

05,11

Простая спин-переориентационная модель редкоземельных ортоферритов и ортохромитов

© Е.В. Васинович, А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: e.vasinovich@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Приводится простая теория спонтанной спиновой переориентации в редкоземельных ортоферритах $R\text{FeO}_3$ и ортохромитах $R\text{CrO}_3$, индуцированной 4f–3d-взаимодействием. Показано, что и температура, и характер спиновой переориентации являются результатом конкуренции спиновой анизотропии второго и четвертого порядков 3d-подрешетки, кристаллического поля для 4f-ионов и 4f–3d-взаимодействия. Также рассмотрен вопрос замещения редкоземельных ионов немагнитной примесью.

Ключевые слова: спиновая переориентация, 4f–3d-взаимодействие, слабый ферромагнетизм, квазидублет, немагнитная примесь.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55645.02H

1. Введение

Редкоземельные ортоферриты $R\text{FeO}_3$ и ортохромиты $R\text{CrO}_3$ (где R — редкоземельный ион и иттрий) представляют интерес благодаря своим уникальным магнитным свойствам, таким как слабый ферро- и антиферромагнетизм, перемагничивание, магнитоэлектрический эффект и явление спонтанной спиновой переориентации (СП). Редкоземельные магнетики, как и ориентационные фазовые переходы в них, активно исследовались в прошлом [1], но их точное микроскопическое описание до сих пор остается актуальной проблемой для теоретиков и экспериментаторов. Возрождение интереса в последние годы связано с открытием магнитоэлектрического эффекта и явления обменного смещения во множестве магнетиках вида $R\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ (см., например, [2]), что очень важно в области магнитоэлектроники.

Ортоферриты и ортохромиты обладают структурой перовскита с небольшими ромбическими искажениями. Ниже температуры Нееля T_{N_1} (620–740 К для $R\text{FeO}_3$ и 100–300 К для $R\text{CrO}_3$) 3d-подсистема упорядочивается в слегка скошенную антиферромагнитную структуру $\Gamma_4(G_x, F_z)$ с антиферромагнитным моментом \mathbf{G} и слабым ферромагнитным моментом \mathbf{F} , где $F \ll G$ [1,3]. Когда понижается температура, а также при включении внешнего магнитного поля, могут возникать различные СП-переходы к структурам вида $\Gamma_2(G_z)$ или $\Gamma_1(G_y)$, при этом 4f-подсистема в заданной области находится в парамагнитном состоянии (для R -ионов $T_{N_2} < 10$ К). Заметим ещё, что благодаря связи между \mathbf{G} и \mathbf{F} нам достаточно рассматривать только один вектор, например, \mathbf{G} .

Для описания спиновой переориентации появились различные теоретические работы, например, связанные

с модификацией среднего поля [4] или с изучением микроскопического механизма [5]. Но, строго говоря, эти результаты не имеют прямого отношения к микроскопической теории СП-переходов в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах. Например, авторы [5] не учли ряд взаимодействий, таких как анизотропия четвертого порядка для 3d-подрешетки ортоферритов и кристаллическое поле для R -ионов, играющих фундаментальную роль. Кроме того, теория функционала плотности в принципе не позволяет адекватно описать такие эффекты высших порядков теории возмущений, как спиновая анизотропия или антисимметричный обмен [6,7].

В настоящей работе исследуется простая модель спонтанной спиновой переориентации в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах, но которая учитывает все основные взаимодействия в системе.

2. Основы модели

Рассматривая такие соединения, как редкоземельные ортоферриты $R\text{FeO}_3$, ортохромиты $R\text{CrO}_3$, интерметаллиды $R\text{Co}_5$, $R\text{Fe}_2$ и др., важной причиной спонтанного СП-перехода во всех случаях является 4f–3d-взаимодействие. Обычно это взаимодействие учитывают, вводя эффективное поле магнитно-упорядоченной 3d-подрешетки, действующее на 4f-ионы.

