

УДК 539.2; 539.26; 539.27

ОСОБЕННОСТИ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ИЗИНГОВСКОГО $TbCrO_3$

И. А. Зорин, А. М. Кадомцева, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев,
М. М. Лукина, А. А. Мухин, А. С. Прохоров

Экспериментально и теоретически исследованы статические и динамические магнитные свойства $TbCrO_3$, установлена их связь с особенностями основного состояния иона Tb^{3+} в кристалле. В субмиллиметровых спектрах $TbCrO_3$, измеренных в диапазоне $\nu = 150 \div 1000$ ГГц при $T = 4.2 \div 300$ К, обнаружены две моды АФМР Cr-подсистемы; получены температурные зависимости их частот, ширин линий и вкладов мод в статическую магнитную проницаемость. Из сопоставления теорий и эксперимента определены магнитный момент основного квазидублета иона Tb^{3+} ($\mu_0 = 7.7 \mu_B$) вдоль изинговской оси, ее ориентация в ab -плоскости относительно a -оси ($\alpha = 35.5^\circ$), обменное расщепление квазидублета ($2\Delta_{ex}^0 = 1.6$ К), оценено его расщепление в кристаллическом поле ($2\Delta_{кр} \leq 6 \div 7$ К). Найден эффективные константы анизотропии системы.

Сравнительно большие значения энергии анизотропии $TbCrO_3$, стабилизирующей фазу $\Gamma_2(G_x F_x)$, объясняются значительным ванфлековским вкладом, определяемым сдвигом центра тяжести основного квазидублета иона Tb^{3+} за счет взаимодействия с возбужденными состояниями.

Изучение редкоземельных слабых ферромагнетиков — ортоферритов и ортохромитов с сильноанизотропными (изинговскими) редкоземельными ионами (РЗИ) — представляет значительный интерес, так как дает возможность выявить влияние характера основного состояния РЗИ на макроскопические магнитные свойства кристалла. С этой точки зрения интересным объектом для исследования является ортохромит тербия ($TbCrO_3$), который до настоящего времени все еще недостаточно изучен и описание магнитных свойств которого носит противоречивый характер.

Основной мультиплет некрамерсовского иона Tb^{3+} , находящегося в низкосимметричном кристаллическом поле ортохромита (точечная группа C_3), расщепляется на синглеты. Согласно результатам магнитных исследований [1], основным состоянием иона Tb^{3+} в $TbCrO_3$ является квазидублет (два близко расположенных синглета), отдаленный от возбужденных уровней интервалом $\Delta E \geq 100$ К, причем волновые функции квазидублета относятся к двум различным представлениям группы C_3 . Расщепление такого квазидублета [1-3]

$$2\Delta_{\frac{1}{2}} = 2[\Delta_{кр}^2 + (\Delta_{ex} G_x + (\mu_{\frac{1}{2}}^{\pm} H))^2]^{1/2} \quad (1)$$

определяется кристаллическим полем $\Delta_{кр}$, обменным полем, действующим со стороны Cr-подсистемы Δ_{ex} , и внешним магнитным полем H . Здесь $\mu_{\frac{1}{2}}^{\pm}$ — магнитный момент насыщения квазидублета, лежащий в ab -плоскости ромбического кристалла под углом $\pm \alpha$ к a -оси; G — вектор антиферромагнетизма Cr-подсистемы; знаки « \pm » относятся к двум кристаллографически неэквивалентным позициям ионов Tb^{3+} . Особенностью такого основного состояния иона Tb^{3+} является то, что его магнитный момент лежит вдоль (или против) определенного направления в кристалле ($\mu_{\frac{1}{2}}^{\pm}$) и при $\Delta_{кр} \ll \Delta_{ex}$ ($\mu_{\frac{1}{2}}^{\pm} H$) ион может рассматриваться как изинговский. По данным [1], в $TbCrO_3$ $2\Delta_{ex} \approx 1.8$, а $2\Delta_{кр} \approx 14$ К. Однако столь большая величина $\Delta_{кр}$

вызывает сомнения, так как в этом случае TbCrO_3 должен вести себя при низких температурах ($T < 2\Delta_{\text{кп}}$) как синглетный магнетик (с синглетным основным состоянием иона Tb^{3+}), что противоречит наблюдаемым магнитным свойствам TbCrO_3 , в частности антиферромагнитному упорядочению Тб-подсистемы при $T_{N_2} \approx 3 \text{ К}$ [4]. С другой стороны, малый вклад в константу анизотропии за счет обменного расщепления квазидублета ($\Delta_{\text{ex}} = 1.8 \text{ К}$) не может объяснить наблюдаемую в TbCrO_3 при всех температурах ниже T_{N_1} магнитную структуру $\Gamma_2 (G_x F_x)$.

Для устранения имеющихся противоречий, уточнения характера основного состояния иона Tb^{3+} в ортохромитах и определения параметров магнитных взаимодействий нами предпринято комплексное исследование статических и динамических магнитных свойств монокристаллов TbCrO_3 .

1. Экспериментальные результаты

Все измерения проводились на монокристаллах, выращенных из раствора в расплаве методом изотермического испарения.

А. Статические магнитные свойства. Измерения намагниченности проводились на вибрационном магнетометре при температурах 1.65—200 К в магнитных полях до 60 кЭ. Изотермы намагниченности вдоль **a**-, **b**-, **c**-осей (**x**-, **y**-, **z**-осей) ромбического кристалла, снятые при $T = 1.65 \text{ К}$, приведены на рис. 1. Видно, что намагниченность вдоль **a**- и **b**-осей кристалла в больших полях практически насыщается, достигая значений соответственно 135 и 95 Гс·см³/г. Намагниченность вдоль **c**-оси мала и линейно растет с полем, не обнаруживая тенденции к насыщению. Как показали наши измерения, восприимчивость вдоль **c**-оси ниже 100 К не зависит от температуры, что указывает на ее ванфлековское происхождение.

