

АНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$,
ЛЕГИРОВАННЫХ РЗ ИОНАМИ Sm^{3+}

Е.В.Еремин, Г.С.Патрин*

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния редкоземельных ионов самария на анизотропные свойства кристаллов гематита. Обнаружено, что внедрение сотых долей атомного процента ионов самария индуцирует легкоосное магнитное состояние в изначально легкоплоскостном кристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$. Также в области существования легкоосного состояния обнаружен переход в состояние с анизотропией типа “легкая плоскость”, индуцируемый магнитным полем.

Кристаллы гематита привлекают к себе внимание исследователей по двум причинам. Они являются, во-первых, перспективными материалами для устройств магнитоэлектроники (см., например, [1]), а во-вторых, удобным объектом при изучении слабых индуцированных анизотропных взаимодействий. Последний аспект связан с тем, что в силу конкуренции одноионной и дипольной анизотропий в номинально чистом кристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ при $T_m \approx 265$ К наблюдается спин-переориентационный переход из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние типа “легкая ось – легкая плоскость” (переход Морина). Даже незначительное добавление диамагнитных или 3d – примесей заметно сдвигает температуру перехода Морина в область низких температур. Так, введение ионов галлия около 4 ат. % делает кристалл гематита слабоферромагнитным вплоть до $T \leq 4.2$ К [2].

В силу сильного влияния редкоземельных (РЗ) ионов на анизотропные магнитные свойства кристаллов [3] есть все основания ожидать существенного изменения магнитного состояния кристаллов гематита при легировании их РЗ-ионами. Действительно, ранее нами было обнаружено, что кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$, легированные ионами диспрозия, при $T \approx 13$ К имеют спин-переориентационный переход в базисной плоскости [4], а легирование ионами тербия индуцирует при $T \approx 170$ К переход “легкая плоскость – легкая ось” [5], который происходит через угловую фазу, как переход второго рода, индуцируемый магнитным полем.

В настоящей работе мы сообщаем об индицировании спин-переориентационного перехода “легкая плоскость – легкая ось” в изначально слабоферромагнитном кристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ при легировании его ионами Sm.

Измерения были выполнены на кристаллах гематита, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в висмут-натриевом растворителе. Содержание ионов галлия было 5 ат. %, следовательно, было достаточно для устранения перехода Морина в кристаллах без редкоземельных ионов. Выращенные кристаллы получали в виде пластинок черного цвета, с зеркально металлическим блеском. Плоскость пластин совпадала с плоскостью перпендикулярной оси C_3 кристалла. Образцы приготавливали в виде пластинок размером 2-3 мм в диаметре и 0.2-0.4 мм толщиной. Для снятия упругих напряжений кристаллы отжигали при температуре 800-900° С в течение 12 часов.

Измерения были выполнены методом антиферромагнитного резонанса (АФМР) на спектрометрах со стационарным магнитным полем (на частоте 35 ГГц), а также с импульсным магнитным полем (в диапазоне частот 37–95 ГГц).

При проведении измерений параметров магнитного резонанса в геометрии $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ на частоте 35 ГГц при понижении температуры оказалось, что, в отличие от кристаллов гематита, легированных только ионами галлия, добавление сотых долей ионов самария при температурах $T < 240$ К заметно увеличивает магнитную кристаллографическую анизотропию в базисной плоскости и при $T_n \approx 135$ К происходит переход из легкоплоскостного состояния в одноосное. Ниже этой температуры интенсивность СВЧ сигнала резко падает и в данных условиях магнитный резонанс становится трудно наблюдаемым. Причем переходу при $T \approx 138$ К предшествует аномалия параметров магнитного резонанса (рис. 1).

Поскольку слабоферромагнитный резонанс (СФМР) в базисной плоскости перестал наблюдаться, естественно предположить, что кристалл перешел в другую фазу, для которой, при данных условиях, резонанс невозможен. Такой фазой, весьма вероятно, является одноосное антиферромагнитное состояние. Иначе говоря, данный эффект является спин-переориентационным фазовым переходом типа “легкая плоскость – легкая ось”, который также наблюдается в гематите и может быть интерпретирован как переход Морина.

