

МАГНИТНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Е. А. Попова^{a*}, *Н. Тристан*^{b**}, *Х. Хесс*^{b**}, *Р. Клингелер*^{b**},
В. Бюхнер^{b**}, *Л. Н. Безматерных*^c, *В. Л. Темеров*^c, *А. Н. Васильев*^a

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

^b *Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden
01171, Dresden, Germany*

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

Ферроборат неодима $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ испытывает антиферромагнитный переход при $T_N = 30$ К, что проявляется в виде аномалии λ -типа на температурной зависимости теплоемкости C и характерных изломов на температурных зависимостях магнитной восприимчивости χ , измеренных при разных направлениях внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей образца. Магнитное упорядочение затрагивает только подсистему ионов Fe^{3+} , тогда как подсистема ионов Nd^{3+} остается подмагниченной магнитным полем железной подсистемы. Изменение заселенностей уровней основного кramerсова дублета ионов неодима проявляется в виде аномалий Шоттки на зависимостях $C(T)$ и $\chi(T)$ при низких температурах. При низких температурах магнитные свойства монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существенно анизотропны, что определяется анизотропным вкладом в намагниченность редкоземельной подсистемы. На основании анализа экспериментальных данных предложена модель магнитной структуры $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

PACS: 65.40.Ba, 75.50.Ee, 71.70.Ch

К настоящему времени установлено, что по крайней мере два соединения, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, из семейства редкоземельных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R — ион редкоземельного металла) обладают мультиферроэлектрическими свойствами, подразумевающими сосуществование упругого, магнитного и электрического параметров порядка [1]. В последнем соединении, однако, электрическая поляризация, управляемая магнитным полем, и квадратичный магнитоэлектрический эффект выражены намного сильнее [2]. Хотя редкоземельные ферробораты исследуются уже в течение длительного времени, целый ряд принципиальных вопросов, связанных с поведением систем переходных и редкоземельных металлов, до конца не решен.

В настоящей работе представлены экспериментальные исследования магнитных и тепловых свойств монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Измерения магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и намагниченности $M(H)$ в полях до 9 Тл проводились на магнетометре Quantum Design SQUID и на установке Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS), теплоемкость C измерялась калориметрами Termis и Quantum Design PPMS.

В кристаллической структуре $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, принадлежащей к пространственной группе D_3^7 ($R32$), содержатся направленные вдоль тригональной оси c спиральные цепочки соединенных по ребру октаэдров FeO_6 . Три таких цепочки связаны между собой призмами NdO_6 и треугольниками BO_3 , объединяющими цепочки в единую трехмерную структуру.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_a , χ_b и χ_c , измеренные вдоль осей a , b и c , представлены на рис. 1 (здесь ось b не является осью симметрии кристалла, она перпен-

*E-mail: eapopova@yahoo.com

**N. Tristan, Ch. Hess, R. Klingeler, V. Büchner

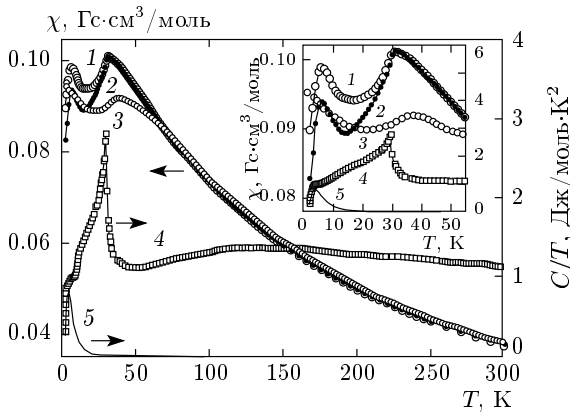


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ , измеренные вдоль осей a (1), b (2) и c (3) в поле $H = 0.1$ Тл и теплоемкости C при $H = 0$ (кривая 4). Сплошной линией 5 представлен вклад $C^{\text{Nd}}(T)$ неодимовой подсистемы в теплоемкость (аномалия Шоттки), рассчитанный по формуле (1), для величины расщепления $\Delta \approx 12.4$ К = 8.6 см $^{-1}$ основного крамерсова дублета иона Nd^{3+} . На вставке представлены те же зависимости в более узком интервале температур

