Физика низких температур, 1995, т. 21, № 6, с. 617–620 УДК 538.69/539

Магнитные фазы и квадрупольные эффекты в редкоземельных ортохромитах

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

Донецкий физико-технический институт НАН УКраины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Московский государственный университет, физический факультет, Россия, 119899, г. Москва, Ленинские горы

Статья поступила в редакцию 10 октября 1994 г., после переработки 13 января 1995 г.

Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер ^{53}Cr исследован ряд замещенных и незамещенных редкоземельных ортохромитов. Установлена корреляция между магнитным упорядочением ионов Cr^{3+} и величиной квадрупольного расщепления спектра ЯМР. Обнаружены неоднородности локальных и обменных полей, а также градиента электрического поля в замещенных ортохромитах. Обсуждены возможные причины этих неоднородностей.

Методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ядер ^{53}Cr досліджено ряд заміщених і незаміщених рідкісноземельних ортохромітів. Виявлено кореляцію між магнітним упорядкуванням іонів Cr^{3+} і величиною квадрупольного розщеплення спектра ЯМР. Досліджено неоднорідності локальних і обмінних полів, а також градієнта електричного поля у заміщених ортохромитах. Обмірковано можливі причини цих неоднорідностей.

При исследовании методом ЯМР ядер ^{53}Cr магнитных фазовых переходов типа «порядок—порядок» в ряде редкоземельных ортохромитов основных (незамещенных) составов [1–6] нами была замечена корреляция между магнитной конфигурацией, в которой упорядочиваются ионы Cr^{3+}, и величиной квадрупольного расщепления спектра ЯМР ядер ^{53}Cr. Идентифицируя магнитные фазы по независимым измерениям, а также по измерениям ЯМР во внешнем магнитном поле, мы установили, что фазе $\Gamma_2(G_zF_x)$ соответствует максимальное квадрупольное расщепление $\approx$ 1МГц, фазе $\Gamma_4(G_xF_z)$ — минимальное, не превышающее 0,5 МГц. В тех случаях, когда удавалось наблюдать ЯМР в фазе $\Gamma_1(G_y)$, квадрупольное расщепление находилось в пределах 0,62–0,64 МГц. Исключений из этого правила нами не выявлено. Поэтому величина квадрупольного расщепления может быть удобным параметром, дающим возможность идентифицировать магнитную конфигурацию в ортохромитах (а может быть, и вообще в ромбических кристаллах) без применения других, более трудоемких методов. Проверить эту гипотезу мы решили на ряде ортохромитов, замещенных по редкоземельной подрешетке. Во-первых, такие замещения индуцируют большое количество спин-переориентационных переходов. Во-вторых, существует большое количество работ, связанных с прямым определением фаз из магнитных измерений. В настоящей работе приведены результаты исследований замещенных ортохромитов, на которых нам удалось наблюдать сигналы ЯМР ядер ^{53}Cr .

Образцы и методика

Исследования проводились с помощью импульсного ЯМР по двухимпульсной методике Хана. Использовались монокристаллические образцы, выращенные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Для устранения интенсивных магнитоакустических «хвостов» образцы перед измерением размельчались и помещались в парафин. Следует отметить, что во многих случаях сигнал ЯМР удалось зарегистрировать лишь при температуре жидкого азота, когда предусилитель приемника располагался максимально близко к образцу. Для получения температур от 4,2 до 77 К и выше необходимо было использовать продувки и криостаты, что неизбежно вызывало удлинение связи образец — предусилитель и, как следствие, сильное ослабление сигнала. Кроме того, очень малые времена релаксации ($\approx$ 20 мкс), наличие интенсивных магнитоакустических колебаний, уширение квадрупольных компонент за счет сателлитов затрудняли регистрацию эхо-сигнала. Однако нам удалось почти во всех приведенных ниже случаях получить полностью разрешенные квадрупольные триплеты, что позволило с уверен-