Однако, если сравнить данный переход с переходом Морина в номинально чистом гематите, то оказывается, что в последнем случае интенсивность СВЧ поглощения СФМР практически не меняется от комнатных температур до точки перехода, где она резко падает до нуля. В нашем же случае присутствие ионов самария, по-видимому, приводит к тому, что по мере уменьшения температуры увеличивается магнитная анизотропия примесной редкоземельной подсистемы, а это вызывает уменьшение составляющей магнитного момента в базисной плоскости кристалла, и, как следствие, является причиной уменьшения интенсивности СВЧ поглощения. Кроме того, из рис. 2 видно, что при температурах $T < 240$ К значительно увеличивается магнитная кристаллографическая анизотропия в базисной плоскости, что также указывает на сильное влияние редкоземельных ионов на анизотропные свойства кристаллов гематита.

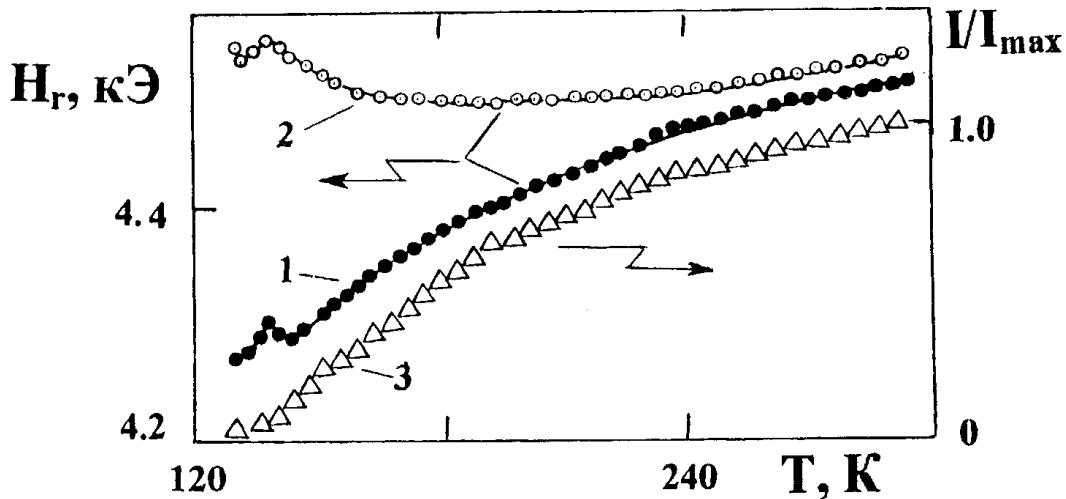


Рис.1. Температурные зависимости: 1,2 – резонансного поля H_r и 3 – интенсивности магнитного резонанса в слабоферромагнитной фазе: 1 – $\varphi = 0$ град., 2 – $\varphi = 30$ град., $f = 35$ ГГц, $H \perp C$

Для понимания природы этого перехода была проведена серия экспериментов в геометрии $H \parallel C$. На рис.3 представлены температурные зависимости резонансного (H_r) поля АФМР, полученные на разных частотах, когда кристалл находится в антиферромагнитном состоянии. Видно, что при фиксированной температуре в области $T \leq 100$ К частотно – полевой срез имеет характер, типичный для классического двухподрешеточного одноосного антиферромагнетика [6]. Причем температура перехода из антиферромагнитного состояния оказывается существенно зависимой от величины магнитного поля. При движении по шкале со стороны низких температур увеличение магнитного поля H_r (при уменьшении частоты СВЧ излучения) ведет к понижению температуры перехода. При этом аномалия параметров магнитного резонанса при $T \approx 138$ К проявляется и в этом случае (рис.3, кривая 4). Если по точкам исчезновения СВЧ сигнала провести линию раздела магнитных фаз, то, аппроксимируя ее к значению $H = 0$, получим, что $T_m \approx 145$ К.

Для номинально чистого гематита такое поведение АФМР закономерно. Оно обусловлено температурным изменением характера перехода в гематите и довольно хорошо описывается количественно, если при расчете динамики системы учесть “вторую константу анизотропии”.

