

УДК 548:537.611.46

©1995

## МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТУЛИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА

*Н.В.Волкова, Е.А.Зверева, Л.А.Скупетрова*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899, Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 9 января 1995 г.)

В рамках одноименной модели теоретически рассчитаны константы  $K_1$  и  $K_2$  для тулиевого феррита-граната, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод о корректности применения использованной модели к расчету магнитной анизотропии  $Tm_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ . Получена зависимость положения тринадцати нижних энергетических уровней иона  $Tm^{3+}$  от обменного поля  $\beta H$ .

Магнитным свойствам редкоземельных ферритов-гранатов посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований. Тем не менее свойства тулиевого феррита-граната продолжают оставаться еще недостаточно изученными. Имеющиеся в литературе данные об экспериментальных исследованиях намагниченности и магнитной анизотропии  $Tm_3Fe_2O_{12}$  зачастую носят незаконченный характер, а сколько-нибудь обоснованные теоретические исследования вообще отсутствуют.

Ранее было показано, что константы анизотропии тулиевого феррита-граната являются самыми малыми в ряду редкоземельных ферритов-гранатов [1] (рис. 1). С целью объяснить эти экспериментальные результаты нами было проведено теоретическое вычисление энергетических уровней иона  $Tm^{3+}$  в решетке феррита-граната для трех различных направлений обменного поля.

Основное состояние иона тулия  $^3H_6$  расщепляется под действием кристаллического поля на систему из тринадцати подуровней, что делает вычисления достаточно сложными и осуществить их можно, лишь применяя численные методы и ЭВМ. В основу метода расчета положим предположение о том, что состояния  $4f$ -электронов редкоземельного иона, определяющие в основном его магнитные характеристики, локализованы и тесно связаны с состоянием электронов в свободных атомах (ионах). Учет же влияния кристаллического окружения редкоземельного иона и внешнего магнитного поля осуществим в рамках стационарной теории возмущений при помощи модельного гамилтониана  $V$ , который конструируется с использованием свойств симметрии магнитной системы кристалла. Поскольку кристаллическое поле слабее спин-орбитального взаимодействия, рассел-саундерсовские связи не нарушаются, а полный момент, равный в рассматриваемом случае шести, сохраняется, т.е. матричные элементы могут быть вычислены на собственных волновых функциях операторов  $I$  и  $I_z$  ( $z$ -ось квантования).

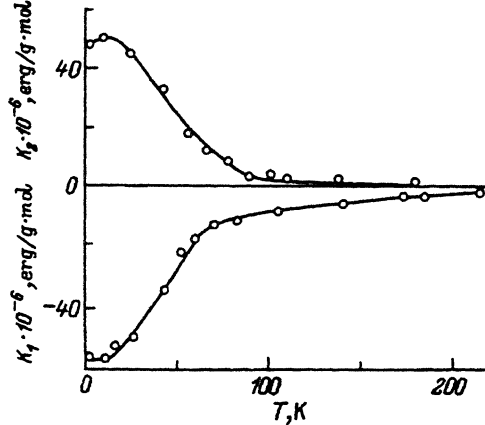


Рис. 1. Зависимость первой  $K_1$  и второй  $K_2$  констант кубической анизотропии феррита-граната  $Tm_3Fe_5O_{12}$  от температуры ( $H = 13.7$  kOe).

Возмущающий потенциал, действующий на редкоземельный ион в решетке граната, записывается в виде

$$V_{\text{pert}} = \sum B_n^m O_n^m - \beta g_i H I_z, \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает кристаллическое поле, действующее на редкоземельный ион в решетке граната, а второе слагаемое соответствует магнитной энергии редкоземельного иона в эффективном поле  $H$ , действующем со стороны ионов  $Fe^{3+}$ . В формуле (1)  $B_n^m$  — параметр кристаллического поля,  $O_n^m$  — эквивалентные операторы,  $\beta$  — магнетон Бора,  $g_i$  — фактор Ланде,  $I_z$  — проекция полного момента  $I$  на ось квантования.

В общем случае кристаллическое поле редкоземельной подрешетки имеет орторомбическую симметрию. Это требует рассмотрения следующих девяти параметров кристаллического поля.

$$V = \alpha B_2^0 O_2^0 + \alpha B_2^2 O_2^2 + \beta B_4^0 O_4^0 + \beta B_4^2 O_4^2 + \beta B_4^4 O_4^4 + \gamma B_6^0 O_6^0 + \\ + \gamma B_6^2 O_6^2 + \gamma B_6^4 O_6^4 + \gamma B_6^6 O_6^6,$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — коэффициенты Стивенса.

