

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.3'866:539.143.43

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ СПЛАВОВ CuEr МЕТОДОМ ЭПР

© 2019 г. Е. Ф. Куковицкий<sup>а</sup> \*, С. Г. Львов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029 Россия, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

\*e-mail: kuk@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 02.11.2017 г.

После доработки 17.05.2018 г.

Изучен спектр электронного парамагнитного резонанса иона  $\text{Er}^{3+}$  в матрице металлической меди при 9.8 ГГц в температурном диапазоне от 1.7 до 4.2 К. Спектр соответствует кристаллическому полю кубической симметрии при  $g = 6.805 \pm 0.01$ , и это значение хорошо согласуется с ожидаемым значением для дублета  $\Gamma_7$ . Остаточная ширина линии ЭПР ( $T = 0$  К) для четных изотопов эрбия составила только 4–5 Э. Температурные и концентрационные изменения ширины линии свидетельствуют о присутствии РККИ взаимодействия между ионами эрбия. Идентифицирована сверхтонкая структура (СТС) линии ЭПР для изотопа  $^{167}\text{Er}$ . Положениям отдельных СТС линий с точностью 1.5 Э соответствует константа  $A = 74.25 \pm 0.1$  Э. Повышение точности определения сверхтонкого расщепления ионов  $\text{Er}^{3+}$  позволило выявить слабое обменное сужение СТС при увеличении концентрации эрбия в данных сплавах.

*Ключевые слова:* разбавленные сплавы, электронный парамагнитный резонанс, РККИ взаимодействие, сплавы медь–эрбий, сверхтонкая структура

**DOI:** 10.1134/S001532301811013X

#### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения редкоземельных (РЗ) металлов, редкоземельные примеси в металлах, фазы Лавеса подробно исследовали с целью выяснения магнитных свойств и эффектов кристаллического поля в этих системах [1].

Разбавленные сплавы редких земель с благородными металлами являются идеальными системами для изучения природы кристаллических полей в металлах [2]. Так как  $4f$ -электроны хорошо локализованы, основное состояние РЗ-ионов, даже в металлах, полностью описывается в приближении свободных ионов. Благодаря кубической симметрии РЗ-центров в меди для описания кристаллического поля существенны только два параметра [3]. Не нужно также учитывать магнитное взаимодействие между матрицей благородного металла и РЗ  $4f$ -состояниями. Кроме того, электронная структура благородных металлов сравнительно проста и хорошо изучена.

Свойства  $4f$ -локализованных магнитных моментов в разбавленных сплавах исследовали различными экспериментальными методами. Имеется значительный объем информации, касающейся поведения крамерсовых ионов лантаноидов в кубических благородных металлах – золоте и серебре. Наиболее полезные результаты получены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [4]. Эффекты кристаллических полей, обменное взаимодействие между  $4f$ -магнитными ионами и электронами проводимости, сверхтонкая струк-

тура ЭПР (СТС) были основательно изучены в моно- и поликристаллах разбавленных сплавов РЗ с благородными металлами при концентрациях до 1%. В частности, спектры ЭПР тривалентных ионов эрбия в серебре и золоте были исследованы в порошках в зависимости от температуры, была определена константа СТС  $A$  [5, 6]. Одним из следствий этих исследований стал интерес к изучению влияния взаимодействия между РЗ-ионами на магнито-резонансное поведение в пределе сильного разбавления. Даже при совсем малых концентрациях примесных элементов в силу дальнедействующего характера косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости (взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды, РККИ) может играть существенную роль.

К сожалению, в течение последних сорока лет представленная картина оставалась неполной, поскольку твердые растворы эрбия в металлической меди (металл в той же IV группе периодической таблицы что и золото, и серебро), не были детально изучены. Экспериментальный спектр ЭПР не был опубликован, обменные параметры не были найдены с достаточной точностью, а детали определения константы СТС не рассматривали. Основной причиной этого является практически полное отсутствие растворимости РЗ-металлов в меди при использовании стандартных методик приготовления твердых растворов.

Очень низкая растворимость объясняется большим различием ионных радиусов меди и лантано-

**Таблица 1.** Экспериментальные ( $H_{\text{res}}^{\text{exp}}$ ) и рассчитанные ( $H_{\text{res}}^{\text{calc}}$ ) резонансные поля сверхтонких линий

	$m_I$							
	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2
$H_{\text{res}}^{\text{exp}}, \text{Э}$	$707.6 \pm 1.5$	$766.7 \pm 1.5$	$828.4 \pm 1.5$	$898.3 \pm 1.5$	—	—	$1138 \pm 1.5$	$1228.4 \pm 1.5$
$H_{\text{res}}^{\text{calc}}, \text{Э}$	708.4	765.9	828.9	897.6	—	—	1137.6	1228.9

идов. На практике растворимость можно увеличить быстрой кристаллизацией расплава [7], но такая процедура порождает существенные искажения кристаллической решетки и увеличение остаточной ширины линии ЭПР ( $\Delta H$  при  $T = 0$ ). Взаимодействие РККИ между моментами Er при росте концентрации также может вести к увеличению остаточной ширины, ухудшению разрешения СТС расщепления и точности определения параметров ЭПР. Несовершенство матрицы и относительно высокая концентрация эрбия могли быть основными причинами того, почему разрешенный спектр ЭПР не наблюдали в работе Орбаха [8] для разбавленного сплава Cu—Er. Приведенные факты дают достаточные основания для возникновения интереса к изучению сильно разбавленных сплавов, где взаимодействие между примесями может считаться малым возмущением. Целью данной работы было однозначно установить вид спектра ЭПР ионов эрбия в металлической меди и получить более точные значения параметров, чем это было возможно в работе Орбаха. Хорошее качество образцов позволило получить в настоящей работе относительно узкие линии ЭПР, что дало возможность более точного определения значений  $g$ -фактора и константы СТС. Проведенное исследование существенно дополняет существующие экспериментальные ЭПР данные по тривалентным ионам эрбия в благородных металлах. В работе обсуждаются некоторые специфические особенности поведения ширины линии ЭПР в сплавах с низкой растворимостью и выраженной тенденцией к сегрегации примеси. Новые экспериментальные данные дают возможность проверить некоторые элементы теории Блоха—Хасегавы ЭПР локализованных моментов в металлах. Полученные экспериментальные данные необходимы также для сравнительного анализа тонких деталей электронной структуры и обменного взаимодействия РЗ-ионов с электронами проводимости в матрицах благородных металлов.

