

УДК 546.681:537.531

©1993

СОИЗМЕРИМЫЕ СОСТОЯНИЯ В ВИНТОВЫХ СТРУКТУРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС НА НЕМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЯХ

С.К. Годовиков, А.А. Садовский, А.И. Фиров

На основе проведенных методом ядерного гамма-резонанса измерений приведены доказательства того, что винтовые структуры тяжелых редкоземельных металлов являются существенно неоднородными. Данные согласуются с представлениями недавно выдвинутой spin-slip модели винтовых структур. Обосновано предположение о том, что сверхтонкие поля на немагнитных примесях в редкоземельных металлах формируются только за счет влияния ближайших соседей.

Понятие соизмеримости магнитной и кристаллической структур возникло со времени появления первых нейтронографических работ по магнитным структурам редкоземельных металлов (РЗМ). Первоначально в этих работах просто констатировался тот факт, что период магнитной ячейки может быть кратен целому числу межплоскостных расстояний (2, 4, 8, 11 и т.д.). Отмечалось лишь, что в магнитных структурах геликоидов наблюдались гармоника высших порядков [1], однако никакой определенной интерпретации это наблюдение не получило. В точках соизмеримости наблюдались также особенности некоторых других физических свойств [2,3].

Метод ядерного гамма-резонанса (ЯГР) на немагнитных примесях (^{119}Sn), впервые примененный в наших работах [4,5] для изучения явления соизмеримости, позволил прояснить его физическое содержание. Эффект соизмеримости проявился в температурной зависимости изомерных сдвигов в матрице гольмия. В точке 95 К (соизмеримость через 8 слоев) разность изомерных сдвигов $\delta_2 - \delta_1$ двух зеемановских секстетов резко возрастала, а разность величин сверхтонких полей $H_1 - H_2$ в той же точке, наоборот, резко уменьшалась почти до нуля. Помимо сингулярности при 95 К выявилась также особенность при 24 К в виде небольших минимумов на кривых температурных зависимостей H_1 и H_2 . Точка 24 К соответствует периодичности в 11 атомных слоев. Подобные наблюдения могли бы встать в один ряд с другими аналогичными аномальными явлениями в точках соизмеримости, как например, аномальным поглощением ультразвука [2], если бы не тесная связь их с вариациями магнитной структуры. По-видимому, аномалии сверхтонких полей отражают устройство магнитной структуры, представляющейся в виде решетки статических магнитных солитонов [5]. Однако более точной информа-

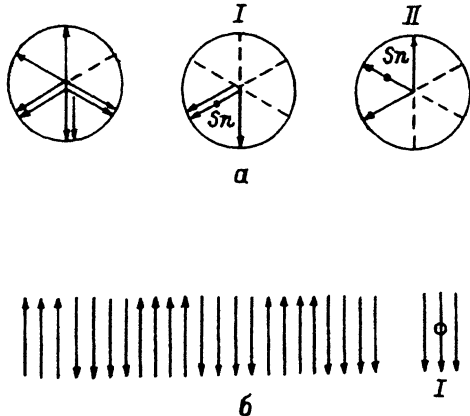


Рис. 1. Модель «спин-слип» структуры $\cdot\cdot 3$ в базисной плоскости (а). Модуляция магнитной структуры вдоль оси C по типу «спин-слип» $\cdot 5$ (б).

ции о строении магнитной структуры соизмеримого типа на основании данных ЯГР за период до 1985 г. получить не удалось. Дальнейший прогресс в этом направлении был стимулирован возникновением так называемой « $\text{spin} - \text{slip}$ » модели винтовых структур, впервые изложенной в работе [6]. В спин-слип структуре моменты в соседних базисных плоскостях располагаются попарно параллельно, образуя дублеты, либо они повернуты на 60° (слип). Комбинацией дублетов и слипов можно получить нужный волновой вектор τ , соответствующий данной соизмеримой структуре. Обозначается такая структура в виде $\cdot n$, где \cdot обозначает слип, а число n — число дублетов, следующих подряд. Например, структура $\cdot\cdot 3$ означает два слипа, а затем 3 дублета подряд (рис. 1,а). Периодичность магнитной ячейки при этом составляет 48 слоев, т.е.

$$|\cdot\cdot 3| |\cdot\cdot 3| |\cdot\cdot 3| |\cdot\cdot 3| |\cdot\cdot 3| |\cdot\cdot 3|,$$

волновой вектор $\tau = 5/24$, мотив $\cdot\cdot 3$ содержит 8 атомных слоев и в пределах магнитной ячейки повторяется 6 раз.

