

УДК 548 : 537.611.44

© 1990

ОБ АНИЗОТРОПИИ $f-d$ -ОБМЕНА В ОРТОХРОМИТАХ ИТТЕРБИЯ

Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева, А. А. Мухин, М. М. Лукина

Исследованы магнитные свойства монокристаллов чистого и разбавленных ортохромитов иттербия в полях до 50 кЭ в интервале температур 1.6—150 К с целью выяснения характера основного состояния иона Yb^{3+} . На основе теоретического анализа экспериментальных данных определены основные параметры магнитных взаимодействий; установлено, что определяющим механизмом $f-d$ -взаимодействия в YbCrO_3 является анизотропный негейзенберговский $f-d$ -обмен; определен вклад в константу магнитной анизотропии за счет ванфлековского механизма. Выявлены принципиальные особенности основного состояния иона Yb^{3+} , которые заключаются в необычном (двойственном) поведении иона Yb^{3+} по отношению к внешнему и обменному полю: Yb^{3+} ведет себя как изинговский во внешнем магнитном поле, но его поведение качественно отличается от изинговского по характеру расщепления дублета за счет $f-d$ -обмена.

Известно, что за формирование магнитных свойств редкоземельных ортоферритов и ортохромитов в значительной степени ответственно $f-d$ -обменное взаимодействие [1-3]. В частности, анизотропная часть $f-d$ -обмена вносит существенный вклад в магнитную анизотропию этих соединений, способствуя возникновению спин-переориентационных переходов (СПП). Несмотря на то что ортоферриты и ортохромиты являются структурными соединениями (их кристаллическая симметрия описывается ромбической пространственной группой D_{2h}^{16}), их магнитная анизотропия и наблюдаемые магнитные структуры сильно различаются.

Так, например, в отличие от ортоферрита иттербия, для которого с понижением температуры происходит спонтанный СПП $\Gamma_4 (G_x F_x) \rightarrow \Gamma_2 (G_x F_x)$ [1, 4], в ортохромите иттербия сразу же ниже точки Нееля $T_N = 118$ К наблюдается магнитная структура $\Gamma_2 (G_x F_x)$ [5, 6]. Низкая температура СПП ($T_N \approx 8$ К) в YbFeO_3 объясняется малой анизотропией зеemanовского расщепления основного дублета иона Yb^{3+} в фазах $\Gamma_4 (G_x F_x)$ и $\Gamma_2 (G_x F_x)$, которое, согласно [4, 7] составляет $\Delta(\Gamma_2) \approx 8 \div 11$ К, $\Delta(\Gamma_4) \approx 6.5$ К.

Поскольку d -подсистема стабилизирует в ортохромитах и ортоферритах магнитную структуру $\Gamma_4 (G_x F_x)$, которая наблюдается, например, в YFeO_3 и YCrO_3 , наличие в YbCrO_3 при всех температурах ниже T_N магнитной структуры $\Gamma_2 (G_x F_x)$ связано, очевидно, со значительным вкладом в анизотропию за счет $f-d$ -обмена, стабилизирующего фазу Γ_2 . На большую величину анизотропного $f-d$ -обмена указывают также данные работы [8], в которой было показано, что в YbCrO_3 при 1.3 К ориентационный переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ индуцируется только в очень сильных магнитных полях ($\sim 300 \div 400$ кЭ). Оптические исследования ортохромита иттербия, проведенные в [9], также показали, что обменное расщепление основного дублета Yb^{3+} в YbCrO_3 в фазе Γ_2 , велико, $\Delta(\Gamma_2) \approx 30$ К. В заметном контрасте с этими данными находятся результаты работы [5], посвященной изучению магнитных свойств YbCrO_3 , в которой ион Yb^{3+} рассматривается как изинговский. В этом случае обменное расщепление основного дублета иона Yb^{3+} в фазе Γ_2 должно было бы равняться $\Delta(\Gamma_2) = 2\mu_x |H_{\phi}^x| \approx 1$ К, где $|H_{\phi}^x| = 2.7$ кЭ — эффективное поле $\text{Yb}-\text{Cr}$ -взаимодействия, $\mu_x = 3.3\mu_B$ — эффективный момент вдоль оси a [5], что находится в явном противоречии с данными [9].

Таким образом, величины $Yb-Cr$ -обмена, определяющие наведенный на ионах Yb^{3+} магнитный момент по a -оси и полное обменное расщепление основного дублета Yb^{3+} , оказываются существенно различными.

Это указывает на то, что ион Yb^{3+} , по-видимому, нельзя рассматривать как чисто изинговский. То обстоятельство, что это не проявилось в [4] (в частности, признаки большого расщепления основного дублета иона Yb^{3+}), является, очевидно, следствием того, что измерения проводились в области недостаточно низких температур, $T \geq 4.2$ К.

С целью разрешения этого противоречия и выяснения характера основного состояния иона Yb^{3+} , определения параметров анизотропного $f-d$ -обмена, g -тензора иона Yb^{3+} и другие характеристик мы предприняли

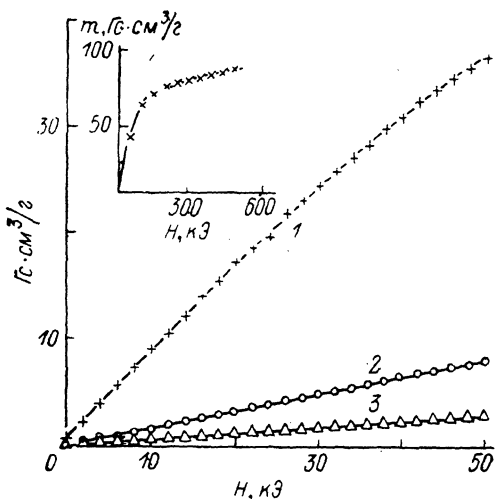


Рис. 1. Кривые намагничивания монокристалла $YbCrO_3$ вдоль a (1)-, b (2)- и c (3)-осей кристалла. $T=1.6$ К.

