

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.22

**МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ОРТОФЕРРИТОВ***К. П. Белов, А. М. Кадошцева*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	577
1. Явление переориентации спинов в редкоземельных ортоферритах	578
2. Упругие свойства ортоферритов и особенности их поведения вблизи температуры переориентации спинов	581
3. Влияние давления на температуру переориентации спинов	590
Цитированная литература	592

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается очень большой интерес к исследованию магнитных свойств редкоземельных ортоферритов в связи с выявившимися возможностями использования этих веществ как высокоэффективных магнитных материалов, особенно для вычислительной техники ¹.

Изучение магнитных свойств редкоземельных ортоферритов было начато в работах французских ученых ^{2, 3} на поликристаллических образцах и продолжено американцами ^{4, 5} на монокристаллах. В этих работах было установлено, что редкоземельные ортоферриты являются слабомагнитными веществами с антиферромагнитным поведением.

Более интенсивный этап в развитии исследований магнитных свойств редкоземельных ортоферритов начался после открытия советскими учеными Боровиком-Романовым ⁶ и Дзялошинским ⁷ нового класса магнитоупорядоченных веществ — неколлинеарных антиферромагнетиков («слабые» ферромагнетиков). В работах ^{4, 8} было показано, что редкоземельные ортоферриты являются «слабыми» ферромагнетиками с весьма интересными свойствами. Этот подход к исследованию редкоземельных ортоферритов привлек к себе на долгие годы пристальное внимание многих исследователей.

Несмотря на большой интерес, проявляемый в настоящее время к исследованию ортоферритов, ряд их свойств только еще начинает изучаться. В частности, до сих пор практически не исследовались упругие и магнитоупругие свойства ортоферритов, знание которых необходимо для динамических измерений, а также для их практического использования.

В настоящем обзоре приводятся данные о магнитоупругих свойствах редкоземельных ортоферритов, первенство в изучении которых принадлежит авторам настоящего обзора и их сотрудникам. При этом подробно

¹ УФН, т. 103, вып. 4

обсуждается поведение этих свойств при переориентации спинов. Приводятся также результаты исследования влияния одностороннего и гидростатического давления на температуру переориентации. Для понимания приводимых результатов остановимся вначале подробнее на природе магнитных переходов, связанных с переориентацией спинов.

1. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТАХ

Редкоземельные ортоферриты общей формулы $MFeO_3$, где M — ион редкоземельного элемента или иттрия (пространственная группа $P_{6mm} - D_{2h}^6$), представляют собой сложные соединения, где упорядоченную в первом приближении антиферромагнитную структуру могут образовывать как спины ионов железа, так и редкоземельные ионы. При высоких температурах слабый ферромагнетизм ортоферритов обусловлен неколлинеарным расположением спинов ионов железа, а редкоземельные ионы

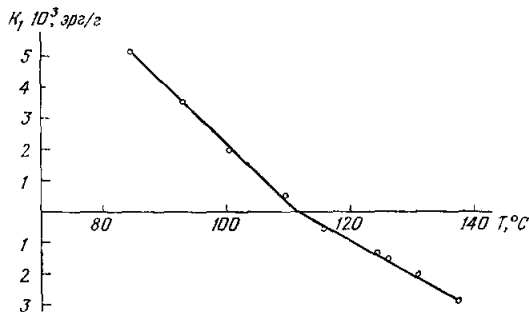


Рис. 1. Температурная зависимость первой константы анизотропии монокристалла $Eu_{0,25}Sm_{0,75}FeO_3$.

находятся в неупорядоченном парамагнитном состоянии. Согласно нейтронографическим данным⁹, спины ионов железа образуют антиферромагнитную структуру типа G (шахматный порядок) с вектором антиферромагнетизма, ориентированным при высоких температурах вдоль a -оси ромбического кристалла. При понижении температуры в целом ряде ортоферритов наблюдается явление спонтанной переориентации вектора

антиферромагнетизма к c -оси кристалла, при этом слабый ферромагнитный момент переходит от c - к a -оси кристалла. Переориентация магнитного момента наблюдалась также при наложении внешнего магнитного поля вдоль оси антиферромагнетизма^{10, 11}. Из подобных экспериментов могут быть определены величины внутренних эффективных полей, что представляется важным для теории антиферромагнетизма.

В работах^{12, 13} было показано, что переориентация спинов в ортоферритах происходит не мгновенно, а растягивается на интервал температур порядка десятков градусов. Первая константа анизотропии ортоферритов, для которых наблюдается явление переориентации спинов, сильно зависит от температуры^{11, 13}, меняя знак при переориентации спинов (рис. 1). В области температур, где первая константа анизотропии мала, может оказаться существенным влияние второй константы анизотропии. Разложение свободной энергии с учетом членов анизотропии более высокого порядка может быть записано следующим образом:

$$F = \frac{1}{2} Am^2 + \frac{1}{2} b_1 l_x^2 + \frac{1}{2} b_3 l_z^2 + d_1 m_x l_z - d_3 m_z l_x + \frac{1}{4} e_1 l_x^4 + \frac{1}{4} e_2 l_x^2 l_z^2 + \frac{1}{4} e_3 l_z^4. \quad (1)$$

где m — вектор магнитного момента, l — вектор антиферромагнетизма ($(ml) = 0$, $l^2 + m^2 = 1$), A — константа обменного взаимодействия, b_1 , b_3 — константы релятивистских взаимодействий второго порядка.

e_1, e_2, e_3 — константы релятивистских взаимодействий IV порядка, d_1, d_3 — константы обменно-релятивистских взаимодействий. Введя угол θ между вектором m и c -осью кристалла, считая, что поворот совершается в плоскости ac , и подставляя в (1) равновесные значения m , получим выражение для энергии, аналогичное эмпирически полученному в ¹²:

$$F = F_0 + \frac{K_u}{2} \cos 2\theta + K_b \cos 4\theta, \quad (2)$$

где F_0 — часть свободной энергии, не зависящая от ориентации магнитного момента,

$$\begin{aligned} K_u &= \frac{1}{2} \left(b_1 - b_3 + \frac{1}{2} e_1 - \frac{1}{2} e_3 + \frac{d_1^2 - d_3^2}{A} \right), \\ K_b &= \frac{1}{16} \left[-\frac{(d_1 - d_3)^2}{A} + \frac{e_1}{2} + \frac{e_2}{2} + \frac{e_3}{2} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Минимизируя энергию по углу θ , мы получим три равновесных состояния системы:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I.} \quad \sin \theta = 0 \quad \text{для температур } T \geq T_2, \\ \text{II.} \quad \cos \theta = 0 \quad \text{для температур } T \leq T_1, \\ \text{III.} \quad \sin^2 \theta = \frac{K_u + 8K_b}{8K_b} \quad \text{для температур } T_1 < T < T_2. \end{array} \right\} \quad (4)$$

Температуры T_1 и T_2 определяются из условия

$$K_u(T_1) = 8K_b, \quad (5)$$

$$K_u(T_2) = -8K_b. \quad (6)$$

Величина K_b может быть определена из кривых крутящих моментов. Для ортоферрита $\text{Sm}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{FeO}_3$ K_b положительна, слабо зависит от поля и ее величина равна $0,5 \cdot 10^3$ эрг/г ¹³. Положительность второй константы анизотропии наблюдается также и для других ортоферритов, что приводит к некоторым особенностям в характере перехода при переориентации спинов. При охлаждении ортоферритов ниже T_2 вместо одного направления легкого намагничивания вдоль c -оси (I решение) появляются два направления, симметрично расположенные относительно c -оси под углом θ к ней (III решение), при этом в процессе охлаждения кристалла угол расщепления растет, достигая 45° при $K_u = 0$, а затем, по мере приближения к T_1 , оба направления стягиваются к a -оси, т. е. реализуется состояние, соответствующее II решению. Расщепление направления легкого намагничивания хорошо просматривается из кривых крутящих моментов для составов, где анизотропия восприимчивости редкоземельных ионов невелика ^{12, 13}. В работе ¹³ было показано, что при температурах T_1 и T_2 в ортоферритах в отсутствие поля существуют два фазовых перехода II рода, соответствующих началу и концу процесса переориентации.

