

C-315

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

14 - 6405

Ж.Сентирмай

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ КОНДО  
В РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВАХ  
АЛЮМИНИЯ С МАРГАНЦЕМ

Специальность 01.040

экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики  
Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук            Н.Я. Кроо

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук            Н.А. Пенин,  
кандидат физико-математических наук        С.В. Малеев

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Институт  
физики АН Грузинской ССР г. Тбилиси.

Автореферат разослан "            "            1972 года.

Защита диссертации состоится "            "            1972 г.  
на заседании Объединенного Ученого совета Лаборатории  
ядерных реакций и Лаборатории нейтронной физики Объединен-  
ного института ядерных исследований.

Адрес: г. Дубна, Московской области, ОИЯИ, конференц-  
зал ЛЯР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета

Э.Н. Каржавина

14 - 6405

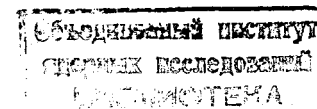
Ж.Сентирмай

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ КОНДО  
В РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВАХ  
АЛЮМИНИЯ С МАРГАНЦЕМ

Специальность 01.040 -  
экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

(Диссертация написана на русском языке)



Разбавленные магнитные сплавы получают путем добавления к немагнитным металлам малого количества переходных металлов, обладающих незаполненными  $3d$ -или  $4f$ -оболочками. В таких сплавах уже при малой концентрации примеси ( $c < 1$  ат.%) наблюдаются сильные изменения низкотемпературных физических свойств матричного металла: возрастание электрического сопротивления, удельной теплоемкости и термоэлектродвижущей силы, быстрое уменьшение критической температуры сверхпроводимости и т.д. При этом магнитная восприимчивость сплава оказывается паулиевской, не зависящей от температуры. Это состояние сплава называется немагнитным, или состоянием Кондо. С увеличением температуры аномальные свойства сплава постепенно исчезают, и восприимчивость сплава подчиняется закону Кюри  $\chi \approx T^{-1}$ . Такое высокотемпературное состояние называется магнитным. Здесь наблюдается плавный переход от магнитного состояния к немагнитному, который характеризуется температурой Кондо,  $T_K$ . Последняя определяется только приблизительно, ее величина зависит от методики измерения и принятой модели сплава. По Абрикосову и Сулу /1,2/

$$T_K \approx T_F \exp\left(-\frac{1}{2|J|\rho_0}\right), \quad (1)$$

где  $T_F$  — фермиевская температура матрицы,  $J$  —  $s-d$  — обменный интеграл /3/,  $\rho_0$  — плотность электронных состояний матричного металла на уровне Ферми.

Первую теоретическую модель, правильно описывающую зависимость физических свойств разбавленных магнитных сплавов от температуры, создал Кондо /3/. Он предполагал, что в немагнитном состоянии сплава (при  $T < T_K$ ) между  $s$  — электронами матрицы и  $d$  — электронами примеси существует обменное взаимодействие, характер которого является антиферромагнитным. В результате такого взаимодействия электроны проводимости вблизи примесного атома поляризуются в направлении, противоположном направлению примесного спина, так что локализованный магнитный момент примеси ими компенсируется. Размер облака характеризуется длиной когерентности  $\xi$  /4/. Из других моделей, объясняющих необычные свойства разбавленных сплавов, в диссертации рассмотрена модель локализованных спиновых флуктуаций (ЛСФ) /5/. Согласно этой модели, в немагнитном состоянии магнитный момент у примесного атома отсутствует. Выбор между альтернативами на основе экспериментальных данных до сих пор сделать не удалось, так как в большинстве экспериментов измерялись макроскопические свойства разбавленных сплавов (сопротивление, восприимчивость, теплоемкость и т.д.), пропорциональные средней (по времени) величине локализованного момента. Эти опыты, однако, не позволяют исследовать микроскопические детали поведения примесных атомов, что возможно выполнить только с