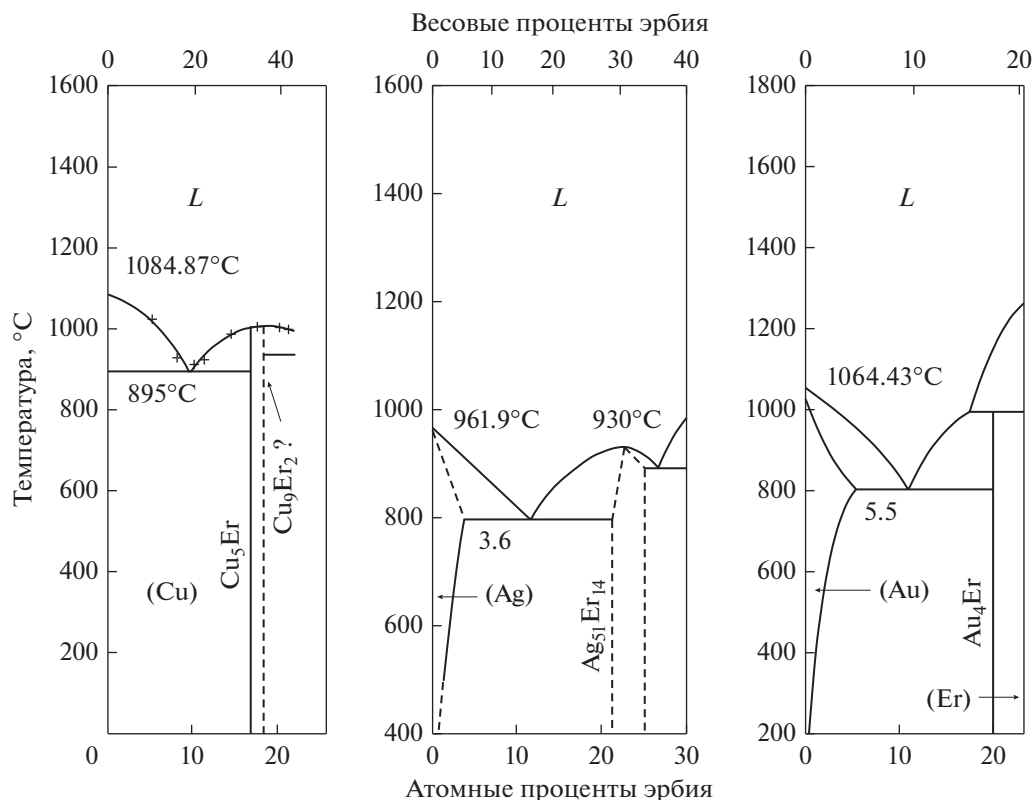
## ЭКСПЕРИМЕНТ

При экспериментальном изучении электронных свойств сильно разбавленных сплавов при низких температурах приготовление и характеристика образцов часто является наиболее трудной задачей. Это в полной мере относится к настоя-

щему исследованию вследствие очень низкой растворимости эрбия в меди. Современные фазовые диаграммы двойных сплавов благородный металл—эрбий (рис. 1) наглядно демонстрируют отсутствие области первичных твердых растворов в системе Cu—Er в сравнении с Ag—Er и Au—Er.

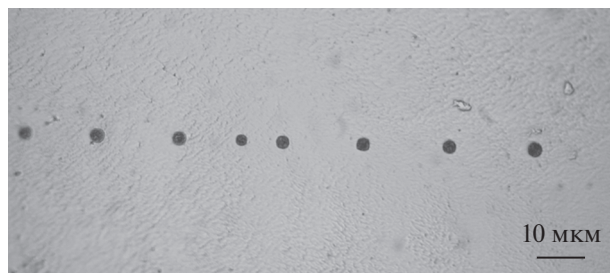
В настоящей работе ЭПР изучали в разбавленных сплавах эрбия в меди главным образом для номинальных концентраций не более 0.01 ат. % Для приготовления образцов использовали медь 99.996 класса В3. В соответствии с паспортом присутствовали следующие примеси (в  $10^{-3}$  ат. %): Bi < 2, Fe < 5, Si < 3, Mg < 3, Mn < 3, As < 4, Ni < 6, Sn < 2, Pb < 2, Sb < 6, Zn < 4. Химическая чистота эрбия превышала 99.8%. Исходную медь предварительно переплавляли в вакууме в течение 10 мин. Все изученные сплавы были приготовлены в виде крупнокристаллических стержней диаметром 2—3 мм длиной 20—30 мм быстрым вытягиванием из расплава. После травления и химического полирования такие стержни использовали для ЭПР-измерений. Проведен оптический металлографический контроль полученных образцов. Микрофотография образца CuEr 0.01 ат. % при увеличении 1000× в светлом поле (рис. 2) показывает небольшое количество второй фазы в форме круглых включений, в то время как образцы CuEr 0.003 ат. % были однофазными.

Для оценки концентрации эрбия в твердом растворе были проведены измерения электрического сопротивления для серии сплавов в диапазоне концентраций 0.003—0.02 ат. % Электрическое сопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом с обращением тока. Измерения проводили на прямоугольных образцах с размерами  $0.4 \times 1.7 \times 15$  мм. Определяли отношение сопротивления при комнатной температуре к измеренному сопротивлению при 4.2 К. Удельное сопротивление рассчитывали, принимая его значение для чистой меди равным 1.68 мкОм см при 293 К. График на рис. 3 представляет типичную зависимость сопротивления от концентрации для двойных сплавов с ограниченной растворимостью. Однако можно было ожидать некоторые осложнения в поведении сопротивления, поскольку концентрации легирующего элемента сравнимы с концентрациями остаточных примесей в исходной меди. Из рисунка видно, что остаточное удельное сопротивление чистой меди,



**Рис. 1.** Фрагмент фазовой диаграммы двойных сплавов: слева – области малой концентрации эрбия фазовой диаграммы двойного сплава Cu–Er [9]; центр – Ag–Er [10], справа – Au–Er [11].

