

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ГАДОЛИНИЕВОГО ФЕРРОБОРАТА $GdFe_3(BO_3)_4$

А. И. Панкрац*, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 29 марта 2004 г.

Исследован антиферромагнитный резонанс в монокристаллах ромбоэдрического гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$. Исследованы частотно-полевые зависимости антиферромагнитного резонанса в диапазоне частот 26–70 ГГц и температурные зависимости резонансных параметров для магнитного поля, ориентированного вдоль оси кристалла и в базисной плоскости. Установлено, что при $T = 38$ К происходит упорядочение подсистемы железа, которую можно представить как двухподрешеточный антиферромагнетик с анизотропией типа «легкая плоскость». При температурах ниже 20 К обнаружено сильное влияние на анизотропные свойства кристалла гадолиниевого подсистемы, имеющей противоположный знак анизотропии. В результате этого влияния при $T = 10$ К происходит спонтанный спин-переориентационный переход из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Ниже 10 К обнаружены индуцированные магнитным полем переходы между состояниями. Построены экспериментальные фазовые диаграммы на плоскости «температура – магнитное поле» для полей, ориентированных вдоль оси кристалла и в базисной плоскости. В рамках простой модели вычислены критические поля переходов, хорошо совпадающие с экспериментальными значениями, измеренными при $T = 4.2$ К для обеих ориентаций поля.

PACS: 75.25.+z, 76.50.+g

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы, магнитная подсистема которых образована ионами разного сорта, обладают интересными магнитными свойствами. Особенно ярко это проявляется в редкоземельных магнетиках, в которых редкоземельные ионы взаимодействуют с $3d$ -ионами группы железа. Большинство редкоземельных ионов являются сильноанизотропными, и магнитная анизотропия в таких кристаллах, как правило, определяется конкуренцией анизотропных взаимодействий этих групп ионов. Это приводит к появлению спин-переориентационных переходов — как спонтанных, происходящих при изменении температуры, так и индуцированных магнитным полем. Переходы такого типа и магнитные фазовые диаграммы хорошо изучены в редкоземельных ферритах-гранатах и ортоферритах [1].

Значительно менее исследован еще один класс редкоземельных кристаллов с общей формулой

$RM_3(BO_3)_4$, в которых R — редкоземельный элемент и $M = Fe, Cr, Al, Ga, Sc$ [2–5]. Эти соединения не только интересны с магнитной точки зрения, но и перспективны для лазерной техники и генерации второй оптической гармоники. Кристаллы имеют ромбоэдрическую структуру хантита и принадлежат к пространственной группе $R32$ [6]. Магнитные свойства этого класса редкоземельных кристаллов практически не изучены. Температурные зависимости намагниченности, измеренные на поликристаллических образцах $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Y, La, Nd, Eu, Ho$ [6, 7], позволили предположить антиферромагнитный порядок в этих соединениях.

Более подробные и информативные исследования были проведены недавно на монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ [8]. Были обнаружены аномалии на температурных зависимостях намагниченности вблизи 10 и 40 К. Кроме того, при температурах ниже 10 К на полевых зависимостях намагниченности для поля, направленного вдоль оси кристалла, обнаружены скачки намагниченности. Эти скачки

*E-mail: pank@iph.krasn.ru

были интерпретированы как спин-флоп-переходы. На основании этих данных в работе [8] была предложена модель магнитной структуры $GdFe_3(BO_3)_4$, достоверность которой вызывает сомнения.

Однозначно установить магнитную структуру кристалла, основываясь только на данных магнитных измерений, весьма трудно. Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении магнитной структуры и фазовых переходов гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ с помощью антиферромагнитного резонанса (АФМР), поскольку метод магнитного резонанса очень чувствителен к магнитной структуре кристалла.

Подчеркнем, что кристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ является первым представителем семейства кристаллов со структурой хангита, для которого подробно изучены магнитная структура и магнитная фазовая диаграмма. Выбор именно этого кристалла для такого рода исследований очень удачен, так как оба магнитоактивных иона, Fe^{3+} и Gd^{3+} , являются S -ионами. Это обстоятельство особенно важно для резонансных исследований, поскольку оно определяет достаточно узкие линии резонансного поглощения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В эксперименте использованы монокристаллические образцы $GdFe_3(BO_3)_4$, технология синтеза которых описана в работе [8]. В измерениях использовались объемные монокристаллические образцы с размерами до 2 мм с четко выраженной огранкой.

Магнитный резонанс исследован в диапазоне частот 25–70 ГГц в температурном интервале 4.2–60 К с помощью автоматизированного спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем [9].

На рис. 1 приведена частотно-полевая зависимость АФМР, измеренная при $T = 4.2$ К в магнитном поле, направленном вдоль главной оси c кристалла. На этой зависимости можно четко выделить две области. В области малых магнитных полей наблюдаются две ветви колебаний (1 и 1'), частоты которых линейно зависят от поля, а ширина линии для лучших образцов не превышает 110 Э в диапазоне 37 ГГц. Обе ветви имеют одинаковое начальное расщепление около 29 ГГц, частота одной из них линейно увеличивается с полем, а другой — уменьшается. В полях больше $H_c \approx 6.0$ кЭ обе эти ветви магнитного резонанса пропадают (максимальная резонансная частота верхней ветви составляет при-

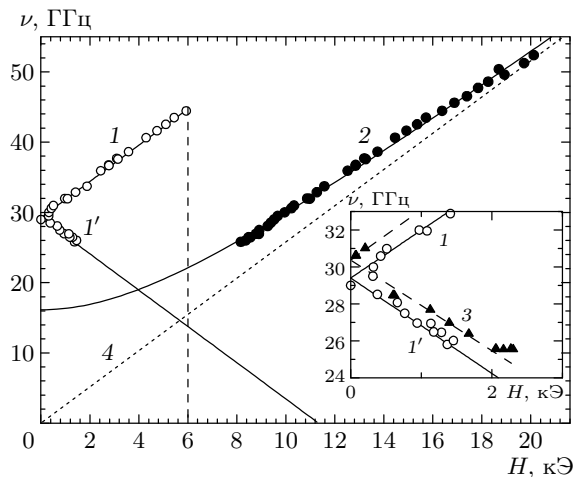


Рис. 1. Частотно-полевая зависимость антиферромагнитного резонанса в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T = 4.2$ К, $H \parallel c$. Линия 4 соответствует парамагнитной зависимости $\nu = \gamma H$. На вставке — начальный участок зависимости для $GdFe_3(BO_3)_4$ (1 и 1') и $GdFe_{3-x}Ga_x(BO_3)_4$ (3)

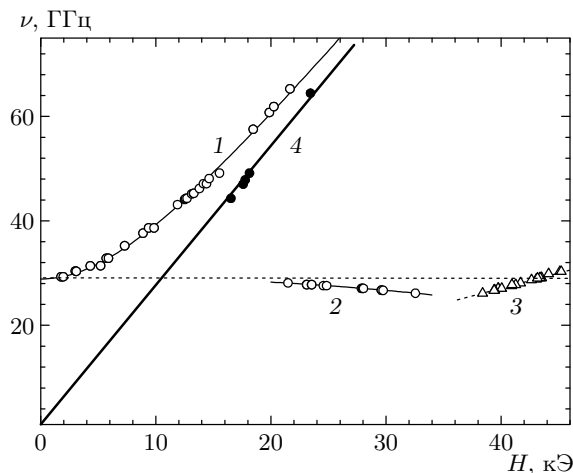


Рис. 2. Частотно-полевые зависимости антиферромагнитного резонанса при $T = 4.2$ К, магнитное поле перпендикулярно оси кристалла

мерно 44.4 ГГц) и вместо них появляется одна ветвь колебаний 2, частота которой растет с увеличением поля, а расщепление меньше, чем для первых двух ветвей колебаний.

