

УДК 548 : 537.611.44

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОРТОХРОМИТЕ ДИСПРОЗИЯ С МАГНИТНЫМИ ВАКАНСИЯМИ

И. А. Зорин, А. М. Кадомцева, И. Б. Крынецкий,
М. М. Лукина, А. А. Мухин

Обнаружен спонтанный ориентационный переход из слабоферромагнитного (Γ_2) в антиферромагнитное (Γ_1) состояние в DyCrO_3 при замещении части ионов Cr^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} (8 %), играющими роль магнитных вакансий в Cr-подсистеме. Получены экспериментальная и теоретическая фазовые H_x — T -диаграммы, из сопоставления которых определены основные параметры магнитных взаимодействий в системе.

Ранее [1, 2] было обнаружено гигантское влияние магнитных вакансий — немагнитных примесных ионов типа Al^{3+} , Ga^{3+} — на магнитную анизотропию и ориентационные фазовые переходы в ортоферритах с изинговскими редкоземельными ионами. Было показано, что дополнительный вклад в энергию анизотропии возникает за счет появления на редкоземельных ионах сильного обменного поля $H_{\text{МВ}} \sim 10$ кЭ, обусловленного раскомпенсацией изотропного f — d -взаимодействия вблизи магнитной вакансии.

Так, в DyFeO_3 , где восприимчивость ионов Dy^{3+} максимальна вдоль b -оси, вклад в анизотропию от магнитных вакансий стабилизирует антиферромагнитную фазу Γ_1 (G_y). Это приводит к сильному повышению температуры наблюдаемого в чистом DyFeO_3 ориентационного перехода типа Морина Γ_4 ($G_x F_x$) \rightarrow Γ_1 (G_y) [1]. Представляло интерес исследовать влияние немагнитных примесей в Cr-подрешетке на магнитную анизотропию DyCrO_3 . В ортохромите диспрозия во всем интервале температур ниже $T_{N1} = 140$ К Cr-подсистема находится в слабоферромагнитном состоянии Γ_2 ($G_x F_x$) [3, 4], поэтому магнитные вакансии здесь могут вызвать новый ориентационный переход в антиферромагнитное состояние Γ_1 (G_y). Целью данной работы является изучение спонтанных и индуцированных внешним магнитным полем фазовых переходов в ортохромите $\text{DyCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, в котором роль магнитных вакансий играют ионы Al^{3+} .

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы $\text{DyCr}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_3$ были выращены раствор—расплавным методом при изотермическом испарении. Количественное содержание ионов Al^{3+} определялось с помощью рентгеноспектрального анализа с точностью до 4 %. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре в полях до 60 кЭ в интервале температур 1.7—150 К. Типичные изотермы намагниченности, снятые вдоль a -оси кристалла, приведены на рис. 1. Температурная зависимость спонтанной намагниченности, полученная экстраполяцией к нулевому полю изотерм намагниченности, изображена на рис. 2. В исследуемом составе значение $T_{N1} = 112$ К из-за разбавления Cr-подсистемы заметно ниже, чем в DyCrO_3 ($T_{N1} = 140$ К). При температурах ниже T_{N1} слабоферромагнитный

момент $\text{DyCr}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_3$, как и в DyCrO_3 , направлен вдоль a -оси кристалла (магнитная структура $\Gamma_2 (G_x F_x)$). При понижении температуры ниже 50 К магнитный момент начинает уменьшаться, обращаясь в нуль при 18 К, при этом температурная зависимость намагниченности имеет сложный ступенчатый характер. Исчезновение магнитного момента по a -оси при $T < 18$ К не сопровождается его возникновением по c -оси (рис. 3) и, следовательно, свидетельствует о том, что происходит переориентационный переход в антиферромагнитное состояние $\Gamma_1 (G_y)$, которое, как будет показано ниже, стабилизируется магнитными вакансиями. Уменьшение магнитного момента в интервале 18—50 К связано, по-видимому, с угловой ориентацией спинов ионов Cr^{3+} в bc -плоскости (магнитная структура $\Gamma_{21} (G_y F_x)$). В интервале температур 1.5—18 К удается