определенное из графика, заметно ниже, чем измеренное значение исходной “чистой” меди. Мы считаем, что эта разница обусловлена высоким сродством РЗ-металла к некоторым остаточным примесям, которые в этом случае оказываются связанными в сплаве. Подобное явление хорошо известно для разбавленных сплавов меди с переходными элементами: вклад в сопротивление примесей переходных металлов, прежде всего железа, может быть сведен на нет длительным отжигом при пониженном давлении кислорода [12]. Из рис. 3 можно заключить также, что предел растворимости эрбия в меди составляет  $\sim 0.007$  ат. % для нашего способа приготовления сплавов. Од-



**Рис. 2.** Микрофотография образца CuEr 0.01 ат. % в светлом поле.

нако реальная концентрация эрбия в твердом растворе может быть существенно меньше, чем номинальная, поскольку часть эрбия могла связаться с остаточными примесями, что уменьшает вклад эрбия в удельное сопротивление. Кроме того, из-за очень низкой растворимости процесс сегрегации эрбия возможен даже при концентрациях менее 0.01 ат. % Трудности в достижении гомогенных сплавов с только изолированными примесными атомами отмечали и для разбавленных сплавов AuEr и AgEr, хотя растворимость в этих системах гораздо выше, чем в CuEr [13, 14]. Линейная концентрационная зависимость удельного сопротивления в очень узком интервале 0.003–0.007 ат. % дает вклад эрбия в удельное сопротивление 2.6 мкОм см/ат. % (рис. 3). Это существенно меньше, чем значение для легких РЗ-металлов в жидких сплавах с медью ( $\sim 6$  мкОм см/ат. %, рис. 1 работы [15]) и меньше, чем для сплавов Ag и Au (6 и 6.7 мкОм см/ат. %, соответственно [16, 17]). На основе полученных экспериментальных данных и литературных данных разумно допустить, что реальный вклад эрбия в удельное сопротивление в твердых медных сплавах  $\approx 6$  мкОм см/ат. %, и что концентрация эрбия в твердом растворе составляет приблизительно от одной второй до одной трети номинальной концентрации. Тогда истинная раствори-

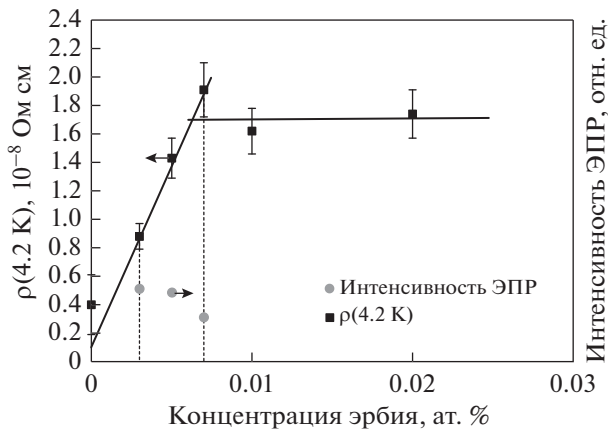


Рис. 3. Экспериментальная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  (■) при 4.2 К от номинальной концентрации Er в меди. Также показано поведение интенсивности сигнала ЭПР (●).

мость эрбия в наших образцах составляет только 0.002–0.003 ат. %, а концентрация изолированных ионов эрбия может приближаться к 0.001 ат. %. Результаты измерений интенсивности сигнала ЭПР для четных изотопов эрбия соответствуют предположению, что процессы сегрегации и связывания примесей имеют место в CuEr сплавах при очень низких концентрациях 0.003–0.007 ат. %, поскольку интенсивность сигнала ЭПР не растет в этом диапазоне. Следует отметить, что указанные особенности не являются принципиальными для настоящей работы, так как тип наблюдаемого спектра ЭПР сам по себе однозначно показывает присутствие несвязанных ионов эрбия в изучаемых сплавах.

ЭПР-измерения проводили на спектрометре Varian в X-диапазоне при температурах  $1.7 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ . Мы использовали гелиевый Дьюар внутри резонатора [18]. При такой конфигурации эксперимента охлаждается только образец, а резонатор остается при комнатной температуре. Температуру устанавливали обычным способом изменения давления паров гелия. Точное значение магнитного поля определяли ЯМР-измерителем поля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектр ЭПР (производная поглощения) образца CuEr 0.01 ат. % представлен на рис. 4. Он состоит из одной интенсивной изотропной линии для четных изотопов эрбия с ядерным спином  $I = 0$  и хорошо разрешенной СТС с  $I = 7/2$  от изотопа  $^{167}\text{Er}$ . Данный спектр принадлежит ионам эрбия, расположенным в кубическом кристаллическом поле позиции замещения в решетке меди (двенадцатикратная координация). Естественная распространенность изотопа эрбия  $^{167}\text{Er}$  22.8%, поэтому интенсивность одной из сверхтонких ком-

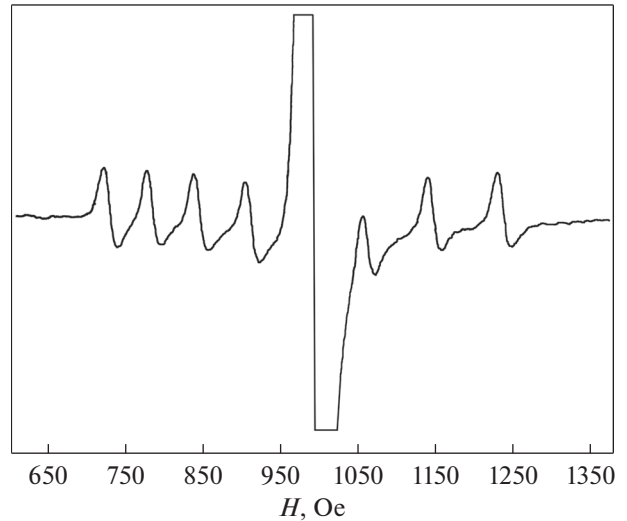
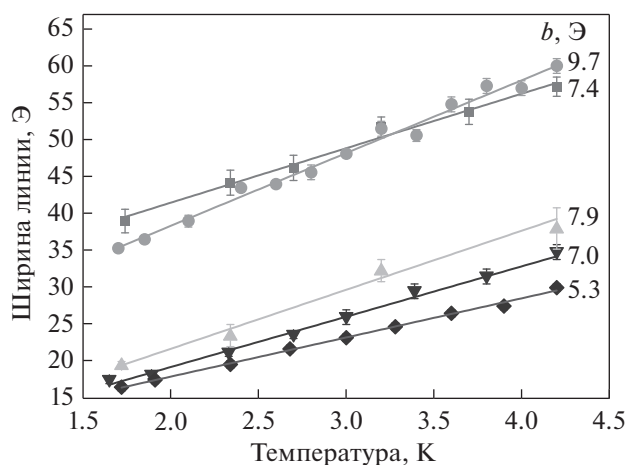


Рис. 4. Спектр ЭПР CuEr 0.01 ат. % при 1.7 К в X-диапазоне.