дикулярна кристаллографическим осям a и c). В высокотемпературной области все кривые практически совпадают и хорошо описываются законом Кюри – Вейсса. Отрицательное значение постоянной Вейсса $\Theta \approx -110$ К указывает на антиферромагнитный характер основного обмена, а значение магнитного эффективного момента $\mu_{\text{eff}} = 11.4\mu_B$ близко к теоретической оценке. На зависимостях $\chi_{a,b,c}(T)$, а также на зависимости $C(T)$ при температуре $T_N = 30$ К наблюдаются аномалии, соответствующие антиферромагнитному переходу, происходящему в подсистеме ионов Fe^{3+} . Аномалии на зависимостях $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$ при $T \approx 6$ К, а также аномалия Шоттки на кривой $C(T)$ при $T \approx 4$ К не связаны с упорядочением редкоземельной подсистемы [3]. Они обусловлены изменением заселенности уровней основного крамерсова дублета ионов Nd^{3+} , расщепленного магнитным полем, создаваемым упорядоченной подсистемой ионов Fe^{3+} . Вклад неодимовой подсистемы в теплоемкость при $T < T_N$ определяется величиной расщепления Δ :

$$C^{\text{Nd}} = R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{(e^{\Delta/T} + 1)^2}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная. Зависимость $C^{\text{Nd}}(T)$, представленная на рис. 1, хорошо согласуется с экспериментальными данными при $\Delta \approx 12.4$ К =

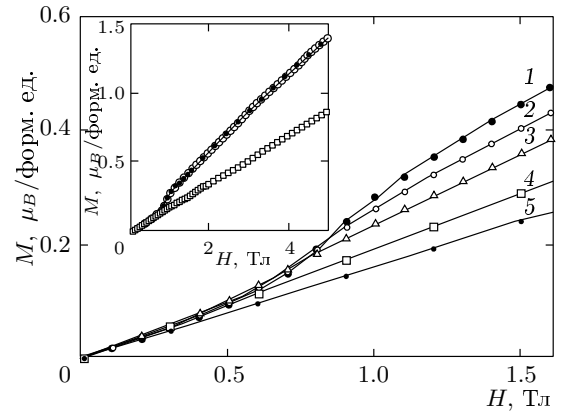


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности в поле H , параллельном оси a , при разных температурах: 1 — $T = 2$ К; 2 — $T = 6$ К; 3 — $T = 10$ К; 4 — $T = 28$ К; 5 — $T = 70$ К. На вставке представлены полевые зависимости в поле H , параллельном осям a (\circ), b (\bullet) и c (\square) при $T = 2$ К

= 8.6 см $^{-1}$. Полученная оценка величины расщепления согласуется с данным спектроскопических исследований: $\Delta = 8.8$ см $^{-1}$ при низких температурах [4].

Разница в магнитном отклике монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при направлении магнитного поля вдоль тригональной оси c и перпендикулярно к ней при $T \leq T_N$ обусловлена анизотропным вкладом в намагниченность редкоземельной и железной подсистем. При ориентации магнитного поля вдоль оси c намагниченность линейно возрастает с магнитным полем, как показано на вставке к рис. 2. Это позволяет предположить, что магнитные моменты ионов Nd^{3+} и вектор антиферромагнетизма \mathbf{L} железной подсистемы лежат в плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. При такой ориентации магнитных моментов ионов Fe^{3+} относительно направления внешнего магнитного поля вклад железной подсистемы в полную намагниченность не должен зависеть от температуры. Обнаруженная экспериментально слабая зависимость наклона прямой $M(H)$ от температуры при поле H вдоль оси c указывает на малое влияние редкоземельной подсистемы. Это означает, что компонента g_c тензора g основного крамерсова дублета иона Nd^{3+} вдоль тригональной оси c намного меньше компоненты g_a в плоскости ab . Малая величина g_c обуславливает гиперболическую температурную зависимость магнитной восприимчивости редкоземельной подсистемы и отсутствие аномалии Шоттки на кривой $\chi_c(T)$.

Зависимости $M_a(H)$ и $M_b(H)$ в полях, параллельных соответственно осям a и b , практически идентичны: они существенно нелинейны и имеют различную кривизну при $H \leq H_{cr}$ и $H \geq H_{cr}$ ($H_{cr} \approx 1$ Тл). Для интерпретации наблюдаемого эффекта следует учесть, что в поле тригональной симметрии в базисной плоскости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ имеются три оси второго порядка. При низких температурах и в слабых магнитных полях подсистему ионов Fe^{3+} можно рассматривать как антиферромагнетик, в котором каждая пара магнитных подрешеток, связанных обменным взаимодействием, характеризуется вектором антиферромагнетизма \mathbf{L} , который с равной вероятностью может быть направлен вдоль одной из трех эквивалентных осей a кристалла. Отметим, что в пределах одной плоскости ab все магнитные моменты железа сонаправлены. При намагничивании в полях до 1 Тл векторы \mathbf{L} поворачиваются перпендикулярно внешнему магнитному полю, однако процессы намагничивания железной подсистемы в полях \mathbf{H} , направленных вдоль осей a и b , происходят по-разному. Когда внешнее магнитное поле направлено вдоль одной из осей a кристалла, в тех подрешетках, где вектор \mathbf{L} коллинеарен этой оси a , происходит спин-флоп переход, два других вектора \mathbf{L} с одинаковыми скоростями плавно поворачиваются к направлению, перпендикулярному внешнему полю. Когда поле \mathbf{H} направлено вдоль оси b , один из векторов \mathbf{L} уже перпендикулярен полю, а два других поворачиваются с разными скоростями. Под действием эффективного поля, действующего на ионы Nd^{3+} , часть подрешеток неодима подмагничивается, а другая часть размагничивается. Процессы намагничивания железной и редкоземельной подсистем, определяют ход зависимости $M(H)$ при $H < 1$ Тл при различных температурах. Предложенная модель магнитной структуры в слабых полях хорошо описывает положение аномалии типа Шоттки на зависимостях $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$ при $T \approx 6$ К, при этом в модели обычного двухподрешеточного антиферромагнетика аномалия должна была бы наблюдаться при более высокой температуре.