Следует отметить, что в присутствии внешнего магнитного поля характер фазовых переходов при переориентации спинов в ортоферритах меняется. Согласно ¹⁴, выражение свободной энергии в присутствии внешнего поля после минимизации записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \frac{M_0 H^2}{2A} \sin^2(\varphi - \theta) + \frac{d_3 - d_1}{2A} M_0 H \cos(\varphi - \theta) + \\ &+ \frac{(d_1 + d_3) M_0 H}{2A} \cos(\varphi - \theta) \cos 2\theta + \frac{K_u}{2} \cos 2\theta + K_b \cos 4\theta, \quad (7) \end{aligned}$$

где H — внешнее магнитное поле, M_0 — намагниченность подрешетки, φ — угол между направлением магнитного поля и осью c , а остальные обозначения те же, что и в формуле (1). При минимизации энергии для поля, параллельного оси c кристалла, получаются два класса решений:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } \sin \theta = 0, \\ \text{II. } \cos^3 \theta - \frac{3(\sigma_3 - \sigma_1)}{4K_2} \cos^2 \theta - \left(1 - \frac{K_1}{2K_2} + \frac{\chi_{\perp} H^2}{4K_2}\right) \cos \theta - \frac{\sigma_1 H}{4K_2} = 0; \end{array} \right\} \quad (8)$$

здесь $\sigma_1 = \frac{M_0 d_1}{A}$, $\sigma_3 = \frac{M_0 d_3}{A}$ — спонтанные намагниченности вдоль a - и c -осей, $\chi_{\perp} = \frac{M_0^2}{A}$ — поперечная восприимчивость, $K_1 = -(K_u + 8K_b)$ и $K_2 = 8K_b$. Первое решение соответствует минимуму энергии при любой величине магнитного поля H для температур $T > T_2$, а также для $T < T_2$ при $H \geq H_n(T)$, где

$$H_n(T) = -\frac{3\sigma_3 - 2\sigma_1}{3\chi_{\perp}} + \sqrt{\frac{(3\sigma_3 - 2\sigma_1)^2}{4\chi_{\perp}^2} + \frac{2(K_u + 8K_b)}{\chi_{\perp}}}. \quad (9)$$

Второе решение реализуется для $T < T_2$ при $H \leq H_n(T)$. Формула (9) совпадает с полученной в работе¹⁰ для ортоферритов, где выполняется условие $\sigma_1 = \sigma_3$. Из уравнения (8) была рассчитана зависимость $\theta = \theta(T, H)$ для ортоферрита самария¹⁴. На рис. 2 приведена температурная зависимость полярного угла, определяющего ориентацию намагниченности ортоферрита в ac -плоскости, в безразмерных единицах $\theta/\frac{\pi}{2}$ от $(T - T_1)/(T_2 - T_1)$ при нескольких значениях параметра $x = \chi_{\perp} H / (3\sigma_3 - 2\sigma_1)$ при поле, направленном вдоль c -оси. В отсутствие поля с уменьшением температуры от значения T_2 магнитный момент постепенно поворачивается от оси c к a -оси кристалла и при температурах $T < T_1$ становится параллелен a -оси. Как упоминалось выше, при температурах T_1 и T_2 в отсутствие поля существуют два фазовых перехода II рода, соответствующих началу и концу процесса переориентации. При поле, параллельном оси c , с уменьшением температуры от значения

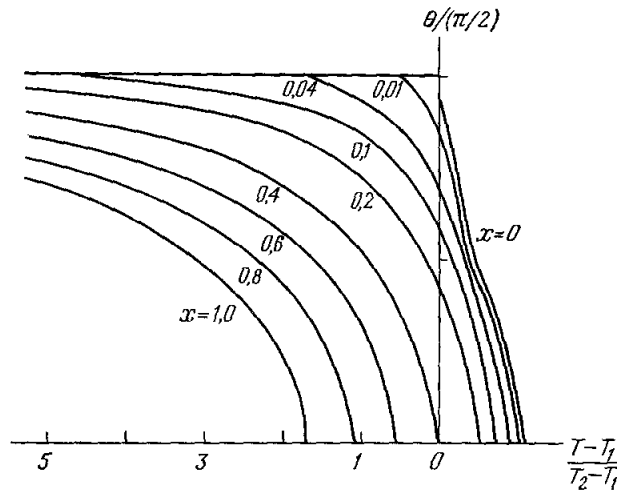


Рис. 2. Температурная зависимость полярного угла θ для поля, приложенного вдоль c -оси при нескольких значениях параметра $x = \chi_{\perp} H / (3\sigma_3 - 2\sigma_1)$.

температуры от значения T_2 магнитный момент постепенно поворачивается от оси c к a -оси кристалла и при температурах $T < T_1$ становится параллелен a -оси. Как упоминалось выше, при температурах T_1 и T_2 в отсутствие поля существуют два фазовых перехода II рода, соответствующих началу и концу процесса переориентации. При поле, параллельном оси c , с уменьшением температуры от значения

$$T_2(H) = T_2(0) - \frac{H [T_2(0) - T_1(0)] (3\sigma_3 - 2\sigma_1 + \chi_{\perp} H)}{32K_b} \quad (10)$$

магнитный момент постепенно поворачивается от оси c к a -оси, но не достигает последней, причем чем больше величина H , тем на меньший угол от оси c при фиксированной температуре осуществляется поворот магнитного момента. В работе¹⁴ было показано, что при наложении магнитного

поля вдоль *c*-оси вместо двух фазовых переходов II рода, которые наблюдаются в отсутствие поля, остается один фазовый переход при температуре $T_2(H)$. Считая $\sigma_1 = \sigma_3 = \sigma_0$, что для некоторых ортоферритов согласуется с экспериментальными результатами, можно положить смещение температуры T_2 под влиянием внешнего магнитного поля H равным

$$\Delta T_2(H) = \frac{H \Delta T(0) (\sigma_0 + \chi_{\perp} H)}{32K_b} \quad (11)$$

Аналогично при наложении внешнего магнитного поля вдоль *a*-оси кристалла должен наблюдаться один фазовый переход II рода при температуре $T_1(H)$, определяемой по формуле

$$T_1(H) = T_1(0) + \frac{H \Delta T(0) (\sigma_0 + \chi_{\perp} H)}{32K_b} \quad (12)$$