понент составляет только 4% от нерасщепленной ( $I = 0$ ) центральной линии. Положения линий неравномерно разделены по полю из-за сверхтонких поправок второго порядка. Мы наблюдали аналогичные спектры для всех изученных сплавов в диапазоне номинальных концентраций 0.003–0.02 ат. %.

**Спектр четных изотопов ( $I = 0$ ).** Спектр ЭПР регистрирует мощность  $W$ , поглощаемую образцом при облучении микроволновым полем в постоянном магнитном поле  $H$ , как функцию величины  $H$ . Отношение сигнал-шум спектра улучшается детектированием производной  $dW/dH$  при использовании синхронного детектирования. Для металлов полное поглощение определяется комбинацией реальной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  частей комплексной восприимчивости, учитывая, что проникновение токов и магнитных полей в проводники при радиочастотах определяется скин-эффектом [19]. Глубина проникновения выражается классической формулой  $\delta = c/(2\pi\omega\mu\sigma)^{1/2}$ , где  $\omega$  – круговая частота,  $\mu$  – магнитная проницаемость,  $\sigma$  – проводимость.

Когда величина скин-слоя мала по сравнению с размером образца, изменение в восприимчивости сопровождается изменением скин-слоя и, следовательно, потери на проводимость также изменяются. Линия поглощения магнитного резонанса в металлах становится сдвинутой и искаженной, и чтобы определить истинное резонансное поле требуется усложненная процедура обработки спектра. Для определения положения линии мы использовали процедуру, подобную М. Peter и др. [20] для лоренцевой формы линии. Поглощение ЭПР рассматривается как произвольная смесь поглощения и дисперсии  $W \sim (a\chi' + b\chi'')$ . Это выражение сводится к  $W \sim \chi' + \chi''$  для бесконечно тол-



**Рис. 5.** Температурная зависимость ширины линии ЭПР разбавленных сплавов медь-эрбий.  $\blacklozenge$  — CuEr 0.01 ат. %;  $\blacktriangledown$  — CuEr 0.003 ат. %;  $\blacktriangle$  — CuEr 0.01 ат. % Sb 0.1 ат. %;  $\blacksquare$  — CuEr 0.01 ат. % механически полированные;  $\bullet$  — CuEr 0.01 ат. % Si 2 ат. %. Линии — линейная аппроксимация  $a + bT$ . Числа — значения  $b$ .

стных образцов при условии нормального скин-эффекта и к форме  $W \sim \chi' + \sqrt{3}\chi''$  при условии аномального скин-эффекта [21–23]. Экспериментально наблюдаемая производная  $dW/dH$  обычно характеризуется пиковой шириной линии (расстоянием между низкополевым и высокополевым пиками производной в эрстедах) и отношением  $A/B$  ( $A$  и  $B$  — интенсивности низкополевого и высокополевого пиков соответственно). В случае толстых образцов и нормального скин-эффекта теоретическое значение  $A/B \sim 2.55$  для лоренцевой формы линии. В рассматриваемых ЭПР экспериментах с сильно разбавленными сплавами CuEr ( $c \leq 0.01$  ат. %) для центральной ( $I = 0$ ) линии наблюдали значение  $A/B$  в диапазоне 1.7–1.9. Расхождение с теоретическим значением может указывать, что при условиях эксперимента (высокая электропроводность сплава и высокая частота электромагнитного поля) реализуется аномальный скин-эффект. Элементарные оценки на основе модели свободных электронов показывают, что средняя длина свободного пробега электронов проводимости в изучаемых сплавах гораздо больше, чем величина классического скин-слоя  $\lambda/\delta \approx 50$ –150, где  $\lambda = V_F \sigma m / (n e^2)$  — средняя длина свободного пробега ( $V_F$  — скорость Ферми,  $m$  — масса электрона,  $n$  — плотность электронов,  $e$  — заряд электрона).

Экспериментальное подтверждение аномальности скин-эффекта в наших ЭПР измерениях было получено сравнением формы линии для CuEr 0.01 ат. % и специально приготовленного тройного сплава CuEr 0.01 ат. % Si 0.5 ат. % (удельное сопротивление  $\rho = 1.4$  мкОм см при  $T = 4.2$  К,  $\lambda/\delta \approx 0.1$ ). В сплаве с добавкой кремния был детектирован такой же спектр ЭПР, но

отношение  $A/B$  стало равным 2.5, указывая, что изменение формы линии связано с изменением сопротивления сплава и переходом от режима аномального скин-эффекта к нормальному. Важно подчеркнуть, что значения  $g$ -фактора для обоих сплавов совпадают в пределах  $\pm 0.005$  только при условии учета формы линии. Учитывая аномальность скин-эффекта, резонансное поле центральной компоненты ( $I = 0$ ) ЭПР спектра CuEr соответствует  $g$ -фактору  $6.805 \pm 0.01$ , что значительно меньше, чем в [8] ( $6.86 \pm 0.07$ ).

