

УДК 538.221

© 1992

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ОЛОВА В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ RGa

В. И. Нестеров, С. И. Рейман и И. Н. Розанцев

Установлены изменения магнитной структуры NaGa, HoGa и ErGa в интервалах температур 18—22, 10—22 и 8—16 К соответственно. Поиск и изучение таких изменений в интерметаллических соединениях RGa (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho и Er) выполнены на основании исследования сверхтонких взаимодействий для примесных атомов олова-119, замещающих атомы галлия. Спектры мессбауэровского поглощения, измеренные от 5 К до температур Кюри, включают один магнитный секстет. Изменения магнитной структуры установлены на основании измеренных температурных зависимостей квадрупольных сдвигов (КС) компонент сверхтонкой структуры спектров. КС в RGa, SmGa и DyGa не зависят от температуры. Измеренные КС вместе с экспериментальными данными об осях легкого намагничивания позволили установить, что градиент электрического поля (ГЭП) q направлен по оси a структуры типа CrB. Это дает возможность определить ориентации магнитных сверхтонких (МСТ) полей V , а следовательно, и локальных намагниченностей относительно кристаллографических осей.

Целью настоящей работы были поиск и изучение температурных изменений магнитной структуры интерметаллических соединений RGa методами мессбауэровской спектроскопии. Все исследованные интерметаллиды являются ферромагнетиками. Измерения температурных зависимостей намагничивания их монокристаллов показали, что в NdGa, TbGa, HoGa и ErGa направления осей легкого намагничивания меняются с температурой [1]. Эти измерения были выполнены во внешних магнитных полях до 10 кЭ. Мессбауэровская спектроскопия позволяет изучать изменения магнитной структуры без внешних магнитных полей. Такие исследования представляют несомненный интерес, поскольку направление оси легкого намагничивания и температура магнитного перехода могут зависеть от внешнего магнитного поля. Однако для проведения таких экспериментов требуются смешанное сверхтонкое взаимодействие для атомов-зондов и достаточная величина ГЭП на их ядрах. Эти условия удовлетворяются при изучении соединений RGa с использованием в качестве зондов примесных атомов ^{119}Sn .

Другой целью работы было получение экспериментальных данных о спиновом и орбитальном вкладах в магнитные сверхтонкие (МСТ) поля для атомов олова в соединениях RGa. Величины этих полей для немагнитных примесных атомов олова и атомов алюминия в коллинеарных ферромагнетиках RAI_2 были интерпретированы как результат спинового и орбитального вкладов с учетом разных схем сложения спина и орбитального момента в основных состояниях легких и тяжелых редкоземельных (РЗ) ионов [2]. Эти вклады суммируются в случае легких ионов и вычитаются в случае тяжелых. При этом поле V всегда антипараллельно спину РЗ иона. Для описания величин экспериментальных полей была использована зависимость

Рис. 1. Структура CrB.

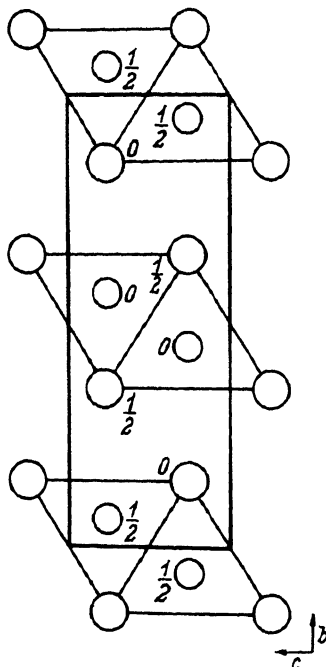
Проекция на плоскость. Большие круги — P3 ионы, малые — атомы галлия. Цифрами указаны координаты по оси a , перпендикулярной к плоскости рисунка.

$$B = sS_z + lL_z. \quad (1)$$

Здесь S_z и L_z — проекции спина и орбитального момента P3 иона из ближайшего окружения атома олова, s и l — постоянные коэффициенты, определяемые из подгонки к экспериментальным данным.

