

МАГНЕТИЗМ И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОРОШКАХ LiTmF_4

*А.В.Клочков**, *В.В.Налетов**, *И.Р.Мухамедшин*⁺*, *Х.Сузуки⁺¹⁾*,
М.С.Тагиров⁺*, *Д.А.Таюрский*⁺*

*Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия

⁺ Университет г. Канадзава
920-11 Канадзава, Япония

Поступила в редакцию 19 июня 1997 г.
После переработки 10 июля 1997 г.

Экспериментально и теоретически исследованы полевая ($0 \div 5.5$ Тл) и температурная ($2 \div 300$ К) зависимости намагниченности порошков LiTmF_4 с размерами частиц 1 мкм и 56–400 мкм. Делается вывод о существовании переходного слоя между ионами тулия в объеме и ионами на поверхности. Обнаружены два индуцированных магнитным полем структурных фазовых перехода при низких температурах, и установлена температурная зависимость критических магнитных полей.

PACS: 75.50.-y, 75.60.-d

Обнаружение дефектных парамагнитных центров Tm^{3+} на поверхности мелкодисперсных порошков диэлектрического ван-флековского парамагнетика LiTmF_4 [1] стимулировало дальнейшее исследование их магнитных свойств. Такого рода исследования представляют интерес как с точки зрения более глубокого понимания природы магнитной связи ядерных спинов жидкого ^3He и твердотельного парамагнитного субстрата [2–4], так и с точки зрения выявления возможности реализации идеи о динамической поляризации ядер жидкого ^3He с использованием ван-флековских парамагнетиков [5]. В настоящей работе были исследованы два типа порошков LiTmF_4 : мелкодисперсный порошок с характерным размером частиц 1 мкм (в дальнейшем образец *S*) и порошок с крупными частицами (образец *B*), размеры которых лежат в пределах $56 \div 400$ мкм. Известно [6], что в кристаллах LiTmF_4 имеется сильная анизотропия магнитных свойств и, поэтому все эксперименты выполнены на неориентированных порошках, зафиксированных в эпоксидной смоле Stycast 1266A. Это позволило избежать разворота частиц в сильных магнитных полях и упростить процедуру усреднения при расчетах. Методика приготовления порошков описана в наших ранних работах [1,3].

Температурная зависимость намагниченности образцов в интервале температур $2 \div 300$ К и зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля в интервале $0 \div 5.5$ Тл были измерены при помощи dc-SQUID MPSM (Quantum Design).

На рис.1 представлены результаты измерения полевой зависимости намагниченности $M(B_0)$ образцов *B* и *S*, а также результаты расчетов. Как видно из рисунка, в полях до 4 Тл намагниченность образца *B* монотонно возрастает. Эту зависимость не удастся описать даже в рамках точной диагонализации гамильтониана:

$$H_0 = H_{CEF} + H_Z, \quad (1)$$

где H_{CEF} описывает электрическое кристаллическое поле, а H_Z представляет собой зеемановское взаимодействие с приложенным магнитным полем (см.

¹⁾ Suzuki H.

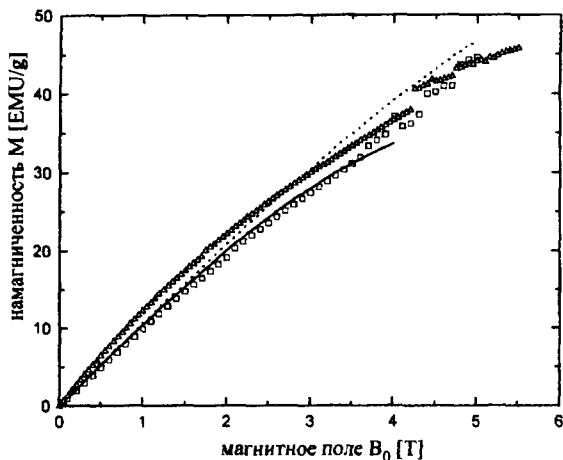


Рис.1. Полевая зависимость намагниченности (\square – образец B , Δ – образец S) при $T = 2\text{K}$. Пунктирная линия соответствует результатам вычислений с использованием гамильтониана (1); сплошная линия – результат учета электрон-деформационных взаимодействий (см. текст)

пунктирную линию на рис.1). И это понятно, если иметь в виду сильное электрон-деформационное взаимодействие в LiTmF_4 [7]. Учет этого взаимодействия в первом порядке теории возмущений с использованием параметров из [8] дает хорошее согласие с экспериментом (сплошная линия на рис.1). Намагниченность образца S также монотонно возрастает в полях до 4Тл. При этом отчетливо виден дополнительный вклад в суммарную намагниченность. Однако объяснить этот вклад только за счет появления дефектных парамагнитных центров Tm^{3+} [1] не удастся. Это подтверждается исследованиями температурной зависимости намагниченности (рис.2) в слабых магнитных полях ($B_0 = 10^{-3}$ Тл). В таких слабых полях эффектами магнитострикции можно пренебречь, поэтому расчет для образца B с использованием гамильтониана (1) дает прекрасное согласие с экспериментом (сплошная линия 1 на рис.2). Пунктирная линия представляет результаты расчета для образца S с учетом

