

Структурные свойства $TmFeO_3$ в области спонтанной реориентации

Л.Т. Цымбал^{1,3}, В.И. Каменев¹, Я.Б. Базалий^{1,2}, Д.А. Хара¹, Ф.Е. Виген³

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: tsymbal@sova.fti.ac.donetsk.ua

² IBM Almaden Research Center, San Jose, CA 95120, USA

³ Department of Physics, Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2006 г.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов $TmFeO_3$ в области спонтанной спиновой реориентации показали отсутствие искажений решетки и понижения симметрии кристалла от ромбической до моноклинной, подтвердив чисто магнитную природу спиновой реориентации типа $\Gamma_2-\Gamma_{24}-\Gamma_4$ в ортоферритах.

Рентгеноструктурні дослідження монокристалів $TmFeO_3$ в області спонтанної спінової реорієнтації встановили відсутність спотворень ґраток та зниження симетрії кристала від ромбічної до моноклинної, підтвердивши чисто магнітну природу спінової реорієнтації типу $\Gamma_2-\Gamma_{24}-\Gamma_4$ в ортоферритах.

PACS: 75.50.Dd, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.30.Kz

Ключевые слова: рентгеноструктурные исследования, спиновая реориентация, симметрия решетки.

Б.Г. Лазареву – зодчому низкотемпературної фізики в Україні.

*Он «не приукрашал своей работы, ... ибо хотел, чтобы она получила признание... единственно за необычность смысла и важность предмета».
/Никколо Макиавелли/*

Введение

Редкоземельные ортоферриты представляют собой скошенные антиферромагнетики со слабым ферромагнитным моментом \mathbf{M} . Для них характерны ориентационные фазовые переходы [1,2], чаще типа $\Gamma_4-\Gamma_{24}-\Gamma_2$, где Γ — неприводимые представления группы магнитной симметрии. Реориентация происходит путем непрерывного вращения вектора \mathbf{M} в плоскости ac кристалла от оси \mathbf{a} к оси \mathbf{c} в диапазоне температур $[T_2, T_1]$ ($T_2 < T_1 < T_N$). Температуры T_2 и T_1 — точки фазовых переходов второго рода, T_N — температура Нееля. Недавнее обнаружение пикосекундных времен разворота спинов в антиферромагнетиках обусловило повышенное внимание к

области реориентации в ортоферритах, поскольку это явление может оказаться полезным для технических приложений [3–5].

Поведение намагниченности в диапазоне спонтанной спиновой реориентации на сегодня широко исследовано [1,2], однако однозначность трактовки результатов не достигнута. Например, существует магнитно-структурная концепция, основанная на предположении о том, что спиновая реориентация в ортоферритах сопровождается структурными изменениями, которые понижают симметрию решетки от ромбической к моноклинной [6–8]. Такое заключение понадобилось авторам [6–8] для обоснования полученной на основе ЯМР эксперимента весьма специфичной температурной зависимости угла вра-

щения Θ между вектором \mathbf{M} и осью \mathbf{c} кристалла в области реориентации. Заметим, что указанная зависимость получена в предположении (в соответствии с теорией Ландау для фазовых переходов второго рода) постоянства намагниченности кристалла $|\mathbf{M}|$ в интервале температур $T_2 - T_1 \ll T_N$ и представлена на рис. 1, *a*. Видно, что, согласно [7], величина $\Theta(T)$ в TmFeO_3 резко изменяется вблизи одного из краев температурного интервала реориентации, оставаясь почти постоянной в остальной его части.

Однако недавние исследования, выполненные на TmFeO_3 с применением SQUID-магнитометра [9], показали, что эта зависимость не соответствует действительности. В реальности абсолютная величина намагниченности в области реориентации изменяется почти вдвое (рис. 1, *б*), а $\Theta(T)$ меняется плавно и симметрично относительно краев области реориентации (рис. 1, *a*). Как показано в [9–11], эти результаты не следуют стандартной теории Ландау, но получили объяснение в рамках предложенной авторами модифицированной модели среднего поля. Ключевым моментом модели стал учет анизотропии парамагнитной восприимчивости редкоземельной подсистемы к молекулярному полю упорядоченной подсистемы железа. В рамках этой чисто магнитной модели экспериментальные результаты, полученные на ряде ортоферритов, хорошо описаны без использования каких-либо подгоночных параметров [9–13].