На вставке — кривая намагничивания $YbCrO_3$ при 1.3 К [8]. Точки — эксперимент, сплошные линии — теория.

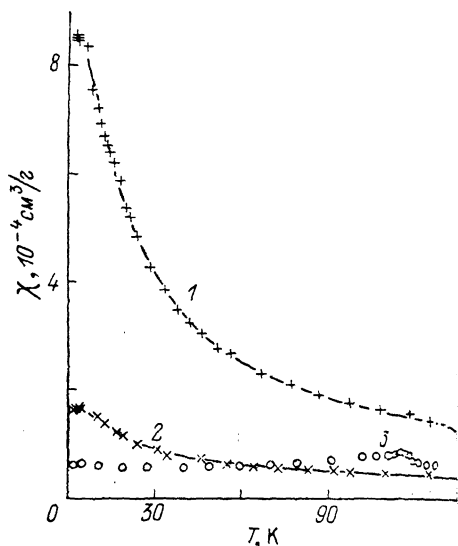


Рис. 2. Температурные зависимости удельных восприимчивостей для $YbCrO_3$ вдоль a (1)-, b (2)- и c (3)-осей кристалла.

Точки — эксперимент, сплошные линии — теория.

экспериментальное и теоретическое исследование магнитного поведения монокристаллов ортохромита иттербия в широком интервале температур. Поскольку в области низких температур существенное влияние на магнитные свойства оказывает $Yb-Yb$ -обменное взаимодействие, учет которого представляется затруднительным из-за большого числа параметров, нами исследовались также сильно разбавленные ортохромиты иттербия, для которых $Yb-Yb$ -обменом можно пренебречь. Разбавленные немагнитными ионами составы на базе ортохромита иттербия интересны также тем, что в них при определенной концентрации разбавляющих ионов можно ожидать реализации спонтанных и индуцированных полем СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, что обогащает фазовые диаграммы этих соединений и дает дополнительную информацию о параметрах магнитных взаимодействий ортохромита иттербия.

1. Результаты эксперимента

На монокристаллах $YbCrO_3$ и $Yb_xY_{1-x}CrO_3$ ($x=0.1, 0.3$), выращенным раствор-расплавным методом при изотермическом испарении, проводились измерения изотерм намагниченности на вибрационном магнитометре в температурном интервале 1.6—150 К в поле сверхпроводящего соленоида до 50 кЭ. На рис. 1 приведены кривые намагничивания $YbCrO_3$ при 1.6 К вдоль различных кристаллографических направлений. Видно, что ионы Yb^{3+} ведут себя в структуре ортохромита крайне анизотропно ($\chi_x \gg \chi_y > \chi_z$,

где оси x, y, z совпадают соответственно с осями a, b, c кристалла). Аналогичная анизотропия восприимчивости наблюдалась также для разбавленных составов. Обращает на себя внимание, что намагниченность YbCrO_3 с ростом поля до 50 кЭ не обнаруживает тенденции к насыщению даже в области низких температур ~ 2 К. Из кривых намагничивания, снятых при различных температурах, были определены температурные зависимости восприимчивости (рис. 2) и слабоферромагнитного момента (рис. 3) для YbCrO_3 и разбавленных составов. Как видно из рис. 2, восприимчивости вдоль a - и b -осей кристалла с понижением температуры возрастают, при этом, как показал анализ этих кривых, выше 20 К температурная зависимость восприимчивости достаточно хорошо описывается законом Кюри—Вейсса. Восприимчивость вдоль c -оси кристалла слабо зависела от температуры, обнаруживая небольшой максимум при температуре упорядочения ионов Cr^{3+} $T_N=118$ К. Ниже 4.2 К χ_x и χ_y испытывают насыщение,

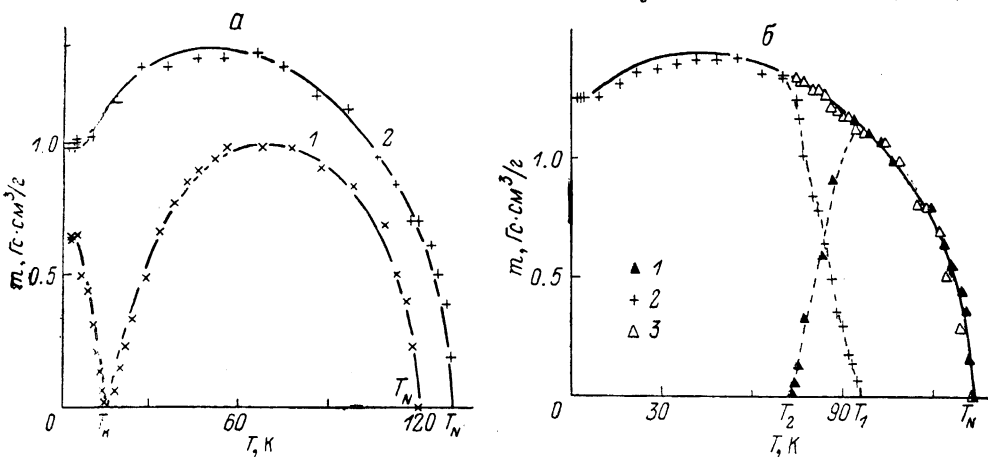


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанных слабоферромагнитных моментов YbCrO_3 (1) и $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{CrO}_3$ (2) вдоль a -оси (а) и $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$ (б) вдоль c - (1)- и a - (2)-оси. 3 — слабоферромагнитный момент вдоль a -оси, индуцированный внешним магнитным полем. Сплошные линии — теоретические кривые.