2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПОВЕДЕНИЯ ВЕЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ

Впервые исследование упругих свойств ортоферритов было предпринято в работе ¹⁵, где проводилось исследование температурной зависимости модуля Юнга монокристалла ортоферрита тулия вдоль *a*-, *b*-, *c*-осей кристалла в температурном интервале от 4,2 до 300° К. Измерения модуля Юнга проводились методом составного вибратора на частоте 150 кГц. Результаты измерений приведены на рис. 3 и 4. Значения модуля Юнга

вдоль различных осей кристалла мало отличаются друг от друга (при 78° К $E_a = 1,89 \cdot 10^{12}$ эрг/см², $E_b = 1,83 \cdot 10^{12}$ эрг/см², $E_c = 1,92 \cdot 10^{12}$ эрг/см²). При повышении температуры на фоне монотонного уменьшения модуля Юнга наблюдается резкий спад величины модуля в температурном интервале 80–92° К. Известно, что в ортоферрите тулия в указанном интервале температур происходит спонтанная переориентация спинов, и два скачка модуля Юнга при температурах $T_1 = 80^\circ$ К и $T_2 = 92^\circ$ К соответствуют, по-видимому, двум фазовым

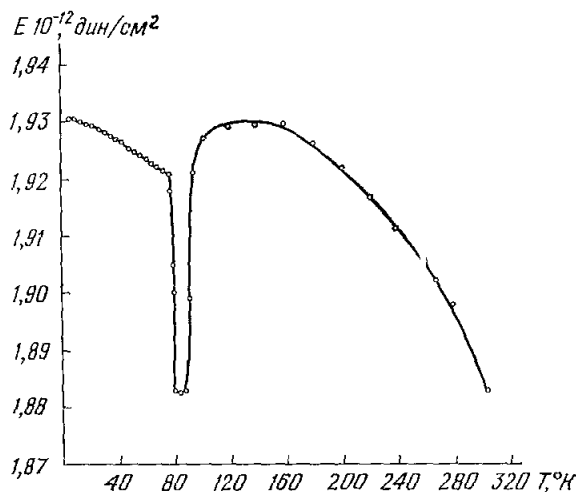


Рис. 3. Температурная зависимость модуля Юнга монокристалла ортоферрита тулия, измеренная вдоль *c*-оси кристалла.

переходам II рода. Наблюдаемая аномалия модуля Юнга в $TmFeO_3$ может быть объяснена, исходя из термодинамического рассмотрения. При наложении внешнего напряжения вдоль *c*-оси кристалла полная свободная энергия кристалла, включающая в себя, кроме магнитной энергии, упругую, магнитоупругую энергию и энергию внешних напряжений в области переориентации спинов, в *ac*-плоскости может быть записана следующим образом:

$$F = F_0 - K_1 \sin^2 \theta - K_2 \sin^4 \theta - L_2 \xi_z \sin^2 \theta + \frac{1}{2} M_z \xi_z^2 \sin^2 \theta + \frac{E_{0z}}{2} \xi_z^2 - \xi_z p_z, \quad (13)$$

где F_0 — часть энергии, не зависящая от ориентации вектора антиферромагнетизма и от деформации ξ_z , K_1 и K_2 — первая и вторая константы магнитной анизотропии ($K_1 = -(K_u + 8K_b)$, $K_2 = 8K_b$), L_z и M_z — константы магнитоупругой энергии, E_{0z} — модуль Юнга, p_z — внешнее

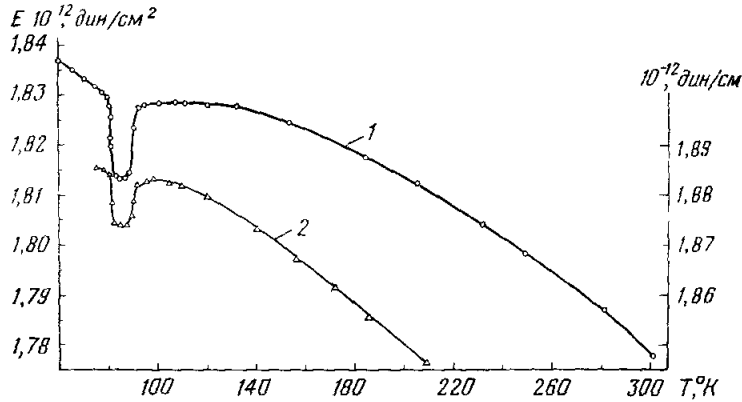


Рис. 4. Температурная зависимость модуля Юнга монокристалла ортоферрита тулия, измеренная вдоль a -оси (кривая 1, масштаб слева) и b -оси (кривая 2, масштаб справа) кристалла.

напряжение, ξ_z — относительная деформация вдоль c -оси ромбического кристалла. Тогда равновесные значения ξ_z и θ могут быть найдены из условия минимума энергии:

$$\frac{\partial F'}{\partial \xi_z} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \sin^2 \theta} = 0, \quad (14)$$

$$L_z \sin^2 \theta + p_z + [E_{0z} + M_z \sin^2 \theta] \xi_z = 0, \quad (15)$$

$$K_1 + 2K_2 \sin^2 \theta + L_z \xi_z + \frac{1}{2} M_z \xi_z^2 = 0. \quad (16)$$

Подставляя значение $\sin^2 \theta = -\frac{K_1}{2K_2} - \frac{L_z \xi_z}{2K_2}$, найденное из (8) и (7), и пренебрегая членами, квадратичными по ξ_z , получаем

$$\xi_z = \frac{L_z K_1}{E_z 2K_2} - \frac{p_z}{E_{0z} - \frac{K_1 M_z}{2K_2} - \frac{L_z^2}{2K_2}}. \quad (17)$$

При температурах $T < T_1$, когда $\sin \theta = 1$,

$$E_z = E_{0z} + M_z, \quad (18)$$

при $T > T_2$, когда $\sin \theta = 0$,

$$E_z = E_{0z}. \quad (19)$$

В области температур $T_1 < T < T_2$, где наблюдается спонтанная переориентация спинов, модуль Юнга, согласно (17), уменьшается и становится равным

$$E_z = E_{0z} - \frac{K_1 M_z}{2K_2} - \frac{L_z^2}{2K_2}. \quad (20)$$

Следовательно, при температурах T_1 и T_2 должны наблюдаться два скачка модуля Юнга, соответствующих двум фазовым переходам II рода. Соглас-

но (13), скачок модуля Юнга справа при температуре $T_2 = 92^\circ \text{K}$ должен быть равен

$$\Delta E_z = \frac{L_z^2}{2K_2}, \quad (21)$$

так как первая константа анизотропии K_1 при T_2 обращается в нуль. Таким образом, зная вторую константу анизотропии ($K_2 = 4 \cdot 10^3 \text{ эрг/г} \approx 30 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$), можно определить по величине скачка модуля Юнга вдоль c -оси (см. рис. 3) абсолютное значение магнитоупругой константы L_z , которая оказывается равной $5 \cdot 10^7 \pm 0,5 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$. Как видно из рис. 3, величины модуля Юнга при температурах T_1 и T_2 несколько различаются между собой. Согласно соотношениям (18) и (19), по разности величин модуля Юнга при T_1 и T_2 можно определить вторую магнитоупругую константу $M_z = (6 \pm 0,6) \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$. Нами наблюдались также аналогичные аномалии в температурной зависимости модуля Юнга при переориентации спинов при наложении напряжений вдоль a - и b -осей кристалла (см. рис. 4). По величине скачков модуля Юнга были определены значения первых магнитоупругих констант вдоль a - и b -осей:

$$|L_x| = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3, \quad |L_y| = (2,8 \pm 0,3) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3,$$

а по разности значений модуля Юнга при температурах T_1 и T_2 значения вторых магнитоупругих констант $M_x = -(3 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$ и $M_y = -(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^3$.