© А. С. Карначев, М. М. Лукина, Е. Е. Соловьев, 1995

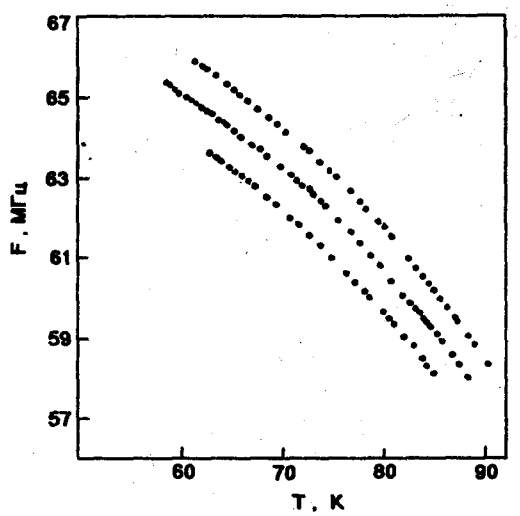

Рис. 1. Температурная зависимость частот ЯМР ^{53}Cr в $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$.

ностью судить о величине квадрупольного расщепления.

$Tb_{0,1}Y_{0,9}CrO_3$. Условия возбуждения: длительность возбуждающих импульсов $\tau_1 = 1{,}6$ мкс; $\tau_2 = 2{,}2$ мкс; задержка между импульсами $\tau_{12} = 7$ мкс. Частота следования пар импульсов $f = 500$ Гц. Спектр ЯМР при температуре 77 К состоит из трех эквидистантных линий: 61,8; 62,9; 64,0 МГц. Полуширина линии каждой из компонент $\approx 0{,}35$ МГц.

$Dy_{0,11}Y_{0,89}CrO_3$. Условия возбуждения: $\tau_1 = 3{,}5$ мкс; $\tau_2 = 7$ мкс; $\tau_{12} = 14$ мкс. Частота следования $f = 250$ Гц. Спектр ЯМР при температуре 77 К состоит из трех эквидистантных линий: 62,08; 62,60; 63,12 МГц. Полуширина каждой из компонент $\approx 0{,}1$ МГц.

$Dy_{0,3}Y_{0,7}CrO_3$. Условия возбуждения: $\tau_1 = 0{,}6$ мкс; $\tau_2 = 1{,}2$ мкс: $\tau_{12} = 7$ мкс. Частота следования $f = 500$ Гц. Спектр ЯМР при температуре 77 К состоит из трех эквидистантных линий: 61,96; 62,58; 63,20 МГц. Полуширина каждой из компонент $\approx 0{,}4$ МГц.

$Y_{0,1}Lu_{0,9}CrO_3$. Условия возбуждения: $\tau_1 = 1{,}8$ мкс; $\tau_2 = 2{,}6$ мкс: $\tau_{12} = 60$ мкс. Частота следования $f = 500$ Гц. Спектр ЯМР при температуре 77 К состоит из трех полуразрешенных линий с квадрупольным расщеплением, не превышающим 0,5 МГц. Уширенный и слабо разрешенный спектр, вероятно, связан с тем обстоятельством, что ориентационный фазовый переход, наблюдавшийся в этом соединении [7], происходит приблизительно при 77 К.

$Er_{0,05}Y_{0,95}CrO_3$. Условия возбуждения: $\tau_1 = 3$ мкс; $\tau_2 = 6$ мкс; $\tau_{12} = 20$ мкс. Частота следования $f = 500$ Гц. Спектр ЯМР при температуре 77 К состоит из трех эквидистантных линий: 62,05; 62,55; 63,05 МГц. Полуширина каждой из компонент $\approx 0{,}1$ МГц.

$Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$. В этом соединении сигнал был значительно мощнее, чем в предыдущих, и нам удалось получить температурную зависимость частот ЯМР в диапазоне температур 58–91 К. Эта зависимость представлена на рис. 1. Спектр, как и в предыдущих случаях, представляет собой три эквидистантно расположенные линии с квадрупольным расщеплением 1,1 МГц. Условия возбуждения $\tau_1 = 0{,}6$ мкс; $\tau_2 = 1{,}2$ мкс; $\tau_{12} = 15$ мкс. Частота следования $f = 500$ Гц.