На рис. 4 представлены результаты измерений резонансного поля, снятого для различных частот, в зависимости от угла θ между осью 3-го порядка и направлением внешнего магнитного поля при $T = 77$ К, когда кристалл находится в антиферромагнитной фазе. Здесь, если двигаться в сторону увеличения угла θ , зависимость $H_r(\theta)$ АФМР имеет вид типичный для двухподрешеточного коллинеарного антиферромагнетика (светлые значки). Однако при некотором критическом значении угла θ_c , который зависит от частоты наблюдения резонанса, появляется еще одна линия СВЧ поглощения (закрашенные значки). И в этом случае зависимость резонансного поля этого пика поглощения не укладывается в схему одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика с анизотропией типа “легкая ось”.

Для определения типа магнитной структуры и ее перестройки от внешних условий нами были исследованы частотно-полевые зависимости магнитного резонанса при параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно оси третьего порядка. На рис.5 кривыми 3,4 показана экспериментальная частотно-полевая зависимость для $H \parallel C$. Видно, что в этом случае зависимости такие, какие и следует ожидать у одноосного двухподрешеточного антиферромагнетика с анизотропией типа “легкая ось”. Из наших измерений видно, что поле спин-флопа $H_{sf}^{\parallel} = 24$ кЭ, а частота начального расщепления $f_0 = 110$ ГГц. Для такой магнитной структуры с аналогичными параметрами H_{sf}, f_0 для случая $H \perp C$ должны наблюдаться зависимости типа кривых 1,2 на рис.5 [7]. Однако из нашего эксперимента следует, что в магнитных полях $H < H_c$ на СВЧ частотах, доступных нам, никакого резонанса не наблюдалось. Резонансное поглощение возникает скачком при $H \geq H_c$, и частотно полевая зависимость имеет вид, приведенный на рис.5 (кривая 5). Для случая $H \perp C$ зависимость такого рода может быть у двухподрешеточного антиферромагнетика с анизотропией типа “легкая плоскость”. На рис.6 показана зависимость изменения H_c от температуры. Видно, что наиболее сильно H_c меняется на интервале 100–140 К, а уже при температуре жидкого азота слабо зависит от температуры.

Из угловых зависимостей резонансного поля в базисной плоскости для антиферромагнитной и слабоферромагнитной фаз, представленных на рис. 2 (части а и в соответственно), видно, что при комнатной температуре угловая зависимость H_r практически гексагональна. А при понижении температуры начинает проявляться одноосность, при $T \approx 160$ К она уже хорошо заметна (рис.3. б). Дальнейшее понижение температуры ведет, на фоне

