

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Д. В. Волков^a, А. А. Демидов^b, Н. П. Колмакова^{b*}

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия

^bБрянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

Поступила в редакцию 18 июня 2007 г.

Теоретически исследованы магнитные свойства легкоосного антиферромагнетика тригональной симметрии $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$. При интерпретации экспериментальных данных [1] для полевых и температурных зависимостей намагниченности и температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль трех кристаллографических направлений определены параметры кристаллического поля тригональной симметрии для редкоземельного иона и параметры обменных взаимодействий Fe–Fe и Fe–Dy. Показано, какие ограничения на возможные расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле и расщепление нижнего дублета вследствие f – d -взаимодействия для иона Dy^{3+} накладывают особенности магнитных характеристик: анизотропия намагниченности вдоль трех кристаллографических направлений, аномалия типа Шоттки на восприимчивости и т. д.

PACS: 75.30.-m, 75.50.Ee, 71.70.Ch

1. ВВЕДЕНИЕ

Диспрозиевый ферроборат является одним из редкоземельных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$, для которых в случае $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}$ уже установлена [2, 3] их принадлежность к классу мультиферроиков, соединения с другими R еще не исследованы в этом отношении. Для физики магнитных явлений эти соединения представляют большой интерес как f – d -соединения со своей спецификой взаимодействия редкоземельной и железной подсистем. Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (пространственная группа $R32$) являются спиральные цепочки октаэдров FeO_6 , соприкасающихся по ребру, ориентированные вдоль оси c [4]. Связи между ионами Fe^{3+} вдоль цепочки и между цепочками таковы, что антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочки сильнее, чем взаимодействие между цепочками. Железная подсистема в $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ упорядочивается при температурах Нееля T_N порядка 30–40 К. Редкоземельная подсистема подмагничена за счет f – d -взаимодействия. За магнитную анизотропию и

ориентацию магнитных моментов в этих соединениях ответственны редкие земли. На основании расчетов в модели кристаллического поля в нашей работе [5] было предсказано, что в ферроборатах с Tb и Dy все магнитные моменты ориентированы вдоль тригональной оси, а в ферроборатах с Nd и Er они должны лежать в базисной плоскости. Этот результат подтвердили спектроскопические исследования [6, 7], основанные на методе эрбиевого зонда, позволяющем из сравнения величин обменных расщеплений основного дублета иона Er^{3+} в соединении $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с данным R и в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, магнитная структура которого известна, определять ориентацию магнитных моментов железа.

В работе [1] приведены результаты измерений кривых намагничивания $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$ вдоль трех кристаллографических направлений в интервале температур от 4.2 до 70 К и температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль трех направлений от 2 до 350 К. Кривые намагничивания, и восприимчивость обнаруживают значительную анизотропию магнитных свойств соединения. Кривая намагничивания вдоль тригональной оси демонстрирует фазовый переход первого рода с гистерезисом для $T < T_N \approx 39$ К. Можно

*E-mail: npk@t u-bryansk.ru

предполагать по аналогии с исследованным в наших работах [8, 9] тербиевым ферроборатом, что это спин-флоп-переход в железной подсистеме, сопровождаемый переориентацией магнитных моментов ионов Dy^{3+} обеих подрешеток вдоль направления поля. Данная работа посвящена расчету магнитных характеристик $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$, сравнению экспериментальных данных работы [1] с результатами расчетов и определению параметров соединения.

В разд. 2 изложен метод расчета магнитных свойств диспрозиового ферробората. В разд. 3 приведены результаты расчета кривых намагничивания и начальной магнитной восприимчивости, производится их сравнение с экспериментальными данными из работы [1] и обсуждаются полученные при этом параметры соединения. Также рассчитан вклад диспрозиовой подсистемы в теплоемкость соединения в отсутствие поля и в поле вдоль тригональной оси. Раздел 4 является заключением работы.