Обсуждение результатов

Результаты измерений квадрупольного расщепления спектров ЯМР ^{53}Cr представлены в таблице. Кроме величины расщепления (в МГц) здесь представлены температура или температурный диапазон измерений и указана соответствующая литература. Для всех основных (незамещенных) составов магнитные конфигурации, идентифицированные нами с помощью ЯМР, подтверждены другими методиками (магнитными, нейтронографическими и др.) [8–14]. Магнитными измерениями идентифицированы также фазы в $Dy_{0,11}Y_{0,89}CrO_3$ [15], $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$ [16], $Y_{0,1}Lu_{0,9}CrO_3$ [7], $Ho_{0,07}Y_{0,93}CrO_3$ и $Tb_{0,1}Y_{0,9}CrO_3$ [17]. Данные об идентификации магнитных фаз в составах $Er_{0,05}Y_{0,95}CrO_3$ и $Dy_{0,3}Y_{0,7}CrO_3$ в литературе отсутствуют. Однако

Таблица

Квадрупольное расщепление спектров ЯМР ^{53}Cr в ряде редкоземельных ортохромитов (МГц)

Образец	T, K	Γ_1	Γ_2	Γ_4
$YCrO_3$ [1,4]	2–80			0,50
$ErCrO_3$ [1,3]	2–91	0,64		0,45
$GdCrO_3$ [3]	4–10		1,1	0,47
$EuCrO_3$ [4]	1,8–4,2			0,34
$TmCrO_3$ [5]	1,9–66		0,88	0,34
$Ho_{0,07}Y_{0,93}CrO_3$ [6]	40–67		1,25	0,50
$Y_{0,1}Lu_{0,9}CrO_3$ *	77			< 0,50
$Er_{0,05}Y_{0,95}CrO_3$ *	77			0,50
$Tb_{0,1}Y_{0,9}CrO_3$ *	77		1,1	
$Dy_{0,11}Y_{0,89}CrO_3$ *	77			0,5
$Dy_{0,3}Y_{0,7}CrO_3$ *	77	0,62		
$Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$ *	58–91		1,1	

* Настоящая работа

наша гипотеза, что при 77 K в $Dy_{0,3}Y_{0,7}CrO_3$ образуется фаза Γ_1, находит косвенное подтверждение в выводах работы [17], согласно которым магнитный момент Dy^{3+} имеет значительную проекцию на *b*-ось кристалла (согласно этой работе, угол между магнитными моментами ионов Dy^{3+} и *a*-осью кристалла в *ab*-плоскости составляет 63°). Это позволяет предположить, что при достаточно высокой концентрации диспрозия в $YCrO_3$ возможно возникновение конфигурации Γ_1.

В $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$ при температурах, близких к 91 K, нами была замечена тонкая структура спектра ЯМР ядер ^{53}Cr. Этот факт проиллюстрирован на рис. 2 (*а,б*). Условия возбуждения для обоих случаев (T = 69 и 78,2 K) одинаковы, а именно: τ_1 = 0,6 мкс; τ_2 = 1,2 мкс; τ_{12} = 20 мкс: частота следования f = 500 Гц.

