

УДК 538.222

© 1990

## МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $TmAlO_3$

С. И. Андроненко, А. Н. Бажан, Л. И. Мезенцева

Впервые измерены магнитные свойства монокристаллов  $TmAlO_3$  при низких температурах и магнитных полях до 50 кЭ. Обнаружена сильная анизотропия намагниченности в плоскости  $ab$ . Теоретический анализ показал, что анизотропия обусловлена существованием в  $TmAlO_3$  двух подрешеток магнитно неэквивалентных ионов  $Tm^{3+}$ , магнитные моменты которых лежат в плоскости  $ab$  и составляют угол  $35^\circ$  с осью  $b$ . Получены параметры кристаллического поля  $Tm^{3+}$  в  $TmAlO_3$ , рассмотрено штарковское расщепление нижнего термина  ${}^3H_6$   $Tm^{3+}$  в  $TmAlO_3$ .

Макроскопические свойства ортоалюмината туллия со структурой перовскита, в частности магнитные свойства, практически не изучены, хотя это соединение относится к классу алюминатов, широко используемых в квантовой электронике и технике СВЧ. Это в основном обусловлено трудностью синтеза монокристаллов ортоалюминатов тяжелых редкоземельных элементов  $Ho-Lu$  [1]. Поэтому исследование магнитных свойств монокристаллов  $TmAlO_3$  представляет большой интерес. Магнитные свойства ортоалюмината туллия в значительной степени зависят от электронного состояния иона  $Tm^{3+}$ , которое в свою очередь определяется кристаллическим полем на ионе  $Tm^{3+}$ , и, следовательно, особое значение при интерпретации магнитных свойств  $TmAlO_3$  имеют данные о штарковском расщеплении нижнего термина  ${}^3H_6$   $Tm^{3+}$ . Поскольку пространственная группа симметрии  $TmAlO_3$  —  $D_{3h}^{16}(Pbnm)$  [2] и ионы  $Tm^{3+}$  находятся в двух магнитно-неэквивалентных положениях с точечной группой симметрии  $C_{1h}$ , кристаллическое поле расщепляет нижний терм  ${}^3H_6$  на 6 уровней симметрии  $\Gamma_2$  и 7 уровней симметрии  $\Gamma_1$ . Существует большое количество работ, посвященных исследованию расщепления нижнего термина  ${}^3H_6$   $Tm^{3+}$  в  $YAlO_3$  [3-6] методами оптической спектроскопии; к настоящему времени однозначно установлено положение нескольких нижних уровней, наиболее важных при интерпретации магнитных свойств. Основное состояние  $Tm^{3+}$  — псевдодублет с расщеплением  $3.1 \text{ см}^{-1}$ , выше на  $65-71 \text{ см}^{-1}$  лежит уровень, который также, по данным [6], может быть псевдодублетом с еще меньшим расщеплением. Положения верхних уровней существенно отличаются в разных работах, наиболее достоверными представляются нам данные работы [4], уровням и группам уровней из нее можно поставить в соответствие некоторые уровни из других работ [3, 5, 6]. Магнитные моменты редкоземельных ионов в ортоалюминатах лежат в плоскости  $ab$  и составляют угол  $\pm\alpha$  с осями  $a, b$ ; например, в  $TbAlO_3$   $\alpha=36^\circ$  от оси  $a$  [7], в  $HoAlO_3$   $\alpha=32^\circ$  от оси  $b$  [8]. Магнитные оси  $Z, Z'$  совпадают и направлены по оси  $c$ .

### 1. Эксперимент

Монокристаллы  $TmAlO_3$  были получены раствор-расплавным методом. Исходный порошок состава  $TmAlO_3$  синтезирован по твердофазной реакции ступенчатым обжигом в пределах температур  $200-1400^\circ\text{C}$ . Затем

порошок  $TmAlO_3$  был перемешан с флюсом  $PbO + PbF_2$  при соотношении  $TmAlO_3$  и флюса 1 : 10. Вещество по заданной программе было нагрето до  $1350^\circ C$ , а затем температура медленно снижалась до  $800^\circ C$  со скоростью 1.5—2 град/ч. Проведен рентгенофазовый анализ полученных монокристаллов, их размеры 1—2 мм, некоторые образцы выявляют огранку по псевдокубическим плоскостям. Поскольку монокристаллы ортоалюминатов склонны к двойникованию с заменой осей  $a$  на  $b$  в раз-

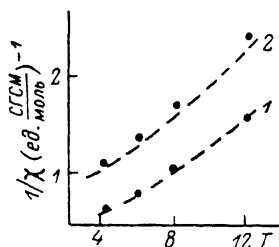


Рис. 1. Зависимость обратной восприимчивости  $TmAlO_3$  от температуры.

