

ромагнитной ориентации спинов РЗМ и железа. Сам интеграл более дальнедействующий, чем прямой обмен, но резко падает с увеличением расстояния и обладает свойствами анизотропии. Температурная поправка к интегралу пропорциональна квадрату температуры, что делает взаимодействие заметным при комнатных температурах.

Перечисленные свойства гибридного обмена не только позволяют объяснить такие экспериментальные факты, как малый скачок сверхтонкого поля на ядрах железа в соединениях  $Gd_xY_{1-x}Fe_2$  [8] и анизотропию сверхтонких взаимодействий в  $Gd_xY_{1-x}Fe_3$  [9], но и дают возможность предсказать увеличение сверхтонких полей на гадолинии при его замещении лютецием в сплавах  $Gd_xLu_{1-x}Fe_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куприянов А. К., Никитин С. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1981. 22, № 1. С. 57. [2] Белов К. П., Никитин С. А., Савицкий Е. М. и др. // Редкоземельные металлы, сплавы и интерметаллические соединения. М., 1973. С. 89. [3] Куприянов А. К., Васильковский В. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 3. С. 49. [4] Куприянов А. К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1989. 30, № 1. С. 57. [5] Kondo J. // Progr. Theor. Phys. 1962. 28. P. 846. [6] Ho Shi Lie, Lie Y., Coie J. // J. Cond. Mat. 1991. 3. P. 7277. [7] Еремин М. В., Халиуллин Г. Г. // ФТТ. 1976. 18. С. 1903. [8] Никитин С. А., Васильковский В. А., Ковтун Н. М. и др. // ЖЭТФ. 1975. 68. С. 577. [9] Никитин С. А., Васильковский В. А., Ковтун Н. М., Куприянов А. К. // ЖЭТФ. 1975. 69. С. 2212.

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

УДК 548 : 537.611

### ПРИРОДА МАГНИТНЫХ И АНИЗОТРОПНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ ИТТРИЯ, ЗАМЕЩЕННЫХ ИОНАМИ $Ce^{3+}$ , $Sm^{3+}$ , $Nd^{3+}$ и $Tm^{3+}$

Н. В. Волкова, Л. А. Скипетрова

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В работе рассматривается большой экспериментальный материал по поведению магнитных и анизотропных свойств ферритов-гранатов иттрия, замещенных ионами  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Проведено сравнение полученных результатов с существующими теориями анизотропии и магнитострикции ферримангнетиков. Сделаны предположения о возможной природе магнитной анизотропии в данных соединениях. Показано, что для всех изученных ферритов при малых концентрациях редкоземельных ионов магнитная анизотропия может быть объяснена с помощью одноионной модели, а при больших — необходимо учитывать анизотропное обменное взаимодействие между парами магнитных ионов, т. е. имеет место двуионная модель.

## § 1. Введение

Особенности редкоземельных магнитоупорядоченных соединений определяются тем, что в кристаллической решетке этих веществ редкоземельные ионы обладают ненулевым орбитальным моментом  $L$ . Это приводит к сильному и анизотропному взаимодействию ионов с решеткой и, как следствие этого, к большой анизотропии их магнитных свойств.

В настоящее время принято считать, что основной вклад в магнитную анизотропию редкоземельных ферритов-гранатов дает взаимодействие орбитального момента редкоземельного (РЗ) иона с кристалли-

ческим полем решетки (одноионная анизотропия). Кроме того, в ряде случаев существенным является механизм анизотропного обменного взаимодействия редкая земля—железо и редкая земля—редкая земля. В общем случае речь может идти лишь о том, насколько велика анизотропная часть обменного взаимодействия по сравнению с одноионной энергией связи РЗ-иона с кристаллическим полем.

Одноионный гамильтониан РЗ в решетке железо-иттриевого граната (YIG) записывается в виде

$$H = H_0 + \lambda LS + V_{cr} + H_{Re-Fe} + \mu_B H (L + 2S), \quad (1)$$

$H_0$  — сумма кинетической и кулоновской энергий для электронов магнитоактивной  $4f$ -подоболочки;  $\lambda LS$  — энергия спин-орбитального взаимодействия электронов  $4f$ -подоболочки; сумма  $(H_0 + \lambda LS)$  определяет основное энергетическое состояние свободного иона;  $V_{cr}$  — энергия взаимодействия  $4f$ -подоболочки с внутрикристаллическим полем, созданным окружающими ионами. Заряды окружающих ионов считаются точечными, расположенными в центрах соответствующих узлов;  $H_{Re-Fe}$  — изотропное обменное взаимодействие РЗ-иона с результирующей железной подрешеткой;  $\mu_B H (L + 2S)$  — энергия взаимодействия магнитного момента редкоземельного иона с внешним полем,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Для большинства РЗ-ионов

$$\lambda LS \sim 1000 \text{ см}^{-1}; V_{cr} \sim 100 \text{ см}^{-1};$$

$$H_{Re-Fe} \sim 10 \text{ см}^{-1}; \mu_B H (L + 2S) \sim 1 \text{ см}^{-1}.$$

Последние три числа много меньше первого и могут рассматриваться как возмущения на вырожденных состояниях  $|J, M_J\rangle$ . Членом  $\mu_B H (L + 2S)$ , ввиду малости, обычно пренебрегают.

