

УДК 548 : 537.621

© 1991

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ КОНКУРИРУЮЩЕЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРИ НЕМАГНИТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ $3d$ -ИОНОВ В ОРТОФЕРРИТАХ

И. Г. Бострем, Е. В. Силицын

Показано, что в соединениях типа редкоземельных перовскитов  $RFeO_3$ ,  $RCrO_3$  замещение  $3d$ -ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  немагнитным, например  $Al^{3+}$ , может приводить к возникновению конкурирующей магнитной анизотропии.

Микроскопические механизмы магнитной и магнитоупругой анизотропии редкоземельных ортоферритов и ортохромитов — соединений, обладающих уникальным комплексом физических свойств, — исследовались в работах [1, 2]. Как известно, эти соединения (химическая формула  $RMO_3$ , где  $R$  — редкоземельный ион или иттрий,  $M$  —  $3d$ -металл) обладают искаженной перовскитной структурой (группа пространственной симметрии  $D_{2h}^{16}$ ) и являются неколлинеарными антиферромагнетиками, в которых магнитные моменты подрешеток  $d$ -ионов отклонены от строго антипараллельной антиферромагнитной ориентации из-за антисимметричного обмена Дзялошинского—Мория [3, 4], допустимого симметрией  $D_{2h}^{16}$ . В [1, 2] было показано, что в этих соединениях энергию магнитной анизотропии второго порядка можно представить в виде

$$H_{an}^{(2)} = K_1 \sin^2 \vartheta, \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — угол между вектором антиферромагнетизма  $G$  [3] и осью  $a$ , причем основные вклады в константу  $K_1$  дают антисимметричный обмен  $\Delta K_1^{ASE}$  и одноионная кристаллическая анизотропия  $\Delta K_1^{SIA}$  [1, 2].

Величина и знак перечисленных выше основных вкладов в константу анизотропии  $K_1$  для каждого конкретного соединения  $RMO_3$  существенно зависят от характера и величины искажений в нем идеальной перовскитной структуры. Так, антисимметричный обмен в паре спинов  $S_i, S_j$  имеет вид [3, 4]

$$H_{ASE} = d_{ij} [S_i \times S_j], \quad (2)$$

причем величина векторов  $d_{ij}$ , а следовательно, и вклада  $K_1^{ASE}$  определяется, в частности, и тем, насколько угол сверхобменной связи  $M_i^{3+} - O^{2-} - M_j^{3+}$  отличен от значения  $180^\circ$ , соответствующего идеальной перовскитной структуре, в которой  $d_{ij} = 0$ . В свою очередь величина вклада  $\Delta K_1^{SIA}$  зависит от деформаций кислородного окружения иона  $M^{3+} - 6O^{2-}$  по отношению к идеальному октаэдру в неискаженной перовскитной структуре, где  $\Delta K_1^{SIA} = 0$ .

Расчеты, проведенные в [1, 5] для всего ряда  $RFeO_3$  с учетом их конкретной кристаллической структуры, показали, что в некоторых ортоферритах вклады  $\Delta K_1^{ASE}$  и  $\Delta K_1^{SIA}$  конкурируют друг с другом так, что относительно небольшая результирующая константа анизотропии возникает вследствие взаимной компенсации  $\Delta K_1^{ASE}$ ,  $\Delta K_1^{SIA}$ . В частности, в ортоферрите  $YFeO_3$  при  $T=0$  К  $K_1=0.13$  см<sup>-1</sup>/ион, тогда как  $\Delta K_1^{ASE}=0.19$ ,

а  $\Delta K_1^{SIA} = -0.11 \text{ см}^{-1}/\text{ион}$  [2] (небольшой вклад  $\sim 0.05 \text{ см}^{-1}/\text{ион}$  в константу  $K_1$  ( $\text{YFeO}_3$ ) дает классическое магнитодипольное взаимодействие).

