

УДК 548 : 537.611.44

© 1991

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОХРОМИТАХ С ПЕРЕХОДАМИ МОРИНА

Г. Г. Артемьев, А. М. Кадомцева, М. Д. Кузьмин,
М. М. Лукина, А. С. Москвин, В. В. Чуракаев

Впервые исследованы спонтанные и индуцированные внешним магнитным полем ориентационные переходы типа Морина ($\Gamma_4(G_xF_x) \Rightarrow \Gamma_1(G_y)$) в ортохромитах эрбия, разбавленных немагнитными ионами Y^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} . Данное исследование предпринято с целью определения констант анизотропии ортохромитов в ab -плоскости, что невозможно сделать с помощью традиционных методов. Построены теоретические и экспериментальные фазовые $H-T$ диаграммы и методом их наилучшего согласия определены основные магнитные параметры: анизотропия обменного расщепления основного состояния ионов Er^{3+} , вклад в константу анизотропии в ab -плоскости от Cr -подсистемы и от ванфлековского механизма, возникающего за счет примешивания возбужденных уровней к основному состоянию ионов Er^{3+} , эффективные поля $f-d$ -обмена. Обсуждается также вопрос о роли одноионного механизма Cr -подсистемы в формировании магнитной анизотропии ортохромитов.

Несмотря на то что магнитная анизотропия редкоземельных ортохромитов является одной из важнейших характеристик, ответственных, в частности, за разнообразные ориентационные фазовые переходы, в настоящее время имеется сравнительно мало информации о величинах констант анизотропии в ортохромитах и о формирующих их механизмах. Так, почти полностью отсутствуют данные о величине константы анизотропии в ab -плоскости даже для наиболее хорошо изученного ортохромита иттрия. Трудность определения константы анизотропии в ab -плоскости (K_{ab}) по сравнению с константой анизотропии в ac -плоскости (K_{ac}) связана с тем, что K_{ac} обычно определяют по величине порогового поля, индуцирующего переориентационный переход в ac -плоскости $\Gamma_4(G_xF_x) \Rightarrow \Gamma_2(G_xF_x)$, тогда как для определения K_{ab} необходимо вызвать переориентацию в ab -плоскости из слабоферромагнитного состояния $\Gamma_4(G_xF_x)$ в антиферромагнитное состояние $\Gamma_1(G_y)$, что принципиально невозможно. Определение K_{ab} может упроститься в случае, когда в редкоземельном ортохромите реализуется спонтанный переориентационный переход в ab -плоскости. Такой переориентационный переход $\Gamma_4 \Rightarrow \Gamma_1$ (переход типа Морина) наблюдается, например, в ортохромите эрбия при понижении температуры до $T_M = 9.3$ К. Разбавляя в ортохромите эрбия часть ионов Er^{3+} немагнитными ионами, такими как Y^{3+} , Lu^{3+} , Eu^{3+} , можно попытаться по смещению температуры ориентационного перехода $\Gamma_4 \Rightarrow \Gamma_1$, а также из фазовой $H-T$ диаграммы определить константы анизотропии K_{ab} в $YCrO_3$, $EuCrO_3$ и $LuCrO_3$, что и было целью данной работы.

Исследовалось магнитное поведение монокристаллов $Er_{1-x}Y_xCrO_3$ ($x=0, 0.2, 0.3$), $Er_{0.7}Eu_{0.3}CrO_3$ и $Er_{0.7}Lu_{0.3}CrO_3$, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при изотермическом испарении. Количественное содержание редкоземельных ионов определялось

рентгеноспектральным анализатором JРХ-3 с точностью до 4 %. Изменялись кривые намагничивания на вибрационном магнитометре и кривые крутящих моментов на торсионном анзиметре в интервале температур 2—150 К.

На рис. 1 представлена температурная зависимость спонтанной намагниченности монокристаллов $\text{Er}_{1-x}\text{R}_x\text{CrO}_3$ ($\text{R}=\text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$), определенная из кривых намагничивания экстраполяцией их к нулевому полю. Видно, что для иттрий-замещенных составов, так же как и для ErCrO_3 , с понижением температуры наблюдается переход Морина из слабоферромагнитного состояния Γ_4 (G_xF_x) в антиферромагнитное Γ_1 (G_y), причем

