

УДК 537.611.44

© 1993

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОХРОМИТОВ

Е. А. Ганьшина, В. В. Зотов, В. Н. Милов, М. М. Нишанова

В области энергий 3.5—5.2 эВ проведено измерение спектральных зависимостей экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в ортохромитах (РЗОХ) $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.5$). Обнаружено, что РЗОХ обладают значительной магнитооптической активностью в области энергий 4.0—4.8 эВ, которая связана с разрешенным электродипольным переходом $2t_{2g} - 7t_{1u}$ ($3d - 4p$) в октакомплексе $(\text{CrO}_6)^{9-}$. Из анализа температурных и полевых зависимостей ЭЭК сделан вывод о существовании высоко-температурной фазы Γ_4 и спин-переориентационного перехода $\Gamma_4 - \Gamma_2$ в области температур 90—115 К в LuCrO_3 , что согласуется с измерениями магнитострикции. Значительное уменьшение величины ЭЭК и РЗОХ с конкурирующей магнитной анизотропией ($x = 0.15$) связывается с существованием асперомагнитного фазового состояния с уменьшенными значениями средних векторов ферро- и антиферромагнетизма.

Редкоземельные ортоферриты (РЗОФ) и ортохромиты (РЗОХ) принадлежат к одной группе соединений со структурой слабоискаженного перовскита и обладают подобными магнитными свойствами.

В РЗОФ основными оптически и магнитооптически активными центрами являются слабоискаженные октакомплексы $(\text{FeO}_6)^{9-}$. Собственные переходы с переносом заряда (ПЗ) в таких комплексах лежат в интервале энергий от 3.0 до 6.5 эВ. Используя представление о доминирующем вкладе этих переходов в магнитооптическую активность (МОА), удалось объяснить поведение спектров магнитооптических эффектов (МОЭ) в РЗОФ [1]. В РЗОХ подобными комплексами являются октакомплексы $(\text{CrO}_6)^{9-}$. Используя методики измерения МОЭ, можно дать ответ на вопрос о том, какой вклад в оптическую и магнитооптическую активность РЗОХ вносят переходы в слабоискаженных октакомплексах $(\text{CrO}_6)^{9-}$. Насколько нам известно, до сих пор не проводилось исследований спектральных зависимостей МОЭ в РЗОХ.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических и магнитооптических свойств ортохромитов $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.15, 0.5$).

Методика измерений и образцы

Оптические постоянные n и k были измерены поляриметрическим методом Битти в спектральном диапазоне 2.0—4.3 эВ при комнатной температуре. Для изучения магнитооптических свойств измерялся экваториальный эффект Керра (ЭЭК). Для измерения ЭЭК нами были использованы автоматизированная низкотемпературная магнитооптическая установка и проточный гелиевый криостат, блок-схема и подробное описание которых даны в [2]. С целью проведения измерений в УФ-области фотометрическая лампа накаливания с фиолетовым стеклом Си 300У была заменена дуговой ксеноновой лампой ДКСШ-150-1, дающей непрерывный спектр в требуемом интервале значений длин волн. ЭЭК был измерен в спектральном диапазоне 3.0—5.3 эВ в области температур 10—295 К.

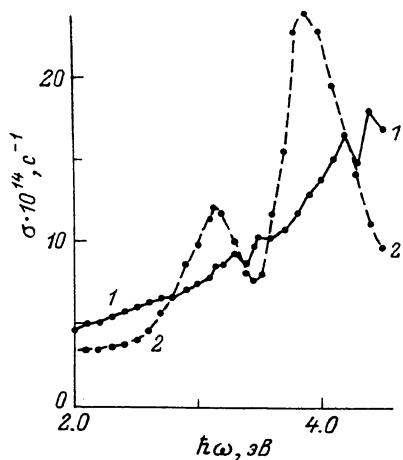


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической проводимости $\sigma(h\omega)$ в $\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{CrO}_3$ (1) и TmFeO_3 (2).

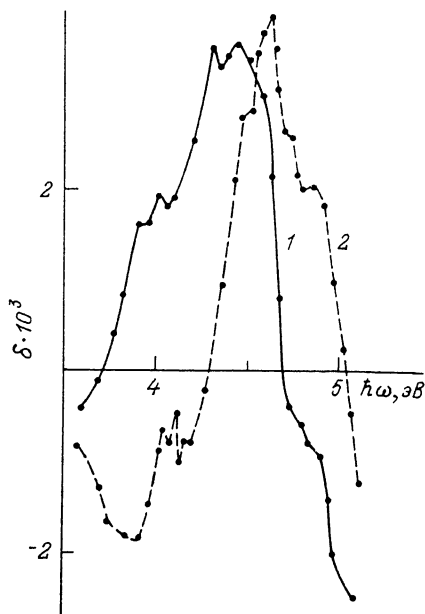


Рис. 2. Спектральные зависимости ЭЭК в $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CrO}_3$ при различных углах падения света.