Температурная зависимость спонтанной намагниченности вдоль оси **a** кристалла, определенной из кривых намагничивания экстраполяцией их

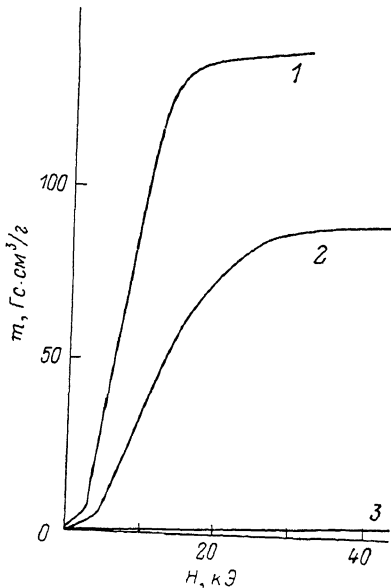


Рис. 1. Кривые намагничивания TbCrO_3 при $T = 1.65 \text{ К}$. $H \parallel \text{a}$ -оси (1), $H \parallel \text{b}$ (2), $H \parallel \text{c}$ (3).

к нулевому полю, приведена на рис. 2. Вдоль **b**- и **c**-осей спонтанный магнитный момент равен нулю. Следовательно, в TbCrO_3 ниже $T_{N_1} \approx 153 \text{ К}$ реализуется магнитная структура $\Gamma_2 (F_x G_x)$, что согласуется с данными [1, 4]. С понижением температуры спонтанный магнитный момент растет вплоть до $T \approx 3 \text{ К}$, после чего начинает резко уменьшаться. Это указывает на то, что данная температура является точкой антиферромагнитного упорядочения спинов ионов Tb^{3+} (T_{N_2}). Ее значение хорошо согласуется с данными нейтронографических исследований ($T_{N_2} = 3.05 \text{ К}$ [4]). Об антиферромагнитном характере упорядочения Тб-подсистемы свидетельствует также и характер кривых намагничивания при $T < T_{N_2} = 3 \text{ К}$ (рис. 1), на которых отчетливо видны изломы, соответствующие метамагнитным переходам, начинающимся при $H \approx 2$ ($H \parallel \text{a}$) и ≈ 3 кЭ ($H \parallel \text{b}$).

В поле $H \parallel \text{c}$ -оси только для небольшой области температур вблизи T_{N_1} удалось индуцировать ориентационный фазовый переход (ОФП) $\Gamma_2 (G_x F_x) \rightarrow \Gamma_4 (G_x F_x)$. Температурная зависимость порогового поля $H_x^{\text{п}}$, вызывающего этот переход, определялась по характерным изломам на кривых намагничивания вдоль **c**-оси (рис. 3). Сильный рост $H_x^{\text{п}}$ уже в непо-

средственной близости к T_{N1} свидетельствует о высокой энергии анизотропии в ас-плоскости кристалла, которая быстро растет с понижением T .

Б. Динамические магнитные свойства. Измерение спектров пропускания $TbCrO_3$ проводились на субмиллиметровом ЛОВ

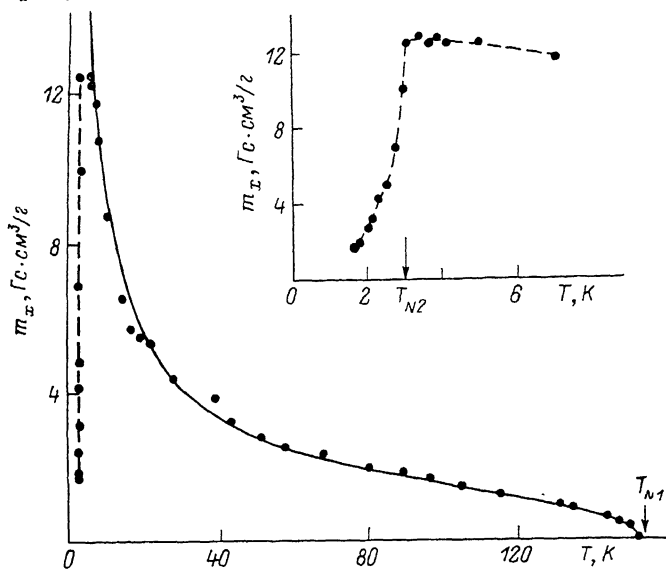


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной намагниченности $TbCrO_3$.

Точки — эксперимент, сплошная линия — теория. На вставке показано поведение намагниченности в области антиферромагнитного упорядочения Tb-подсистемы.

спектрометре «Эпсилон» [5] с разверткой по частоте в диапазоне $\nu = 150 \div 1000$ ГГц в нулевом магнитном поле при $T = 4.2 \div 300$ К. Исследовалась плоскопараллельная пластинка $TbCrO_3$ с-среза размером 5×4 мм и толщиной 1.485 мм. Измерения и обработка спектров пропускания $T(\nu)$ проводи-

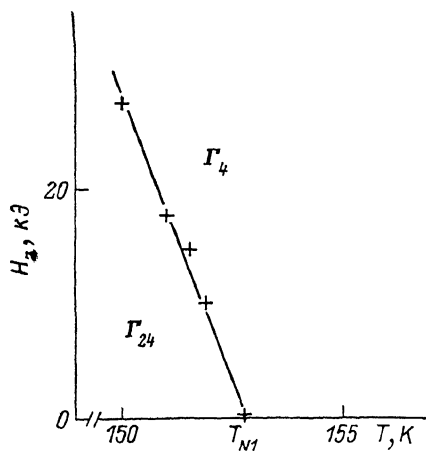


Рис. 3. Фазовая H_z-T диаграмма $TbCrO_3$.

