием немагнитных атомов металлоидов, способных образовывать химическую ковалентную связь с атомами металлов, снижая таким образом часть эффективного момента. В работе [2] этот эффект рассмотрен на примере аморфных сплавов переходных металлов с 5d-оболочкой. В рамках этих представлений эффективный момент ( $\mu_T$ ) структурной единицы описывается формулой

$$\mu_T = n \left( 1 - \frac{Z_M N_M}{5N_T} \right), \quad (5)$$

где  $n$  – количество валентных электронов переходного металла;  $N_M$  и  $N_T$  – число атомов металлоида и переходного металла соответственно;  $Z_M$  – среднее число ближайших соседних атомов.

Уравнение (5) предполагает, что каждый атом Fe, находящийся в ближайшем окружении атомов В, образует с ним связь, следовательно, теряет 1/5 магнитного момента, так как пятая орбиталь связывается немагнитной ковалентной связью. Экспериментально эти представления хорошо подтверждаются на примере группы аморфных сплавов (рис. 9).

В рассматриваемых соединениях, для которых химический состав подбирался так, чтобы быть близким к фазе 2-14-1, только 1/17 часть (6–7 %) атомов металлоида (бора) могла участвовать в описанном ранее процессе, так что если такой эффект

и присутствует в соединении  $\text{PrDyFeCoB}$ , то можно было бы объяснить лишь небольшое уменьшение магнитного момента на уровне нескольких процентов.

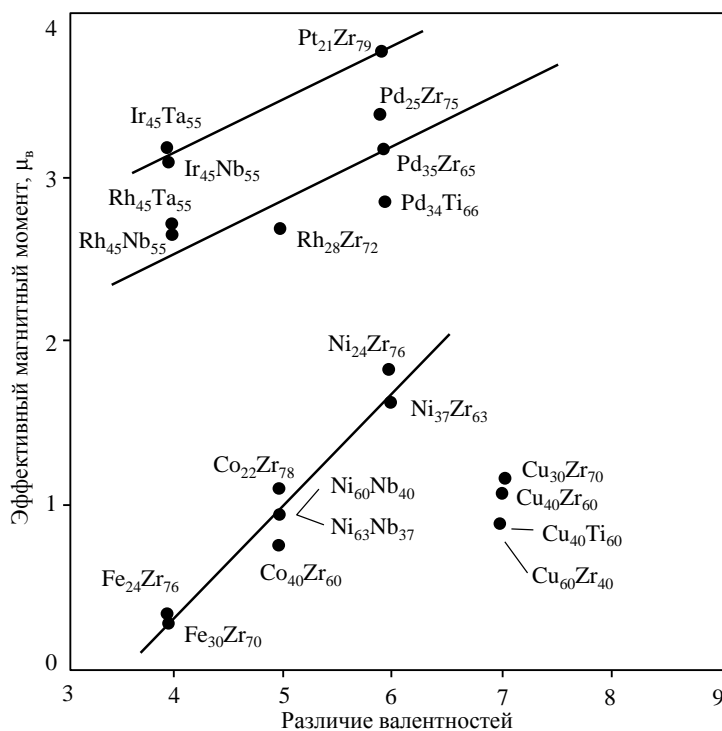


Рис. 9. Обобщенные данные о величине эффективного магнитного момента в разных аморфных сплавах как функции разности валентностей иона переходного металла и металла (сплошными линиями показаны расчетные зависимости для разных валентностей магнитного металла)

Еще одним признаком аморфных состояний в редкоземельных интерметаллидах является очень высокая магнитная анизотропия. Например, в аморфных сплавах, близких по составу к соединению  $\text{Tb}_{50}\text{Co}_{50}$  [22], наблюдалась гигантская магнитострикция (100 ppm) в значительно меньших насыщающих полях (3–4 кЭ), чем это найдено в кристаллических материалах того же состава (>100 кЭ), т. е. именно аморфное состояние придает материалу специфически высокую магнитострикцию. Это объясняется тем, что магнитострикция в аморфных сплавах обусловлена в основном процессом поворота магнитных моментов тербия. В нулевом поле магнитные моменты тербия образуют магнитный порядок типа «веер» с углом раскрытия, контролируемым конкуренцией между магнитной анизотропией и обменным взаимодействием. Во внешнем поле зеемановская энергия приводит к нарушению баланса этих взаимодействий – в результате происходит переориентация осей анизотропии ионов Tb и соответствующей механической деформации.

