

# Магнитная анизотропия боратов переходных металлов $VBO_3$ и $CrVO_3$

© А.Д. Балаев\*, Н.Б. Иванова\*\*, Н.В. Казак\*, С.Г. Овчинников\*,\*\*, В.В. Руденко\*, В.М. Соснин\*

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\*\* Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, Россия

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2002 г.)

Измерены температурные и полевые зависимости намагниченности монокристаллов  $VBO_3$  и  $CrVO_3$  при наложении магнитного поля параллельно и перпендикулярно базисной плоскости (111). Для  $VBO_3$  обнаружена значительная одноосная анизотропия с полем  $H_a \approx 6.25$  Т. Для  $CrVO_3$  наряду с одноосной выявлено существование гексагональной анизотропии. Проведены оценки экспериментальных констант анизотропии и приведены их температурные зависимости.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Интеграция“ (грант № В0017) и Красноярского краевого фонда науки.

Бораты переходных металлов с химической формулой  $ABO_3$  ( $A = Fe, V, Cr, Ti$ ) привлекают внимание в связи с разнообразием физических свойств, проявляющихся в этом изоструктурном ряду соединений [1]. Несмотря на то что в последнее время мотт-халлардовские сильно-коррелированные диэлектрические оксиды  $3d$ -металлов активно исследуются благодаря их нетривиальным физическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость в оксидах меди, колоссальное магнитосопротивление в оксидах марганца, ряд боратов  $3d$ -металлов  $ABO_3$ , за исключением  $FeVO_3$ , остается крайне малоизученным. Что касается рассматриваемых в данной работе соединений  $VBO_3$  и  $CrVO_3$ , то в литературе имеется информация, позволяющая делать достаточно обоснованные заключения о реализующейся магнитной структуре [2–4], но при этом практически отсутствуют данные относительно магнитной анизотропии. Вместе с тем знание величины и характера анизотропных взаимодействий необходимо как для понимания природы статических и динамических свойств, так и для выяснения возможностей практического применения этих материалов.

Кристаллическая решетка соединений  $ABO_3$  имеет ромбоэдрическую группу симметрии. При этом допускается существование ряда магнитных структур, которые реализуются в зависимости от степени заполнения  $d$ -оболочки. Так,  $VBO_3$  — коллинеарный ферромагнетик с температурой Кюри  $T_C \approx 32$  К,  $FeVO_3$  — слабый ферромагнетик с температурой Нееля  $T_N = 348$  К, а  $CrVO_3$  по данным работы [2] предположительно является коллинеарным двухподрешеточным антиферромагнетиком с  $T_N = 15$  К и магнитными моментами, лежащими вдоль оси симметрии третьего порядка (111). При этом магнитные ионы  $V^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  имеют электронные конфигурации  $d^2$ ,  $d^5$  и  $d^3$  соответственно. Считается, что основным механизмом, ответственным за магнитный порядок в этих соединениях, является косвенный  $90^\circ$  обмен через анионы  $O^{2-}$ .

Экспериментальные исследования магнитной анизотропии из всего ряда  $3d$ -боратов к настоящему вре-

мени проведены только для  $FeVO_3$ . Известно, что это соединение является легкоплоскостным слабым ферромагнетиком. Обзор экспериментальных данных, касающихся магнитной анизотропии монокристаллов  $FeVO_3$ , приведен в [5]. Как справедливо отмечено авторами [5], к сожалению, полного согласия между экспериментальными данными по анизотропии  $FeVO_3$  нет. Так, значение поля одноосной анизотропии  $H_a$ , приводимое в ранних работах [6,7], составляет примерно 6.25–6.30 Т, однако, по мнению авторов [8], это значение является суммарным результатом вклада как поля анизотропии, так и поля Дзялошинского. В более поздних работах [9,10] поле одноосной анизотропии  $H_a$ , полученное из данных по антиферромагнитному резонансу, считается равным 0.31–0.33 Т, тогда как гексагональная анизотропия значительно слабее и соответствующее ей поле не превышает  $10^{-4}$  Т.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование температурных и магнитополевых зависимостей намагниченности монокристаллов  $VBO_3$  и  $CrVO_3$ .

