

УДК 548 537.611.44

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В САМАРИЙЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФЕРРИТАХ

В. П. Калантарян, С. С. Карнеева, К. Н. Кочарян, Р. М. Мартиросян,
 С. А. Бабалян, В. Э. Арутюнян, А. С. Гесь, В. В. Федотова

Экспериментально исследованы температурные и полевые зависимости намагниченностей самарийзамещенных ортоферритов $\text{Sm}_{0,6}\text{R}_{0,4}\text{FeO}_3$ ($\text{R}^{3+} - \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) вдоль главных кристаллографических направлений в интервале температур 77—450 К и полей до 15 кЭ. Показана возможность разделения вкладов от $3d$ - и $4f$ -ионов в магнитные свойства, что позволило выявить температурную зависимость слабоферромагнитного момента, а это в свою очередь позволило оценить обменные поля как функцию температуры. В самарий-тербиевом и самарий-гольмиевом ортоферритах в фазе Γ_2 показано, что отношение ферромагнитной F_x^H и антиферромагнитной C_y^R составляющих упорядочения редкоземельных ионов хорошо согласуется с отношением восприимчивостей χ_a и χ_b в плоскости ab .

В настоящее время не вызывает сомнения определяющая роль $f-d$ -обменного взаимодействия в формировании магнитных свойств ортоферритов при достаточно низких температурах ($T < 100$ К) [1]. Гораздо менее исследован этот вопрос при более высоких температурах. Высокотемпературные измерения важны и потому, что позволяют выявить температурную область, в которой магнитные свойства определяются лишь $3d$ -подсистемой и на этом основании разделить вклады от $3d$ - и $4f$ -подсистем в магнитные свойства ортоферритов при более низких температурах. Наличие у большинства ортоферритов ориентационных спиновых фазовых переходов (ОСФП) в области низких температур затрудняет анализ температурной зависимости $f-d$ -взаимодействия. С этой точки зрения представляет интерес исследование таких ортоферритов, у которых ОСФП сдвинут в область высоких температур, где магнитные свойства обусловлены в основном ионами железа. Таковыми являются самарийзамещенные ортоферриты, сочетающие высокие температуры ОСФП с малым вкладом ионов Sm^{3+} в восприимчивость (температурная зависимость намагниченности $\sigma(T)$ SmFeO_3 приведена на рис. 1, восприимчивость его в фазе Γ_2 равна 0.2×10^{-4} Гс·см³/г).

В работе приведены результаты экспериментального исследования влияния редкоземельных ионов на магнитные свойства самарийзамещенных ортоферритов $\text{R}_{0,4}\text{Sm}_{0,6}\text{FeO}_3$ ($\text{R} - \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$).

1. Методика экспериментов

Монокристаллы исследованных ортоферритов были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве свинцовых соединений. Содержание редкоземельных (РЗИ) ионов контролировалось методом нейтронно-активационного анализа. Образцы в виде правильных параллелепипедов с естественной огранкой размерами $2 \times 2 \times 3$ мм ориентировались на установке УРС-60 с точностью 1° .

Измерения были выполнены на вибрационном магнитометре, аналогичном описанному [2] в полях до 15 кЭ. Температура образца автоматически

поддерживалась постоянной с точностью 0.1 К. Установка позволяет проводить измерения намагниченности в диапазоне температур 77—500 К с относительной погрешностью $\sim 1\%$ и абсолютной $\sim 5\%$.

2. Самарийзамещенные ортоферриты с отрицательной обменной связью

На рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанных намагниченностей вдоль главных кристаллографических направлений a и c ортоферрита $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$. Видно, что ОСФП имеет место в интервале температур 260—320 К. В фазе Γ_4 наблюдается линейный рост намагниченности с понижением температуры, причем скорость его изменения $\Delta \sigma / \Delta T$ дает величину $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г·град, которая близка к значениям $\Delta \sigma / \Delta T$ для самариевого ($1 \cdot 10^{-3}$ Гс/см³/г·град) и иттриевого ($1.7 \times$

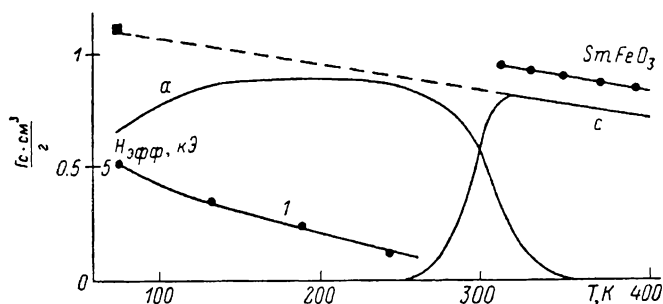


Рис. 1. Температурные зависимости эффективного поля (I) и спонтанного магнитного момента вдоль осей a и c в ортоферрите $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$.