$\varphi = 67^\circ$ (1), 72° (2). $H \parallel c$, плоскость (010).

Образцы РЗОХ представляли собой монокристаллы, выращенные методом из раствора в расплаве. Отсутствие посторонних фаз подтверждалось рентгенофазовым анализом. Концентрация ионов Lu^{3+} в смешанных составах определялась рентгеноспектральным анализом. Образцы имели ярко выраженную перовскитную огранку и не содержали посторонних примесей. Измерения спектров проводились на естественных монокристаллических гранях типа (110) и (100).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

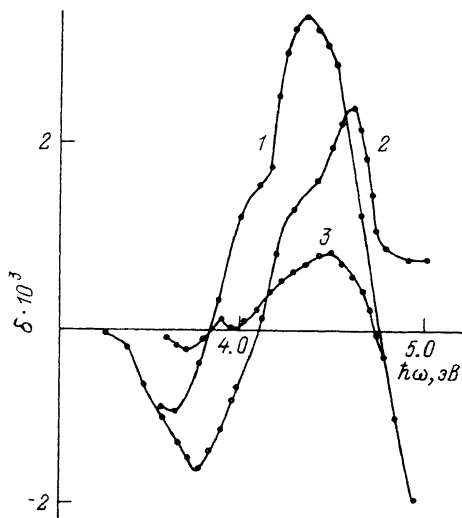
На рис. 1 представлены спектральные зависимости оптической проводимости $\sigma(h\omega)$ для РЗОХ $\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{CrO}_3$, там же для сравнения приведена спектральная зависимость σ для РЗОФ TmFeO_3 . По сравнению с РЗОФ оптическая проводимость РЗОХ в интервале энергий 2.0—3.9 эВ имеет меньшую величину и монотонную зависимость от длины волны падающего света. Это говорит об отсутствии разрешенных оптических переходов в РЗОХ в исследуемом участке спектра. Возрастание оптической проводимости с увеличением энергии может свидетельствовать о том, что собственные оптические переходы в РЗОХ расположены в более высокоэнергетической области. Это также следует и из расчета энергетической структуры октакомплекса $(\text{CrO}_6)^{9-}$ [3], которая будет рассмотрена ниже.

На рис. 2, 3 приведены спектральные зависимости ЭЭК для изучаемых РЗОХ при различных углах падения света. Магнитооптическая активность в этих соединениях проявляется при энергиях $h\omega > 3.8$ эВ. Для всех РЗОХ в исследуемом интервале длин волн наблюдается ярко выраженный максимум при $h\omega = 4.3$ эВ для угла падения света $\varphi = 67^\circ$ и $h\omega = 4.5$ для $\varphi = 71^\circ$. На кривых $\delta(h\omega)$ можно также выделить особенности в области 4.0 и 4.8 эВ.

Вид спектров ЭЭК для всех образцов был подобен. Это говорит о том, что магнитооптическую активность в этих ортохромитах определяют одни и те же механизмы.

Рис. 3. Спектральные зависимости ЭЭК в LuCrO_3 (1, 2) и $\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{CrO}_3$ (3).

$H \parallel c$, плоскость (110). φ (град), T (K): 1 — 67, 85; 2 — 70, 95; 3 — 64, 120.



Из расчета энергетического спектра октакомплекса $(\text{CrO}_6)^{9-}$ в решетке RCrO_3 , полученного с помощью СПХ $_{\alpha}$ -ДВ метода [3], следует, что наиболее низкоэнергетическим является разрешенный электродипольный переход $2t_{2g} - 7t_{1u}$ ($3d - 4p$) с расчетной энергией 4.3 эВ. По-видимому, этот разрешенный переход определяет большую МОА РЗОХ в области энергий 4.0—4.8 эВ. В [4] с подобных позиций удалось объяснить поведение магнитооптических спектров манганитов, в которых основным оптически активным центром является октакомплекс $(\text{MnO}_6)^{8-}$, изоэлектронный комплексу $(\text{CrO}_6)^{9-}$. Вид спектров ЭЭК для манганитов и величина эффекта хорошо согласуются с тем, что мы получили для РЗОХ.