## 1. Образцы и методика эксперимента

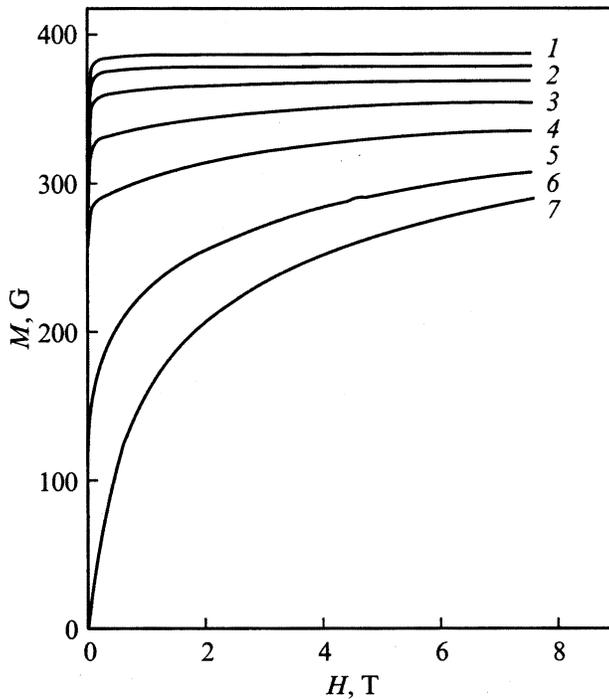
Монокристаллы  $VBO_3$  и  $CrVO_3$  выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава систем  $M_2O_3-B_2O_3-(70 \text{ wt.}\% PbO + 30 \text{ wt.}\% PbF_2)$ , где  $M = V, Cr$ . При этом были получены монокристаллы в виде тонких пластин размером до  $4 \times 4$  мм толщиной около 0.1 мм с гладкой блестящей поверхностью. К сожалению, пластины  $VBO_3$  имели неправильную форму, что сделало невозможным исследование анизотропии в плоскости; монокристаллы  $CrVO_3$  были получены в виде правильных гексагональных пластин.

Измерения температурных и магнитополевых зависимостей намагниченности были выполнены с помощью вибрационного магнитометра со сверхпроводящим соленоидом в интервалах температур 4.2–350 К и магнитных полей до 7.5 Т [11].