Чтобы получить лучшее разрешение сателлитной структуры спектра в $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$, нами предпринят ряд дополнительных мер. Прежде всего увеличена длительность возбуждающих импульсов до τ_1 = 2 мкс и τ_2 = 4 мкс. Чтобы сигнал свободной прецессии не накладывался на сигнал эха, расстояние между зондирующими импульсами было увеличено до 27 мкс. Такие условия возбуждения позволили сузить все линии спектра и, таким образом, прояснить его сателлитную структуру. Однако этот прием приводит к уменьшению амплитуды эха. Чтобы увеличить амплитуду сигнала, нам пришлось регистрировать спектр, помещая образец непосредственно в азотную ванну, а не в проточный криостат. В этом случае сокращается связь образец — предусилитель и тем самым увеличивается сигнал. Полученный таким образом сигнал представлен на рис. 2,*в*. Видно, что температурная зависимость основных линий и сателлитов различна, более того, она различна также у каждого из сателлитов. Этот факт может быть связан с тремя возможными причинами: 1) поворот спинов Cr^{3+} и связанное с ним неодинаковое расщепление квадрупольных компонент [3]; 2) влияние неоднородности локальных и обменных полей, вызванной наличием в окружении Cr^{3+} различных редкоземельных ионов [18]; 3) температурное изменение собственно квадрупольных параметров, в частности, изменение компонент тензора градиента электрического поля (ГЭП).

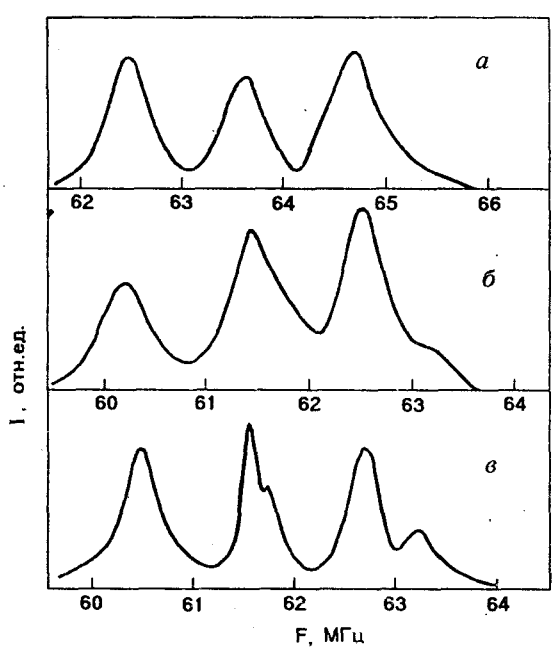

Рис. 2. Вид спектра ЯМР ^{53}Cr в $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$ при различных T, K : 69 (*а*); 78,2 (*б*); 77 (*в*) (повышенное разрешение).

Первую из причин легко исключить, поскольку, по данным работы [16], спин–переориентационный фазовый переход в $Dy_{0,2}Er_{0,8}CrO_3$ происходит вблизи температуры 17 K, а при температуре 77 K существует устойчивая фаза Γ_2, в которой вращение спинов ядер Cr^{3+} отсутствует.

Что касается второй из указанных причин, то при обсуждении результатов измерений для ортоферрита ($Sm_{0,55}Tb_{0,45}FeO_3$) в работе [18] было сделано два допущения, приведших к удовлетворительному результату, но спорных, на наш взгляд, для случая, рассматриваемого в настоящей работе. Эти допущения следующие. Во-первых, предполагалось, что величины локального поля и обменного интеграла зависят только от числа, а не от характера распределения примесных 4*f*-ионов в окружении 3*d*-иона. Во-вторых, предполагалось, что добавки (положительные или отрицательные) в локальное поле и обменный интеграл, возникающие при замене одного редкоземельного иона на другой в окружении 3*d*-иона, прямо пропорциональны числу таких замен, и, следовательно, сателлитная структура спектра должна представлять собой набор равноостоящих друг от друга линий.

Полагая, как и в [18], распределение основных и примесных редкоземельных ионов в решетке равновероятным, мы провели разложение спектра и выяснили, что никаким эквидистантным расположением сателлитов при данной концентрации примеси нельзя описать экспериментальный спектр (даже для центральной компоненты триплета, для которой несущественны чисто квадрупольные вклады).

Таким образом, нам представляется, что в данном случае по крайней мере второе из вышеуказанных предположений работы [18] несостоятельно.

Тем не менее эксперимент однозначно свидетельствует о наличии неоднородности обменных полей. Причиной может быть изменение геометрии сверхобменных связей $Cr^{3+}-O^{2}-Cr^{3+}$ при частичном замещении одних редкоземельных ионов другими, различающимися ионными радиусами.