Вследствие существенной зависимости величин  $\Delta K_1^{ASE}$ ,  $\Delta K_1^{SIA}$  от параметров кристаллической структуры в исследуемых соединениях могут наблюдаться значительные изменения константы анизотропии в окрестности дефектов, где нарушается примерный баланс конкурирующих вкладов антисимметричного обмена и одноионной анизотропии в  $K_1$ . В частности, знак  $K_1$  в окрестности дефекта может отличаться от ее знака в остальной части кристалла. На существование таких дефектов с конкурирующей анизотропией указывают данные исследований спектров ЯМР реальных кристаллов  $\text{YFeO}_3$  [6].

В данной работе будет исследован еще один возможный механизм воз-

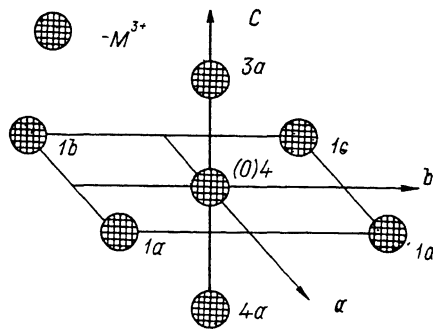


Рис. 1. Ближайшее окружение иона  $M^{3+}$  в  $RMO_3$ .

Цифры 1—4 соответствуют различным магнитным подрешеткам, буквы  $a, b, c, d$  использованы для нумерации возможных положений магнитных вакансий.

никновения конкурирующей магнитной анизотропии в соединениях типа  $RMO_3$ , а именно замещение  $M^{3+}$  ионов немагнитными, например  $Al^{3+}$ . Действительно, такое замещение должно приводить к существенному уменьшению двухионного взаимодействия Дзялошинского—Мория ионов  $M^{3+}$  со своим окружением, оставляя неизменным (разумеется, если не принимать во внимание локальные искажения решетки, вызванные различием ионных радиусов ионов матрицы и примеси) одноионный вклад  $\Delta K_1^{SIA}$  в  $K_1$ . На рис. 1 изображен ион  $M^{3+}$  со своим ближайшим окружением, в которое входят магнитные вакансии. В модели молекулярного поля [6] эффективное поле, действующее на центральный ион (в дальнейшем будем этому иону присваивать индекс «0»), имеет вид

$$g\mu_B \mathbf{H}_{eff}^{(0)} = \sum_{j=1}^{Z_m} I_{0j} \mathbf{S}_j + \sum_{j=1}^{Z_m} [\mathbf{d}_{0j} \times \mathbf{S}_j] = \mathbf{H}_{ex} + \mathbf{H}_{ASE}, \quad (3)$$

где  $I_{0j}$  — интеграл антиферромагнитного обмена ионов  $M^{3+}$ ;  $\mathbf{d}_{0j}$  — вектор Дзялошинского; суммирование в (3) ведется только по  $Z_m$  магнитным ионам. Обменное поле  $\mathbf{H}_{ex}$  (первый член в (3)) в соединениях  $RMO_3$  значительно превосходит поле Дзялошинского  $\mathbf{H}_{ASE}$  (второй член в (3)), поэтому, разлагая вклад в свободную энергию от комплекса (рис. 1) в ряд по малым величинам  $\sim |d_{0j}/I_{0j}|$  и ограничиваясь первыми исчезающими членами, дающими вклад в константу магнитной анизотропии, после громоздких, но несложных вычислений получим

$$\Delta K_1^{ASE} = \Delta K_1^{ASE}(\text{vac}) \langle S_0 \rangle_T \langle \langle S \rangle_T \rangle_{STB}, \quad (4)$$

где

$$\Delta K_1^{ASE}(\text{vac}) = \sum_{j,j'}^{Z_m} [d_{0j}^x d_{0j'}^x - d_{0j}^y d_{0j'}^y], \quad (5)$$

