

УДК 548; 537.611.44

© 1992

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ОРТОХРОМИТОВ ДИСПРОЗИЯ И ТЕРБИЯ

Г. Г. Артемьев, Г. П. Воробьев, И. А. Зорин, А. М. Кадомцева,
А. В. Ковалев, М. М. Лукина, В. Н. Милов

Впервые в ортохромитах диспрозия и тербия, где редкоземельная подсистема разбавлена немагнитными ионами Y^{3+} , реализованы спонтанные спин-переориентационные переходы $\Gamma_4(G_x F_z) \rightarrow \Gamma_2(G_z F_x)$, обусловленные новым механизмом — конкуренцией анизотропии Сг-подсистемы, стабилизирующей фазу $\Gamma_4(G_x F_z)$, и анизотропии за счет ванфлековского механизма $f-d$ -обмена, стабилизирующей фазу $\Gamma_2(G_z F_x)$. Показано, что характерной особенностью наблюдаемых ориентационных переходов является то, что они возникают при температурах $T \gg \Delta E$, когда становится существенным примешивание к основному состоянию редкоземельных ионов возбужденных уровней и вклад в константу анизотропии от ванфлековского механизма становится зависящим от температуры. Установлено также, что отсутствие спин-переориентационных переходов в ортоферрите тербия с эквивалентным разбавлением редкоземельной подсистемы ионами Eu^{3+} ($J = 0$) связано с подавлением анизотропии за счет ванфлековского механизма Tb^{3+} чрезвычайно большой анизотропией Сг-подсистемы в $EuCrO_3$, величина которой была впервые определена в данной работе ($K_{ac}^{EuCrO_3} = 0.53$ К по сравнению с $K_{ac}^{YCrO_3} = 0.185$ К).

Известно, что в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах за формирование магнитной анизотропии и появление спин-переориентационных переходов (СПП) ответственно анизотропное $f-d$ -взаимодействие [1,2]. В большинстве редкоземельных ортоферритов наиболее распространен СПП $\Gamma_4(G_x F_z) \rightarrow \Gamma_2(G_z F_x)$, который возникает в результате конкуренции анизотропии d -подсистемы, стабилизирующей магнитную структуру $\Gamma_4(G_x F_z)$, и анизотропии зеемановского расщепления основного дублета (квазидублета) редкоземельного иона, стабилизирующей $\Gamma_2(G_z F_x)$. В отличие от ортоферритов в ортохромитах из-за большой величины анизотропного $f-d$ -обмена (СПП) $\Gamma_4(G_x F_z) \rightarrow \Gamma_2(G_z F_x)$ встречается крайне редко и в целом ряде ортохромитов ниже T_N Сг-подсистемы наблюдается магнитная структура $\Gamma_2(G_z F_x)$, обусловленная вкладом в магнитную анизотропию за счет зеемановского механизма. Отличительной особенностью ортохромитов диспрозия и тербия является то, что для них вклад в магнитную анизотропию за счет зеемановского механизма настолько мал [3,4], что магнитная структура Γ_2 за счет него могла бы реализоваться только в области низких температур, где при температуре ~ 4 К должен был бы наблюдаться СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$. Тем не менее в этих ортохромитах отсутствует СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ и при всех температурах ниже T_N наблюдается магнитная структура Γ_2 . Это связано с тем, что основной вклад в магнитную анизотропию ортохромитов диспрозия и тербия вносит ванфлековский механизм, обусловленный анизотропией взаимодействия основного дублета с возбужденными уровнями [3,4]. Отсутствие СПП в этих ортохромитах «обедняет» спектр их магнитных свойств и затрудняет анализ в них различных магнитных взаимодействий.