Для учета вклада 4f-подрешетки в свободную энергию при низких температурах мы предлагаем модель, учитывающую либо хорошо изолированный нижний крамеров дублет 4f-ионов (с нечетным числом 4f-электронов), либо хорошо изолированные два нижних штарковских подуровня с близкими энергиями, образующие квазидублет. Также предполагается, что все позиции R -ионов

в кристалле эквивалентны. В таком „однодублетном“ приближении для спонтанного СП-перехода можно ввести свободную энергию, приходящуюся на один ион, следующим образом:

$$\Phi(\theta) = K_1 \cos(2\theta) + K_2 \cos(4\theta) - k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\Delta(\theta)}{2k_B T} \right), \quad (1)$$

где K_1 и K_2 — первая и вторая константы анизотропии для 3d-подрешетки, θ — угол отклонения вектора антиферромагнетизма \mathbf{G} в 3d-подрешетке от c -направления, $\Delta(\theta)$ — расщепление нижнего (квази)дублета 4f-иона в магнитном поле 3d-подрешетки. Последнее слагаемое — это вклад 4f-дублета в свободную энергию.

Согласно теории, эффективная анизотропия K_1 сложным образом зависит от взаимодействия Дзялошинского–Мории (ДМ), магнитодипольного взаимодействия, а также от одноионной анизотропии [3,8]. Например, в YFeO_3 одноионная анизотропия частично компенсируется ДМ-взаимодействием, тогда как в LuFeO_3 они должны, наоборот, складываться. Эти предсказания подтверждаются на эксперименте при исследовании пороговых полей переориентации спинов H_{SR} для перехода $\Gamma_4(G_x) \rightarrow \Gamma_2(G_z)$: $H_{SR} = 15 \text{ Т}$ в $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{FeO}_3$, тогда как в YFeO_3 $H_{SR} = 7.5 \text{ Т}$. Таким образом, если константа анизотропии $K_1(ac) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ в YFeO_3 , то в случае с LuFeO_3 $K_1(ac)$ должна быть в три раза больше [3,8].

В соответствии с теоретическим расчетам [3,9], в ряде от La до Lu в $R\text{FeO}_3$ вторая константа анизотропии K_2 плавно уменьшается по модулю, и в среднем мы имеем $K_2(ac) \approx 1.6 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$, $K_2(bc) \approx 2.5 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$, $K_2(ab) \approx -2.8 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$. В общем случае, если менять знак у K_2 , то должен меняться и характер СП-перехода. И действительно, в большинстве ортоферритов СП идет по сценарию $\Gamma_4(G_x) \rightarrow \Gamma_2(G_z)$ с двумя плавными фазовыми переходами второго рода в ac -плоскости. Но при этом в DyFeO_3 СП происходит через один резкий фазовый переход первого рода $\Gamma_4(G_x) \rightarrow \Gamma_1(G_y)$ и уже в ab -плоскости, а в случае с $\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{FeO}_3$ наблюдаются два СП-перехода [1]: один резкий $\Gamma_4(G_x) \rightarrow \Gamma_1(G_y)$ при температуре $T = 46 \text{ К}$ и один плавный переход $\Gamma_1(G_y) \rightarrow \Gamma_2(G_z)$ при $T = 18\text{--}24 \text{ К}$.

3. Фазовая диаграмма „однодублетной“ модели

Расщепление $\Delta(\theta)$ для крамерсова дублета в магнитном поле \mathbf{H} имеет следующий вид:

$$\Delta(\theta) = \mu_B \left[(g_{xx}H_x + g_{xy}H_y)^2 + (g_{xy}H_x + g_{yy}H_y)^2 + g_{zz}^2 H_z^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

В случае СП-перехода $G_x \rightarrow G_z$ эффективное молекулярное поле \mathbf{H}_m состоит только из двух компонент:

Условия устойчивости фаз

Угол θ	Фаза	Устойчивость
$\pm\pi/2$	G_x	$\tanh(\mu_s/\tau) \leq \alpha\mu_s + \beta\mu_s^3$
$0, \pi$	G_z	$\tanh(\mu_f/\tau) \geq \alpha\mu_f + \beta\mu_f^3$
$\theta(\tau)$	G_{xz}	$\partial\mu/\partial\tau < 0$

$H_x \propto \cos\theta$ и $H_z \propto \sin\theta$, т.е. в отсутствии внешнего магнитного поля выражение для $\Delta(\theta)$ значительно упрощается

$$\Delta(\theta) = \left(\frac{\Delta_a^2 - \Delta_c^2}{2} \cos(2\theta) + \frac{\Delta_a^2 + \Delta_c^2}{2} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\Delta_{a,c}$ — расщепления дублета при низкой и высокой температурах соответственно.