### Спин-переориентационные переходы в аморфных интерметаллидах

В работе [23] представлены экспериментально построенные фазовые диаграммы  $H-T$  для ( $f-d$ )-аморфных пленок (рис. 10). Сплошные линии указывают на границу различных спиновых фаз, ориентации спинов в которых показаны на поле рис. 10, а. На рис. 10, б поле направлено вдоль легкой оси, сплошные линии обозначают границы переходов второго и первого рода соответственно, а пунктирные линии соответствуют потере устойчивости коллинеарных фаз, т. е. коэрцитивному поведению материала.

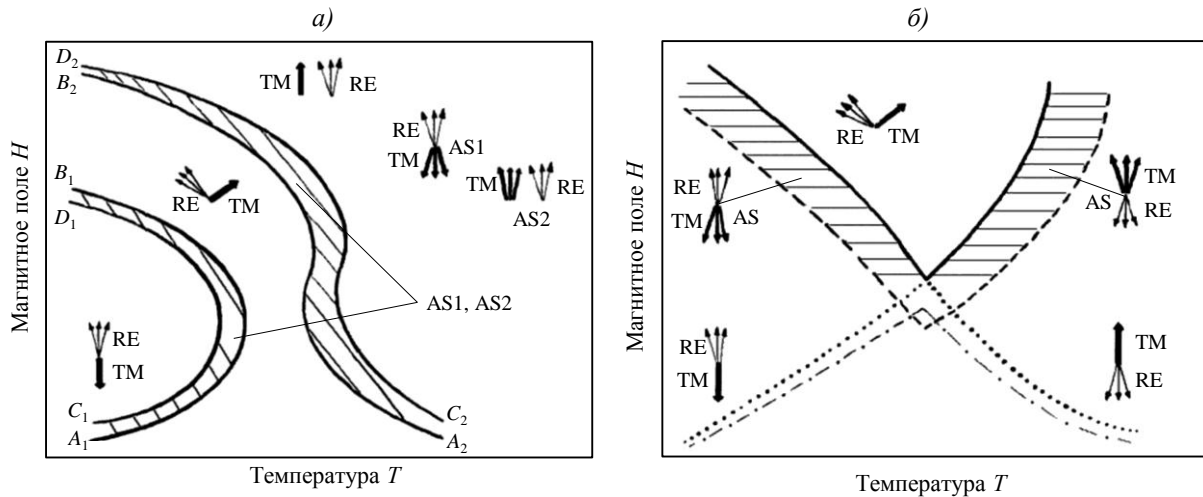


Рис. 10. Фазовые диаграммы аморфной пленки RE–TM (заштрихованными областями показаны асперомагнитные состояния) [23]

Показано, что флуктуации магнитной анизотропии в спин-стекольном состоянии кардинально меняют фазовые диаграммы  $H$ – $T$  и характер фазовых переходов по сравнению со случаем кристаллических материалов. Обнаружено две новые фазы (асперомагнитные), расположенные на диаграмме  $H$ – $T$  между коллинеарной и наклонной конфигурациями спинов. Показано, что поверхностная анизотропия существенно влияет на критические линии и точки фазовых диаграмм, особенно в тонких и ультратонких пленках. Однако существенно, что поверхностная анизотропия может привести к существованию доменных стенок, индуцированных поверхностью.