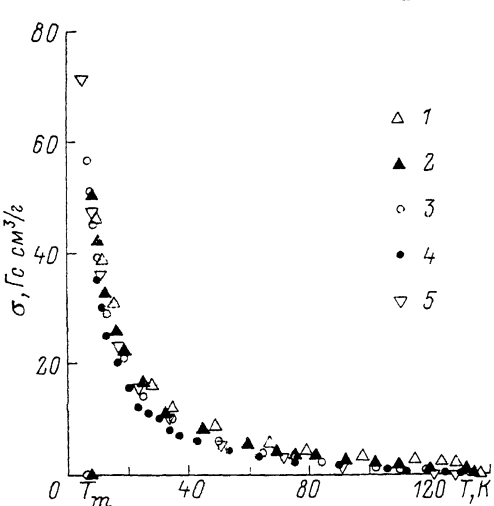


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной намагниченности.

1 — ErCrO_3 ; 2, 3 — $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ ($x=0.2, 0.3$); 4 — $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$; 5 — $\text{Er}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{CrO}_3$.

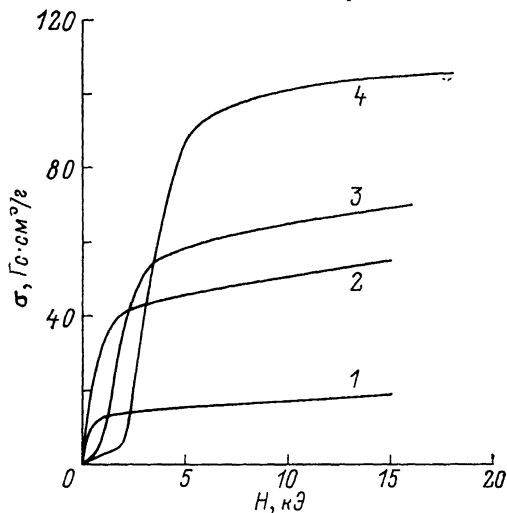


Рис. 2. Кривые намагничивания $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$ вдоль c -оси кристалла.

T , К: 1 — 30, 2 — 9.8, 3 — 7, 4 — 4.2.

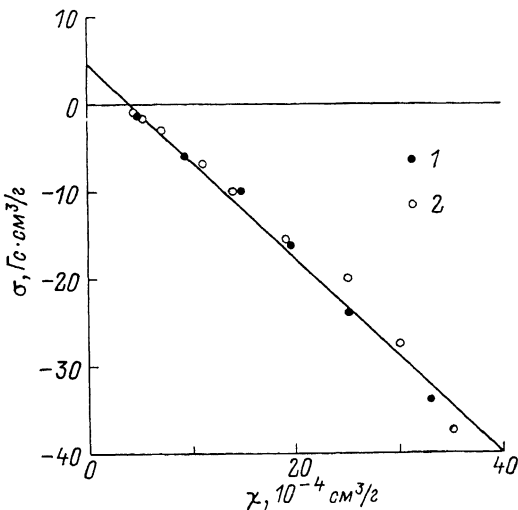
температура Морина смещается вниз практически линейно с ростом концентрации ионов Y^{3+} ($T_M=7.5$ К для $x=0.2$ и 6.3 К для $x=0.3$). При замещении части ионов Er^{3+} на Eu^{3+} ($x=0.3$), которые также являются немагнитными ($J=0$), переориентационный переход $\Gamma_4 \Rightarrow \Gamma_1$ происходит практически при той же температуре, что и в чистом ErCrO_3 ($T_M=9.3$ К). Для состава $\text{Er}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{CrO}_3$, где ионы Lu^{3+} также немагнитны, переход в антиферромагнитное состояние не наблюдается, что затрудняет определение константы анизотропии Cr -подсистемы в ab -плоскости для этого состава. Такое различие в магнитном поведении разбавленных составов свидетельствует, по-видимому, о существенном различии констант анизотропии K_{ab} для YCrO_3 , EuCrO_3 и LuCrO_3 .