Расчет констант анизотропии  $Re^{3+}$ -иона в решетке YIG по одноионной теории сводится:

а) к вычислению энергетических уровней этого иона (по методу теории возмущений невырожденных волновых функций свободного иона  $|J, M_J\rangle$  с возмущающим потенциалом вида  $H_{ex} = V_{cr} + H_{Re-Fe}$ ) при различных ориентациях относительно кристаллографических осей изотропного обменного поля, действующего на РЗ-ион со стороны суммарной Fe-подрешетки;

б) к вычислению свободной энергии поля по формуле

$$F = -T \ln \sum_i \exp \{ -\mathcal{E}_i(\theta, \varphi)/T \}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{E}_i(\theta, \varphi)$  — энергетические уровни парамагнитного иона в магнитоупорядоченном кристалле;  $\theta, \varphi$  определяют ориентацию обменного поля;

в) к определению значений  $k_1$  и  $k_2$  по зависимости  $F(\theta, \varphi)$ ; при  $0 \text{ К}$  следует учитывать лишь нижний уровень РЗ-иона в кристалле.

Из сравнения теоретических констант анизотропии, вычисленных по различным моделям, с их экспериментальными значениями можно оценить роль различных взаимодействий в формировании магнитной анизотропии данного иона.

До сих пор не существует единой микроскопической теории, объясняющей величину и температурную зависимость констант магнитной анизотропии и магнитострикции. Поэтому представляло интерес сравнить полученные нами данные по магнитной анизотропии и магнито-

стрикции феррита-граната иттрия, замещенного ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , с существующими теориями констант анизотропии и магнитострикции ферромагнетиков. Настоящий обзор представляет собой подведение итогов проведенных нами экспериментальных работ.

## § 2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллических образцах: 1)  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0; 0,02; 0,05; 0,08; 0,12$ ), выращенных методом бестигельной плавки с радиационным нагревом; 2)  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0; 0,01\%; 0,1\%; 0,2\%; 0,5\%$ );  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0; 0,006; 0,015; 0,03; 0,09; 0,5; 0,95; 1,39; 1,72$ );  $\text{Y}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ ), выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве канд. хим. наук Б. В. Миллем в Проблемной лаборатории магнетизма МГУ, и на поликристаллических образцах  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5-x\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ , приготовленных по керамической технологии.

Образцы имели форму сфер диаметром  $\sim 0,5$  мм. Ориентировка образцов производилась на рентгеновском дифрактометре УРС-50 с точностью до  $\pm 1^\circ$ .

Состав образцов определялся на микрорентгеновском анализаторе по поликристаллическому эталону. Измерение константы магнитострикции и магнитной анизотропии монокристаллов ферритов  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0,0; 0,006; 0,015; 0,03$ ) и  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  проводилось методом ферромагнитного резонанса в интервале температур 4,2—500 К. Константы магнитной анизотропии  $k_1$  и  $k_2$  и магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  могут быть вычислены по величине резонансных полей в различных кристаллографических направлениях и их изменению под действием одноосного сжатия, прикладываемого к образцу. Ошибка в определении величин резонансных полей составляла  $\pm 0,05$  Э, а их малых сдвигов  $\pm 0,1$  Э. Чувствительность установки по магнитострикции  $\sim 10^{-8}$ .

В интервале температур 4,7—77 К измерения проводились в специальном гелиевом кристате, который представляет собой отражательный резонатор ТЕ 102 высокой добротности ( $Q \approx 1000$ ) [1]. Подводящий волновод был выполнен из тонкой нержавеющей стали. Ориентированный образец, укрепленный на держателе, помещался в кварцевую трубку и вводился внутрь резонатора через отверстие связи. Давление передавалось на образец с помощью кварцевого стержня. Наличие в гелиевом дьюаре большого свободного пространства под резонатором ( $\sim 200$  мм) позволяло проводить измерения в парах гелия в температурном интервале от 4,2 до 77 К. В интервале температур 100—500 К измерения проводились в специальной резонаторной секции (проходной резонатор ТЕ 106,  $Q \approx 200$ ), через которую продувались пары жидкого азота или нагретого воздуха. Намагниченность насыщения  $M_s$  исследуемых образцов измерялась в интервале температур 4,2—700 К с помощью вибрационного магнитометра. Относительная точность измерения намагниченности составляла 1—5%.