Закономерности спин-переориентационного перехода впервые описаны в работе [24], в которой применена теория Шеррингтона–Кирпатрика [25] для описания намагниченности локальных участков изинговского спинового стекла, а также предсказано критическое поле, при котором будет наблюдаться слияние островков намагниченности (перколяционный предел) и возникновение ферромагнитного состояния из исходного спин-стекольного состояния. Впоследствии многие авторы использовали эту теорию для описания спин-переориентационных переходов в аморфных магнетиках [10, 26–30]. В результате развития этой теории выведена формула, которая определяет критическое магнитное поле  $H$  магнитного фазового перехода между гейзенберговским спиновым стеклом и ферромагнетиком при температуре  $T_{SG}$ :

$$H = A_{\text{exp}} \left( 1 - \frac{T_{SG}(H)}{T_{SG}(0)} \right)^\alpha \quad (6)$$

где  $A_{\text{exp}}$  – коэффициент, зависящий от обменного взаимодействия.

Например, при низких температурах эта граница выявлена в спиновом стекле типа  $\text{FeMnTiO}_3$  [31]. На рис. 11 сплошной линией показана аппроксимация по формуле (6). Температуру перехода  $T_{SG}(H)$  определяли по температуре максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости, записанной в разных полях  $H$ . В данном случае  $T_{SG}(H)$  – температура перехода в поле  $H$ ,  $T_{SG}(0)$  – температура перехода в нулевом поле. Значение  $\alpha = 3/2$  соответствует гейзенберговскому (трехмерному) спиновому стеклу.

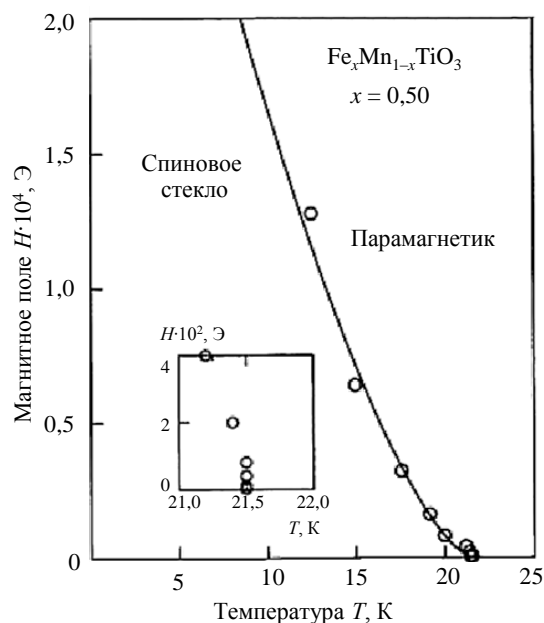


Рис. 11. Температурная зависимость критического поля перехода Альмейды–Таулеса в аморфном стекле типа  $\text{FeMnTiO}_3$  (сплошной линией показана аппроксимация по формуле (6) с показателем степени  $3/2$ ) [31]

В работе [31] результаты теории Альмейды–Таулеса обобщены при введении  $m$ -векторной спиновой модели спинового стекла. В этой модели симметрия поперечных спиновых компонент начинает разрушаться при температуре  $T_{GT}$ , большей, чем температура  $T_{SG}(H)$  для каждого значения поля. Когда температура в спиновом стекле снижена, значительная необратимость возникает в поперечных компонентах спинов при температуре  $T_{GT}$ , однако при этом появляется незначительная необратимость в продольных компонентах спинов.

По величине показателя степени  $\alpha$  в формуле (6) можно определить к какому типу относится спин-стекло состояние сплава. В работе [32] рассмотрен спин-переориентационный переход между ферромагнитным состоянием и состоянием гейзенберговского и изинговского спинового стекла в материалах с высокой случайной анизотропией состава  $\text{Dy}_{16}\text{M}_x\text{Fe}_{84-x}$  (M: Cu, Al, Cu и Al). Обнаружено, что критические линии, подобные спин-стеклу Гейзенберга (SG), в температурной плоскости постоянного поля ( $H$ ) для слабой случайной анизотропии с малым отношением локальной случайной анизотропии к обменной константе ( $D/J$ ) меняются на изинговские критические линии за счет замены Fe в  $\alpha\text{-Dy}_{16}\text{Fe}_{84}$  на Cu и Al. Обнаружено, что при увеличении значения  $D/J$  поведение, подобное изинговскому спиновому стеклу, появляется даже если значение  $D/J$  изменяется от  $\sim 0,07$  до  $\sim 0,1$ .