Температурная зависимость ширины линии является линейной в интервале 1.7–4.2 К, что характерно для случая релаксации через спины электронов проводимости (рис. 5). Данные аппроксимировали методом наименьших квадратов в форме  $a + bT$ , где  $b$  — наклон температурной зависимости ширины линии,  $a$  — остаточная ширина при  $T = 0$ , определяемая линейной экстраполяцией. Специфическая черта разбавленных сплавов CuEr — изменение  $a$  и  $b$  от образца к образцу даже при очень малых концентрациях эрбия. Это обстоятельство затрудняет определение важной величины  $b$  изолированных (невоздействующих с другими ионами) ионов эрбия в кристаллической решетке меди. В случае Au и Ag значение  $b$  не зависит от концентрации и способа приготовления сплава вплоть до нескольких десятых процента эрбия. Были приготовлены многочисленные образцы CuEr в концентрационном диапазоне 0.003–0.01 ат. % быстрым вытягиванием и последующим резким выдергиванием из расплава. ЭПР-измерения выявили слабую зависимость коэффициента  $b$  от номинальной концентрации. Для образцов CuEr 0.003 ат. %  $a$  и  $b$  имеют малый диапазон изменения 4–5 Э и 6.5–7 Э/К соответственно. Для CuEr 0.01 ат. % эти параметры принимают значения 4–7 Э и 5.5–6.5 Э/К. Добавление второй примеси, деформация прокаткой и механическая полировка поверхности приводят к увеличению коэффициента  $b$ . Например, для сплава CuEr 0.01 ат. % Sb 0.1 ат. % было установлено  $b = 7.9 \pm 0.6$  Э/К; для механически полированного CuEr 0.01 ат. %  $b = 7.4 \pm 0.4$  Э/К. Наибольшее значение  $b = 9.7 \pm 0.3$  Э/К было найдено для сплава CuEr 0.01 ат. % Si 2 ат. % в соответствии с результатом, полученным для порошка CuEr 0.02 ат. % [8]. При этом  $g$ -фактор оставался неизменным  $g = 6.805 \pm 0.010$ . Далее мы будем считать, что эти значения  $b$  и  $g$  определяют температурно-зависящую релаксацию (релаксацию Корринги) и положение линии изолированных ионов эрбия в матрице меди. Нужно вновь отметить, что в серебре и золоте с относительно высокой растворимостью РЗ-металлов корринговская релаксация может быть найдена непосредственно из измерений температурной зависимости ширины линии ЭПР разбавленных сплавов эрбия с благородными металлами.

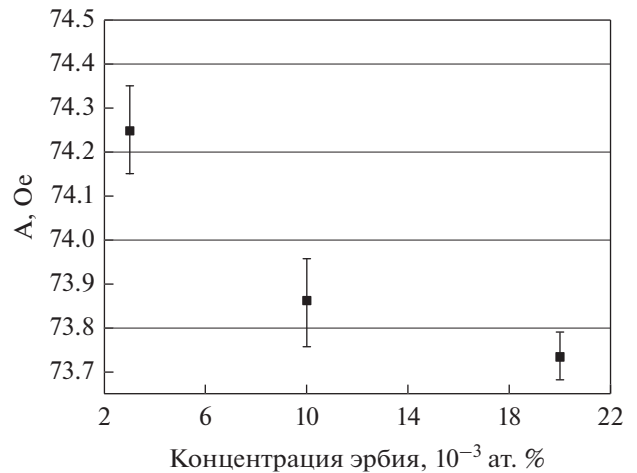
**Спектр нечетных изотопов ( $I = 7/2$ ).** Расчетные резонансные поля сверхтонких переходов основного состояния  $\Gamma_7$  подгоняли к экспериментальным с использованием элементов регрессионного анализа для случая изотропного спинового гамильтониана с эффективной константой СТС  $A$  и  $g$ -фактором в пределах  $6.805 \pm 0.01$  в качестве подгоночных параметров. В качестве контрольной процедуры проводили расчет полного профиля сверхтонкого спектра при  $T = 1.7$  К с использованием полученных значений  $g$  и  $A$  и экспериментального значения  $\Delta H$  (1.7 К). Положения сверхтонких резонансных линий определяли с учетом поправок второго порядка

$$H = H_0 - Am_I - \frac{A^2}{2H_0}[I(I+1) - m_I^2],$$

где  $A$  – определяемая константа СТС,  $H$  – экспериментальное значение резонансного поля для сверхтонкого перехода  $m_I$ ,  $H_0$  – экспериментальное резонансное поле для  $g = 6.805 \pm 0.01$ ,  $I = 7/2$ ,  $m_I = 7/2 \dots -7/2$ . С использованием этой формулы наилучшее соответствие эксперименту получено при  $A = 74.25 \pm 0.1$  для образца CuEr 0.003 ат. % (см. табл. 1). Линии, принадлежащие  $m_I = -1/2$  и  $-3/2$ , полностью или частично перекрываются линией  $I = 0$ . Улучшенная точность измерений сверхтонкого расщепления основного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$  в матрице меди выявила небольшое уменьшение константы СТС с ростом номинальной концентрации (рис. 6). Предполагается, что это уменьшение является проявлением слабого обменного сужения благодаря РККИ взаимодействию между ионами эрбия. Механизм РККИ обменного сужения дает коррекцию к положению сверхтонких резонансных линий, что проявляется как уменьшение константы СТС [24].

### ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная конфигурация иона  $\text{Er}^{3+} 4f^{11}$  и основное состояние свободного иона  $^4I_{15/2}$ . В кристаллическом поле кубической симметрии уровень  $J = 15/2$  расщепляется на три квартета  $\Gamma_8$  и два дублета  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  с нижним штарковским уровнем в зависимости от отношения кристаллических потенциалов четвертого и шестого поряд-



**Рис. 6.** Изменение  $A$  с номинальной концентрацией эрбия.

ков. Наблюдаемый экспериментальный спектр ЭПР однозначно интерпретируется в терминах основного дублета  $\Gamma_7$ . С учетом электронов проводимости полный изотропный спин-гамильтониан, описывающий дублет в основном состоянии для иона эрбия,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{\text{СТС}} + \hat{\mathcal{H}}_{s-f} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \hat{\mathcal{H}}_{s-f},$$

где  $S = 1/2$ ,  $s = 1/2$ ,  $I = 0, 7/2$ . Здесь  $\mathbf{S}$  эффективный спин эрбия ( $S = 1/2$ ),  $g_J - g$  – фактор Ланде и  $\mathbf{s}$  – плотность спинов электронов проводимости в позиции магнитного иона.