помощью "микроскопических" методов измерения, у которых время взаимодействия измерительного прибора с веществом лежит в области  $10^{-11} - 10^{-14}$  сек. Такими методами являются методы измерения рассеяния электронов и тепловых нейтронов на примесном моменте и окружающих его электронах проводимости. Определенные в экспериментах физические параметры сплава связаны с мгновенными значениями локализованного момента.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению сплавов  $AlMn$  с помощью методов туннелирования электронов и парамагнитного рассеяния нейтронов. Сплав алюминия с примесью марганца оказался подходящим для этих измерений. Он имеет следующие преимущества: легко напыляется и окисляется, поэтому алюминиевые туннельные контакты являются электрически очень прочными; некогерентного рассеяния нейтронов на алюминии практически нет. Температура Кондо сплава  $AlMn$  находится по разным данным в интервале  $500 - 1200^\circ K$ , что позволяет исследовать основное состояние системы уже при комнатной температуре. Согласно теории ЛСФ /5/, в  $AlMn$  при этой температуре парамагнитное рассеяние нейтронов должно полностью отсутствовать. Поэтому поиск такого рассеяния нам представляется принципиально важным для дальнейшей судьбы этой теории.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Первая глава содержит обзор классических моделей теории разбавленных магнитных сплавов. Рассмотрены модели Фриделя и Андерсона /6/,  $s-d$  обменного взаимодействия /3,4,7/ и локализованных спиновых флуктуаций (ЛСФ) /5/. Приводятся

принципы классификации разбавленных сплавов, а также излагается проблематика их основного состояния по работам Нагаоки /4/ и Хегера /7/.

Вторая глава содержит краткий обзор экспериментальных работ по изучению макроскопических физических параметров сплавов алюминия с примесью  $3d$ -переходных металлов. Приводятся результаты измерений примесной части электрического сопротивления, удельной теплоемкости, термо э.д.с., магнитной восприимчивости, изменения критической температуры сверхпроводимости и параметров ЯМР. Эти параметры имеют максимальные значения в случае примесей марганца и хрома, обладающих наибольшими магнитными моментами среди  $3d$  металлов. Зависимость параметров от температуры является очень слабой, что связано с высокой температурой Кондо.

В третьей главе описана методика определения температуры Кондо и длины когерентности с помощью измерения нулевой туннельной аномалии сопротивления. Приведены результаты экспериментов, выполненных на туннельных контактах типа  $Al - AlO_x - (Mn)Al$ .

По теории Шойома и Завадского /9/, основанной на статистическом приближении  $s-d$  обменной модели, в окрестности парамагнитной примеси при  $T \approx 0$  в результате образования квазисвязанного состояния происходит уменьшение плотности электронных состояний  $\rho(r, E)$ . Область изменения  $\rho$  в пространстве характеризуется размером облака поляризованных вокруг примеси электронов ( $\xi$ ), а диапазон изменений энергии - температурой Кондо. Поскольку туннельный ток через барьер в контакте типа металл - диэлектрик - металл пропорционален

произведению плотностей электронных состояний в электродах, то при добавлении к одному из электродов парамагнитной примеси нормальная вольтамперная характеристика контакта сильно изменяется. Влияние примеси, наиболее сильное для  $s$ -электронов на поверхности Ферми, проявляется в виде аномального увеличения сопротивления около нулевого напряжения смещения на характеристике " дифференциальное сопротивление - напряжение" контакта.