Частотно-полевые зависимости АФМР, измеренные при температуре 4.2 К для магнитного поля в базисной плоскости, показаны на рис. 2. При такой ориентации магнитного поля наблюдаются две ветви колебаний с таким же начальным расщеплением,

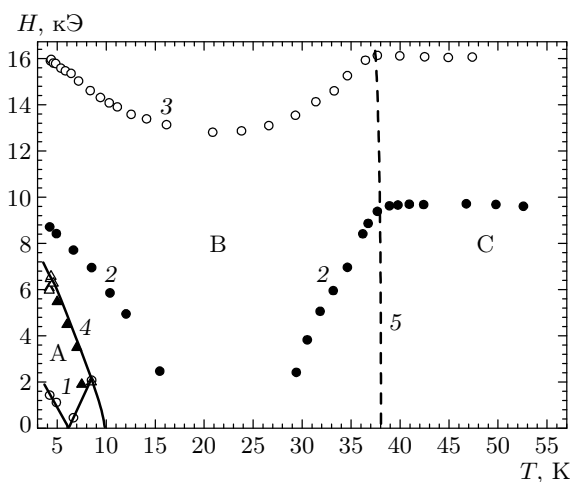


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных и критических полей при $H \parallel c$ при частотах 26.11 ГГц — кривые 1, 2 и 44.48 ГГц — кривая 3. Области состояний: А — легкоосное, В — легкоплоскостное, С — парамагнитное. Светлые треугольники — данные АФМР, темные — данные [8]

как и при $H \parallel c$ на рис. 1. Частота одной из них (1) нелинейно увеличивается с ростом магнитного поля. Другая ветвь (2) является убывающей с шириной линии по магнитному полю в 6–8 раз больше, чем для первой ветви, частота ее медленно уменьшается с ростом поля. Кроме того, в больших полях наблюдается еще одна узкая резонансная линия (3), показанная на рисунке треугольниками, частота которой медленно увеличивается с ростом магнитного поля.

Температурные зависимости резонансных полей для ориентации магнитного поля вдоль оси кристалла измерены на частотах 26.11 и 44.48 ГГц (рис. 3). На низкой частоте наблюдается резонансное поглощение, соответствующее как низкополевой области (линия 1), так и высокополевой (линия 2). При этом в низкополевой области резонансное поле с ростом температуры сначала уменьшается до нуля, потом увеличивается. Выше температуры примерно 8.5 К этот резонанс пропадает. Резонансное поле для высокополевой ветви резонанса также резко уменьшается с ростом температуры, достигая нулевого значения приблизительно при 18 К. В интервале 18–28 К резонансное поглощение на этой частоте вообще не наблюдается. Затем, начиная с $T \approx 28$ К, резонансное поглощение снова появляется, причем резонансное поле увеличивается с дальнейшим ростом температуры и выходит на плато при $T \approx 38$ К. Поскольку частота 44.48 ГГц чуть выше максималь-

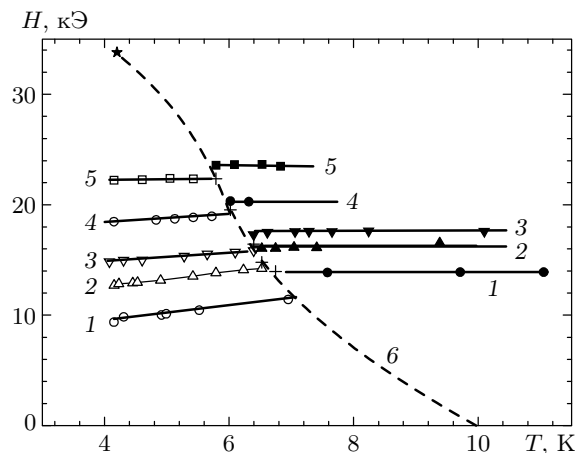


Рис. 4. Температурная зависимость резонансных и критических полей при $H \parallel c$ при частотах 38.63 ГГц — кривая 1, 44.32 ГГц — 2, 47.04 ГГц — 3, 57.55 ГГц — 4, 64.45 ГГц — 5. Штриховая линия 6 проведена «на глаз»

ной частоты верхней ветви колебаний низкополевой области резонанса, во всей области температур наблюдается только резонансное поглощение, соответствующее высокополевой ветви. При этом температурная зависимость резонансного поля качественно ведет себя так же, как и на более низкой частоте: резонансное поле с ростом температуры сначала уменьшается, достигая минимума в районе 20 К, затем увеличивается и выходит на плато также вблизи температуры 38 К.

Температурная зависимость резонансных параметров при ориентации магнитного поля в базисной плоскости кристалла ведет себя иначе. На рис. 4 приведены температурные зависимости резонансных полей, измеренные на разных частотах. При нагревании кристалла резонансные поля сначала монотонно увеличиваются. Затем при некоторой температуре резонансный спектр резко изменяется, температурный интервал этого изменения занимает менее 1 К. На рис. 5 показана трансформация резонансного спектра, измеренная на частоте 44.32 ГГц. При нагревании кристалла вплоть до температуры около 6 К в спектре присутствует одна неоднородно уширенная линия, соответствующая ветви 1 на рис. 2 (слабый пик на левом крыле резонансной линии, по нашему мнению, является неоднородным пиком). При $T = 6.2$ К кроме этой резонансной линии в более высоких магнитных полях выше некоторого критического значения, отмеченного на рисунке стрелкой, появляется дополнительное резонансное поглощение. По мере увеличения температуры критиче-

