

СПИНОВЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И НОВЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В ОРТОФЕРРИТЕ ГОЛЬМИЯ С МАГНИТНЫМИ ВАКАНСИЯМИ: $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

А.А.Мухин, И.В.Федоров, А.Э.Егоян, С.П.Лебедев, Г.В.Козлов,
А.С.Прохоров, А.М.Балбашов*, И.Ю.Парсегов*

*Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия*

**Московский энергетический институт
105835 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 декабря 1993 г.

Обнаружено сильное влияние малых добавок немагнитных примесных ионов Al^{3+} – магнитных вакансий на динамические свойства ортоферрита гольмия. В субмиллиметровых спектрах $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ наблюдаются аномалии в температурных зависимостях двух мод АФМР (скачок и изломы частот), свидетельствующие о существовании при $T = 60\text{ К}$ спин-переориентационного перехода из слабоферромагнитного Γ_4 в антиферромагнитное Γ_1 состояние, индуцированного магнитными вакансиями. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые явления, определено обменное поле магнитных вакансий.

В работах [1–4] наблюдалось сильное влияние малых добавок немагнитных примесных ионов Al^{3+} – магнитных вакансий – на энергию магнитной анизотропии и спин-переориентационные переходы (СПП) в редкоземельных ортоферритах RFeO_3 (R^{3+} – редкоземельный ион). Этот эффект обусловлен появлением на редкоземельном ионе сильного дополнительного обменного поля $H_{mv} = \pm H_{mv} G$ ($H_{mv} \sim 10^4 \text{ Э}$) вследствие раскомпенсации вокруг него антиферромагнитного окружения из ионов Fe^{3+} (G – безразмерный вектор антиферромагнетизма Fe-подсистемы). В результате возникает дополнительный вклад в энергию магнитной анизотропии, который в зависимости от анизотропии магнитной восприимчивости R-подсистемы приводит к сильному возрастанию температуры СПП в DyFeO_3 [1], подавлению СПП в TbFeO_3 [4] и новым СПП в HoFeO_3 [2, 3].

Проведенные до сих пор исследования ортоферритов с магнитными вакансиями касались лишь статических свойств (намагниченность, магнитострикция). Следует ожидать сильного проявления эффекта магнитных вакансий и в динамических свойствах системы. Это касается как поведения мод антиферромагнитного резонанса (АФМР) Fe-подсистемы, так и электронных возбуждений в R-подсистеме (R-мод). Причем в последней можно ожидать появления новых R-мод, связанных с дополнительным расщеплением основного мультиплета иона R^{3+} в поле магнитных вакансий. В данной работе впервые проведены исследования динамических свойств ортоферритов с магнитными вакансиями на примере системы $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 075$).

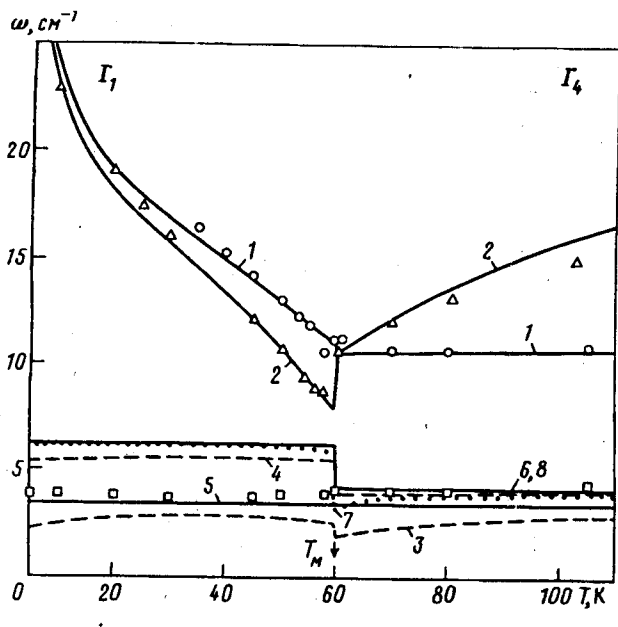
Мы исследовали монокристаллы, выращенные методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Образцы имели форму плоскопараллельных пластин, вырезанных перпендикулярно a - и b -осям орторомбического кристалла, с поперечными размерами порядка 1 см и толщиной $\sim 1,5$ мм.