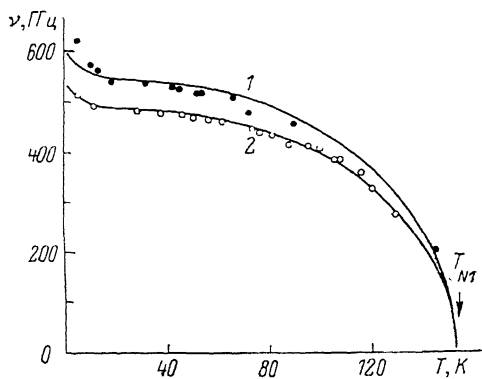


Рис. 4. Температурная зависимость частот квазиферромагнитной (1) и квазиантиферромагнитной (2) мод АФМР в $TbCrO_3$. Точки — эксперимент, сплошная линия — теория.

лись в двух поляризациях высокочастотного магнитного поля ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$) по стандартной методике, которая неоднократно использовалась при изучении ортоферритов (см., например, [6]).

В области температур $T < 130$ К в спектрах $T(\nu)$ были обнаружены две узкие линии поглощения, которые по условиям возбуждения [7] мы

идентифицировали с квазиантиферромагнитной ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{a} \parallel \mathbf{m}$) и с квазиферромагнитной ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{b} \perp \mathbf{m}$) модами антиферромагнитного резонанса (АФМР) в Сг-подсистеме. Для определения параметров наблюдаемых мод спектры $T(\nu)$ для каждой поляризации и температуры обрабатывались по методике [6] с использованием для дисперсии магнитной проницаемости модели простого гармонического осциллятора

$$\mu_k(\nu) = 1 + \Delta\mu_k \nu_0^2 / (\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\Gamma), \quad (2)$$

где ν_0 — резонансная частота, Γ — ширина линии, $\Delta\mu_k$ — вклад моды в статическую магнитную проницаемость вдоль k -оси ($k=x, y, z$).

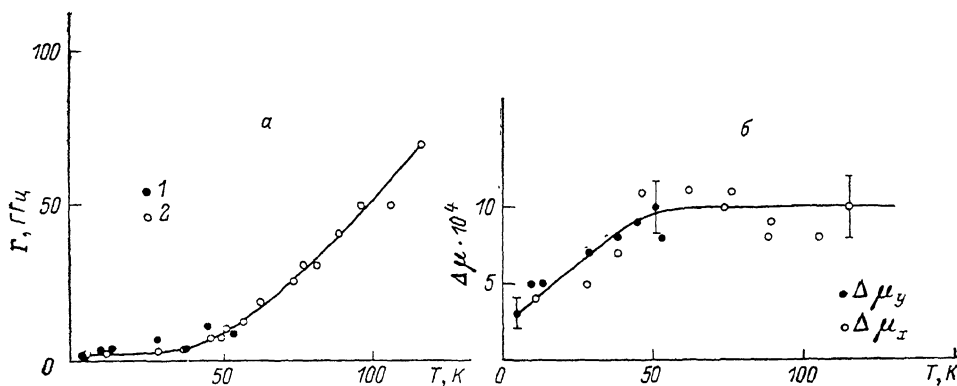


Рис. 5. Температурные зависимости ширин линий (а) и вкладов мод в статическую магнитную проницаемость (б).

1 — квазиферромагнитная мода, 2 — квазиантиферромагнитная мода.

Найденные из спектров пропускания действительные компоненты тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{xx}, \epsilon'_{yy}$ слабо зависят от температуры и принимают значения в диапазоне $T=4.2 \div 300$ К соответственно $\epsilon'_{xx} = 14.6 \div 15.2$, $\epsilon'_{yy} = 16.0 \div 17.6$.

Более сильные температурные зависимости обнаруживают параметры мод АФМР: резонансные частоты, ширины линий и вклады (рис. 4, 5). Как видно из рис. 4, частоты квазиферромагнитной ν_1 и квазиантиферромагнитной ν_2 мод быстро растут по мере удаления от точки Нееля T_{N1} , что является следствием роста энергии анизотропии в соответствующих

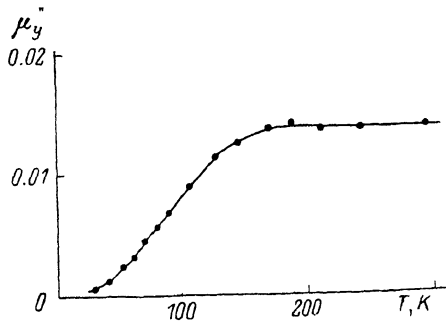


Рис. 6. Температурная зависимость мнимой части магнитной проницаемости μ''_y на частоте 700 ГГц.

плоскостях кристалла (K_{ca} и K_{cb}). Затем этот рост замедляется из-за насыщения намагниченностей Сг-подрешеток. Однако при $T < 20$ К вновь наблюдается заметное возрастание ν_1 и ν_2 . Отметим, что частоты обнаруженных мод АФМР в TbCrO_3 существенно превосходят частоты соответствующих мод в YCrO_3 [8].