Магнитная анизотропия кристаллов  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0,5; 0,95; 1,39; 1,72$ ) и  $\text{Y}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0,0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ ) измерялась методом вращательных моментов с помощью анизометра Акулова. Константы магнитной анизотропии  $k_1$  и  $k_2$  определялись по гармоническому анализу кривых вращательных моментов с использованием ЭВМ. Относительные погрешности в определении  $k_1$  и  $k_2$  составляли соответственно 5—10% и 10—15%. Для измерения магнитострикции применялся метод проволочных тензодатчиков (относительная точность измерений 5—7%).

Температура Кюри определялась по максимуму начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  в этой точке с точностью  $\pm 1^\circ$ . Измерения  $\chi$  проводились дифференциальным методом на частоте  $\sim 1$  кГц и в поле  $\sim 0,5$  Э.

## § 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Ферриты-гранаты иттрия, замещенные ионом  $\text{Ce}^{3+}$ . Нами было обнаружено [2, 3], что небольшие примеси ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводят к резкому возрастанию констант анизотропии  $k_1$  и  $k_2$  и магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{110}$  с понижением температуры. При гелиевых температурах  $k_1$  и  $k_2$  — величины одного порядка, причем  $k_1 < 0$  и  $k_2 > 0$ .

Для состава  $x=0,05$  первая константа анизотропии  $k_1 \sim 2 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, что почти в десять раз больше, чем для иттриевого граната, для которого  $k_1 \sim 2,4 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. В пределах исследованных замещений вклад ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в анизотропию YIG оказался аддитивным.

Sm-гранаты. Исследовались пять монокристаллов системы  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [4, 5]. Для состава с наибольшим содержанием  $\text{Sm}^{3+}$

( $x=0,5\%$ ) резонансное поле в промежуточном направлении  $H_{110}$  больше, чем поле  $H_{100}$  в направлении трудного намагничивания. Высота пика зависит от температуры и при 28 К поле  $H_{100}$  становится больше  $H_{110}$ . По измеренным значениям резонансного поля были рассчитаны температурные зависимости  $k_1(T)$  и  $k_2(T)$ . Для всех составов  $k_1$  и  $k_2$  — отрицательные. Увеличение содержания  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к резкому возрастанию  $k_1$  и  $k_2$  в области 4,2—80 К;  $|k_1| \sim 8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, а  $|k_2| \sim 3 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>.

Экспериментальные значения  $k_1$  хорошо укладываются на прямую  $k_1 \sim 1/T^3$  в интервале температур 10—90 К. Как было показано ранее [4], такая температурная зависимость констант анизотропии позволяет сделать предположение, что кристаллическое поле, окружающее ион  $\text{Sm}^{3+}$ , имеет большую кубическую компоненту, причем в области  $k_1 \sim 1/T^3$  можно оценить обменное взаимодействие, действующее на ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в решетке граната.

На примере иона  $\text{Sm}^{3+}$  рассмотрим применение одноионной модели к вычислению вклада иона  $\text{Sm}^{3+}$  в магнитную анизотропию иттриевого граната при 0 К. Ион  $\text{Sm}^{3+}$  обладает орбитальным моментом  $L=5$ , спиновым моментом  $S=5/2$  и полным моментом  $J=5/2$ . Фактор Ланде  $g_J=2/7$ . Основное состояние иона  $\text{Sm}^{3+} = {}^6H_{5/2}$ . Примесь первого возбужденного уровня  ${}^6H_{7/2}$ , отделенного от основного на  $\sim 1100$  см<sup>-1</sup>, пренебрегаем. Поскольку кристаллическое поле слабее спин-орбитальных взаимодействий, рассел-саундеровские связи не нарушаются и полный момент (равный в рассматриваемом случае 5/2) сохраняется, а матричные элементы могут быть вычислены с помощью собственных волновых функций операторов  $J$  и  $J_z$  ( $z$  — ось квантования).

Возмущающий потенциал, действующий на редкоземельный ион в решетке граната, записывается в виде

$$\widehat{V}_{\text{ex}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m - \mu_B g_J \widehat{J}_z, \quad (3)$$

где первое слагаемое описывает кристаллическое поле, действующее на редкоземельный ион в решетке граната, а второе слагаемое соответствует магнитной энергии редкоземельного иона в эффективном поле  $H$ , действующем со стороны ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

В формуле (3)  $B_n^m$  — параметр кристаллического поля,  $O_n^m$  — эквивалентные операторы,  $g_J$  — фактор Ланде,  $J_z$  — проекция  $\widehat{J}$  на ось  $z$ .