Кривые, изображенные на рис. 12, являются границами между ферромагнитным состоянием (в области высоких значений магнитных полей) и состоянием изинговского спинового стекла (в слабых полях). Видно, что с ростом температуры граница между этими состояниями смещается ко все меньшим и меньшим значениям магнитного поля.

В настоящее время переход Альмейды–Таулеса представляет значительный интерес с точки зрения уникального явления разрушения симметрии спинового порядка и интенсивно исследуется. Например, в работе [33] теоретически исследована задача о ближнем порядке в изинговских спиновых стеклах в магнитном поле. Представлены доказательства нарушения масштабирования по линии SG (состояния спинового стекла) при больших размерностях и его восстановление при пространственном измерении

$d \rightarrow 6$ . Представлены доказательства существования линии SG-неустойчивости при  $d \geq 6$ . При  $d = 5$  критические показатели значительно больше, чем значения среднего поля, но не найдены убедительные доказательства наличия линии SG. Авторы работы [33] развивают и дополняют теорию модели ближнего действия непосредственно на  $d$ -мерной гиперкубической решетке, а также того, что ряды представляют собой свойство равновесия бесконечной системы. Полученные теоретические результаты свидетельствуют о том, что граница линии SG является универсальным свойством многих явлений и может быть рассмотрена с точки зрения общего математического подхода с целью развития теории, описывающей широкий круг явлений, выходящих далеко за пределы проблемы спиновых стекол.

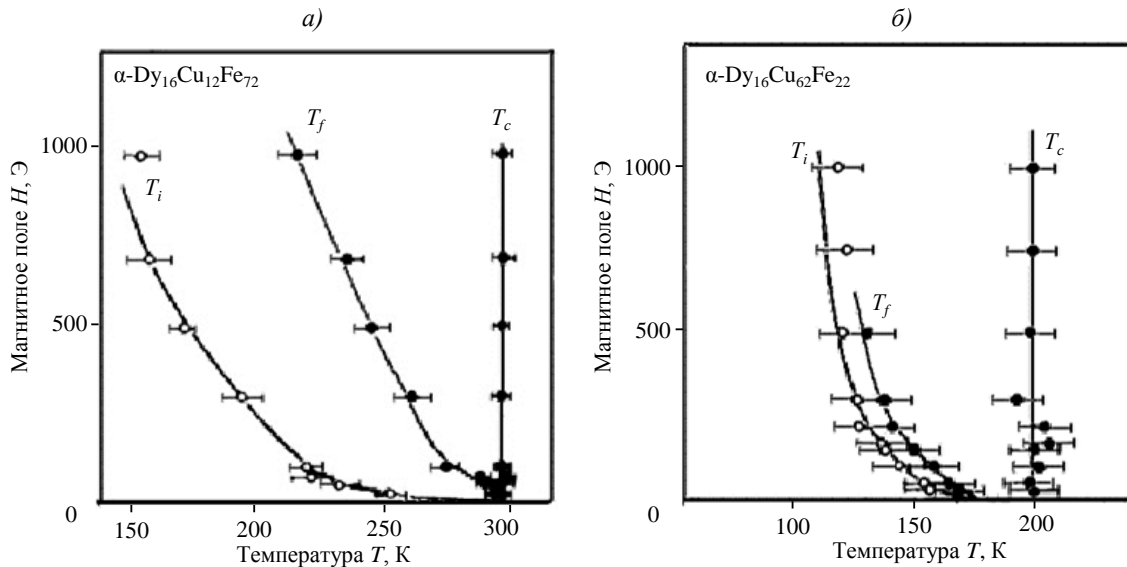


Рис. 12. Критические линии в плоскости  $H$ – $T$ , определяемые действительной и мнимой частями магнитной восприимчивости ( $T_i$ ,  $T_f$ ,  $T_c$  – температуры максимумов магнитной восприимчивости) в разных подмагничивающих постоянных полях  $H$ , для соединений  $\alpha$ -Dy<sub>16</sub>Cu<sub>12</sub>Fe<sub>72</sub> (а) и  $\alpha$ -Dy<sub>6</sub>Cu<sub>62</sub>Fe<sub>22</sub> (б) [32]