Вклады обеих мод $\Delta\mu_x = \Delta\mu^{(2)}$ и $\Delta\mu_y = \Delta\mu^{(1)}$ имеют примерно одинаковую величину и с понижением температуры заметно уменьшаются, в 2—2.5 раза (рис. 5, б). Ширины линий обеих мод также близки между собой (рис. 5, а). При $T < 40$ К они практически не зависят от температуры, однако с приближением к T_{N1} возрастают более чем на порядок.

В парамагнитной области при $T > T_{N1}$ моды АФМР исчезают, однако в спектрах пропускания появляется сильное поглощение, которое в диапа-

зоне $\nu = 150 \div 700$ ГГц практически не зависит от частоты. Это поглощение, очевидно, связано с возрастанием затухания в магнитной системе при переходе ее в парамагнитное состояние. На рис. 6 приведена температурная зависимость мнимой части магнитной проницаемости μ''_y на частоте 700 ГГц, которая была получена из обработки спектров пропускания при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$ -оси. Обращает на себя внимание тот факт, что при $T > T_{N1}$ величина μ''_y практически не зависит от температуры. Аналогичное поведение имеет место и для μ''_x .

Наряду с модами АФМР в Сг-подсистеме нами наблюдался в спектрах пропускания ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$) при $T < 10 \div 20$ К, $\nu < 200$ ГГц край широкой линии поглощения с частотой $\nu \leq 150$ ГГц (малые размеры образца TbCrO₃ не позволили нам исследовать спектры при меньших частотах). По нашему мнению, эту линию поглощения, интенсивность которой растет с понижением температуры, можно интерпретировать как редкоземельную моду, определяемую электронными переходами внутри основного квазидублета иона Tb³⁺ (см. ниже).

По данным, полученным из обработки магнитных измерений [1], расщепление основного квазидублета иона Tb³⁺ составляет ~ 14 К (~ 10 см⁻¹), что соответствует частотам ~ 300 ГГц. Однако никаких признаков линии поглощения, связанного с соответствующей редкоземельной модой, на этих частотах и выше нами не обнаружено. Это указывает на то, что полученная в [1] величина расщепления основного состояния иона Tb³⁺, определяемая главным образом кристаллическим полем, является существенно завышенной. Из наших данных следует, что расщепление $2\Delta_{\text{кп}}$ составляет менее 6—7 К.

2. Теория и сравнение с экспериментом

Наблюдаемые особенности магнитных свойств TbCrO₃ в значительной степени определяются обменным взаимодействием подсистемы ионов Tb³⁺ и Сг³⁺. Последнюю будем описывать так же, как и в YCrO₃ [9]; для Tb-подсистемы ограничимся основным квазидублетом иона Tb³⁺ и по аналогии с [2, 3] представим его спин-гамильтониан, учитывающий Tb—Сг и Tb—Tb взаимодействия, в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = -\Sigma (\Delta_{\text{кп}} \sigma_{\xi}^i + \Delta^i \sigma_{\xi}^i) - 1/2 \Sigma_{i,j} \lambda_{ij} \sigma_{\xi}^i \sigma_{\xi}^j - \Sigma \Delta E_{\text{ВФ}}^i, \quad (3)$$

где $[\sigma^i = (\sigma_{\xi}^i, \sigma_{\eta}^i, \sigma_{\zeta}^i)]$ — матрицы Паули i -го иона; величины $\Delta^i = \mu_{\xi}^i (\mathbf{H} + a\mathbf{F}) + B\mathbf{G}_{\xi}$ и $\Delta_{\text{кп}}$ имеют смысл полурасщепления основного квазидублета соответственно во внешнем, обменном и кристаллическом полях; $\mu_{\xi}^i \equiv \mu_{\xi}^i = (\mu_x, \pm \mu_y, 0)$; a, B, λ_{ij} — константы соответственно изотропного, анизотропного R —Сг-обмена и R — R -взаимодействия. Знаки « \pm » соответствуют двум кристаллографически неэквивалентным позициям РЗИ. Величины $\Delta E_{\text{ВФ}} = \Delta E_{\text{ВФ}}(\mathbf{H}, \mathbf{F}, \mathbf{G})$ в (2) представляют собой сдвиг вниз «центра тяжести» основного квазидублета РЗИ за счет примешивания к нему возбужденных состояний благодаря R —Сг-взаимодействию и внешнему полю. Они приводят к перенормировке термодинамического потенциала (ТП) Сг-подсистемы [8, 10] (см. ниже).

Неравновесные состояния R -подсистемы будем характеризовать средними значениями матриц Паули $\langle \sigma^i \rangle$ квазидублета i -го иона. Переходя к приближению двух R -подрешеток, соответствующих двум неэквивалентным позициям РЗИ $\sigma_1 = \langle \sigma^i \rangle$ ($i \in 1$) и $\sigma_2 = \langle \sigma^i \rangle$ ($i \in 2$), введем величины

$$\mathbf{f} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2, \quad \mathbf{c} = (\sigma_1 - \sigma_2)/2.$$

Динамические уравнения для \mathbf{f} и \mathbf{c} , полученные путем усреднения уравнений движения для матриц Паули σ^i методом неравновесного статистиче-

ского оператора [11, 12], имеют практически такой же вид, как и уравнения Ландау—Лифшица для переменных Cr-подсистемы \mathbf{F} , $\mathbf{G} = (\mathbf{M}_{Cr}^e \pm \mathbf{M}_{Cr}^g)/M_0$

$$(M_B/\gamma) \dot{\mathbf{f}} = -[\mathbf{f}\Phi_f] - [\mathbf{c}\Phi_c] + \mathbf{R}_f, \quad (M_B/\gamma) \dot{\mathbf{c}} = -[\mathbf{f}\Phi_c] - [\mathbf{c}\Phi_f] + \mathbf{R}_c, \quad (4)$$

$$(M_0/\gamma) \dot{\mathbf{F}} = [\mathbf{F}\Phi_F] + [\mathbf{G}\Phi_G] + \mathbf{R}_F, \quad (M_0/\gamma) \dot{\mathbf{G}} = [\mathbf{F}\Phi_G] + [\mathbf{G}\Phi_F] + \mathbf{R}_G, \quad (5)$$

