

УДК 537.611

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТООРИЕНТАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ И ОРТОХРОМИТАХ

А. М. Кадомцева, И. Б. Крынецкий, Д. В. Белов,
В. Н. Милов, Ю. Ф. Попов

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

С целью изучения спонтанных и индуцированных магнитных фазовых переходов в редкоземельных ортоферритах (ортохромитах) в интервале температур 1,7—140 К в полях до 60 кЭ проведены измерения намагниченности, магнитострикции, вращающих моментов, теплового расширения, модуля Юнга и внутреннего трения. Обнаружены новые ориентационные фазовые переходы, построены экспериментальные фазовые (H , T)-диаграммы, обсуждаются микроскопические механизмы фазовых переходов.

Введение

Исследования магнетизма окисных редкоземельных соединений со структурой искаженного перовскита — редкоземельных ортоферритов и ортохромитов были начаты в Московском университете в 1960-х гг. под руководством проф. К. П. Белова одним из настоящих авторов (А. М. К.), причем акцент был сделан на изучении магнитных, магнитоанізотропных, магнитоупругих и упругих свойств. Много новых результатов было получено при исследовании спин-переориентационных переходов (СПП) в редкоземельных ортоферритах, которые, как было показано, являются магнитными фазовыми переходами нового класса — переходами типа «порядок—порядок» в отличие от переходов типа «порядок—беспорядок», к которым относятся фазовые превращения в точке Кюри (Нееля) [1].

Проведенные экспериментальные исследования и теоретическая интерпретация полученных результатов поставили редкоземельные ортоферриты в силу их достаточно простой кристаллической структуры, наличия двух типов локализованных магнитоактивных центров ($3d$ - и $4f$ -ионов), широкой возможности замещения в $3d$ - и $4f$ -подрешетках в разряд уникальных модельных объектов для изучения магнетизма и фазовых переходов.

В последние годы в связи с развитием теоретических представлений [2] анализ экспериментальных результатов позволяет изучать микроскопические механизмы, определяющие магнитное поведение редкоземельных ортоферритов и ортохромитов, доминирующим из которых является негејзенберговское R — Fe -взаимодействие.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спонтанных и индуцированных внешним магнитным полем СПП в редкоземельных ортоферритах, механизмы которых обусловлены спецификой R — Fe -взаимодействия (наличие «ван-флековского» вклада, магнитного аналога эффекта Яна—Теллера, анизотропии магнитных «вакансий»).

1. Проявление ван-флековского механизма R — Fe -взаимодействия в $HoFeO_3$ при СПП $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$

До последнего времени ортоферрит гольмия рассматривался в литературе как классический пример наиболее распространенной в ортоферритах спиновой переориентации $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$, которая осуществляет-

ся путем плавного вращения спинов d -подрешетки в ac -плоскости. Возникновение этих переходов связывалось с увеличением расщепления Δ нижнего квазидублета ионов Ho^{3+} (зеemanовский механизм R—Fe-обмена) в фазе Γ_2 ($\Delta_{ex}=9,8$ К) по сравнению с фазой Γ_4 ($\Delta=0$ К) [3]. Однако некоторые данные, например концентрационная зависимость температуры Морина в замещенной системе $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ [4], а также близость индивидуальных магнитных характеристик ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} , причем для последнего в структуре RFeO_3 был обнаружен новый механизм R—Fe-обмена, названный ван-Флековским (ВФ) [5], делают весьма актуальным изучение возможности проявления ВФ-механизма в формировании магнитной структуры HoFeO_3 .

На монокристаллах HoFeO_3 измерялись температурные зависимости немагнитных характеристик (теплового расширения $\Delta l/l$, модуля Юнга E и внутреннего трения Q^{-1}), вращающие моменты в основных кристаллографических плоскостях в полях до 10 кЭ, изотермы намагниченности m и магнитострикции λ в полях до 60 кЭ в интервале температур от 4,2 до 100 К.