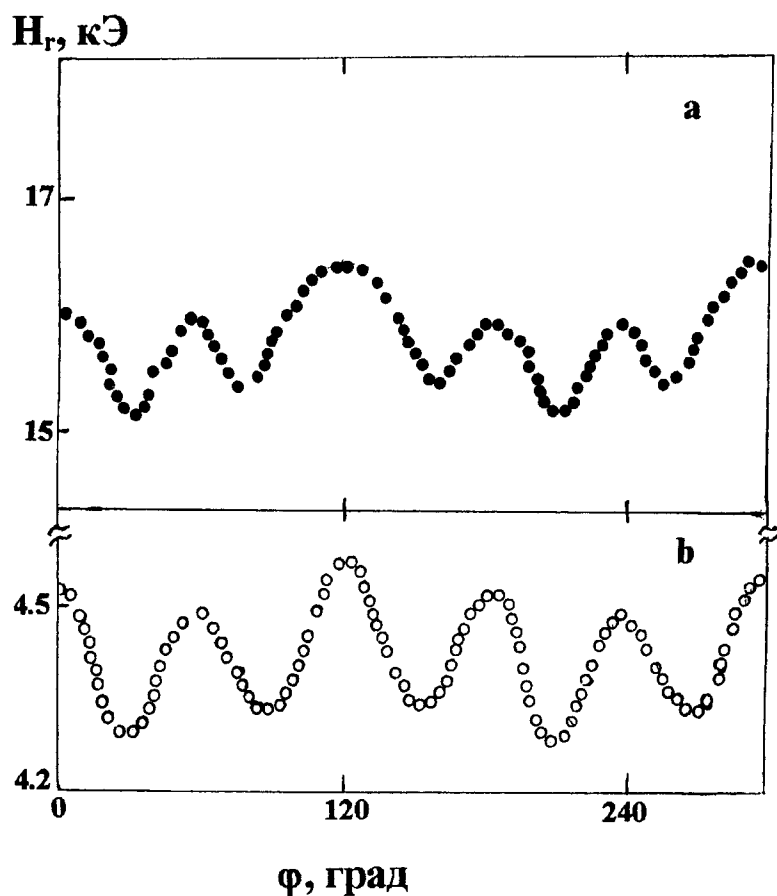


Рис.2. Угловые зависимости резонансного поля в базисной плоскости: а - $f = 77.85$ ГГц, б - $f = 35$ ГГц, $T = 161$ К

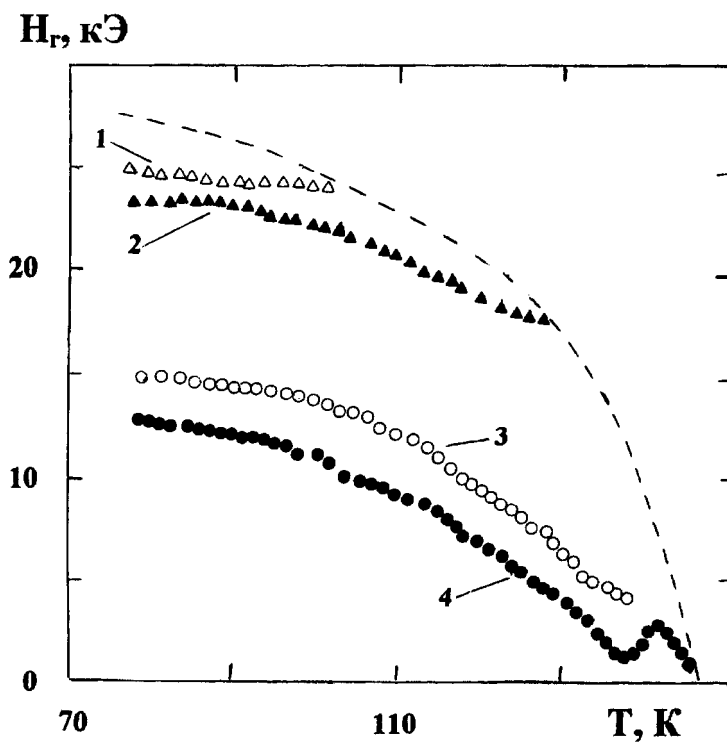


Рис.3. Температурные зависимости резонансного поля: 1 - $f = 44$ ГГц, 2 - $f = 52$ ГГц, 3 - $f = 72$ ГГц, 4 - $f = 78$ ГГц. $H \parallel C$; пунктиром обозначена предполагаемая линия раздела магнитных фаз.

гексагональной зависимости, к более выраженному проявлению одноосной анизотропии, и это сохраняется и в антиферромагнитной фазе.

Из вида частотно-полевой зависимости при $\mathbf{H}||\mathbf{C}$ и температурной зависимости резонансного поля следует, что спин-переориентационный переход имеет характер фазового перехода первого рода. В пользу этого также свидетельствует температурный гистерезис резонансного поля в окрестности температуры перехода.

Как уже отмечалось выше, особенности магнитного поведения кристаллов гематита во многом определяются конкурирующим характером магнитных анизотропий различного происхождения. В эту схему укладывается и модификация магнитных свойств кристаллов гематита при легировании их ионами самария. Если $H_h > 0$ - поле анизотропии кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$, а $H_{im} < 0$ - поле анизотропии, создаваемое примесной редкоземельной подсистемой, то суммарное поле анизотропии $H_A = H_h + H_{im}$ будет определяться температурными и полевыми зависимостями составляющих. При температурах $T < T_m$ имеем $H_A < 0$ и реализуется состояние с легкой осью анизотропии. В этом состоянии [7] частотно-полевые зависимости имеют вид:

$$(\omega_{1,2}/\gamma) = (2 \cdot H_A \cdot H_E - H_D^2)^{1/2} \pm H^2 \quad (1)$$

для случая $\mathbf{H}||\mathbf{C}$ и

$$(\omega_{1,2}/\gamma)^2 = H^2 - 2 \cdot H_A \cdot H_E + H_D^2 \quad (2)$$

для случая $\mathbf{H}\perp\mathbf{C}$, где все обозначения традиционные [6], а знаки “+” или “-” относятся, соответственно, к высокочастотной и низкочастотной ветви АФМР.