В наших опытах относительная величина этой аномалии оказалась 10-100% от дифференциального сопротивления нормального контакта, а ее полуширина -  $40 + 100$  Мэв. При малых концентрациях примеси амплитуда аномалии является пропорциональной количеству примесных атомов /9/

$$\frac{R - R_0}{R_0} (V = 0) \equiv \frac{\Delta R}{R_0} (V = 0) = \beta N_i, \quad (2)$$

где  $\beta$  - константа порядка единицы, если  $N_i$  - концентрация примеси выражена в долях от одноатомного слоя,  $R_0$  - дифференциальное сопротивление нормального контакта,  $R$  - сопротивление контакта с примесью. Полуширина пиков нулевой аномалии связана с температурой Кондо

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{1/2} \approx k_B T_K = E_0 \exp \left( - \frac{1}{2|J|\rho} \right), \quad (3)$$

где  $\rho = \rho_0 (1 + \beta N_i)^{-1}$ .

Здесь  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $E_0$  - ширина полосы  $s-d$  обмена,  $\rho$  - плотность электронных состояний в сплаве.

Туннельные контакты изготавливались из алюминия чистотой 99,999% путем вакуумного напыления. Во время напыления давление под колоколом установки поддерживалось порядка  $1 \pm 3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Одновременно изготавливалось по 6 контактов площадью  $1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> на общей стеклянной подложке. Толщина электродов была 2000–3000 Å, а толщина барьера, изготовленного методом окисления нижнего электрода в воздухе при атмосферном давлении –  $10 \pm 30$  Å /14/.

Зависимость дифференциального сопротивления контактов от напряжения измерялась с помощью установки, приведенной на рис. 1 в интервале температур 1,3 – 300°К. Диапазон работы генератора постоянного тока выбирался таким, чтобы напряжение на переходе менялось от –350 мв до +350 мв. Амплитуда модулирующего сигнала частоты 1 кГц – 70 мкв. Изучение влияния примеси марганца на электрические свойства контактов проводилось с помощью образцов типа  $Al - AlO_x - (Mn) Al$ . Для этого на поверхность барьера (окисла) напылялся слой марганца толщиной 0,1–0,3 атомного слоя, меняющийся по толщине регулярно по одной серии контактов. Под влиянием примеси в контактах проявилась нулевая аномалия сопротивления (рис. 2), амплитуда которой оказалась пропорциональной концентрации марганца (рис. 3). Полуширина аномалии обратно пропорциональна количеству примеси, в соответствии с выражением (3) (рис. 4). Отсюда для теоретических параметров получились следующие значения (при  $N_i \rightarrow 0$ ):  $E_0 \approx 210$  мэв,  $J_0 \approx -1,24$  эв,  $\beta = 1,2 \pm 0,1$  и температура Кондо  $T_K \approx 1200$ °К /13/. Измерение длины когерентности проводилось с помощью контактов типа  $Al - AlO_x - Al(Mn) Al$ , имеющих

буферный слой алюминия толщины  $25 \pm 50$  Å между барьером и слоем примеси. Для этих измерений примесь нами напылялась на металлический алюминий, после чего наращивался промежуточный слой алюминия, подвергавшийся затем окислению /11/. Достоинством такой методики являлось отсутствие ложной (макроскопической) нулевой аномалии сопротивления, возникающей из-за изолированных металлических зерен, находящихся в области барьера. Были установлены свойства вольтамперных характеристик, на основе которых можно различать друг от друга аномалии магнитных и макроскопических происхождений /12/.

Амплитуда нулевой аномалии понижается с ростом толщины промежуточного слоя алюминия  $x$ , определявшегося с точностью  $\pm 2$  Å. Экспериментальные точки на рис. 5 описываются теоретической кривой /10/, имеющей параметром значение длины когерентности  $\xi = 10 \pm 5$  Å. Полученная таким образом  $\xi$  по порядку величины соответствует известным в литературе данным для других сплавов.

В четвертой главе описаны эксперименты по исследованию некогерентного парамагнитного рассеяния нейтронов на сплаве  $Al - 0,5\% Mn$ . Измерения были предприняты с целью проверки теории Гургенишвили, Нерсесяна и Харадзе /15/, представляющей собой динамический вариант модели  $s - d$  обменного взаимодействия /3/.