При определении симметрии  $c$ -положения ограничимся кубическим приближением и ось квантования направим вдоль оси [100]. Так как для  $\text{Sm}^{3+}$  величина  $B_6^0=0$ , то уравнение (3) для этого иона в решетке граната можно переписать в виде

$$\widehat{V}_{\text{ex}}^{100} = B_4^0 (O_4^0 + 5O_4^0) - \mu_B g_J H \widehat{J}_z. \quad (4)$$

Кристаллическое поле расщепляет основное состояние  ${}^6H_{5/2}$  иона  $\text{Sm}^{3+}$  на две системы уровней: дублет  $\Gamma_7$ , для которого  $E_1=E_3=240 B_4^0$ , и кватрет  $\Gamma_8$ , для которого  $E_2=E_4=E_5=E_6=-120 B_4^0$ . Считая  $E_{\Gamma_8} = E_7 = 245$  см<sup>-1</sup>, находим, что  $B_4^0 = -0,680$  см<sup>-1</sup>. На рис. 1 представлены результаты расчетов положения энергетических уровней  $E_i$ , где  $i=1, \dots, 6$ , от величины обменного поля  $\mu_B H$  при направлениях оси квантования вдоль [100], [111] и [110].

Если магнитное поле направлено произвольно относительно кристаллографических осей, то оказывается, что положение энергетических

уровней квартета  $\Gamma_8$  зависит от углов, которые образует вектор намагничивания с кристаллографическими осями.

Вклад в анизотропию от каждого иона  $\text{Sm}^{3+}$  пропорционален свободной энергии

$$F_s = -kT \ln Z_s, \quad (5)$$

где

$$Z_s = \sum_{i=1}^4 \exp \{-E_i/kT\}. \quad (6)$$

Суммирование проводится по четырем энергетическим уровням квартета,  $E_i$  — энергия каждого уровня. Если разложить свободную энергию (6) в ряд по степеням  $1/T$ , то первое исчезающее слагаемое в сумме (5), зависящее от направления, будет пропорционально  $1/T^3$ . Заметим, что хотя разложение ведется по степеням  $T^{-1}$ , однако температура  $T$  должна быть в то же самое время и достаточно низкой, так как в сумме (6) не учитываются уровни дублета  $\Gamma_7$ . Для  $T=15$  К хорошо выполняется закон  $k_1 \sim 1/T^3$  для состава  $x=0,2\%$ . Для этого состава плотность  $n=7,5 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>3</sup>, экспериментальное значение  $k_1 = -447 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>3</sup> при 14,6 К. Зная эти величины, можно определить обменное взаимодействие  $\mu_B H/k = 47,6$  К = 32,6 см<sup>-1</sup>. Зная значение обменного поля, можно вычислить теоретические значения  $k_1$  и  $k_2$  при 0 К исходя из одной из моделей.

В структуре граната редкоземельные ионы расположены в узлах

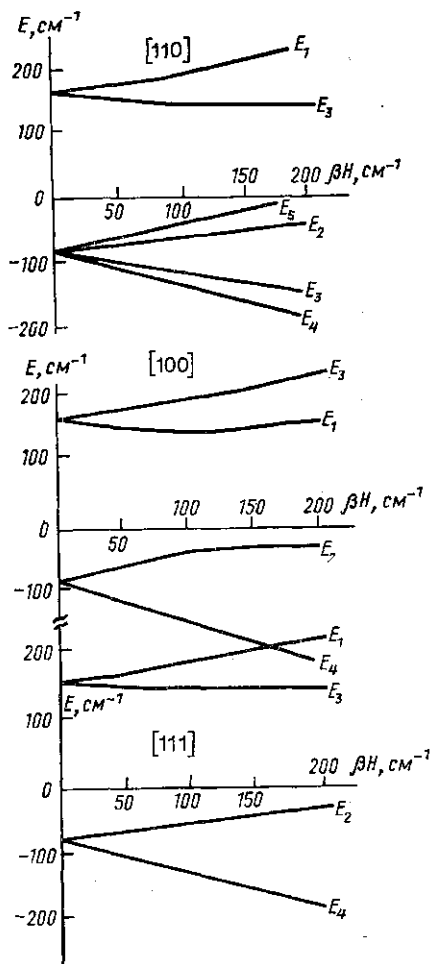


Рис. 1. Зависимость положения нижних энергетических уровней поля  $\text{Sm}^{3+}$  от обменного поля  $\beta H$  для трех направлений оси квантования:  $[100]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$