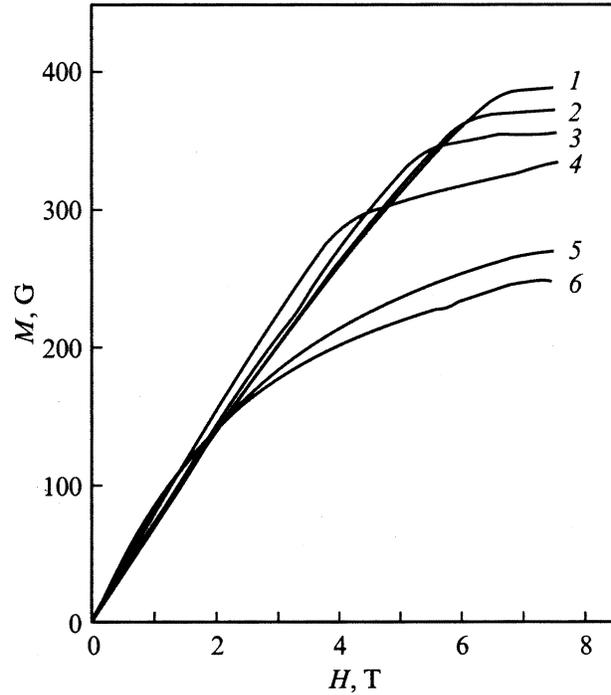
## 2. Экспериментальные результаты

Магнитопольные зависимости намагниченности  $M(H)$  при различных температурах для монокристаллов  $VBO_3$  в поле, параллельном и перпендикулярном базисной плоскости (111), совпадающей с большой поверхностью пластины, с учетом размагничивающего фактора приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Направление поля в плоскости было выбрано произвольно, так как предварительно проведенные измерения показали, что анизотропия в плоскости пренебрежимо мала по сравнению с одноосной. На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  в различных полях, параллельных большой поверхности кристалла. Из рис. 1–4 видно, что поведение намагниченности монокристаллов  $VBO_3$  характерно для ферромагнетика типа „легкая плоскость“ [12]. Рассчитанная по методу площадей первая константа одноосной анизотропии  $K_1$  оказалась приблизительно равной  $1.2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ), что соответствует магнитному полю анизотропии  $H_a = 6.25 \text{ T}$ . Эта величина является наибольшей в ряду значений для известных ромбоэдрических антиферромагнетиков [13].

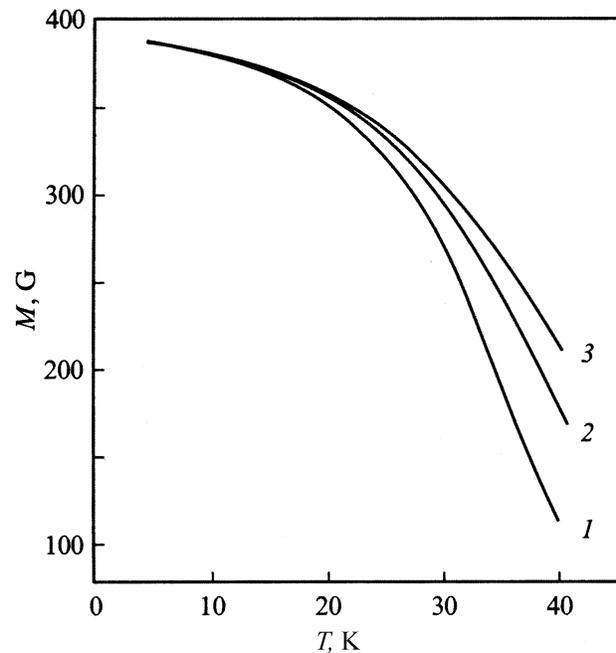
На рис. 5 приведено сравнение экспериментальной температурной зависимости константы одноосной анизотропии для  $VBO_3$  (точки) с теоретической кривой,



**Рис. 1.** Магнитопольные зависимости намагниченности монокристалла  $VBO_3$  в магнитном поле, параллельном базисной плоскости (111).  $T, \text{ K}$ : 1 — 4.2, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 32.



**Рис. 2.** Магнитопольные зависимости намагниченности монокристалла  $VBO_3$  в магнитном поле, перпендикулярном базисной плоскости (111).  $T, \text{ K}$ : 1 — 4.2, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 30, 6 — 32.



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $VBO_3$  в магнитном поле, параллельном базисной плоскости (111).  $H, \text{ T}$ : 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6.