Измерения проводились на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре "Эпсилон" (ЛОВ – лампа обратной волны) [5] в диапазоне частот $2\text{--}25\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,001\text{ см}^{-1}$ при температурах от 4,2 до 300 К. Регистрировались частотные

зависимости спектров пропускания $T(\omega)$ образцов при условии нормального падения на них плоской линейно-поляризованной волны.

В спектрах $T(\omega)$ обнаружены три линии поглощения. Две из них, достаточно узкие ($\Delta\omega/\omega \sim 10^{-2}$), идентифицированы как моды АФМР (квазиферромагнитная $\omega_1(\text{Fe})$ (Φ) и квазиантиферромагнитная $\omega_2(\text{Fe})$ (AF), а третья, весьма широкая ($\Delta\omega/\omega \sim 1$) – как редкоземельная мода $\omega_3(\text{R})$, определяемая электронными переходами внутри основного квазидублета иона Ho^{3+} . Ф-мода возбуждается при $T > 60 \text{ K}$ полем $h \parallel a, b$ -осей, а при $T < 60 \text{ K}$ – лишь полем $h \parallel a$, АФ-мода возбуждается полем $h \parallel c$ и R-мода – полем $h \parallel b$. При $T < 60 \text{ K}$ происходит скачкообразное возрастание интенсивностей мод АФМР. Обработка спектров $T(\omega)$ с использованием известных формул для пропускания плоскопараллельного слоя и модели гармонического осциллятора для дисперсии магнитной проницаемости $\mu(\omega)$ (см., например, [6]) позволила определить параметры мод: резонансные частоты, ширины линий и вклады мод в статическую магнитную проницаемость.

На рисунке приведены температурные зависимости частот наблюдаемых мод. Смягчение и скачок частоты АФ-моды $\omega_2(\text{Fe})$, излом для частоты Ф-моды $\omega_1(\text{Fe})$ и изменение условий возбуждения АФМР-мод, а также скачки их интенсивности при температуре $T_M = 60 \text{ K}$, позволили нам заключить, что в этой точке в $\text{HoFe}_{0,925}\text{Al}_{0,075}\text{O}_3$ происходит спин-переориентационный переход 1-го рода в ab -плоскости из слабоферромагнитной фазы $\Gamma_4(G_x F_x)$ в антиферромагнитную фазу $\Gamma_1(G_y)$. Этот вывод согласуется с данными [3], где в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ наблюдалась аналогичная переориентация при $T \sim 60 \text{ K}$, осуществляемая, правда, через угловую фазу $\Gamma_{12}(G_y G_x F_x)$.



Температурные зависимости частот резонансных мод в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$; точки – эксперимент, линии – теория: кривая 1 – $\omega_1(\text{Fe})$, 2 – $\omega_2(\text{Fe})$, 3 – $\omega_{1a}(\text{R})$, 4 – $\omega_{2a}(\text{R})$, 5 – $\omega_{1b}(\text{R})$, 6 – $\omega_{2b}(\text{R})$, 7 – $\omega_{2c}(\text{R})$, 8 – $\omega'_{2c}(\text{R})$

Отметим, что наблюдаемое поведение резонансных мод в $\text{HoFe}_{0,925}\text{Al}_{0,075}\text{O}_3$ качественно отличается от случая чистого HoFeO_3 , где аномалии происходят при трех температурах ($T_1 = 58$, $T_2 = 51$, $T_3 = 39 \text{ K}$) соответствующих СПП $\Gamma_4(G_x F_x) \rightarrow \Gamma_{24}(G_x G_x F_x F_x) \rightarrow \Gamma_{12}(G_y G_x F_x) \rightarrow \Gamma_2(G_x F_x)$ [6, 7].

Для анализа динамических свойств и СПП в $\text{HoFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ воспользуемся подходом, который был использован нами для описания динамики фазовых

переходов в чистом HoFeO_3 [6]. Наиболее важным здесь является учет подсистемы ионов Ho^{3+} , которые будем описывать в двухуровневом приближении с помощью следующего спин-гамильтониана:

$$\mathcal{H}_{eff} = - \sum_i [\Delta_{cf} \hat{\sigma}_\xi^i + \Delta_M^i(\mathbf{H}, \mathbf{F}, \mathbf{G}) \hat{\sigma}_\xi^i + \Delta E_{vv}^i(\mathbf{H}, \mathbf{F}, \mathbf{G})], \quad (1)$$