Мы полагаем изотропными обменное взаимодействие  $J$  и сверхтонкое взаимодействие  $A$  внутри основного состояния  $\Gamma_7$ . Для описания ЭПР изолированных (слабо коррелированных) магнитных ионов в металлических матрицах существует хорошо развитая и многократно протестированная теория, сформулированная в терминах уравнений Блоха–Хасегавы [25]. Локальный момент и спины электронов проводимости кросс-релаксируют со скоростями  $\delta_{ie}$  и  $\delta_{ei}$  соответственно (индексы “i” и “e” означают локализованные моменты и электроны проводимости). Для изолированного (или слабо коррелированного) спина

$$\delta_{ie} = \frac{\pi}{\hbar}(\eta^2(E_F)J)^2 k_B T \quad (\text{релаксация Корринги}),$$

$$\delta_{ei} = \frac{2\pi}{3\hbar} J^2 \eta(E_F) S(S+1) c \quad (\text{релаксация Оверхаузера}).$$

Здесь  $\eta(E_F)$  – плотность состояний на поверхности Ферми на одно направление спина,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $c$  – концентрация магнитной примеси и  $J$  – интеграл обменного взаи-

модействия электронов проводимости с ионами  $\text{Er}^{3+}$  в гамильтониане

$$\hat{\mathcal{H}}_{s-f} = Jg \frac{g_J - 1}{g_J} \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}.$$

Yafet [26] рассчитал вклад спин-орбитального рассеяния в релаксацию электронов проводимости на решетке  $\delta_{eL}$ . Величину  $\delta_{eL}$  можно разделить на  $\delta_{eL}^0$  (внутреннюю) и  $(d\delta_{eL}/dx)x$ , где  $x$  обозначает концентрацию внешних рассеивателей (магнитных и немагнитных). Обменное взаимодействие действует на магнитные примеси как эффективное поле и в отсутствие узкого горла дает сдвиг Найта, который может быть описан в рамках основного состояния как эффективное изменение значения  $g$ -фактора:

$$\Delta g = g \frac{g_J - 1}{g_J} J \eta(E_F) \frac{1}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

Температурное уширение резонансной линии дается выражением

$$b = \frac{d\Delta H}{dT} = \frac{\pi k_B}{\mu_B} g \left( \frac{g_J - 1}{g_J} \right)^2 (J \eta(E_F))^2 \frac{K(\alpha)}{1 - \alpha}, \quad (2)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора. Величина  $\alpha$  и функция  $K(\alpha)$  учитывают электрон-электронные взаимодействия металла матрицы.

Подстановка измеренных значений  $g$  и  $b$  в уравнения (1) и (2) позволяют определить значение константы обменного взаимодействия  $J$ . Для порошкового образца CuEg 0.02 ат. % было определено значение  $J = 0.2 \pm 0.05$  эВ, немного большее, чем в других благородных металлах [8]. Для сравнения мы использовали в наших расчетах те же значения параметров. Для эрбия в кубическом поле в основном состоянии  $\Gamma_7$  теоретическое значение  $g$ -фактора 6.77. Следовательно,  $\Delta g = 0.035 \pm 0.01$  и соответствующее значение  $J = 0.13 \pm 0.04$  эВ. Расчет обменного интеграла, исходя из  $b = 9.7 \pm 0.3$  Э/К, дает  $J = 0.17 \pm 0.02$  эВ. Обозначения  $J$  совпадают в пределах экспериментальной ошибки и меньше аналогичных значений из [8]. Возможная разница между  $J$ , полученными из  $\Delta g$  и  $b$ , может быть отнесена к некорректному выбору  $\alpha$  и  $K(\alpha)$  или добавочному вкладу в сдвиг  $g$ -фактора, который не связан с обменным взаимодействием. Более того, существует некоторая неопределенность в значении плотности состояний  $\eta(E_F)$ . В любом случае из наших ЭПР экспериментов следует, что нет веских причин утверждать, что константа обменного взаимодействия для CuEg больше значений, установленных для AgEg ( $J = 0.15$  эВ) и AuEg ( $J = 0.10$  эВ) [5, 6, 8].

В режиме узкого горла (УГ) измеряемые значения  $g$  и  $b$  являются функциями скорости спин-решеточной релаксации электронов проводимости  $\delta_{eL}$ , которая, в свою очередь, зависит от концентрации магнитной примеси. Наблюдаемая слабая концентрационная зависимость коэффициента  $b = d\Delta H/dT$ , и, особенно, его увеличение в присутствии второй примеси (рассеивателя электронов) есть типичные симптомы магнитно-резонансного “узкого горла”, когда скорость спин-релакса-

ции электронов проводимости на магнитных ионах  $\delta_{ei}$  превышает скорость релаксации на решетке  $\delta_{eL}$ . Спиновая динамика в этом случае описывается системой уравнений для магнитных моментов, связанных посредством скалярного взаимодействия JSs [27, 28]. Обычно режим УГ возникает, если две подсистемы имеют почти одинаковый  $g$ -фактор. Однако Альтшулер и др. [29], основываясь на зависимости  $d\Delta H/dT$  от номинальной концентрации, сообщили о наблюдении УГ в системе CuEg ( $g_i = 6.8$  и  $g_e = 2.0$ ). Хотя ситуация УГ в системах с разными  $g$ -факторами теоретически возможна, она требует (как показывает количественный анализ уравнений Блоха–Хасегавы) необоснованно малой скорости спин-решеточной релаксации электронов проводимости. Мы полагаем, что наблюдаемый резонанс в CuEg не соответствует ситуации УГ в обменном смысле. Это заключение основано на большой разнице значений  $g$  между резонансами локализованных моментов и электронов проводимости, малом значении  $J\eta(E_F)$  (выведенном из значения  $d\Delta H/dT$ ), ожидаемом большом вкладе РЗ-ионов в скорость спин-решеточной релаксации электронов проводимости и отсутствии УГ в серебре и золоте. Мы предлагаем возможное альтернативное объяснение поведения ширины линии ЭПР в разбавленных сплавах CuEg. Небольшие случайные вариации в наклоне температурной зависимости ширины линии согласуются с гипотезой о существовании в изучаемых сплавах случайной кластеризации из-за очень низкой растворимости эрбия в меди. Возможно также проявление ранних стадий распада пересыщенного твердого раствора эрбия в меди. Это предположение согласуется с относительно малым вкладом эрбия в электросопротивление сплава и отсутствием роста интенсивности сигнала ЭПР с увеличением номинальной концентрации эрбия в интервале 0.003–0.007 ат. %. Одновременное проявление пространственной сегрегации и магнитного взаимодействия ведет к возникновению магнитных кластеров и магнитно-коррелированных спинов, погруженных в области истинного твердого раствора с изолированными и слабо коррелированными ионами эрбия. В такой системе будут присутствовать ансамбли сильно коррелированных спинов (т.е. пары, тройки и т.п.) со взаимным взаимодействием, большим некоего критического значения  $J_{cr}(T)$ . Мы предполагаем, что коррелированные спины вносят существенный вклад в экспериментальные спектры ЭПР, наблюдаемые в разбавленных CuEg-сплавах ( $c \leq 0.02$  ат. %). Наблюдаемое уменьшение константы СТС согласуется с таким предположением.