где $\gamma = 2\mu_B/\hbar$, $M_B = \mu_B N$; $M_0 = \mu_{Cr} N = 3\mu_B N$; N — число ионов в 1 г; \mathbf{R}_f, c, F, G — слагаемые, определяющие релаксацию, которые мы не будем конкретизировать; $\Phi_x = \partial\Phi/\partial x$ ($x = \mathbf{f}, c, \mathbf{F}, \mathbf{G}$); Φ — ГП неравновесного состояния, который в приближении молекулярного поля можно представить по аналогии с [3] в виде

$$\Phi(\mathbf{F}, \mathbf{G}, \mathbf{f}, c) = \bar{\Phi}_{Cr}(\mathbf{F}, \mathbf{G}) - N \{f_x [\mu_x (H_x + aF_x) + BG_x] + f_z \Delta_{xz} + c_x \mu_y (H_y + aF_y) + \\ + 1/2 \lambda_f f_x^2 + 1/2 \lambda_c c_x^2 + 1/2 T |S(\sigma_1) + S(\sigma_2)|\}, \quad (6)$$

где $S(\sigma) = \ln 2 - 1/2 (1 + \sigma) \ln (1 + \sigma) - 1/2 (1 - \sigma) \ln (1 - \sigma)$; $\lambda_{f,c}$ — константы R — R -взаимодействия,

$$\bar{\Phi}_{Cr} = \Phi_{Cr} - \sum_i \Delta E_{iB}^0 = 1/2 A F^2 + 1/2 D (FG)^2 - d (F_x G_x - F_z G_x) - \\ - M_0 \sum_{\alpha} F_{\alpha} H_{\alpha} (1 + \eta_{\alpha}^{B\Phi}) - \tau_1^{B\Phi} H_x G_x - \tau_3^{B\Phi} H_z G_x - \\ - 1/2 \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^{B\Phi} H_{\alpha}^2 + 1/2 K_{ac}^0 G_x^2 + 1/2 K_{ad}^0 G_y^2, \quad (7)$$

— ГП Cr-подсистемы, пренормированный ванфлековскими поправками к энергии основного квазидублета: $K_{ac}^0, ob = K_{ac}^{Cr} + K_{ac}^{B\Phi}$, $\eta_{\alpha}^{B\Phi} = a\chi_{\alpha}^{B\Phi}/M_0$.

Проанализируем теперь на основе (4)–(7) наблюдаемые статические и динамические магнитные свойства TbCrO₃ и определим его основные параметры. Найдем прежде всего компоненты магнитного момента иона Tb³⁺ ($\mu_{x,y}$), которые с хорошей точностью определяются величиной намагниченности насыщения $M_{x,y}^0 = N \mu_{x,y}$ при низких температурах и в сильных магнитных полях (рис. 1): $\mu_x = 6.2 \mu_B$, $\mu_y = 4.5 \mu_B$. При этом магнитный момент вдоль изинговской оси $\mu_0 = (\mu_x^2 + \mu_y^2)^{1/2} = 7.7 \mu_B$ и угол, определяющий ее ориентацию $\alpha = \arctg(\mu_y/\mu_x) = 35.5^\circ$, несколько отличается от данных [1] ($\mu_0 = 9 \mu_B$, $\alpha = \pm 47^\circ$), полученных из обработки температурных зависимостей восприимчивостей. Такое расхождение, возможно, связано с тем, что в [1] измерения осуществлялись в слабых полях, что привело к большим погрешностям при учете размагничивающего поля образца. С этой точки зрения, наши результаты, полученные из намагниченностей насыщения, представляются более надежными.

Минимизируя (6) по \mathbf{F} , \mathbf{G} , \mathbf{f} , c , найдем равновесные значения параметров порядка системы в фазе Γ_2 при $H=0$

$$f_{\eta} = F_{y,z} = G_{x,y} = c = 0, \quad G_z = \pm G_0(T), \quad F_x = F_0 G_z, \\ f_{\xi} = f_0 \sin \psi \equiv \Delta_{ex}^0 G_z / (\bar{T} - \bar{\lambda}_f), \quad f_z = f_0 \cos \psi, \quad (8)$$

где $F_0 = (d + Na\mu_x f_{\xi} G_z)/A$; $\text{tg } \psi = \Delta_{ex}/\Delta_{m1}$; $f_0 = \text{th}(\Delta_R/T)$; $2\Delta_R = 2(\Delta_{ex}^2 + \Delta_{kn}^2)$ — полное расщепление квазидублета в кристаллическом и обменном полях; $\Delta_{ex} = \Delta_{ex}^0 + \bar{\lambda}_f f_{\xi}$; $\Delta_{ex}^0 = B + a\mu_x d/A$; $\bar{\lambda}_f = \lambda_f + \Delta\lambda_f G_z^2$; $\Delta\lambda_f = N(a\mu_x)^2/A$; $\bar{T} = \Delta_R/\text{th}(\Delta_R/T)$; $G_0(T)$ — относительная намагниченность подрешеток ионов Cr³⁺, определяемая из уравнения молекулярного поля $G_0 = B_{3/2}(kG_0)$, где $k = 3S_{Cr}T_{N1}/(S_{Cr} + 1)$; $S_{Cr} = 3/2$; $B_{3/2}$ — функция Бриллюэна. Используя (8), получаем для температурной зависимости слабоферромагнитного момента

$$m_x = m_x^0 + N\mu_x (1 + \varepsilon) f_{\xi}(T), \quad (9)$$

где

$$m_x^0 = (m_{Cr}^0 + \tau_1^{B\Phi}) G_0, \quad m_{Cr}^0 = M_0 d/A, \quad \varepsilon = M_c a/A \ll 1.$$