2. ГАМИЛЬТОНИАН И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Несмотря на цепочечную структуру для ионов Fe^{3+} , никаких экспериментальных данных, которые свидетельствовали бы о квазиодномерных магнитных свойствах $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$, нет, что указывает на существенное взаимодействие между цепочками. Более того, и кривые намагничивания, и фазовые диаграммы имеют вид, типичный для трехмерных антиферромагнетиков. Взаимодействием внутри редкоземельной подсистемы можно пренебречь, поскольку ни один из редкоземельных ферроборатов [4, 10] и изоструктурных им редкоземельных алюмоборатов [11] не имеет собственного упорядочения в редкоземельной подсистеме. Магнитные свойства $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$ определяются обеими магнитными подсистемами, взаимодействующими между собой. Подсистема железа может рассматриваться как совокупность двух антиферромагнитных подрешеток. Также в виде двух подрешеток может быть представлена и редкоземельная подсистема, подмагниченная за счет f - d -взаимодействия.

Теоретический подход, развитый нами для описания магнитных свойств редкоземельных ферроборатов и успешно примененный к $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [8, 9] и $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [12], основывается на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и приближении молекулярного поля. Эффективные гамильтонианы Dy/Fe -иона i -й ($i = 1, 2$) подрешетки в магнитном поле \mathbf{B} имеют вид

$$\mathcal{H}_i(\text{Dy}) = \mathcal{H}_{CF}^i - g_J \mu_B \mathbf{J}_i [\mathbf{B} + \lambda_{fd} \mathbf{M}_i], \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_i(\text{Fe}) = -g_S \mu_B \mathbf{S}_i [\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i],$$

$$j = 1, 2, \quad j \neq i. \quad (2)$$

Здесь g_J — фактор Ланде, \mathbf{J}_i — оператор углового момента редкоземельного иона, $g_S = 2$ — g -фактор, а \mathbf{S}_i — оператор спинового момента иона Fe , $\lambda_{fd} < 0$ и $\lambda < 0$ — молекулярные константы антиферромагнитных взаимодействий $\text{Dy}-\text{Fe}$ и $\text{Fe}-\text{Fe}$. Магнитные моменты i -й железной \mathbf{M}_i и диспрозиовой \mathbf{m}_i подрешеток в расчете на формульную единицу определяются соотношениями

$$\mathbf{M}_i = 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad \mathbf{m}_i = g_J \mu_B \langle \mathbf{J}_i \rangle. \quad (3)$$

Правая часть уравнения для \mathbf{M}_i представляет собой соответствующую функцию Бриллюэна, которая получается в случае эквидистантного спектра S -иона Fe^{3+} для теплового среднего $\langle S_i \rangle$. Ион Fe^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ находится в высокоспиновом состоянии [10], это дает максимальное значение магнитного момента иона $5\mu_B$. Отметим, что в нейтронографических работах были представлены меньшие значения магнитного момента Fe^{3+} : $4.9\mu_B$ для $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [13] и $4.4\mu_B$ для $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [14]. При интерпретации магнитных характеристик этих соединений [8, 9, 12] для количественного совпадения с соответствующими экспериментальными данными нам не понадобилось изменять значение магнитного момента иона Fe^{3+} в $5\mu_B$. Для $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$ мы, тем не менее, попробовали варьировать эту величину, но во всех случаях уменьшение магнитного момента от $5\mu_B$ не приводило к лучшему согласию теории и эксперимента [1].

Локальная симметрия окружения иона Dy^{3+} в $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при высоких температурах описывается точечной группой D_3 . Вблизи $T = 280$ К имеет место структурный переход [1], однако понижение симметрии, по-видимому, мало влияет на термодинамические свойства соединения, аналогично тому, как это имеет место в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при структурном переходе при $T = 156$ К [15]. В установке Вайборна для группы D_3 [16], когда тригональной осью является ось c , а ось симметрии второго порядка совпадает с осью a , выражение для гамильтониана кристаллического поля \mathcal{H}_{CF} в неприводимых тензорных операторах C_q^k имеет вид

$$\mathcal{H}_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6). \quad (4)$$

Параметры кристаллического поля B_q^k для иона Dy^{3+} в $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$ не известны. У нас также

нет определенной информации о расщеплении основного мультиплета иона Dy^{3+} . Из предварительных спектроскопических исследований в Институте спектроскопии РАН известно только [17], что нижняя часть мультиплета характеризуется наличием нескольких энергетических уровней, т. е. имеет структуру более сложную, чем у иона Tb^{3+} в $TbFe_3(BO_3)_4$, для которого в нижней части мультиплета имеются два уровня квазидублета, расщепленного $f-d$ -взаимодействием при $T < T_N$.