По этой теории низкотемпературные свойства разбавленных магнитных сплавов в основном определяются флуктуациями направления примесного спина, находящегося во взаимодействии с  $s$ -электронами своей окрестности. Изолированные, неупорядоченно расположенные в кристалле парамагнитные атомы вызы-

вают некогерентное парамагнитное рассеяние нейтронов, которое состоит из упругого и неупругого компонентов. При температурах  $T \ll T_K$  и в нулевом магнитном поле парамагнитное рассеяние является почти полностью неупругим и пропорциональным спектральной плотности локализованных спиновых флуктуаций  $S(\omega)$  /15/. Измерением дифференциального сечения  $d\sigma_M/d\Omega$  парамагнитного рассеяния можно получать некоторую информацию о профиле функции  $S(\omega)$  и эффективного  $(s+d)$  формфактора. В приближении больших значений вектора рассеяния ( $\kappa > 1 \text{ \AA}^{-1}$ ):

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega} = \frac{2}{3} N_i (\gamma r_0)^2 \int_{-\infty}^{E_0} \sqrt{1 - \frac{\omega}{E}} S(\omega) |F(\kappa)|^2 d\omega, \quad (4)$$

где  $N_i$  - число примесных атомов в образце,  $\gamma$  - магнитный момент нейтрона,  $r_0$  - классический радиус электрона,  $E_0$  - энергия падающего на образец пучка нейтронов,  $\omega$  - передача энергии при рассеянии и  $F(\kappa) - 3d$  - формфактор примеси.

В экспериментах использовались поликристаллические образцы, изготовленные из алюминия чистотой 99,995%, с примесью 0,5 атомных процентов марганца, а также без примеси. Диффузное рассеяние нейтронов измерялось на импульсном реакторе ИБР-30 с помощью спектрометра по времени пролета. Образец облучался белым спектром нейтронов, интенсивность рассеянного под разными углами пучка измерялась в зависимости от энергии падающих нейтронов. Располагая детектор вблизи образца, мы одновременно детектировали как упруго, так и неупруго рассеянные на образце нейтроны. Эксперимент выполнялся с помощью двух образцов - из чистого  $Al$  и сплава  $AlMn$ . Разность спектров для этих образцов, составлявшая

2-3% от первоначально регистрируемой интенсивности, обрабатывалась с учетом поправок на ядерное некогерентное рассеяние на примесных атомах, многократное рассеяние, поглощение в образце и на когерентное брэгговское рассеяние в алюминии. Определение величины сечения рассеяния производилось калибровкой по спектру рассеяния на ванадии в той же геометрии. Так как теория /15/ не разработана для примесей со спином 5/2, нам пришлось ввести дополнительный нормировочный множитель, определявшийся из опыта. Из рис. 6 видно, что удовлетворительное согласие во всем исследованном диапазоне углов, энергий и температур достигается с помощью одного множителя, равного ~1,25. После нормировки теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными  $d\sigma/d\Omega$  при больших  $\kappa$  с параметром  $\Delta = 50 \pm 5$  Мэв при 80°K и  $\Delta = 30 \pm 5$  Мэв при 300°K, где  $\Delta$  - энергия связи, при которой спектральная плотность спиновых флуктуаций обладает максимумом. Особо следует отметить, что измеренное  $d\sigma/d\Omega$  при  $\kappa \rightarrow \infty$  асимптотически приближается к  $d\sigma/d\Omega$  диффузного парамагнитного рассеяния для свободного парамагнитного иона (правая нижняя часть рис. 7). Поскольку эксперимент и теория, использующая атомный формфактор марганца, согласуются в области  $\kappa > 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ , то радиус электронного облака, компенсирующего магнитный момент примесного атома (длина когерентности), не может быть меньше чем  $\xi \approx \frac{2\pi}{\kappa} \geq 6 \text{ \AA}$ .