Стандартный способ учета вклада от расщепления энергии Δ — это приближение вида $\ln(\cosh \frac{\Delta}{k_B T}) \approx 0.5\Delta^2/(k_B T)^2$ (см., например, [10]). Однако для потенциала (1) с расщеплением (3) задачу о спонтанном СП-переходе можно решить уже точно.

Полагая, что $\Delta_a > \Delta_c$, из условия минимума свободной энергии мы приходим к системе уравнений, описывающей СП-переход [11]:

$$\sin 2\theta = 0, \quad \alpha\mu + \beta\mu^3 = \tanh \frac{\mu}{\tau}, \quad (4)$$

где введены следующие обозначения:

$$\alpha = 1 - \gamma \frac{\Delta_a^2 + \Delta_c^2}{\Delta_a^2 - \Delta_c^2}, \quad \beta = \frac{2\gamma}{\mu_f^2 - \mu_s^2}, \quad \gamma = 4 \frac{K_2}{K_1}, \quad (5)$$

$$\mu = \frac{\Delta(\theta)}{2k_B T_{SR}}, \quad \mu_s = \frac{\Delta_c}{2k_B T_{SR}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{SR}}, \quad T_{SR} = \frac{\Delta_a^2 - \Delta_c^2}{16k_B K_1}.$$

Система уравнений (4) соответствует следующим магнитным конфигурациям: $\Gamma_4(G_x)$, $\Gamma_2(G_z)$, а также угловой фазе $\Gamma_{24}(G_{xz})$, в которой температурная зависимость угла $\theta(\tau)$ находится из решения уравнений (4). Данные фазы устойчивы, когда выполняются неравенства, приведенные в таблице.

Характер СП-перехода определяется видом решения управляющего уравнения (4) в области $\mu_s \leq \mu \leq \mu_f$, где μ_s соответствует началу СП-перехода при высокой температуре τ_s , а μ_f — окончанию перехода при низкой температуре τ_f . Меняя значения параметров α и β , мы можем получить различные решения уравнения. Линии каждого типа решения представлены на фазовой диаграмме (рис. 1).

В простейшем случае ($K_2 = 0$) основное уравнение переходит в уравнение молекулярного поля: $\mu = \tanh(\mu/\tau) = B_{1/2}(\mu/\tau)$, где $B_{1/2}(x)$ — функция Бриллюэна. Таким образом, при отсутствии анизотропии K_2 в „однодублетной“ модели СП будет реализовываться либо через два фазовых перехода второго рода при $\mu_f \leq 1$ (полная спиновая переориентация $G_x \rightarrow G_z$), либо через один переход второго рода при $\mu_f > 1$,

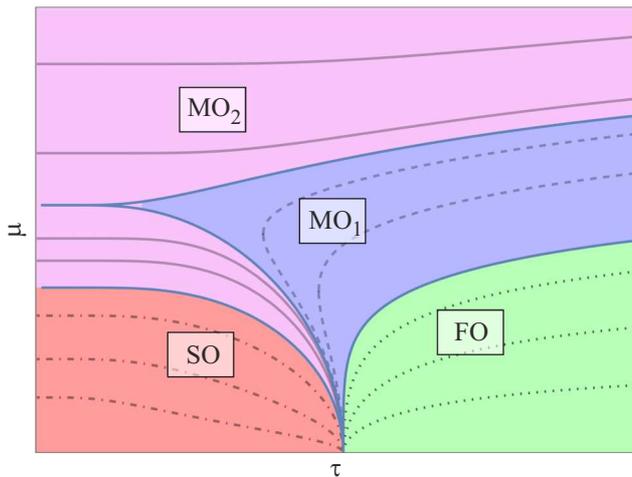


Рис. 1. Фазовая диаграмма μ - τ с решениями уравнения (4); здесь область FO — это СП с фазовым переходом первого рода, SO — с переходом второго рода, MO₁ (MO₂) — это СП, которая начинается переходом второго рода, а заканчивается переходом либо первого, либо второго рода.