Вычисление величин и ориентаций магнитных моментов железной и редкоземельной подсистем при решении самосогласованных задач на основе гамильтонианов (1), (2) при условии минимума соответствующего термодинамического потенциала позволяет рассчитать области устойчивости различных магнитных фаз, поля фазовых переходов, кривые намагничивания, восприимчивость и т. д. В рамках стандартной термодинамической теории возмущений, изложенной для $f-d$ -соединений в монографии [18], термодинамический потенциал может быть записан следующим образом:

$$\Phi(T, B) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left[-k_B T \ln Z_i(Dy) + \frac{1}{2} g_J \mu_B \langle \mathbf{J}_i \rangle \lambda_{fd} \mathbf{M}_i - 3k_B T \ln Z_i(Fe) + \frac{1}{2} 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle (\lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i) \right], \quad (5)$$

где $Z_i(Dy/Fe)$ — статистические суммы, рассчитываемые на гамильтонианах (1), (2). Намагниченность и восприимчивость соединения равны

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\mathbf{M}_i + \mathbf{m}_i), \quad \chi_k = \chi_k^{Fe} + \chi_k^{Dy}, \quad (6)$$

$k = a, b, c.$

В упорядоченной фазе начальные магнитные восприимчивости соединения можно найти из начальных линейных участков кривых намагничивания, рассчитанных для соответствующих направлений внешнего магнитного поля. В парамагнитной области, где взаимодействием между редкоземельной и железной подсистемами можно пренебречь, магнитная восприимчивость диспрозиевой подсистемы рассчитывается по известной формуле Ван Флека на основе гамильтониана кристаллического поля (4). Восприимчивость железной подсистемы χ_p^{Fe} может быть описана законом Кюри–Вейсса с соответствующей парамагнитной температурой Нееля Θ :

$$\chi_p^{Fe} = \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B(T - \Theta)}, \quad \mu_{eff}^2 = 105\mu_B^2 \quad (7)$$

для $S = \frac{5}{2}$.

Вклад Dy -подсистемы в магнитную часть теплоемкости соединения $DyFe_3(BO_3)_4$ рассчитывается по обычной квантовомеханической формуле (на один редкоземельный ион, т. е. на одну формульную единицу):

$$C_{Dy} = k_B \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(k_B T)^2}. \quad (8)$$

Тепловые средние вычисляются на спектре редкоземельного иона, формируемом кристаллическим полем и взаимодействиями с железной подсистемой и внешним магнитным полем.

3. НАЧАЛЬНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Описание магнитных свойств диспрозиевого ферробората начнем с определения параметров кристаллического поля, поскольку именно кристаллическое поле, формируя электронную структуру редкоземельного иона (его спектр и волновые функции), ответственно за анизотропию магнитных свойств редкоземельных ферроборатов и в парамагнитной, и в упорядоченной областях. Для определения параметров кристаллического поля B_q^k были использованы экспериментальные данные [1] для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости $DyFe_3(BO_3)_4$ вдоль тригональной оси и в базисной плоскости в парамагнитной области от $T_N \approx 39$ К до $T = 350$ К. Поскольку вклад в восприимчивость дает и железная подсистема, в процедуру обработки закладывались данные для анизотропии восприимчивости вдоль этих двух направлений $\Delta\chi = \chi_c - \chi_a$. Это предполагает изотропность магнитных свойств Fe -подсистемы в парамагнитной области, что основывается на том, что нижним состоянием иона Fe^{3+} является орбитальный синглет, а следовательно, ион Fe^{3+} может рассматриваться как S -ион. В качестве начальных значений параметров кристаллического поля, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции, были использованы известные в литературе для других ферроборатов и изоструктурных им алюмоборатов $RAI_3(BO_3)_4$ параметры кристаллического поля (см., например, [11, 19]). Полученные параметры, сильно отличающиеся от стартовых, отбрасывались, поскольку известно, что для редкозе-

мельных соединений определенной структуры параметры кристаллического поля не слишком сильно различаются по редкоземельному ряду. Как и следовало предполагать, оказалось, что одинаково хорошо описывают анизотропию редкоземельного вклада в восприимчивость некоторое количество наборов параметров. Главное их различие состоит в том, что они дают разное расстояние между двумя нижними крамерсовскими дублетами иона Dy^{3+} . Для каждого из этих наборов было проверено, что восприимчивости $\chi_c(T)$ и $\chi_a(T)$ в парамагнитной области описываются хорошо, причем парамагнитная температура Нееля для Fe-подсистемы оказалась примерно одинаковой и равной $\Theta = -180$ К.