Прямое доказательство отсутствия искажений решетки в области реориентации на основе рентгенографических исследований было бы весомым под-

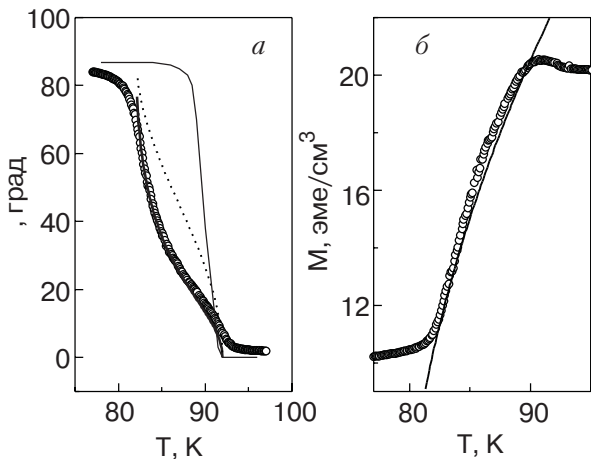


Рис. 1. Температурные зависимости угла вращения легкой оси $\Theta(T)$ (*a*) и абсолютного значения намагниченности $|\mathbf{M}(T)|$ (*б*) кристалла TmFeO_3 в интервале реориентации. Пустые символы — экспериментальные результаты, точечная линия — стандартная теория среднего поля [1,2], жирная линия — модифицированная теория среднего поля [10,11], тонкая линия — результаты [7].

тверждением чисто магнитной природы ориентационных фазовых превращений типа $\Gamma_4 - \Gamma_{24} - \Gamma_2$ в ортоферритах.

В настоящей работе проведены рентгенографические исследования кристалла TmFeO_3 с целью выявления наличия, или доказательства отсутствия в области реориентации возможных искажений кристаллической решетки. В конечном счете результатом этих исследований должно стать понимание того, могут ли ориентационные фазовые переходы в ортоферритах считаться чисто магнитными.

Результаты эксперимента

Измерения проведены на монокристалле TmFeO_3 , который представлял собой параллелепипед с размерами $3,05 \times 4,16 \times 2,5$ мм. Температуры фазовых превращений определялись методом ферромагнитного резонанса с точностью $\pm 0,5$ К и составляли $T_1 = 92$ К и $T_2 = 82$ К [9].

Согласно [7,8], в диапазоне температур 82–92 К следует ожидать понижения симметрии кристаллической решетки. Отметим, что принципиально возможно понижение симметрии от исходной ромбической как к моноклинной, так и к триклинной. Однако последняя структура не допускает возникновения слабого ферромагнетизма [14], который реально присущ всем ортоферритам. Поэтому рассматривается возможное понижение симметрии лишь от ромбической к моноклинной. В столь узком интервале температур, где происходит спиновая реориентация (~ 10 К), искажения не могут развиваться до такой степени, чтобы существенно повлиять на межплоскостные расстояния в кристаллической решетке и проявиться на дифрактограммах порошковых и поликристаллических образцов. Поэтому в данной работе предположение о возникновении искажений в TmFeO_3 в интервале температур $T_2 - T_1$ проверялось по изменению кристаллического состояния образца, сопровождающего переход в искаженное состояние. Был использован метод ϕ -сканирования. Этот метод подобен широко применяемому методу рентгенодифрактометрического определения степени текстуры, или мозаичности кристаллов. Схематическая диаграмма ϕ -сканирования представлена на рис. 2, *a*. Детектор рентгеновских лучей фиксируется в положении угла дифракции 2θ от исследуемых плоскостей. После этого образец поворачивается так, чтобы исследуемые кристаллографические плоскости проходили относительно рентгеновского луча от источника через положение отражения. Если образец является идеальным монокристаллом, то спектр кривой вращения будет представлять собой единственную δ -функцию (рис. 2, *б*). Для кристалла, состоящего из двух разориентиро-