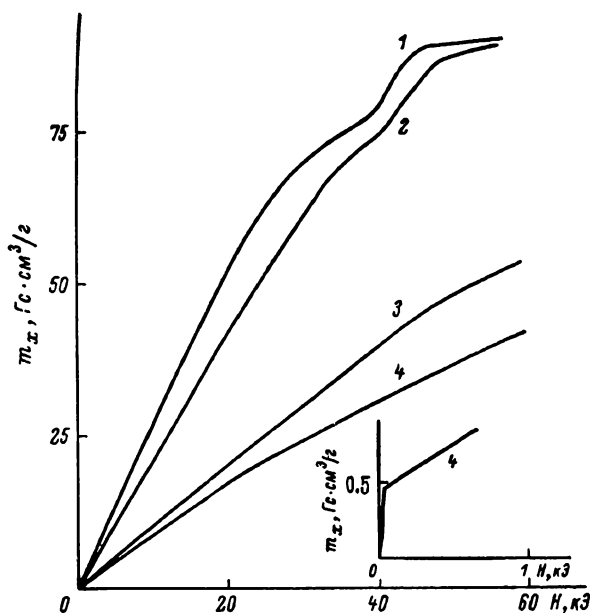


Рис. 1. Изотермы намагниченности вдоль a -оси монокристалла $\text{DyCr}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_3$.
 T , К: 1 — 2.2, 2 — 4.2, 3 — 19.5, 4 — 27.

индуцировать спин-переориентационный переход $\Gamma_1 (G_y) \rightarrow \Gamma_2 (G_x F_x)$, прикладывая достаточно большое магнитное поле H вдоль a -оси кристалла. Процесс спиновой переориентации при этом сопровождается скачком намагниченности, характерным для фазовых переходов 1-го рода (рис. 1). Появление слабоферромагнитного момента хромовой подрешетки вдоль a -оси приводит к дополнительному намагничиванию ионов Dy^{3+} , что и проявляется в виде скачков намагниченности. При температурах выше 18 К форма кривых намагничивания изменяется, и вместо скачков на них появляются изломы, указывающие на плавный характер спиновой переориентации, а следовательно, и на изменение рода перехода. На рис. 2 помимо температурной зависимости спонтанного магнитного момента изображена штрихами зависимость от температуры, индуцированного полем магнитного момента, который обнаруживает сильное возрастание с понижением температуры. Температурная зависимость порогового поля при $H \parallel a$, соответствующего завершению процесса спиновой переориентации (фазовая $H-T$ -диаграмма), изображена на рис. 4. Видно, что пороговое поле возрастает по мере удаления от температуры начала спиновой переориентации (50 К), достигая максимума вблизи 10 К с последующим уменьшением при понижении температуры. На кривых намагничивания вдоль c -оси при $T < 18$ К наблюдаются изломы (рис. 3), которые отражают изменение магнитной структуры системы в поле. При $T > 18$ К, когда

реализуются магнитные структуры $\Gamma_{21}(G_z F_x)$ и $\Gamma_2(G_z F_x)$, подобные изломы на кривых намагничивания не наблюдались вплоть до $H_z \sim 50-60$ кЭ. Температурная зависимость порогового поля, соответствующего наблюдаемым изломам на кривых намагничивания, изображена на рис. 5 и будет обсуждена ниже.

2. Теория и обсуждение результатов

Для описания наблюдаемых в $\text{DyCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ спонтанных и индуцированных ориентационных фазовых переходов мы воспользуемся простой однодублетной моделью для ионов Dy^{3+} и учтем дополнительное расщепле-

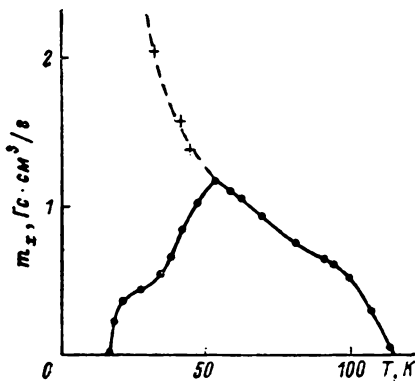


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной (сплошная линия) и индуцированной (штриховая линия) намагниченности $\text{DyCr}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_3$.