Наше понимание корринговской релаксации ионов  $Eg^{3+}$  в неомогенных твердых растворах CuEg базируется в основном на теории Блоха–Хасегавы для ЭПР в металлических сплавах, обобщенной на спины, коррелированные благодаря взаи-

модействию РККИ [30]. Гамильтониан РККИ взаимодействия

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j$$

выводится из более фундаментального s-f-обменного гамильтониана

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = -(J / 2N) \sum_i \sum_q S_i \sigma_q \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i).$$

В ансамбле спинов с перколяционными связями, такими, что  $|J_{ij}| > J_{cr} \geq k_B T$ , полный спин  $\mathbf{S}_c = \sum \mathbf{S}_i$ , и s-f-обменный гамильтониан принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = \frac{1}{2N} \sum_q J(\mathbf{q}) \mathbf{S}_c \sigma_q,$$

где  $J(\mathbf{q})$  есть зависящий от  $\mathbf{q}$  обменный интеграл, индекс “с” отмечает коррелированные спины. Тогда скорость релаксации ансамбля коррелированных спинов к электронам проводимости определяется выражением

$$\delta_{ce} = \frac{\pi}{\hbar} \langle \eta^2(E_F) J(\mathbf{q}) \rangle_{av} k_B T \sim \frac{1}{N_c} \delta_{ic}.$$

Скорость Корринги для коррелированных спинов уменьшается на коэффициент, который имеет порядок величины числа спинов в ансамбле т.е. коррелированные спины релаксируют гораздо медленнее, чем одиночные  $\delta_{ce} \ll \delta_{ic}$ . Из теории следует, что при отсутствии УГ ( $\delta_{ei} \ll \delta_{eL}$ ) коррелированные и одиночные спины имеют общий резонанс при условии  $\delta_{ic} < \delta_{ic} + \delta_{ci}$  [29]. Это неравенство выполняется для температурного диапазона наших экспериментов, в котором ожидается заметная концентрация коррелированных спинов. В соответствии с теорией, наблюдаемый неструктурированный спектр ЭПР для четных изотопов эрбия сам по себе указывает на отсутствие УГ в изученных CuEr-сплавах.

Хорошо известно, что в электронном газе при металлической плотности в ответ на магнитное возмущение возникают осцилляции спиновой плотности [31]. Для больших  $r$  осцилляции имеют вид

$$\sigma \sim \frac{\cos 2k_F r}{r^3}.$$

Если металл становится неупорядоченным, например, при добавлении немагнитных ионов или дефектов решетки, в осцилляциях появляется фазовый сдвиг, и амплитуда осцилляций подавляется приблизительно по экспоненциальному закону [32]:

$$\sigma \sim \frac{\cos 2k_F r}{r^3} \exp(-r/\lambda).$$

Здесь  $\lambda$  длина свободного пробега. Хотя это простое рассмотрение позднее было подвергнуто критике (см., напр., [33]), многие эксперименты

были объяснены в терминах уменьшения величины РККИ взаимодействия вследствие сокращения длины свободного пробега электронов. В наших экспериментах такие представления согласуются с ростом наклона ширины линии при введении второй примеси в сплав CuEr0.01 ат. % ( $\lambda \sim 4$  мкм). При добавлении Si 2 ат. % уменьшается взаимодействие ионов эрбия вследствие ограничения длины свободного пробега электронов проводимости ( $\lambda \sim 0.01$  мкм). При этом выявляются эффекты одиночной примеси в корринговской релаксации и значении резонансного поля локального момента эрбия. Это дает возможность получить значение величины  $J$  – обменного интеграла взаимодействия локализованных моментов с электронами проводимости.

Эффект уменьшения сверхтонкого расщепления с увеличением концентрации парамагнитной примеси в металлическом сплаве впервые замечен в данной работе. Два обстоятельства способствовали этому наблюдению. Во-первых, очень низкая растворимость эрбия в меди и, следовательно, сильная тенденция к сегрегации примеси приводят к образованию в сплаве множества обогащенных эрбием областей с РККИ взаимодействием между магнитными моментами (коррелированные спины). Во-вторых, малая остаточная ширина линии позволила разрешить полную сверхтонкую структуру и определить позиции сверхтонких линий с высокой точностью. Богатые примесью области формируются в меньшей степени в разбавленных сплавах с относительно высокой растворимостью (AgEr, AuEr). В таких сплавах изолированные ионы доминируют в спектре ЭПР и маскируют эффекты взаимодействия. Влияние РККИ взаимодействия между магнитными ионами на сверхтонкое расщепление было рассмотрено в работе [24]. В соответствии с рассмотренным механизмом, СТС сужается благодаря внутреннему (обменному) полю. Существует только слабая зависимость ширины и степени сужения от концентрации магнитных ионов. Возможно также обобщение теории резонанса с СТС, учитывающее наличие ближнего порядка магнитных примесей. Необходим детальный количественный анализ для сравнения экспериментальных результатов ЭПР с существующими теориями сужения СТС в металлических сплавах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучен спектр ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$  в матрице металлической меди. Впервые продемонстрирован спектр ЭПР с полностью разрешенной СТС. Хорошее качество образцов и как следствие малая ширина резонансных линий обеспечили определение значений g-фактора, константы сверхтонкой структуры и температурного уширения с повышенной точностью. Исследованы



особенности спектра ЭПР в разбавленных сплавах CuEr, склонных к сегрегации примеси. Экспериментальные результаты объясняются в терминах расширенной теории Блоха–Хасегавы, учитывающей роль РККИ взаимодействия