На рис. 2 представлены характерные кривые намагничивания, снятые вдоль c -оси кристалла для европий-замещенного ортохромита эрбия. Как видно из рис. 2, изотермы намагничивания изменяют свой характер в зависимости от температуры. При $T > T_M=9.3$ К (кривые 1, 2 на рис. 2), когда слабоферромагнитный момент направлен вдоль c -оси кристалла (фаза Γ_4 (G_xF_x)), а при $T < T_M$ (кривые 3, 4 на рис. 2), когда кристалл антиферромагнитен, в малых полях намагниченность практически равна нулю, а затем с ростом поля в ходе кривой намагничивания наблюдается излом с последующим резким возрастанием намагниченности, которое завершается в полях порядка нескольких килоэрстед. Поле, при котором в ходе кривых намагничивания наблюдается излом, очевидно, соответствует началу ориентационного перехода $\Gamma_1 \Rightarrow \Gamma_4$, а растянутость перехода связана с наличием промежуточного состояния, возникающего при фазовом переходе первого рода; во внутреннем поле при учете размагничивающего фактора $N \approx 2$ переход $\Gamma_1 \Rightarrow \Gamma_4$ происходит скачком

в поле, соответствующем нижнему излому кривых на рис. 2. Это поле принималось за пороговое поле перехода H_n . Из кривых намагничивания, снятых при различных температурах, были определены также величины восприимчивостей вдоль c - и a -осей в фазе Γ_4 и построена зависимость спонтанной намагниченности вдоль c -оси от восприимчивости (рис. 3), которая носила линейный характер. Из наклона прямой $\sigma(\chi) = \sigma_{Cr} + \chi H_0$ было определено обменное поле $H_0 = -1.0 \cdot 10^4$ Э. Несмотря на то что обменное поле вдоль c -оси отрицательно, в температурных зависимостях спонтанных намагниченностей (рис. 1) не наблюдались точки компенсации, так как для наших составов значение восприимчивости ($\chi = 10^{-4}$ см³/г), при которой намагниченность обращается в нуль, имеет место при высоких температурах ($T > T_N$). Пороговые поля для замещенных составов определялись также из кривых крутящих моментов, снятых в ac -плоскости кристалла при $H \approx 3$ кЭ (рис. 4), где хорошо просматривались аномалии при индуцированном поле ориентационном переходе $\Gamma_1 \Rightarrow \Gamma_4$. Для $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$ при $T > T_M = 9.3$ К, когда кристалл был слабым ферромагнетиком в фазе Γ_4 ($G_x F_x$) (кривая 1 на рис. 4), угловые зависимости крутящих моментов в ac -плоскости описываются соотношением

$$M = \pm \sigma_0 H \sin \varphi \frac{\chi_c - \chi_a}{2} H^2 \sin 2\varphi, \quad (1)$$

Рис. 3. Зависимость спонтанной намагниченности от восприимчивости.
1 — $\text{Er}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{CrO}_3$, 2 — $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$.



где φ — угол между направлениями слабоферромагнитного момента σ_0 и внешнего магнитного поля \mathbf{H} . При $T < T_M$ кристалл антиферромагнитен (фаза Γ_1 (G_y)) и вращающий момент при $\varphi = \pi/2$ ($\mathbf{H} \parallel a$) равен нулю. С изменением угла φ , когда проекция магнитного поля на c -ось становится достаточно большой ($H \cos \varphi_{\text{сп}} = H_n^c$), происходит ориентационный переход $\Gamma_1 \Rightarrow \Gamma_4$ и крутящий момент скачком возрастает (кривые 2—5 на рис. 4) до значения, определяемого соотношением (1). Аналогичные особенности в кривых крутящих моментов наблюдались также для иттрий-замещенных составов, для которых также определялись пороговые поля при различных температурах. Температурные зависимости пороговых полей при $\mathbf{H} \parallel c$, определенные из кривых намагничивания и крутящих моментов (фазовые $H-T$ диаграммы), приведены на рис. 5. Как видно из этого рисунка, пороговые поля замещенных составов возрастают по мере удаления от температуры Морина, замещение ионов Er^{3+} на ионы Eu^{3+} значительно сильнее изменяет наклон фазовой $H-T$ диаграммы по сравнению с иттрий-замещенными составами.

Для описания термодинамических свойств системы в области низких температур достаточно ограничиться одноплетным приближением [2]. Для анализа спонтанных и индуцированных полей $\mathbf{H} \parallel c$ спин-переориентационных переходов в ab -плоскости запишем термодинамический потенциал системы в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_{Cr} - \frac{T}{2} (1-x) \sum_{i=\pm} \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\Delta_i}{T} \right), \quad (2)$$

где

$$\Phi_{Cr} = \frac{1}{2} K_{ab}^0 \sin^2 \varphi - m_z^0 H \cos \varphi - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 \quad (3)$$