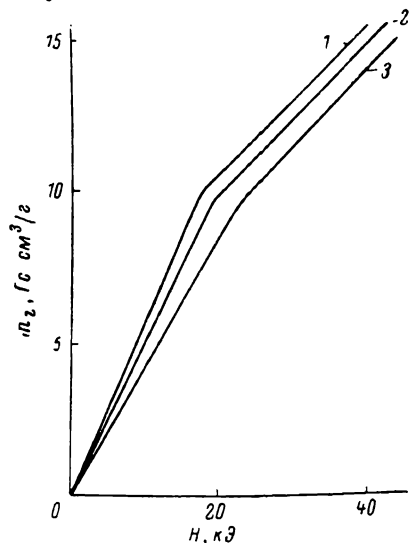


Рис. 3. Кривые намагничивания вдоль c -оси кристалла $\text{DyCr}_{0.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_3$. T , К: 1 — 4.2, 2 — 5.9, 3 — 8.3.

ние дублета для части ионов вблизи магнитной вакансии. Учитывая, что основной дублет иона является изинговским [4], представим термодинамический потенциал системы в поле $\mathbf{H}=(H_x, 0, H_z)$ в расчете на молекулу следующим образом

$$\Phi(\mathbf{G}) = \Phi_{\text{Cr}}(\mathbf{G}) - (1 - zx) T \ln 2 \text{ch} \left(\frac{\Delta_0}{T} \right) - \frac{zx}{4} \sum_{\eta, \nu \pm 1} T \ln 2 \text{ch} \left(\frac{\Delta_{\eta, \nu}}{T} \right) + \frac{1}{2} \lambda_R^x (M_R^x)^2, \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{Cr}}(\mathbf{G}) = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} [H^2 - (\mathbf{HG})^2] - m_z^0 H_x G_x - m_x^0 H_x G_x + \frac{1}{2} K_{ac}^0 G_x^2 + \frac{1}{2} K_{ab}^0 G_y^2 + \frac{1}{4} K_z G_z^4 + \frac{1}{4} K'_z G_y^4 + \frac{1}{2} K''_z G_z^2 G_y^2 \quad (2)$$

— термодинамический потенциал Cr-подсистемы, перенормированный ван-Флековским, температурнонезависимым (при $T < 50$ К) вкладом Дуподсистемы [4].

Последние три слагаемых в (1) представляют собой вклад основного дублета иона Dy^{3+} в термодинамический потенциал системы, в котором величины расщеплений [5]

$$\Delta_0 = m_0 \cos \alpha [H_x + \lambda_R^x M_R^x] + \Delta_{ex} G_x \quad (3a)$$

для ионов, в окружении которых нет магнитных вакансий, и

$$\Delta_{\nu, \eta} = \Delta_0 + \eta \Delta_{MB} (G_x \cos \alpha + \nu G_y \sin \alpha) \quad (3b)$$

для ионов, в окружении которых имеется одна вакансия. Величина $\eta = \pm 1$ в зависимости от типа места, занимаемого магнитной вакансией, а $\nu = \pm 1$ различает две кристаллографически неэквивалентные позиции редкоземельных ионов. m_0 — магнитный момент насыщения иона Dy^{3+} вдоль изинговской оси, лежащей в ab -плоскости под углом $\pm\alpha$ к a -оси; λ_R^x — константа $R-R$ -взаимодействия;

$$M_R^x = m_0 \cos \alpha \left[(1 - zx) \operatorname{th} \frac{\Delta_0}{T} + \frac{zx}{4} \sum_{\nu, \eta = \pm 1} \operatorname{th} \frac{\Delta_{\eta, \nu}}{T} \right] \quad (4)$$

— вклад в намагниченность вдоль a -оси от основного дублета. Величины Δ_{ex} и $\Delta_{MB} = m_0 H_{MB}$ представляют собой вклады в расщепление основного дублета Dy^{3+} за счет соответственно регулярной части $Dy-Cr$ -взаимодей-