Таким образом, из имеющихся экспериментальных данных [1] следовало выбрать критерий отбора, который позволил бы определить, какой из наборов параметров кристаллического поля позволяет непротворечно описать всю совокупность магнитных свойств $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Поэтому для всех найденных наборов B_q^k рассчитывалась кривая намагничивания вдоль тригональной оси, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, с тем чтобы подобрать параметры обменных Fe–Dy-взаимодействий, λ_{fd} , и внутрицепочечных Fe–Fe-взаимодействий, λ_1 . Для антиферромагнитной ориентации магнитных моментов железной подсистемы вдоль тригональной оси при $T = 4.2$ К и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ эта подсистема вклада в намагниченность не дает вследствие малости параллельной восприимчивости и по начальному участку $M_c(B)$ можно подобрать λ_{fd} , к которому кривая намагничивания на этом участке чрезвычайно чувствительна. При $B > B_{sf}$ (B_{sf} — поле спин-флоп-перехода) наклон кривой намагничивания определяется величиной внутрицепочечного обменного Fe–Fe-взаимодействия, поскольку поворот магнитных моментов железа во флоп-фазе к направлению поля происходит против него. Наличие этих двух параметров, λ_{fd} и λ_1 , позволило рассчитать кривые намагничивания в базисной плоскости при $T = 4.2$ К. При этой температуре магнитный момент железа мало отличается от максимального значения ($15\mu_B$ в расчете на формульную единицу), температурные эффекты в железной подсистеме не существенны. Сравнение рассчитанных кривых намагничивания в базисной плоскости с экспериментальными показало, что для всех наборов параметров кристаллического поля, которым соответствует расстояние между нижними крамерсовскими дублетами иона Dy^{3+} , меньшее $\Delta = 23$ см⁻¹, рассчитанные кривые идут гораздо круче и отличаются от экспериментальных

тем сильнее, чем меньшее значение Δ им соответствует (ниже можно сравнить кривые 1 и 2 на рис. 3). Расчеты эффекта Зеемана показывают, что большая крутизна кривых намагничивания связана с взаимодействием энергетических уровней иона Dy^{3+} в магнитном поле, которое выражено тем сильнее, чем ближе дублеты располагаются друг к другу. Руководствуясь этим критерием, мы выбрали следующий набор параметров кристаллического поля (в см⁻¹):

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 408, & B_0^4 &= -1697, & B_3^4 &= -853, \\ B_0^6 &= 546, & B_3^6 &= -60, & B_6^6 &= -283. \end{aligned} \quad (9)$$

Эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, поэтому они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения. Набору параметров (9) соответствует расстояние между нижними дублетами $\Delta \approx 25$ см⁻¹.

Далее с этими параметрами B_q^k были рассчитаны кривые намагничивания вдоль трех кристаллографических направлений в полях до 15 Тл при температурах от 4.2 до 70 К, а также температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости вдоль трех кристаллографических направлений от 2 до 350 К. Сравнение с экспериментальными данными [1] позволило уточнить параметры соединения и для единого набора получить хорошее согласие эксперимента и теории для всей совокупности магнитных характеристик. Приведенные далее на рисунках магнитные характеристики рассчитаны для параметров кристаллического поля (9), $\lambda_{fd} = -0.22$ Тл/ μ_B , $\lambda_1 = -3.53$ Тл/ μ_B , $\lambda_2 = -1.87$ Тл/ μ_B . Значению $\lambda_{fd} = -0.22$ Тл/ μ_B соответствуют низкотемпературные Fe–Dy-обменное поле 3.3 Тл и расщепление основного дублета около 19 см⁻¹, λ_1 и λ_2 — параметры соответственно внутрицепочечного и межцепочечного обменных Fe–Fe-взаимодействий. Приведенным величинам λ_1 и λ_2 соответствуют низкотемпературные эффективные обменные поля $B_1 = 53$ Тл и $B_2 = 28$ Тл. Параметр λ_2 входит в функцию Бриллюэна, ответствен за величину магнитного момента железа при данных температуре и поле и определяет температуру Нееля, поскольку за трехмерный порядок в структуре ферробората отвечает обменное взаимодействие между цепочками ионов Fe^{3+} . Таким образом, при описании магнитных свойств $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в приближении молекулярного поля приходится вводить две молекулярные константы, связанные с обменами внутри цепочки и между цепочками.