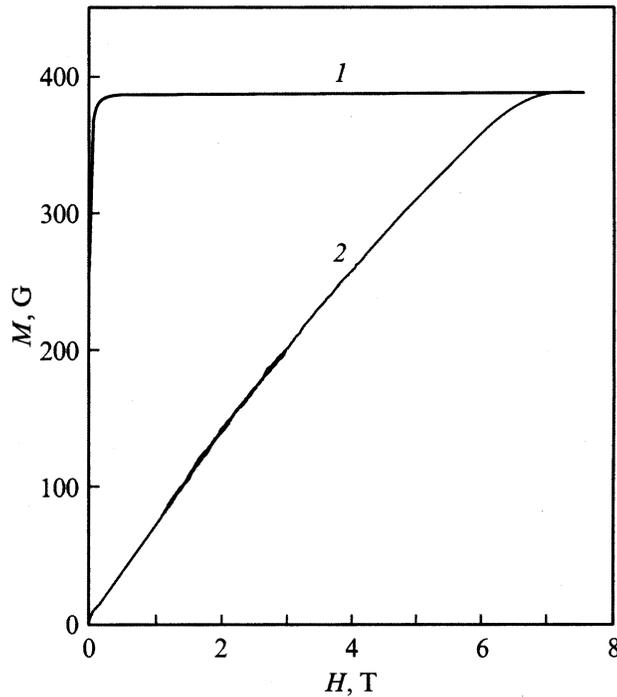


Рис. 4. Кривые намагниченности  $VBO_3$  в магнитном поле, параллельном (1) и перпендикулярном (2) плоскости (111), при  $T = 4.2$  К.

рассчитанной по формуле [14]

$$K_1(T) = K_{10} \left( \frac{M(T)}{M_S} \right)^3,$$

где  $K_{10}$  — значение  $K_1$  при  $T = 4.2$  К;  $M(T)$  — намагниченность  $VBO_3$  в поле 2 Т;  $M_S$  — намагниченность насыщения. Видно, что эксперимент имеет хорошее согласие с расчетной кривой.

Используя определенное в [2] значение парамагнитной температуры Кюри  $\Theta = 34$  К и найденную нами ранее величину магнитного момента  $M = 1.8\mu_B$  [1], мы оценили величину обменного поля  $VBO_3$   $H_E \approx 78.2$  Т, что на порядок ниже соответствующей величины в  $FeVO_3$ .

Кривые намагничивания  $CrVO_3$  приведены на рис. 6 для трех различных направлений магнитного поля. Линии 1 и 2 соответствуют двум направлениям в базисной плоскости: направление 1 — в вершину угла гексагональной пластины, 2 — вдоль перпендикуляра к ее стороне. Кривая 3 соответствует направлению магнитного поля вдоль оси [111]. Схема направлений магнитного поля показана на вставке к рисунку. На рис. 7 представлены температурные зависимости намагниченности в поле 0.5 Т для направлений 1 и 3.

Как видно из рис. 6, зависимость  $M(H)$  для  $CrVO_3$  в направлении [111] представляет собой прямую линию без каких-либо особенностей, что, по-видимому, соответствует вращению векторов намагниченности подре-

шеток к направлению магнитного поля. В то же время зависимости для поля, направленного в плоскости, имеют излом в интервале полей 5–6 Т, сопровождающийся гистерезисом и шумами, указывающими на неустойчивость магнитного состояния, имеющего место в данном интервале полей. Эта неустойчивость,

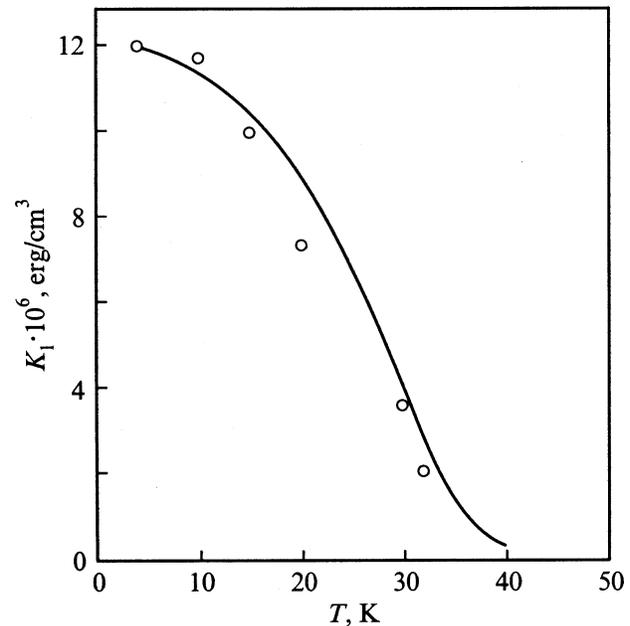


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) температурные зависимости константы одноосной анизотропии  $VBO_3$ .