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gschneidner K.A., Eyring L.* (Eds.). Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 2. Alloys and Intermetallics. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, North-Holland, 1979.
2. *Steinbeck L., Richter M., Eschrig H., Nitzsche U.* Calculated crystal-field parameters for rare-earth impurities in noble metals // *Phys. Rev. B.* 1994-I. V. 49. P. 16289–16292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16289>.
3. *Albanesi E.A., Passeggi M.C.G., Pastawski H.M.* Crystal field effect for the lanthanide-ion series in metallic copper // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 5105–110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5105>.
4. *Taylor R.H.* Electron spin resonance of magnetic ions in metals. An experimental review // *Adv. Phys.* 1975. V. 24. P. 681–791. <https://doi.org/10.1080/00018737500101501>.
5. *Chui R., Orbach R.* Hyperfine Splitting of a Localized Moment in a Metal // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. P. 2298–2300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.2298>.
6. *Tao L.J., Davidov D., Orbach R., Chock E.P.* Hyperfine Splitting of Er and Yb Resonances in Au: A Separation between the Atomic and Covalent Contributions to the Exchange Integral // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4. P. 4–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.5>.
7. *Zhou Xinming, Ning Yuantao, Li Qubo.* Extension of Solid Solubility of Rare Earth Metals in Copper by Rapid Solidification // *J. Alloys Compounds.* 1992. V. 183. P. 168–173. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90741-Q](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90741-Q).
8. *Davidov D., Orbach R., Rettori C., Shaltiel D., Tao L.J., Ricks B.* Electron spin resonance of Er in cubic metals: Th:Er, Rh:Er, Pt:Er and Cu:Er // *Phys. Lett. A* 1975. V. 35. P. 339–340. // [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90725-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90725-0).
9. *Subramanian P.R., Laughlin D.E.* Bulletin of alloys phase diagram. 1988. V. 9. P. 337.
10. *Gschneidner K.A., Calderwood F.W.* Bulletin of alloys phase diagram. 1985. V. 6. P. 17.
11. *Okamoto H.J.* Phase Equilibria and Diffusion. 2007. V. 28. P. 486.
12. *Fickett F.R.* Electrical and magnetic properties of internally oxidised copper and dilute copper-iron alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. P. 1753–1769. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/8/018>.
13. *Stohr J., Shenoy G.K.* Mossbauer investigation of dilute Ag:Er alloys: spectra of isolated atoms and clusters // *Solid State Comm.* 1974. V. 14. P. 583–586. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)91017-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)91017-5).
14. *Shenoy G.K., Stohr J., Kalvius G.M.* Mossbauer studies of dilute Au:Er alloys: observation of hyperfine structure of ground and excited CEF levels // *Solid State Comm.* 1973. V. 13. P. 909–913. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90397-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90397-9).
15. *Guntherodt H.J., Zimmermann A.* d-Resonance scattering in the resistivity of liquid Cu–La, Cu–Nd, and Cu–Gd alloys // *Phys. Kondens. Materie.* 1973. V. 16. P. 327–333. <https://doi.org/10.1007/bf02423364>.
16. *Bijvoet J., van Dam A.J., van Beek F.* Electric resistivities and solid solubilities of some rare-earth metals in silver // *Solid State Comm.* 1966. V. 4. P. 455–458. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90328-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(66)90328-0).
17. *Arajs S. and Dunmyre G.R.* A search for low-temperature anomalies in the electrical resistivity of dilute gold-erbium alloys. // *J. Less-Comm. Met.* 10, 220–224 (1966). [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(66)90113-5).
18. *Garifjanov N.S., Kharakhashjan E.G.* A method for observing EPR at helium temperatures // *Cryogenics.* 1967. V. 7. P. 47. [https://doi.org/10.1016/s0011-275\(67\)80019-5](https://doi.org/10.1016/s0011-275(67)80019-5).
19. *Blombergen N.* On the magnetic resonance absorption in conductors // *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. P. 1383–1389. <https://doi.org/10.1063/1.1702079>.
20. *Peter M., Shaltiel D., Wernick J.H., Williams H.J., Mock J.B., Sherwood R.C.* Paramagnetic resonance of S-state ions in metals // *Phys. Rev.* 1962. V. 126. P. 1395–1402. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.1395>.
21. *Chapman A.C., Rhodes P., Seymour E.F.W.* The effects of eddy currents on nuclear magnetic resonance in metals // *Proc. Phys. Soc. B.* 1957. V. 70. P. 345. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/70/4/301>.
22. *Allen P.S., Seymour E.F.W.* Nuclear magnetic resonance in metals under anomalous skin effect conditions // *Proc. Phys. Soc.* 1963. V. 82. P. 174. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/82/2/302>.
23. *Dyson F.J.* Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the skin effect // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. P. 349–359 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.349>.
24. *Barnes S.E.* The effect that finite lattice spacing has upon the ESR Bloch equations // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1974. V. 4. P. 1535. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/9/024>.
25. *Barnes S.E.* Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals // *Adv. Phys.* 1981. V. 30. P. 801–938. <https://doi.org/10.1080/00018738100101447>.
26. *Yafet Y.* Solid State Physics. V. 14 (*Seitz F., Turnbull D.*, Eds.). New York: Academic Press, P. 1–98.
27. *Hasegawa H.* Dynamical properties of s-d interaction // *Prog. Theor. Phys.* 1959. V. 21. P. 483. <https://doi.org/10.1143/PTP.21.483>.
28. *Кобелев А.В., Романюха А.А., Степанов А.П., Устинов В.В.* Размерный эффект в магнитном резонансе в двухслойных пленках Fe–Li // *ФММ.* 1984. Т. 58. № 6. С. 1164–1170.
29. *Altshuler T.S., Zaripov M.M., Kukovitskii E.F., Khaitovich E.P., Kharakhashyan E.G.* “Electronic bottleneck effect” in Cu:Er system // *JETP Lett.* 1974. V. 20. P. 187.
30. *Barnes S.E.* ESR relaxation in spin glasses // *Phys. Rev. B* 30, 3944–3950 (1984). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.3944>.
31. *Ruderman M.A., Kittel C.* Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons // *Phys. Rev.* 1954. V. 96. P. 99–102. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.99>.
32. *De Gennes P.G.* Charge (or spin) polarization in the vicinity of an impurity in an alloy // *J. Phys. Rad.* 1962. V. 23. P. 630. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:019620023010063000>.
33. *De Chatel P.F.* The RKKY interaction in disordered systems // *J. Magn. Magn. Mater.* 1981. V. 23. P. 28–34. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(81\)90064-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(81)90064-0).