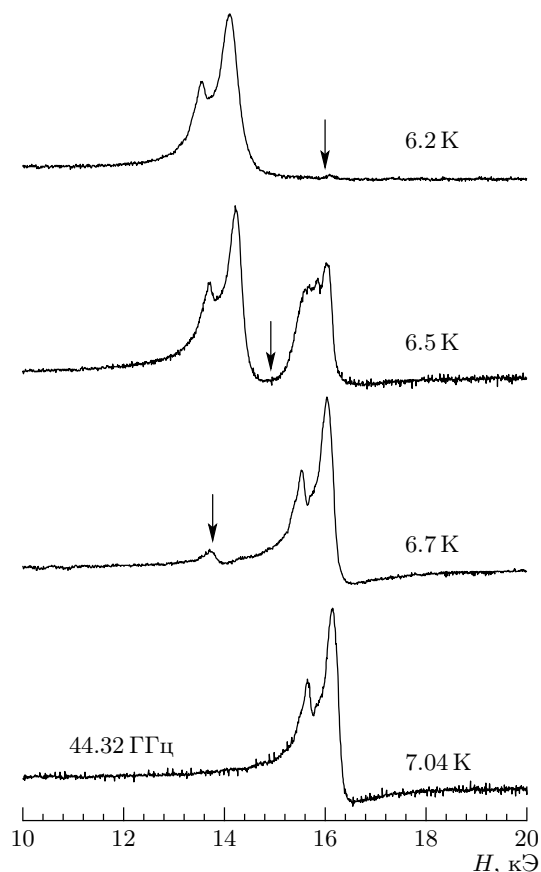


Рис. 5. Трансформация спектра резонансного поглощения на частоте 44.32 ГГц в магнитном поле, перпендикулярном оси кристалла, при изменении температуры

ское поле уменьшается и при $T = 6.5$ К спектр поглощения содержит две линии поглощения, а с дальнейшим повышением температуры низкополевая линия поглощения исчезает и остается только высокополевая.

С повышением частоты резонанса температурная область, в которой происходит трансформация резонансного спектра, смещается в область более низких температур. Температурная зависимость критического поля показана на рис. 4 крестиками (линия 6). На рисунке также видно, что справа от этой линии резонансное поле высокополевой линии не зависит от температуры. На рис. 2 показана частотно-полевая зависимость (линия 4) для этого состояния кристалла, ее можно аппроксимировать линейной зависимостью, выходящей из начала координат.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разумно предположить, что магнитные свойства $GdFe_3(BO_3)_4$ определяются сосуществованием двух магнитных подсистем: ионов железа и редкоземельных ионов, связанных между собой обменным взаимодействием. Анализ резонансных данных при $T = 4.2$ К позволяет говорить о том, что при низких температурах в основном состоянии этот кристалл является антиферромагнетиком с легкой осью анизотропии, параллельной главной оси кристалла. Действительно, в этом случае зависимости резонансных частот от магнитного поля H_0 , приложенного вдоль оси c кристалла и меньшего, чем критическое поле спин-флоп-перехода H_{sf} , имеют следующий вид [10, 11]:

$$\frac{\nu_{1,2}}{\gamma_{\parallel}} = \sqrt{(2H_E + H_A)H_A} \pm H_0 \left(1 - \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}}\right), \quad (1)$$

$$H < H_{sf} = \sqrt{(2H_E - H_A)H_A},$$

и в спин-флоп-фазе:

$$\left(\frac{\nu_1}{\gamma_{\parallel}}\right)^2 = H_0^2 \frac{2H_E(2H_E + H_A)}{(2H_E - H_A)^2} - 2H_E H_A, \quad (2)$$

$$\nu_2 = 0, \quad H > H_{sf}.$$

Здесь H_E и H_A — эффективные поля соответственно обмена и анизотропии относительно оси c кристалла ($H_A > 0$), χ_{\parallel} и χ_{\perp} — антиферромагнитные восприимчивости вдоль главной оси и в базисной плоскости, γ_{\parallel} — гиромагнитное отношение для этого направления магнитного поля. На рис. 1 сплошными линиями показаны теоретические зависимости (1) для ветвей колебаний 1 и 1' со следующими параметрами: $\nu_{1c} = \gamma_{\parallel} \sqrt{(2H_E - H_A)H_A} = (29.4 \pm 0.2)$ ГГц и $\gamma_{\parallel}(1 - \chi_{\parallel}/2\chi_{\perp}) = (2.55 \pm 0.05)$ МГц/Э. Если воспользоваться значением $\gamma_{\parallel} = 2.808$ МГц/Э, полученным из ЭПР при комнатной температуре, то отношение восприимчивостей $\chi_{\parallel}/2\chi_{\perp} = 0.081$ близко к экспериментальному значению 0.083, измеренному при $T = 4.2$ К [8].

Значение магнитного поля $H_c = 6.0$ кЭ, в котором при $T = 4.2$ К исчезают ветви колебаний, описываемые уравнением (1) для $H < H_{sf}$, хорошо согласуется с характерным полем $H_c = 6.15$ кЭ скачка намагниченности, обнаруженного и интерпретированного в [8] как спин-флоп-переход. Однако ветвь колебаний 2, наблюдаемая при этой ориентации магнитного поля в полях выше 6.0 кЭ, не может быть отнесена к резонансу в спин-флоп-фазе легкоосного антиферромагнетика. Прежде всего потому, что критическое поле исчезновения резонанса легкоосной фазы H_c значительно меньше поля

спин-флоп-перехода $H_{sf} = 11.3$ кЭ, вычисленного из формулы (1). Кроме того, экспериментальную частотно-полевою зависимость в полях выше 6.0 кЭ не удается описать зависимостью (2) для спин-флоп-фазы ни при каких разумных значениях параметров. В то же время эти данные хорошо описываются зависимостью, характерной для антиферромагнетика с легкой плоскостью анизотропии [11]:

$$\left(\frac{\nu_{\parallel}}{\gamma_{\parallel}}\right)^2 = 2H_E|H'_A| + H_0^2. \quad (3)$$

Здесь $H'_A < 0$ — поле анизотропии в индуцированном легкоплоскостном состоянии. Сплошная линия на рис. 1 для ветви колебаний 2 соответствует этому уравнению с энергетической щелью $\nu_{c2} = \gamma_{\parallel}\sqrt{2H_E|H'_A|} = (16.5 \pm 0.5)$ ГГц. Таким образом, обнаруженный в работе [8] скачок намагниченности в магнитном поле $H_c = 6.15$ кЭ, приложенном в направлении главной оси, представляет собой не спин-флоп-переход в легкоосной фазе $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, а спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние, индуцированное магнитным полем. Скачок намагниченности в этом случае обусловлен переходом от параллельной восприимчивости χ_{\parallel} к значительно превышающей ее по величине перпендикулярной восприимчивости χ_{\perp} . Температурная зависимость критического поля по данным АФМР и магнитных измерений [8], показанная на рис. 3 треугольниками, представляет собой фазовую границу, разделяющую эти два состояния на плоскости «температура — магнитное поле по оси c ».