что связано, как будет показано ниже, с большой величиной f — d -обмена. Эта важная для понимания магнетизма иона Yb^{3+} особенность не была выявлена в работе [5], где исследования проводились только при $T \geq 4.2$ К. В этой области температур наши данные хорошо согласуются с [5].

Для монокристаллов YbCrO_3 и $\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{CrO}_3$ при всех температурах ниже T_N слабоферромагнитный момент направлен вдоль a -оси кристалла (магнитная структура Γ_2 ($G_x F_x$); рис. 3, а). Для YbCrO_3 с понижением температуры слабоферромагнитный момент уменьшается, обращаясь в нуль при $T_k=16$ К, при этом компенсация магнитного момента возникает, очевидно, из-за отрицательного параметра f — d -обмена. Ниже точки компенсации магнитный момент вначале возрастает, а затем ниже 4.2 К практически насыщается, $m_x(0) \approx 0.65$ Гс·см³/г. Зависимость спонтанной намагниченности от восприимчивости имела в интервале температур от 2 до 60 К линейный характер и подчинялась соотношению $m = m_{\text{Cr}} + \chi_{\text{Yb}} H_{\text{эф}}^x$, при этом $m_{\text{Cr}}=1.6$ Гс·см³/г, $H_{\text{эф}}^x = -2.7$ кЭ, что согласуется с [5].

При сильном разбавлении иттербиевой подсистемы для состава $x=0.1$ ниже $T_N=133$ К слабоферромагнитный момент вначале ориентирован вдоль c -оси кристалла Γ_4 ($G_x F_x$), а затем с понижением температуры переориентируется к a -оси Γ_2 ($G_x F_x$), т. е. в температурном интервале 74—96 К реализуется спонтанный переориентационный переход $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_2$ (рис. 3, б).

Для состава $x=0.1$, помимо спонтанного СПП, наблюдались также индуцированные полем СПП $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ при $H \parallel a$ выше $T_2=74$ К и $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ при $H \parallel c$ ниже $T_1=96$ К. Температурные зависимости пороговых полей $H_2^{\text{п}}(T)$, $H_1^{\text{п}}(T)$, вызывающих спиновую переориентацию, которые были

определены по излому на кривых намагничивания, приведенные на рис. 4. Как видно из рис. 4, пороговое поле при $H \parallel c$ быстро возрастает с понижением температуры, что связано с возрастающим вкладом в константу аннотропии за счет $f-d$ -обмена, так что фазовые диаграммы для $x=0.1$ удается построить только в ограниченном интервале температур вблизи СПП.

Для состава $x=0.3$, где спонтанный СПП не наблюдается, индуцировать спиновую переориентацию $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ удавалось только вблизи $T_N=130$ К.

Для чистого $YbCrO_3$ магнитная анизотропия столь велика, что спиновую переориентацию $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ не удается вызывать наложенным внешним магнитным полем $H \parallel c$ до 50 кЭ вплоть до $T_N=118$ К.

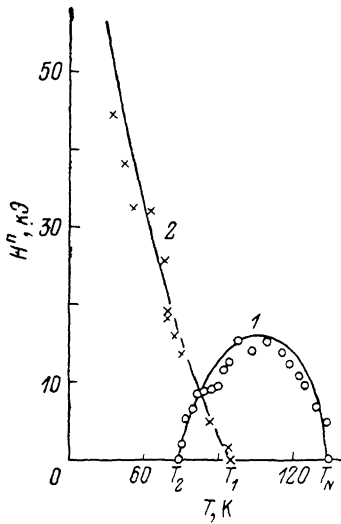


Рис. 4. Фазовые $H-T$ -диаграммы для кристалла $Yb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ при $H \parallel a$ (1) и $H \parallel c$ (2).

Сплошные линии — теоретические кривые.

2. Теория и обсуждение результатов

Для описания (при $T \leq 100$ К) наблюдаемых магнитных свойств $YbCrO_3$ и соответствующих разбавленных составов ограничимся учетом основного дублета иона Yb^{3+} , который отделен от возбужденных состояний в кристаллическом поле интервалом ~ 100 К (судя по данным дальней ИК спектроскопии ионов Yb^{3+} в $YbFeO_3$ [7, 10]). Будем исходить из неравновесного термодинамического потенциала (ТП) системы, который

с учетом изотропного и анизотропного $Yb-Cr$ обмена и $Yb-Yb$ -взаимодействия представим (по аналогии с [3]) после минимизации по F в виде

$$\Phi(G, f, c) = \Phi_d(G) - N [f_x (\mu_{xx} H_x \cos \alpha + \Delta_x' G_x) + f_y \mu_{yy} H_y \cos \alpha + c_x \mu_{xx} H_x \sin \alpha + c_y (-\mu_{yy} H_x \sin \alpha + \Delta_x'' G_x) + f_z (\mu_{zz} H_z + \Delta_x G_x) + c_z \lambda_y G_y] + \langle H_{f-f} \rangle - \frac{1}{2} TN [S(\sigma_1) + S(\sigma_2)], \quad (1)$$