Модулированные вдоль оси C антиферромагнитные структуры представляются моделью спин-слип несколько иначе [7]. Правильной структурой здесь является равномерный ряд чередующихся квартетов, в которых спины направлены то вверх, то вниз по оси C . Слипом (дефектом) является триплет спинов; например, в АФ-структуре $\cdot 5$ ($\tau = 6/23$) (рис. 1,б) на пять квартетов атомных плоскостей, моменты в которых меняют свое направление вдоль оси C , приходится один триплет (\cdot).

Модель спин-слип была проверена методами магнитного рассеяния рентгеновского синхротронного излучения и магнитной нейтронографии. Эти методы, однако, являясь сугубо дифракционными, не дают непосредственно локального устройства магнитной структуры, что является привилегией скорее методов сверхтонких взаимодействий.

Настоящая работа посвящена изучению соизмеримых магнитных структур в тяжелых РЗМ методом ЯГР на немагнитных примесях ^{119}Sn . Этот метод позволил существенно развить представления о спин-слип структурах и подтвердить их адекватность физической реальности независимым от дифракционных методов путем.

1. Методика эксперимента

Объектом исследования был монокристаллический образец эрбия, содержащего 0.3 ат. % ^{119}Sn . Образец был выращен методом рекристаллизационного отжига из материала с исходной чистотой 99.99%. Резка образца производилась электроэрозионным методом в плоскости $\bar{C}-\bar{B}$. Ориентация образца на всех стадиях его приготовления была выполнена методом рентгеновской дифракции. Поглотитель толщиной 0.13 мм и ϕ 10 мм был набран из нескольких сорентированных пластин. Ось \bar{C} лежала в плоскости образца, параллельно ей прикладывалось магнитное поле H_0 , а перпендикулярно направлялось γ -излучение. Поле до 4.7 кЭ создавалось электромагнитом. Для работы в области низких температур использовался миниатюрный проточный гелиевый криостат, снабженный системой автоматической стабилизации температуры (до 0.1 К). Использовались скинтиляционная техника регистрации излучения и источник типа GaSnO₃.

2. Результаты экспериментов

Характерные ЯГР-спектры матрицы монокристалла Er впервые были представлены в нашей работе [8]. Они описываются суперпозицией двух секстетов линий с различными изомерными сдвигами δ_1 , δ_2 и сверхтонкими полями H_1 , H_2 . Температурные зависимости параметров H_1 и H_2 приведены на рис. 2. Здесь же приведены данные по температурному поведению магнитного момента иона Er^{+3} , полученные из измерений сверхтонких полей на ядрах ^{166}Er [5]. Отметим, что зависимость $H_1(T)$ обнаруживает отчетливую положительную аномалию. Температурное поведение δ_1 и δ_2 и отношения интенсивностей секстетов A_1/A_2 приведены на рис. 3, 4. В области ферромагнитного порядка (0-22 К) δ_1 и δ_2 различаются до 0.5 мм/с, а в антиферромагнитной области это различие существенно сглаживается. Основная особенность поведения экспериментальных данных A_1/A_2 — резкое уменьшение этого параметра при переходе через точку Кюри.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов с магнитными полями. В одном из них поле 4.7 кЭ было приложено на время ≈ 10 мин вдоль оси

Таблица 1
ЯГР-параметры монокристалла $\text{Er}+0.3\%^{119}\text{Sn}$, $T = 11$ К