додекаэдрической подрешетки ( $c$ -места), причем локальные оси этих узлов могут быть ориентированы различно по отношению к кристаллографическим осям элементарной ячейки. Всего шесть типов неэквивалентных додекаэдрических узлов. Это приводит к тому, что намагничивание в кристалле в общем случае в каждом узле направлено различно относительно локальных ромбических осей. Если намагничивание лежит в плоскости  $(110)$ , то число узлов уменьшается до четы-

рех. При усреднении по неэквивалентным местам воспользуемся разложением энергии иона  $\text{Sm}^{3+}$  по направляющим косинусам, определяющим ориентацию его магнитного момента относительно локальных кубических осей  $c$ -положения. Формула для определения его магнитного момента относительно локальных кубических осей будет иметь вид

$$F = E_{100} + 4(-E_{100} + E_{110})(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + 27[E_{111} + (1/3)E_{100} - (4/3)E_{110}]\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (7)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы магнитного момента иона  $\text{Sm}^{3+}$  относительно локальных кубических осей  $c$ -положения;  $E_{100}, E_{111}, E_{110}$  — величины энергии нижнего уровня иона  $\text{Sm}^{3+}$  в YIG при ориентации его магнитного момента вдоль  $[110], [111], [110]$  относительно локальных кубических осей.  $E_{100}, E_{110}, E_{111}$  были вычислены в виде функций  $\mu_B H$  (см. рис. 1).

Если магнитный момент направлен вдоль оси  $[100]$ , то из (7) можно получить

$$F_{100} = \frac{1}{48} E_{100} + \frac{9}{16} E_{111} + \frac{5}{12} E_{110}.$$

Аналогично можно найти  $F_{111}$  и  $F_{110}$ .

Величины  $E_{100}, E_{111}, E_{110}$  определяются из рис. 1 для  $\mu_B H = 32,6 \text{ см}^{-1}$ , найденного нами. Константы  $k_1$  и  $k_2$  находятся по формулам

$$k_1 = 4(F_{110} - F_{100}); \quad k_2 = 27(F_{111} - F_{100}) - 9k_1.$$

Определенные нами  $k_1$  и  $k_2$  сведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы анизотропии	Теория	Эксперимент
$k_1, \text{см}^{-1}$	-4,8	-3,6
$k_2, \text{см}^{-1}$	-10,8	-19,7

Следовательно, можно считать, что для ферритов-гранатов иттрия с малым содержанием  $\text{Sm}^{3+}$  анизотропия в основном является одноионной. То расхождение, которое, однако, имеется, может быть связано с тем, что расчет обменного поля  $\mu_B H$  проводился в предположении изолированного квартета  $\Gamma_6$ , т. е. не

учитывалось возбужденное состояние  $\Gamma_7$ . Кроме того, расчет  $k_1$  и  $k_2$  и обменного поля  $\mu_B H$  был проведен в кубическом приближении. Возможно, что учет ромбических искажений поля, действующих на ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в  $c$ -местах граната, привел бы к лучшему согласию теории с экспериментом.

**Nd-гранаты.** Измерения намагниченности проводились на вибрационном магнитометре в интервале температур от 4,2 К до температуры Кюри в полях до 14 кЭ. Относительная точность измерений составляла 1—5%. На рис. 2 приведены кривые температурной зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , измеренные вдоль оси  $[111]$ . В области температур 20—30 К величина  $\sigma_s$  незначительно меняется с изменением температуры. В области комнатной температуры  $\sigma_s$  не отличается от  $\sigma_s$  иттриевого граната. Введение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к увеличению намагниченности иттриевого феррита. Ион  $\text{Nd}^{3+}$  является легким ионом, а его полный момент  $J = (L - 2S)\mu_B$  ( $L=6, S=3$ ). Следовательно, результирующий магнитный момент направлен параллельно орбитальной составляющей, которая не ответственна за магнетизм.

$x$	$\sigma_{\text{exp}} (\mu_B)$			$\sigma_0^N (\mu_B)$	$\sigma_0^N (\mu_B)$		
	[111]	[110]	[100]		[111]	[110]	[100]
0,5	11,2	12,6	9,1	13,0	11,25	11,50	11,41
0,95	13,0	14,3	13,0	15,7	12,33	12,85	12,69
1,39	13,9	14,3	—	18,3	13,4	14,17	13,93
1,72	14,8	15,9	—	20,3	14,21	15,16	14,86

Антиферромагнитная связь между спинами ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и результирующим спином Fe-подрешеток приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов  $\text{Nd}^{3+}$  и результирующего момента ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

В табл. 2 приведены экспериментальные значения намагниченности  $\sigma_{\text{exp}}$  этих ферритов вдоль различных кристаллографических направлений, полученные при 4,2 К экстраполяцией  $\sigma(H)$  к  $H=0$ , а также значения спонтанной намагниченности, рассчитанные по теории Нееля,  $\sigma_0^N$ . Из табл. 2 следует, что теория Нееля дает завышенные значения спонтанной намагниченности ферритов  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  по сравнению с экспериментальными данными.