Формула (9) количественно описывает экспериментальную зависимость $m_x(T)$ (рис. 2) при $m_x^0=1$ Гс·см³/г, $\Delta_{ex}^0=0.8$ К, $\Delta_{ки}=6$ К, $\lambda_f=-1.3$ К. При подборе $\Delta_{ки}$ мы учитывали тот экспериментальный факт (см. выше), что общее расщепление квазидублета не должно превышать 6—7 К. Как видно из (9), рост $m_x(T)$ с понижением T связан с увеличением редкоземельного вклада, определяемого обменным расщеплением Δ_{ex}^0 , найденная величина которого хорошо согласуется с данными [1].

Этот же механизм (т. е. анизотропия обменного (зеemanовского) расщепления квазидублета в фазах Γ_2 и Γ_4 [10]) дает вклад и в энергию анизотропии кристалла $K_{ac}(T)=K_{ac}^0-N(\Delta_{ex}^0)^2/(T-\lambda_f)$, стабилизируя фазу Γ_2 ($G_x F_x$). Однако малая величина Δ_{ex}^0 , определяемая изотропным (а) и анизотропным (В) Tb—Cr обменом, не позволяет только в рамках данного механизма объяснить стабильность наблюдаемой магнитной структуры Γ_2 во всем интервале $T < T_{N1}$. Действительно, если предположить $K_{ac}^0=K_{ac}^{Cr}=-0.17 \div 0.19$ К (по данным для YCrO₃ [8, 9]), т. е. ванфлековский вклад $K_{ac}^{B\Phi}$ положить равным нулю, тогда эффективная константа анизотропии в плоскости ac положительна при $T \geq 5$ К и, следовательно, стабилизирует фазу Γ_4 ($G_x F_x$), а при $T \approx 5$ К она меняет знак и должен был бы наблюдаться ОФП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$. Отсутствие же фазы Γ_4 и спонтанного ОФП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, а также большие значения пороговых полей H_x^* , индуцирующих ОФП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ уже в непосредственной близости к T_{N1} , свидетельствуют о том, что R -подсистема помимо зеemanовского вклада в энергию анизотропии дает существенный ванфлековский вклад $K_{ac}^{B\Phi} < 0$, величину которого можно определить из динамических измерений.

Обратимся к динамическим магнитным свойствам TbCrO₃. В фазе Γ_2 , которая реализуется в TbCrO₃, имеются два, отличающихся по симметрии, типа колебаний спинов [14]. Для колебаний, характеризуемых приводимым представлением Γ_{12} ($\Delta G_x, \Delta G_y, \Delta F_x, \Delta f_x, \Delta f_y, \Delta f_z$) пространственной группы D_{2h}^{16} , существуют в рамках нашей модели две резонансные моды, представляющие собой взаимодействующие квазиантиферромагнитную моду АФМР и редкоземельную моду, обусловленную электронными переходами внутри квазидублета иона Tb³⁺, в которой колебания полного магнитного момента Tb-подсистемы происходят вдоль a -оси. Эти моды возбуждаются только высокочастотным магнитным полем $\mathbf{h} \parallel a$ -оси. Линеаризуя и решая уравнения движения (4)—(5) в пренебрежении диссипацией, получаем следующие выражения для резонансных частот этих мод:¹

$$\omega_{\pm}^2 = 1/2 (\omega_{10}^2 + \omega_{30}^2) \pm \Delta, \quad (10)$$

где

$$\Delta^2 = (\Delta^-)^2 + \omega_R \omega_{cb} \omega_{ax} \omega'_{ax}, \quad \Delta^- = (\omega_{10}^2 - \omega_{30}^2)/2, \quad \omega_{10}^2 = \omega_E \omega_{cb}, \quad \omega_{30}^2 = \omega_k \omega'_R, \quad \omega_E = \gamma A/M_0, \\ \omega_{cb} = \gamma [N \Delta_{ex}^2 / (\bar{T} - \lambda_f) + K_{cb}^0] / M_0, \quad K_{cb}^0 = K_{ob}^0 + d^2/A - K_{ac}^0, \quad \omega_{ax} = \gamma a \mu_x \cos \psi / \mu_{Cr}, \\ \omega'_{ax} = \gamma a \mu_x f_0 \cos \psi / \mu_B, \quad (11)$$

и вкладов в мод статическую магнитную проницаемость (см. (2))

$$\Delta \mu_{\pm}^{\pm} = 4\pi \chi_{\perp}^{\pm} x^{\pm}, \quad \Delta \mu_{\mp}^{\pm} = 4\pi (\chi_{\perp}^{\mp})_{\perp} x^{\mp}, \quad (12)$$

где

$$\chi_{\perp}^{\pm} = \chi_{\perp}^{Cr} (1 + \eta_x^{B\Phi})^2, \quad \chi_{\perp}^{Cr} = M_0^2/A, \quad (\chi_{\perp}^{\mp})_{\perp} = N f_0 (\mu_x \cos \psi)^2 \gamma / \omega'_R, \quad x^{\pm} = \\ = (\omega_{10}/\omega_{\pm})^2 n^{\pm} [1 - k \omega_R \omega'_{ax} / (\Delta + \Delta^-)]^2, \quad x^{-} = (\omega_{30}/\omega_{-})^2 n^{+} [1 - \omega_{cb} \omega_{ax} / (\Delta + \Delta^-) k]^2, \\ n^{\pm} = (\Delta \pm \Delta^-) / 2\Delta, \quad k = \mu_x \cos \psi / \mu_{Cr} (1 + \eta_x^{B\Phi}). \quad (13)$$