	H_1 , кЭ	H_2 , кЭ	δ_1 , мм/с	δ_2 , мм/с	A_1/A_2
$H_0 = 0$ После снятия	110.8 ± 0.3	83.6 ± 1.3	1.93 ± 0.02	1.39 ± 0.07	3.4 ± 0.5
$H_0 = 4.7$ кЭ $H_0 \parallel C$ После снятия	110.4 ± 0.3	83.3 ± 0.3	1.93 ± 0.02	1.66 ± 0.03	1.6 ± 0.2
$H = 4.7$ кЭ $H_0 \perp C$	109.6 ± 0.5	79.2 ± 4.1	1.89 ± 0.03	1.36 ± 0.03	7.4 ± 0.5

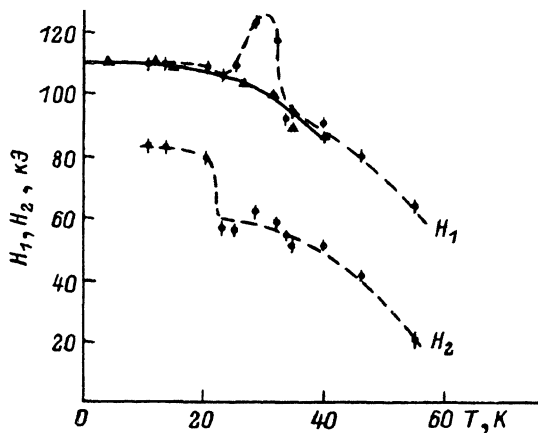


Рис. 2. Температурные зависимости сверхтонких полей на ядрах ^{119}Sn в монокристалле Er. Треугольники — температурное поведение магнитного момента иона Er.

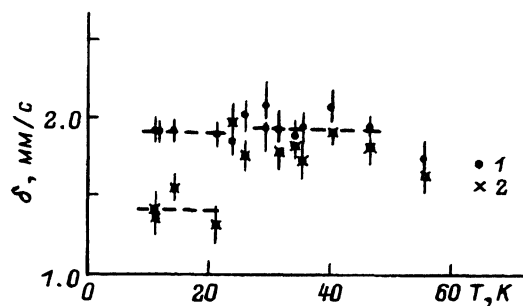


Рис. 3. Температурные зависимости изомерных сдвигов в монокристалле эрбия. 1 — δ_1 , 2 — δ_2 .

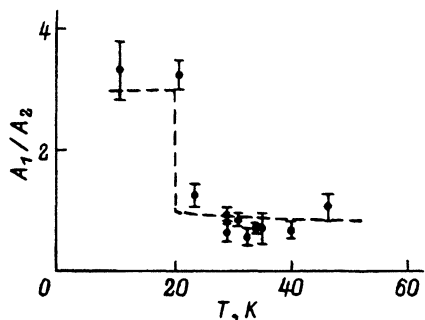


Рис. 4. Параметры A_1/A_2 в монокристалле эрбия. Штриховая линия — расчет по модели «спин-слип».

C , в другом поле прикладывалось в базисной плоскости, а затем криостат поворачивался на 90° для проведения измерений. Как видно из этой таблицы, параметры H_1 и H_2 являются весьма стабильными в экспериментах с полем, а параметр A_1/A_2 , наоборот, чрезвычайно изменчив и как раз по этому параметру наблюдается сильный гистерезисный эффект.

Магнитный гистерезис A_1/A_2 изучался также в зависимости от температуры (табл. 2). Поле 4.7 кЭ прикладывалось параллельно оси C . Из этой таблицы видно, что гистерезисный эффект пропадает при $T \geq 35$ К.