1. Свойства соединений RGa. Методика эксперимента

Соединения RGa имеют структуру типа CrB [3]. Ее проекция на плоскость представлена на рис. 1. Структура состоит из разделенных промежутками слоев тригональных призм из P3 ионов. Соседние слои сдвинуты относительно друг друга на половину высоты призмы вдоль ее оси. Призмы центрованы атомами галлия, которые образуют зигзагообразные цепочки. Все положения атомов галлия структурно эквивалентны. 6 из 7 ближайших к атому галлия P3 ионов находятся в вершинах тригональной призмы. Седьмой помещается на линии пересечения двух плоскостей симметрии кристаллографической ячейки, в вершине призмы соседнего слоя. Эта линия пересечения проходит через центр призмы перпендикулярно слоям призм и определяет кристаллографическую ось b . Ось a совпадает с осью призмы, ось c перпендикулярна осям a и b . Из симметрии кристаллографической ячейки ясно, что главные компоненты ГЭП совпадают с кристаллографическими осями a , b и c .



Методом дифракции нейтронов показано, что TbGa обладает коллинеарной магнитной структурой [4], а магнитная структура ErGa характеризуется небольшим отклонением от коллинеарности [5].

Исследованные соединения были приготовлены дуговой плавкой в аргоне, в результате которой они образуются в хорошо упорядоченном состоянии. Исключение составляло соединение PrGa, которое отжигалось в аргоне при температуре 800° в течение суток. В исследованных интерметаллидах примерно 1% галлия был замещен оловом-119.

Спектры мессауэровского поглощения были измерены от 5 К до температур Кюри на спектрометре, работавшем в режиме постоянного ускорения, с резонансным CaSnO₃-детектором. Исследовавшиеся образцы охлаждались в проточном криостате. Радиоактивный источник в виде CaSnO₃ находился при комнатной температуре.

Мессауэровские спектры включали один магнитный секстет. Ширина его линий составляла около 1 мм/с, что указывает на отсутствие существенного разброса параметров сверхтонкого взаимодействия и подтверждает образование хорошо упорядоченных интерметаллидов. Для обработки спектров применялась стандартная аппроксимация их суммой лоренцевых линий.

Во всех исследованных соединениях RGa электрическое квадрупольное взаимодействие для атомов олова при низких температурах мал по сравнению с

магнитным. При этом квадрупольный сдвиг (КС) компонент сверхтонкой структуры выражается следующим образом:

$$КС = e^2qQ (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) / 8. \quad (2)$$

Здесь q — ГЭП в области ядра, Q — квадрупольный момент ядра, θ — угол между осью z и направлением поля B , φ — угол между осью x и проекцией поля B на плоскость (xy) , η — параметр асимметрии.

Квадрупольное расщепление (КР) линий выше температур магнитного упорядочения имеет вид

$$КР = e^2qQ (1 + \eta^2/3)^{1/2} / 2. \quad (3)$$

2. Результаты

Значения измеренных при температуре 5 К полей B и КС для примесных атомов олова в соединениях RGa, а также установленных температур Кюри приведены в таблице. Их неопределенности составляют соответственно $\pm 1\%$, ± 0.03 мм/с и ± 1 К. В скобках указан предполагаемый знак B . Наши значения температур Кюри T_c хорошо согласуются с теми, что определены из магнитных измерений [1]. Квадрупольное расщепление линий выше температур Кюри и изомерный сдвиг оказались не зависящими от типа входящего в соединение R3

R	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	Ho	Er
B , кЭ	(+)94	+148	(+)197	(-)207	(-)152	-125	(-)78
КС, мм/с	-0.24	-0.14	-0.06	-0.21	-0.23	-0.08	-0.09
T_c , К	32.5	43	105	155	113	67	31

элемента. Среднее значение изомерного сдвига при 5 К равно 1.98 ± 0.04 мм/с относительно CaSnO_3 . Значение квадрупольного расщепления при комнатной температуре составляет $\pm (0.60 \pm 0.03)$ мм/с.