1 —  $\varphi=0$ , 2 —  $60^\circ$ . Точки — эксперимент, пунктир — расчет.

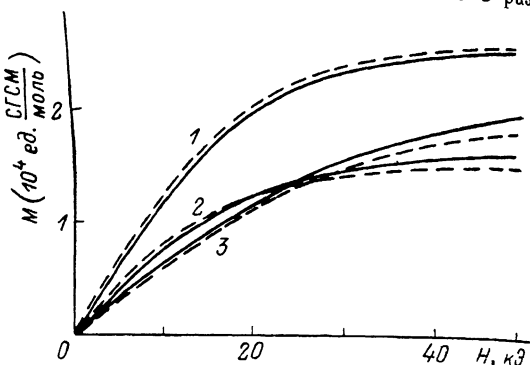


Рис. 2. Зависимость намагниченности  $TmAlO_3$  от магнитного поля при  $T=4.2$  К и различных  $\varphi$ .

1 —  $\varphi=0$ , 2 —  $60^\circ$ , 3 —  $90^\circ$ . Сплошные линии — эксперимент, пунктир — расчет.

личных доменах, в исследованиях использовались в основном монокристаллы и монофазные (без включений  $Tm_3Al_5O_{12}$ ) образцы.

Магнитные свойства монокристаллов  $TmAlO_3$  были измерены на магнитометре с вибрирующим образцом в ИФП АН СССР, в магнитных полях до 50 кЭ и при температурах 4.2—12 К. Относительная точность измерений — 3 %, в основном она обусловлена точностью рентгенографической ориентации образца, составлявшей  $3^\circ$ ; абсолютная точность, включающая ошибки от неидентичности условий измерения намагниченности образца и эталона  $MnF_2$ , составляет 5—10 %.

На рис. 1 представлена зависимость обратной восприимчивости от

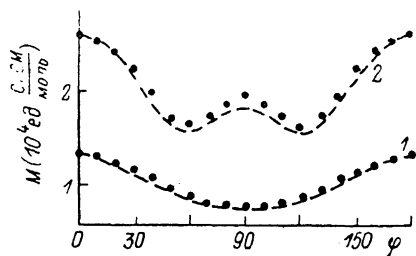


Рис. 3. Зависимость намагниченности  $TmAlO_3$  от угла  $\varphi$  при  $T=4.2$  К и различных магнитных полях.

1 —  $H=10$ , 2 — 50 кЭ. Точки — эксперимент, пунктир — расчет.

температуры при различных направлениях магнитного поля в плоскости  $ab$ , здесь угол  $\varphi$  — угол между осью  $b$  и направлением магнитного поля. Видно, что восприимчивость в данном диапазоне температур имеет существенный вклад, следующий закону Кюри; при отклонении от оси  $b$  возрастает роль температурно-независимого ван-Флековского вклада. На рис. 2 представлены зависимости намагниченности  $TmAlO_3$  при  $T=4.2$  К от магнитного поля при различных направлениях магнитного поля в плоскости  $ab$ . Рис. 3 представляет зависимости намагниченности  $TmAlO_3$  при  $T=4.2$  К от угла  $\varphi$  при различных магнитных полях. Из рис. 2, 3 видно, что в магнитных полях 20—25 кЭ угловая зависимость намагниченности претерпевает существенные изменения. В сильных магнитных полях намагниченность  $TmAlO_3$  в плоскости  $ab$  становится сильно анизотропной с двумя максимумами при  $H \parallel a$ ,  $H \parallel b$  и двумя минимумами при  $\varphi=60^\circ$  и  $\varphi=120^\circ$ . Восприимчивость при  $H \parallel c$  существенно меньше, чем в плоскости  $ab$ , и составляет  $\chi=0.1$  СГСМ/моль при  $T=4.2$  К.

## 2. Интерпретация магнитных свойств $TmAlO_3$ и обсуждение результатов

Рассмотрим две подрешетки редкоземельных ионов, образованные ионами  $Tm^{3+}$ , находящимися в магнитно-неэквивалентных положениях. Гамильтониан взаимодействия иона  $Tm^{3+}$  с магнитным и кристаллическим полем симметрии  $C_{1h}$  в каждой из подрешеток можно записать в виде

$$\mathcal{H} = g_J \beta (H + H^2) J + \sum_{n, m} (B_n^m O_n^m + C_n^m \Omega_n^m), \quad (1)$$

где  $O_n^m$ ,  $\Omega_n^m$  — спиновые операторы Стивенса [9];  $B_n^m$ ,  $C_n^m$  — параметры кристаллического поля,  $n=2, 4, 6$ , для  $B_n^m$   $m=0, 2, 4, 6$ , для  $C_n^m$   $m=2, 4, 6$ , всего рассматривается 15 параметров, 14 из которых независимы;  $H^2 = K_1 M_1 + K_2 M_2$  — локальное поле, в котором также учитывается вклад от ионов другой подрешетки. Оценки локальных полей показывают, что учет дипольного и размагничивающего полей приводит к величинам  $H_i^2 \sim 1.5 \div 2$  кЭ при  $H = 10$  кЭ.