где

$$\Phi_d(G) = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 + \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (HG)^2 + \frac{1}{2} K_{ab}^0 G_z^2 + \frac{1}{2} K_{ab}^0 G_y^2 - m_x^0 H_x G_x - m_y^0 H_y G_y - \frac{1}{2} \sum \chi_{b0}^{\alpha} H_{\alpha}^2$$

— ТП d -подсистемы (Cr), перенормированный ванфлековскими поправками, обусловленными смещением центра тяжести основного дублета Yb^{3+} за счет примешивания возбужденных состояний [2, 3]. Остальные слагаемые в (1) определяются взаимодействием основного дублета Yb^{3+} с внешним магнитным полем H , обменным взаимодействием с Cr-подсистемой, $f-f$ -взаимодействием

$$\langle H_{f-f} \rangle = -N \left[\frac{1}{2} T f_x^2 c_x^2 + \frac{1}{2} T f_x^2 f_x + \frac{1}{2} T f_y^2 c_y^2 + T f_y^2 f_x c_y + \frac{1}{2} T f_z^2 c_z^2 + \frac{1}{2} T f_z^2 f_y^2 + T f_z^2 f_y c_x + \frac{1}{2} T f_z^2 f_x^2 \right]$$

и тепловой энергией TS_{σ} , где

$$S(\sigma) = \ln 2 - \frac{1}{2} (1 - \sigma) \ln (1 - \sigma) - \frac{1}{2} (1 + \sigma) \ln (1 + \sigma)$$

— энтропия двухуровневой системы, N — число редкоземельных ионов. Индексы 1—4 при соответствующих константах энергии $f-f$ -взаимодей-

ствия характеризуют номер неприводимого представления D_{2h}^{1g} , которое определяет соответствующую конфигурацию f -подсистемы. Например, f - f -взаимодействие в конфигурации $f_x c_y (\Gamma_2)$ характеризуется константами T_2^x, T_2^y, T_2^{xy} и т. д.

Величины $f = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, $c = (\sigma_1 - \sigma_2)/2$ являются переменными f -подсистемы, которые определяются средними значениями матриц Паули $\sigma_{1,2}$ ионов Yb^{3+} , соответствующих их двум неэквивалентным позициям (подрешеткам). Отметим, что здесь величины $\sigma_{1,2}$ мы задаем в отличие от [3] относительно локальной системы координат каждой неэквивалентной позиции ионов Yb^{3+} , которая определяется тем, что g -тензор дублета в ней диагонален. Ориентация соответствующих локальных осей определяется поворотом в плоскости ab -кристалла на угол $\pm \alpha$ относительно a -оси. Величины μ_{ii} ($ii = x, y, z$) в (1) пропорциональны соответствующим диагональным компонентам g -тензора в локальной системе координат, а величины Δ_x, Δ_y и $\Delta_z = (\Delta_x'^2 + \Delta_z''^2)^{1/2}$ определяют полурасщепление дублета за счет f - d -взаимодействия соответственно в фазах $\Gamma_4 (G_x), \Gamma_1 (G_y)$ и $\Gamma_2 (G_z)$. Отметим, что в Δ_i дает вклад как анизотропная, так и изотропная части f - d -обмена. Например, $\Delta_z' = (\Delta_z')_{аннвз} + aF_0 \mu_{xx} \cos \alpha$, $\Delta_z'' = (\Delta_z'')_{аннвз} - aF_0 \mu_{yy} \sin \alpha$, где $|aF_0| \sim 10^3$ Э — обменное поле на f -ионе за счет изотропного f - d -обмена [2, 3], $F_0 = H/2H_E \sim 10^{-2}$ — скос магнитных подрешеток d -подсистемы, $(\Delta_z')_{аннвз}, (\Delta_z'')_{аннвз}$ — вклад в расщепление от анизотропного f - d -обмена. Кроме того, изотропный f - d -обмен перенормирует в ТП (1) константы f - f -взаимодействия [3, 11, 12]. Так, в интересующей нас фазе Γ_2 имеем

$$\begin{aligned} T_2^x &\rightarrow T_2^x + (a\mu_{xx} \cos \alpha)^2 / 2H_E \mu_{Cr}, & T_2^y &\rightarrow T_2^y + (a\mu_{xx} \sin \alpha)^2 / 2H_E \mu_{Cr}, & T_2^{xy} &\rightarrow T_2^{xy} - \\ &- a^2 \mu_{xx} \mu_{yy} \cos \alpha \sin \alpha / 2H_E \mu_{Cr}, & T_3^x &\rightarrow T_3^x + (a\mu_{xx} \sin \alpha)^2 / 2H_E \mu_{Cr}, & T_3^y &\rightarrow T_3^y + \\ &+ (a\mu_{yy} \cos \alpha)^2 / 2H_E \mu_{Cr}, & T_3^{xy} &\rightarrow T_3^{xy} + a^2 \mu_{xx} \mu_{yy} \sin \alpha \cos \alpha / 2H_E \mu_{Cr}. \end{aligned}$$

Однако, как правило, поведение системы определяется суммарными параметрами ТП, включающими различные вклады, и разделение этих вкладов возможно далеко не всегда.