Магнитоупругие константы $L_{x,y,z}$ и упругие модули $E_{x,y,z}$ могут быть выражены через постоянные δ_i и λ_i , с помощью которых записывалась магнитоупругая и упругая энергии ортоферритов в работе ¹⁶. В работе ¹⁴ проводились измерения температурной зависимости модуля Юнга монокристалла ортоферрита тулия в отсутствие поля и при наложении магнитного поля вдоль c - и a -осей кристалла. На рис. 5 приведена температурная зависимость модуля Юнга, измеренная вдоль c -оси кристалла. Видно, что если в отсутствие поля наблюдаются два скачка модуля Юнга при температурах $T_1 = 80^\circ \text{K}$ и $T_2 = 92^\circ \text{K}$, то при поле, параллельном c -оси, наблюдается только один скачок при температуре $T_2 (H) = 90^\circ \text{K}$, а второй переход размывается. Экспериментально наблюдаемое уменьшение в поле $1,5 \text{ кэ}$ температуры $T_2 (\Delta T_2 \approx 2^\circ)$ хорошо согласуется со значением, рассчитанным по формуле (11).

В поле, приложенном вдоль a -оси кристалла, наблюдалось увеличение температуры T_1 , причем характер перехода при этой температуре сохраняется, а второй фазовый переход при температуре T_2 исчезает.

По температурной зависимости модуля Юнга, в связи с наличием четкой аномалии при спонтанной переориентации спинов, можно определить область переориентации более точно, чем из магнитных измерений, в которых наличие магнитного поля меняет характер перехода и сдвигает температуру переориентации. Кроме того, по температурной

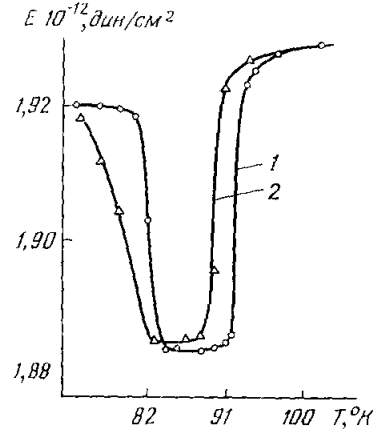


Рис. 5. Температурная зависимость модуля Юнга монокристалла ортоферрита тулия, измеренная вдоль c -оси в отсутствие магнитного поля (кривая 1) и в поле, приложенном вдоль c -оси кристалла (кривая 2).

зависимости модуля Юнга можно определить область температур, где наблюдается переориентация спинов, не только в монокристаллах, но и в поликристаллических образцах, что невозможно сделать при магнитных измерениях. Это связано с тем, что, как видно из рис. 3 и 4, при переориентации спинов модуль Юнга вдоль трех главных осей кристалла уменьшается, что дает основание ожидать уменьшения модуля Юнга при переориентации спинов и в поликристаллах. На рис. 6 приведена температурная зависимость модуля Юнга для поликристаллического образца ортоферрита неодима.

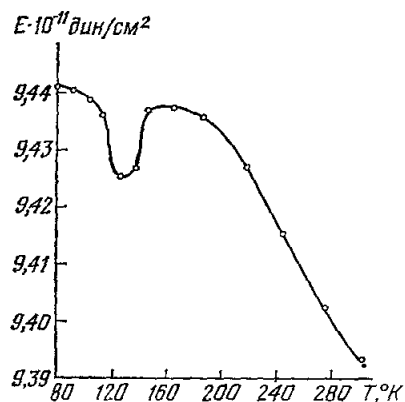


Рис. 6. Температурная зависимость модуля Юнга поликристалла ортоферрита неодима.

Видно, что в определенном температурном интервале с центром при $\sim 130^\circ \text{K}$ наблюдается заметная аномалия модуля Юнга, причем область переориентации составляет примерно 40° .

Явление переориентации спинов в монокристалле ортоферрита неодима было обнаружено сравнительно недавно при измерении кривых крутящих моментов¹⁷.

Процесс переориентации в монокристалле неодима происходил постепенно, растягиваясь на интервал температур $\sim 40^\circ$ с центром при 145°K . Некоторое различие в температуре центра области переориентации для поли- и монокристалла ортоферрита неодима можно объяснить тем, что в монокри-

сталлах, выращенных из расплава свинцовых соединений, могут появиться ионы Fe^{2+} , которые, согласно литературным данным, могут изменять температуру переориентации. Таким образом, по температурной зависимости модуля Юнга ортоферритов можно надежно определять область температур, где наблюдается переориентация спинов, причем указанный метод является чуть ли не единственным простым способом, с помощью которого можно обнаружить переориентацию спинов в поликристаллах. Нами проводились также измерения модуля Юнга при крутильных колебаниях в трех главных плоскостях ромбического кристалла, т. е. перпендикулярно a -, b -, c -осям. Полученные значения модуля сдвига G_{xy} , G_{yz} , G_{xz} различались не более чем на 10%, что лежало в пределах точности эксперимента, и были равны $(0,67 \pm 0,07) \cdot 10^{12} \text{ эрг/см}^3$.

Магнитострикция некоторых редкоземельных ортоферритов

Впервые измерение продольной магнитострикции вдоль c -оси кристалла ортоферрита тулия было проведено в работе¹⁸. Измерения проводились на монокристаллах, выращенных в Институте кристаллографии АН СССР В. А. Тимофеевой методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве свинцовых соединений. Магнитострикция измерялась в диапазоне температур от 70 до 300°K в магнитном поле до 15 кэ. Было показано, что внешнее магнитное поле, приложенное вдоль c -оси кристалла, вызывает значительную по величине положительную магнитострикцию в температурном интервале от 86 до 70°K . Величина магнитострикции в поле 15 кэ достигала максимума при 78°K ($\sim 20 \cdot 10^{-6}$), а затем уменьшалась при понижении температуры. Возникновение магнитострикции при наложении поля вдоль c -оси кристалла, которая является осью

антиферромагнетизма при низких температурах, объяснялось деформацией кристалла при опрокидывании антиферромагнитных железных подрешеток. Сравнительно невысокое значение порогового поля (~ 15 кэ)

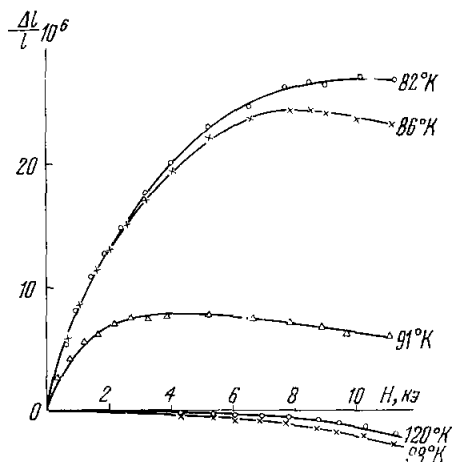


Рис. 7. Зависимость продольной магнитострикции ортоферрита тулия вдоль c -оси кристалла.