### Заключения

Таким образом, в научно-технической литературе имеются обширные сведения об аморфном состоянии макроскопических образцов сплава типа RE–TM–M (где M – металлоид В, С, Р, Si, Ge) и толстых пленок. При этом данные о сплавах типа PrDyFeCoV отсутствуют. Имеются сообщения о весьма близких аморфных сплавах DyFeV в виде нанохлопьев. Аморфные микропровода RE–TM–В не упоминаются, либо крайне редко упоминаются в научно-технической литературе. Структурное состояние многокомпонентных сплавов достаточно сложно идентифицировать. В частности, с помощью рентгеновской дифракции не удастся легко определить аморфную фазу – остаются сомнения в наличии нанокристаллической фракции различных структурных фаз. Наиболее надежными из доступных методов являются нейтронография и просвечивающая электронная микроскопия, позволяющие идентифицировать наноразмерные фазы и оценить долю аморфного материала в сплаве. При этом аморфное состояние также характеризуется ближним порядком. Состояние спинового стекла может быть достигнуто даже в кристаллическом сплаве. Идентификация такого состояния может быть достигнута путем обнаружения специфических особенностей на полевых и температурных зависимостях магнитного момента и магнитной восприимчивости образца:

- определение характера приближения к намагниченности насыщения;
- наличие пика на зависимости магнитной восприимчивости от температуры;
- близкое к нулю значение коэрцитивной силы;
- изменение величины локальной анизотропии при изменении доли редкоземельных ионов.

В научно-технической литературе многими авторами отмечается, что спин-стекольное состояние «мимикрирует» под обычный ферромагнетик, но реально превращается в него при увеличении магнитного поля. Поэтому наиболее достоверной (в рамках имеющихся экспериментальных методов исследований) кажется идентификация спин-стекольных состояний по наличию спин-переориентационных переходов в пространстве «магнитное поле–температура». Фазовые диаграммы таких переходов ранее не были получены для сплавов типа RE–TM–B.

#### Библиографический список

1. Moorjani K., Coey J.M.D. *Magnetic Glasses*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 536 p.
2. O’Handley R.C. *Physics of ferromagnetic amorphous alloys* // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62. P. 15. DOI: 10.1063/1.339065.
3. Андреев А.С., Никитин С.А. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3D-металлами // *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167. С. 606–622.
4. Rao K.V. Spin-Glass-Ferromagnetic «Phase» Transitions in Amorphous Soft Magnetic Systems // *Physica Scripta*. 1982. Vol. 25. No. 6A. P. 742.
5. Imry Y., Ma Sh.-K. Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry // *Physical Review Letter*. 1975. Vol. 35. P. 1399.
6. Chudnovsky E.M., Saslow W.M., Serota R.A. Ordering in ferromagnets with random anisotropy // *Physical Review B*. 1986. Vol. 33. P. 251.
7. Filippi J., Amaral V.S., Barbara B. High-field magnetization curve of random-anisotropy amorphous magnets: Observation of a crossover and link to structural short-range order // *Physical Review B*. 1991. Vol. 44. P. 2842.
8. Barbara B., Dieny B., Filippi J. Rotational and transverse dynamics of some random anisotropy magnets // *Journal of Applied Physics*. 1990. No. 67. P. 5763. DOI: 10.1063/1.345958.
9. Sellmyer D.J., O’Shea M.J. Random anisotropy, exchange fluctuations and phase transitions in rare earth glasses // *Journal of the Less-Common Metals*. 1983. Vol. 94. P. 59–68.
10. Sellmyer D.J., Nafis S. Phase transition in the random anisotropy system:  $\alpha$ -DyFeB // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1986. Vol. 54–57. P. 1173–1176.
11. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // *Успехи физических наук*. 1990. Т. 160. С. 75–110.
12. Handrich K. A Simple Model for Amorphous and Liquid Ferromagnets // *Physica Status Solidi B*. 1969. Vol. 32. Art. k55. DOI: 10.1002/pssb.19690320166.
13. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода  $\alpha$ -Fe/(PrDy)(FeCo)B для микроманипуляторов и полимерных композитов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
14. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах  $\alpha$ -Fe/DyPrFeCoB // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
15. Messmer R. Local electronic structure of amorphous metal alloys using cluster models. Evidence for specific metalloid-metal interactions // *Physical Review B*. 1981. Vol. 23. P. 1616.
16. Коренблит Е.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые стекла // *Известия вузов. Сер.: Физика*. 1984. № 10. С. 23–45.