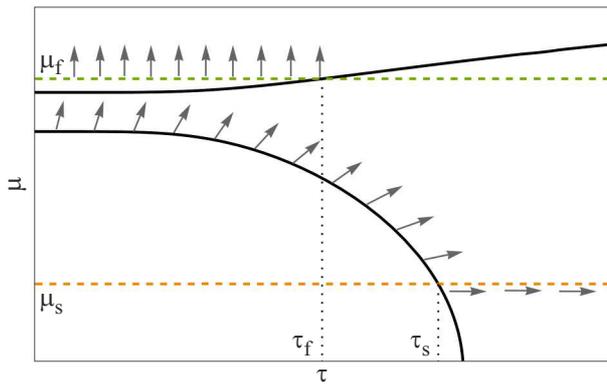


Рис. 2. Пример необычной „смешанной“ спиновой переориентации при изменении температуры. Стрелками обозначено направление вектора \mathbf{G} в ac -плоскости.

но в этом случае СП будет неполной и завершится переходом к угловой спиновой структуре G_{xz} .

Похожее поведение, но при более сложной зависимости $\mu(\tau)$, будет реализовываться и при $K_2 > 0$ (SO-область на рис. 1).

При отрицательной второй константе анизотропии $K_2 < 0$ возможны несколько принципиально различных решений основного уравнения (4). При $K_2^* \geq K_2$, где K_2^* определяется из условия $\beta = -\alpha^3/3$, имеется одно нетривиальное решение уравнения. Это решение неустойчиво, и здесь отсутствует принципиальная возможность плавного вращения спинов: СП всегда реализуется через фазовый переход первого рода (FO-область на рис. 1).

В промежуточном диапазоне значений $K_2^* < K_2 < 0$ основное уравнение имеет одновременно два нетривиальных решения. Можно показать, что здесь долж-

ны реализовываться СП-переходы „смешанного“ типа (рис. 1, области MO_{1,2}). Например, при температуре τ_s происходит плавный фазовый переход второго рода $G_x \rightarrow G_{xz}$ (рис. 2), но при последующем охлаждении ниже температуры τ_f устойчивыми будут уже фазы G_{xz} и G_z (см. таблицу); другими словами, система может либо остаться в угловой G_{xz} -фазе, либо может произойти переход первого рода $G_{xz} \rightarrow G_z$.

4. Влияние примесей

При немагнитном замещении редкоземельных ионов в „однодублетной“ модели характер СП-перехода будет определяться решением уравнения типа (4):

$$\alpha(x)\mu + \beta(x)\mu^3 = \tanh \frac{\mu}{\tau}, \quad (6)$$

где $\alpha(x) = \alpha/x$, $\beta(x) = \beta/x$, α и β — значения параметров в чистом незамещенном составе, x — концентрация 4f-ионов в замещенном составе (например, $N_{1-x}R_x\text{FeO}_3$, где N — немагнитный ион типа La, Y, Lu). Здесь интересно сравнить результаты „однодублетной“ модели с „высокотемпературным“ приближением, когда 4f-вклад в (1) рассматривается с условием $k_B T \gg \Delta$.

Без учета спиновой анизотропии четвертого порядка ($K_2 = 0$) фазовая диаграмма τ - x в „высокотемпературном“ приближении имеет вид прямой линии, разделяющей фазы G_x и G_z (рис. 3, жирная черная прямая); здесь СП будет происходить через фазовый переход первого рода, а критическая температура будет линейно зависеть от концентрации R-ионов. В случае положительной константы $K_2 > 0$ СП будет происходить через два фазовых перехода второго рода, и температуры начала и конца СП, а также ширина СП-области будут линейно уменьшаться с уменьшением концентрации R-ионов (рис. 3, тонкие серые прямые).

Совершенно иная картина будет иметь место в „однодублетной“ модели (рис. 3, цветные пунктирные линии). Во-первых, температуры начала и конца СП, вообще

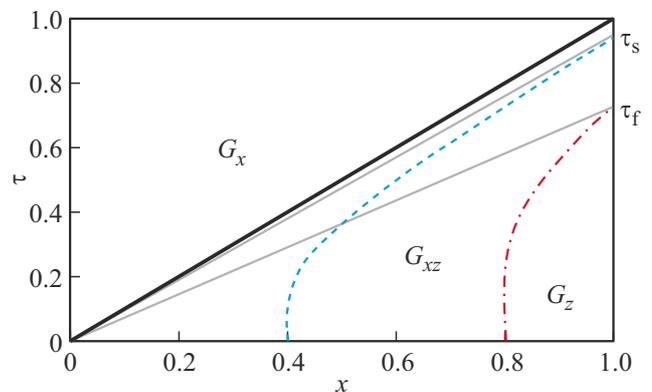


Рис. 3. Фазовая диаграмма в координатах τ - x для „высокотемпературного“ приближения (прямые линии) и для „однодублетной“ модели (цветные пунктирные линии).