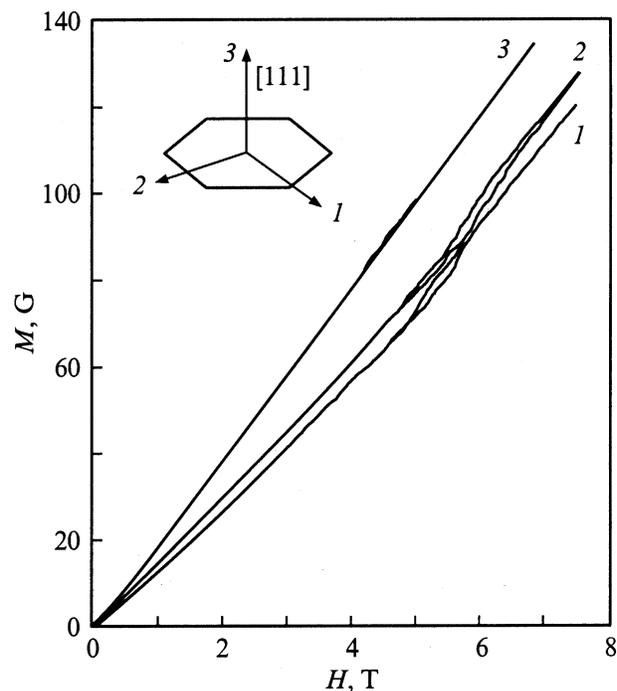


Рис. 6. Кривые намагничивания монокристалла  $CrVO_3$  при  $T = 7.6$  К.

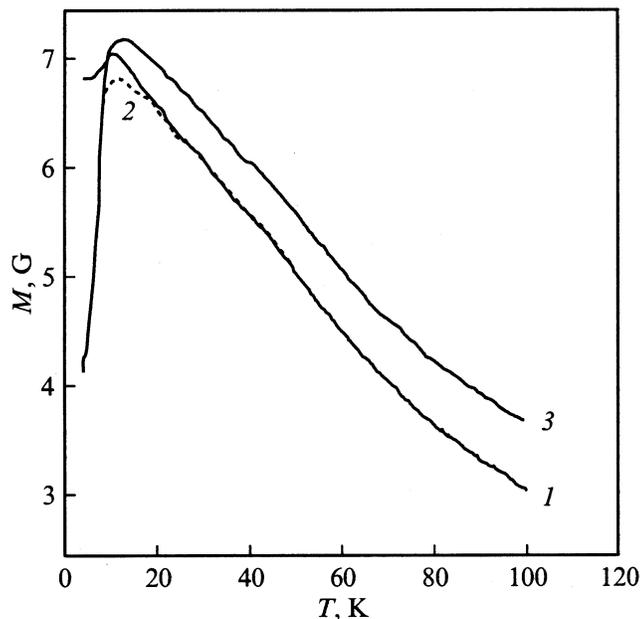


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{CrVO}_3$  в магнитном поле 0.5 Т.

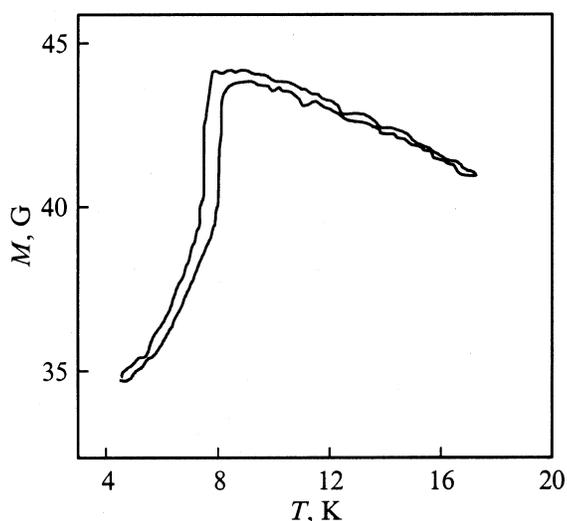


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности  $\text{CrVO}_3$  в магнитном поле 7.5 Т в направлении 1.