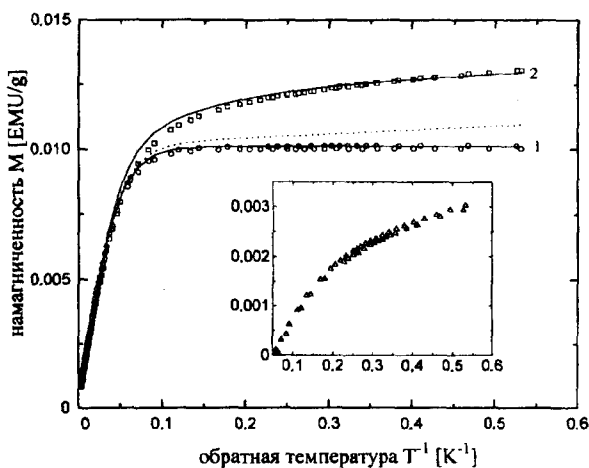


Рис.2. Температурная зависимость намагниченности (\circ – образец B , \square – образец S). Сплошная линия 1 соответствует результатам вычислений с гамильтонианом (1). Пунктирная линия показывает результаты вычислений с учетом дефектных парамагнитных ионов Tm^{3+} (концентрация 0.4% относительно ионов решетки). Сплошная линия 2 результат учета как дефектных парамагнитных центров, так и ионов с измененной штарковской структурой в переходном слое. На вставке показана разность намагниченностей образцов B и S

дефектных парамагнитных центров Tm^{3+} ($g = 11.6$, $\Delta = 0.3\text{cm}^{-1}$, концентрация 0.4% [1]). Для того, чтобы понять природу дополнительного вклада, достаточно исходить из простой предпосылки. В процессе приготовления мелкодисперсного порошка кристаллическая структура претерпевает искажения в конечном

слое вблизи поверхности кристаллических частиц. При этом самые сильные искажения на поверхности частиц приводят к образованию дефектных парамагнитных центров Tm^{3+} , а в приповерхностном слое штарковская структура ионов Tm^{3+} постепенно трансформируется по мере удаления от поверхности к структуре, характерной для монокристалла (рис.3). Поскольку измеряется суммарная намагниченность, невозможно получить детальную информацию о локальных искажениях кристаллического поля, как это было сделано при исследовании оптических спектров поглощения ионов Tm^{3+} в $LiTmF_4$ с парамагнитными примесями [9,10]. Однако даже грубое допущение о том, что в этом переходном слое существует один тип штарковского спектра иона Tm^{3+} с расстояниями от основного синглета до подуровней расщепленного искажениями кристаллического поля дублета 10 и 45 вместо 32см^{-1} в неискаженной кристаллической решетке (см. рис.3), позволяет получить неплохое качественное и количественное согласие при физически разумном числе ионов в переходном слое (4% относительно общего числа ионов тулия). Отсутствие детальной информации о параметрах кристаллического поля и константах электрон-деформационного взаимодействия в переходном слое не позволяет выполнить расчеты полевой зависимости намагниченности образца *S*.

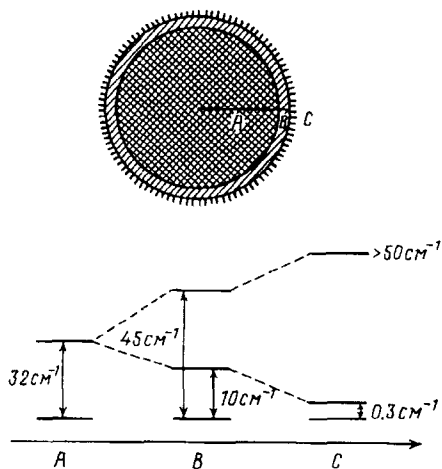


Рис.3. Схема нижних уровней штарковской структуры ионов Tm^{3+} (терм 3H_6) в различных частях кристаллической частицы: обычные ван-флековские ионы в сердцевине частицы (A), ван-флековские ионы в переходном слое (B), парамагнитные ионы непосредственно на поверхности частицы (C)