Вывод о том, что низкотемпературное состояние кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области малых полей является легкоосным состоянием, подтверждается также магнитным резонансом в поле, ориентированном в базисной плоскости. В этом случае частотно-полевые зависимости при $H_A \ll H_E$ имеют вид [11]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\nu_{\perp 1}}{\gamma_{\perp}}\right)^2 &= (2H_E + H_A)H_A + \frac{2H_E - H_A}{2H_E + H_A}H_0^2 \approx \\ &\approx (2H_E + H_A)H_A + H_0^2, \quad (4) \\ \left(\frac{\nu_{\perp 2}}{\gamma_{\perp}}\right)^2 &= (2H_E + H_A)H_A - \frac{H_A}{2H_E + H_A}H_0^2. \end{aligned}$$

Первое уравнение описывает на рис. 2 ветвь колебаний 1, частота которой растет с увеличением поля. Сплошная линия 1 на рис. 2 представляет теоретическую зависимость для $\nu_{\perp 1}$ с параметрами $\nu_{\perp c} = \gamma_{\perp}\sqrt{(2H_E + H_A)H_A} = (29.0 \pm 0.2)$ ГГц и $\gamma_{\perp} = 2.66$ МГц/Э, значение $\nu_{\perp c}$ совпадает с $\nu_{\parallel c}$ для $H \parallel c$.

Оказалось, что магнитное поле, приложенное в базисной плоскости кристалла, также может индуцировать переход в легкоплоскостное состояние. В этом состоянии частотно-полевые зависимости АФМР для магнитного поля, лежащего в базисной плоскости, в пренебрежении слабой (по данным АФМР) магнитной анизотропией в этой плоскости имеют следующий вид [11]:

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{\perp 1}}{\gamma_{\perp}} &= H_0\sqrt{1 + \frac{|H'_A|}{2H_E}} \approx H_0, \\ \left(\frac{\nu_{\perp 2}}{\gamma_{\perp}}\right)^2 &= 2H_E|H'_A| - \frac{|H'_A|}{2H_E}H_0^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Частотно-полевые зависимости для ветвей $\nu_{\perp 1}$ в легкоплоскостном и легкоосном состояниях резко различаются, причем в легкоосном состоянии из-за наличия щели в спектре колебаний резонансное поле всегда меньше, чем в состоянии с легкоплоскостной анизотропией. Трансформация резонансного спектра при нагревании кристалла, продемонстрированная на рис. 5, как раз и представляет собой переход между ветвями колебаний $\nu_{\perp 1}$ легкоосного и легкоплоскостного состояний.

Таким образом, показанная на рис. 4 температурная зависимость критического поля является фазовой границей между состояниями с легкоосной и легкоплоскостной анизотропией на плоскости «температура — магнитное поле в базисной плоскости». Температурная зависимость резонансных полей для ветви $\nu_{\perp 1}$ в легкоосном состоянии кристалла обусловлена температурной зависимостью энергетической щели в спектре (4), а в легкоплоскостном состоянии резонансное поле для $\nu_{\perp 1}$ в соответствии с (5) является не зависящим от температуры. Резонансная ветвь 2 на рис. 2 соответствует именно этой ветви колебаний индуцированной легкоплоскостной фазы.

Из температурных зависимостей резонансных полей (рис. 3) с помощью уравнений (1) и (4) можно вычислить температурные зависимости энергетических щелей ν_c^{EA} и ν_c^{EP} соответственно для легкоосного и легкоплоскостного состояний, результаты представлены на рис. 6а. На этом же рисунке приведена температурная зависимость для ν_c^{EA} , полученная из температурной зависимости резонансного поля, измеренной на частоте 38.63 ГГц для поля $H \perp c$. Результаты хорошо совпадают с данными для $H \parallel c$. Энергетическая щель ν_c^{EA} (кривая 1) стремится к нулю с приближением к температуре $T = 10$ К, следовательно, при этой температуре поле одноосной анизотропии H_A действительно меняет знак и происходит спонтанный спин-переориентационный пере-

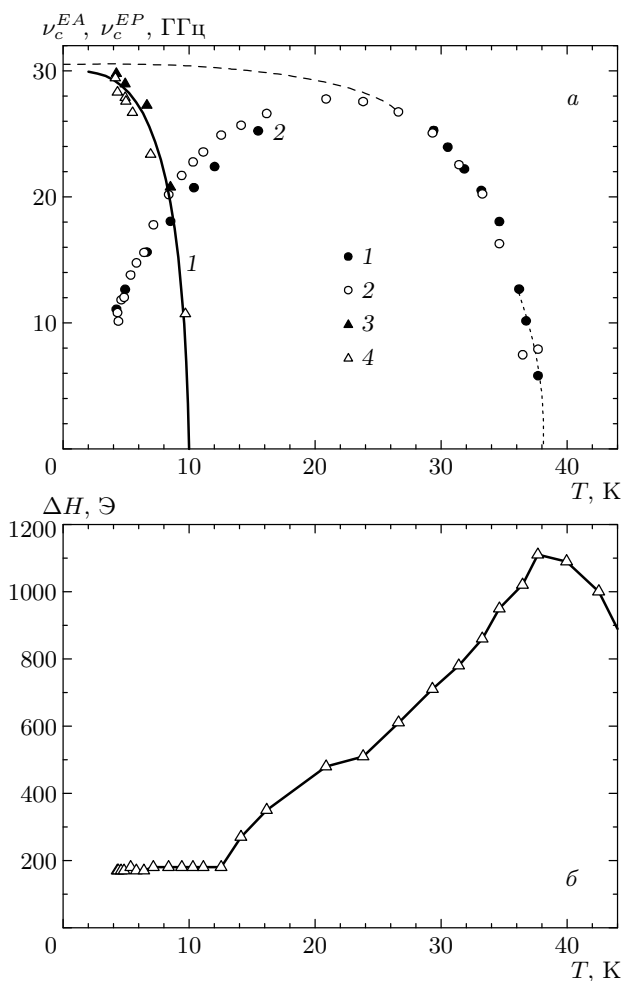


Рис. 6. *a*) Температурная зависимость энергетических щелей в спектре для легкоосного (1) и легкоплоскостного (2) состояний. Частоты и ориентация магнитного поля: кривая 1 — 26.11 ГГц, $\mathbf{H} \parallel c$, 2 — 44.48 ГГц, $\mathbf{H} \parallel c$, 3 — 26.11 ГГц, $\mathbf{H} \parallel c$, 4 — 38.63 ГГц, $\mathbf{H} \perp c$; *б*) температурная зависимость ширины линии АФМР на частоте 44.48 ГГц при $\mathbf{H} \parallel c$

ход. Наблюдаемая в работе [8] аномалия магнитных свойств вблизи 10 К связана именно с этим фазовым переходом.