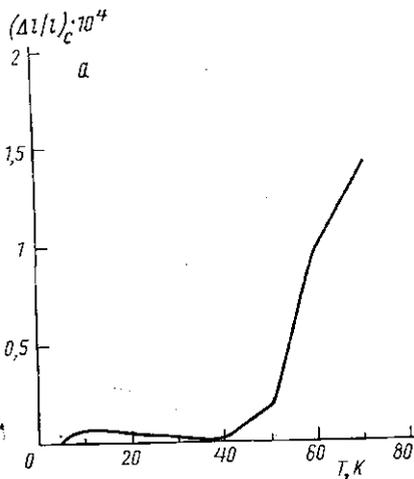


Рис. 1 а

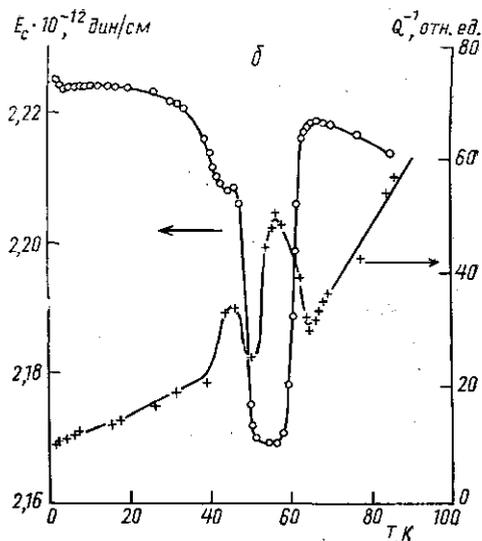


Рис. 1 б

Рис. 1. Температурная зависимость немагнитных характеристик монокристалла HoFeO_3 : а — тепловое расширение вдоль c -оси и б — модуль Юнга (E_c) и внутреннее трение (Q_c^{-1})

Построенная по результатам измерений температурная зависимость спонтанной намагниченности вдоль a - и c -осей кристалла имела классический вид СПП $\Gamma_2 \Rightarrow \Gamma_4$ [1] и никаких аномалий не содержала. Более интересными оказались результаты измерения немагнитных характеристик. На рис. 1, а представлено тепловое расширение вдоль c -оси. Видно, что зависимость $(\Delta l/l)_c$ носит сложный характер: отметим прежде всего наличие изломов при температурах 50 и 60 К, характерных для фазовых переходов второго рода [1], дополнительная аномалия при ~ 40 К также имеет аналогичный вид. Наличие дополнительной аномалии при ~ 40 К подтвердилось при измерениях E и Q^{-1} (рис. 1, б). Видно, что помимо сильного уменьшения модуля Юнга в интервале

температур 50—60 К, связанного с угловой магнитной структурой Γ_{24} , наблюдается заметный провал в ходе $E(T)$, свидетельствующий об отсутствии «жесткой» магнитной структуры Γ_2 в интервале температур 40—50 К. При этих же температурах имеет место дополнительный максимум внутреннего трения.

Расшифровка магнитной структуры, существующей в HoFeO_3 в диапазоне 40—50 К, была получена при измерении магнитострикции в магнитном поле, ориентированном вдоль a - и c -осей кристалла. На рис. 2, a представлены изотермы магнитострикции вдоль c -оси при $H \parallel a$.

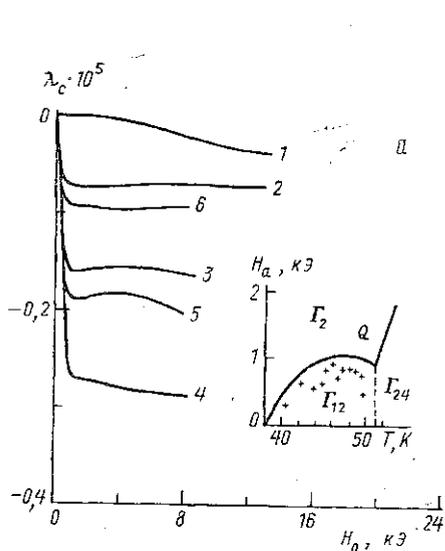


Рис. 2 а

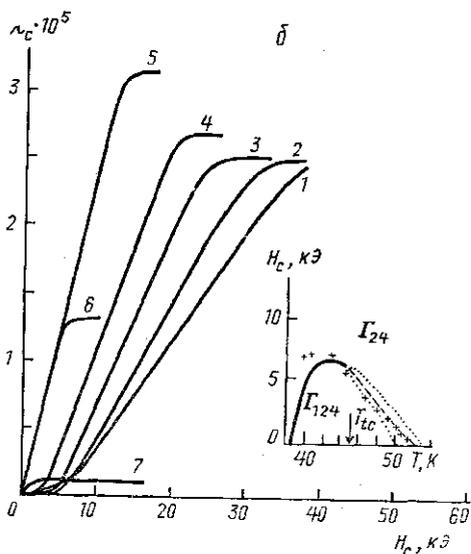


Рис. 2 б

Рис. 2. Изотермы магнитострикции (λ_c) при $H \parallel a$ (a) и $H \parallel c$ (b). На вставках изображены экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) фазовые диаграммы при соответствующей ориентации поля: a — $T=36$ (1); 41 (2); 44 (3); 48,7 (4); 49,5 (5) и 50,2 К (6); b — $T=39$ (1); 42 (2); 45 (3); 48 (4); 51,5 (5); 55 (6) и 59,9 (7)