Как видно из рис.1 в полевой зависимости намагниченности в высоких магнитных полях (более 3.7 Тл) обнаруживаются некоторые аномалии для обоих образцов. При более тщательном исследовании полевой зависимости намагниченности в полях $3 \div 5$ Тл, нами обнаружены два скачка в кривой $M(B_0)$, которые убедительно свидетельствуют о структурных фазовых переходах в данном веществе. На рис.4 приведен характерный пример измерения $M(B_0)$ при $T = 6$ К. Наблюдаемые переходы можно характеризовать как величиной скачка намагниченности ΔM_1 и ΔM_2 , так и величиной критического поля B_{c1} и B_{c2} , при которых они происходят. Величины ΔM_1 и ΔM_2 слабо зависят от температуры, в то время как критические магнитные поля имеют четко выраженную температурную зависимость (рис.5). Хотя имеющейся информации недостаточно для определенных выводов о структурных фазовых переходах в $LiTmF_4$, сам факт их существования не вызывает сомнения, поскольку в исходном по магнитным свойствам ван-флековском парамагнетике $TmPO_4$ индуцированный магнитным полем структурный фазовый переход за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера уже наблюдался [11]. В самом же

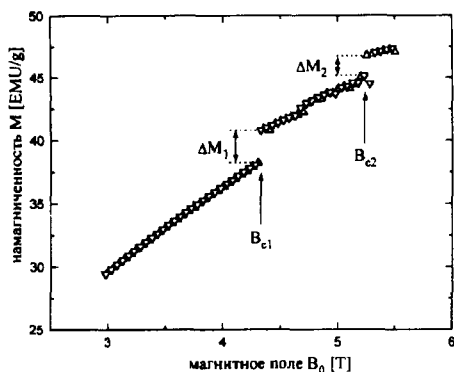


Рис.4. Пример индуцированного магнитным полем структурного фазового перехода в образце S при $T = 6\text{K}$

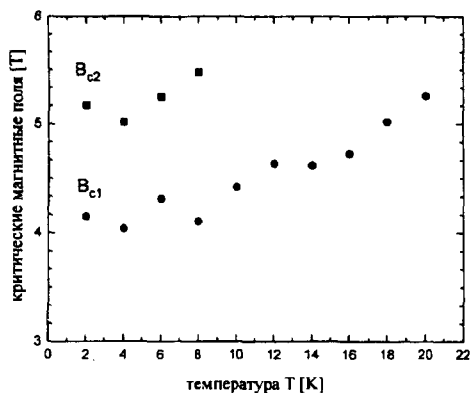


Рис.5. Температурная зависимость критических магнитных полей в образце S

соединении LiTmF_4 структурные превращения при небольших гидростатических давлениях были обнаружены по данным ЯМР ^{169}Tm и ЭПР примесных ионов Er^{3+} [12]. Совершенно очевидно, что большее понимание природы структурных превращений в LiTmF_4 , а также информация о двух дополнительных равновесных кристаллических структурах, появляющихся в сильных магнитных полях, могут быть получены только при исследованиях с использованием монокристаллических образцов методами радиоспектроскопии (ЭПР примесных редкоземельных ионов, субмиллиметровый ЭПР ионов Tm^{3+} и ЯМР ^{19}F) и рентгеноструктурного анализа в полях 4Тл при низких температурах.

Авторы благодарны М.А.Теплову и Б.З.Малкину за интерес к работе, Р.Ю.Абдулсабирову и С.Л.Кораблевой за выращивание кристаллов, М.Секине за помощь при проведении измерений намагниченности образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-02-16470) и Конкурсного Центра при Санкт-Петербургском университете (проект 95-0-7.4-133) и в рамках договора о сотрудничестве между Казанским университетом и факультетом науки университета г.Канадзавы.

1. А.В.Клочков, В.В.Налетов, М.С.Тагиров и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 567 (1995).
2. А.В.Егоров, Ф.Л.Аухадеев, М.С.Тагиров, М.А.Теплов, Письма в ЖЭТФ **39**, 480 (1984).
3. А.В.Егоров, О.Н.Бахарев, А.Г.Володин и др., ЖЭТФ **97**, 1175 (1990).
4. В.В.Налетов, М.С.Тагиров, Д.А.Таюрский, М.А.Теплов, ЖЭТФ **108**, 577 (1995).
5. М.С.Тагиров, Д.А.Таюрский, Письма в ЖЭТФ **61**, 652 (1995).
6. А.В.Егоров, М.В.Еремин, М.С.Тагиров, М.А.Теплов, ЖЭТФ **77**, 2375 (1979).
7. С.А.Альтшулер, В.И.Крогов, Б.З.Малкин, Письма в ЖЭТФ **32**, 232 (1980).
8. L.K.Aminov, B.Z.Malkin, and V.F.Teplov, *Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*, Eds. K.A.Gshneider and L.Eyring, v.22, Chap.150 (1996).
9. L.K.Aminov, A.V.Vinokurov, I.N.Kurkin et al., *Phys. Status Solidi (b)* **152**, 191 (1989).
10. Л.К.Аминов, Б.З.Малкин, М.А.Корейба и др. Опт. и спектроск. **68**, 835 (1990).
11. Б.Г.Вехтер, А.З.Казей, М.Д.Каплан, Ю.Ф.Попов, Письма в ЖЭТФ **54**, 575 (1991).
12. Р.Ю.Абдулсабиров, И.С.Конов, С.Л.Короблева и др., ЖЭТФ **76**, 1023 (1979).