В этой связи представляло интерес синтезировать и исследовать монокристаллы разбавленных ортохромитов диспрозия и тербия с целью частичного подав-

ления вклада в магнитную анизотропию от ванфлековского механизма и реализации в этих соединениях ориентационного перехода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, обусловленного новым механизмом: конкуренцией магнитной анизотропии S_g -подсистемы и анизотропии за счет ванфлековского механизма.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования проводились на монокристаллах $Du_xY_{1-x}CrO_3$ ($x = 0.21, 0.3, 0.5$), $Tb_{0.1}R_{0.9}CrO_3$ ($R = Y; Eu$), которые были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при изотермическом испарении. Количественное содержание ионов Du^{3+} , Tb^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+} определялось рентгеноспектральным методом с точностью до 4%. Проводились измерения кривых намагничивания вибрационным магнитометром в полях до 60 кЭ, кривых крутящих моментов на торсионных магнитных весах в полях до 12 кЭ в интервале температур 2—200 К. Проводились также измерения магнитострикции при индуцированной внешней магнитным полем спиновой переориентации в $DuCrO_3$ и $EuCrO_3$ в импульсных магнитных полях до 100 кЭ методом пьезодатчика.

Из изотерм намагниченности и кривых крутящих моментов, снятых при различных температурах, определялись спонтанная намагниченность и ее температурная зависимость (рис. 1). Как видно из этого рисунка для системы $Du_xY_{1-x}CrO_3$ с понижением температуры происходит СПП $\Gamma_4(G_xF_z) \rightarrow \Gamma_2(G_zF_x)$, температура которого смещается в область более низких температур по мере

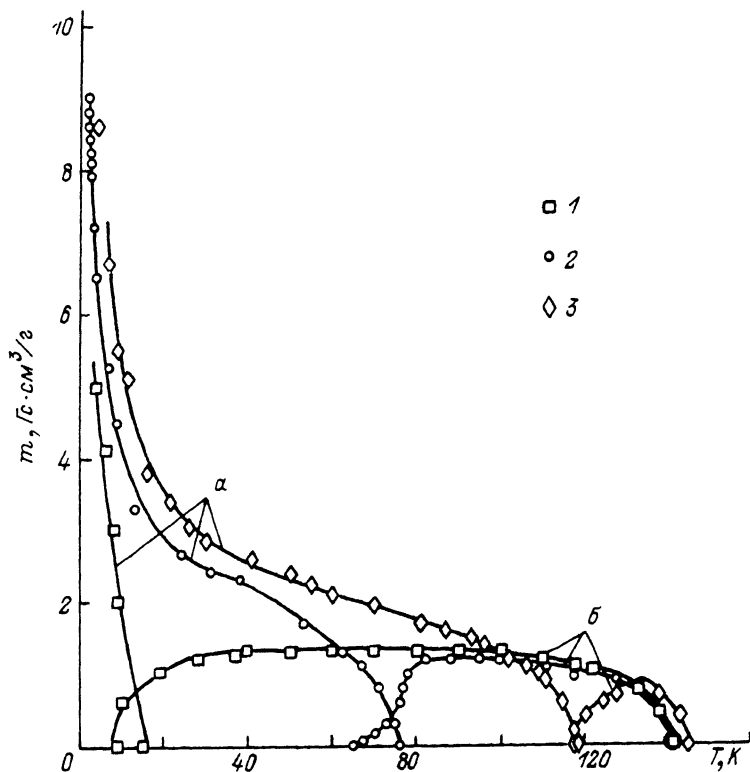


Рис. 1. Температурная зависимость спонтанной намагниченности системы $Du_xY_{1-x}CrO_3$ ($1 - x = 0.21, 2 - 0.3, 3 - 0.5$) для a -оси (а) и c -оси (б).

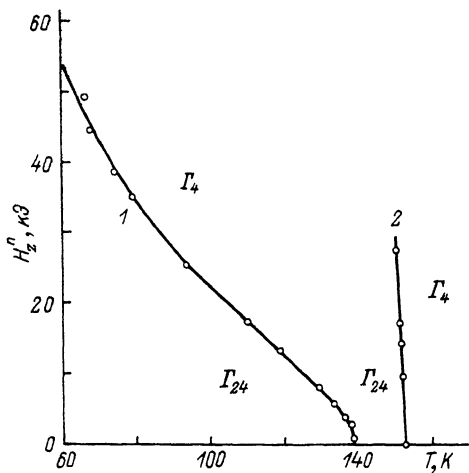


Рис. 2. Фазовая H_z^p - T -диаграмма для $DyCrO_3$ (1) и $TbCrO_3$ (2).