Видно, что кривые имеют характерный «пороговый» вид, как при индуцированном СПП; они свидетельствуют, что, действительно, спины ионов Fe^{3+} не ориентированы строго вдоль c -оси и поле вдоль a -оси доворачивает их до оси c (фаза Γ_2). Малые величины λ_{ca} и пороговых полей (вставка к рис. 2, a) позволяют сделать вывод, что спины отклонены от оси c на небольшой угол. Тот факт, что в интервале температур 40—50 К намагниченность вдоль c -оси равна нулю, означает, что спины d -подрешетки отклонены в bc -плоскости. Из сопоставления величины $\lambda_{ca} \approx -3 \cdot 10^{-6}$ с характерными значениями деформаций при СПП [1] можно оценить угол отклонения: $\theta \approx 20^\circ$. Измерения магнитострикции при $H \parallel c$ (рис. 2, b) также выявили существование в интервале температур 40—50 К неколлинеарной магнитной структуры. Изотермы λ_{cc} имеют две аномалии, свидетельствующие об индуцированных СПП; в изображенной на вставке к рис. 2, b температурной зависимости порогового поля $H_c(T)$ выделяется область температур 40—50 К.

Теоретический анализ магнитных свойств HoFeO_3 [6] базируется на учете, наряду с зеемановским, также и ван-флековского вклада R — Fe -обмена, приводящего к анизотропному (по отношению к магнитной

структуре d -подрешетки) сдвигу центра тяжести основного квазидублета иона Ho^{3+} за счет примешивания возбужденных состояний. Оказывается, что наиболее существенно ван-флековский механизм проявляется в ab -плоскости кристалла, обуславливая тем самым появление фазы Γ_{12} . Построенные в [6] теоретические фазовые диаграммы (ФД) вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными зависимостями $H(T)$, в качестве особенностей ФД отмечено, что для $H\|a$ существует бикритическая точка Q , в которой сходятся две линии фазовых переходов (ФП) второго рода $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_2$, $\Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2$ и линия ФП первого рода $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_{24}$; для случая $H\|c$ существует трикритическая точка T_{tc} на линии ФП $\Gamma_{124} \rightarrow \Gamma_{24}$.

2. Спин-переориентационные переходы, обусловленные кроссовером в редкоземельной подсистеме в эффективном поле

Для редкоземельных ортоферритов (ортохромитов) наименее изученными являются СПП, индуцированные внешним магнитным полем, действующим вдоль b -оси, вдоль которой симметрией запрещено существование спонтанной намагниченности. Геометрия $H\|b$ представляется интересной, поскольку а) магнитное поле непосредственно не действует на намагниченность d -подсистемы и, следовательно, механизм перехода должен обладать сложной физической природой; б) поля «*spin-flop*»-переходов в обычных антиферромагнетиках, составляющие ~ 100 кЭ (механизм «*spin-flop*»-перехода обусловлен разностью параллельной и перпендикулярной восприимчивостей), в редкоземельных ортоферритах за счет эффектов «усиления» могут быть значительно уменьшены [7], что позволяет получить достаточно богатый экспериментальный материал.