Остальные величины определены выше. Для колебаний другой симметрии, характеризуемых представлением Γ_{34} ($\Delta G_x, \Delta F_y, \Delta F_x, \Delta c_{\xi}, \Delta c_{\eta}, \Delta c_{\zeta}$), существуют также две резонансные моды, частоты и вклады $\Delta \mu_{\pm}^{\pm}$

¹ Расчет резонансных частот в ортоферритах и ортохромитах с некрамерсовскими РЗИ, в которых $\Delta_{ки}=0$, проводился в [13, 14].

которых также определяются формулами (10)–(13), в которых нужно за-
менить

$$\lambda_f \rightarrow \lambda_c, \quad \mu_x \rightarrow \mu_y, \quad \eta_x^{\text{ВФ}} \rightarrow \eta_y^{\text{ВФ}}, \quad \omega_{cb} \rightarrow \omega_{ca} = \gamma [N \Delta_{\text{ex}}^0 (1 + \varepsilon_1) / (\tilde{T} - \lambda_f) - K_{ac}^0 / M_0],$$

где $\varepsilon_1 = \Delta \lambda_f / (\tilde{T} - \lambda_f)$.

Поскольку наблюдаемые частоты мод АФМР в TbCrO_3 заметно превосходят частоты редкоземельных мод, то взаимодействие мод невелико. При этом частота $\omega_+ \approx \omega_{10}$ представляет аналог моды АФМР (квазиантиферромагнитной или квазиферромагнитной), а $\omega_- \approx \omega_{20}$ — редкоземельной моды. Таким образом, поведение обеих мод АФМР определяется в основном температурной зависимостью величин ω_{ca} и ω_{cb} , пропорциональных эффективным константам анизотропии в соответствующих кристаллографических плоскостях.

Частоты редкоземельных мод, согласно (11), определяются в основном расщеплением основного квазидублета иона Tb^{3+} и практически совпадают друг с другом. Однако их вклады $\Delta \mu_{x,y}^-$, определяемые квадратами соответствующих компонент магнитного момента квазидублета $\mu_{x,y}$ (см. (12), (13)), должны существенно различаться. Именно этим и объясняется тот факт, что в эксперименте край линии поглощения наблюдается только при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}$ -оси. При $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$ -оси интенсивность этой линии существенно ниже.

Количественное описание экспериментальных температурных зависимостей частот АФМР формула (11) дает (рис. 4) при $K_{cb,ca}^0(T) = K_{cb,ca}^0(0) G_0^2(T)$, $K_{cb}^0(0) = 1.29$ К, $K_{ca}^0(0) = 1.63$ К, $a = -1.5 \cdot 10^5$ Э [15], $\omega_E = \gamma M_0 / \chi_{\text{Cr}}^{\text{Г}} = 8.1 \cdot 10^4$ ГГц ($\chi_{\text{Cr}}^{\text{Г}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ см³/г [9]).

При этом значения Δ_{ex}^0 , $\Delta_{\text{вн}}^0$, λ_f брались такие же, как и при расчете $m_x(T)$. Наблюдаемое возрастание частот АФМР в области низких температур 4.2–10 К объясняется ростом редкоземельного вклада $\approx (\Delta_{\text{ex}}^0)^2 / (T - \lambda_f)$ в константы анизотропии $K_{cb,ca} = M_0 \omega_{cb,ca} / \gamma$ от основного квазидублета иона Tb^{3+} , стабилизирующего фазу Γ_2 . Однако из-за небольшого обменного расщепления Δ_{ex}^0 величина этого вклада невелика по сравнению с K_{cb}^0 и K_{ca}^0 . Относительно большие значения K_{cb}^0 и K_{ca}^0 могут быть обусловлены редкоземельным ванфлековским вкладом, который можно оценить, выделив из K_{cb}^0 и K_{ca}^0 вклады Сг-подсистемы K_{ac}^{Cr} и $K_{cb}^{\text{Cr}} = \tilde{K}_{cb}^{\text{Cr}} - K_{ac}^{\text{Cr}}$, где $\tilde{K}_{ab}^{\text{Cr}} = K_{ab}^{\text{Cr}} + d^2/A$. Полагая, что K_{ac}^{Cr} и $\tilde{K}_{cb}^{\text{Cr}}$ в TbCrO_3 близки к YCrO_3 , и определяя их из данных по АФМР для YCrO_3 [8] $K_{ac}^{\text{Cr}} = 0.19$ К, $\tilde{K}_{cb}^{\text{Cr}} = 0.72$ К, получаем для ванфлековского вклада в константы анизотропии TbCrO_3 $K_{cb}^{\text{вФ}} = 1.82$ К, $K_{ca}^{\text{вФ}} = 0.76$ К. Таким образом, высокие значения частот АФМР в TbCrO_3 обусловлены большим ванфлековским вкладом в эффективную энергию анизотропии системы, который непосредственно связан со смещением центра тяжести основного квазидублета Tb^{3+} ($\Delta E_{\text{ВФ}}$) при перориентации G. Например, при отклонении G от с-оси к а-оси $\Delta E_{\text{ВФ}}$ возрастает на величину $1/2 K_{ca}^{\text{вФ}} = 0.91$ К. Следует подчеркнуть, что для TbCrO_3 большой ванфлековский вклад в энергию анизотропии, стабилизирующий фазу Γ_2 , играет принципиальную роль, так как только при его учете удается объяснить стабильность наблюдаемой при всех $T < T_{N1}$ фазы Γ_2 и высокие значения пороговых полей (вплоть до T_{N1}), индуцирующих ОФП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$.