Суммирование в (5) осуществляется по всем магнитным ионам из окружения центрального иона (0) комплекса. Компоненты векторов Дзялошинского  $d^x, d^y$  определяют величину компонент  $C_{y,x}(0), A_{x,y}(0)$  векторов  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{C}$ , описывающих при  $T=0$  так называемую скрытую неколлинеарность магнитных моментов четырех антиферромагнитных подрешеток  $M^{3+}$  ионов [4]:  $\mathbf{A} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4$ ,  $\mathbf{C} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4$ . Экспериментально  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{A}$  могут быть найдены, например, с помощью методов магнитной ней-

тригоналий [7] или ЯМР исследований [8]. Символ  $\langle \dots \rangle_T$  в (5) использован для обозначения обычного (по Гиббсу) среднего значения спина на узле  $j$  с обменным гамильтонианом, рассматриваемым в приближении молекулярного поля, тогда как  $\langle \dots \rangle_{STR}$  соответствует конфигурационному усреднению по случайному распределению немагнитных примесей по узлам решетки.

Как правило, в соединениях  $RMO_3$  вектор анферромагнетизма  $G = M_1 - M_2 + M_3 - M_4$  не выходит из плоскостей  $ab$  или  $ac$ , поэтому имеет смысл рассмотреть константы анизотропии именно для этих плоскостей. В этом случае  $H_{an}^{(2)}$  имеет вид (1). В таблице приведены результаты расчета вклада антисимметричного обмена в константы  $K_1$  для плоскостей  $ab$  и  $ac$  по формуле (4) в соединении  $YFeO_3$  с магнитными вакансиями для различного их распределения по возможным позициям в кластерах типа изображенного на рис. 1. При этом для численных оценок компонент векторов Дзялошинского использованы данные [7, 8] по относительной величине векторов  $A, F, C$  в  $YFeO_3$  и соотношения, связывающие компоненты этих векторов с параметрами  $d_{ij}, I_{ij}$ , приведенные в [1].

Вклад антисимметричного обмена в первую константу анизотропии для  $ac$  и  $ab$  плоскостей при различном положении вакансий

Положение вакансий	$\Delta K_1^{ASE}$ (vac) плоскость $ac$	$\Delta K_1^{ASE}$ (vac) плотность $ab$
1a	-1.24*	1.35
1b	-0.51*	0.52
3a	-2.14*	0.44
1a, 1b	-3.79*	1.15
1a, 3a	0.78	0.72
1b, 3a	1.41	-0.11
1a, 1b, 3a	0.50**	0.5

Примечание. Параметры  $\Delta K_1^{ASE}$  (vac) даны в отношении к величине вклада антисимметричного обмена в константу  $K_1$  в  $YFeO_3$ .

Звездочкой в таблице отмечены распределения магнитных вакансий, для которых знак вклада  $\Delta K_1^{ASE}$  соответствующего комплекса противоположен его знаку в чистом  $YFeO_3$ . Именно для таких комплексов наиболее вероятно возникновение конкурирующей магнитной анизотропии. Если же в первом приближении предположить, что величина вклада  $\Delta K_1^{SIA}(0)$  центрального иона не изменяется при появлении магнитных вакансий в его ближайшем окружении (т. е. деформации «кислородного октаэдра»  $Fe^{3+}-6O^{2-}$ , возникающие при таком немагнитном замещении, малы), то конкурирующая магнитная анизотропия дополнительно может возникать в кластере, отмеченном двумя звездочками.

Косвенным подтверждением данных таблицы может служить обнаруженный экспериментально отрицательный вклад в  $K_1$  на поверхности монокристалла  $ErFeO_3$ , перпендикулярной оси [010], приводящий к существенному увеличению температуры начала спин-ориентационного перехода  $G_x F_x \rightarrow G_z F_z$  [9]. Это можно объяснить тем, что ионы на поверхности (010) эквивалентны ионам в кластерах типа 1a, 1b (см. таблицу), у которых, как следует из проведенных расчетов, константа анизотропии имеет знак, отличный от знака  $K_1$  в чистых  $YFeO_3, ErFeO_3$ .