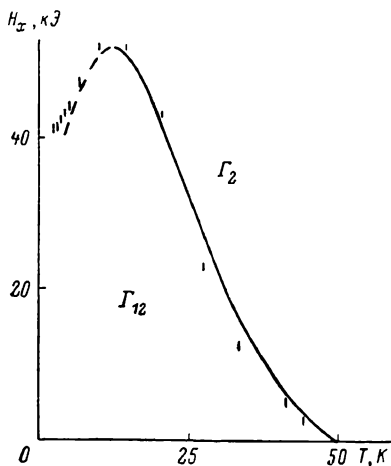


Рис. 4. Фазовая H_x-T -диаграмма $DyCr_{0.92}Al_{0.08}O_3$.

Точки — экспериментальные результаты, штриховая линия — теоретический расчет для фазового перехода 1-го рода, сплошная — для фазового перехода 2-го рода.

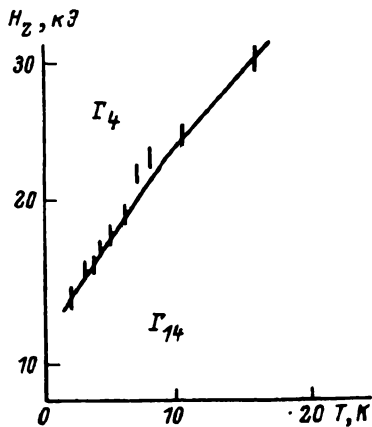


Рис. 5. Температурная зависимость порогового поля вдоль оси c для $DyCr_{0.92}Al_{0.08}O_3$.

ствия и поля магнитных вакансий, которое представляет нерегулярную (случайную) часть этого взаимодействия [2].

При построении (1) мы полагали концентрацию магнитных вакансий x малой и считали, что в ближайшем окружении редкоземельного иона находятся не более одной вакансии. Величина $z=8$ представляет собой число ближайших редкоземельных ионов в окружении магнитной вакансии.

В высокотемпературном приближении ($T \gg \Delta_{\nu, \eta}$) термодинамический потенциал можно представить в виде (2), но с перенормированными коэффициентами

$$\left. \begin{aligned} K_{ac}(T) &= K_{ac}^0 - \chi_R^0 (H_{\Phi}^x)^2 + zx (\Delta_{MB} \cos \alpha)^2 / T, \\ K_{ab}(T) &= K_{ab}^0 + zx \Delta_{MB}^2 \cos 2\alpha / T, \\ m_x(T) &= m_x^0 + \chi_R^x H_{\Phi}^x, \quad \chi_R^x = m_0^2 \cos^2 \alpha / (T + \Theta_x), \\ \Theta_x &= -\lambda_R^x m_0^2 \cos^2 \alpha, \quad H_{\Phi}^x = \Delta_{ex} / m_0 \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Проанализируем на основе (2), (5) спонтанную и индуцированную полем $\mathbf{H} \parallel a$ -оси переориентацию $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{21} \rightarrow \Gamma_2$, которая происходит в bc -плоскости. В этом случае термодинамический потенциал удобно представить в виде

$$\Phi(G) = \frac{1}{2} K_{bc} G_y^2 + \frac{1}{4} K_{2bc} G_y^4 - m_x H_x G_x, \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} K_{bc} &= K_{bc}^0 + \chi_R^2 (H_{\varphi}^x)^2 - zx \lambda_{MB}^2 \sin^2 \alpha / T, \\ K_{bc}^0 &= K_{ab}^0 - K_{ac}^0 + K_2'' - K_2 > 0, \\ K_{2bc} &= K_2' + K_2 - 2K_2'' > 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Из (7) видно, что с понижением температуры вклад магнитных вакансий уменьшает константу анизотропии в bc -плоскости, что приводит к смене знака $K_{bc}(T)$ и переориентации. Температуры начала (T_{R1}) и конца (T_{R2}) переориентации при $H_x = 0$ определяются выражениями (при $T_{R1,2} \gg \gg \Theta_x$)