Рассмотрим трансформацию магнитной структуры ортоферрита гольмия при $H\|b$. Были проведены измерения намагниченности, магнитострикции и теплового расширения (при фиксированном значении внешнего магнитного поля) в интервале температур 1,6—60 К в полях до 60 кЭ*. На рис. 3 представлены изотермы намагниченности и магнитострикции HoFeO_3 ; наличие характерных изломов свидетельствует об индуцированных СПП, причем сравнение изотерм $m(H)$ и $\lambda(H)$ выделяет большую информативность кривых $\lambda(H)$ (скачок на кривой $m(H)$ маскируется значительной намагниченностью редкоземельной подрешетки). Анализ изотерм магнитострикции вдоль основных кристаллографических направлений позволил определить, что в HoFeO_3 (в используемых в эксперименте полях) реализуется переход $\Gamma_{23} \rightarrow \Gamma_{43}$. В связи с тем, что при повышении температуры переход становится более плавным и соответствующая ФП аномалия λ заметно уменьшается, информация о высокотемпературной области ФД была получена из измерений теплового расширения при фиксированных значениях поля $H\|b$ (рис. 4). По результатам измерений намагниченности, магнитострикции и теплового расширения построена экспериментальная ФД (рис. 5), на которой также изображена теоретическая фазовая диаграмма. Теоретический анализ СПП, индуцированных в HoFeO_3 полем вдоль b -оси, проведенный с учетом принципиально важного вклада ВФ-механизма R—Fe-обмена, позволил идентифицировать всю топологию фазовой диаграммы [8]. Интересным является механизм ФП $\Gamma_{23} \rightarrow \Gamma_{43}$. При

* Проведенные одним из авторов (И. Б. К.) измерения магнитострикции HoFeO_3 в полях до 120 кЭ (в Институте физики Польской Академии наук, Варшава) подтвердили полученные результаты.

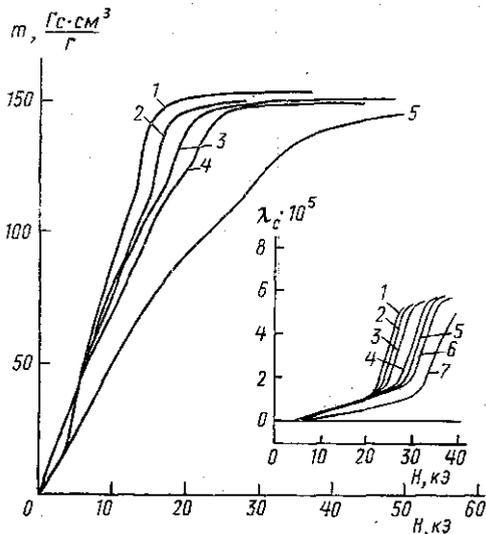


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы намагниченности монокристалла HoFeO_3 вдоль b -оси: $T=1,85$ (1); 2,95 (2); 4,2 (3); 5,9 (4) и 11,5 К (5). На вставке изображены изотермы магнитострикции (λ_c) при $H\parallel b$: $T=4,2$ (1); 5,1 (2); 6 (3); 6,7 (4); 7,8 (5); 8,8 (6) и 13,6 К (7)

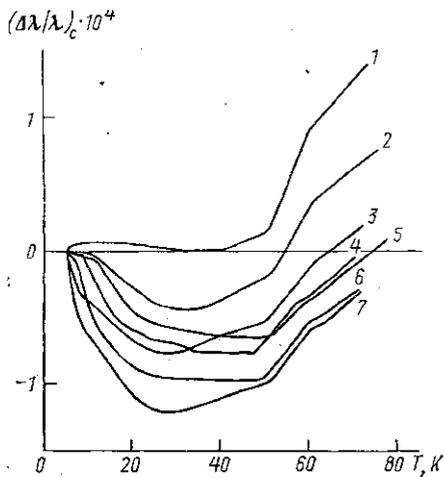


Рис. 4

Рис. 4. Тепловое расширение монокристалла HoFeO_3 вдоль c -оси при фиксированных значениях внешнего магнитного поля $H\parallel b$: $H=0$ (1); 5,0 (2); 25,4 (3); 29,5 (4); 36,7 (5); 32 (6) и 28,2 кЭ (7)

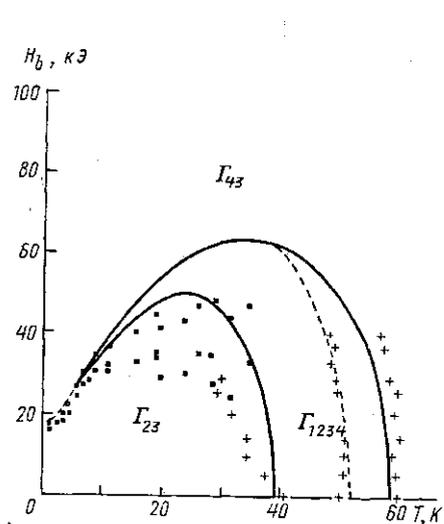


Рис. 5

Рис. 5. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошные и штриховая линии) фазовые диаграммы HoFeO_3 при $H\parallel b$