Зависимость параметра  $\Delta$  от температуры характеризуется экспоненциальной функцией /16/

$$\Delta = \Delta_0 \exp[-3(T/T_K)^2], \quad (5)$$

где  $\Delta_0$  — значение  $\Delta$  при  $T = 0$ . Отсюда получается, что  $\Delta_0 = 60_{-13}^{+26}$  мэв и температура Кондо  $T_K = 700_{-150}^{+300}$  °К, находятся в хорошем согласии с результатами других авторов.

### Выводы

1. В экспериментах по наблюдению туннельной аномалии сопротивления изучена связь между амплитудой и полушириной аномалии и концентрацией примеси в AlMn контактах.
2. Изучена туннельная аномалия, возникающая под влиянием металлических зерен в области перехода проводник-диэлектрик и установлены критерии, на основе которых ее можно отличать от аномалии магнитного происхождения.
3. Определены значения температуры Кондо и длины когерентности (в приближении теории статической  $s-d$  модели /9,10/).
4. Экспериментально проверено основное положение теории /9/ об изменении плотности электронных состояний матричного металла в окрестности примесей. Установлено качественное соответствие предсказаний теории с экспериментальными данными.
5. Полученные нами экспериментальные результаты по рассеянию нейтронов качественно правильно объясняются с помощью теории динамического  $s-d$  обмена /15/. Тем самым косвенно подтверждены положения этой теории о существовании низкотемпературных спиновых флуктуаций и о неупругости рассеяния тепловых нейтронов на этих флуктуациях.
6. Найдено, что примесный атом марганца в матрице алюминия сохраняет большую часть своего магнитного момента

при  $T \ll T_K$ , что доказывает справедливость  $s-d$  модели и является важным аргументом против модели ЛСФ.

7. Определена нижняя граница радиуса компенсирующего облака  $\xi \geq 6A^\circ$ .

8. Удалось получить экспериментальные доказательства существования зависимости энергии связи  $s$ -электронов с примесью  $\Delta$  от температуры и определить из опыта характеристику этой зависимости.

9. Динамическая интерпретация модели  $s-d$ -обмена /15/ удовлетворительно описывает рассеяние нейтронов на почти магнитных в смысле критерия Хартри-Фока сплавах.

Результаты, лежащие в основе диссертации, были опубликованы в журнале *Physics Letters*, в сборнике *Proceedings of LT-12, Kyoto*, 1971 и в виде сообщений ОИЯИ, а также доложены на международных конференциях по физике низких температур (Киото, Япония, 1970), по физике разбавленных сплавов (Тихань, ВНР, 1971) и по нейтронной спектроскопии (Гренобль, Франция, 1971).

Диссертация написана по материалам работ /11-14/.

### Литература

1. A.A.Abrikosov. *Physics*, 2, 5 (1965).
2. H.Suhl, D.Wong. *Physics*, 3, 17 (1967).
3. J.Kondo, *Progr.Theor.Phys.*, (Kyoto), 32, 37 (1964); 34, 204 (1965).
4. Y.Nagaoka. *Phys.Rev.*, 138, A1112 (1965); *J.Phys.Chem.Solids*, 27, 1139 (1966).