Переходы с ПЗ в комплексе $(\text{CrO}_6)^{9-}$, согласно расчету, лежат в спектральной области от 6.3 до 7.2 эВ, и для их изучения в РЗОХ необходимо измерение МОЭ в более высокоэнергетической области, где следует ожидать большой магнитооптической активности РЗОХ.

Изучение температурных и полевых зависимостей МОЭ позволяет исследовать особенности магнитных фазовых состояний в РЗОХ. Ранее при анализе магнитных фазовых состояний в РЗОХ было установлено, что YCrO_3 при температурах ниже температуры Нееля находится в фазе Γ_4 (F_2G_x), где F — вектор слабого ферромагнетизма, G — антиферромагнетизма, а LuCrO_3 в состоянии Γ_2 (F_xG_2) [5]. Однако при исследовании магнитоострикции в LuCrO_3 [6] было обнаружено существование высокотемпературной фазы Γ_4 ($T_N = 114$ К) и спин-переориентационного перехода (СПП) $\Gamma_4 - \Gamma_2$ в области температур 97—106 К. Пороговые поля переориентации в этой области не превышали 200 Э.

В РЗОХ смешанного состава $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{CrO}_3$ возникает конкурирующая магнитная анизотропия, которая приводит к ряду особенностей в СПП этих соединений. В частности, в [7] обнаружено, что СПП сопровождается возникновением своеобразных веерных (асперомагнитных) структур со средним магнитным моментом, лежащим вдоль осей симметрии кристалла. Был сделан вывод, что вместо СПП $\Gamma_2 - \Gamma_{24} - \Gamma_4$ в этом случае имеют место новые виды фазовых переходов: Γ_2 — асперомагнитная структура со средним моментом, лежащим вдоль a -оси ($\text{As}\Gamma_2$), — угловая фаза Γ_{24} — асперомагнитная фаза со средним магнитным моментом, лежащим вдоль c -оси ($\text{As}\Gamma_4$) — Γ_4 .

Мы провели исследование особенностей СПП в РЗОХ, исследуя температурные и полевые особенности МОЭ. На рис. 4, 5 приведены температурные и полевые зависимости ЭЭК в этих соединениях при приложении поля вдоль различных кристаллографических осей. Следует отметить, что для всех трех образцов наблюдалась разная картина температурной зависимости МОЭ.

Для ортохромита $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CrO}_3$ при температурах ниже 130 К ЭЭК появлялся при намагничивании вдоль c -оси, и при дальнейшем понижении температуры величина эффекта увеличивалась. Из полевых зависимостей видно, что намагничивание до насыщения происходит уже в малых полях. Такое поведение свидетельствует о том, что $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CrO}_3$ при температурах ниже температуры

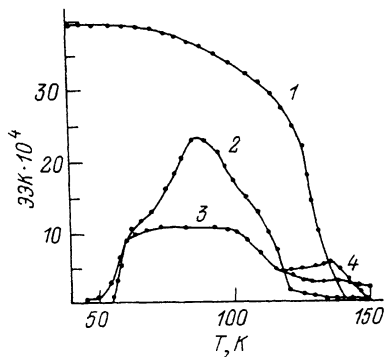


Рис. 4. Температурные зависимости ЭЭК в $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$.

1 — $x=0.5$, 2 — $x=0$, $H \parallel c$, $k\omega = 4.45$ эВ, $\varphi = 67^\circ$; 3 — $x=0$, $H \parallel [110]$, $k\omega = 4.64$ эВ, $\varphi = 72^\circ$; 4 — $x=0.15$, $H \parallel c$, $k\omega = 4.45$ эВ, $\varphi = 64^\circ$.

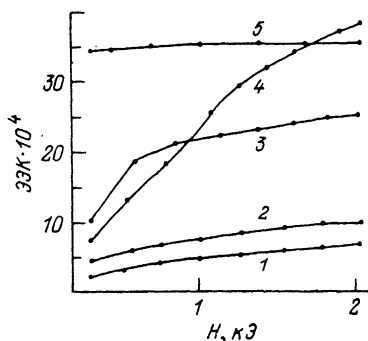


Рис. 5. Полевые зависимости ЭЭК в $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$.

1 — $x=0.15$, $H \parallel c$, $T=120$ К; 2 — $x=0$, $H \parallel [110]$, $T=100$ К; 3 — $x=0$, $H \parallel c$, $T=95$ К; 4 — $x=0$, $H \parallel c$, $T=85$ К; 5 — $x=0.5$, $H \parallel c$, $T=70$ К.

Неелта находится в состоянии Γ_4 . При намагничивании вдоль a -оси эффект отсутствовал в полях $H = 1.5$ кЭ.