Но мы ограничимся кубическим приближением, а ось квантования будем направлять поочередно вдоль осей  $[100]$ ,  $[111]$  и  $[110]$  (рис. 2). Тогда для иона  $Tm^{3+}$  уравнение (1) запишется в виде

$$V_{\text{pert}}[100] = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21O_6^4),$$

$$V_{\text{pert}}[111] = B_4^0 \left( \frac{2}{3} O_4^0 + \frac{40\sqrt{2}}{3} O_4^3 \right) + B_6^0 \left[ \frac{3}{2} O_6^0 + \frac{3}{2} \left( \frac{35\sqrt{2}}{4} \right) O_6^3 + \frac{3}{2} \left( \frac{77}{8} \right) O_6^6 \right],$$

$$V_{\text{pert}}[110] = B_4^0 \left( \frac{1}{4} O_4^0 + 5O_4^2 - \frac{15}{4} O_4^4 \right) + B_6^0 \left[ O_6^0 + \frac{1}{4} \left( \frac{105}{26} \right) O_6^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left( \frac{105}{13} \right) O_6^4 + \frac{1}{4} \left( \frac{231}{26} \right) O_6^6 \right].$$

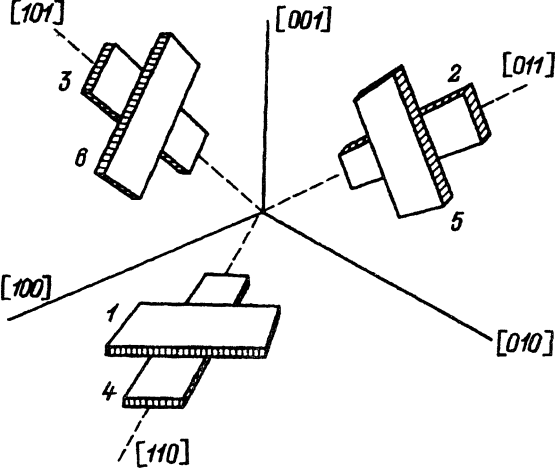


Рис. 2. Шесть неэквивалентных позиций редкоземельных ионов в структуре редкоземельного феррита-граната.

Если ось квантования направлена вдоль оси [100], то общее сингулярное уравнение тринадцатой степени запишется в виде

	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	
6	$V_1 - E$				$V_8$									
5		$V_2 - E$				$V_9$								
4			$V_3 - E$				$V_{10}$							
3				$V_4 - E$				$V_{11}$						
2	$V_8$				$V_5 - E$				$V_{12}$					
1		$V_9$				$V_6 - E$				$V_{11}$				
0			$V_{10}$				$V_7 - E$				$V_{10}$			
-1				$V_{11}$				$V_6' - E$				$V_9$		$= 0$
-2					$V_{12}$				$V_5' - E$				$V_8$	
-3						$V_{11}$				$V_4' - E$				
-4							$V_{10}$				$V_3' - E$			
-5								$V_9$				$V_2' - E$		
-6									$V_8$				$V_1' - E$	

Аналогично составляются уравнения для оставшихся осей. Очевидно, что в явном виде уравнения будут громоздкими и алгебраическими методами вообще неразрешимыми, поэтому при составлении алгоритма вычисления на ЭВМ мы руководствовались следующими соображениями. Компьютерная программа должна производить синтаксический анализ матрицы  $n$ -го порядка на предмет раскрытия детерминанта этой матрицы и составления характеристического многочлена, в котором в нашем случае в качестве собственных значений выступают искомые значения энергий  $E$ .

Чтобы разрешить полученное уравнение, необходимо определить верхний и нижний пределы корней, что сразу многократно увеличивает точность вычислений. Далее на полученном интервале программа должна содержать процедуру нахождения самих корней. И наконец, программа должна включать в себя проверку на точность вычисления.

При составлении характеристического полинома матрицы  $n$ -го порядка мы воспользовались методом Лаверье [2], применяя который, можно получить требуемое сингулярное уравнение в алгебраическом виде. Затем, анализируя полученное уравнение с помощью метода знаковпеременных сумм [3], определяем границы действительных корней, а используя схему Горнера [2], корни находим последовательными итерациями.