Температурная зависимость для энергетической щели ν_c^{EP} (кривая 2 на рис. 6*a*) имеет необычный вид: с повышением температуры щель сначала увеличивается, выходя на плато в районе 20 К, а затем уменьшается до нуля с приближением к $T = 38$ К. По-видимому, эта температура является температурой магнитного упорядочения подсистемы ионов железа, так как спонтанное упорядочение редкоземельной подсистемы обычно происходит при значитель-

но более низких температурах [1, 12]. Граница между парамагнитным состоянием кристалла и упорядоченным состоянием железной подсистемы показана штриховой линией 5 на фазовой диаграмме рис. 3. Основное состояние подсистемы железа является антиферромагнитным с анизотропией типа легкая плоскость. Увеличение энергетической щели при понижении температуры от $T_N = 38$ К типично для антиферромагнетиков и обусловлено увеличением эффективных полей обмена и анизотропии при охлаждении кристалла. В отсутствие редкоземельной подсистемы ниже примерно 15–20 К температурная зависимость энергетической щели вышла бы на плато и практически не изменялась бы вплоть до 0 К, как показано штриховой линией на рисунке. Разумно предположить, что уменьшение энергетической щели, начинающееся при температуре примерно 20 К, связано с влиянием гадолиниевой подсистемы. По-видимому, эта подсистема имеет противоположный знак анизотропии, ее вклад в суммарную анизотропию увеличивается по абсолютной величине с понижением температуры, и при $T = 10$ К происходит спонтанная переориентация от легкоплоскостного к легкоосному состоянию.

Что касается предполагаемого состояния гадолиниевой подсистемы в этой области температур, то в принципе нельзя исключить, что эта подсистема упорядочивается именно в районе температуры $T = 20$ К. На температурной зависимости ширины линии (рис. 6*б*), измеренной на частоте 44.48 ГГц при $\mathbf{H} \parallel c$, кроме сильного уширения с приближением к температуре Нееля подсистемы железа, $T_N = 38$ К, наблюдается явно выраженное уширение линии в области 20 К. Это уширение могло быть вызвано спонтанным упорядочением в подсистеме гадолиния. Однако никаких аномалий магнитных свойств при этой температуре не замечено [8]. К тому же, как будет показано ниже, анализ кристаллографической структуры дает основания считать косвенное обменное взаимодействие в гадолиниевой подсистеме достаточно слабым. Наконец, следует сказать, что в кристалле $\text{GdGa}_3(\text{VO}_3)_4$, в котором все ионы железа замещены диамагнитными ионами, спонтанное упорядочение гадолиниевой подсистемы по данным магнитных измерений не наступает вплоть до $T = 4.2$ К [13]. Поэтому гадолиниевую подсистему во всей исследованной температурной области магнитного порядка 4.2–38 К, скорее всего, следует рассматривать как поляризованную подмагничивающим полем, создаваемым за счет обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}\text{--Gd}^{3+}$.

Предположение о возможности поляризации ред-

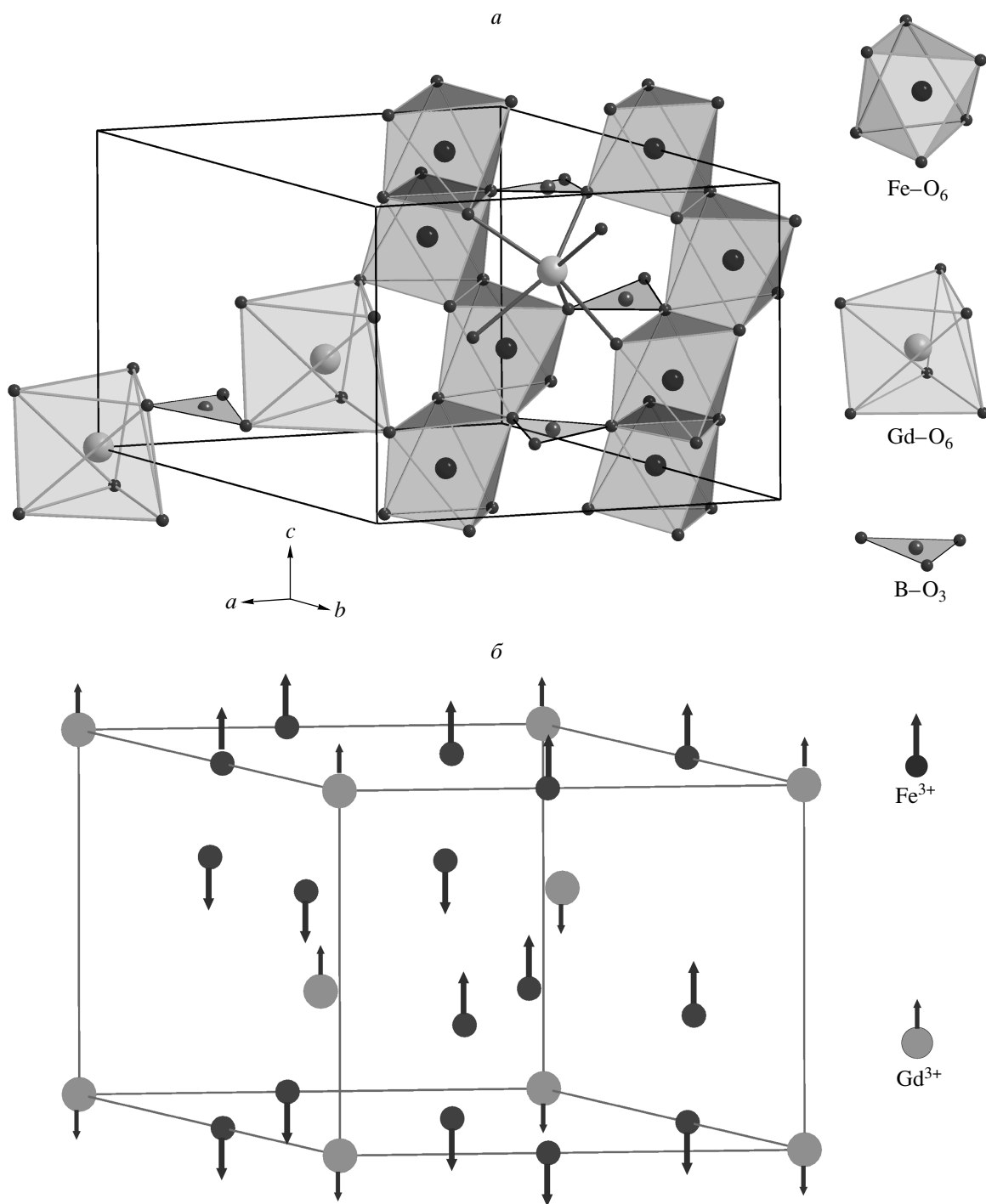


Рис. 7. *a*) Фрагмент кристаллической структуры $GdFe_3(BO_3)_4$, *б*) предполагаемая магнитная структура $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T < 10$ К

коземельной подсистемы и ее влияния на кристаллографическую анизотропию при низких температурах подтверждается анализом структуры кристалла и обменных взаимодействий гадолиниевого ферробората.