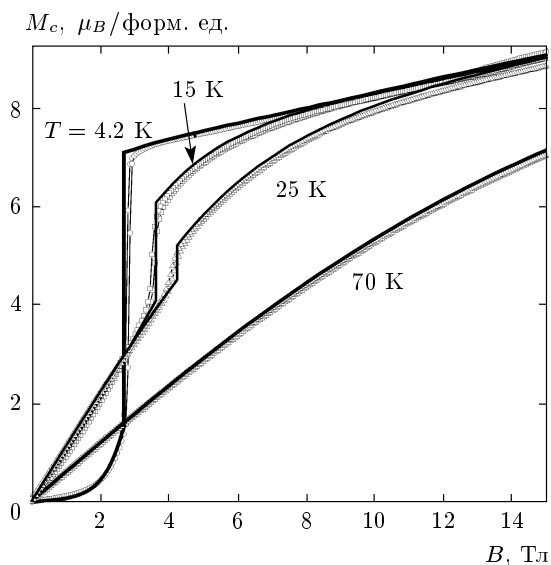


Рис. 1. Кривые намагничивания $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные [1], линии — расчет

Примеры кривых намагничивания вдоль тригональной оси c , приведенные на рис. 1, показывают хорошее совпадение расчетов с экспериментальными данными [1], в том числе и в парамагнитной области (кривая для $T = 70 \text{ K}$). При $T = 4.2 \text{ K}$, когда железная подсистема фактически не участвует в процессе намагничивания из-за малости параллельной восприимчивости, происходит уменьшение магнитного момента диспрозиевой подрешетки, направленного противоположно полю. Этот процесс связан с уменьшением расщепления основного дублета, определяемого параметром λ_{fd} , и поэтому этот участок кривой намагничивания чрезвычайно чувствителен к λ_{fd} . В поле $B_{sf} \approx 2.8 \text{ Tл}$ происходит спин-флоп-переход в железной подсистеме. Диспрозиевая подсистема во флоп-фазе характеризуется магнитными моментами обеих подрешеток, направленными вдоль поля, и дает существенный вклад в скачок намагниченности при спин-флоп-переходе. Во флоп-фазе поворот магнитных моментов железной подсистемы происходит против внутривагонного обмена, и это позволяет определить параметр λ_1 . С ростом температуры растет параллельная восприимчивость железной подсистемы, и исходная коллинеарная фаза оказывается устойчивой до более высоких полей. Поле спин-флоп-перехода с ростом температуры растет, как это чаще всего и бывает для одноосных антиферромагнетиков. Приведенное выше значение межвагонного Fe-Fe-обмена $\lambda_2 = -1.87 \text{ Tл}/\mu_B$ найдено из условия наилучшего

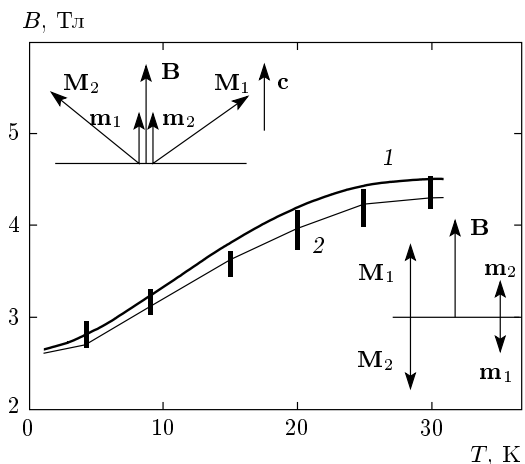


Рис. 2. Фазовая B - T -диаграмма для спин-флоп-перехода в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Вертикальные отрезки определены по экспериментальным кривым намагничивания [1] и включают в себя гистерезис и наклон кривой $M_c(B)$ вблизи перехода. Линии — рассчитанные границы фаз при одинаковых значениях параметра λ_1 для обеих фаз (1) и значения λ_1 в коллинеарной фазе, отличающемся на 0.1% от λ_1 во флоп-фазе (2)

описания кривых намагничивания для всех имеющихся в эксперименте [1] температур.