Таблица 2

Температурное поведение магнитного гистерезиса по параметру A_1/A_2 в матрице эрбия

T, К	A_1/A_2	
	до приложения H_0	после приложения H_0
23.5	1.25 ± 0.21	1.70 ± 0.30
35.0	0.70 ± 0.33	0.54 ± 0.10
40.0	0.65 ± 0.02	0.69 ± 0.26

Рассмотрим прежде всего сам факт возникновения двух значений сверхтонкого поля в винтовой структуре Ег. Если исходить из модели идеального однородного геликоида, то этот факт объяснить невозможно. Однако, в модели спин-слип он совершенно естествен. Действительно, как видно из рис. 1, в этих структурах можно выделить два положения примеси, условно обозначенных I и II. Необходимо сделать единственное предположение, а именно: сверхтонкое поле формируется только под влиянием ближайших соседей, т.е. шесть соседей в собственной плоскости, трое соседей в «+1» плоскости и трое соседей в «-1» плоскости.

Перейдем теперь к идентификации спин-слип структур непосредственно на основе данных метода ЯГР. Информацию для этих целей можно извлечь из параметра A_1/A_2 , который характеризует отношение (I/II) положений I и II в данном типе структуры. Наиболее подходящим типом спин-слип структуры для ферромагнитной области является описанная выше структура $\cdot\cdot 3$, для которой параметр $I/II = 3$ (табл. 3), в то же время как экспериментальное значение A_1/A_2 при 11 К, например, составляет 3.4 ± 0.5 . Сведем теперь в табл. 3 расчетные значения I/II для всех известных типов спин-слип структур, обнаруженных в антиферромагнитной области эрбия различными методами [7,9]. Будем исходить при этом также из предположения о взаимодействии с ближайшими соседями. Сопоставим теперь эти расчетные данные с экспериментом (рис. 4). Согласие, как видно, очень хорошее. Основную особенность поведения экспериментальных данных A_1/A_2 — резкое уменьшение этого параметра при переходе через точку Кюри — модель спин-слип объясняет просто резким изменением устройства магнитной структуры при этом переходе.

Обратимся теперь к интерпретации температурной зависимости сверхтонких полей в Ег. Для сверхтонкого поля существенна величина суммарного магнитного момента ближайшего окружения M_{loc} . Тогда для структуры Φ -области $\cdot\cdot 3$ можно выразить эту величину в относительных единицах как

$$M_{loc}(I) \simeq (1 + 0.5 + 0.5 \cos(60^\circ)) = 1.75,$$

$$M_{loc}(II) \simeq (1 + 0.5 \cos(60^\circ) + 0.5 \cos(60^\circ)) = 1.5,$$

и, следовательно, $M_{loc}(I)/M_{loc}(II) = 1.167$ (рис. 1). В АФ-области, как можно заключить из рис 1,б, для всех типов соизмеримых состояний су-

Таблица 3

Параметр I/II в эрбии

T, K	τ	Тип спин-слип структуры	I/II
0-20	5/24	$\cdot\cdot 3$	3
20-25	1/4	2	1
27	6/23	$\cdot 5$	11/12 (0.917)
29	5/19	$\cdot 4$	9/10 (0.9)
34	4/15	$\cdot 3$	7/8 (0.875)
40	3/11	$\cdot 2$	5/6 (0.833)
51	2/7	$\cdot 1$	3/4 (0.75)

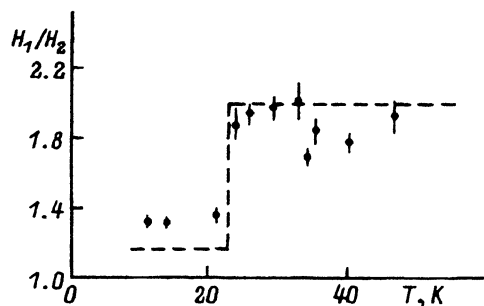


Рис. 5. Отношение сверхтонких полей H_1/H_2 в монокристалле эрбия в зависимости от температуры. Штриховая линия — расчет по модели «спин-слип».