$\times 10^{-3}$ Гс·см³/г·град) ортоферритов. Это свидетельствует о том, что в фазе Γ_4 намагниченность ортоферрита $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$ определяется $3d$ -ионами. В фазе Γ_2 при понижении температуры до ~ 130 К $\sigma(T)$ остается практически неизменной. Ниже этой температуры наблюдается заметное уменьшение намагниченности, обусловленное компенсацией ($T_k = 16$ К [³]). Изотермы в температурном интервале 77—130 К линейны и пересекаются в области полей ~ 5 кЭ, давая значение намагниченности $\sigma = 1.12$ Гс·см³/г.

Поведение температурных зависимостей спонтанных намагниченностей в ортоферрите $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{FeO}_3$ аналогично предыдущему случаю. Фазовый переход имеет место в интервале температур 250—310 К. В фазе Γ_4 $\Delta \sigma / \Delta T = 1.1 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г·град, что также дает основание утверждать об определяющей роли $3d$ -ионов в этой области. Уменьшение намагниченности наблюдается при температурах ниже 160 К, что указывает на появление отрицательного $f-d$ -обменного взаимодействия ($T_k = 20$ К [³]). В этом интервале температур изотермы линейны и пересекаются в области магнитных полей ~ 3 кЭ со значением намагниченности $\sigma = 1.55$ Гс·см³/г.

3. Самарийзамещенные ортоферриты с положительной обменной связью

На рис. 2 приведены температурные зависимости спонтанных намагниченностей ортоферрита $\text{Sm}_{0.55}\text{Tb}_{0.45}\text{FeO}_3$. Спиновая переориентация имеет место в температурном интервале 230—290 К. Несмотря на плавность изменения намагниченности в фазе Γ_2 , выделяются два участка, отличающиеся различным характером изменения $\sigma(T)$ и ниже и выше $T \sim 150$ К, объяснение которому дано в [4].

В фазе Γ_4 , как и предыдущих случаях, наблюдается наклон $\Delta \sigma / \Delta T = 1.3 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г·град. Изотермы в фазе Γ_2 также имеют линейный характер, однако область их пересечения находится уже в отрицательных магнитных полях $H = -6.5$ кЭ и $\sigma = 1.16 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г.

Результаты экспериментального исследования ортоферрита $\text{Sm}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{FeO}_3$ приведены на рис. 3. ОСФП для него имеет место в интервале 260—300 К. В фазе Γ_2 наблюдается плавное понижение намагниченности с увеличением температуры.

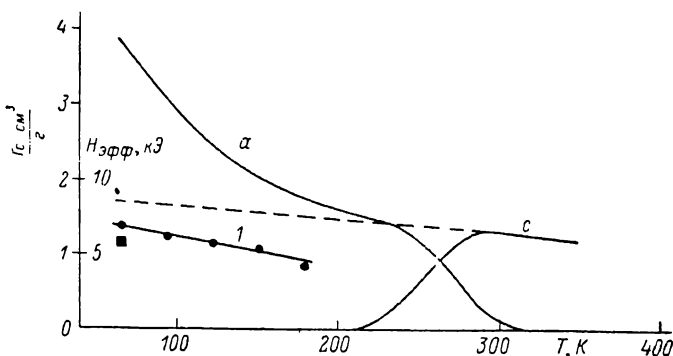


Рис. 2. Температурные зависимости эффективного поля (1) и спонтанного магнитного момента вдоль осей a и c в ортоферрите $\text{Sm}_{0,55}\text{Tb}_{0,45}\text{FeO}_3$.

Наклон кривой $\sigma(T)$ в фазе Γ_4 $\Delta \sigma/\Delta T = 1.5 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г·град, что характерно для $3d$ -подсистемы. Изотермы в конфигурации Γ_2 линейны в магнитных полях до 15 кЭ, область их пересечения, как и в самарий-тербиевом ортоферрите, располагается в отрицательных полях и дает значения $H = -9$ кЭ и $\sigma = 0.92$ Гс·см³/г.

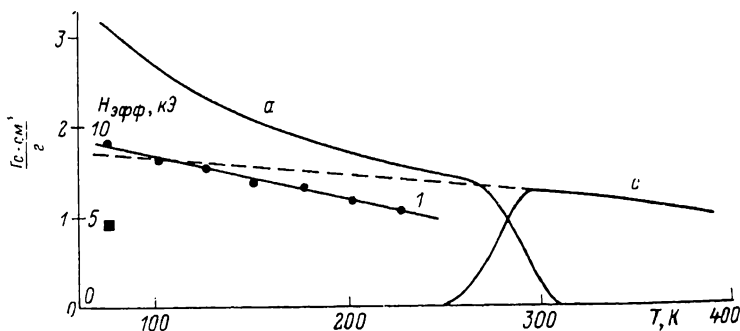


Рис. 3. Температурные зависимости эффективного поля (1) и спонтанного магнитного момента вдоль осей a и c в ортоферрите $\text{Sm}_{0,6}\text{Ho}_{0,4}\text{FeO}_3$.