Кристаллическая структура редкоземельных ферроборатов является ромбоэдрической и при комнатной температуре принадлежит к пространственной группе $R32$ [5, 6] с параметрами $a = 9.567(3)$ Å,

$c = 7.578(2) \text{ \AA}$ [5], элементарная ячейка содержит 3 молекулы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Ионы Fe^{3+} имеют кислородное окружение в виде слегка искаженных октаэдров. Соседние октаэдры соединяются ребрами, образуя спиральную цепочку вдоль оси c , три слоя октаэдров образуют период по оси c . Кислородное окружение иона Gd^{3+} представляет собой искаженную треугольную призму, которая связана через общие вершинные ионы кислорода с октаэдрами Fe-O_6 трех соседних спиральных цепочек. На рис. 7а изображен фрагмент кристаллической структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, на котором показаны две цепочки октаэдров Fe-O_6 и две примыкающих к ним призм Gd-O_6 . Два соседних иона железа в цепочке связаны косвенным обменным взаимодействием Fe-O-Fe через два иона кислорода с углами связи 101.10° и 103.43° . Оценка обменных взаимодействий между ионами железа в цепочке на основе простой модели обменных связей [14] показывает, что эта связь является антиферромагнитной, величина обменного интеграла $J^{\text{Fe-Fe}} \approx -9 \text{ К}$. Соседние цепочки взаимодействуют между собой через связи Fe-O-Gd-O-Fe и через комплексы B-O_3 , показанные на рисунке треугольниками. Судя по отсутствию характерного для низкомерного магнетизма широкого максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости [8], этих связей между цепочками достаточно для установления трехмерного магнитного порядка в подсистеме железа.

Если рассматривать структуру гадолиниевого ферробората как чередующиеся вдоль оси c плоскости, содержащие ионы железа и гадолиния, то каждый ион гадолиния связан косвенным взаимодействием Gd-O-Fe с ионами железа двух соседних плоскостей, принадлежащих к одной подрешетке, и не связан с ионами железа своей плоскости, образующими другую подрешетку. По оценкам [14] обменные взаимодействия Gd-O-Fe , поляризующие подсистему гадолиния при $T < T_N$, также являются антиферромагнитными и слабее обменных взаимодействий в подсистеме железа. Слабость этого взаимодействия объясняется тем, что расстояние между ионами гадолиния и кислорода $R_{\text{Gd-O}} = 2.4 \text{ \AA}$ в этой цепочке существенно превышает расстояния $R_{\text{Fe-O}} = 1.99\text{--}2.04 \text{ \AA}$. Однако поляризующая обменная связь между ионом железа и ионом редкоземельного элемента в структуре хантита, к которой принадлежит кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, по-видимому, сильнее аналогичного взаимодействия в редкоземельных ортоферритах, в которых ионы редкоземельных элементов связаны с ионами железа раз-

ных подрешеток, и изотропный обмен по этой причине почти полностью скомпенсирован [1, 15, 16].

В свою очередь, ионы гадолиния связаны между собой только через комплексы B-O_3 . При этом в цепочке взаимодействий $\text{Gd-BO}_3\text{-Gd}$ оба плеча характеризуются значительными расстояниями $R_{\text{Gd-O}} = 2.4 \text{ \AA}$. По-видимому, по этой причине косвенное обменное взаимодействие в гадолиниевой подсистеме слабее поляризующего взаимодействия со стороны железной подсистемы, и это объясняет отсутствие вплоть до $T = 4.2 \text{ К}$ спонтанного магнитного порядка в подсистеме гадолиния кристалла $\text{GdGd}_3(\text{BO}_3)_4$.

С учетом всех этих особенностей в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низких температурах наиболее вероятно следующая магнитная структура (рис. 7б). Она представляет собой чередующиеся вдоль оси c плоскости, перпендикулярные этой оси и содержащие ферромагнитно упорядоченные ионы железа и гадолиния. Соседние плоскости упорядочены антиферромагнитно. Размер элементарной магнитной ячейки удвоен вдоль оси c по сравнению с кристаллической.

Таким образом, магнитоанизотропные свойства гадолиниевого ферробората при низких температурах формируются в результате конкуренции анизотропных взаимодействий подсистем ионов железа и гадолиния, имеющих разные знаки анизотропии. При этом подсистема железа представляет собой спонтанно упорядоченную при $T < T_N = 38 \text{ К}$ коллинеарную двухподрешеточную антиферромагнитную подсистему. Подсистема гадолиния поляризуется за счет антиферромагнитного взаимодействия с подсистемой железа и также может быть разбита на две подрешетки.

Такое представление о магнитной структуре гадолиниевого ферробората позволяет записать энергию этого кристалла в присутствии магнитного поля в следующем виде:

$$U = J_{11}\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 + J_{12}(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{m}_1 + \mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{m}_2) - \frac{K_1}{2M_0^2}(M_{1z}^2 + M_{2z}^2) - \frac{K_2}{2m_0^2}(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) - \mathbf{H} \cdot (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2). \quad (6)$$

Здесь $J_1 > 0$ и $J_{12} > 0$ — параметры обменных взаимодействий соответственно в железной подсистеме и между подсистемами, $\mathbf{M}_{1,2}$ и $\mathbf{m}_{1,2}$ — магнитные моменты подрешеток железной и гадолиниевой подсистем, $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = M_0$ и $|\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_2| = m_0$, K_1 и K_2 — константы одноосной анизотропии железной и гадолиниевой подсистем. Из экспериментальных данных следует, что $K_1 < 0$, а $K_2 > 0$.

Обменным взаимодействием в подсистеме гадолиния и анизотропией в базисной плоскости пренебрегается, кроме того, при записи второго слагаемого энергии учтено, что ионы каждой подрешетки железа взаимодействуют только с ионами одной подрешетки гадолиния. Минимизация энергии (6) в отсутствие магнитного поля дает следующие решения для полярных углов θ_i и η_i магнитных моментов подрешеток \mathbf{M}_i и \mathbf{m}_i :

- 1) $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi, \eta_1 = \pi, \eta_2 = 0$;
- 2) $\theta_1 = \pi/2, \theta_2 = -\pi/2, \eta_1 = -\pi/2, \eta_2 = \pi/2$;
- 3) $\theta_1 = \theta, \theta_2 = \pi + \theta, \eta_1 = \pi + \eta, \eta_2 = \eta$.

Величины θ и η из решения (3) в общем случае не равны друг другу и не равны 0 и $\pi/2$.