— термодинамический потенциал подсистемы ионов хрома, перенормированный ванфлековскими поправками, обусловленными взаимодействием основного дублета иона Er^{3+} с возбужденными в обменном поле, создаваемом ионами хрома; $K_{ab}^0 = K_{ab}^{\text{Cr}} + (1-x) K_{ab}^{\text{вф}}$ — константа анизотропии, содержащая хромовый и ванфлековский вклады; φ — угол между вектором антиферромагнетизма и a -осью кристалла; m_z^0 — слабоферромагнитный момент вдоль c -оси кристалла; κ_{\perp} — поперечная восприимчивость Cr-подсистемы; $\Delta^+ = \mu_{zz} H + \Delta_x \cos \varphi \pm \Delta_y \sin \varphi$ — зеемановское полурасщепление основного дублета иона Er^{3+} во внешнем и обменном полях; $\mu_{zz} = 5.65 \mu_B$ — эффективный момент вдоль c -оси; Δ_x и Δ_y — величины

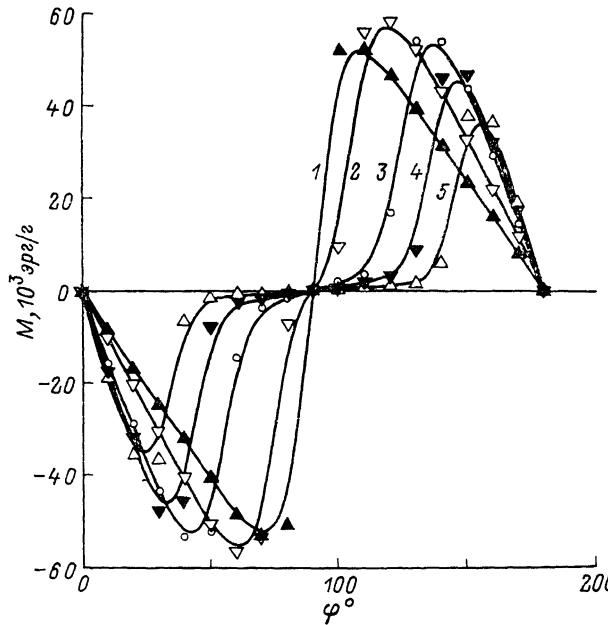


Рис. 4. Кривые крутящих моментов в поле $H=2$ кЭ $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$ в ac -плоскости при $T=9.7$ (1), 9.0 (2), 6.5 (3), 5.5 (4), 4.2 К (5).

обменных полурасщеплений в фазах $\Gamma_4 (G_x)$ и $\Gamma_1 (G_y)$ соответственно. Наблюдаемые в исследованных системах спонтанные переориентационные переходы типа Морина $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ возникают при температурах T_M , при которых сравниваются термодинамические потенциалы в фазах Γ_4 и Γ_1 и выполняется условие

$$K_{ab}^{\text{Cr}} + (1-x) K_{ab}^{\text{вф}} = 2T_M (1-x) \ln \frac{\text{ch} \frac{\Delta_y}{T_M}}{\text{ch} \frac{\Delta_x}{T_M}}. \quad (4)$$

Из (4) могут быть определены константы анизотропии K_{ab}^{Cr} и $K_{ab}^{\text{вф}}$ при условии, что величины расщеплений при замещении ионов Er^{3+} на немагнитные ионы не изменяются. Однако, как видно из рис. 5, в случае европий-замещенного ортохромита эрбия это условие, по-видимому, не выполняется, так как сильно изменяется наклон фазовой $H-T$ диаграммы, что свидетельствует об изменении расщеплений Δ_y и Δ_x , и, следовательно, в этом случае разделить вклады в константу анизотропии от Cr-подсистемы и от ванфлековского механизма представляется затруднительным. С целью определения основных магнитных параметров помимо экспериментальных фазовых $H-T$ диаграмм были построены также теоретические, обозначенные на рис. 5 сплошными линиями. Как показано в ра-

величина порогового поля перехода H_n определяется следующим уравнением:

$$\mu_{zz} H_n = T \operatorname{arsh} \left\{ \exp \left[-\frac{K_{ab}^0}{2T(1-x)} \right] \sqrt{\operatorname{ch}^2 \left(\frac{\Delta_y}{T} \right) + \operatorname{sh}^2 \left(\frac{\mu_{zz} H_n}{T} \right)} \right\} - \Delta_x. \quad (5)$$