4. Обсуждение результатов

Согласно имеющимся представлениям [1], упорядоченная решетка железа приводит к возникновению подмагничивающего поля $H_{\text{эфф}}$, создающего дополнительный магнитный момент в $4f$ -подсистеме. Наличие этого поля проявляется в заметном росте или уменьшении температурной зависимости спонтанной намагниченности ортоферритов. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$ можно описать формулой, данной в работе [5]

$$\sigma(H) = \sigma_0 + \chi_R(H + H_{\text{эфф}}). \quad (1)$$

где σ_0 — слабоферромагнитный момент $3d$ -подсистемы, χ_R — восприимчивость РЗ ионов.

Нетрудно убедиться, что формула (1) описывает семейство сходящихся или расходящихся изотерм, по области пересечения которых можно как оценить значения $H_{\text{эфф}}$ и σ_0 , так и определить знак обменного взаимодействия.

Для самарий-гулиевого ортоферрита значение $H_{\text{эфф}}$ при $T = 77$ К, полученное вышеописанным способом, оказалось равным 5 кЭ. Соответствующее

щя этому полю намагниченность равна $1.12 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ и показана на рис. 1 черным квадратиком. Видно, что она хорошо укладывается на линию экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 в область низких температур, где намагниченность, как мы показали, определяется $3d$ -подрешеткой. Взяв за основу температурную зависимость слабоферромагнитного момента $\sigma_0(T)$, показанную на рис. 1 штрихами, и измеренные значения $\chi(T)$ в фазе Γ_2 , нами была рассчитана температурная зависимость подмагничивающих полей по формуле [6]

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \chi_R(T) H_{\text{эфф}}, \quad (2)$$

где $\sigma(T)$ — спонтанная намагниченность. Зависимость $H_{\text{эфф}}(T)$ для ортоферрита $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$ показана на том же рис. 1.

Для самарий-эрбиевого ортоферрита значение $H_{\text{эфф}}(T=77 \text{ К})$, полученное из обработки изотерм, согласно формуле (1), получилось равным 3 кЭ. Соответствующая этому полю намагниченность $1.55 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, как и в предыдущем случае, хорошо укладывается на линию экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 , что также позволяет считать эту линию значениями $\sigma_0(T)$, а это в свою очередь позволяет рассчитать $H_{\text{эфф}}(T)$. Обменное поле самарий-эрбиевого ортоферрита уменьшается от 3 кЭ ($T=77 \text{ К}$) до $\sim 600 \text{ Э}$ с приближением к области СП.

Иная ситуация имеет место в случае самарий-тербиевого и самарий-гольмиевого ортоферритов. Значения σ при $T=77 \text{ К}$, полученные для этих ортоферритов по области пересечения изотерм, оказались равными 1.16 и $0.92 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, соответственно и указаны на рис. 2 и 3 квадратиками.

Видно, что они располагаются заметно ниже значений намагниченностей, соответствующих комнатным температурам. Если учесть к тому же, что величина слабоферромагнитного момента понижается с ростом температуры, то следовало бы предположить, что в области высоких температур доля намагниченности, приходящаяся на РЗ ион, составляет почти 50 % от полного, а это нереально.

Более достоверны с нашей точки зрения значения намагниченностей 1.65 и $1.68 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ при $T=77 \text{ К}$ для самарий-тербиевого и самарий-гольмиевого ортоферритов соответственно, которые получены путем экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 .

Различие в величинах σ_0 для данных ортоферритов в фазе Γ_2 , полученных в результате экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 и обработки изотерм, дают основание предположить, что измеренные значения восприимчивости завышены. Это несоответствие можно объяснить, если учесть, что в фазе Γ_2 симметрия допускает существование как ферромагнитного F_x^R , так и антиферромагнитного C_y^R моментов редкоземельных ионов [6]. С каждым из этих моментов связаны соответствующие восприимчивости χ_x^R и χ_c^R . Отсюда следует, что действительные значения слабоферромагнитного момента ионов железа σ_0 из обработки изотерм по формуле (1) можно получить только в том случае, если в фазе Γ_2 определяющую роль играет вектор F_x^R (C_y^R мало) и измеряемое значение χ практически совпадает с χ_x^R . Этот случай имеет место в ортоферритах $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{FeO}_3$ и $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$. Поэтому там мы и наблюдали соответствие значений намагниченностей слабоферромагнитного момента, полученных по пересечению изотерм и экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 .