Экспериментальные кривые демонстрируют наличие гистерезиса при спин-флоп-переходе и влияние формы образца, которое проявляется в наклоне кривых намагничивания в области перехода. В расчетах поля спин-флоп-перехода для каждой температуры определялись из равенства термодинамических потенциалов коллинеарной и флоп-фаз. Соответствующая фазовая B - T -диаграмма приведена на рис. 2. Вертикальные отрезки соответствуют интервалу полей вблизи спин-флоп-перехода, включающему область гистерезиса и наклон кривой, и определены по совокупности экспериментальных кривых $M(B)$ [1]. Теоретические кривые $B_{sf}(T)$ рассчитаны для разных значений параметра внутривагонного обменного Fe-Fe-взаимодействия λ_1 в коллинеарной фазе. Видно, что если значение λ_1 для коллинеарной фазы брать точно такое же, как для флоп-фазы, то кривая $B_{sf}(T)$ идет несколько выше, чем требуется. Таким образом, ситуация похожа на ту, с которой мы имели дело в случае $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [9]. В тербиевом ферроборате для адекватного описания фазовой B - T -диаграммы мы были вынуждены предположить небольшое (порядка 1%) различие в величинах обменного параметра в коллинеарной и флоп-фазах, которое могло

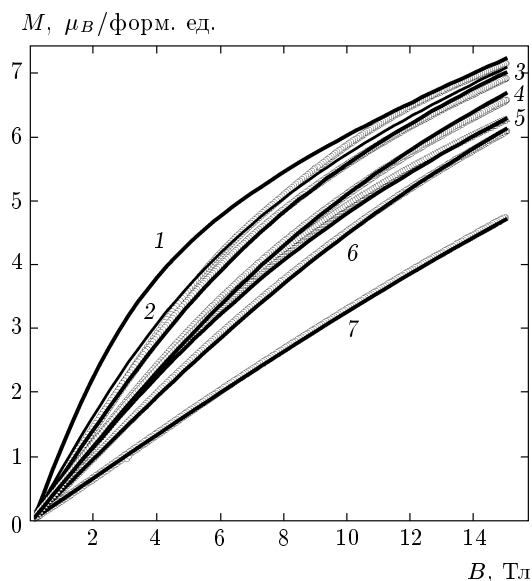


Рис. 3. Кривые намагничивания $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$: вдоль оси a — $M_a(B)$ при $T = 4.2$ К для кристаллического поля, дающего $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ (1) (см. текст); $M_a(B)$ при температурах $T = 4.2$ К (2), 15 К (3), 25 К (4), 37 К (6), 70 К (7); вдоль оси b — $M_b(B)$ для $T = 25$ К (5). Значки — экспериментальные данные [1], линии — расчет

быть следствием магнитоупругих эффектов, сопровождающих этот индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода. Наши дальнейшие расчеты магнитоупругих эффектов в редкоземельных ферроборатах [20] показали наличие весьма существенных скачков мультипольных моментов изинговского иона Tb^{3+} в структуре ферробората при спин-флоп-переходе, которые могут приводить к значительным скачкам магнитострикции при этом переходе и, соответственно, изменению величины обменного параметра. Ситуация с $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ отличается от ситуации в тербиевом ферроборате тем, что скачки мультипольных моментов иона Dy^{3+} при спин-флоп-переходе меньше, чем у иона Tb^{3+} , и поэтому изменение обменного параметра следует ожидать меньшим. И действительно, отличие в λ_1 примерно на 0.1% позволяет получить хорошее согласие экспериментальной и рассчитанной фазовых B - T -диаграмм.

На рис. 3 изображены экспериментальные [1] и рассчитанные с приведенными выше значениями параметров кривые намагничивания вдоль оси a для разных температур. Видно хорошее согласие расчетов и эксперимента. Там же изображена кривая намагничивания для параметров кристаллического по-