существуют только два значения M_{loc} — с параллельным и антипараллельным расположением соседей. Отсюда следует, что тогда здесь

$$M_{loc}(I)/M_{loc}(II) = 2.$$

Надо уточнить, что на рис. 1 изображены проекции моментов на базисную плоскость (а) и на ось C (б). Строгий учет всех проекций не изменяет существенно отношения

$$M_{loc}(I)/M_{loc}(II).$$

Вычислим теперь отношение полей H_1/H_2 и сопоставим его с расчетными значениями $M_{loc}(I)/M_{loc}(II)$. Результат представлен на рис. 5. Совпадение расчетных и экспериментальных данных на рис. 5 представляется весьма хорошим, особенно если учесть сложную форму кривых температурных зависимостей H_1 и H_2 . Действительно, такой значительный пик H_1 на фоне положительной аномалии и такое резкое изменение H_2 выше T_c наблюдались впервые в ряду редкоземельных металлов. Из рис. 2 можно заключить, что отношения полей при $T = 29.3$ (вершина пика) и $T = 21$ К (основание пика) составляет для H_1 величину 1.14 ± 0.02 , а для H_2 — величину 0.78 ± 0.03 . Расчетные значения по рассмотренной модели спин-слип -1.14 и 0.67 , т.е. весьма близки. Таким образом, и пик в H_1 , «ступень» в H_2 , и вся температурная зависимость H_1 и H_2 вполне укладываются в эти модельные представления.

Обратимся, наконец, к поведению изомерных сдвигов (рис. 3). Магнитострикционные изменения в базисной плоскости описываются обменной константой $\lambda_1^{\alpha,0}$. Она же в свою очередь пропорциональна M_{loc}^2 . Поскольку изомерный сдвиг пропорционален плотности S -электронов на ядре примеси, то можно считать, что он является монотонной функцией относительного изменения параметра решетки (магнитострикции). Отсюда, анализируя картины спин-слип (рис. 1), можно прийти к совершенно естественному объяснению возникновения наблюдаемой разницы изомерных сдвигов.

Характерной особенностью данных рис. 3 является резкое уменьшение разности $\Delta\delta$ при переходе в АФ-область. Сделаем дополнительное предположение о том, что δ формируется только за счет компонент моментов в базисной плоскости. Основанием для этого может послужить то обстоятельство, что базисная плоскость в Er является плоскостью трудного намагничивания и любые повороты моментов в ее пределах вызывают сильные магнитострикционные изменения (т.е. изменения δ). Но в таком случае изомерным сдвигам δ_1 и δ_2 в АФ-области соответствует одна и та же конфигурация моментов типа I на рис. 1,а, т.е. при переходе через T_c

конфигурация типа II (рис. 1,а) превращается в конфигурацию типа I, вызывая соответствующее уменьшение $\Delta\delta$. Этот вывод является несколько неожиданным, но по-видимому, достаточно оправданным. Действительно, δ_2 в АФ-области связан с междоменной границей, где резко меняется направление момента вдоль оси C . В этой ситуации трудно ожидать равномерного, через 60° (типа II), чередования моментов от плоскости к плоскости. Наиболее вероятно возникновение именно дублетного (типа I) состояния.

Рассмотрим теперь гистерезисные явления. Спонтанная магнитострукция в результате приложения и снятия поля изменяет свое значение. Следствием этого должно быть нарушение баланса энергий, управляющих магнитным порядком, и возникновение другой спин-слип структуры, идентификацию которой можно осуществить по параметру A_1/A_2 . И, действительно, гистерезисная динамика A_1/A_2 отчетливо прослеживается в табл. 1. В случае $H_0 \parallel C$ A_1/A_2 уменьшается в 2 раза, а в случае $H_0 \perp C$, наоборот, увеличивается более чем в 2 раза. Первая структура близка, по-видимому, к типу $\cdot \cdot 1 \cdot 1$ ($\tau = 5/21$), в котором имеются 3 слипа на 7 слоев ($I/II = 1.33$). Вторая же структура приближается к типу $\cdot 4$ ($\tau = 5/27$), в котором имеется 1 слип на 9 атомных слоев ($I/I = 8$). Из табл. 2 видно, что параметр A_1/A_2 перестает изменяться в пределах ошибок выше температуры 35 К. Эта величина довольно близка к наблюдавшемуся нами ранее пределу гистерезиса доля аналогичного случая поликристаллического эрбия (38 ± 1 К) [5]. Если ввести такой параметр, как $(A_1/A_2)_{\text{hys}}/(A_1/A_2)_{\text{start}}$, то оказывается, что он сильно зависит от напряженности поля. Так, в опытах с поликристаллом, где $H_0 = 40$ кЭ, этот параметр достигал ≈ 10 , а в случае опытов табл. 2, где $H_0 = 4.7$ кЭ, он не превышал 1.4. Таким образом, сильное увеличение магнитного поля производит структуры с очень малым числом слипов.