Что же касается ортоферритов $\text{Sm}_{0.55}\text{Tb}_{0.45}\text{FeO}_3$ и $\text{Sm}_{0.6}\text{Ho}_{0.4}\text{FeO}_3$, то следует предположить, что компонента C_y^R достаточно велика и пренебречь χ_c^R уже нельзя. Действительно, ионы Tb^{3+} и Ho^{3+} являются изинговскими, компоненты базисных векторов которых в фазе Γ_2 даются выражением [1]

$$\begin{pmatrix} F_x^R \\ C_y^R \end{pmatrix} = \frac{1}{4} (m_1 + m_2 + m_3 + m_4) \begin{pmatrix} \cos \alpha_0 \\ \sin \alpha_0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

α_0 — угол, определяющий расположение изинговских осей по отношению к оси a ; m_1, m_2, m_3 и m_4 — моменты 4-х редкоземельных подрешеток.

Для тербиевого и гольмиевого ортоферритов значения этих углов равны 36° и 62° соответственно [7, 8]. Из выражения (3) видно, что отношение F_x^R/C_y^R пропорционально $\text{ctg}\alpha_0$ и для ионов Tb^{3+} Ho^{3+} равно 1.38 и 0.57. Видно, что в гольмиевом ортоферрите доля антиферромагнитной составляющей больше. В нашем эксперименте это проявилось в том, что значение σ_0 , определенное путем расчета по формуле (1) в случае самарий-тербиевого ортоферрита, ближе к значению σ_0 , определенному путем экстраполяции $\sigma(T)$ из фазы Γ_4 , по сравнению с самарий-гольмиевым ортоферритом. Кроме того, измерения температурных зависимостей восприимчивостей вдоль осей a и b в этих образцах выявили значительную анизотропию χ_a/χ_b при температурах ниже $T \sim 150$ К, которая достигает величин 1.44 и 0.58 соответственно при $T=77$ К. Эти значения, как видно, находятся в хорошем согласии с соотношениями $F_x/C_y \sim \text{ctg}\alpha_0$, полученными выше. В [9] методом ЯМР показано, что для гольмиевого ортоферрита при $T=50$ К отношение $F_x^R/C_y^R \approx 0.44$, что удовлетворительно согласуется с полученным нами значением χ_a/χ_b для самарий-гольмиевого ортоферрита.

В ортоферритах $\text{Sm}_{0.6}\text{Tm}_{0.4}\text{FeO}_3$ и $\text{Sm}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{FeO}_3$ анизотропия восприимчивости в плоскости ab отсутствует, что, согласно приведенным выше рассуждениям, свидетельствует об определяющей роли F_x^R -компоненты в формировании их магнитных свойств.

Обменные поля самарий-тербиевого и самарий-гольмиевого ортоферритов с учетом температурной зависимости σ_0 рассчитаны нами по формуле (2) и показаны на рис. 2 и 3 соответственно.

Таким образом, в работе показано, что в самарий-замещенных ортоферритах в исследованных интервалах температур удалось выделить слабоферромагнитный момент в зависимости от температуры, а это в свою очередь позволило рассчитать эффективные поля этих ортоферритов как функцию температуры. Экспериментально выявлено существование антиферромагнитного упорядочения РЗ ионов гольмия и тербия по типу C_y в фазе Γ_2 . Кроме того, в работе показано, что анизотропия восприимчивости в плоскости ab коррелирует с соотношениями F_x^R - и C_y^R -составляющих для этих ортоферритов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Резкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 294 с.
- [2] Бажан А. Н., Боровик-Романов А. С., Крейнс Н. М. ПТЭ, 1973, № 1, с. 213—216.
- [3] Гесь А. П., Деркаченко В. Н., Соловьев Т. К., Федотова В. В., ФНТ, 1985, т. 11, № 12, с. 1286—1289.
- [4] Кочарян К. Н., Мартиросян Р. М., Карнеева С. С., Калантарян В. П., Гесь А. П. ФТТ, 1987, т. 29, № 3, с. 924—925.
- [5] Деркаченко В. Н., Кадомцева А. М., Тимофеева В. А., Хохлов В. А. Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, № 4, с. 236—239.
- [6] Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 187 с.
- [7] Vidaux R., Vauree J. E., Hamman J. J. Phys. Chem. Soc., 1974, vol. 35, N 12, p. 1645—1655.
- [8] Schüchert H., Hufner S., Faulhaber R. Zs. Phys., 1969, Bd 220, Heft 3, S. 280.
- [9] Карначов А. С., Клечин Ю. И., Ковтун Н. М., Москвин А. С., Соловьев Е. Е. ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 3, с. 1176—1195.

Институт радиофизики и электроники
АН АрмССР
Аштарак

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.