5. N.Rivier, Thesis, University of Cambridge, 1968; N.Rivier, M.J.Zuckermann. Phys.Rev.Lett., 21, 746, 904 (1968).
6. J.Friedel. Can.J.Phys., 34, 1190 (1956); P.W.Anderson, Phys.Rev., 124, 41 (1961); J.Appl. Phys.,37, 1194S (1966).
7. A.J.Heeger, Solid State Physics, (Ed.F.Seitz, D.Turnbull, H.Ehrenreich), Vol.23.Academic Press, New York, 1969.
8. A.Narath, J.Appl.Phys., 41, 1122 (1970); Proc. LT-12, Kyoto, 1971.
9. J.Solyom, A.Zawadowski, Phys.Cond.Matter, 7, 325, 342 (1968); Proc. LT-11, St.Andrews, 1968; KFKI Reports, BP. 24/1968.
10. F.Mezei, A.Zawadowski. Phys.Rev., B. 3, 167, 3127 (1971).
11. N.Kroo, Zs.Szentirmai.Phys.Letters, 32A, 543 (1970).
12. Н. Кроо, Ж. Сентирмай. Сообщение ОИЯИ, P13-5852 (1971).
13. N.Kroo, Zs.Szentirmai. Proceedings of Conf. on Low Temp.Physics, LT-12, Kyoto, p. 559, 1971.
14. Н. Кроо, Ж. Сентирмай, Д. Йович. Сообщение ОИЯИ, P14-5624 (1971).
15. Г.Е. Гургенишвили, А.А. Нерсисян, Г.А. Харадзе. ЖЭТФ, 58, 2028 (1969); Препринт Института физики АН ГССР, Тбилиси, 1971.
16. D.C.Golibersuch, A.J.Heeger. Solid State Comm., 8, 17 (1970).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 апреля 1972 года.

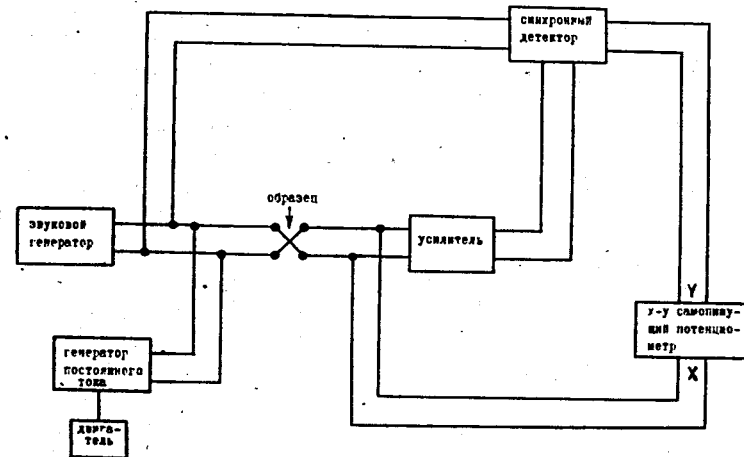


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки туннельных контактов.

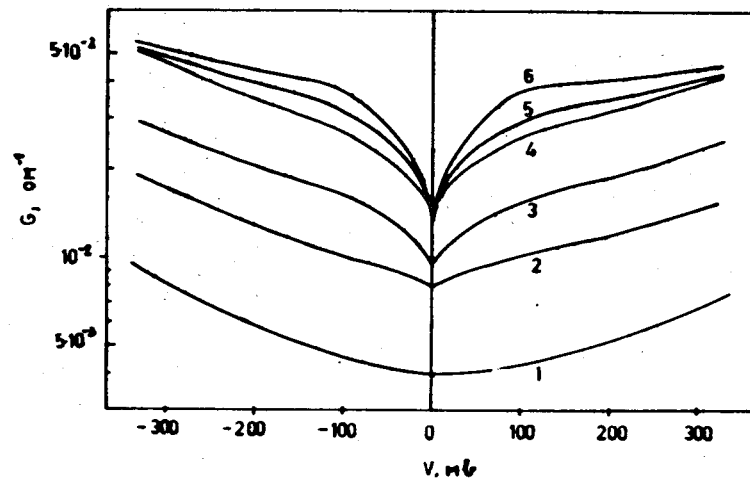


Рис. 2. Зависимость проводимости типичной серии контактов с примесью марганца от напряжения смещений. 1 - чистый контакт, 2 - 6 контакты с возрастающей концентрацией примеси.