Последнее решение описывает угловую фазу, которая реализуется в узкой области $K_2 \approx |K_1|$, а точнее, в области, ограниченной неравенствами

$$K_1' < K_2 < K_1'',$$

$$K_1' = |K_1| \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \eta} + 2J_{12}mM \frac{1 - \cos(\theta - \eta)}{\cos^2 \eta}, \quad (7)$$

$$K_1'' = |K_1| \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \eta} - 2J_{12}mM \frac{1 - \cos(\theta - \eta)}{\sin^2 \eta}.$$

За пределами этих неравенств в области $K_2 > |K_1|$ устанавливается состояние с легкоосной анизотропией (решение 1), а в области $K_2 < |K_1|$ — с легкоплоскостной (решение 2).

Таким образом, последовательность смены магнитных состояний, происходящих в гадолиниевом ферроборате при понижении температуры в отсутствие магнитного поля, можно объяснить следующим образом. В области температур от 20 до 38 К, в которой упорядочена, в основном, только подсистема ионов железа, этот кристалл представляет собой двухподрешеточный антиферромагнетик с легкой плоскостью анизотропии. С понижением температуры растет также и степень поляризации гадолиниевой подсистемы, имеющей противоположный знак анизотропии и, следовательно, растет вклад этой подсистемы в общую анизотропию кристалла. При температурах ниже 20 К этот вклад становится заметным, а при $T = 10$ К суммарная энергия анизотропии меняет знак. Поля анизотропии H_A и H'_A , входящие в выражения для частот АФМР (1)–(5), при температурах ниже 20 К представляют собой результирующие поля анизотропии, определяемые вкладами от обеих магнитных подсистем. Магнитная структура $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, показанная на рис. 7б, соответствует низкотемпературной области.

Такая модель позволяет сделать оценку полей анизотропии обеих магнитных подсистем гадолиниевого ферробората при $T = 4.2$ К. Если исхо-

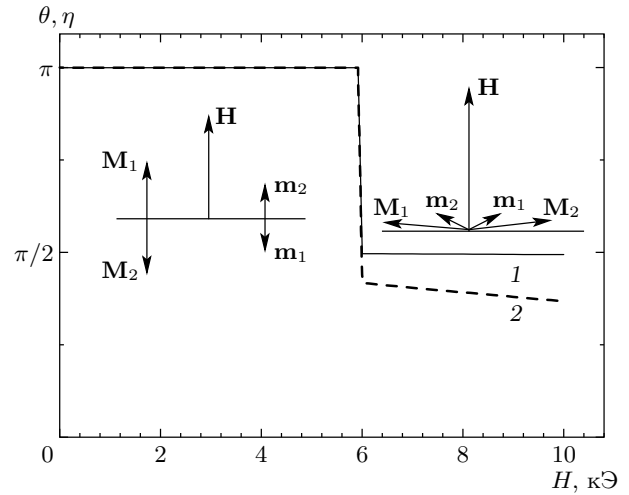


Рис. 8. Полевая зависимость равновесных значений полярных углов магнитных моментов подрешеток железа (1) и гадолиния (2)

дить из экспериментального значения обменного поля $H_E = 180$ кЭ, полученного из перпендикулярной восприимчивости для $T = 4.2$ К [8], и экстраполированного к области низких температур значения энергетической щели в спектре $\nu_e \approx 30$ ГГц для железной подсистемы (см. рис. 6а), то поле анизотропии для подсистемы железа при низких температурах $H_A^{\text{Fe}} \approx -320$ Э. Из экспериментального значения энергетической щели 29.4 ГГц для легкоосного состояния кристалла при $T = 4.2$ К, которое определяется результирующим полем анизотропии $H_A \approx 310$ Э, можно оценить поле анизотропии для подсистемы гадолиния при гелиевой температуре, $H_A^{\text{Gd}} \approx 630$ Э.

Магнитное поле меняет ориентации магнитных моментов подрешеток обеих подсистем, в первую очередь, гадолиниевой подсистемы, связанной относительно слабым обменным взаимодействием с железной подсистемой. Более того, в достаточно сильных магнитных полях, как следует из дальнейших численных расчетов, подсистема гадолиния переходит от поляризованного антиферромагнитного состояния к «схлопнутому» состоянию. Это изменяет соотношение вкладов железной и гадолиниевой подсистем в суммарную анизотропию. В результате этого температура ориентационного перехода также будет изменяться с увеличением магнитного поля, а сам переход между легкоосным и легкоплоскостным состояниями может происходить не только по температуре, но и по магнитному полю. На рис. 8 приведены зависимости равновесных значений полярных

углов θ_1 и η_2 от магнитного поля вдоль оси c , полученные численной минимизацией энергии кристалла (6). Минимизация проводилась при следующих значениях параметров, входящих в потенциал:

$$J_1 = 2400, \quad J_{12} = 320, \quad K_1 = -24000 \text{ эрг/см}^3,$$

$$K_2 = 62000 \text{ эрг/см}^3, \quad M_0 = 75 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г},$$

$$m_0 = 25 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}.$$

Обменный параметр $J_1 = H_E/M_0$ и константа анизотропии $K_1 = H_A^{Fe} M_0$ рассчитаны, исходя из приведенных выше значений обменного поля $H_E = 180$ кЭ и поля анизотропии железной подсистемы $H_A^{Fe} \approx -320$ Э, параметры J_{12} , K_2 и m_0 были подгоночными. Намагниченность подрешетки гадолиниевой подсистемы взята меньше, чем значение при насыщении $m_0 = 35 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, так как из-за слабости обменного взаимодействия с подсистемой железа гадолиниевая подсистема считается ненасыщенной при $T = 4.2$ К, для которой мы сравниваем результаты численного расчета с экспериментом. По этой же причине магнитные моменты подрешеток в подсистеме гадолиния, как следует из рис. 8, «схлопываются» в магнитном поле быстрее, чем моменты подрешеток железа.

Численный расчет показывает, что при таком наборе параметров переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние происходит в магнитном поле $H_c = 5.92$ кЭ. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными величинами критического поля, полученными из АФМР и магнитных измерений [8]. Отметим также, что по результатам численного расчета переориентация магнитных моментов происходит скачком, без образования угловой фазы.

Если магнитное поле направлено в базисной плоскости кристалла, то при тех же значениях параметров термодинамического потенциала индуцированная полем спиновая переориентация происходит через угловую фазу, которая занимает интервал магнитных полей от 30.2 до 33.8 кЭ (последнее значение отмечено на рис. 4 звездочкой). В пределах этого интервала, который согласуется с данными АФМР, происходит вращение векторов антиферромагнетизма обеих магнитных подсистем в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. По данным магнитных измерений [8, 13] этот переход при $T = 4.2$ К растянут в интервале магнитных полей от 30.8 до 33.5 кЭ и не имеет гистерезиса по полю, что также хорошо согласуется с результатами численного расчета.