согласно [12], может быть обусловлена конкуренцией обменных и анизотропных взаимодействий с влиянием внешнего магнитного поля. Таким образом, при ориентации магнитного поля в плоскости, по-видимому, имеет место спин-переориентационный переход. В пользу этого свидетельствует также и гистерезис, наблюдаемый на температурных зависимостях намагниченности (рис. 8). Аналогичный спин-переориентационный фазовый переход наблюдался в изоструктурном соединении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в том же интервале критических полей [15]. Отношение магнитных восприимчивостей, соответствующих направлениям перпендикулярно и параллельно базисной

плоскости, в низкополевой области равно примерно 1.24. В высокополевой области зависимости 1–3 на рис. 6 имеют близкий угол наклона, возможно определяющий магнитную восприимчивость  $\chi_{\perp} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  в магнитном поле, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма.

Рассмотренный набор полученных нами экспериментальных данных не позволяет описать магнитные свойства  $\text{CrVO}_3$ , как это сделано в [2], на основе простой модели коллинеарного двухподрешеточного антиферромагнетика с магнитными моментами, лежащими вдоль оси [111]. Напротив, более вероятно то, что вектор антиферромагнетизма  $\text{CrVO}_3$  лежит в плоскости, близкой к базисной, поскольку при намагничивании кристалла перпендикулярно (111) зависимость  $M(H)$  имеет простой вид, характерный для вращения магнитных моментов подрешеток в сторону магнитного поля. В то же время наличие гистерезиса и области неустойчивости магнитного состояния при намагничивании вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений 1 и 2, лежащих в базисной плоскости и определяющих кристаллографическую симметрию, указывает, по-видимому, на то, что ни одно из них не является наиболее легким. В противном случае одна из зависимостей должна была бы представлять собой прямую линию, тогда как на второй наблюдался бы более четко выраженный скачок или излом, соответствующий опрокидыванию магнитных моментов. Таким образом, магнитная структура  $\text{CrVO}_3$ , по-видимому, является более сложной, чем предполагается в [2], и для ее окончательного определения недостаточно одних экспериментов по намагничиванию. Полученные нами экспериментальные данные должны быть сопоставлены с результатами исследования нейтронного рассеяния, АФМР и других измерений, например магнитострикции или прохождения ультразвука через образец.

Магнитные свойства  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$

Соединение	$T_{C,N}, \text{K}$	$\mu_S, \mu_B$	$H_a, \text{T}$	$K_1, \text{erg/cm}^3$	$H_E, \text{T}$
$\text{FeVO}_3$	348	5.9	0.3 [10]		580 [5]
$\text{VVO}_3$	32 [2]	1.81	6.25	$12 \cdot 10^6$	78.2
$\text{CrVO}_3$	15 [2]	3.73 [2]			38.2

Путем экстраполяции зависимости  $M(H)$  в область высоких полей с использованием найденного значения  $\chi_{\perp}$  мы оценили величину обменного поля  $E$  в  $\text{CrVO}_3$ , которая оказалась равной 38.2 Т. Совокупность полученных нами результатов приведена в таблице в сравнении с известными данными для  $\text{FeVO}_3$ .

### 3. Обсуждение результатов

Как видно из приведенных экспериментальных данных, анизотропные свойства в ряду боратов  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{VVO}_3$  и  $\text{CrVO}_3$  имеют как общие черты, так и су-

ществленные различия. Общим является то, что, по-видимому, основная часть магнитного момента у всех трех соединений лежит в плоскости (111). При этом величины, численно характеризующие анизотропию, естественно, оказываются различными вследствие совершенно разного типа магнитного упорядочения.