2.1. Изменения магнитной структуры

Измеренные температурные зависимости МСТ полей приведены на рис. 2 и 3. Зависимость поля $B(T)$ в DyGa близка к функции Бриллюэна для спина $5/2$. Выше их идет зависимость в SmGa. $B(T)$ в GdGa и TbGa близки между собой и проходят ниже функции Бриллюэна для спина $7/2$.

Приведенные на рис. 3 зависимости $B(T)$ в NdGa, HoGa и ErGa имеют участки, где скорости изменения поля больше, чем в смежных областях более низких и высоких температур. Эти участки коррелируют с интервалами изменений КС, температурные зависимости которых представлены в нижней части того же рис. 3. Изменения поля на участках, где одновременно меняются и КС, составляют 5—10%.

Корреляция изменений КС и аномальных изменений МТС поля являются результатом изменений магнитной структуры. Величины этих вариаций полей B позволяют считать, что они обусловлены зависимостью поля от его ориентации, т. е. в предположении постоянства кристаллической структуры магнитные переходы являются спиновыми ориентационными. Магнитные переходы в NdGa, HoGa и ErGa происходят в интервалах температур 18—22, 10—24 и 8—16 К соответственно, т. е. на участке относительных температур $\Delta T/T_c = 0.1-0.2$.

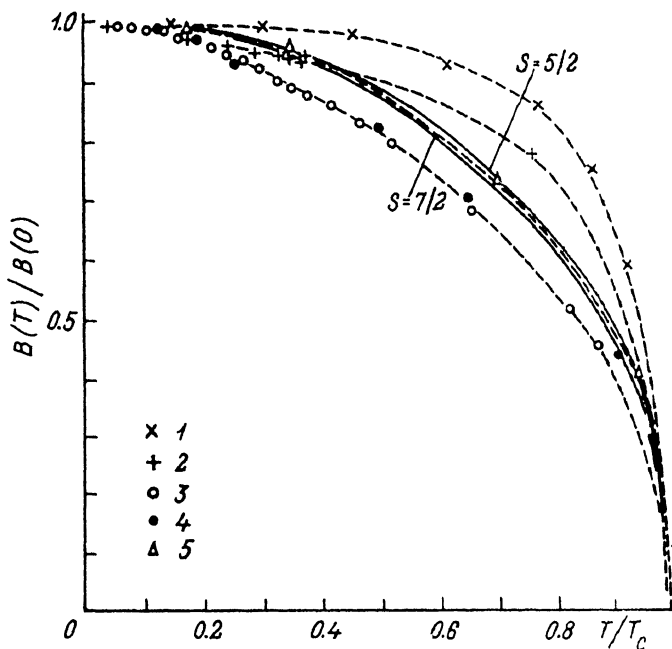


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного сверхтонкого поля B для примесных атомов ^{119}Sn в соединениях PrGa (1), SmGa (2), GdGa (3), TbCa (4) и DyGa (5).

Температуры магнитных переходов в указанных соединениях равны соответственно 20, 17 и 12 К. Это температуры, при которых КС равен половине суммы его средних значений до и после перехода.

2.2. Ориентация градиента электрического поля

Измеренные КС во всех соединениях отрицательны (см. таблицу). В PrGa, SmGa и DyGa они не зависят от температуры. Средние значения КС в PrGa и DyGa совпадают и равны $-(0.23 \pm 0.02)$ мм/с. Этой же величины достигают и КС в NdGa, TbGa и HoGa при температурах выше 25 К. Во всех этих случаях ось легкого намагничивания близка к кристаллографической оси c согласно результатам измерения температурных зависимостей намагничивания монокристаллов RGa [1]. Поэтому равные значения КС имеют естественное объяснение. Это результат одинаковой ориентации МСТ полей по намагниченности, подобной магнитной структуре обсуждаемых соединений. В SmGa с осью легкого намагничивания, параллельной кристаллографической оси b , $\text{КС} = -(0.06 \pm 0.02)$ мм/с. Это соединение отличается от обсуждавшейся выше группы интерметаллидов поворотом оси легкого намагничивания на 90° и уменьшением абсолютной величины КС примерно в 4 раза, что позволяет сделать вывод о направленности ГЭП q по кристаллографической оси a .