На рис.5 (кривые 3,4) видно, что для низкочастотной ветви экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую зависимость $\omega(H)$. Используя значение $H_E = 9.7 \cdot 10^3$ кЭ, $H_D = 22.2$ кЭ для номинально чистого гематита, из графика легко оценить, что $|H_A| \approx 210$ Э. Поле, выше которого появляется ветвь по своему поведению характерная для легкоплоскостной фазы, равно $H_c \approx 9$ кЭ. Таким образом, поле анизотропии H_A и внешнее магнитное поле H_0 в случае $\mathbf{H}\perp\mathbf{C}$ оказывают конкурирующее действие, а в случае $\mathbf{H}||\mathbf{C}$ - по своему влиянию аналогичны.

Как известно [6], в номинально чистом кристалле гематита, в геометрии $\mathbf{H}\perp\mathbf{C}$, индуцируемый магнитным полем переход из состояния “легкая ось” в состояние “легкая плоскость” происходит в поле больше критического $H > H_c$ и векторы подрешоточных намагниченностей ложатся в базисную плоскость кристалла. Частотно-полевые зависимости в этом случае имеют вид:

$$(\omega_{\pm}/\gamma) = H_0 \cdot (H_0 + H_D) - \text{ для высокочастотной ветки и}$$

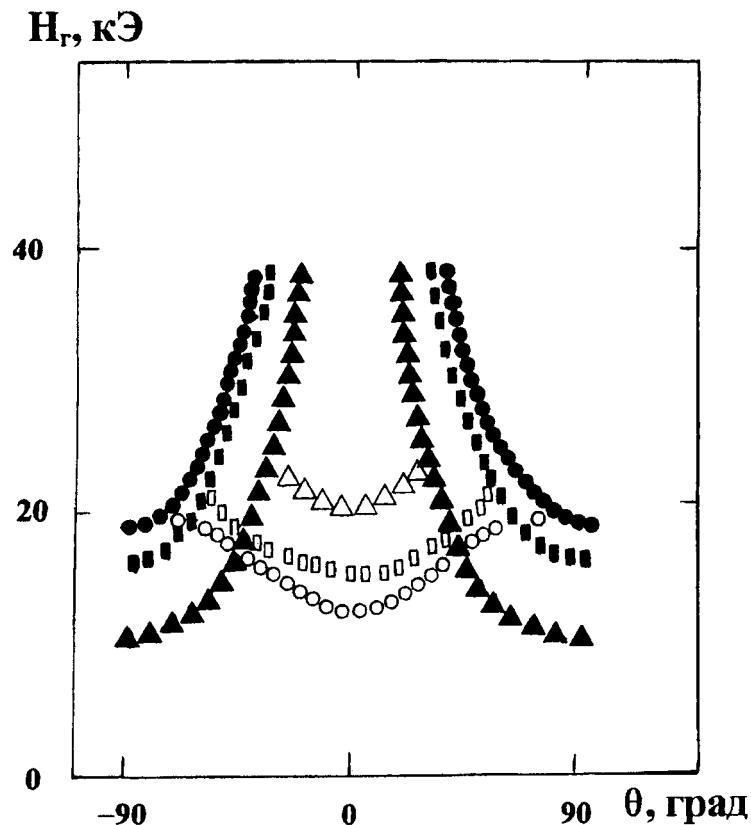


Рис.4. Значения резонансного поля в зависимости от угла θ между осью \mathbf{C} и направлением внешнего магнитного поля: $\Delta - f = 52.9$ ГГц, $\circ - f = 78.2$ ГГц, $T = 78$ К; пустые значки – АФМР, закрашенные – СФМР

