

© 1992

УДК 548: 537.611.46

ХАРАКТЕР СПИНОВОЙ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ В $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$: ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЯ

А. С. Карначев, М. М. Лукина, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев

Методом ЯМР ядер ^{53}Cr в температурном диапазоне 43—48.5 К исследован спин-переориентационный фазовый переход в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$. В отличие от магнитных измерений показано, что данный переход происходит не в виде двух фазовых переходов второго рода по схеме $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$, а в виде фазового перехода первого рода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ с областью существования магнитных фаз по температуре ~5.5 К.

Известно, что в ортоферрите гольмия HoFeO_3 ниже $T_N = 640$ К ионы Fe^{3+} упорядочиваются по типу $\Gamma_4(G_x F_z)$ [1]. При понижении температуры в указанном ортоферрите в диапазоне температур 52—58 К происходит спиновая переориентация ионов Fe^{3+} в виде двух фазовых переходов II рода (плавное вращение спинов) по следующей схеме: $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$ [1, 2]. Спиновая переориентация в этом ортоферрите связана с тем, что при понижении температуры энергетически выгодно состояние $\Gamma_2(G_z F_x)$ и обусловлена снятием квазивырождения основного состояния Ho^{3+} (магнитный аналог эффекта Яна—Теллера) [3, 4].

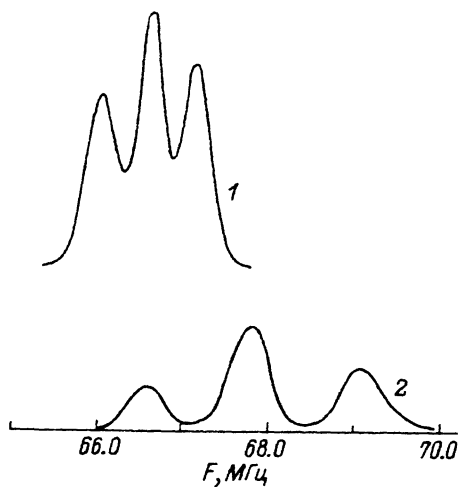
В ортохромите гольмия HoCrO_3 это энергетическое состояние настолько выгодно, что сразу же ниже T_N реализуется конфигурация Γ_2 , которая сохраняется вплоть до низких температур [5, 6].

Спонтанные спин-переориентационные (СП) переходы в HoCrO_3 отсутствуют. В этом плане представляет интерес синтезировать соединение, в котором могла бы возникнуть температурная конкуренция состояний Γ_2 и Γ_4 .

Поскольку в YCrO_3 ниже $T_N = 140$ К реализуется фаза Γ_4 [7]. В работе [8] предпринята попытка реализовать СП переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, аналогичный СП переходу в HoFeO_3 за счет разбавления YCrO_3 ионами Ho^{3+} . Эта попытка была реализована на монокристаллическом образце состава $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$. По результатам работы [8] в этом соединении обнаружены два спин-переориентационных перехода II рода (плавное вращение спинов) в диапазоне температур 44—48 К по схеме $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$. Нами предпринята попытка изучения указанного перехода методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер ^{53}Cr в монокристаллическом соединении того же состава.

ЯМР исследования ядер ^{53}Cr в указанном соединении проводились на импульсном автоматическом когерентном спектрометре ядерного магнитного резонанса методом спинового эха (метод Хана) с непрерывной разверткой несущей частоты и использованием для накопления сигнала емкостного стробоскопического интегратора. Диапазон частот спектрометра 5—100 МГц, чувствительность 0.5 мкВ. Оптимальные условия возбуждения сигналов ЯМР $\tau_1 = 2$ мкс, $\tau_2 = 4$, $\tau_{12} = 10$ мкс, частота повторения импульсов $f_n = 500$ Гц. Ширина линии поглощения составляла около 250 кГц. Ошибка эксперимента по частоте $\Delta f = \pm 10$ кГц, по температуре $\Delta T = \pm 0/1$ К. В эксперименте использовались монокристаллические образцы $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$, выращенные методом спонтанной

Рис. 1. Спектры ЯМР ядер ^{53}Cr в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$; 1 — высокотемпературная фаза, $T = 49.8 \text{ K}$; 2 — низкотемпературная фаза, $T = 42.1 \text{ K}$.



кристаллизации из раствора в расплаве. Содержание изотопа ^{53}Cr в образце естественное. Результаты экспериментов представлены на рис. 1—3.