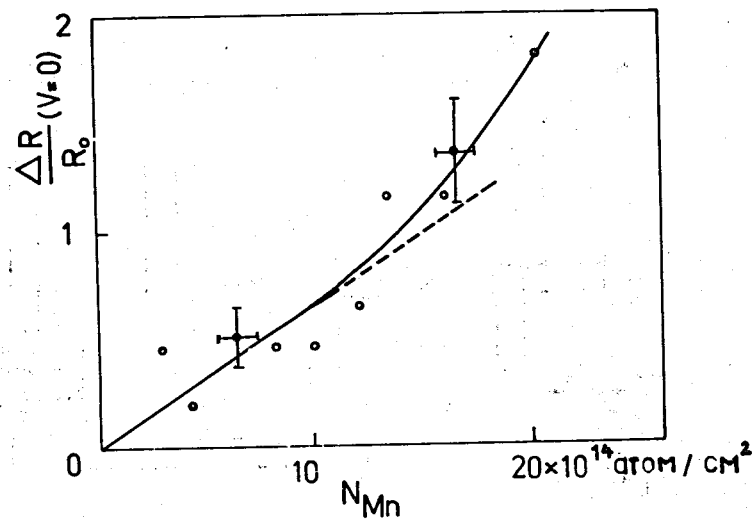


Рис. 3. Зависимость амплитуды аномалии при  $V = 0$  от концентрации марганца.

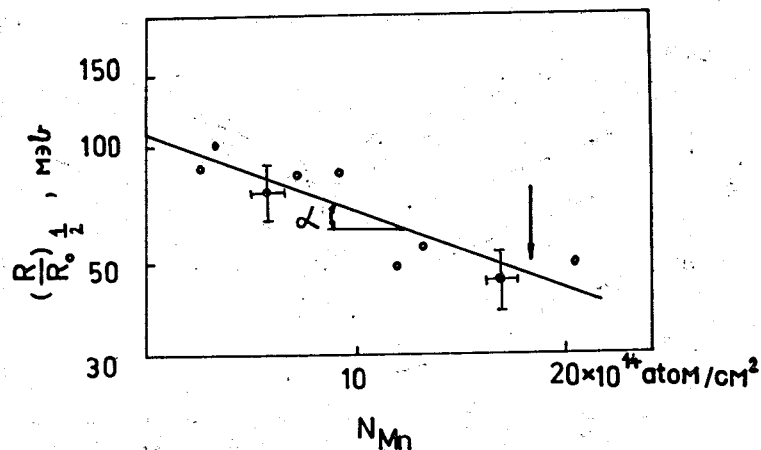


Рис. 4. Зависимость полуширины пиков от концентрации примеси.  $\alpha = 0,825$ , стрелка показывает положение одноатомного слоя ( $18 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>2</sup>).

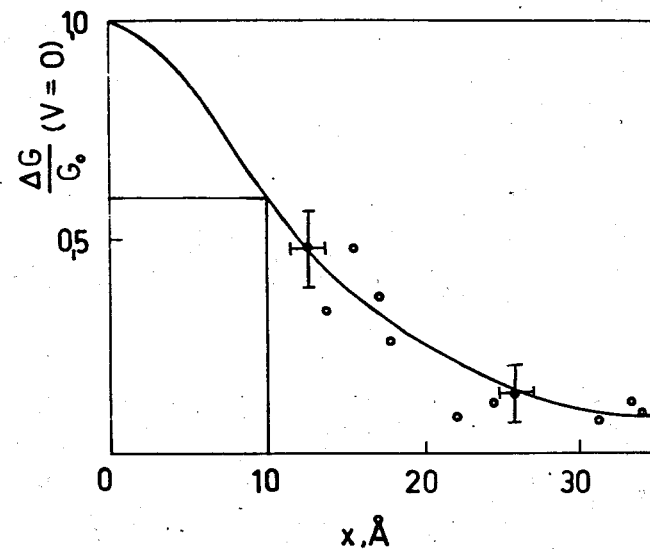


Рис. 5. Зависимость величины аномалии от расстояния примесного слоя до барьера. Сплошная линия обозначает теоретическую кривую.  $x$  - толщина слоя между примесью и барьером.