$$\left. \begin{aligned} T_{R1} &= \frac{1}{K_{bc}^0} (zx \lambda_{MB}^2 \sin^2 \alpha - \Delta_{ex}), \\ T_{R2} &= T_{R1} / [1 + (K_{2bc} / K_{bc}^0)]. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Отметим, что большая величина интервала спиновой переориентации $T_{R1} - T_{R2} \sim 30$ К при отсутствии вклада в K_{2bc} от Sr -подсистемы (так как $S_{Cr} = 3/2$) свидетельствует о значительном флуктуационном вкладе в K_{2bc} [6].

Рассмотрим теперь индуцированную полем $\mathbf{H} \parallel a$ -оси переориентацию $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_2$. При высоких температурах, согласно эксперименту, она осуществляется плавно, т. е. путем ФП 2-го рода. В этом случае пороговое поле этого перехода равно

$$H_x^n = -K_{bc} / m_x \quad (9)$$

и растет с понижением температуры (рис. 3).

В области низких температур характер переориентации в поле $\mathbf{H} \parallel a$ -оси меняется — она происходит путем ФП 1-го рода, что проявляется в виде скачков на кривых намагничивания. Качественно появление скачков на кривых намагничивания объясняется резким перемагничиванием части ионов, находящихся вблизи магнитной вакансии, намагничивающей их противоположно внешнему полю.

Такое перемагничивание можно рассматривать как своеобразный метамагнитный переход в R -подсистеме, сопровождающейся переориентацией вектора антиферромагнетизма G Sr -подсистемы. При $T=0$ для поля этого перехода можно получить следующее выражение (при $\Delta_{MB}, \Delta_{ex} \gg \gg K_{bc}, K_{2bc}$)

$$H_x^n \approx \left[(H_{MB} \operatorname{tg} \alpha)^2 + \left(\frac{1-zx}{zx} \right)^2 (H_{\varphi}^x)^2 \right]^{1/2} - \frac{H_{\varphi}^x}{zx} + \frac{\Theta_x \left(1 - \frac{zx}{2} \right)}{m_0 \cos \alpha}. \quad (10)$$

При $H_{MB} \sim 10 \div 20$ кЭ, $H_{\varphi}^x \sim 3$ кЭ, $\Theta_x \sim 3$ К имеем $H_x^n \approx 20 \div 40$ кЭ. С ростом температуры характер этого метамагнитного перехода меняется и он становится плавным.

Для количественного сопоставления теории и эксперимента мы провели численный расчет кривых намагничивания $M_x(H_x)$ и фазовой $H_x - T$ -диаграммы.

Параметры термодинамического потенциала выбирались следующим образом: K_{bc}^0 и K_{2bc} определялись из значений T_{R1} и T_{R2} , Δ_{ex} — из температурной зависимости $m_x(T)$ (рис. 2), $m_0 \cos \alpha$ — из значения намагниченности насыщения на кривой намагничивания (рис. 1). Величины Δ_{MB} , Θ_x варьировались. На рис. 3 приведена рассчитанная $H_x - T$ -фазовая диаграмма при следующих значениях параметров ТП: $K_{bc}^0 = 0.27$ К, $K_{2bc} = 0.48$ К, $\Delta_{ex} = 0.84$ К ($H_{\varphi}^x = 3.2$ кЭ), $M_x^0 = 90 \frac{\text{Гс} \cdot \text{см}^3}{\text{Г}}$ ($m_0 \cos \alpha = 4.1 \mu_B$), $\alpha = 63^\circ$, $\Delta_{MB} = 5.3$ К ($H_{MB} = 10$ кЭ), $\Theta_x = 3$ К. Видно, что согласие экспериментальной и теоретических фазовых $H_x - T$ -диаграмм является достаточно хорошим. Значение трикритической точки $T_{TK} = 12.8$ К согласуется с диапазоном температур $9 \div 14$ К, в котором происходит изменение характера кривых намагничивания. Полученная величина поля магнитных вакансий $H_{MB} = \Delta_{MB} / m_0 = 10$ кЭ позволяет оценить константу изотроп-

ного обмена иона Dy^{3+} , характеризующего его взаимодействие со всеми окружающими ионами Cr^{3+} : $a \approx zH_{MB} = 80$ кЭ. Это значение a близко к соответствующей величине в $DyFeO_3$: $|a| = 100$ кЭ [7] и свидетельствует о том, что величина изотропного обмена в $DyCrO_3$ и $DyFeO_3$ одного порядка.