говоря, нелинейно зависят от концентрации (например, эффект наблюдается в $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ [12]), во-вторых, ширина переходной области увеличивается с уменьшением концентрации парамагнитных R -ионов. И в-третьих, СП будет неполным при концентрации $x < x_{\text{crit}} = \mu_f$, т.е. при $T \approx 0$ СП закончится переходом к угловой спиновой конфигурации G_{xz} .

Также интерес представляет анализ влияния немагнитного замещения в составах, где наблюдается резкий СП-переход (ФО-область из рис. 1). Действительно, условие $\beta(x) \leq -\alpha(x)^3/3$, при котором возможна СП только путем фазового перехода первого рода, будет выполняться до некоторой критической концентрации $x_{\text{crit}} = \alpha\sqrt{\alpha/|3\beta|}$, ниже которой СП может либо протекать плавно, либо будет носить „смешанный“ характер.

5. Заключение

В работе была исследована простая модель спонтанных спин-переориентационных переходов в редкоземельных ортоферритах и ортохромитах. В качестве основного механизма выступает взаимодействие хорошо изолированного нижнего (квази)дублета R -иона с $3d$ -подрешеткой. Показано, что как температура, так и характер спиновой переориентации являются результатами конкуренции между анизотропией второго и четвертого порядка $3d$ -подрешетки, кристаллического поля и $4f$ – $3d$ -взаимодействия.

Предложена „однодублетная“ модель, которая точно учитывает вклад от расщепления нижнего (квази)дублета R -иона. В такой модели возможны как типичные плавные и резкие СП-переходы, так и уникальные „смешанные“ СП-переходы, при которых спины сначала плавно поворачиваются до одного определенного угла, а затем резко разворачиваются до другого.

Показано, что при замещении R -ионов немагнитными ионами температуры начала и конца СП-перехода могут вести себя нелинейным образом, и более того, возможна такая критическая концентрация, при которой меняется характер СП-перехода.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 22-22-00682.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1979). 317 с.
- [2] R. Saha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao. Mater. Horizons **1**, 1, 20 (2014).

- [3] A. Moskvina. Magnetochemistry **7**, 8, 111 (2021).
- [4] L.T. Tsybal, Ya.B. Bazaliy, V.N. Derkachenko, V.I. Kamenev, G.N. Kakazei, F.J. Palomares, P.E. Wigen. J. Appl. Phys. **101**, 12, 123919 (2007).
- [5] A. Sasani, J. Iñiguez, E. Bousquet. Phys. Rev. B **104**, 6, 064431 (2021).
- [6] A. Moskvina. Condens. Matter **4**, 4, 84 (2019).
- [7] A.S. Moskvina. J. Magn. Magn. Mater. **400**, 117 (2016).
- [8] A.M. Kadomtseva, A.P. Agafonov, M.N. Lukina, V.N. Milov, A.S. Moskvina, V.A. Semenov, E.V. Sinitsyn. JETP **81**, 2, 700 (1981).
- [9] A.S. Moskvina, I.G. Bostrem. Sov. Phys. Solid State **21**, 4, 1080 (1979).
- [10] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, И.Б. Крынецкий, В.М. Матвеев. ФТТ **19**, 1, 259 (1977).
- [11] A. Moskvina, E. Vasinovich, A. Shadrin. Magnetochemistry **8**, 4, 45 (2022).
- [12] N. Yuan, R.-B. Li, Y.-S. Yu, Z.-J. Feng, B.-J. Kang, S.-Y. Zhuo, J.-Y. Ge, J.-C. Zhang, S.-X. Cao. Frontiers. Phys. **14**, 1, 13502 (2018).

Редактор Е.В. Толстякова