Обсудим теперь поведение вкладов мод АФМР. Отметим, что их значения (рис. 5, б) заметно ниже вклада, соответствующего одной лишь Сг-подсистеме ($\Delta \mu_{\text{Cr}} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ при $\chi_{\text{Cr}}^{\text{Г}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$ см³/г [9]), и уменьшаются с понижением температуры. Очевидно, что причиной этого является обменное взаимодействие Сг- и Tb-подсистем. Анализ выражений для вкладов показал, что взаимодействие мод АФМР и низколежащих редкоземельных мод слабо влияет на $\Delta \mu_{x,y}^+$. Наиболее вероятной причиной такого поведения может быть перенормировка $\chi_{\text{Cr}}^{\text{Г}}$ за счет ванфлековских поправок (см. (12), (13)) при условии $a < 0$. Действительно, при $a \sim -1.5 \cdot 10^5$ Э, $\chi_{x,y}^{\text{ВФ}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ см³/г получим $\eta_{x,y}^{\text{ВФ}} = a \chi_{x,y}^{\text{ВФ}} / M_0 \approx -0.12$, что дает требуемое уменьшение вкладов. При этом наблюдаемая температурная зависимость $\Delta \mu_{x,y}^+$

объясняется зависимостью от температуры ванфлековских вкладов в восприимчивость $\chi_{x,y}^{BF}$, обусловленной изменением заселенностей возбужденных состояний ионов Tb^{3+} .

Обратимся к поведению ширин линий (рис. 5, а). Их слабая температурная зависимость при $T < 40$ К указывает на то, что основной вклад в ширину линий при низких T вносят дефекты и несовершенства кристалла [16]. Сильный рост ширин линий при $T \rightarrow T_{M1}$ связан с возрастанием роли собственных процессов релаксации: четырехмагнонных, шестимагнонных и т. д. [17]. Наконец, поглощение, наблюдаемое при $T > T_{M1}$ (рис. 6), связано, по-видимому, с сильным ростом тепловых флуктуаций магнитных моментов ионов и эффективных полей на них при переходе в парамагнитное состояние.

Проведенное комплексное исследование магнитных статических и динамических свойств $TbCrO_3$ позволило устранить имеющиеся противоречия в описании магнитного поведения ортохромита тербия и установить связь основного состояния иона Tb^{3+} с макроскопическими магнитными свойствами кристалла. Определены магнитный момент основного квазидублета иона Tb^{3+} вдоль изинговской оси ($\mu_0 = 7.7 \mu_B$), ее ориентация в ab -плоскости ($\alpha = 35.5^\circ$), величина обменного расщепления квазидублета ($2\Delta_0^e = 1.6$ К). Результаты измерений субмиллиметровых спектров $TbCrO_3$ позволили также оценить расщепление основного квазидублета в кристаллическом поле ($2\Delta_{кр} \leq 6 \div 7$ К), которое оказалось более чем в 2 раза меньше, чем в [1].

Обнаружены две моды АФМР и исследованы температурные зависимости их параметров: частот, ширин линий и вкладов мод в статическую магнитную проницаемость. На основе этих данных из сопоставления теории и эксперимента определены константы анизотропии $TbCrO_3$ в различных кристаллографических плоскостях, которые объясняют высокие значения пороговых полей ($H \parallel c$), индуцирующего наблюдаемый нами ОФП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ вблизи T_{M1} . Показано, что высокие значения констант анизотропии $TbCrO_3$ обусловлены большим ванфлековским вкладом (~ 2 К), а не зеемановским вкладом, как это имеет место в большинстве других редкоземельных ортохромитов и ортоферритов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gordon T. D., Hornreich R. M., Shtrikman S. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 7. P. 3012—3017.
- [2] Malozemoff A. P., White R. // Sol. St. Comm. 1970. V. 8. N 9. P. 665—668.
- [3] Звездин А. К., Матвеев А. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985.
- [4] Bertaut E. F., Mareschal J., De Vries G. F. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. P. 2143—2154.
- [5] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мальцев В. И. // ПТЭ. 1984. Т. 2. С. 236—237.
- [6] Балбапов А. М., Волков А. А., Лебедев С. П., Мухин А. А., Прохоров А. С. // ЖЭТФ, 1985. Т. 88. № 3. С. 974—987.
- [7] Herrman G. F. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 597—604.
- [8] Головенцич Е. И., Санина В. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 9. С. 2837—2839.
- [9] Jacobs J. S., Burne H. F., Levinson L. M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 1631—1633.
- [10] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 317 с.
- [11] Зубарев Д. Н. Неравновесная статическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
- [12] Калашников В. П., Ауслендер М. И. // ФММ. 1977. Т. 44. № 4. С. 710—726.
- [13] Барьяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 4. С. 1381—1391.
- [14] Головенцич Е. И., Санина В. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 4 (10). С. 1301—1317.
- [15] Белов В. Д., Колмакова Н. П., Крынецкий И. Б., Милов В. Н., Мухин А. А., Семенов В. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 3. С. 1063—1072.
- [16] London R., Pincus P. // Phys. Rev., 1963. V. 132. N 2. P. 673—678.
- [17] Rezende S. M., White R. M. // Phys. Rev. b. 1976. V. 14. N 7. P. 2939—2955.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
25 октября 1988 г.
В окончательной редакции
2 марта 1989 г.