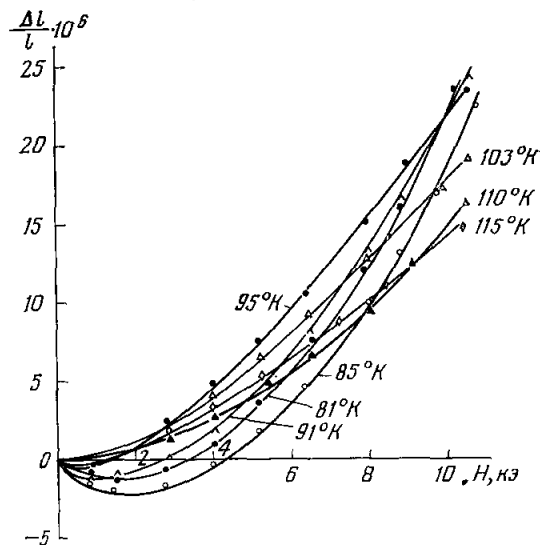


Рис. 8. Магнитострикция ортоферрита тулия вдоль b -оси при $H \parallel c$ -оси.

при 78°K объяснялось малой величиной первой константы анизотропии, которая проходит через нуль в области температур, где наблюдается спонтанная переориентация спинов. Уменьшение магнитострикции в поле 15 кэ при понижении температуры связано, очевидно, с тем, что константа анизотропии, а следовательно, и величина порогового поля возрастают по мере удаления от температуры переориентации.

Последнее время в нашей лаборатории проводилось измерение продольной магнитострикции вдоль a -, b -, c -осей монокристалла ортоферрита тулия¹⁹, выращенного методом бестигельной зонной плавки в проблемной лаборатории МЭИ. Измерения продольной магнитострикции вдоль c -оси кристалла (рис. 7) качественно совпадают с описанными выше результатами, хотя величина продольной магнитострикции имела несколько большее значение ($\sim 27 \cdot 10^{-6}$).

Магнитострикция ортоферрита тулия вдоль a -, b -, c -осей кристалла при поле, приложенном вдоль c -оси кристалла (рис. 7, 8 и 9), различается как по величине, так и по знаку. При температурах ниже 95°K

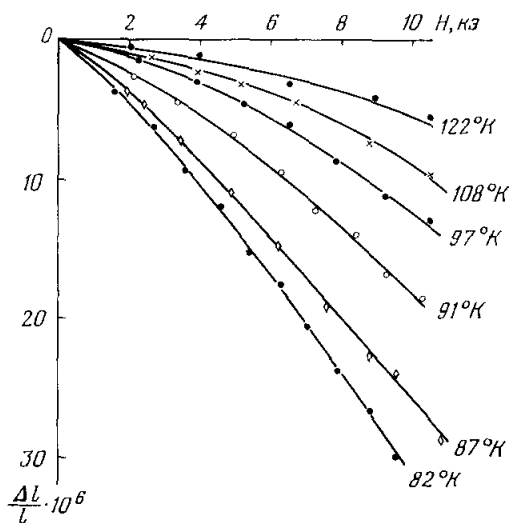


Рис. 9. Магнитострикция ортоферрита тулия вдоль a -оси при $H \parallel c$ -оси.

магнитоупругость имеет сложную зависимость от поля. Так, магнитоупругость вдоль b -оси кристалла в слабом поле отрицательна, а затем с ростом поля меняет знак и быстро возрастает по величине. При более высоких температурах магнитоупругость квадратично зависит от поля, что свидетельствует о том, что при этих температурах она обусловлена, в основном, парамагнетизмом редкоземельных ионов. Как видно из рис. 7, 8 и 9, магнитоупругость за счет парамагнетизма редкоземельных ионов вдоль различных осей кристалла анизотропна. Анизотропия парамагнитной магнитоупругости наблюдалась нами также при наложении поля вдоль a - и b -осей кристалла.

Полученные результаты по магнитоупругости редкоземельных ионов можно обсудить в рамках феноменологического рассмотрения. Выражение для магнитоупругой энергии^{16, 19}, связанной с намагниченностью редкоземельных ионов с учетом симметрии кристалла, может быть записано следующим образом:

$$F_{м.у} = [\Lambda_1(M_x^2 - M_z^2) + \Lambda_2(M_y^2 - M_z^2)] U_{xx} + \\ + [\Lambda_3(M_x^2 - M_z^2) + \Lambda_4(M_y^2 - M_z^2)] U_{yy} + \\ + [\Lambda_5(M_x^2 - M_z^2) + \Lambda_6(M_y^2 - M_z^2)] U_{zz} + \\ + 2\Lambda_7 M_y M_x U_{xy} + 2\Lambda_8 M_x M_z U_{xz} + 2\Lambda_9 M_y M_z U_{yz}; \quad (22)$$

здесь Λ_i — магнитоупругие константы, $M_{x,y,z} = \chi_{x,y,z} H$ (χ_i — восприимчивость редкоземельных ионов), U_{ij} — компоненты тензора деформаций кристалла. При наложении поля H вдоль c -оси (z -направление) кристалла

$$M_z = \chi_z H, \quad M_x = M_y = 0,$$

и выражение для магнитоупругой энергии будет иметь вид

$$F_{м.у} = -(\Lambda_1 + \Lambda_2) M_z^2 U_{xx} - (\Lambda_3 + \Lambda_4) M_z^2 U_{yy} - (\Lambda_5 + \Lambda_6) M_z^2 U_{zz}. \quad (23)$$

Проводя аналогию между полученным выражением и выражением для энергии внешних напряжений¹⁶,

$$F_{в.н} = - \sum \sigma_{ij} U_{ij},$$

можно считать

$$\left. \begin{aligned} U_{xx} &= \frac{(\Lambda_1 + \Lambda_2)}{E} M_z^2 - \frac{\mu}{E} (\Lambda_3 + \Lambda_4) M_z^2 - \frac{\mu}{E} (\Lambda_5 + \Lambda_6) M_z^2, \\ U_{yy} &= -\frac{\mu (\Lambda_1 + \Lambda_2)}{E} M_z^2 + \frac{(\Lambda_3 + \Lambda_4)}{E} M_z^2 - \frac{\mu (\Lambda_5 + \Lambda_6)}{E} M_z^2, \\ U_{zz} &= -\frac{\mu (\Lambda_1 + \Lambda_2)}{E} M_z^2 - \frac{\mu (\Lambda_3 + \Lambda_4)}{E} M_z^2 + \frac{(\Lambda_5 + \Lambda_6)}{E} M_z^2, \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

где U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} можно рассматривать как магнитоупругие деформации вдоль a -, b -, c -осей при наложении поля вдоль c -оси кристалла. Здесь при рассмотрении деформаций мы пренебрегали анизотропией коэффициента Пуассона μ и модуля Юнга, поскольку, как указывалось выше, согласно нашим экспериментальным результатам измерения модуля Юнга, при продольных и крутильных колебаниях эта анизотропия невелика.