Предположение о полевой зависимости результирующего поля анизотропии гадолиниевого ферробо-

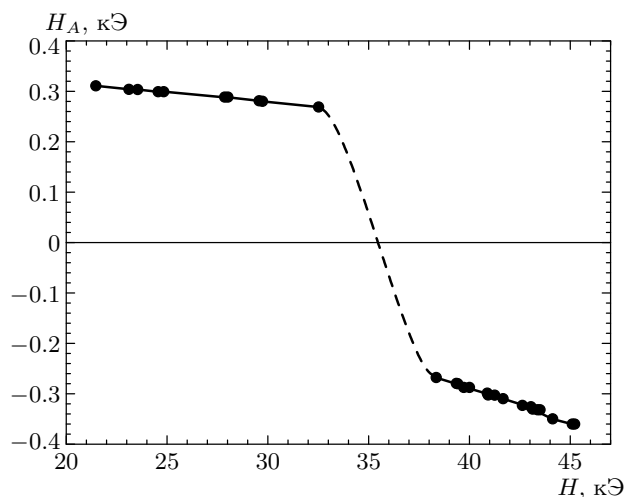


Рис. 9. Полевая зависимость результирующего поля анизотропии для $\mathbf{H} \perp c$ при $T = 4.2$ К

рата позволяет объяснить необычный характер частотно-полевых зависимостей 2 и 3 на рис. 2. Поскольку они расположены ниже и выше критического поля спиновой переориентации, разумно предположить, что эти зависимости соответствуют колебаниям $\nu_{\perp 2}$ легкоосного и индуцированного полем легкоплоскостного состояний. Сравнение формул (4) и (5) показывает, что частоты колебаний $\nu_{\perp 2}$ в обоих состояниях практически одинаково зависят от магнитного поля, так как $|H_A| \ll H_E$. Если исходить из обменного поля $H_E \approx 180$ кЭ и экспериментальной величины энергетической щели 29 ГГц, то отношение $H_A/2H_E$, определяющее крутизну частотно-полевой зависимости для этой ветви, $H_A/2H_E \approx 2 \cdot 10^{-4}$. С учетом этого параметра на рис. 2 пунктирной линией нанесена частотно-полевая зависимость $\nu_{\perp 2}$ (4) для легкоосного состояния, в масштабе рисунка эту ветвь можно считать не зависящей от магнитного поля. Наблюдаемая же в эксперименте довольно сильная зависимость резонансных частот от магнитного поля, очевидно, обусловлена изменением энергетических щелей в спектре, вызванным полевой зависимостью результирующей анизотропии и обусловленным конкурирующими вкладами железной и гадолиниевой подсистем. Полевая зависимость результирующего поля одноосной анизотропии, вычисленная из этих соображений, показана на рис. 9.

Отметим также, что предположение о конкуренции вкладов железной и гадолиниевой подсистем в одноосную анизотропию $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ качественно подтверждается данными магнитного резонанса в кристаллах $\text{GdFe}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$ с $x \approx 1$. Частич-

ное замещение ионов железа диамагнитными ионами уменьшает вклад железной подсистемы в анизотропию, поэтому суммарная анизотропия и энергетическая щель при $T = 4.2$ К увеличились по сравнению с чистым $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (см. вставку на рис. 1), критическое поле перехода в легкоплоскостное состояние для $\mathbf{H} \parallel c$ по этой же причине увеличилось с 6.0 до 9.3 кЭ при $T = 4.2$ К.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые для редкоземельных магнетиков со структурой хантита детально исследованы антиферромагнитный резонанс и магнитные фазовые переходы в гадолиниевом ферроборате $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Анализ экспериментальных данных позволил сделать следующие заключения о магнитной структуре этого соединения.

При температуре Нееля $T_N=38$ К происходит упорядочение подсистемы ионов железа, которая представляет собой двухподрешеточный антиферромагнетик с легкой плоскостью анизотропии. По нашему предположению, при дальнейшем понижении температуры в области 20 К становится заметным влияние анизотропии гадолиниевой подсистемы, поляризованной обменным взаимодействием с подсистемой железа. Гадолиниевая подсистема в области температур ниже 20 К также может быть представлена в виде двухподрешеточного антиферромагнетика с легкой осью анизотропии. Конкуренция анизотропных вкладов железной и гадолиниевой подсистем приводит к тому, что с понижением температуры при $T = 10$ К происходит спонтанный переход из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Из анализа кристаллической структуры и обменных взаимодействий в области температур ниже 20 К предложена магнитная структура $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, которую можно представить как чередующиеся вдоль оси c плоскости, перпендикулярные этой оси и содержащие ферромагнитно-упорядоченные ионы железа и гадолиния. Соседние плоскости упорядочены антиферромагнитно. Размер элементарной магнитной ячейки удвоен вдоль оси c по сравнению с кристаллической.

Из резонансных данных следует, что переходы между легкоосным и легкоплоскостным состояниями происходят не только в зависимости от температуры, но и при изменении магнитного поля. Построены экспериментальные магнитные фазовые диаграммы для магнитных полей, ориентированных вдоль оси кристалла и в базисной плоскости.

Для описания спонтанных и индуцированных фазовых переходов предложена простая модель,

которая учитывает антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри подсистемы железа и между железной и гадолиниевой подсистемами, а также энергии анизотропии обеих подсистем и зеемановскую. В рамках модели найдены условия реализации легкоосного и легкоплоскостного состояний и угловой фазы. С помощью численного расчета определены критические поля спин-переориентационных переходов в магнитных полях вдоль оси и в базисной плоскости кристалла, которые хорошо согласуются с экспериментальными значениями при $T = 4.2$ К.

Авторы выражают искреннюю благодарность М. А. Попову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
2. A. D. Mills, *Inorg. Chem.* **1**, 960 (1962).
3. G. Blasse and A. Bril, *Phys. Stat. Sol.* **20**, 551 (1967).
4. V. I. Chani, M. I. Timoshechkin, K. Inoue et al., *Inorg. Mater.* **30**, 1466 (1992).
5. N. I. Leonyuk and L. I. Leonyuk, *Progr. Cryst. Growth Charact.* **31**, 179 (1995).
6. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
7. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., *J. Sol. St. Chem.* **172**, 438 (2003).
8. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 532 (2003).
9. В. И. Тугаринов, И. Я. Макиевский, А. И. Панкрац, ПТЭ **47** (2004).
10. I. S. Jackobs, R. A. Beyerline, S. Foner, and J. P. Remeika, *Int. J. Magn.* **1**, 193 (1971).
11. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1973).
12. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
13. А. Д. Балаев, частное сообщение.
14. О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, ФТТ **36**, 1923 (1994).
15. Д. В. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева и др., ФТТ **23**, 2831 (1981).
16. J. D. Cashion, A. H. Cooke, D. M. Martin, and M. R. Wells, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **3**, 1612 (1970).