Такое заключение следует из сопоставления экспериментальных результатов с выражением (2). Из последнего видно, что КС имеет максимальное по абсолютной величине значение $k = e^2 q Q / 4$ при $\theta = 0$. При $\theta = 90^\circ$ и $\varphi = 0$ $\text{КС} = -k(1 - \eta) / 2$. КС достигает второго максимального по абсолютной величине значения $-k(1 + \eta) / 2$ при $\theta = \varphi = 90^\circ$, т. е. при $\varphi = 90^\circ$ и изменении φ от 0 до 90° КС по абсолютной величине вырастает в $(1 + \eta) / (1 - \eta)$ раз без изменения знака. При увеличении же θ от 0 до 90° КС изменяет знак, поскольку $\eta < 1$. Таким образом, поворот оси легкого намагничивания, с которой по направлению совпадает МТС

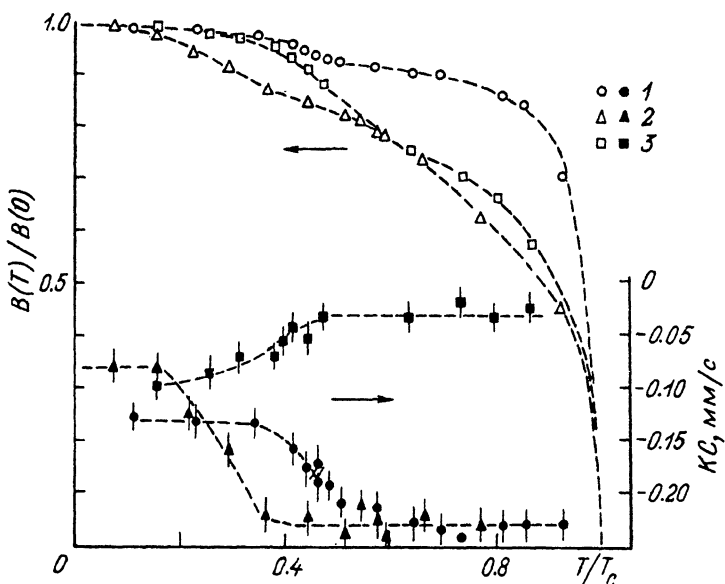


Рис. 3. Температурные зависимости магнитного сверхтонкого поля B и квадрупольного сдвига (KS) для примесных атомов ^{119}Sn в соединениях NdGa (1), HoGa (2) и ErGa (3).

поле, от оси c к оси b при переходе от PrGa и DyGa к SmGa соответствует изменению на 90° угла φ , а не θ .

В предположении, что направление поля B при минимальном $KS = - (0.23 \pm 0.02)$ мм/с совпадает с кристаллографической осью c ($\theta = \varphi = 90^\circ$); из отношения минимального KS к модулю квадрупольного расщепления получается значение параметра асимметрии $\eta = 0.6$. С ним из минимального значения KS следует $e^2qQ = 1.1$ мм/с. Поскольку для ^{119}Sn $Q < 0$, то и $q < 0$.

Установленная ориентация ГЭП и измеренные KS позволяют в принципе определить направления (области θ и φ) МСТ полей, а следовательно, и локальных намагниченностей относительно кристаллографических осей. Температурные изменения KS коррелируют с относительными изменениями намагничивания вдоль кристаллографических осей во внешнем магнитном поле [1]. Однако эти корреляции, как правило, носят лишь качественный характер в согласии с результатами измерений зависимостей намагничивания монокристаллов RGa от внешнего магнитного поля [1].