Обсудим теперь поведение системы в поле $H \parallel c$ -оси. При $T < T_{R2}$ это поле вызывает переориентацию $\Gamma_{14} \rightarrow \Gamma_4$ в ab -плоскости кристалла. При плавном характере переориентации соответствующее пороговое поле $H_z^n = |K_{ab}|/m_z$. Согласно [5], $K_{ab}(T)$ растет по модулю с понижением температуры, что должно приводить к росту H_z^n . Это, однако, не согласуется с наблюдаемым нами уменьшением порогового поля при понижении (рис. 5). Более того, оценки для H_z^n в области низких температур дают для него значение ≥ 100 кЭ, что на порядок превосходит наблюдаемое пороговое поле. Указанные противоречия не позволяют нам с полным основанием утверждать, что наблюдаемое пороговое поле вдоль оси c соответствует полной спиновой переориентации $\Gamma_{14} \rightarrow \Gamma_4$. Возможно, что характер этой переориентации в $DyCr_{0.92}Al_{0.08}O_3$ является более сложным, многоступенчатым, и наблюдаемое пороговое поле соответствует первой степени.

Таким образом, в работе обнаружен спонтанный ориентационный переход из слабоферромагнитного (Γ_2) в антиферромагнитное (Γ_1) состояние в ортохромите $DyCrO_3$ при замещении небольшой части ионов Cr^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} (8%), играющими роль магнитных вакансий в Cr -подсистеме. Показано, что механизм этого перехода обусловлен большим вкладом магнитных вакансий в энергию анизотропии, стабилизирующим фазу Γ_1 . Исследован индуцированный внешним магнитным полем $H \parallel a$ -оси ориентационный переход $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_2$, род которого меняется с понижением температуры со второго на первый. Построены экспериментальная и теоретическая $H_x - T$ -фазовые диаграммы, из сопоставления которых определены основные параметры магнитных взаимодействий в системе.

Обнаружено пороговое поле вдоль оси c , соответствующее изломам на кривых намагничивания вдоль этой оси. Однако качественное отличие как температурной зависимости, так и величины этого поля от ожидаемого (предсказываемого) поведения порогового поля перехода $\Gamma_{14} \rightarrow \Gamma_4$ не позволило нам отождествить эти поля.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кадомцева А. М., Звездин А. К., Лукина М. М., Милов В. Н., Мушин А. А., Овчинникова Т. Л. ЖЭТФ, 1977, т. 73, № 6 (12), с. 2324—2331.
- [2] Звездин А. К., Кадомцева А. М., Мушин А. А. Изв. АН СССР, сер. физич., 1980, т. 44, № 7, с. 1348—1351.
- [3] Tsushita K., Tadaki T., Yataura R. Труды международной конференции по магнетизму (МКМ-73), т. 5. М.: Наука, 1974, с. 270—274.
- [4] Кадомцева А. М., Звездин А. К., Мушин А. А., Зорин И. А., Крынецкий И. Б., Кузьмин М. Д., Лукина М. М. ЖЭТФ, 1978, т. 92, № 1, с. 179—189.
- [5] Derkachenko V. N., Zvezdin A. K., Kadomtseva A. M., Kovtun N. M., Lukina M. M., Mukhin A. A. Phys. St. Sol. (a), 1984, vol. 84, N 1, p. 215—222.
- [6] Синицын Е. В., Бострем И. Г. ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 2 (8), с. 661—669.
- [7] Звездин А. К., Матвеев В. М. ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 3, с. 1076—1086.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
6 июля 1987 г.