= 153 К, что связано, по-видимому, с тем, что для $TbCrO_3$ магнитная анизотропия, стабилизирующая фазу Γ_2 , возрастает значительно сильнее, чем в $DyCrO_3$. Поэтому с целью реализации спонтанного ориентационного перехода $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ в ортохромите тербия было предпринято сильное разбавление редкоземельной подсистемы, при этом в качестве разбавляющих ионов брались немагнитные ионы Y^{3+} и Eu^{3+} ($J=0$), имеющие различные ионные радиусы (составы $Tb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ и $Tb_{0.1}Eu_{0.9}CrO_3$ соответственно). Как видно из рис. 3, где представлены температурные зависимости спонтанной намагниченности составов $Tb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ (а) и $Tb_{0.1}Eu_{0.9}CrO_3$ (б), разбавление редкоземельной подсистемы в $TbCrO_3$ ионами Y^{3+} и Eu^{3+} приводит к качественному различию магнитного поведения при одинаковом содержании разбавляющих ионов. Так, для состава $Tb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ с понижением температуры в интервале $\Delta T_R = 127 \div 75$ К

разбавления ионов Dy^{3+} немагнитными ионами Y^{3+} ($T_R = 119, 75-65, 16-8$ К для $x = 0.5, 0.3, 0.21$ соответственно). Следует отметить, что в чистом $DyCrO_3$ при всех температурах ниже $T_N = 140$ К в отсутствие поля наблюдается магнитная структура $\Gamma_2(G_z F_x)$, а индуцировать СПП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ при $H \parallel c$ в полях до 60 кЭ удается только выше 65 К. Пороговые поля, индуцирующие спиновую переориентацию, определялись традиционным методом [1] из кривых намагничивания и магнитострикции, в ходе полевой зависимости которых наблюдались изломы в полях, соответствующих завершению спиновой переориентации. Соответствующая фазовая H_z - T -диаграмма приведена для $DyCrO_3$ на рис. 2. Там же представлена фазовая H_z - T -диаграмма для $TbCrO_3$, для которого СПП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ удается индуцировать только в непосредственной близости от $T_N =$

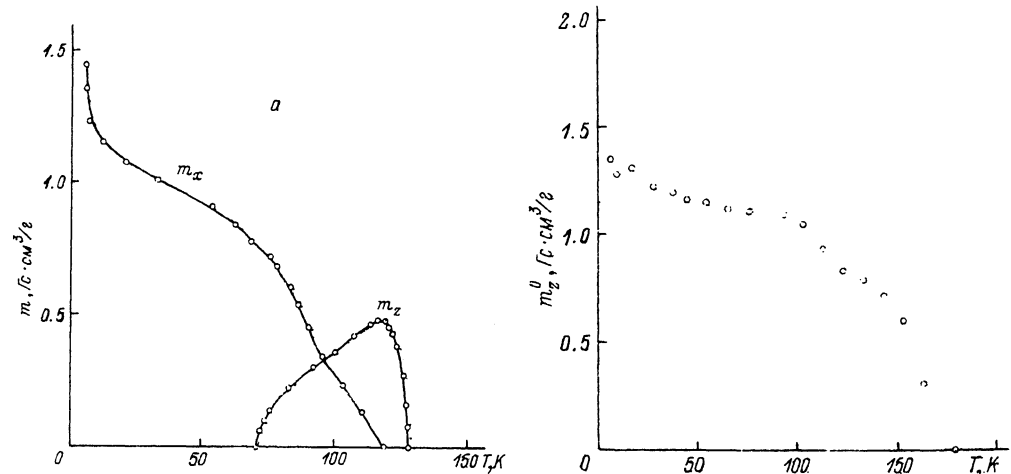


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной намагниченности кристаллов $Tb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ (а), $Tb_{0.1}Eu_{0.9}CrO_3$ (б).