где $\hat{\sigma}^i = (\hat{\sigma}_\xi^i, \hat{\sigma}_\eta^i, \hat{\sigma}_\zeta^i)$ – компоненты матриц Паули основного квазидублета i -го иона Ho^{3+} , величина Δ_{cf} определяет его полурасщепление в кристаллическом поле, а $\Delta_M^i(\mathbf{H}, \mathbf{F}, \mathbf{G}) = \bar{\mu}_0^i(\mathbf{H} + a\mathbf{F} + p\mathbf{H}_{mv}\mathbf{G}) + B\mathbf{G}_z$ – во внешнем магнитном поле \mathbf{H} , полях изотропного ($a\mathbf{F}$) и анизотропного ($B\mathbf{G}_z$) Ho-Fe-обмена и поля магнитной вакансии $p\mathbf{H}_{mv}\mathbf{G}$ ($p = \pm 1$ в зависимости от позиции, занимаемой вакансией), $\bar{\mu}_0^i = (\mu_0^x, \pm \mu_0^y, 0)$ – магнитный момент квазидублета для двух неэквивалентных позиций ионов Ho^{3+} , \mathbf{F} и \mathbf{G} – безразмерные векторы соответственно ферро- и антиферромагнетизма Fe-подсистемы, ΔE_{vv}^i – ванфлековский сдвиг вниз центра тяжести квазидублета за счет примешивания возбужденных состояний.

Будем характеризовать неравновесное состояние R-подсистемы средними значениями матриц Паули i -го R-иона $\langle \hat{\sigma}^i \rangle = \bar{\sigma}^i$. Для R-ионов, в окружении которых нет магнитной вакансии, имеется две неэквивалентные позиции, а для R-ионов, имеющих в ближайшем окружении одну магнитную вакансию, – четыре неэквивалентные позиции, причем доля первых составляет $(1 - zx)$, а вторых – zx при $x \ll 1$, где $z = 8$ – число ближайших R-ионов в окружении магнитной вакансии. Таким образом, для описания R-подсистемы необходимо ввести шесть подрешеток.

Построив неравновесный термодинамический потенциал системы, зависящий от \mathbf{F} , \mathbf{G} , $\bar{\sigma}_\alpha$ ($\alpha = 1 - 6$) [3] и используя по аналогии с [6] в качестве уравнений движения уравнения Ландау–Лифшица для \mathbf{F} и \mathbf{G} и аналогичные уравнения, но с учетом продольной релаксации для переменных R-подсистемы, мы рассчитали резонансные частоты соответственно в фазах Γ_4 и Γ_1 . Всего имеется восемь резонансных мод: две моды АФМР в Fe-подсистеме и шесть R-мод.

Ф а з а $\Gamma_4(G_x F_z)$. Моды симметрии Γ_{23} ($h \parallel a, b$) (где Γ_{ij} – неприводимые представления пространственной группы ортоферритов D_{2h}^{16}). Имеется пять резонансных мод, три из которых (Ф-мода $\omega_1(\text{Fe})$ и две R-моды $\omega_{1a,2a}(\text{R})$) определяются из уравнения

$$\omega^2 = \omega_{10}^2 - \Delta\omega_z^2 \left\{ (1 - zx) \frac{\omega^2}{\omega_{R1}^2 - \omega^2} + \right. \\ \left. + zx \left[\frac{\omega^2}{\omega_{R2}^2 - \omega^2} \cos^2 \chi + \frac{i\omega}{\omega_r + i\omega} \sin^2 \chi \right] \right\}, \quad (2)$$

а остальные равны $\omega_{1b}(\text{R}) \simeq \omega_{R1}$, $\omega_{2b}(\text{R}) \simeq \omega_{R2}$.

Моды симметрии Γ_{14} ($h \parallel c$). Имеется три резонансные моды, две из них (АФ-мода $\omega_2(\text{Fe})$ и одна R-мода $\omega_{2c}(\text{R})$) находятся из уравнения

$$\omega^2 = \omega_{20}^2 - zx \Delta\omega_y^2 \left[\frac{\omega^2}{\omega_{R1}^2 - \omega^2} \cos^2 \chi + \frac{i\omega}{\omega_r + i\omega} \sin^2 \chi \right], \quad (3)$$

а частота другой R-моды равна $\omega'_{2c}(\text{R}) \simeq \omega_{2R}$.