Аналогично при поле, приложенном вдоль a -оси кристалла,

$$F_{м.у} = \Lambda_1 M_x^2 U_{xx} + \Lambda_3 M_x^2 U_{yy} + \Lambda_5 M_x^2 U_{zz}, \quad (25)$$

откуда могут быть рассчитаны магнитоупругие деформации вдоль a -, b -, c -осей кристалла.

Подставляя в полученные соотношения измеренные нами значения магнитострикции вдоль a -, b -, c -осей при поле, приложенном вдоль c - и a -осей кристалла, при определенной температуре можно рассчитать величины магнитоупругих констант:

$$\begin{aligned}\Lambda_1 &= (6 \pm 1) \cdot 10^6, & \Lambda_2 &= (-8,5 \pm 2) \cdot 10^6, \\ \Lambda_3 &= (-14 \pm 2) \cdot 10^6, & \Lambda_4 &= (15 \pm 2) \cdot 10^6, \\ \Lambda_5 &= (0,5 \pm 0,5) \cdot 10^6, & \Lambda_6 &= (-0,5 \pm 0,5) \cdot 10^6\end{aligned}$$

(Λ_i даны в $\text{эрг} \cdot \text{э}^2 / \text{см}^9 \cdot \text{гс}^2$).

Значение модуля Юнга в соответствии с ¹⁵ мы принимали равным $E = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$, значение коэффициента Пуассона $\mu = 0,4$.

Зная магнитоупругие константы, можно рассчитать парамагнитную магнитострикцию при наложении магнитного поля вдоль b -оси, считая, что магнитоупругая энергия при этом имеет вид

$$F_{M, y} = \Lambda_2 M_y^2 U_{xx} + \Lambda_4 M_y^2 U_{yy} + \Lambda_6 M_y^2 U_{zz}. \quad (26)$$

Вычисленные и непосредственно измеренные значения магнитострикции хорошо согласуются между собой, что говорит о правильности принятого рассмотрения. Таким образом, мы получили в согласии с экспериментальными результатами, что даже при предположении изотропности упругой энергии магнитоупругая энергия ортоферритов за счет парамагнетизма редкоземельных ионов резко анизотропна. Рассмотрим теперь поведение ортоферритов при более низких температурах, когда, как отмечалось выше, зависимость магнитострикции от поля имеет более сложный характер. Как упоминалось выше, в ортоферрите тулия в области температур $80-90^\circ \text{ К}$ наблюдается спонтанная переориентация спинов железных ионов. В связи с этим, при наложении достаточно большого магнитного поля вдоль c -оси кристалла, которая является осью антиферромагнетизма железных ионов при низких температурах, помимо магнитострикции, обусловленной парамагнетизмом редкоземельных ионов, должна наблюдаться магнитострикция за счет опрокидывания антиферромагнитных железных подрешеток. Наиболее хорошо магнитострикция «опрокидывания» просматривается вдоль c -оси кристалла (см. рис. 7), так как вдоль этой оси магнитострикция за счет парамагнетизма редкоземельных ионов мала. Наличие слабоферромагнитного момента вдоль c -оси кристалла при высоких температурах также не дает заметного вклада в величину магнитострикции, так что магнитострикция вдоль c -оси возникает в основном при вращении вектора антиферромагнетизма железных ионов. Для определения величины магнитострикции «опрокидывания» вдоль различных осей кристалла необходимо из общей магнитострикции вычесть часть, обусловленную парамагнетизмом редкоземельных ионов. В результате могут быть получены следующие значения магнитострикции за счет опрокидывания подрешеток вдоль c -, a -, b -осей кристалла:

$$\lambda_c = (27 \pm 3) \cdot 10^{-6}, \quad \lambda_a = -(11 \pm 2) \cdot 10^{-6}, \quad \lambda_b = -(11 \pm 2) \cdot 10^{-6}.$$

Считая полученные значения магнитострикции вдоль a -, b -, c -осей кристалла равными деформациям решетки вдоль соответствующих осей при спонтанной переориентации спинов, можно определить, согласно ¹⁵, значение трех магнитоупругих констант в ортоферрите тулия:

$$\begin{aligned}L_x &= \lambda_a E_x = -(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3, \\ L_y &= \lambda_b E_y = -(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3, \\ L_z &= \lambda_c E_z = (5,4 \pm 0,6) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3.\end{aligned}$$

Найденные значения магнитоупругих констант хорошо согласуются с полученными в ¹⁵ по формуле $L_i = \sqrt{\Delta E_i K_2}$, где ΔE_i — скачок модуля Юнга вдоль a -, b -, c -осей кристалла при переориентации спинов, K_2 — вторая константа анизотропии (см. раздел 2). Определение магнитоупругих констант из измерений магнитострикции обладает тем преимуществом перед методом, описанным в работе ¹⁵, что позволяет определить как величину, так и знак магнитоупругих констант. Зная магнитоупругие и упругие константы, можно оценить вклад магнитоупругой и упругой энергии в энергию анизотропии. Вдали от температуры, где наблюдается

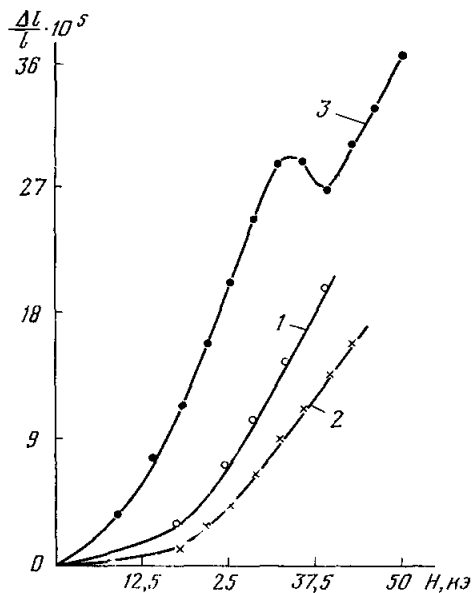


Рис. 10. Зависимость продольной магнитострикции от поля ортоферрита тулия вдоль a -, b -, c -осей кристалла при $4,2^\circ$ К (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

переориентация спинов, энергия анизотропии ($\sim 10^5$ эрг/см³) значительно превосходит магнитоупругую и упругую энергию, обусловленную железными ионами ($\sim 10^2$ эрг/см³). Магнитоупругая энергия за счет ионов тулия вблизи температуры переориентации также невелика ($\sim 0,5 \cdot 10^2$ эрг/см³). Однако при переориентации спинов константа анизотропии проходит через нуль и влияние магнитоупругой и упругой энергий становится существенным. Нами совместно с В. В. Усковым проводилось также измерение продольной магнитострикции вдоль a -, b -, c -осей кристалла при температуре жидкого гелия в поле сверхпроводящего соленоида до 50 кэ (рис. 10). Из рисунка видно, что при $4,2^\circ$ К величина магнитострикции сильно возросла. Максимальное значение магнитострикции наблюдалось вдоль c -оси кристалла, где в поле ~ 45 кэ достигалось значение $\lambda_c \approx -4 \cdot 10^{-4}$. Величина продольной магнитострикции вдоль a -, b -, c -осей кристалла отрицательна и имеет приблизительно линейную зависимость от $(\chi H)^2$ (рис. 11), что говорит о том, что она в основном обусловлена парамагнетизмом редкоземельных ионов. Магнитострикция вдоль c -оси кристалла в сильном магнитном поле обнаруживала резкий излом, связанный, по-видимому, с тем, что c -ось при низких температурах является осью антиферромагнетизма, и поле ~ 30 кэ оказывается достаточным, чтобы вызвать опрокидывание железных подрешеток. Это предположение подтверждается тем, что величина магнитострикции, наблюдаемая нами ранее вдоль c -оси при опрокидывании подрешеток в области температур, где происходит переориентация спинов (рис. 7), совпадает со значением скачка магнитострикции при $4,2^\circ$ К в месте излома кривой $\lambda_c - f(H)$ и имеет тот же знак.