Иным оказалось температурное поведение в РЗОХ — LuCrO_3 . При $T = 120$ К в нем также наблюдалось появление ЭЭК при намагничивании вдоль c -оси. При $T = 90$ К достигался максимум в температурной зависимости ЭЭК, а затем наблюдалось уменьшение ЭЭК при дальнейшем понижении температуры. При $T = 55$ К эффект исчезал полностью. При намагничивании образца вдоль оси $[110]$ (т. е. для случая, когда есть составляющая H на a -ось) ЭЭК появлялся при $T = 115$ К, достигал максимума при $T = 100$ К и далее оставался постоянным в области температур 55—100 К, а затем быстро падал до нуля при $T = 50$ К. Наблюдаемое поведение температурной зависимости ЭЭК в LuCrO_3 согласуется с результатами, полученными при изучении сдвиговой магнитострикции [6], и подтверждает существование высокотемпературной фазы Γ_4 и СПП Γ_2 — Γ_4 в области 90—115 К. До температуры 90 К приложенные в измерениях поля (до 2 кЭ) превышают значение порогового поля перехода Γ_2 — Γ_4 , и, следовательно, ЭЭК должен наблюдаться как вдоль легкой a -оси, так и вдоль трудной c -оси. О наличии СПП в этой области температур свидетельствуют и полевые зависимости ЭЭК, из которых следует, что насыщение достигается в гораздо больших полях, чем для $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CrO}_3$.

В интервале температур 90—55 К из-за роста порогового поля происходит падение ЭЭК вследствие уменьшения угла отклонения вектора слабого ферромагнетизма от a -оси. Неожиданным явилось уменьшение эффекта до нуля при $T = 50$ К при ориентации поля $H \parallel [110]$. Такое исчезновение эффекта, вероятно, связано с проявлением поверхностного магнетизма в LuCrO_3 , так как, насколько нам известно, не наблюдалось никаких магнитных фазовых переходов в объеме в этой области температур. Подобные поверхностные СПП наблюдались и в других слабых ферромагнетиках РЗОФ [2, 8], гематите [9] и FeVO_3 [10].

В работе [11] показано, что в силу малости орторомбических искажений ортохромита LuCrO_3 и, следовательно, малой анизотропии в ac -плоскости LuCrO_3 особенно чувствителен к нарушениям локального октаэдрического окружения ионов Cr^{3+} . В работе [12] доказывается, что при большом количестве локальных искажений, а именно эта ситуация обычно характерна для поверхностного слоя, при понижении температуры происходит переход в асперомагнитную фазу, для которой характерно наличие большого количества локальных осей анизотропии, не коллинеарных легкой оси. Суммарный магнитный момент в этой фазе понижа-

ется, а поле перемангничивания резко возрастает. Именно этим можно, по нашему мнению, объяснить обращение в нуль магнитооптического эффекта в переменных магнитных полях, имеющих проекцию на легкую ось кристалла. Более подробные заключения о характере этого поверхностного СПП требуют дальнейших исследований.

Для ортохромита с конкурирующей магнитной анизотропией $\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{CrO}_3$ при намагничивании вдоль c -оси отмечалось появление эффекта при $T = 130$ К. Максимум ЭЭК достигался при $T = 120$ К, а затем величина эффекта уменьшалась. Наблюдаемая величина эффекта в $\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{CrO}_3$ была значительно меньше.

Список литературы

- [1] Ганьшина Е. А., Зенков А. В., Кринчик Г. С. и др. // ФТТ. 1991. Т. 39. № 4. С. 1122—1133.
- [2] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Кринчик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 1879—1887.
- [3] Lam D. I., Veal B. M., Ellis D. E. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5730—5739.
- [4] Кринчик Г. С., Ганьшина Е. А., Трифонов А. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2500—2503.
- [5] Yamaguchi T. // Phys. Chem. Solid. 1974. V. 35. P. 479—500.
- [6] Семенова М. В. // Автореф. канд. дис. М., 1987.
- [7] Кадомцева А. М., Артемьев Г. Г., Лукина М. М., Милов В. Н., Неделько В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 38. № 8. С. 383—387.
- [8] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Кринчик Г. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 570—573.
- [9] Кринчик Г. С., Зубов В. Е. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 2. С. 707—721.
- [10] Зубов В. Е., Кринчик Г. С., Селезнев В. Н., Стругацкий М. Б. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 10. С. 290—300.
- [11] Милов В. Н., Артемьев Г. Г. и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 1. С. 272—279.
- [12] Лукина М. М., Милов В. Н. и др. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 12. С. 202—214.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
23 июля 1992 г.