Фаза $\Gamma_1(G_y)$. В этой фазе соответствующие частоты мод определяются теми же формулами, что и в фазе Γ_4 с заменой в них G_x на G_y , $\omega_{10,20}$ на $\omega'_{10,20}$, $\Delta\omega_y$ на $\Delta\omega_x$.

Кроме резонансных мод в системе имеются также релаксационные R-моды, определяемые частотой продольной релаксации R-иона, учет которых важен для согласованного описания статических и динамических свойств системы и понимания природы мягкой моды.

В приведенных выше выражениях величины $\omega_{R1} = 2\Delta_{cf}/\hbar$, $\omega_{R2} = 2(\Delta_{cf}^2 + \Delta_{ex}^2)^{1/2}/\hbar$ представляют собой частоты переходов между уровнями основного квазидублета иона Ho^{3+} соответственно не имеющего и имеющего в ближайшем окружении одну магнитную вакансию, ω_r - частота продольной релаксации ионов Ho^{3+} ; $\Delta_{ex}^2 = \Sigma(\Delta_{ex}^i G_i)^2$ ($i = x, y, z$) - обменное полурасщепление квазидублета;

$$\Delta_{ex}^{x,y} = \mu_0^{x,y} H_{mv}; \quad \Delta_{ex}^z = B + \mu_0^z a H_D / 2H_E;$$

H_E , H_D - поля соответственно изотропного и антисимметричного обмена в Fe-подсистеме;

$$\Delta\omega_i^2 = \gamma\omega_E(\Delta_{ex}^i)^2/k_B T \mu_{Fe}; \quad \omega_E = 2\gamma H_E;$$

$\mu_{Fe} = 5\mu_B$; γ - гироманнитное отношение для ионов Fe^{3+} ;

$$\text{tg}\chi = \Delta_{ex}/\Delta_{cf}; \quad \omega_{10,20}^2 = \gamma\omega_E K_{ac,ab}^{eff}/\mu_{Fe};$$

$$\omega_{10}^{\prime 2} = \gamma\omega_E(+K_{ac}^{eff} - K_{ab}^{eff} + K_2'' - K_2')/\mu_{Fe}; \quad \omega_{20}^{\prime 2} = \gamma\omega_E(-K_{ab}^{eff} - K_2')/\mu_{Fe}.$$

Величины $K_{ac,ab}^{eff}$, K_2' , K_2'' представляют собой константы анизотропии в эффективном термодинамическом потенциале

$$\Phi(G) = \frac{1}{2}K_{ac}^{eff}G_x^2 + \frac{1}{2}K_{ab}^{eff}G_y^2 + \frac{1}{4}K_2G_x^4 + \frac{1}{4}K_2'G_y^4 + \frac{1}{2}K_2''G_y^2G_x^2,$$

получаемом путем минимизации исходного неравновесного потенциала по Γ и $\vec{\sigma}_\alpha$. Точка фазового перехода 1-го рода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1(G_x \rightarrow G_y)$ определяется условием $K_{ab}^{eff}(T_M) + K_2'/2 = 0$. Эффективные константы анизотропии равны

$$K_{ac}^{eff}(T) = K_{ac}^0(T) - (\Delta_{ex}^z)^2/k_B T + zx(\chi_R^x - \chi_R^z)H_{mv}^2,$$

$$K_{ab}^{eff}(T) = K_{ab}^0(T) - zx(\chi_R^y - \chi_R^z)H_{mv}^2,$$

где $K_{ac,ab}^0$ - константы анизотропии Fe-подсистемы, перенормированные ванфлековским вкладом Ho-подсистемы [6, 7], $\chi_R^i = (\mu_0^i)^2/k_B T + (\chi_R^i)_{vv}$ ($i = x, y, z$) - магнитная восприимчивость ионов Ho^{3+} , в которой первое слагаемое определяется основным квазидублетом, а второе - ванфлековским вкладом. Фазовый переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ происходит вследствие роста в K_{ab}^{eff} отрицательного вклада (так как $\chi_R^y > \chi_R^z$), определяемого полем магнитных вакансий.