Следует также отметить, что температурная зависимость величины центрального спина кластера (рис. 1) может существенно отличаться от обычного бриллюэновского вида, характерного для ионов из кластеров без магнитных вакансий. Некоторые примеры зависимостей  $\langle S_0 \rangle_T$  приведены на рис. 2. Видно, что вклад  $\Delta K_1^{ASE}$  для кластеров, содержащих магнитные вакансии, быстро падает с повышением температуры и при достаточном большом числе вакансий становится малым уже в области

$T \ll T_N$ . Таким образом, эффекты обусловленные конкурирующей магнитной анизотропией в соединениях  $\text{RMO}_3$  с немагнитно замещенными  $\text{M}^{3+}$  ионами, должны быть наиболее заметны в области низких температур.

Проведенные в данной работе оценки показывают, что характерные для систем с конкурирующей магнитной анизотропией особенности могут наблюдаться в соединениях типа  $\text{RM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_3$ , где  $\text{M}^1$  — магнитный, а  $\text{M}^2$  — немагнитный  $3d$ -ион; при этом наиболее заметных эффектов следует ожидать в области низких температур  $T \ll T_N$ . Отметим также, что в таких соединениях могут возникать аномалии физических свойств при концентрациях, близких к перколяционному пределу, где энергия обмена мала и эффекты, связанные с флуктуациями анизотропных взаимодействий, должны быть наиболее заметны. Подходящими объектами для экспериментальной проверки предложенного выше механизма возникновения конкурирующей магнитной анизотропии могут служить соединения  $\text{RFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{RCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ , образующие устойчивые твердые растворы во всем диапазоне концентраций  $x$ .

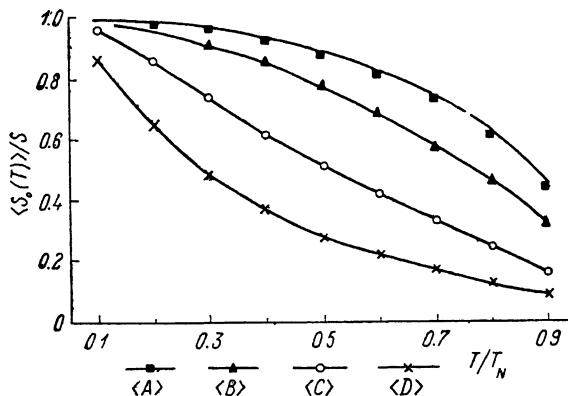


Рис. 2. Температурная зависимость центрального спина кластера  $\langle S_0(T) \rangle$  для различного количества магнитных вакансий в ближайшем окружении.

A — вакансий нет, B — 2, C — 4, D — 5 вакансий.

### Список литературы

- [1] Москвин А. С. // Автореф. докт. дис. М., 1984.
- [2] Кадомцева А. М., Агафонов А. П., Лукина М. М., Милов В. Н., Москвин А. С., Семенов В. А., Синицын Е. В. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 2. С. 700—706.
- [3] Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 6. С. 1547—1562.
- [4] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М., 1979. 317 с.
- [5] Балбашов А. М., Залесский А. В., Кривенко В. Г., Синицын Е. В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 4. С. 293—297.
- [6] Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М., 1968. 271 с.
- [7] Плахтий В. П., Черненко Ю. П. // Тез. докл. Всес. конф. по физике магнитных явлений. Харьков, 1979. С. 394.
- [8] Lutgemeier H., Bohn H. G., Brajczewska M. // J. Magn. Mater. 1980. V. 21. N 3. P. 289—296.
- [9] Балыкина Е. А., Гамьшина Е. А., Криничик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1879—1887.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
23 июля 1990 г.