Минимизируя далее (1) по f и c , вычислим равновесные значения f_x, c_y в фазе Γ_2

$$f_x \equiv \sigma \cos \psi = [h_x (\tilde{T} - T_2^y) + T_2^{xy} h_y] / D, \quad c_y \equiv \sigma \sin \psi = [h_y (\tilde{T} - T_2^x) + T_2^{xy} h_x] / D, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} D &= (\tilde{T} - T_2^x)(\tilde{T} - T_2^y) - (T_2^{xy})^2, & \tilde{T} &= \Delta / \sigma, & \sigma &= \text{th}(\Delta / T), & h_x &= H_x \mu_{xx} \cos \alpha + \Delta_z', \\ h_y &= -H_y \mu_{yy} \sin \alpha + \Delta_z'', & \Delta^2 &= (h_x + T_2^x f_x + T_2^{xy} c_y)^2 + (h_y + T_2^y c_y + T_2^{xy} f_x)^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Соотношения (2), (3) представляют собой необходимые уравнения для нахождения равновесных параметров порядка f -подсистемы. При высоких температурах ($T \gg \Delta$), когда $\tilde{T} \rightarrow T$, выражения (2) дают непосредственное определение f_x, c_y .

Вычислим теперь на основе (1)–(3) экспериментально наблюдаемые величины: кривую намагничивания $m_x(H_x, T)$, спонтанный магнитный момент $m_x(T) = m_x(0, T)$ и начальные восприимчивости $\chi_{x,y}(T)$

$$m_x(H_x, T) = m_x^0 + (\chi_{\Phi}^x + \chi_{\perp}) H_x + N \mu_x^2 [H_x (\tilde{T} - \theta_2) + H_{\Phi}^x (\tilde{T} - \theta_2^0)] / D, \quad (4)$$

$$\chi_x(T) = (\chi_{\perp} + \chi_{\Phi}^x) + N \mu_x^2 [T (X_1 \xi_x^2 + X_2 (1 - \xi_x^2)) - \theta_2] / D_2, \quad (5)$$

$$\chi_y(T) = (\chi_{\perp} + \chi_{\Phi}^y) + N \mu_y^2 [T (X_1 \xi_y^2 + X_2 (1 - \xi_y^2)) - \theta_3] / D_3, \quad (6)$$

где

$$\mu_x^2 = \mu_{xx}^2 \cos^2 \alpha + \mu_{yy}^2 \sin^2 \alpha, \quad \mu_y^2 = \mu_{xx}^2 \sin^2 \alpha + \mu_{yy}^2 \cos^2 \alpha, \quad (7)$$

$$H_{\Phi}^x \equiv \xi_x \Delta_x / \mu_x = (\Delta_x' \mu_{xx} \cos \alpha - \Delta_x'' \mu_{yy} \sin \alpha) / \mu_x^2, \quad (8)$$

$$\xi_x = \xi_x \Delta_x (T - \theta_2^0) / \sigma D, \quad \xi_y = \xi_y \Delta_y (\tilde{T} - \theta_2^0) / \sigma D, \quad (9)$$

$$\xi_{y0} = (\Delta_x' \mu_{xx} \sin \alpha + \Delta_x'' \mu_{yy} \cos \alpha) / \mu_y \Delta_x, \quad (10)$$

$$X_1 = (\arctan \sigma) / \sigma, \quad X_2 = 1 / (1 - \sigma^2),$$

$$D_{2,3} = T^2 X_1 X_2 - T [X_1 (T_{2,3}^y \sin^2 \psi + T_{2,3}^x \sin^2 \psi + T_{2,3}^{xy} \sin 2\psi) + X_2 (T_{2,3}^y \cos^2 \psi + T_{2,3}^x \sin^2 \psi - T_{2,3}^{xy} \sin 2\psi)] + T_{2,3}^x T_{2,3}^y - (T_{2,3}^{xy})^2,$$

$$\theta_2 = (T_{2,3}^y \mu_{xx}^2 \cos^2 \alpha + T_{2,3}^x \mu_{yy}^2 \sin^2 \alpha + T_{2,3}^{xy} \mu_{xx} \mu_{yy} \sin 2\alpha) / \mu_x^2,$$

$$\theta_2' = [\Delta_x' (T_{2,3}^y \mu_{xx} \cos \alpha + T_{2,3}^x \mu_{yy} \sin \alpha) - \Delta_x'' (T_{2,3}^x \mu_{yy} \sin \alpha + T_{2,3}^y \mu_{xx} \cos \alpha)] / \mu_x \xi_{x0} \Delta_x,$$

$$\theta_2'' = [\Delta_x' (T_{2,3}^y \mu_{xx} \sin \alpha - T_{2,3}^x \mu_{yy} \cos \alpha) + \Delta_x'' (T_{2,3}^x \mu_{yy} \cos \alpha - T_{2,3}^y \mu_{xx} \sin \alpha)] / \mu_y \xi_{y0} \Delta_x,$$

$$\theta_3 = (T_{3,3}^y \mu_{xx}^2 \sin^2 \alpha + T_{3,3}^x \mu_{yy}^2 \cos^2 \alpha + T_{3,3}^{xy} \mu_{xx} \mu_{yy} \sin 2\alpha) / \mu_y^2.$$