В связи с рассмотренными в свете спин-слип представлений материалами пр эрбию обратимся также к ранее опубликованным нами данным пр матрице гольмия [4,5]. В H_0 , так же как и в H_T , наблюдались два значения сверхтонкого поля и два значения изомерного сдвига. При 24 и 95 К отмечались сингулярности, связанные с точками соизмеримости. Приведем краткую сводку известных в настоящее время сведений по соизмеримым состояниям в H_0 . В этом магнетике наблюдались аномалии различных физических свойств при температуре 19.8, 24.5, 40.5, и 97.4 К, что соответствует периодичности магнитной решетки в 11, 8, 5 и 2 слоя соответственно. В ферромагнитной области (0-20 К) может наблюдаться «lock-in» состояние, т.е. структура с постоянным волновым вектором $\tau = 1/6$.

Характерно, что в отличие от H_T , спин-слип структуры H_0 должны быть устроены единообразно как в Ф-областях, так и в АФ-областях по типу рис. 1,а. Проверим, насколько это подтверждается данными ЯГР-спектроскопии. Для этого составим отношение H_1/H_2 , пользуясь результатами работ [4,5]. Результат представлен на рис. 6. Отношение H_1/H_2 с высокой точностью обнаруживает удивительное постоянство на уровне ≈ 1.35 до $T = 97$ К, и далее происходит скачок на уровень постоянства ≈ 1.1 . Характерно, что уровень постоянства H_1/H_2 в H_0 почти такой же, как соответствующий параметр в Ф-области H_T (рис. 5). Интересен вопрос: что происходит при 95 – 97 К? Несомненно, что этот переход в соизмеримое состояние, выявленный как в наших работах, так и во мно-

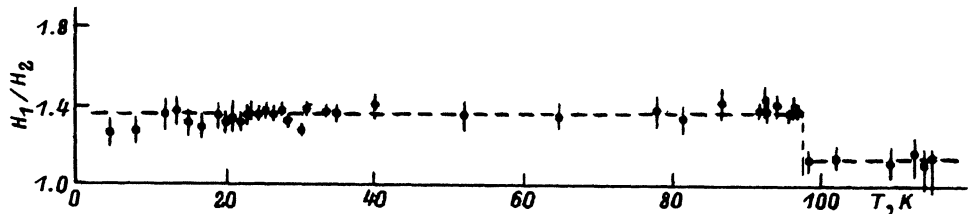


Рис. 6. Отношение сверхтонких полей H_1/H_2 в матрице гольмия в зависимости от температуры.

гих других. Однако микроскопическое устройство магнитной структуры здесь следует признать отличным от структур, существующих ниже 95 К. Характерно, что сингулярность при 24 К в ходе кривых H_1 и H_2 [5] совершенно не сказывалась на постоянстве H_1/H_2 , что и должно быть в рамках спин-слип представлений, по которым как в точках соизмеримости, так и между ними наблюдаются лишь два устойчивых узора: ближайшего магнитного окружения атома примеси типа I и II (рис. 1).