Поведение намагниченности монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в магнитном поле, ориентированном в плоскости ab при $H \geq 1$ Тл, объясняется тем, что в этих условиях вектор антиферромагнетизма \mathbf{L} железной подсистемы оказывается однородным по образцу и перпендикулярным направлению поля. С увеличением магнитного поля происходит скашивание подрешеток железа в направлении поля, что приводит к линейному вкладу в полевую зависимость намагниченности со стороны железной

подсистемы:

$$M^{\text{Fe}} = \chi_{\perp} H,$$

где χ_{\perp} — поперечная магнитная восприимчивость. Редкоземельную подсистему можно представить в виде двух подрешеток, каждая из которых имеет составляющую магнитного момента вдоль внешнего поля. Вклад редкоземельной подсистемы в намагниченность обусловлен расщеплением основного квантового дублета иона Nd^{3+} эффективным полем H_{eff} , которое является суперпозицией обменного поля H_{ex} , создаваемого подсистемой Fe, и внешнего поля H :

$$M^{\text{Nd}} = \frac{g_a \mu_B}{2} \text{th} \frac{g_a \mu_B H_{eff}}{2kT} \cos \beta, \quad (2)$$

$$H_{eff} = \sqrt{H_{ex}^2 + H^2 + 2H_{ex}H \cos \alpha}, \quad (3)$$

где α — угол между спином иона Fe^{3+} и направлением внешнего магнитного поля, β — угол между магнитным моментом иона Nd^{3+} и магнитным полем,

$$\cos \beta = \frac{H_{eff}^2 + H^2 - H_{ex}^2}{2HH_{eff}}.$$

Магнитное поле H_{ex} , приводящее к расщеплению Δ основного квантового дублета ионов Nd^{3+} (в отсутствие внешнего магнитного поля H), связано с последним соотношением

$$g_a H_{ex} \mu_B = k\Delta,$$

где k — постоянная Больцмана. Экспериментальные кривые $M(H)$ при $H > 1$ Тл хорошо описываются суммарным вкладом M^{Fe} со стороны железной подсистемы и M^{Nd} со стороны неодимовой подсистемы при $g_a = 2.3$, $H_{ex} = 8$ Тл для ионов Nd^{3+} и $\chi_{\perp}^a = 0.16 \mu_B/\text{Тл}$ для ионов Fe^{3+} . Различия в величинах $\chi_{\perp}^c = 0.17 \mu_B/\text{Тл}$ и $\chi_{\perp}^a = 0.16 \mu_B/\text{Тл}$, оцененных по зависимостям $M_c(H)$ и $M_a(H)$, обусловлено небольшим вкладом редкоземельной подсистемы в намагниченность в поле, направленном вдоль оси c кристалла.

Представленные в настоящей работе экспериментальные данные по магнитным и тепловым свойствам ферробората неодима $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ позволяют утверждать, что магнитное упорядочение в этом соединении при $T_N = 30$ К происходит только в подсистеме ионов Fe^{3+} , в то время как подсистема ионов Nd^{3+} остается подмагниченной магнитным полем железной подсистемы. Изменение заселенностей уровней основного квантового дублета ионов неодима проявляется в виде аномалий Шоттки на

зависимостях $C(T)$ и $\chi(T)$ при низких температурах. При низких температурах магнитные свойства монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ существенно анизотропны, что определяется анизотропным вкладом в намагниченность редкоземельной и железной подсистем. На основании анализа экспериментальных данных предложена модель магнитной структуры $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Авторы благодарят М. Н. Попову и Н. П. Колмакову за интерес к работе и обсуждение экспериментальных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16088), DFG 436 RUS 113/864/0-1 и DFG HE 3439/6-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
3. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
4. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2003).