Видно, что разработанный метод расчета достаточно прост и удобен. Он позволяет, исходя лишь из известных элементов сингулярной матрицы, сразу же получить конкретные числовые значения энергетических уровней, на которые кристаллическое поле расщепляет основное состояние редкоземельного иона в редкоземельном ферритегранате.

С помощью этого алгоритма была написана программа на языке Turbo Pascal, которая включала в себя помимо всего вышеизложенного цикл расчета зависимостей уровней  $E$  от величины обменного поля  $\beta H$ .

Полученные результаты приведены на рис. 3, *a-c*. Из этого рисунка видно, что основное состояние  $^3H_6$  расщепляется в кристаллическом поле на три триплета, дублет и два синглета, что согласуется с общим принципом расщепления в кубическом поле, ожидаемом согласно теории групп для основного состояния ионов с  $I = 6$ .

Используя полученные энергетические спектры, можно оценить вклад ионов тулия в магнитную кристаллографическую анизотропию тулиевого феррита-граната. Вклад в анизотропию от каждого иона  $Tm^{3+}$  пропорционален свободной энергии, которая по определению есть

$$F_a = -kT \ln Z_s, \quad (2)$$

где  $Z_s = \sum_i \exp(-E_i/kT)$ .

Суммирование в (2) производится по трем энергетическим уровням нижнего триплетного состояния. При усреднении по неэквивалентным позициям (в структуре граната имеются шесть неэквивалентных додекаэдрических ориентаций локальных осей относительно кристаллографических направлений, рис. 2) воспользуемся разложением энергии иона  $Tm^{3+}$  по направляющим косинусам, определяющим ориентацию его магнитного момента относительно локальных кубических осей  $c$ -положения. Формула для определения его магнитного момента относительно локальных кубических осей будет иметь вид

$$F = E_{100} + 4(-E_{100} + E_{110})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + \\ + 27 \left( E_{111} + \frac{1}{3} E_{100} - \frac{4}{3} E_{110} \right) \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \quad (3)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы магнитного момента иона  $Tm^{3+}$  относительно локальных кубических осей  $c$ -положения,  $E_{100}, E_{111}, E_{110}$  — величины энергии нижнего уровня иона  $Tm^{3+}$  в решетке граната при ориентации его магнитного момента вдоль направлений  $[100], [111]$  и  $[110]$  относительно локальных кубических осей.  $E_{100}, E_{111}, E_{110}$  были нами получены как функции от  $\beta H$  (рис. 3).