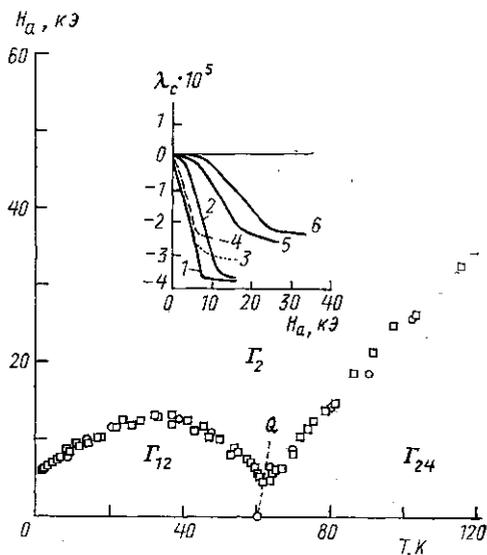


Рис. 6

Рис. 6. Экспериментальная фазовая диаграмма монокристалла $\text{HoFe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_3$ при $H\parallel a$, построенная по измерениям магнитострикции (кружочки) и намагниченности (квадраты). На вставке изображены изотермы магнитострикции (λ_c) образца: $T=4,7$ (1); 45,5 (2); 59 (3); 61,5 (4); 86,4 (5) и 103 К (6)

низких температурах, когда устойчива фаза Γ_2 , воздействие внешнего магнитного поля $H\parallel b$ вызывает расщепление уровней квазидублета ионов Ho^{3+} , находящихся в одних неэквивалентных позициях, и сближение — для других. В области пересечения (сближения) нижних энергетических уровней (кроссовер) квазидублета Ho^{3+} в системе возникает неустойчивость магнитной структуры, стремящаяся увеличить расщепление уровней. Это возрастание расщепления может реализоваться в случае ориентационного перехода в Fe-подсистеме (при котором изменяется эффективное поле, действующее со стороны d -подрешетки на f -ионы) и резкого перемангничивания ионов Ho^{3+} в одной из неэквивалентных позиций (магнитный аналог эффекта Яна—Теллера).

3. Магнитные фазовые переходы в ортоферритах с магнитными вакансиями

Впервые эффект гигантского влияния магнитных вакансий (в качестве которых выступают немагнитные ионы Al^{3+} , частично замещающие ионы Fe^{3+}) на магнитные свойства и в первую очередь магнитную анизотропию RFeO_3 был обнаружен при исследовании системы $\text{DyFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ [9]. Поскольку, как показано [5], основным механизмом R—Fe-обмена в DyFeO_3 является ВФ-механизм, представлялось интересным исследование влияния магнитных вакансий в системах, где, помимо ВФ-механизма, существует также зеемановский механизм R—Fe-обмена, что и было реализовано в замещенном ортоферрите $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Информация о спонтанных и индуцированных ($H\parallel a$, $H\parallel b$, $H\parallel c$) СПП была получена при измерениях намагниченности и магнитострикции в интервале температур от 1,7 до 140 К в полях до 60 кЭ. В качестве примера на рис. 6 представлена экспериментальная фазовая диаграмма при $H\parallel a$ монокристалла $\text{HoFe}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}_3$ (на вставке изображены изотермы магнитострикции, из анализа которых и была построена ФД). Сложная топология ФД обусловлена конкуренцией четырех вкладов в магнитную анизотропию кристалла: вклад d -подрешетки, стабилизирующей фазу Γ_4 , и вклады f — d -обмена, в том числе предпочитающие фазу Γ_1 (вакансионный и ван-Флековский) и стабилизирующий фазу Γ_2 (зеемановский). Проведенный в [10] теоретический анализ температурной и полевой трансформации магнитной структуры ортоферрита гольмия с магнитными вакансиями показал, что возникновение индуцированных ($H\parallel a$, $H\parallel b$) СПП обусловлено, за счет наличия f — d -взаимодействия, своеобразными метамагнитными переходами в Ho-подсистеме, сопровождаемыми резким перемангничиванием редкоземельных ионов, в окружении которых имеются магнитные вакансии.