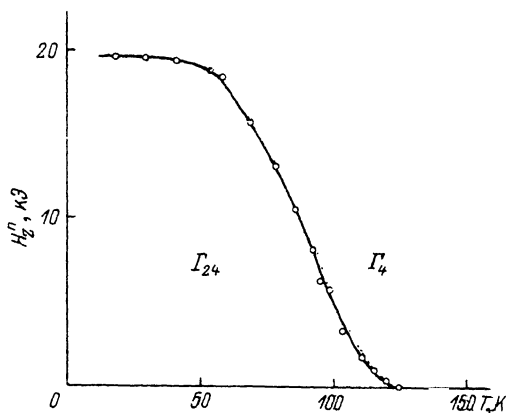


Рис. 4. Фазовая $H_z^{\text{II}}-T$ -диаграмма для $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$.

реализуется СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, тогда как для $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$ при всех температурах ниже $T_N = 178$ К наблюдается магнитная структура Γ_4 . Поскольку к появлению спонтанных СПП в этих соединениях приводит, очевидно, конкуренция магнитной анизотропии Сг-подсистемы, стабилизирующей фазу Γ_2 , и Tb-подсистемы, стабилизирующей фазу Γ_4 , отсутствие спиновой переориентации в $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$ указывает, по-видимому, на то, что константа анизотропии Сг-подсистемы в этом составе существенно больше, чем в $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$. Об этом же свидетельствует изучение в этих соединениях индуцированного внешним магнитным полем переориентационного перехода $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$. Для состава $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$ при $H \parallel c$ наблюдался СПП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ вплоть до самых низких температур и была построена фазовая H_z-T -диаграмма (рис. 4). Как видно из рис. 4, при $T < 50$ К пороговые поля H_z^p не зависят практически от температуры, что не может быть объяснено в рамках зеемановского механизма анизотропии ионов Tb^{3+} и требует привлечения рассмотрения ванфлековского механизма анизотропии. Для $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$ магнитное поле $h \parallel a$ до 60 кЭ не индуцировало СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, что еще раз

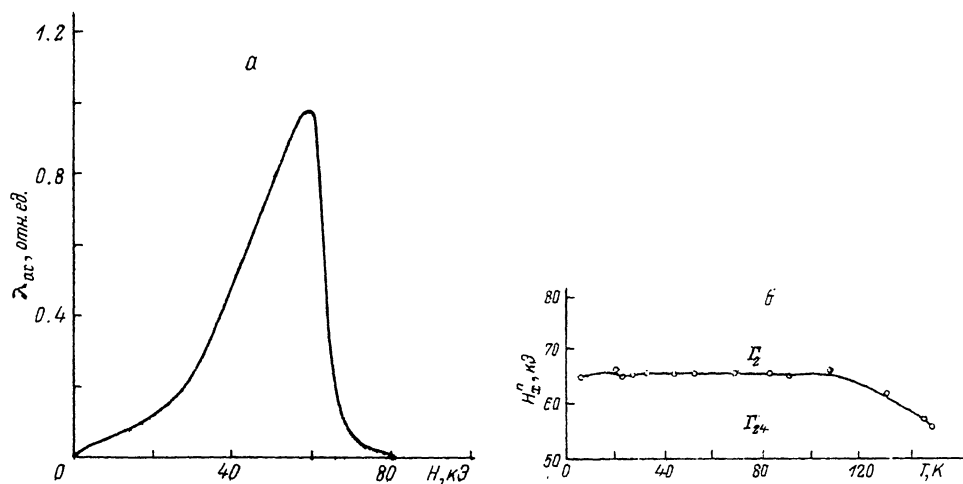


Рис. 5. Зависимость сдвиговой деформации λ_{ac} от внешнего магнитного поля $H \parallel a$ (а) и фазовая $H^{\text{II}}-T$ -диаграмма для EuCrO_3 (б).