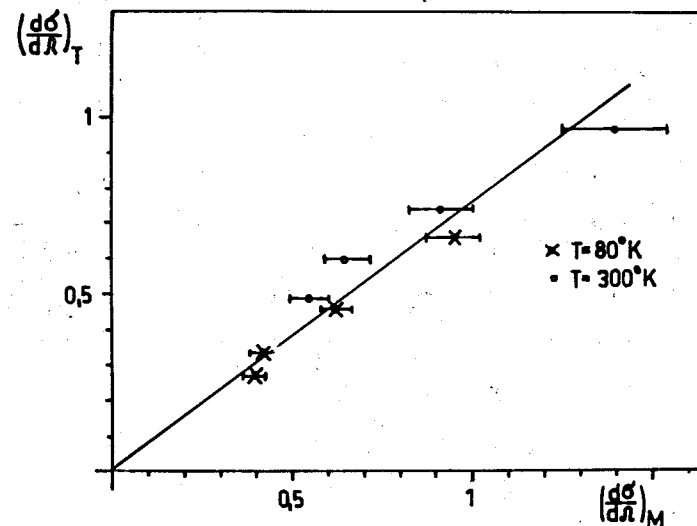


Рис. 6. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений  $d\sigma_M/d\Omega$ , принадлежащих одной и той же энергии. Горизонтальная шкала в бари/стерад. атом, вертикальная - произвольные единицы.

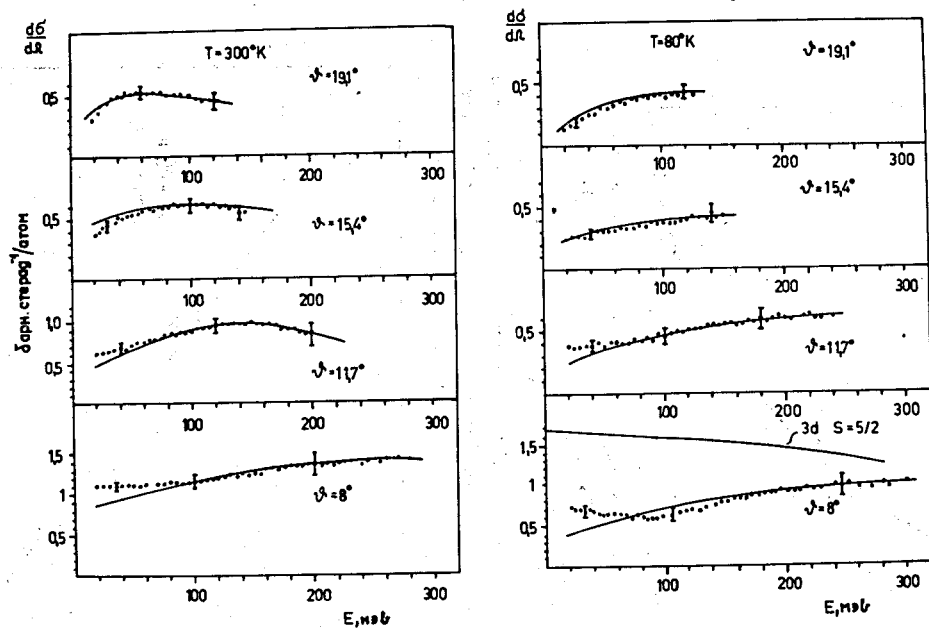


Рис. 7. Зависимость дифференциального сечения парамагнитного рассеяния от энергии падающих нейтронов на сплаве  $\text{AlMn}$ , определенная экспериментально при температурах 80 и  $300^\circ\text{K}$  и под разными углами рассеяния. Сплошная линия обозначает теоретическую кривую /15/.