Деформация решетки, которая наблюдается при наложении порогового поля вдоль оси антиферромагнетизма железных ионов, должна возникать и в отсутствие поля в области температур, где происходит спонтанная переориентация спинов. С целью непосредственного измерения возникающей при переориентации спинов деформации решетки М. М. Уманским и А. С. Кононенко (см. ¹⁹) проводилось измерение температурной

зависимости параметров решетки в ортоферрите $Tm_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$, для которого область переориентации спинов имеет центр при $223^\circ K$. Следует

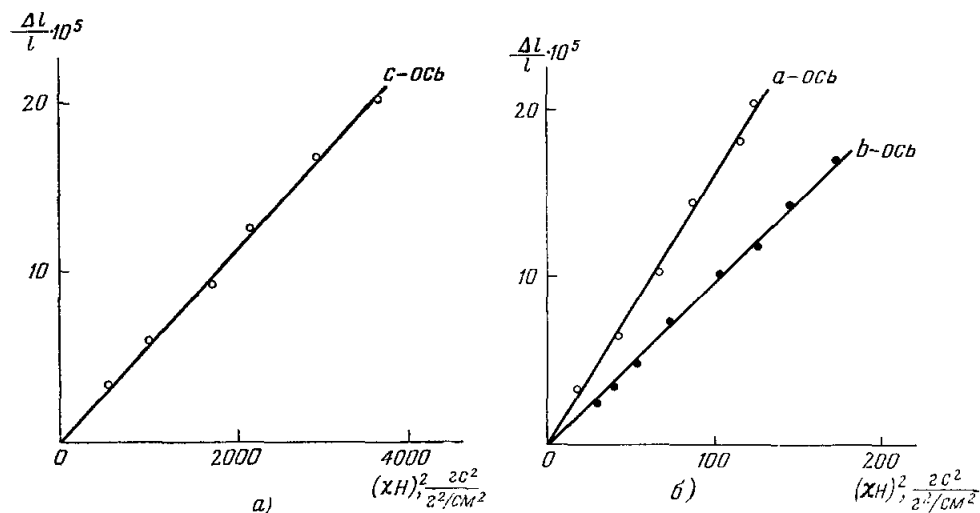


Рис. 11. Зависимость продольной магнитоупругости от $(\chi H)^2$ при $4.2^\circ K$ для монокристалла ортоферрита тулия: а) вдоль с-оси кристалла, б) вдоль а- и b-осей кристалла.

отметить, что для ортоферрита тулия, самария и для смешанных составов $Tm_xSm_{1-x}FeO_3$ до настоящего времени неизвестны причины, приводящие к переориентации спинов. Из магнитных измерений следует, что в этих соединениях переориентация спинов не связана с взаимодействием редкоземельных и железных ионов, как это имеет место, например, для ортоферрита гольмия, эрбия и иттербия²⁰.

При измерении температурной зависимости параметров решетки $Tm_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$ в температурном интервале $173-300^\circ K$ выяснилось, что параметры решетки вдоль а-, b-, с-осей кристалла меняются с температурой анизотропно (рис. 12). Возможно, что анизотропное изменение параметров решетки с температурой приводит к смене знака константы анизотропии и является причиной переориентации спинов в этом соединении, тем более, что, согласно литературным данным²¹, для ортоферрита лантана, для которого не наблюдается явление переориентации спинов,

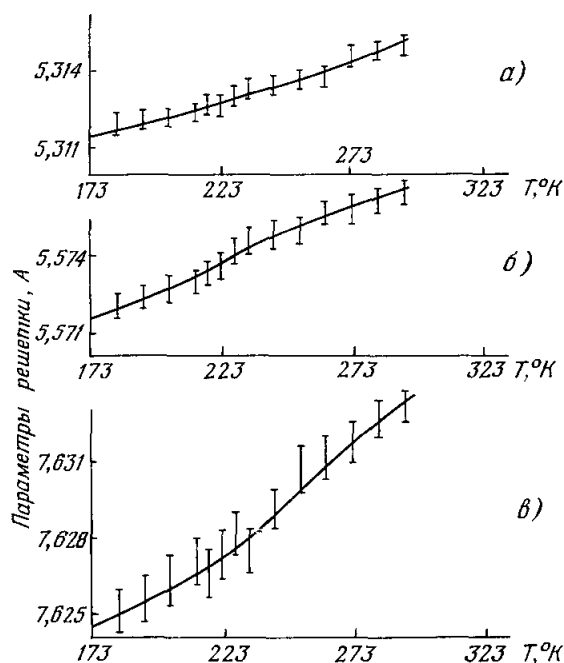


Рис. 12. Температурная зависимость параметров решетки монокристалла $Tm_{0,5}Sm_{0,5}FeO_3$.

параметры решетки меняются с температурой практически изотропно. Что касается скачка в параметрах решетки при переориентации спинов, то, как видно из рис. 12, его величина лежит в пределах экспериментальных ошибок и, следовательно, не может быть определена из наших измерений. Таким образом, величина деформаций при переориентации спинов определяется, по-видимому, наиболее надежно из измерения магнито-стрикции, возникающей при опрокидывании антиферромагнитных железных подрешеток, особенно для тех ортоферритов, где мала магнито-стрикция за счет парамагнетизма редкоземельных ионов.

3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ

В нашей лаборатории проводилось исследование влияния одностороннего и гидростатического давления на температуру переориентации спинов в ортоферрите тулия. Для этого снимались кривые крутящих моментов в ab -плоскости без давления и при наложении давления. Гидростатическое давление создавалось замораживанием воды внутри бериллиевой бомбы. Одностороннее давление создавалось механическим сдавливанием образца специальной пробкой, которая ввинчивалась в корпус бомбы. Внутри бомбы укрепляли предварительно ориентированный кристалл, а бомба подвешивалась на растяжках к кварцевой нити весов.