свидетельствует о большой величине магнитной анизотропии Cr -подсистемы в этом соединении, стабилизирующей фазу Γ_4 . Это указывает на различие констант анизотропии Cr -подсистемы в ac -плоскости для чистых YCrO_3 и EuCrO_3 , что, однако, нуждается в экспериментальном подтверждении. Если для YCrO_3 известна величина порогового поля, индуцирующего СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ ($H_x^* \approx 40$ кЭ при 4.2 К), и определена константа анизотропии $K_{ac} = 0.185$ К [5,6], то для EuCrO_3 подобная информация отсутствует. С целью непосредственного определения порогового поля и константы анизотропии в EuCrO_3 было предпринято измерение сдвиговой магнитоэлектрики, возникающей в процессе спиновой переориентации в ac -плоскости [6]. Измерения сдвиговой магнитоэлектрики проводились в импульсном магнитном поле до 100 кЭ методом пьезодатчика с помощью у-среза кварца (рис. 5, а). За величину порогового поля принималось поле, соответствующее завершению спиновой переориентации, при котором сдвиговая деформация обращалась в нуль. Как видно из рис. 5, а, величина порогового поля, индуцирующего СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в EuCrO_3 при $T = 4.2$ К, равна $H_x^* \approx 67$ кЭ, т. е. существенно превышает пороговое поле для YCrO_3 . Температурная зависимость порогового поля для EuCrO_3 (фазовая $H_x - T$ -диаграмма) приведена на рис. 5, б. По величине порогового поля определялась константа анизотропии Cr -подсистемы в ac -плоскости K_{ac} в разложении энергии:

$$\Phi_{\text{Cr}}^0(\theta) = \frac{1}{2} K_{ac} \cos^2 \theta + K'_{ac} \cos^4 \theta - m_0 H_x \cos \theta - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H_x^2, \quad (1)$$

где θ — угол, определяющий ориентацию вектора антиферромагнетизма $\mathbf{G} = (\sin \theta, 0) \cos \theta$ в ac -плоскости относительно c -оси кристалла по формуле

$$K_{ac} = m_0 H_x^n + \chi_{\perp} H_x^{2n}. \quad (2)$$

Подставляя в (2) $m_0 = 1.37$ Гс \cdot см³/Г, $\chi_{\perp} = 2 \cdot 10^{-5}$ см³/Г, получим $K_{ac}^{\text{EuCrO}_3} = 0.53$ К, что значительно превышает $K_{ac}^{\text{YCrO}_3} = 0.185$ К, полученную аналогичным образом в работе [5], чем и объясняется наблюдаемое различие магнитного поведения $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$ и $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$, в частности отсутствие спонтанного и индуцированного полем ориентационных переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в европийзамещенном ортохромите тербия.

Для описания магнитных свойств и ориентационных переходов в разбавленных редкоземельных ортохромитах при низких ($T \ll \Delta E$, ΔE — интервал между нижним дублетом (квазидублетом) и следующим возбужденным уровнем) обычно (см., например, [1,2]) пользуются простой однодублетной моделью, в которой термодинамический потенциал системы в расчете на молекулу может быть записан в виде

$$\Phi(\theta) = \Phi_{\text{Cr}}(\theta) - \frac{1}{2} x T \ln 2 \operatorname{ch} \frac{\Delta(H, \theta)}{T}, \quad (3)$$

где термодинамический потенциал $\Phi_{\text{Cr}}(\theta)$ Cr -подсистемы перенормирован ван-Флековскими поправками, связанными с примешиванием к основному состоянию редкоземельных ионов возбужденных состояний, так что $K_{ac} = K_{ac}^{\text{Cr}} + x K_{ac}^{\text{Rd}}$, $K_{ac}^{\text{Rd}} = K_{ac}^{\text{Rd}}(0) \operatorname{th}(\Delta E/2T)$, а $\Delta(H, \theta)$ — расщепление основного дублета (квазидублета) редкоземельного иона во внешнем и молекулярном полях. Минимизируя (3) по T при $H = 0$, получаем для начала и конца переориентационного перехода

$$T_{R1} = \frac{x \Delta^2}{K_{ac}}, \quad T_{R2} \approx \frac{x \Delta^2}{K_{ac} + K_{ac}^{\text{Cr}}}. \quad (4)$$

Отметим, однако, что полученные соотношения справедливы только в том случае, когда СПП наблюдается в области температур $T \ll \Delta E$ ($\Delta E = 75$ К для DyCrO_3