2.3. Спиновый и орбитальный вклады в МСТ поля

Величины полей B в соединениях RGa (см. таблицу) и RAl_2 [2] весьма близки. В интерметаллидах с неодимом поля отличаются на 20%, в остальных случаях их различия находятся в пределах 10%. Близки в обоих типах соединений и расстояния от атомов олова до ближайших РЗ ионов. Так, в GaAl_2 расстояния до 6 ближайших ионов гадолия равны 0.327 нм. В GdGa расстояния до 6 из 7 ближайших ионов гадолия составляют 0.321 нм, а до седьмого — 0.314 нм. Близость МСТ полей в коллинеарных ферромагнетиках RAl_2 [2] и соединениях RGa , включающих коллинеарный ферромагнетик TbGa [4], позволяет считать, что и в остальных исследованных ферромагнетиках RGa спины РЗ ионов и их магнитные моменты выстраиваются параллельно или, по крайней мере, отклонения от коллинеарности невелики. Последнее, в частности, справедливо для ErGa [5].

Знаки МСТ полей в NdGa, GdGa и HoGa были определены по сдвигу компонент сверхтонкой структуры во внешнем магнитном поле до 40 кЭ. В NdGa поле B положительно (т. е. оно параллельно суммарной намагниченности), а в GdGa и HoGa отрицательно. Это подтверждает в соответствии с ожиданием [2], что направление МСТ поля противоположно направлению спинов РЗ ионов ближайшего окружения атомов олова, положительно в соединениях с легкими РЗ элементами (схема связи $J = L - S$) и отрицательно в соединениях с тяжелыми ($J = S + L$).

Для оценки спинового и орбитального вкладов в МСТ поля надо знать проекции спинов и орбитальных моментов РЗ ионов. К сожалению, они не известны в соединениях RGa. Оценки проекций на основании экспериментальных данных в соединениях RAI_2 имеются — они близки к значениям для свободных ионов.

Из близости величин МСТ полей в двух типах соединений и в предположении, что проекции спинов и орбитальных моментов РЗ ионов в них различаются не сильно, следует близость спинового и орбитального вкладов. Для сравнения этих вкладов воспользуемся соотношением (1). В обоих случаях $s = -81$ кЭ/(единица спина). Коэффициент $l = 10.5$ и 7.2 кЭ/(единица орбитального момента) соответственно для полей в RGa и RAI_2 . Эти коэффициенты для полей в RAI_2 несколько отличаются от вычисленных в работе [2], поскольку нами были использованы оценки проекций из работы [6]. Значения коэффициентов вычислены методом наименьших квадратов с использованием значений проекций моментов для РЗ ионов в RAI_2 [6] и значений проекций для свободных ионов в случае соединений RGa.

Для получения более полной информации о спиновом и орбитальном вкладе в МСТ поля для немагнитных атомов интересно исследовать такие поля в различных рядах соединений, в частности, с различающимися расстояниями между немагнитными атомами и ближайшими к ним РЗ ионами.

Список литературы

- [1] Shohata N. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 42. N 6. P. 1873—1880.
- [2] Делягин Н. Н., Крылов В. И., Морева Н. И., Муджири Г. Т., Нестеров В. И., Рейман С. И. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 1. С. 300—308.
- [3] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 2. 471 с.
- [4] Cable J. W., Koehler W. C., Wollan E. O. // Phys. Rev. 1964. V. 130. N 1A. P. 240—242.
- [5] Barbara B., Nguen V. N., Siaud E. S. // Compt. Rend. Acad. Sci. (Fr). 1972. V. 274. N 18. P. 1053—1056.
- [6] Belorizky E., Berthie Y. J. // J. Phys. F. 1986. V. 16. N 5. P. 637—650.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики
Москва

Поступило в Редакцию
4 декабря 1991 г.