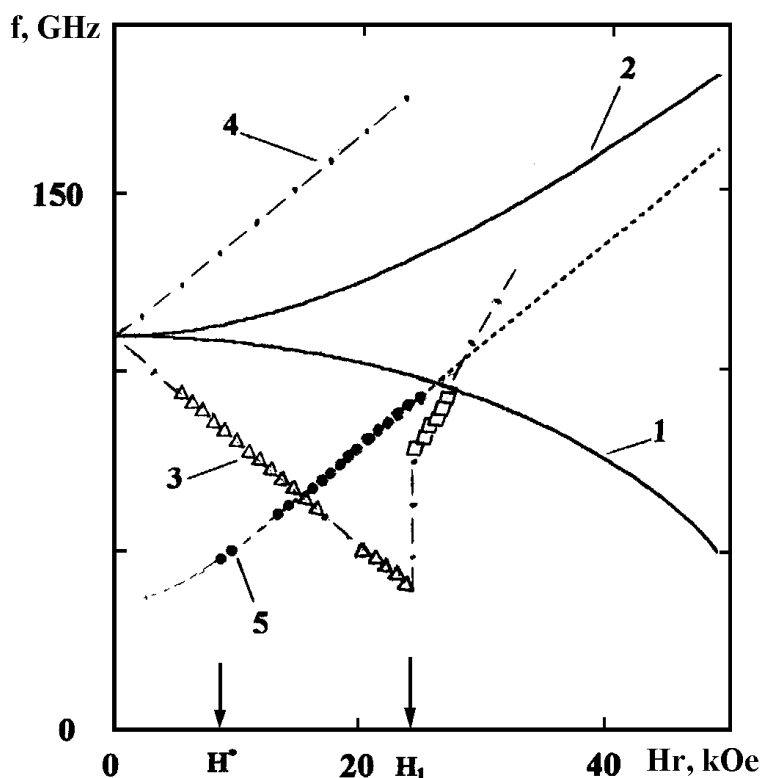


Рис.5. Частотно-полевые зависимости для модели двухподрешеточного коллинеарного антиферромагнетика: 1,2 – НЛС, 3,4 – Н||С, точки – эксперимент, линии теория, 5 – эксперимент при НЛС. T = 78 К

$$(\omega_-/\gamma) = H_D \cdot (H_0 + H_D) - 2 \cdot H_E \cdot H_A - \text{для низкочастотной ветви,}$$

и они отличаются от того, что наблюдается в легкоплоскостном слабом ферромагнетике при $T > T_m$. В нашем же случае при $H > H^*$ вклад от редкоземельной подсистемы подавляется магнитным полем и реализуется состояние подобное “чисто” легкоплоскостному, когда

$$(\omega_-/\gamma) = H_0 \cdot (H_0 + H_D) + \Delta^2 - \text{низкочастотная ветвь } (\Delta^2 - \text{изотропная щель}) \text{ и}$$

$$(\omega_+/\gamma) = 2 \cdot H_E \cdot H_A + H_D \cdot (H_0 + H_D) - \text{высокочастотная ветвь.}$$

Эти результаты можно понять, предположив, что ионы самария в гематите, занимая позиции ионов железа, обладают сильно выраженными анизотропными свойствами, причем локальная ось квантования ионов самария совпадает по направлению с С-осью кристалла. Предполагая для простоты изинговский характер взаимодействия редкоземельного иона с матрицей, можно записать

$$U_{Fe-Sm} = \sum_k \lambda \bar{\mu}_k^{III} \vec{M}_{Fe}, \tag{3}$$

где $\bar{\mu}_k^z$ - Z-компонента магнитного момента иона самария, находящегося в k-ой позиции, λ - константа взаимодействия, M_{Fe} - намагниченность одной из железных подрешеток. Взаимодействие же антиферромагнетика с внешним магнитным полем, как известно, имеет вид

$$U_{Zm} = -\vec{H}_0 \cdot (\vec{M}_1 + \vec{M}_2). \tag{4}$$

Ясно [3], что если эти взаимодействия являются определяющими, то направление подрешеточной намагниченности будет определяться тем, какой вклад преобладает.