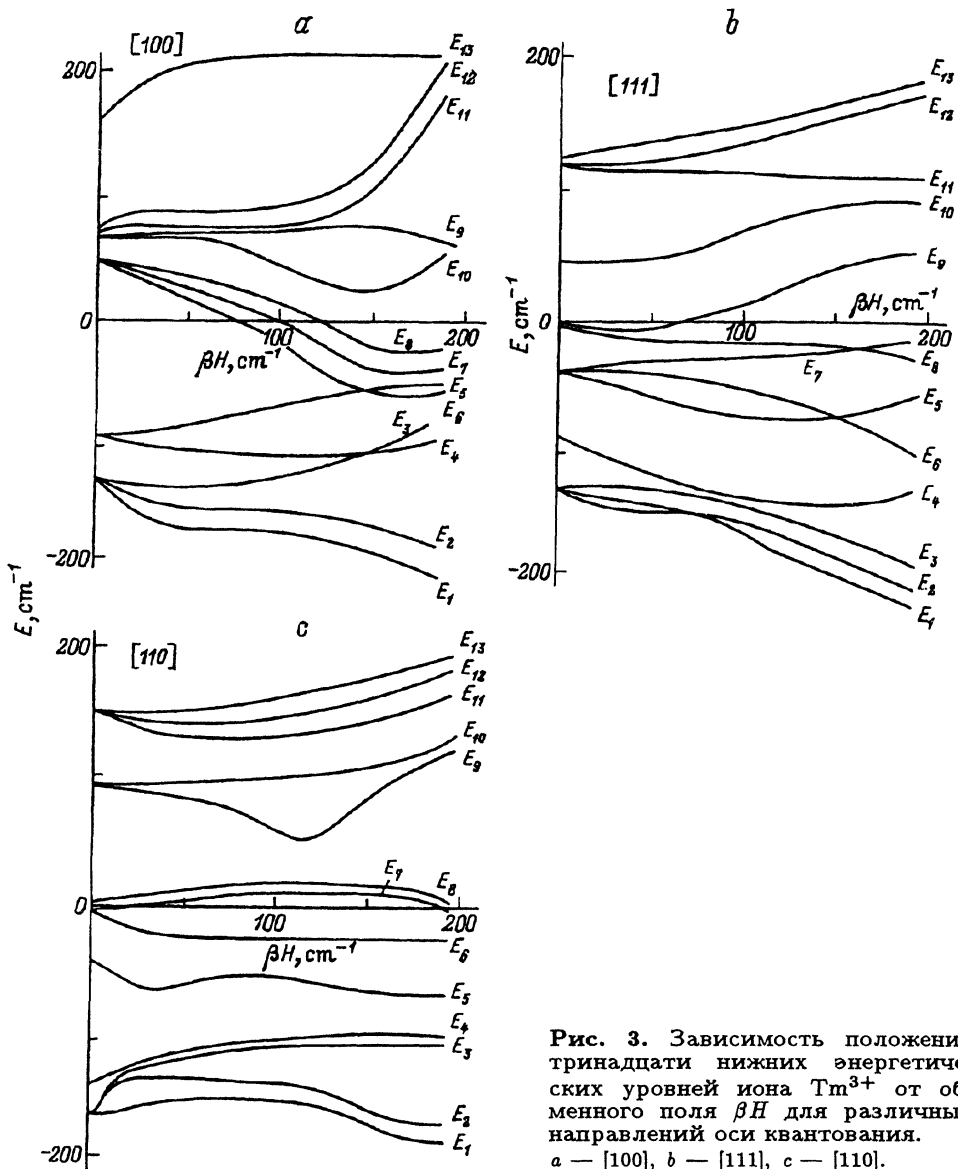


Рис. 3. Зависимость положения тринадцати нижних энергетических уровней иона  $Tm^{3+}$  от обменного поля  $\beta H$  для различных направлений оси квантования. а — [100], б — [111], в — [110].

Если магнитный момент направлен вдоль оси [100], то из формулы (3) имеем

$$F_{100} = \frac{1}{48} E_{100} + \frac{9}{16} E_{111} + \frac{5}{2} E_{110}.$$

Аналогично получаем  $F_{111}$  и  $F_{110}$ .

Величины  $E_{100}$ ,  $E_{111}$ ,  $E_{110}$  определяются из графиков (рис. 3) для значения обменного поля  $\beta H = 14K = 9.58 \text{ cm}^{-1}$ , определенного из комплексных измерений намагниченности насыщения и парамагнитной восприимчивости иона  $Tm^{3+}$  в решетке феррита-граната в работе [4].

Таким образом, для констант анизотропии имеем  $K_1 = 4(F_{110} - F_{100}) = -0.6320 \text{ см}^{-1}$ ,  $K_2 = 27(F_{111} - F_{110}) - 9K_1 = 0.6931 \text{ см}^{-1}$ . Сравнивая эти значения с экспериментальными данными для  $K_1$  и  $K_2$ , взятыми нами из рис. 1 при температуре 4.2 К, мы видим, что совпадение экспериментальных и теоретических данных достаточно удовлетворительное.

Имеющееся расхождение, вероятно, можно объяснить следующими причинами: 1) расчет велся в кубическом приближении, тогда как общий случай требует рассмотрения орторомбической симметрии с-положения редкоземельного иона; 2) экспериментальные константы анизотропии определялись для феррита-граната  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , а теоретический расчет проводился для иттриевого граната с малым содержанием ионов тулия, такое сравнение делалось ввиду отсутствия экспериментальных данных при температурах ниже 77 К для  $\text{Tm}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  для  $x < 3$ ; 3) константы  $B_4^0$  и  $B_6^0$  — подгоночные.

### Список литературы

- [1] Белов К.П., Волкова Н.В., Альмухаметов Р.Ф. ФТТ **26**, 5, 1408 (1984).
- [2] Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. М. (1970).
- [3] Фаддеева В.Н. Вычислительные методы линейной алгебры. М. (1950).
- [4] Wolf W.D., Van Vleck J.N. Phys. Rev. **118**, 1490 (1960).