Проанализируем на основе (4)–(6) наблюдаемое поведение намагниченности (рис. 3) и восприимчивости (рис. 2) исследованных составов и попытаемся выяснить особенности основного состояния иона Yb^{3+} (анизотропию g -тензора и величины f - d -обменного расщепления). Обратимся сначала к восприимчивостям χ_x, χ_y . В области высоких температур они равны, как обычно, $\chi_{x,y} = N \mu_{x,y}^2 / T + \text{const}$ и позволяют непосредственно определить $\mu_{x,y}$ (см. таблицу). Величина χ_{xx} , как следует из поведения χ_x при низких T (рис. 2), существенно меньше μ_x и μ_y . В низкотемпературной области характерной особенностью поведения восприимчивостей $\chi_{x,y}(T)$ является их насыщение. Этот факт с учетом (5), (6) позволяет сразу сделать качественный вывод о малой величине $\xi_{x0, y0}$ ($|\xi_{x0, y0}| \ll 1$). Если бы это условие не выполнялось, то, согласно (5), (6), $\chi_{x,y}(T)$ имели бы ярко выраженный максимум при низких T . Значение насыщения восприимчивости $\chi_{x,y}(0)$ позволяет оценить величину обменного расщепления Δ_x . Пренебрегая для простоты f - f -взаимодействием и учитывая, что $\xi_{x,y} \ll 1$, имеем из (5), (6), например, для $\chi_x(0) \simeq \chi_{\text{вф}}^x + \chi_{\perp} + N \mu_x^2 / \Delta_x$, откуда, полагая $\mu_x \simeq 3.3 \mu_B$, получим $\Delta_x \sim 17$ К, что согласуется с [9]. Теперь, используя экспериментально найденное значение $|H_{\text{вф}}^x| \simeq 2.7$ кЭ, можно оценить величину $|\xi_{x0}| = \mu_x |H_{\text{вф}}^x| / \Delta_x \simeq 4 \cdot 10^{-2}$.

Проведенные нами детальные численные расчеты намагниченности и восприимчивости с учетом f - f -взаимодействия позволили хорошо описать

Параметры магнитных взаимодействий в системе $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{CrO}_3$

	YbCrO_3	$\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{CrO}_3$	$\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{CrO}_3$
μ_x, μ_B	3.2 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.4 ± 0.1
ξ_{x0}	-0.041 ± 0.005	-0.027 ± 0.006	-0.037 ± 0.007
$H_{\text{вф}}^x, \text{кЭ}$	-2.7 ± 0.2	-1.8 ± 0.6	-2.3 ± 0.5
μ_y, μ_B	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.2	1.2 ± 0.1
ξ_{y0}	0.0 ± 0.001	0.0 ± 0.002	0.0 ± 0.002
$\Delta_x, \text{К}$	14 ± 1	14 ± 1	14 ± 1
$T_2, \text{К}$	-3.5 ± 1	-1 ± 0.5	-0.3 ± 0.1
$T_3, \text{К}$	-2 ± 1	0 ± 0.5	0 ± 0.5
$m_x^0, \text{Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1
$(\chi_{\perp} + \chi_{\text{вф}}^x) \cdot 10^5, \text{см}^3 / \text{г}$	3.5 ± 0.5	2.7 ± 0.6	2.5 ± 0.7
$(\chi_{\perp} + \chi_{\text{вф}}^y) \cdot 10^5, \text{см}^3 / \text{г}$	2.7 ± 0.6	1.8 ± 0.3	1.5 ± 0.3
$\Delta_x', \text{К}$	-0.51 ± 0.1	-0.36 ± 0.2	-0.46 ± 0.1
$\Delta_x'', \text{К}$	14.0 ± 0.5	14.0 ± 0.5	14.0 ± 0.6
μ_{xx}, μ_B	3.43 ± 0.2	3.43 ± 0.3	3.60 ± 0.3
μ_{yy}, μ_B	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.02
$\alpha, \text{град}$	21 ± 0.5	21 ± 0.5	20 ± 0.6

эксперимент и определить основные параметры системы, которые приведены в таблице для всех трех составов. Далее, используя найденные значения $\mu_x, y, \xi_{x0}, y_0, \Delta_x$, которые непосредственно определяются из поведения $\chi_{x,y}, m_x$, мы рассчитали величины, пропорциональные компонентам g -тензора (μ_{xx}, μ_{yy}) в локальных осях, угол α , определяющий их ориентацию в ab -плоскости, и параметры $Yb-Cr$ -взаимодействия Δ'_x, Δ'_y с помощью соотношений, следующих из (7), (8), (10)

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2 [\mu_x \mu_y / (\mu_x^2 - \mu_y^2)] [V \sqrt{1 - \xi_{x0}^2 - \xi_{y0}^2 + \xi_{x0}^2 \xi_{y0}^2} + \xi_{x0} \xi_{y0}], \quad (11)$$

$$\mu_{xx, yy}^2 = (\mu_x^2 + \mu_y^2)/2 \pm (\mu_x^2 - \mu_y^2)/2 \cos 2\alpha, \quad (12)$$

$$\Delta'_x = (\xi_{x0} \mu_x \cos \alpha + \xi_{y0} \mu_y \sin \alpha) \Delta_x / \mu_{xx}, \quad (13)$$

$$\Delta'_y = (\xi_{y0} \mu_y \cos \alpha - \xi_{x0} \mu_x \sin \alpha) \Delta_x / \mu_{yy}. \quad (14)$$

Учитывая, что $|\xi_{x0}, y_0| \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned} \mu_{yy}^2 &\simeq (\mu_x \mu_y / \mu_0^2) (\xi_{x0} - \xi_{y0})^2, & \mu_{xx}^2 &\simeq \mu_0^2 - \mu_{yy}^2, & \Delta'_x &\simeq \Delta_x (\mu_x^2 \xi_{x0} + \xi_{y0} \mu_y^2) / \mu_0^2, \\ (\Delta'_y)^2 &= \Delta_x^2 - (\Delta'_x)^2 \simeq \Delta_x^2, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\mu_0^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2$.