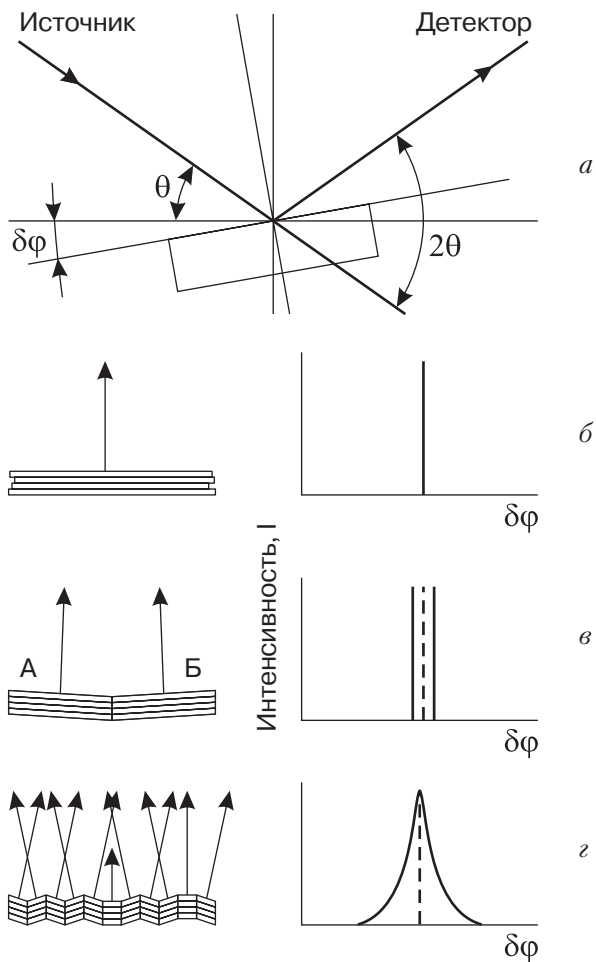


Рис. 2. Схематическая диаграмма ϕ -сканирования (а) и спектров ϕ -сканирования для монокристалла (б), бикристалла (в) и текстуры (z).

ванных доменов, в спектре будут наблюдаться две δ -функции (рис. 2, в). Если образец состоит из ряда доменов различной ориентации, то кривая вращения покажет пик определенной ширины (рис. 2, z). Таким образом, ϕ -сканирование позволяет установить в исследуемом образце угловое распределение кристаллических доменов различной ориентации.

Как известно, понижение симметрии кристалла в результате изменения температуры приводит к разбиению его на множество доменов, которые представляют все возможные способы перехода к искаженной структуре. Согласно магнитно-структурной концепции реориентации в TmFeO_3 переход от ромбической к моноклинной структуре может проходить путем наклона оси c относительно оси a на определенный угол Δ . Существуют два равновероятных способа такого перехода: наклон к оси a (домены типа А) и наклон к оси $-a$ (домены типа Б). В результате в кристалле должна установиться доменная структура, представленная на рис. 2, в как структура, имеющая когерентные междоменные границы с минимальной энергией упругого взаимо-

действия между доменами. Образование доменной структуры, как описано выше, позволяет легко зафиксировать переход от ромбического монокристалла к моноклинному полидоменному состоянию методом ϕ -сканирования.

Монокристалл TmFeO_3 устанавливали в низкотемпературную камеру на дифрактометре ДРОН-3 плоскостью ac в плоскость рентгенографирования дифрактометра. Приемник рентгеновского излучения располагался на угле дифракции $2\theta_{(400)}$ от плоскостей (400). При различных температурах образец поворачивался в плоскости ac (вокруг оси b) на угол $\delta\phi$, внутри которого находился угол, соответствующий отражающему положению от плоскостей (400). Регистрировалась зависимость интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей I от угла поворота $\delta\phi$.

На рис. 3, а и 3, б показаны приведенные к одной интенсивности кривые ϕ -сканирования соответственно при комнатной температуре и температуре 88 К, находящейся в центре интервала температур спиновой реориентации. На рис. 3, б видно, что образец имеет совершенное кристаллическое строение. Угол мозаичности кристалла не превышает $0,3^\circ$. Если бы симметрия кристаллической решетки образца, как предполагается в [7,8], понизилась до моноклинной, возникшие домены двух типов привели бы к раздвоению кривой ϕ -сканирования на угол 2Δ , или, во всяком случае, к ее уширению. Минимальная величина Δ , которая может быть зафиксирована при указанном выше исходном совершенстве кристалла, составляет $0,01^\circ$. Из сравнения рис. 3, а и рис. 3, б следует, что при переходе образца в со-

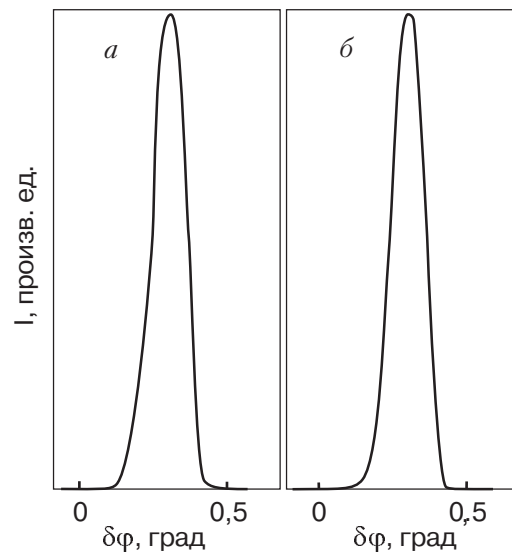


Рис. 3. Приведенные к одной интенсивности экспериментальные кривые ϕ -сканирования для кристалла TmFeO_3 при $T = 88$ (а) и 300 (б) К.