В настоящее время вопрос о природе магнитной анизотропии нельзя считать окончательно решенным даже для такого хорошо изученного соединения, как  $FeVO_3$ . Несмотря на то что основным состоянием иона  $Fe^{3+}$  является  $S$ -состояние, не имеющее орбитального момента, считается [16], что наряду с магнитодипольным вкладом в анизотропию существенный вклад вносит также одноионный механизм, а орбитальный момент при этом наводится в результате влияния поля ромбоэдрической кристаллической решетки с тригональными искажениями. Те же самые искажения могут приводить к частичному размораживанию орбитального момента иона  $Sr^{3+}$ .

Основным состоянием иона  $V^{3+}$  является  $F$ -состояние. Хотя считается, что магнитный момент  $V^{3+}$  ( $1.63\mu_B$ ) представляет собой сумму спинового и орбитального моментов, его экспериментальное значение ( $1.81\mu_B$ ), полученное нами из измерений статической намагниченности [1], свидетельствует в пользу того, что часть орбитального момента под действием поля кристаллической решетки заморожена. Не исключено, что причиной большой одноосной анизотропии в  $VBO_3$  является более сильное спин-орбитальное взаимодействие.

Что касается третьего известного источника магнитной анизотропии (анизотропного обмена), то в тех случаях, когда орбитальный момент не заморожен, этот механизм в сочетании со спин-орбитальным взаимодействием может играть существенную роль в создании анизотропии. И хотя в [13] указывается на то, что его вклад в анизотропию ромбоэдрических антиферромагнетиков мал, возможно, именно он является причиной небольшого расхождения в критических температурах при намагничивании в разных направлениях  $SrVO_3$  (рис. 8). Во всяком случае для оценки влияния различных микроскопических источников магнитной анизотропии необходим теоретический расчет, который впоследствии может быть сопоставлен с комплексными разноплановыми экспериментами.

## Список литературы

- [1] Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, В.В. Марков, С.Г. Овчинников, И.С. Идельман, А.С. Федоров, П.В. Аврамов. *ЖЭТФ* **121**, 2, 1 (2002).
- [2] T.A. Bither, Carol G. Frederick, T.E. Gier, J.F. Weiher, H.S. Young. *Solid State Commun.* **8**, 109 (1970).
- [3] H. Schmid. *Acta Cryst.* **17**, 1080 (1964).
- [4] B. Andlauer, J. Schneider, W. Wetting. *Appl. Phys.* **10**, 189 (1976).

- [5] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. Физматлит, М. (2001). 559 с.
- [6] R. Wolfe, A.J. Kurtzing, R.C. LeCraw. *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
- [7] M. Eibschutz, M.E. Lines. *Phys. Rev. B* **7**, 4907 (1973).
- [8] А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, Ю.Ф. Попов, В.Н. Селезнев, В.В. Усков. *ФТТ* **14**, 1, 214 (1972).
- [9] В.Н. Селезнев. Автореф. докт. дис. Харьк. ун-т, Харьков (1989).
- [10] Л.В. Великов, А.С. Прохоров, Е.Г. Рудашевский, В.Н. Селезнев. *ЖЭТФ* **66**, 5, 1847 (1974).
- [11] А.Д. Балаев, Ю.Б. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
- [12] Г.С. Кринчик. Физика магнитных явлений. Изд-во МГУ, М. (1976). 367 с.
- [13] В.В. Руденко. Автореф. канд. дис. Симфероп. ун-т, Симферополь (1983).
- [14] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Мир, М. (1987). Т. 2. 420 с.
- [15] S. Foner. *Phys. Rev.* **130**, 1, 183 (1963).
- [16] С.Н. Лукин, В.В. Руденко, В.Н. Селезнев, Г.А. Цинцадзе. *ФТТ* **22**, 1, 51 (1980).