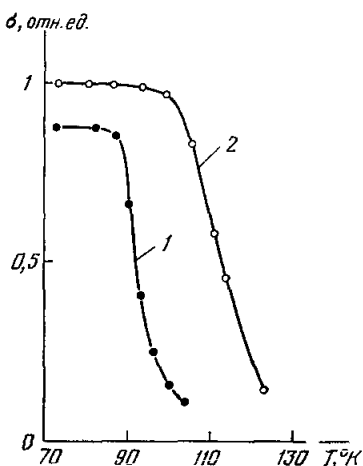


Рис. 13. Температурная зависимость намагниченности $TmFeO_3$ вдоль a -оси без давления (кривая 1) и при одностороннем давлении 1,5 кбар (кривая 2).

На рис. 13 приведена температурная зависимость спонтанной намагниченности ортоферрита тулия вдоль a -оси кристалла, определенная из кривых крутящих моментов в ab -плоскости без давления и при одностороннем давлении вдоль c -оси кристалла $p_z \approx 1,5$ кбар. Видно, что указанное давление смещает температуру центра области переориентации (за центр области переориентации принималась температура, при которой наблюдается максимальный спад намагниченности) на

величину $\sim 10^\circ$. Из термодинамического рассмотрения также следует, что наложение одностороннего давления должно смещать температуру переориентации. Согласно формуле (16), учитывая, что $K_1 = a(T - T_2)$, где $a = \frac{2K_2}{T - T_2}$, получаем, что температура переориентации при давлении вдоль c -оси кристалла должна сместиться на величину

$$\Delta T = \frac{L_z p_z}{a E_z} \quad (27)$$

Если подставить в эту формулу определенные нами величины

$$L_z = 5 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3, \quad E_z = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2, \quad a = 5 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{град},$$

то получается $\Delta T \approx 10^\circ$, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым смещением. Влияние всестороннего давления на температуру переориентации было термодинамически рассмотрено в работе¹⁶. Была получена формула для критического давления p_k , вызывающего

переориентацию спинов:

$$P_k = \frac{b_3 - b_1}{\frac{2}{\Delta} [(s'_1 + s'_2 + s'_3) - (s_1 + s_2 + s_3)]}. \quad (28)$$

Учитывая температурную зависимость первой константы анизотропии $K_1 = \frac{b_3 - b_1}{2} = a(T - T_2)$, получим выражение для смещения температуры переориентации

$$\Delta T = \frac{\frac{1}{\Delta} [(s'_1 + s'_2 + s'_3) - (s_1 + s_2 + s_3)]}{a} \quad (29)$$

Стоящая в числителе разность $\frac{1}{\Delta} (s'_i - s_i)$, где $i = 1, 2, 3$, представляет собой деформацию вдоль соответствующей оси кристалла при переориентации спинов, которую мы измеряли как магнитострикцию при опрокидывании полем железных подрешеток. Нетрудно видеть, что при рассмотрении односторонних давлений формула (29) переходит в формулу (27), так как

$$\frac{1}{\Delta} (s'_i - s_i) = \frac{L_i}{E_i}.$$

Если учесть, что магнитострикция вдоль a - и b -осей кристалла была отрицательна, а вдоль c -оси положительна, то следует ожидать, что всестороннее давление должно оказывать меньшее влияние на температуру переориентации, чем одностороннее.

Нами была предпринята попытка измерить смещение температуры переориентации под влиянием гидростатического давления. Результаты эксперимента приведены на рис. 14, откуда видно, что температура переориентации изменилась незначительно: $\sim 1 - 1,5^\circ$ при давлении $\sim 1,7$ кбар, причем знак смещения противоположный наблюдаемому при одностороннем давлении. Этот результат является несколько неожиданным, однако если рассмотреть значение $\frac{1}{\Delta} (s'_i - s_i)$, полученное при подстановке деформаций, определенных из скачков модуля Юнга, то получим

$$(-1,4 \pm 0,1) + (-1,1 \pm 0,1) + (2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} = (0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда следует, что смещение температуры переориентации при всестороннем давлении должно быть ничтожно малым и может иметь как положительный, так и отрицательный знак, что и согласуется с экспериментальными результатами.

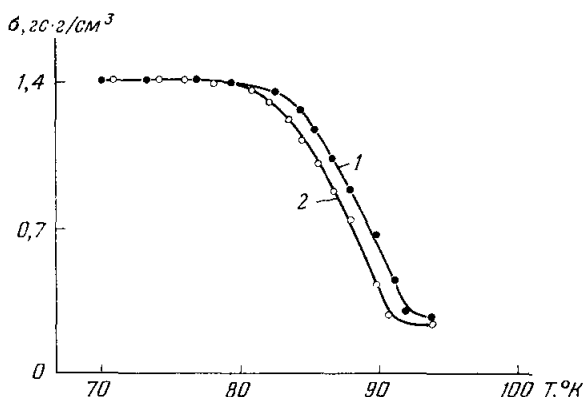


Рис. 14. Температурная зависимость спонтанной намагниченности ортоферрита тулия вдоль a -оси кристалла в отсутствие давления (кривая 1) и при гидростатическом давлении 1,5 кбар (кривая 2).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Bobeck, *Bell Syst. Tech. J.* **46** (8), 1901 (1967).
 2. H. Forestier, G. Guiot-Guillien, *Compt. Rend.* **235**, 48 (1952); **237**, 1654 (1953).
 3. R. Pauthenet, P. Blum, *Compt. Rend.* **239**, 33 (1954).
 4. R. Vozorth, V. Kramer, J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 3 (1958).
 5. R. C. Sherwood, J. P. Remeika, H. J. Williams, *J. Appl. Phys.* **30**, 217 (1959).
 6. А. С. Боровик-Романов, Н. П. Орлова, *ЖЭТФ* **31**, 579 (1956).
 7. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
 8. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, М., Изд-во АН СССР, 1963.
 9. W. C. Koehler, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **118**, 58 (1960).
 10. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *ЖЭТФ* **51**, 1306 (1966).
 11. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, В. А. Тимофеева, В. В. Усков, В. А. Хохлов, *ЖЭТФ* **55**, 2151 (1968).
 12. E. M. Gourgou, J. P. Remeika, F. V. Nagedorn, *J. Appl. Phys.* **39**, 1369 (1968).
 13. К. П. Белов, Р. А. Волков, Б. П. Горанский, А. М. Кадомцева, В. В. Усков, *ФТТ* **11**, 1148 (1969).
 14. К. П. Белов, Р. А. Волков, Б. П. Горанский, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, В. В. Усков, *Тезисы докладов Советско-японская конференция по физике низких температур*, Новосибирск, 14—20 августа, 1969.
 15. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, С. А. Медведев, В. В. Усков, А. Я. Червоненкис, *ЖЭТФ* **57**, 1157 (1969).
 16. А. С. Нахомов, *ФММ* **25**, 595 (1968).
 17. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, С. С. Квитка, Т. Л. Овчинникова, В. А. Тимофеева, *Кристаллография* **13**, 344 (1968).
 18. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, Т. Л. Овчинникова, В. В. Усков, *Письма ЖЭТФ* **4** (7), 252 (1966).
 19. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, А. С. Кононенко, В. В. Усков, А. Я. Червоненкис, *ЖЭТФ* **59**, 762 (1970).
 20. К. П. Белов, А. М. Кадомцева, Т. М. Леднева, Т. Л. Овчинникова, В. А. Тимофеева, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **33** (5), 951 (1970).
 21. S. Geller, *Acta. Cryst.* **10**, 243 (1957).
-