Отсюда следует, что в локальной системе координат g -тензор иона Yb^{3+} является крайне анизотропным ($\mu_{xx} \gg \mu_{yy}, \mu_{zz}$). Поэтому ион Yb^{3+} в магнитном поле фактически ведет себя как изинговский (с магнитным моментом μ^{\mp} , лежащим в ab -плоскости под углом $\mp \alpha$ к оси a), что совпадает с выводами [5]. Однако с точки зрения расщепления дублета в обменном поле ион Yb^{3+} принципиально отличается от чисто изинговского случая, при котором полурасщепление дублета во внешнем и обменном H_x полях имеет вид [2, 3, 12]

$$\Delta = |\mu^{\pm} (H + H_{ex}^{\pm})| = |\mu^{\pm} H + \Delta_{ex} G_x|.$$

Так, в предельном случае $\mu_{yy} \rightarrow 0$ полурасщепление дублета иона Yb^{3+} равно (фаза Γ_2) $\Delta^2 = \Delta_x'^2 + (\mu_0^{\mp} H + \Delta'_x G_x)^2$, что по форме совпадает с полурасщеплением квазидублета некрамерсовского иона (Tb^{3+}, Ho^{3+}) [3, 13]

$$\Delta^2 = (\Delta_{KH}/2)^2 + (\mu_0^{\mp} H + \Delta_x G_x)^2,$$

где Δ_{KH} — расщепление в кристаллическом поле. Откуда следует, что ион Yb^{3+} можно рассматривать как изинговский только в том случае, если первое слагаемое (Δ_x' или Δ_{KH}) пренебрежимо мало, как, например, в $DyFeO_3$ [1], $DyCrO_3$ [13], $TbFeO_3$ [14]. Однако в случае Yb^{3+} реализуется как раз противоположная ситуация: Δ_x' дает основной вклад в обменное расщепление дублета (см. (15)), в то время как второй обменный параметр Δ'_y , который существенно меньше Δ_x' , определяет вклад в спонтанный магнитный момент. Это есть главная особенность основного состояния иона Yb^{3+} , объясняющая все наблюдаемые магнитные свойства $YbCrO_3$.

В частности, отсутствие насыщения на кривой намагничивания при $H \parallel a$ вплоть до очень высоких полей ($\sim 10^2$ кЭ; см. вставку к рис. 1 [8]) обусловлено большим значением Δ_x' . Насыщение начинает проявляться только при $H_x > \Delta_x' / \mu_x$, когда рост m_x замедляется и определяется только ванфлековской восприимчивостью $\chi_{\text{вф}}$ и χ_{\perp} . Рассчитанные кривые намагничивания $H \parallel a$ с параметрами из таблицы хорошо описывают как наши результаты, так и эксперимент [8] вплоть до 500 кЭ (рис. 1). Отметим, что использованная в [8] теоретическая модель является слишком упрощенной. В частности, в ней при описании $f-d$ -взаимодействия учитывался только изотропный обмен, а из анизотропной части $f-d$ -обмена — только одна из компонент D^{yz} антисимметричной части этого взаимодействия.

Как видно из таблицы, значения таких параметров, как компоненты g -тензора (μ_{xx}, μ_{yy}), угла α , обменных констант $\Delta'_x, \Delta'_y, (\Delta_x, H_{ex}^x)$, не сильно меняются при изменении концентрации Yb^{3+} . Это указывает на то, что ха-

характер основного состояния иона Yb^{3+} и его взаимодействие с Cr-подсистемой сохраняются при разбавлении практически такими же, как и в исходном соединении. При разбавлении Yb^{3+} меняется только лишь взаимодействие $Yb-Yb$, но при этом следует отметить сравнительно слабую чувствительность рассчитываемых величин к параметрам $Yb-Yb$ -взаимодействия. Кроме того, трудность определения констант $Yb-Yb$ -взаимодействия, связанная с их большим числом, значительно уменьшается в рассматриваемом случае из-за сильной анизотропии g -тензора Yb^{3+} . Можно показать, что в этом случае главную роль в (1) будут играть константы $T_2^x \equiv T_2$ и $T_3^x \equiv T_3$, т. е. константы при компонентах параметров порядка (f_x, c_x) , соответствующих максимальной компоненте g -тензора (μ_{xx}) в локальной системе координат. Они и приведены в таблице, а остальными мы пренебрегли. Для сильно разбавленного состава $Yb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$ $Yb-Yb$ -взаимодействие вообще практически не играет роли и им можно пренебречь.

Обратимся теперь к СПП, которые удалось реализовать в $Yb_{0.1}Y_{0.9}CrO_3$. Очевидно, что механизм спонтанных переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$ связан с сильной анизотропией обменного расщепления основного дублета Yb^{3+} в фазах Γ_2 и Γ_4 ($\Delta_z \gg \Delta_x$), которое обуславливает отрицательный вклад в эффективную константу анизотропии в ac -плоскости. В высокотемпературном приближении для эффективной константы анизотропии в плоскости ac из (1) получаем

$$K_{ac} = K_{ac}^0 - xN_0(\Delta_z^2 - \Delta_x^2)G_0^2/T, \quad (16)$$

где $K_{ac}^0 = K_{ac}^{Cr}(T) + xK_{ac}^{вф}G_0^2$; $K_{ac}^{Cr}(T) \simeq K_{ac}^{Cr}(0)G_0^2$ — константа анизотропии Cr-подсистемы; $K_{ac}^{вф} = K_{ac}^{вф}(0) \text{th}(E/2T)$ — ванфлековский вклад в энергию анизотропии; $E \simeq 10^2$ К — энергия вышележащих состояний Yb^{3+} ; $G_0(T)$ — относительная намагниченность Cr-подрешеток, которую мы вычисляли в приближении молекулярного поля [15].