Заключение

Таким образом, проведенные в нашей работе исследования спонтанных и индуцированных СПП в редкоземельных ортоферритах (ортохромитах*) выявили определяющую роль характера R—Fe-обмена в детерминировании температурной и полевой трансформации магнитной структуры этих соединений. Экспериментально исследован и подтвержден универсальный характер новых механизмов R—Fe-обмена (ван-Флековского, редкоземельного кроссовера, вакансионной анизотропии) в редкоземельных магнетиках.

Авторы выражают искреннюю благодарность К. П. Белову за постоянный интерес к работе и большую помощь в проведении исследований, авторы признательны А. К. Звездину, В. М. Матвееву и А. А. Мухину за исключительно плодотворные дискуссии.

* В связи с ограниченным объемом публикации мы не привели результаты исследования СПП в ряде редкоземельных ортохромитов, где проявляются рассмотренные выше механизмы R—Fe-обмена (см., напр., [11, 12]).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М., 1979. [2] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М., 1985. [3] Walling J. C., White R. L. // *Phys. Rev.* 1974. **В10**. P. 4748. [4] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Матвеев В. М. // *ФТТ*. 1977. **19**, № 1, С. 259. [5] Звездин А. К., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Матвеев В. М. // Докл. симп. «Фазовые переходы и критические явления». Новосибирск, 1977. С. 54. [6] Воробьев Г. П., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Мухин А. А. // *ЖЭТФ*. 1989. **95**, № 3. С. 1049. [7] Крынецкий И. Б. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1974. [8] Воробьев Г. П., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Мухин А. А. // *ЖЭТФ*. 1990. **98**, № 5 (11). С. 1726. [9] Звездин А. К., Кадомцева А. М., Мухин А. А. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1980. **44**, № 7. С. 1348. [10] Воробьев Г. П., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Лукина М. М., Мухин А. А. // *ЖЭТФ*. 1991. **99**, № 4. С. 1319. [11] Артемьев Г. Г., Кадомцева А. М., Леднева Т. М. и др. // *ФТТ*. 1987. **29**, № 3. С. 679. [12] Белов Д. В., Зорин И. А., Кадомцева А. М., Лукина М. М., Матвеев В. М. // *ФТТ*. 1987. **29**, № 5. С. 1592.

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 1

УДК 537.226.33; 538.63; 538.221; 538.222

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛИБДАТАХ ТЕРБИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Б. К. Пономарев, С. А. Иванов,
Б. С. Редькин, В. Н. Курлов

(Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка)

Исследовано влияние магнитного поля $H < 110$ кЭ на электрическую поляризацию монокристаллических образцов метастабильных сегнетоэлектрических редкоземельных молибдатов $Tb_2(MoO_4)_3$, $Gd_2(MoO_4)_3$ и $TbGd(MoO_4)_3$ при 78 К. Экспериментально показано, что при 78 К магнитное поле изменяет электрическую поляризацию и сегнетоэлектрическую доменную структуру $TbGd(MoO_4)_3$ и $Tb_2(MoO_4)_3$. Обнаружены два типа эффектов: а) отклонение вектора спонтанной поляризации под действием магнитного поля от равновесного положения (процессы вращения); б) зарождение и рост под действием магнитного поля в первоначально однодоменных образцах доменов с противоположным направлением электрической поляризации (процессы смещения). Представляется наиболее вероятным, что наблюдаемые эффекты связаны со свойствами редкоземельных ионов.

1. Введение

Метастабильные орторомбические сегнетоэлектрические β' -фазы редкоземельных молибдатов $R_2(MoO_4)_3$ с пространственной группой симметрии $Pba2$ существуют в молибдатах редкоземельных металлов от Рг до Dy. Они образуются при охлаждении метастабильных тетрагональных β -фаз, имеющих пространственную группу симметрии $P42m$ (температуры плавления 1045—1222 °С). Сегнетоэлектрическое поведение наблюдается также в β' -фазе молибдата гольмия, однако в этом соединении фазы β и β' стабильны. Температура плавления молибдата гольмия 1245 °С [1].

Температура фазового превращения $\beta \rightarrow \beta'$, являющаяся одновременно и сегнетоэлектрической температурой Кюри T_c , изменяется от 235 °С для молибдата празеодима до 121 °С для молибдата гольмия. Переход $\beta \rightarrow \beta'$ является фазовым переходом первого рода.

При охлаждении ниже сегнетоэлектрической температуры Кюри T_c эквивалентные оси $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ тетрагональной фазы становятся осями a и b орторомбической фазы. При этом точечная группа симметрии из-