стояние спиновой переориентации форма кривой $I(\delta\varphi)$ сохраняется, а ширина профилей кривых совпадает в пределах $0,006^\circ$ по всей высоте профилей. Следовательно, кристаллическое состояние образца не изменяется. Аналогичные исследования были проведены при сканировании кристалла вокруг оси **a**. Изменение кристаллического состояния также не было обнаружено.

Наряду с φ -сканированием в работе исследованы температурные зависимости параметров кристаллической решетки с целью выявления аномалий температурного расширения кристалла в области температур спиновой реориентации. Для определения температурных зависимостей параметров кристаллической решетки a , b и c в орторомбической установке (пространственная группа симметрии P_{bnm}) использовались отражения от плоскостей (400), (040), (006). Кристалл предварительно ориентировался и устанавливался в соответствующем отражающем положении в низкотемпературную камеру на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, где охлаждался парами кипящего азота. Была применена схема рентгенографирования Дебая–Шеррера. Ошибка определения параметров решетки не превышала $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Å. Температура изменялась от 300 до 80 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,3$ К.

Температурные зависимости параметров a , b и c кристаллической решетки TmFeO_3 представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4, аномалии температурного расширения образца в районе температур спиновой реориентации не наблюдаются. Более того, переход от ангармонического к гармоническому пределу колебаний атомов вследствие уменьшения их амплитуды при понижении температуры образца приводит к температурно-независимому поведению параметров кристаллической решетки уже ниже 105 К. Следует подчеркнуть, что интенсивность исследованных дифракционных максимумов в районе спиновой реориентации также не изменяется.

Результаты рентгенографических исследований, полученные на монокристалле TmFeO_3 , полностью аналогичны таковым, полученным на монокристаллах ErFeO_3 [15], и согласуются с выводами ранней работы [16], в которой для монокристалла ErFeO_3 на основе мессбауэровской спектроскопии установлено отсутствие неэквивалентных позиций ионов Fe^{3+} в области спиновой реориентации.

Заключение

Таким образом, комплекс рентгенографических исследований, проведенных на монокристалле TmFeO_3 , показывает, что в области спиновой реориентации в пределах указанной в тексте точности из-

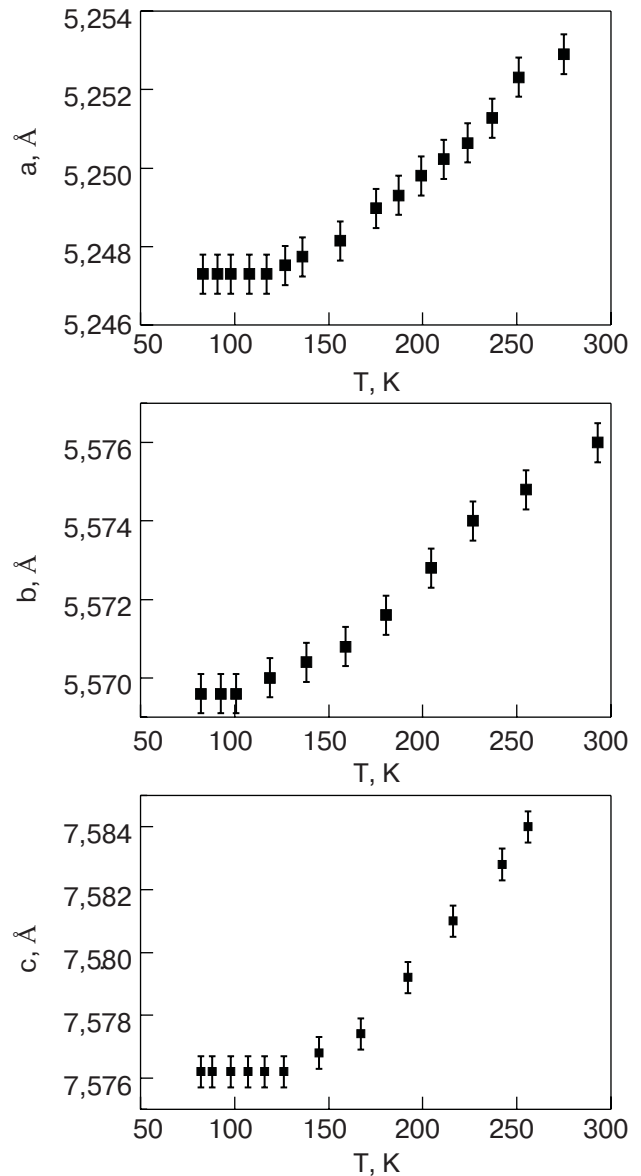


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки монокристалла TmFeO_3 .