Этими же причинами, скорее всего, вызвана и неоднородность компонент тензора ГЭП, выразившаяся в неодинаковом смещении боковых компонент квадрупольного триплета. Отметим, что, согласно результатам эксперимента, обе неоднородности имеют один порядок величины.

Мы предполагаем, что описанная методика определения магнитных фаз может быть применена ко всем перовскитоподобным соединениям с исследуемым ядром, имеющим спин $I > 1/2$, и, в частности, к высокотемпературным сверхпроводникам.

1. А. С. Карначев, Т. К. Соболева, Е. Е. Соловьев, Е. П. Стефановский, *ФТТ* 21, 1451 (1979).
2. А. С. Карначев, Н. М. Ковтун, М. И. Куркин, Е. Е. Соловьев, А. А. Ткаченко, *ЖЭТФ* 85, 224 (1983).
3. А. С. Карначев, Ю. И. Клечин, Н. М. Ковтун, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, А. А. Ткаченко, *ЖЭТФ* 85, 670 (1983).
4. А. С. Карначев, Н. М. Ковтун, М. И. Куркин, Е. Е. Соловьев, А. А. Ткаченко, М. М. Лукина, *ЖЭТФ* 88, 988 (1985).
5. А. С. Карначев, Ю. И. Клечин, Н. М. Ковтун, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, А. А. Ткаченко, *ЖЭТФ* 92, 279 (1987).
6. А. С. Карначев, М. М. Лукина, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, *ФТТ* 34, 3572 (1992).
7. А. М. Кадомцева, Г. Г. Артемьев, М. М. Лукина, В. Н. Милов, В. И. Недельско, М. В. Семенова, Е. В. Синицын, *Письма в ЖЭТФ* 38, 383 (1983).
8. E. F. Bertaut, J. Mareschal, G. de Vries, R. Aleonard, R. Rauthenef, J. P. Rebonillat, and V. Zarubicka, *IEEE Trans. Magn.* 2, 453 (1966).
9. A. Hasson, R. M. Hornreich, Y. Komet, B. M. Wanklin, and I. Yaeger, *Phys. Rev.* B12, 5051 (1975).
10. P. Patand and J. Sivardiere, *J. Phys. (Paris)* 31, 803 (1970).
11. I. A. Hodges, P. Imbert, and A. Schuhl, J. *Magn. Magn. Mater.* 43, 101 (1984).
12. L. Holmes, M. Eibshütz, and L. G. van Uitert, J. *Appl. Phys.* 41, 1184 (1970).
13. K. Tsushima, T. Tamaki, and R. Yamaura, *Труды МКМ-73*, 5, 270 (1973).
14. S. Washimiya and G. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* 45, 1204 (1978).
15. Д. В. Белов, И. А. Зорин, А. М. Кадомцева, М. М. Лукина, В. М. Матвеев, Г. Г. Артемьев, *ФТТ* 29, 1592 (1987).
16. А. М. Кадомцева, М. Д. Кузьмин, М. М. Лукина, А. А. Мухин, *ЖЭТФ* 94, 251 (1988).
17. И. А. Зорин, *Дис... канд. физ.-мат. наук*, Москва (1987).
18. А. П. Агафонов, А. С. Карначев, Н. М. Ковтун, А. С. Москвин, Е. Е. Соловьев, *ФТТ* 23, 3376 (1981).

Magnetic phases and quadrupolar effects in rare-earth orthochromites

A. S. Karnachev, M. M. Lukina, and E. E. Solov'ev

A variety of substituted and unsubstituted rare-earth orthochromites has been investigated by the ^{53}Cr NMR technique. Correlation between magnetic ordering of ^{53}Cr ions and the magnitude of the NMR spectrum quadrupole splitting has been established. The inhomogeneity of local and exchange fields as well as the electric field gradient in substituted orthochromites has been investigated.