Влияние редкоземельной подсистемы начинает сказываться уже при температурах $T < 240$ К. Это следует из того, что уменьшение резонансного поля в легком направлении намагничивания, а также рост анизотропии в базисной плоскости начинают проявляться именно в этой области и, как видно из рис.1 (кривая 1), практически повторяют особенности кривой 3, которая представляет собой зависимость интенсивности СВЧ поглощения в легкоплоскостной фазе. Эта величина пропорциональна составляющей намагниченности в базисной плоскости. Также обращает на себя внимание то, что линии раздела магнитных фаз при направлении внешнего магнитного поля вдоль С-оси кристалла и перпендикулярно ей имеют различный вид. Все это свидетельствует о сильной

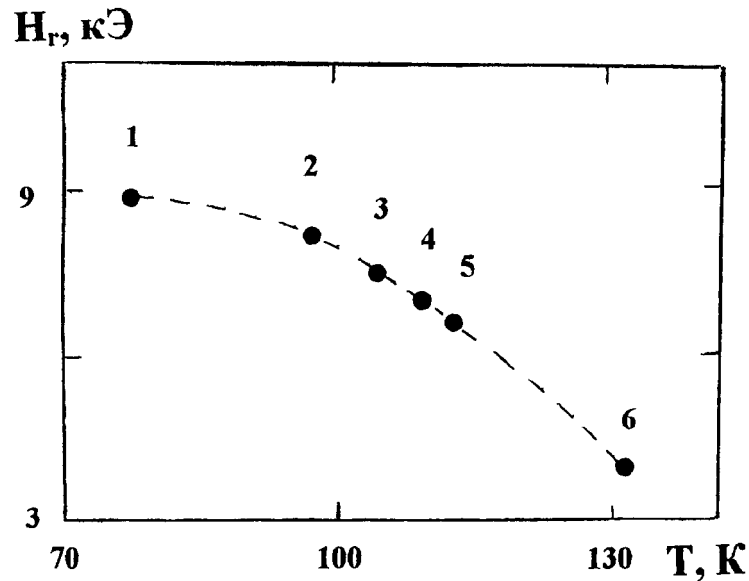


Рис.6. Температурная зависимость поля H^* перехода в легкплоскостную фазу. Точки получены при 1 – $f=44.2$ ГГц, 2 – $f=43.1$ ГГц, 3 – $f=41.4$ ГГц, 4 – $f=40.0$ ГГц, 5 – $f=38.7$ ГГц, 6 – $f=35.5$ ГГц зависимости магнитной анизотропии, связанной с редкоземельной подсистемой от температуры и магнитного поля.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что в изначально слабоферромагнитном кристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ происходит индуцирование магнитного состояния типа “легкая ось” при добавлении сотых долей атомного процента ионов самария. Это переход первого рода. Также в области существования одноосного состояния обнаружен индуцированный магнитным полем переход типа “легкая ось – легкая плоскость”, что для данного типа кристаллов обнаружено впервые. Дальнейшее изучение взаимодействий и механизмов, ответственных за наблюдаемые свойства, возможно на пути микроскопического рассмотрения строения РЗ ионов самария и их вклада в анизотропные свойства гематита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петраковский Г.А., Патрин Г.С., Соснин В.М. // Магнитоперестраиваемый твердотельный СВЧ генератор. А.С. 1254981, МКИ Н03 В7/14.
2. Васильев В.Н., Матвейко Е.Н. Эффекты конкурирующих анизотропий и перестройка спектра спиновых возбуждений в легированных примесями монокристаллах гематита // В сб. Физические свойства магнитодиэлектриков. Красноярск, ИФ СО РАН, 1987.- 46.
3. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках.- М.: Наука, 1979.
4. Патрин Г.С., Волков Н.В., Еремин Е.В. Спин-переориентационный фазовый переход в базисной плоскости в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga},\text{Dy}$ // Письма в ЖЭТФ.- 1996.- 63.- 694.
5. Patrin G.S., Volkov N.V., Vasiliev V.N. The “easy plane – easy axis” transition in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\text{Ga}$ crystals induced by doping with terbium ions// Phys.Lett.A.-1997.-230.-96.
6. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках.- М.: Наука, 1973.
7. Туров Е.А. // Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов.- М.: Изд. АН СССР, 1963.