Величины параметров K_{ab}^0 , Δ_x и Δ_y были определены из условия наилучшего согласия теоретических температурных зависимостей порогового поля $H_n(T)$ с результатами эксперимента (рис. 5). При этом, следуя [2], сумма полурасщеплений считалась фиксированной $\Delta_x + \Delta_y = 10$ К, а варьировались их разность $\Delta_y - \Delta_x$ и константа анизотропии K_{ab}^0 . Теоретические зависимости $H_n(T)$ при оптимальных значениях подгоночных параметров показаны на рис. 5 сплошными линиями. Для системы $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ были получены следующие значения подгоночных параметров: $\Delta_x = 4.57$ К, $\Delta_y = 5.43$ К и $K_{ab}^0 = 0.86, 0.81, 0.79$ К для $x = 0, 0.2, 0.3$, что хорошо описывается приближенной формулой

$$K_{ab}^0 = K_{ab}^{\text{Cr}} + (1-x) K_{ab}^{\text{Y}},$$

где $K_{ab}^{\text{Cr}} = 0.62$ К, $K_{ab}^{\text{Y}} = 0.24$ К. Для $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$ подгоночные пара-

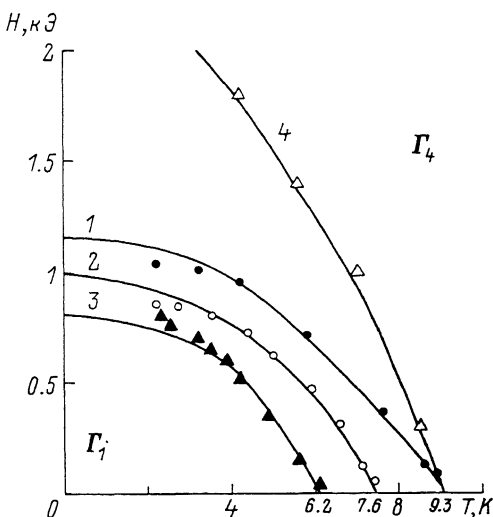


Рис. 5. Фазовые $H_c - T$ диаграммы. 1 — ErCrO_3 , 2 — $\text{Er}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CrO}_3$, 3 — $\text{Er}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CrO}_3$, 4 — $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$. Сплошные кривые — теория.

метры имели следующие значения: $\Delta_x = 4.2$ К, $\Delta_y = 5.8$ К и $K_{ab}^0 = 1.1$ К. Поскольку в этом случае в отличие от иттрий-замещенных составов величины расщеплений основного состояния ионов Er^{3+} изменялись при разбавлении ионами Eu^{3+} , разделение вкладов в K_{ab}^0 от различных механизмов нам не удалось сделать. Наблюдаемое в $\text{Er}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{CrO}_3$ изменение основных параметров системы по сравнению с системой $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$, очевидно, связано с тем, что ионные радиусы Er^{3+} и Y^{3+} близки и замещение не вносит искажения в структуру, тогда как ионы Eu^{3+} имеют значительно больший ионный радиус и существенно искажают геометрию ближайшего окружения.

Наблюдаемое различие в температурах Морина и константах анизотропии исследованных составов при изоструктурном замещении ионов Er^{3+} на ионы Y^{3+} , Eu^{3+} и Lu^{3+} нельзя объяснить без рассмотрения вклада в константу анизотропии от одноионного механизма, поскольку вклады от других механизмов — магнитодипольной анизотропии и антисимметричного обмена — относительно слабо изменяются в ряду редкоземельных ортоферритов и ортохромитов [3]. Расчет констант одноионной анизотропии ортоферритов в рамках деформационной модели с учетом вкладов от деформаций E -типа, характеризующих растяжение (сжатие) октаэдров вдоль оси, и от деформаций T -типа, характеризующих изменение углов связи взаимодействующих ионов, проводился в работе [3]; было показано, что одноионная анизотропия вносит значительный вклад в константу анизотропии и претерпевает существенное изменение в ряду ортоферритов. Для редкоземельных ортохромитов подобный расчет одноионной анизотропии не проводился из-за отсутствия детальных рентгеновских данных. Обнаруженная нами чувствительность анизотропных свойств ортохромитов к искажениям, вносимым различными замещающими ио-

нами, указывает на то, что в ортохромитах, так же как и в ортоферритах, одноионный механизм вносит существенный вклад в формирование магнитной анизотропии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hasson A., Hornreich R. M., Komert Y., Wanklyn B. M., Yaegen I. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 5051—5067.
- [2] Кадомцева А. М., Кузьмин М. Д., Лукина М. М., Мухин А. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 251—258.
- [3] 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 (8). С. 700—706.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
17 июля 1991 г.