мерений понижение симметрии кристаллической решетки не наблюдается. Параметры решетки изменяются плавно в области температур 80–300 К, не демонстрируя аномалий вблизи точек ориентационных фазовых переходов T_1 и T_2 . Результаты φ -сканирования убедительно показывают, что в области реориентации, вопреки предположению о понижении симметрии кристаллической структуры между двумя переходами, доменная структура не формируется, т.е. в монокристалле TmFeO_3 не происходят искажения, понижающие симметрию решетки от ромбической до моноклинной. Все полученные данные согласуются с таковым для ортоферрита ErFeO_3 .

Полученные результаты позволяют утверждать, что переходы Γ_4 - Γ_{24} - Γ_2 в ортоферритах имеют чисто магнитную природу. И это убедительно коррелирует с тем фактом, что спиновая реориентация хорошо описывается чисто магнитной модифицированной теорией среднего поля [10].

Работа частично поддержана ГФФИ, грант Ф7/203-2004, Я. Базалий — DARPA/ARO, контракт DAAD19-01-C-006.

1. R. White, *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
2. К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
3. A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R.V. Pisarev, and Th. Rasing, *Nature* **429**, 850 (2004).
4. N.P. Duong, T. Satoh, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117402 (2004).
5. A.V. Kimel, A. Kirilyuk, P.A. Usachev, R.V. Pisarev, A.M. Balbashov, and Th. Rasing, *Nature* **435**, 655 (2005).
6. Н.М. Ковтун, А.С. Карначев, Е.Е. Соловьев, А.Я. Червоненкис, А.А. Шемяков, *ФТТ* **14**, 2150 (1972).
7. V.D. Doroshev, A.S. Kharnachev, N.M. Kovtun, E.E. Soloviev, A.Ya. Chervonenkis, and A.A. Shemyakov, *Phys. Status Solidi* **B51**, K31 (1972).
8. В.Г. Барьяхтар, В.А. Клочан, Н.М. Ковтун, Е.Е. Соловьев, *ФТТ* **16**, 2058 (1974).
9. Л.Т. Цымбал, Я.Б. Базалий, Т.Н. Казакей, Ю.И. Непочатых, Ф.Е. Виген, *ФНТ* **31**, 367 (2005).
10. Ya.B. Bazaliy, L.T. Tsymbal, G.N. Kakazei, A.I. Izotov, and P.E. Wigen, *Phys. Rev.* **B69**, 104429 (2004).

11. Ya.B. Bazaliy, L.T. Tsymbal, G.N. Kakazei, and P.E. Wigen, *J. Appl. Phys.* **95**, 6622 (2004).
12. Ya.B. Bazaliy, L.T. Tsymbal, G.N. Kakazei, V.I. Kamenev, and P.E. Wigen, *Phys. Rev.* **B72**, 174403 (2005).
13. Л.Т. Цымбал, Я.Б. Базалий, Т.Н. Казакей, Ф.Е. Виген, *УФЖ* **50**, 883 (2005).
14. Е.А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, АН СССР, Москва (1963).
15. L.T. Tsymbal, V.I. Kamenev, Ya.B. Bazaliy, D.A. Khara, and P.E. Wigen, *Phys. Rev.* **B72**, 052413 (2005).
16. R.W. Grant and S. Geller, *Solid State Commun.* **7**, 1291 (1969).

Structural properties of TmFeO_3 in the region of spontaneous reorientation

L.T. Tsymbal, V.I. Kamenev, Ya.B. Bazaliy, D.A. Khara, and P.E. Wigen

The x-ray investigations of the TmFeO_3 single-crystal in the region of spontaneous spin reorientation exhibit no lattice distortions which would occur if the lattice symmetry was reduced from rhombic to monoclinic. This supports the purely magnetic nature of the Γ_2 - Γ_{24} - Γ_4 spin rotation in orthoferrites.

Keywords: x-ray investigations, spin reorientation, lattice symmetry.