Ниже $T_1 = 43 \text{ K}$ и выше $T_2 = 48.5 \text{ K}$ спектр ЯМР ^{53}Cr ($I = 3/2$) в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ представляет собой обычный для ядер хрома триплет с интенсивностью линий примерно удовлетворяющих теоретическому соотношению $3 : 4 : 3$, квадрупольным расщеплением $\nu_Q^2 \sim 1.25 \text{ МГц}$ в низкотемпературной (НТ) фазе и $\nu_Q^4 \sim 0.50 \text{ МГц}$ в высокотемпературной (ВТ) фазе (рис. 1). Величины

квадрупольных расщеплений хорошо согласуются с данными по ЯМР ядер ^{53}Cr в чистом YCrO_3 как в конфигурации Γ_2 [^{9,10}], так и в конфигурации Γ_4 , индуцированной внешним магнитным полем H , параллельным a -оси [¹⁰]. Кстати, эти же значения ν_Q^2 и ν_Q^4 близки к полученным нами ранее для ядер ^{53}Cr в GdCrO_3 [¹¹].

Таким образом, малая добавка ионов Ho^{3+} в YCrO_3 слабо влияет на изменение ядерных квадрупольных взаимодействий для ядер ^{53}Cr , однако ее влияние на магнитную структуру кристалла оказывается очень сильным. Исследование условий возбуждения и полевых зависимостей сигналов ЯМР позволило идентифицировать низкотемпературную магнитную фазу ($T < 43 \text{ K}$) как фазу $\Gamma_2(G_x F_x)$, а высокотемпературную ($T > 48.5 \text{ K}$) как фазу $\Gamma_4(G_x F_z)$, что полностью согласуется с результатами магнитных измерений [⁸]. Другими словами, в области $43 \text{ K} < T < 48.5 \text{ K}$ в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ происходит СП-переход $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, однако поведение сигналов ЯМР ^{53}Cr в этой области (рис. 1, 2) совершенно не соответствует выводу авторов [⁸] о плавном характере $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$, идущем через образование угловой фазы Γ_{42} .

Действительно, при плавном СП-переходе $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{42} \rightarrow \Gamma_2$ каждый из трех сигналов ЯМР ^{53}Cr должен плавно ($\sim \sin 2\theta$, θ — угол ориентации спинов Cr^{3+} расщепляться на две линии одинаковой интенсивностью с образованием характерных «петель». Величина расщепления достигает максимума в центре СП-перехода ($\theta = 45^\circ$) и различна для всех трех линий [¹²]. Иная картина наблюдается в нашем случае. В области СП-перехода $43 \text{ K} < T < 48.5 \text{ K}$ «сосуществуют» сигналы ЯМР ^{53}Cr , характерные как для низкотемпературной, так и для высокотемпературной фаз, причем интенсивность сигналов ВТ-фазы с понижением температуры ниже $T_2 = 48.5 \text{ K}$ постепенно падает до нуля при $T_1 = 43 \text{ K}$, в то время как интенсивность сигналов НТ-фазы плавно нарастает, достигая насыщения при $T = T_1$ (рис. 3). При этом в спектре ЯМР ^{53}Cr в области СП-перехода наблюдается, скорее всего, случайное совпадение частот верхней линии ВТ-фазы с центральной линией НТ-фазы, аналогично тому, что наблюдалось в спектре ЯМР ^{53}Cr в GdCrO_3 в области СП-перехода [¹¹]. Это не кажется удивительным, если учесть отмеченную выше близость параметров анизотропных сверхтонких взаимодействий в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ и GdCrO_3 .

Таким образом, анализ поведения спектров ЯМР ^{53}Cr в области $43\text{—}48.5 \text{ K}$ в гольмизамещенном ортохромите иттрия однозначно указывает на реализацию в этом кристалле, вопреки утверждению авторов работы [⁸], фазового перехода I рода $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ с шириной области сосуществования фаз 5.5 K .