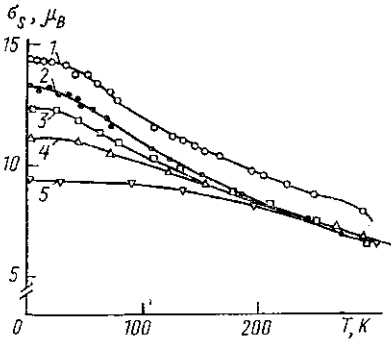


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , измеренной вдоль оси [111], для гранатов системы  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ :  $x=1,72$  (1); 1,39 (2); 0,95 (3); 0,5 (4) и 0 (5)

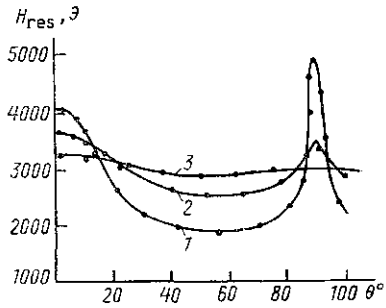


Рис. 3. Зависимость величины резонансного поля монокристаллов  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  от угла между направлением намагниченности насыщения и осью [100] в плоскости (110): частота  $f=8,36$  ГГц при  $T=4,2$  К,  $x=0,015$  (1); 0,006 (2) и 0 (3)

Известно, что многие редкоземельные ферриты-гранаты при гелиевых температурах имеют неколлинеарную магнитную структуру. Данных о магнитной структуре неодим-иттриевых гранатов в литературе нет. Наилучшее согласие экспериментальных значений  $\sigma_{\text{exp}}$  с расчетными достигается, если предположить, что в ферритах-гранатах  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в области гелиевых температур образуется неколлинеарная магнитная структура. При этом магнитные моменты ионов  $\text{Nd}^{3+}$  направлены вдоль осей типа [110], а магнитные моменты ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в нулевом поле ориентированы вдоль осей типа [111]. В расчетах предполагалось, что магнитные моменты ионов  $\text{Nd}^{3+}$  жестко связаны с кристаллографической решеткой. Для проверки этого предположения были проведены измерения намагниченности некоторых ферритов-гра-

натов исследуемой системы в импульсных магнитных полях до 250 кЭ. Результаты измерений показали, что действительно магнитные моменты ионов  $\text{Nd}^{3+}$  нельзя заметным образом вывести из направлений намагничивания  $[110]$  с помощью полей  $10^5$  Э.

В табл. 2 приведены значения спонтанной намагниченности, рассчитанные с учетом образования неколлинеарной магнитной структуры ( $\sigma_0^N$ ). Видно, что согласие полученных нами при  $T=4,2$  К экспериментальных значений намагниченности  $\sigma_{\text{exp}}$  с расчетными  $\sigma_0^N$  удовлетворительное.

Увеличение содержания  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к росту  $|k_1|$  и  $|k_2|$ , причем константа  $k_1$  для состава  $x=2,0$  при температуре 77 К в пять раз больше чем  $k_1$  в тербиевом феррите-гранате и в четыре раза превышает значение  $k_1$  для самариевого, диспрозиевого и гольмиевого ферритов-гранатов. Большие значения  $k_1$  связаны с «незамороженным» орбитальным моментом иона  $\text{Nd}^{3+}$  и сильным анизотропным обменом  $\text{Re}-\text{Fe}$ .

Зависимость константы  $k_1$  от  $x$  в области температур  $\sim 100$  К и выше является линейной, при 77 К — нелинейной. Это может быть, в частности, связано с изменением геометрии обменных взаимодействий при замещении  $\text{Y}^{3+}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Увеличение концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  в ферритах-гранатах приводит к росту параметра кристаллической решетки и температуре Кюри.

Изменение обмена между  $a$ - и  $d$ -подрешетками может произойти вследствие изменения как расстояния между ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , так и угла связи  $\text{Fe}^{3+}(a)-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}(d)$ . Введение больших ионов  $\text{Nd}^{3+}$  должно вызвать сильные деформации кристаллической решетки и искажения полиэдров. Это может привести к изменению геометрии обменных взаимодействий типа  $\text{Nd}-\text{O}-\text{Fe}$  и  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ .

Магнитострикция обнаруживает некоторую полевую зависимость от  $H_{\text{eff}}=H_{\text{mol}}+H$  (внешнее). Значения  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  невелики и имеют одинаковый знак. Магнитоупругий вклад (расчет с использованием упругих констант YIG) при 300 К составляет  $\sim 1\%$ . Таким образом, большая магнитная анизотропия не связана с магнитоупругим вкладом.

При измерении зависимости резонансного поля от угла между направлением намагниченности и осью  $[100]$  в плоскости  $(110)$  при температуре 4,2 К для образцов с  $x=0,006$  и 0,015 был обнаружен аномальный пик резонансного поля в направлении  $[110]$ . Высота его резко зависит от температуры и при 25 К он практически исчезает (рис. 3).

$\text{Nd}-\text{Ga}$ -гранаты. На основании измерений свойств ферритов-гранатов  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  установлено, что намагниченность при температуре 4,2 К линейно возрастает с увеличением магнитного поля. На рис. 4 в качестве примера приведена полевая зависимость  $\sigma(H)$  для феррита  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$ . Значения намагниченности данных образцов оказались низкими, поэтому для определения температуры Кюри использовался тот факт, что начальная магнитная восприимчивость  $\chi$  при этой температуре проявляет аномалию. Мы получили для составов  $x=1,5; 2,0; 2,5; 3,0$  соответственно следующие значения температуры Кюри: 350, 225, 120 и  $<4,2$  К. Видно, что температура Кюри в этих соединениях достаточно низка и резко зависит от концентрации ионов  $\text{Ga}^{3+}$ .

Таким образом, введение немагнитных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к резкому ослаблению обменного взаимодействия, что в свою очередь может привести к образованию неколлинеарной магнитной структуры. Вероятно, этим и можно объяснить линейную зависимость  $\sigma(H)$ .



На рис. 5 приведены экспериментальные значения  $\sigma_s(x)$ , полученные при 4,2 К экстраполяцией кривых  $\sigma(H)$  к полю  $H=0$ , и результаты расчета по теории Нееля. На основании результатов, полученных ранее [6], мы предположили, что ионы  $Ga^{3+}$  занимают тетраэдрические позиции. Расхождение теоретических и экспериментальных значений магнитных моментов можно объяснить также предположением наличия неколлинеарной магнитной структуры в этих ферритах. При этом, если ввести угол между магнитными моментами редкоземельной и железной подрешеток, то это расхождение исчезает. Наши расчеты показали, что этот угол равен  $\sim 39^\circ$  для составов  $x=1,5$  и  $2,0$  и около  $\sim 33,5^\circ$  для  $x=2,5$ . Ранее было показано, что в ферритах-гранатах иттрия, замещенных ионами  $Nd^{3+}$ , образуется неколлинеарная магнитная структура, причем угол между  $Nd$ -подрешеткой и железной составляет примерно  $35^\circ$  [7, 8].

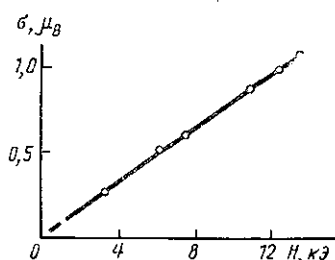


Рис. 4. Кривая намагничивания феррита-граната  $Nd_3F_{1,5}Ga_{2,5}O_{12}$  при температуре 4,2 К

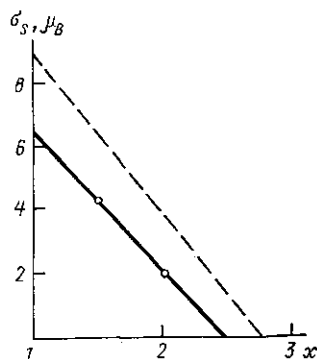


Рис. 5. Зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  ферритов-гранатов  $Nd_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  от концентрации ионов  $Ga^{3+}$ : сплошная линия — эксперимент при 4,2 К; штриховая — расчет по теории Нееля