Таким образом, экспериментальные данные ЯГР-спектроскопии на примесях ^{119}Sn в матрицах Ho и Er представили достаточно много доказательств физической реальности модели спин-слип. Возникает, правда, естественный вопрос о границах применимости метода ЯГР для изучения этой проблемы. Такие границы действительно есть, и связаны они с влиянием примеси на свое ближайшее магнитное окружение, приводящее к образованию так называемого примесного магнитного центра (ПМЦ) [10]. Феномен ПМЦ сказывается, по-видимому, только на выводимых из эксперимента численных отношениях I/II. Например, из литературных данных следует, что в Er в Φ -области волновой вектор «запирается» на значения $\tau = 5/21$ [7], в то время как из табл. 3 следует, что $\tau = 5/24$. Таким образом, влияние ПМЦ действительно присутствует, но оно не носит принципиального характера. По-видимому, это связано с тем, что квазигеликоидальная структура ПМЦ легко встраивается в геликоидальную структуру матриц Ho и Er , в результате чего искажения носят минимальный характер.

Выше, в начале настоящего обсуждения, было сделано чрезвычайно важное предположение о том, что сверхтонкие поля на немагнитных примесях формируются за счет влияния только ближайших соседей. Дальнейшая проверка этого предположения на основе всего массива экспериментальных данных показала, что оно достаточно обосновано. Действительно, этим предположением были хорошо объяснены следующие экспериментальные факты, полученные при изучении винтовых структур эрбия и гольмия: 1) два значения сверхтонкого поля (а не 3 или 4), 2) постоянство H_1 и H_2 в различных типах спин-слип структур, 3) доминирование секстета H_1 ($A_1/A_2 \geq 1$), 4) постоянство отношения H_1/H_2 в широких температурных интервалах, 5) близость экспериментальных значений A_1/A_2 и H_1/H_2 к вычисленным по модели спин-слип.

Предположение о достаточно сильном взаимодействии со вторым, третьим и т.д. соседями, наоборот, противоречит ЯГР-данным. Возникает вопрос: насколько вывод о предельно малом радиусе области формирования сверхтонкого поля согласуется с современными представлениями о механизме обменного взаимодействия в редкоземельных ме-

галлах? По теоретическим оценкам работы [11], где проведены расчеты внутриатомных обменных интегралов J_{4f-5d} , J_{4f-6s} и J_{4f-6p} для трехвалентных РЗ-ионов, доминирующая роль принадлежит интегралу J_{4f-5d} и соответственно так называемому прямому $5d-5d$ -обмену, в поле которого попадают S -электроны ионов, окружающих атом примеси. В результате происходит поляризация этих электронов, которая переносится на ядро примеси. Самый существенным моментом здесь является то, что степень локализации $5-d$ -электронов выше, чем S -электронов, вследствие чего их поляризация отражает расположение ближайших к примеси магнитных моментов ионов. Поэтому и сверхтонкое поле должно носить сугубо локальный характер. Но именно это обстоятельство и было экспериментально обнаружено при анализе данных настоящей работы.

Авторы выражают благодарность Ю.П.Ирхину за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Atoji M. // Sol. St. Comm. 1974. V. 14. P. 1047-1050.
- [2] Lee M.C., Treder R.A., Levy M. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. P. 1281-1286.
- [3] Greenough R.D., Blackie G.N., Palmer S.B. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. P. 9-19.
- [4] Bogdanov P.V., Godovikov S.K., Kozin M.G., Moreva N.I., Spinel V.S. // Hyperfine Interaction. 1978. N 5. P. 333-345.
- [5] Годовиков С.К. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1291-1299.
- [6] Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L., Bohr J., Grier B.H. // Phys.Rev. Letters. 1985. V. 55. N 2. P. 234-237.
- [7] Gibbs D., Bohr J., Axe J.D., Moncton D.E., D'Amico K.L. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 11. P. 8182-8185.
- [8] Годовиков С.К., Морева Н.И., Садовский А.А., Фиров А.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 9. С. 1674-1680.
- [9] Willis F., Ali N. // J.Appl. Phys. 1991. V. 69. № 8. P. 5697-5699.
- [10] Годовиков С.К. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 97-104.
- [11] Hong-Shuo Li, Li Y.P., Coey J.M.D. // J. Phys.: Condensed Matter. 1991. V. 3. P. 7277-7290.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
ядерной физики

Поступило в Редакцию
17 мая 1993г.