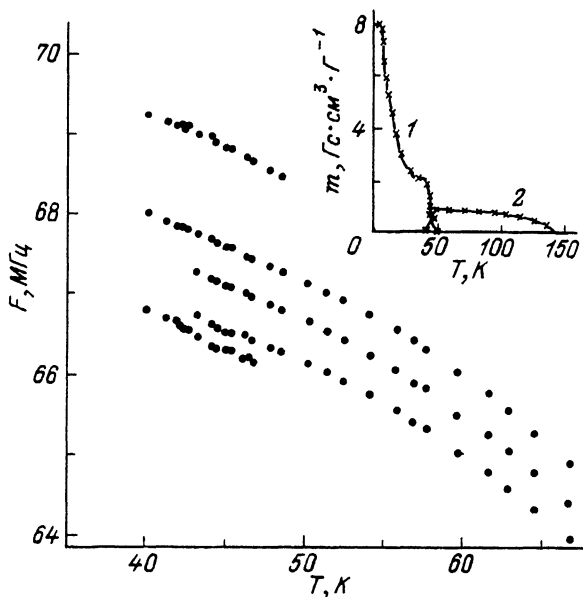


Рис. 2. Температурная зависимость ЯМР ядер ^{53}Cr в $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ в области СП-перехода.

На вставке показана температурная зависимость спонтанной намагниченности $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ по данным работы [8]:
1 — m_a , 2 — m_c .

Плавное изменение a - и c -компонент магнитного момента в области СП-перехода Γ_4 — Γ_2 , полученное в работе [8] для $\text{Ho}_{0.07}\text{Y}_{0.93}\text{CrO}_3$ (рис. 2, вставка) и, вообще говоря, характерное для плавной переориентации, связано в данном случае не с вращением спинов ионов Cr^{3+} , а с перераспределением объемов фаз при изменении температуры.

Существование фазового перехода I рода Γ_4 — Γ_2 с широкой областью сосуществования фаз Γ_4 и Γ_2 в ортохромитах, где вклад ионов Cr^{3+} во вторую константу магнитной анизотропии K_2 отсутствует, является достаточно уникальным явлением и свидетельствует в нашем случае о значительном вкладе редкоземельных ионов Ho^{3+} в эту константу.

В заключение отметим, что определение характера и особенностей СП-переходов требует применения различных взаимодополняющих методов. И в этом смысле использование ЯМР в силу ряда его несомненных достоинств (локальный характер информации, высокая точность и чувствительность к магнитному полю) является весьма плодотворным.

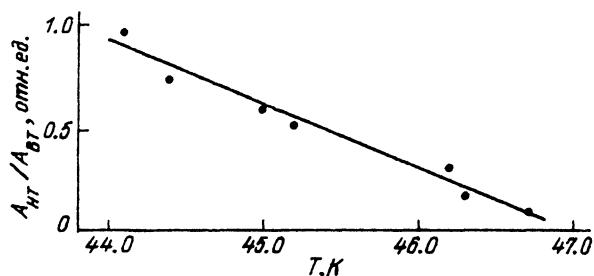


Рис. 3. Температурная зависимость отношения интенсивностей низкотемпературной (Γ_2) и высокотемпературной (Γ_4) фаз.

- [1] Allain Y., Bouree J. E., Denis J., Wajnlasz J. // Proc. Conf. Int. Magn. Grenoble. 1970. P. 1—4.
- [2] Карначев А. С., Клечин Ю. И., Ковтун Н. М., Москвин А. С., Соловьев Е. Е. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 3. С. 1176—1195.
- [3] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука. 1979. 317 с.
- [4] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука. 1985. 296 с.
- [5] Hornreich R. M., Wanklyn B. M., Jaeger J. // Int. J. Magn. 1972. V. 2. P. 77—83.
- [6] Kojima N., Tsujikawa I., Tsushima K. // Ferrites: Proc. ICF3. Kyoto. 1980. P. 769—773.
- [7] Bertaut E. F., Mareschal J., de Vries G., Aleonard R., Pauthenef R., Rebouillat J. P., Zarubicka V. // IEEE Trans. Magnetics. 1966. V. 2. P. 453—457.
- [8] Зорин И. А. // Дис.... канд. физ.-мат. наук. М., 1987. 135 с.
- [9] Карначев А. С., Соболева Т. К., Соловьев Е. Е., Стефановский Е. П. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 5. С. 1451—1454.
- [10] Lütgemelter H., Bohn H. G., Nadolski S. // Ferrites: Proc. ICF 3. Kyoto. 1980. P. 774—777.
- [11] Карначев А. С., Клечин Ю. И., Ковтун Н. М., Москвин А. С., Соловьев Е. Е., Ткаченко А. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 2 (8). С. 670—677.
- [12] Карначев А. С., Ковтун Н. М., Москвин А. С., Соловьев Е. Е., Ткаченко А. А. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 279—284.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
15 июля 1992 г.