**Tm-гранаты.** Измерения температурной зависимости спонтанной намагниченности итрий-тулиевых ферритов-гранатов показали, что в области температур  $T \leq 25$  К намагниченность  $\sigma_s$  практически не меняется. Введение Tm приводит к тому, что спонтанная намагниченность с температурой начинает изменяться аномальным образом: уменьшается в районе температур ниже 100 К (тип *P* по Неелю). Это можно объяснить, если предположить, что значение магнитного момента тулиевой подрешетки резко уменьшается при  $T < 100$  К.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость  $\sigma_s$  для Tm-гранатов при 4,2 К, полученная экстраполяцией  $\sigma(H)$  к магнитному полю  $H=0$ . Видно, что  $\sigma_s \neq 0$  во всей области изменения концентрации иона  $Tm^{3+}$ , следовательно, нет точки компенсации вплоть до 4,2 К и при любом  $x$  магнитный момент Tm-подрешетки остается меньше момента железных подрешеток во всем исследованном интервале температур. Экспериментальные значения магнитных моментов меньше теоретических, полученных из предположения, что магнитный момент иона  $Tm^{3+}$  равен  $7,0 \mu_B$  ( $S=2,0 \mu_B$ ,  $L=5,0 \mu_B$ ). Экспериментально установлено, что  $g$ -фактор является тензором для  $Yb^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ , что свидетельствует о «замораживании» орбитального момента этих ионов кристаллическим полем.

На рис. 6 приведены результаты расчетов магнитных моментов ферритов-гранатов  $Y_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$ , полученные в предположении, что

магнитный момент иона  $Tm^{3+}$  определяется только спиновой составляющей.

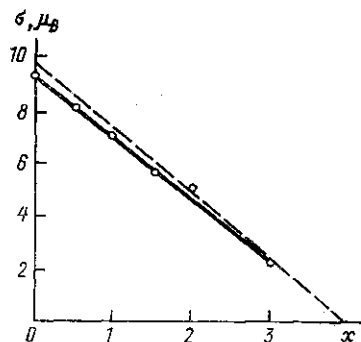


Рис. 6. Зависимость спонтанной намагниченности ферритов-гранатов  $Y_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  от концентрации ионов  $Tm^{3+}$ : сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет

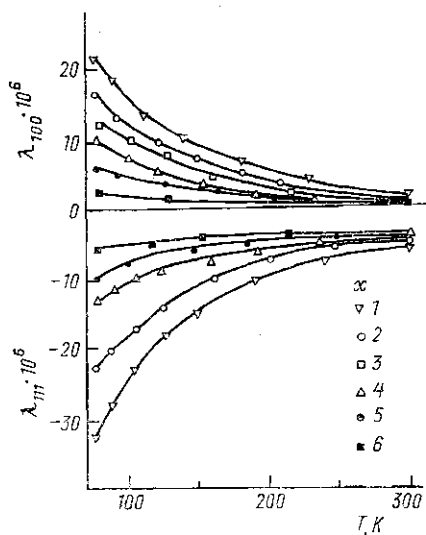


Рис. 7. Температурная зависимость констант магнитоупругости  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  для ферритов системы  $Y_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$ :  $x=3,0$  (1);  $2,0$  (2);  $1,5$  (3);  $1,0$  (4);  $0,5$  (5) и  $0,25$  (6)

Найдено, что значения констант магнитной анизотропии иттрий-тулиевых гранатов малы по сравнению с константами анизотропии ферритов-гранатов других редкоземельных ионов ( $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ). Это подтверждает результаты магнитных исследований, состоящие в том, что орбитальный момент  $Tm^{3+}$  «заморожен».

Константа  $k_1$  уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля, что объясняется влиянием поля на степень магнитного упорядочения тулиевой подрешетки. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации ионов тулия в области температур  $T \geq 150$  К является линейной, а при  $T \leq 150$  К — нелинейной. Нелинейность связана или с изменением параметров кристаллического поля, или с вкладом от анизотропного обмена.

На рис. 7 приведены кривые температурной зависимости  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  для  $Tm$ -гранатов, полученные экстраполяцией  $\lambda_{111}(H)$  и  $\lambda_{100}(H)$  к полю  $H=0$ . Видно, что константы  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  имеют разные знаки. Для определения роли магнитоупругих взаимодействий в ферритах-гранатах  $Y_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  был рассчитан магнитоупругий вклад в магнитную анизотропию [7], который не превышал 1% [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Волкова Н. В., Райцис В. И. // Приб. и техн. эксперимента. 1973. 2. С. 236. [2] Белов К. П., Волкова Н. В., Райцис В. И. // ФТТ. 1973. 15. С. 890. [3] Белов К. П., Волкова Н. В. и др. // ФТТ. 1972. 14. С. 1852. [4] Волкова Н. В., Кабурина Л. П., Митина Л. П. // ФТТ. 1979. 21. С. 3466. [5] Волкова Н. В., Кабурина Л. П., Митина Л. П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1981. 22, № 1. С. 78. [6] Альмухаметов Р. Ф., Белов К. П. и др. // ФТТ. 1987. 29. С. 1906. [7] Альмухаметов Р. Ф., Волкова Н. В. Деп. ВИНТИ № 1302. М., 1984. [8] Альмухаметов Р. Ф., Белов К. П. и др. // ФТТ. 1984. 26. С. 1408.