В точках спонтанных переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{24}$: $K_{ac}(T_1) = 0$ и $\Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2$: $K_{ac}(T_2) + K_2 = 0$, где $K_2 > 0$ — введенная в (1) эффективная константа анизотропии 4-го порядка, определяющая довольно заметную ширину области существования угловой фазы Γ_{24} ($G_2^2 = -K_{ac}/K_2$).

Пороговые поля, индуцирующие переходы $\Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_4$ ($H \parallel z$) и $\Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2$ ($H \parallel x$), определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_4: & (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_z^2 + m_x H_x + K_{ac} = 0, \\ \Gamma_{24} \rightarrow \Gamma_2: & (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_x^2 + m_x H_x - (K_{ac} + K_2) = 0, \end{aligned}$$

которые хорошо описывают эксперимент (рис. 4) при $m_x \simeq m_x^{Cr} \simeq 1.6 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, $K_{ac}^{Cr} \simeq 0.812 \cdot 10^5$ эрг/г [16], $K_{ac}^{вф} = -1.9 \cdot 10^5$ эрг/г, $\chi_{\perp} = 1.79 \times 10^{-5}$ см³/г [16], $K_2 = 0.27 \cdot 10^5$ эрг/г и остальных параметрах, взятых из таблицы. Величина χ_{\parallel} вычислялась согласно [15]. Расщеплением в фазе Γ_4 Δ_x мы пренебрегли по сравнению с Δ_z в (1).

Проведенные в работе детальные исследования магнитных свойств системы $Yb_xY_{1-x}CrO_3$ позволили выявить ряд принципиальных особенностей основного состояния иона Yb^{3+} , которые определяют свойства этой системы. Они заключаются в том, что, с одной стороны, ион Yb^{3+} ведет себя по отношению к внешнему магнитному полю как изинговский (сильная анизотропия g -тензора), а с другой стороны, характер расщепления его основного дублета в обменном поле за счет $Yb-Cr$ -взаимодействия качественно отличается от изинговского. Последнее характеризуется только одним обменным параметром Δ'_z , который определяет как полное обменное расщепление, так и вклад в спонтанный момент (например, $DyFeO_3$ [1], $DyCrO_3$ [13]). В случае иона Yb^{3+} в $YbCrO_3$ обменное расщепление в фазе Γ_4 принципиально характеризуется двумя параметрами Δ'_z , Δ''_z , один из которых Δ''_z определяет практически полностью обменное расщепление ($|\Delta''_z| \gg |\Delta'_z|$), а другой Δ'_z вносит вклад в спонтанный слабоферромагнитный момент.

Этим обусловлена важная особенность магнетизма иона Yb^{3+} , заключающаяся в том, что при большом общем обменном расщеплении дублета

внутренние эффективные поля, вызывающие его намагниченность как вдоль оси a ($\Delta m_x = N\mu_x^2 H_{3\phi}^x / T$), так и вдоль оси b ($\Delta m_y = \mp N\mu_y^2 H_{3\phi}^y / T$ — staggered magnetization, где $H_{3\phi}^y = \xi_{y0} \Delta_z / (\mu_y)$), являются сравнительно малыми ($\mu_{x,y} |H_{3\phi}^{x,y}| \ll \Delta_z$).

Из конкретных механизмов $f-d$ -взаимодействия в YbCrO_3 отметим важную роль анизотропного негейзенберговского $f-d$ -обмена, который определяет основной вклад в Δ_z'' . Это следует из того, что вклад в Δ_z'' от изотропной части $f-d$ -обмена ($-aF_0 \mu_y \sin \alpha$) аномально мал в силу малости μ_y (здесь $|aF_0| \sim 10^3 \text{ Э} [2, 3]$ — эффективное поле на f -ионе за счет изотропного $f-d$ -обмена, $F_0 \sim 10^{-2}$ — скос магнитных моментов d -подрешеток).

Численные расчеты намагниченности, восприимчивости, пороговых полей, проведенные для исследованных составов, позволили хорошо описать эксперимент и определить основные параметры магнитных взаимодействий в системе $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{CrO}_3$, которые хорошо описывают также и результаты исследований YbCrO_3 в сильных магнитных полях ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$) [8].

Список литературы

- [1] White R. L. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 3. P. 1061—1075.
- [2] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [3] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 296 с.
- [4] Moldover M. R., Sjolander G. J., Weyhmann W. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. P. 1257—1259.
- [5] Shtrikman S., Wanklyn B. M., Yaeger I. // Intern. J. Magnetism. 1971. V. 1. P. 327—331.
- [6] Shamir N., Shaked H., Shtrikman S. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 11. P. 6642—6651.
- [7] Aring K. B., Sievers A. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 3. P. 1197—1198.
- [8] Motokawa M., Hori H., Nishimura H., Tsushima K., Date M. // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 59. N 2. P. 243—246.
- [9] Kojima N., Tsushima K., Kurita S., Tsujikawa I. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 4. P. 1456—1462.
- [10] Smith V. T., Yamamoto J., Bell E. E. // J. Opt. Soc. Amer. 1975. V. 65. N 5. P. 605—607.
- [11] Головенчик Е. И., Санина В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1640—1648.
- [12] Кадомцева А. М., Звездин А. К., Мухин А. А., Зорин И. А., Крынецкий И. Б., Кузьмин М. Д., Лукина М. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 179—189.
- [13] Malozemoff A. P., White R. L. // Sol. St. Comm. 1970. V. 8. P. 665—669.
- [14] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Крынецкий И. Б., Мухин А. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 4. С. 1421—1430.
- [15] Jacobs J. S., Byrne H. F., Levinson L. M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 4. P. 1631—1632.
- [16] Сمارт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
7 июля 1989 г.