17. Rezhikova I.I., Moiseeva N.S., Korolev D.V., Morgunov R.B., Piskorskii V.P. Spontaneous magnetization loss dynamics of (Pr, Dy)–(Fe, Co)–B magnets // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 65. No. 3. P. 377–381.
18. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
19. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
20. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Мельников С.А., Бузенков А.В. Сравнение эффективности воздействия добавок на основе интерметаллидов РЗМ на свойства спеченных магнитов из базового сплава Nd–Fe–Ti–Cu–B // *Металлы*. 2015. № 1. С. 73–75.
21. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
22. Никитин С.А., Золотухин И.В., Соловьев А.С. и др. Экспериментальное обнаружение гигантской магнитострикции в аморфных сплавах тербий–кобальт // *Физика твердого тела*. 1987. Т. 29. Вып. 5. С. 1526–1529.
23. Sayko G.V., Utochkin S.N., Zvezdin A.K. Spin-reorientation phase transitions in thin films of RE–TM amorphous alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. No. 113. P. 194–200.
24. De Almeida J.R.L., Thouless D.J. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model // *Journal Physical A*. 1987. Vol. 11. No. 5. P. 983–990.
25. Sherrington D., Kirkpatrick S. Solvable Model of a Spin-Glass // *Physical Review Letter*. 1975. Vol. 35. P. 1792.
26. Diény B., Barbara B. Critical Properties of a Random-Anisotropy System // *Physical Review Letter*. 1986. Vol. 57. P. 1169.
27. Saito T., Matsumaru Y., Shinagawa K., Tsushima T. Critical behavior of transverse and longitudinal ac susceptibilities in a random anisotropy magnet  $\alpha$ -Dy<sub>16</sub>Fe<sub>84</sub> // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1994. Vol. 130. P. 347.
28. Chudnovsky E.M., Saslow W.M., Serota R.A. Ordering in ferromagnets with random anisotropy // *Physical Review B*. 1986. Vol. 33. P. 251–261. DOI: 10.1103/physrevb.33.251.
29. Saito T., Miyano H., Shinagawa K., Tsushima T. Effect of coherent anisotropy on the H-T phase diagram of random anisotropy magnets of amorphous DyGdFe // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. Vol. 140. P. 1757.
30. Diény B., Barbara B., Fillion G. et al. Hysteresis loop and torque experiments on a random anisotropy system // *Journal of Physique*. 1987. Vol. 48. P. 1741.
31. Katori H.A., Ito A. Experimental Study of the de Almeida-Thouless Line by Using Typical Ising Spin-Glass Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> with  $x = 0.41, 0.50, 0.55, \text{ and } 0.57$  // *Journal Physical Society Japan*. 1994. Vol. 63. P. 3122–3128.
32. Imai K., Masago E., Saito T. et al. Crossover from Heisenberg to Ising spin-glass-like magnetic properties in random anisotropy magnets amorphous Dy<sub>16</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>84(1-x)</sub> (M = Cu, Al, Cu, and Al) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1998. Vol. 99. P. 177–181.
33. Singh R.R.P., Young A.P. De Almeida–Thouless instability in short-range Ising spin glasses // *Physical Review E*. 2017. Vol. 96. P. 012127.