На рисунке представлены температурные зависимости рассчитанных нами частот резонансных мод. Расчет проводился при значениях $K_{ac}^0(0) = 0,18 \text{ K}$, $K_{ab}^0(0) = -0,146 \text{ K}$, $K_2' = -0,2 \text{ K}$, $K_2'' = +0,1 \text{ K}$, $\Delta_{ex}^z = 3,5 \text{ K}$, $H_{mv} = 8 \text{ кЭ}$, которые были определены из условия наилучшего согласия с экспериментом, и остальных параметров, соответствующих чистому HoFeO_3 [6]. Отметим, что значение поля H_{mv} непосредственно определяется из величины скачка $\Delta\omega_2$ квазиантиферромагнитной моды в точке перехода, для которого из (3) можно получить

$$\Delta\omega_2^2 = \omega_2(T_M^+)^2 - \omega_2(T_M^-)^2 = \gamma\omega_E zx H_{mv}^2 [(\mu_0^y)^2 - (\mu_0^z)^2]/k_B T_M.$$

Как видно из рисунка, модельные расчеты в целом хорошо описывают эксперимент. Следует только отметить, что поскольку R-моды являются весьма широкими, то разделить в спектрах пропускания две близко расположенные моды $\omega_{1b}(R) = \omega_{R1} = 3,4 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{2b}(R) = \omega_{R2} = 4 \div 6 \text{ см}^{-1}$ трудно, так как они проявляются в виде одной широкой интенсивной моды, частота которой $\omega_3(R)$ и приведена в виде экспериментальных точек на рисунке. Ширина этой моды $\Delta\omega_R = 3 - 4 \text{ см}^{-1}$ практически не уменьшается с понижением T , в отличие от чистого HoFeO_3 , что, по-видимому, связано с существованием нескольких компонент этой моды, уширенных из-за флуктуаций полей магнитных вакансий и R-R-взаимодействия. Остальные R-моды ($\omega_{1a,2a}, \omega_{2c}$) имеют гораздо меньшую интенсивность и в спектрах пропускания проявляются слабо ($h \parallel a$) или вообще не проявляются ($h \parallel c$).

Касаясь природы мягкой моды в исследуемой системе, отметим, что последняя представляет собой низколежащую релаксационную R-моду, которая легко находится при $|\omega| \ll \omega_{20}, \omega_{R1,2}$ нз (3):

$$\omega = i\omega_r \omega_{20}^2 / (\omega_{20}^2 + z\chi \Delta\omega_y^2 \sin^2 \chi)$$

для фазы Γ_4 и аналогично для фазы Γ_1 с заменой ω_{20} на ω'_{20} , $\Delta\omega_y$ на $\Delta\omega_x$, G_x на G_y . Смягчение этой моды определяется уменьшением $K_{ab}^{eff}(T)$ при $T \rightarrow T_m$. В точке T_m происходит скачок как мягкой моды, так и вышележащей АФ-моды $\omega_2(\text{Fe})$, который обусловлен различной величиной взаимодействия магнитной вакансии с Ho-подсистемой в фазах Γ_4 и Γ_1 . Интересно отметить, что в DyFeO_3 , где реализуется такой же СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$, динамика перехода носит иной характер – скачок частоты $\omega_2(\text{Fe})$ не происходит [8] из-за очень слабого взаимодействия с низколежащими R-модами.

Таким образом, проведенные исследования выявили ряд новых особенностей, вносимых магнитными вакансиями не только в статические, но и в динамические свойства ортоферритов и позволили, в частности, непосредственно определить поле магнитной вакансии H_{mv} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02/17123).

-
1. А.М.Кадомцева, А.К.Звездин, М.М.Лукина и др., ЖЭТФ **73**, 2324 (1979).
 2. А.К.Звездин, А.М.Кадомцева, А.А.Мухин, Изв. АН СССР, сер. физ. **44**, 1348 (1980).
 3. Г.П.Воробьев, А.М.Кадомцева, И.Б.Крынецкий и др., ЖЭТФ **99**, 1319 (1991).
 4. V.N.Derkachenko, A.K.Zvezdin, A.M.Kadomtseva et al., Phys. Stat. Sol. (a) **84**, 215 (1984).
 5. А.А.Волков, Ю.Г.Гончаров, Г.В.Козлов и др., ПТЭ **2**, 236 (1984).
 6. А.М.Балбашов, Г.В.Козлов, С.П.Лебедев и др., ЖЭТФ **95**, 1092 (1989).
 7. Г.П.Воробьев, А.М.Кадомцева, И.Б.Крынецкий, А.А.Мухин, ЖЭТФ **95**, 1049 (1989).
 8. А.М.Балбашов, А.А.Волков, С.П.Лебедев и др., ЖЭТФ **88**, 974 (1985).