Намагниченность подрешетки можно записать в виде

$$M = - \frac{K(H) N}{2Z} \sum_i \langle \langle \psi_i | g_J \beta J | \psi_i \rangle \rangle \exp(-E_i/kT), \quad (2)$$

$E_i$ ,  $\psi_i$  — уровни энергии и волновые функции  $Tm^{3+}$ , полученные диагонализацией гамильтониана (1);  $K(H)$  — коэффициент, обусловленный наличием локальных полей;  $K(H) \sim 0.9$  при  $H < 20$  кЭ,  $K(H) = 1$  при  $H > 20$  кЭ.

Намагниченность всего кристалла — сумма намагниченностей двух подрешеток, магнитные моменты которых развернуты в плоскости  $ab$  на угол  $\pm \alpha$  от оси  $b$

$$M_{np} = M(\pi/2 - \alpha - \Delta\varphi_m - \varphi) + M(\pi/2 - \alpha - \Delta\varphi_m + \varphi), \quad (3)$$

здесь  $\Delta\varphi_m$  — положение максимума намагниченности подрешетки  $TmAlO_3$  в плоскости  $ab$  относительно оси  $Y'$  в системе координат  $X'OY'$ , в которой в (1) отсутствует член  $C^2\Omega_2^2$ . Эту систему координат можно получить из системы, связанной с кристаллографическими осями  $a, b, c$ , поворотом вокруг оси  $c$  на угол, близкий к  $45^\circ$  [5]; например, полный набор параметров кристаллического поля для  $Nd^{3+}$  в  $YAlO_3$  [10] сводится к набору из 14 независимых параметров поворотом на  $42^\circ$ . В оптической спектроскопии в записи кристаллического поля обычно используется разложение по сферическим гармоникам  $Y_p^k(\theta, \varphi)$ , поэтому параметры кристаллического поля, взятые нами из различных литературных источников, пересчитываются в соответствии с принятой нами формой записи кристаллического поля.

Для количественной интерпретации магнитных свойств  $TmAlO_3$  мы использовали параметры кристаллического поля, предложенные Дебом для  $Dy^{3+}$  в  $YAlO_3$  [11], лишь немного измененные с учетом разницы в  $\langle r^n \rangle$  и принятой нами формы записи кристаллического поля. Наибольшее изменение (для подгонки возбужденного уровня  $70 \text{ см}^{-1}$ ) в параметре  $C_4$ . Точная подгонка расщепления нижнего псевдодублета  $3.1 \text{ см}^{-1}$  существенно завышает восприимчивость, поэтому мы остановились на следующих параметрах кристаллического поля ( $\text{см}^{-1}$ ):  $B_2^0 = -76.7$ ,  $B_2^2 = 592.8$ ,  $B_4^0 = -32.3$ ,  $B_4^2 = 332.9$ ,  $C_4^2 = 97.6$ ,  $B_4^4 = -240.4$ ,  $C_4^4 = 302.1$ ,  $B_6^0 = -23.5$ ,  $B_6^2 = 152.0$ ,  $C_6^2 = -16.2$ ,  $B_6^4 = 112.0$ ,  $C_6^4 = 406.6$ ,  $B_6^6 = -16.2$ ,  $C_6^6 = 9.2$ . Уровни энергии  $Tm^{3+}$  и их симметрии представлены в таблице. Наши расчеты подтверждают предположение о том, что уровень  $70 \text{ см}^{-1}$  — псевдодублет, верхние уровни в целом соответствуют положениям группы уровней, определенным в [4].

Параметры кристаллического поля, полученные в [5], не могут быть использованы для описания магнитных свойств  $TmAlO_3$ , так как авторы не задавались целью описать штатковское расщепление нижнего терма

$i$	Симметрия	$E_i$	$i$	Симметрия	$E_i$
1	$\Gamma_2$	0	8	$\Gamma_1$	344.6
2	$\Gamma_1$	5.8	9	$\Gamma_2$	344.8
3	$\Gamma_2$	69.7	10	$\Gamma_1$	426.9
4	$\Gamma_1$	72.4	11	$\Gamma_2$	432.2
5	$\Gamma_1$	225.6	12	$\Gamma_2$	494.4
6	$\Gamma_2$	294.8	13	$\Gamma_1$	513.3
7	$\Gamma_1$	311.0			

${}^3H_6$ , уделяя основное внимание возбужденным термам  $Tm^{3+}$ . Параметры кристаллического поля [12], полученные подгонкой к экспериментальным значениям  $E_i$  из ранней работы [3], также не могут быть использованы, так как в этой схеме уровней нижний уровень — синглет, что не соответствует как более поздним данным оптической спектроскопии [4, 5, 6], так и нашим данным по магнитным свойствам  $TmAlO_3$ .