[7] и $\Delta E = 100$ К для TbCrO_3 [4]), т. е., строго говоря, только для состава $\text{Dy}_{0.21}\text{Y}_{0.79}\text{CrO}_3$ ($T_{R1} = 16$ К, $T_{R2} = 8$ К). Подставляя для $x = 0.21$ значения T_{R1} , T_{R2} и значение $\Delta = 0.84$ К [3], можно определить суммарную константу анизотропии для $x = 0.21$; $K_{ac} = 9.8 \cdot 10^{-3}$, $K_{ac} = 8.4 \cdot 10^{-3}$ К. Отличное от нуля значение константы анизотропии 4-го порядка K_{ac} (в чистом YCrO_3 $K_{ac} = 0$ [5]) связано, по-видимому, с флуктуацией анизотропии из-за неоднородного распределения редкоземельных ионов в кристалле. Малое значение суммарной константы анизотропии 2-го порядка K_{ac} разбавленных составов по сравнению с $K_{ac} = 0.185$ К YCrO_3 свидетельствует о том, что вклад в константу анизотропии от ванфлековского механизма велик и противоположен по знаку константе анизотропии Сг-подсистемы, т. е. стабилизирует магнитную структуру Γ_2 . Очевидно, что из-за большой величины ванфлековской анизотропии в чистом DyCrO_3 в отсутствие поля реализуется магнитная структура Γ_2 и индуцировать СПП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ удастся только в области температур, где константа за счет ванфлековского механизма начинает убывать (рис. 2).

Для составов $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($x = 0.3$ и 0.5) и $\text{Tb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$ применение для анализа СПП термодинамического потенциала (3) становится некорректным, так как СПП наблюдаются для них в области температур $T \gg \Delta E$, где становится существенным примешивание к основному состоянию редкоземельных ионов возбужденных уровней. В этой области температур вклад в константу анизотропии от зеemannовского механизма незначителен, а анизотропия за счет ванфлековского механизма становится зависящей от температуры и спиновая переориентация возникает, когда ванфлековская анизотропия компенсирует магнитную анизотропию Сг-подсистемы. При понижении температуры константа анизотропии за счет ванфлековского механизма перестает зависеть от температуры и превалирует над анизотропией Сг-подсистемы, что приводит к стабилизации магнитной структуры Γ_2 . Отсутствие спонтанных и индуцированных внешним полем СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ в $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$ связано, очевидно, с тем, что в этом составе, несмотря на большую величину константы анизотропии, за счет ванфлековского механизма Tb^{3+} при температурах $T < T_N$ выполняется соотношение $K_{ac}^{\text{Cr}} \gg 0.1 K_{ac}^{\text{вф}}$. О превалирующем вкладе в магнитную анизотропию $\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{CrO}_3$ от ванфлековского механизма свидетельствует также, как упоминалось выше, характер фазовой $H_z^n(T)$ -диаграммы (рис. 4). При $T < 50 \div 70$ К, где вклад от ванфлековского механизма не зависит от температуры, пороговое поле также практически постоянно, спад его наблюдается только в области температур, где анизотропия за счет ванфлековского механизма начинает уменьшаться.

Таким образом, причиной появления высокотемпературных спонтанных СПП в разбавленных ортохромитах и индуцированных полем СПП в DyCrO_3 и TbCrO_3 является новый необычный для ортохромитов механизм: конкуренция магнитной анизотропии Сг-подсистемы, стабилизирующей фазу Γ_4 , и анизотропия за счет ванфлековского механизма, стабилизирующего фазу Γ_2 . Причем специфической особенностью этих переходов является то, что спиновая переориентация может появиться только в той области температур ($T \gg \Delta E$), где вклад в анизотропии от ванфлековского механизма начинает убывать как $\text{th}(\Delta E/2T)$.

Список литературы

- [1] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.
- [2] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 294 с.
- [3] Белов Д. В., Зорин И. А., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Лукина М. М., Матвеев В. М. // Вестник МГУ. Сер. 3. Т. 29. № 7. С. 77—82.
- [4] Gordon J. D., Hornreich R. M., Shtrikman S., Wanklyn B. M. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 7. P. 3012—3017.
- [5] Jacobs I. S., Burne H. F., Levinson L. M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 1631—1633.

- [6] Кадомцева А. М., Агафонов А. П., Милов В. Н., Москвин А. С., Семенов В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 8. С. 400—403.
- [7] Schuchert H., Hufner S., Faulhaber R. // Z. Phys. 1969. V. 220. N 3. P. 280—292.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
1 октября 1991 г.