Из рисунков видно, что параметры кристаллического поля, использованные нами, достаточно хорошо описывают анизотропию намагниченности  $TmAlO_3$  в плоскости  $ab$  при  $\alpha = 35 \pm 1^\circ$ . Небольшое расхождение теоретических и экспериментальных данных при  $\varphi = 90^\circ$  можно объяснить присутствием в исследованных образцах включений доменов (5—10 % по объему), в которых оси  $a$  и  $b$  меняются местами. Угол  $\alpha$  получается в результате подгонки, так как Деб не приводит точного значения угла, на который повернута координационная система, чтобы исключить параметр  $C_2$ . Если этот угол близок к  $45^\circ$ , а  $\Delta \varphi_x$  из наших расчетов  $8^\circ$ , то  $\alpha$  должно быть  $37^\circ$ , что соответствует подгонке.

Рис. 1 показывает, что температурное поведение восприимчивости довольно сложное. Во-первых, это обусловлено тем, что восприимчивость подрешетки — сумма ван-Флековской восприимчивости и восприимчивости, характеризующейся законом Кюри. Их соотношение меняется от угла  $\varphi$ , для главной магнитной оси  $\chi \sim C/T$ , при отклонении от этой оси увеличивается вклад ван-Флековской восприимчивости. Во-вторых, восприимчивость кристалла — сумма восприимчивостей двух подрешеток, по-разному ориентированных относительно магнитного поля, отсюда и разное соотношение двух вкладов для каждой из подрешеток.

Магнитные свойства  $TmAlO_3$  нам удалось интерпретировать с учетом взаимодействия редкоземельного иона с магнитным и кристаллическим полем, не выявлено взаимодействий, приводящих к магнитному упорядочению при более низких температурах, так же как и электрон-фононных взаимодействий, существенно влияющих на магнитные свойства в  $TmPO_4$  [13].

Следует отметить, что, используя ту же схему расчета, что и для  $TmAlO_3$ , и параметры кристаллического поля, предложенные Дебом для  $Tb^{3+}$  в  $YAlO_3$  [11], можно описать магнитные свойства  $TbAlO_3$  при  $T > T_N = 3.9$  К, штарковское расщепление терма  ${}^3F_6$  в  $TbAlO_3$  и получить  $\alpha = 36^\circ$  от оси  $a$ . Последнее означает, что изменение угла  $\alpha$  для различных редкоземельных ионов в структуре  $YAlO_3$  связано не с небольшими изменениями параметров решетки (и параметров кристаллического поля), а с особенностями электронного строения самих редкоземельных ионов.

#### Список литературы

- [1] Бондарь И. А. // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы / Под ред. А. И. Манохина. М.: Наука, 1987. С. 216—220.
- [2] Dernier P. D., Mainer R. G. // Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. N 6. P. 433—440.
- [3] Antonov V. A., Arsenov P. A., Bienert K. E., Potemkin A. V. // Phys. St. Sol. A. 1973. V. 19. N 1. P. 289—299.
- [4] Иванов А. О., Мочалов И. В., Ткачук А. М., Федоров В. А., Феофилов И. П. // Квант. электр. 1975. Т. 2. № 1. С. 188—190.

- [5] O'Hare J. M., Donlan V. L. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1976. V. 14. N 9. P. 3732—3743.
- [6] Медведев В. П., Скворцов А. П. // *Опт. и спектр.* 1980. Т. 28. № 4. С. 758—763.
- [7] Hüfner S., Holmes L., Varsanyi F., Van Uitert L. G. // *Phys. Rev.* 1968. V. 171. N 2. P. 507—513.
- [8] Hamman J., Ocio M. // *Acta Cryst.* 1977. V. A33. Pt 6. P. 975—978.
- [9] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.* М.: Наука, 1972. 672 с.
- [10] Aminov I. K., Kaminskii A. A., Chertanov M. I. // *Phys. St. Sol. B.* 1985. V. 130. N 2. P. 757—766.
- [11] Deb K. K. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1982. V. 43. N 9. P. 819—823.
- [12] Karayianis N., Wortman D. E., Morrison C. A. // *Sol. St. Comm.* 1976. V. 18. N 9/10. P. 1299—1302.
- [13] Андроненко С. И., Бажан А. Н., Бондарь И. А., Иоффе В. А., Малкин Б. Э., Мезенцева Л. П. // *ФТТ.* 1983. Т. 23. № 2. С. 423—429.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова  
АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 августа 1989 г.