ля, которые дают расщепление $\Delta \approx 17 \text{ см}^{-1}$ между нижними крамерсовскими дублетами иона Dy^{3+} (кривая 1). Отметим, что мы провели тщательный поиск параметров кристаллического поля, которые давали бы расщепление $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ или близкое к этому значение, поскольку по предварительным данным [17] оно составляет такую величину, и одновременно описывали бы магнитные характеристики соединения в базисной плоскости (и восприимчивость в упорядоченной фазе тоже, см. далее), измеренные в работе [1]. Понятно, что можно найти не один набор параметров кристаллического поля, которые соответствуют одинаковой величине Δ (например, $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ или $\Delta = 20 \text{ см}^{-1}$), хорошо описывают анизотропию восприимчивости в парамагнитной области, но дают разные энергетические расстояния до следующих дублетов мультиплетта и/или другие волновые функции состояний. Для всех таких наборов параметров кристаллического поля кривые намагничивания в базисной плоскости отличались от экспериментальных из работы [1] примерно так же, как кривая 1 на рис. 3 (параметры λ_1 и λ_{fd} при этом были подобраны по описанной ранее процедуре).

На этом же рисунке приведена кривая намагничивания в базисной плоскости вдоль оси b ($\mathbf{b} \perp \mathbf{a}$) (кривая 5). Обращает на себя внимание факт преодоления изотропности базисной плоскости в больших полях. Кривые намагничивания (и экспериментальные, и теоретические) вдоль осей a и b совпадают в полях, меньших примерно 2 Тл, в больших полях они расходятся из-за разного вклада иона Dy^{3+} в намагниченность вдоль двух этих неэквивалентных направлений. (Напомним, что ось b не является осью второго порядка тригонального кристалла в отличие от оси a .)

Параметр λ_{fd} , определенный по начальному участку кривой намагничивания вдоль оси c при $T = 4.2$ К, дает возможность воспроизвести аномалию типа Шоттки на экспериментальной температурной зависимости χ_c (рис. 4), связанную с перераспределением населенностей нижних состояний иона Dy^{3+} . На рис. 4 также видно, что в области T_N расчет недостаточно хорошо описывает эксперимент, температура Нееля получается больше, чем в эксперименте, что является общеизвестным недостатком приближения молекулярного поля. На вставке к рис. 4 показаны кривые $\chi_{a,b}(T)$, рассчитанные для двух наборов параметров кристаллического поля, которые дают $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3) и $\Delta = 20 \text{ см}^{-1}$ (кривая 4). Они существенно отличаются от экспериментальной зависимости из работы [1]. В использованной нами модели не удастся описать некоторые

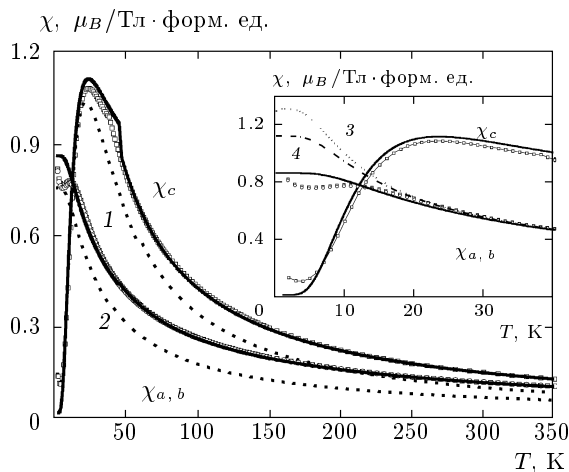


Рис. 4. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для трех кристаллографических направлений, $B = 0.05$ Тл. Значки — экспериментальные данные [1], линии — расчет. Штриховые линии — вклад диспрозиевой подсистемы в χ_c (1) и $\chi_{a,b}$ (2). На вставке показан низкотемпературный интервал зависимостей $\chi(T)$ с добавлением кривых $\chi_{a,b}(T)$, рассчитанных с параметрами кристаллического поля, которые дают $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3) и $\Delta = 20 \text{ см}^{-1}$ (кривая 4)

особенности восприимчивости в области самых низких температур. Однако нельзя исключить, что это эффекты разориентации поля в эксперименте. Представленные на рис. 4 вклады диспрозиевой подсистемы в χ_c и χ_a показывают, что вклад редкоземельной подсистемы в начальную восприимчивость превалирует, как и в случае $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [9].

Интересно сравнить вклады редкоземельной подсистемы в теплоемкость $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\text{R} = \text{Tb}$ и $\text{R} = \text{Dy}$. Оба иона дают аномалию Шоттки на температурной зависимости теплоемкости, которая хорошо видна и для $\text{R} = \text{Tb}$ (вблизи 20 К) [9], и для $\text{R} = \text{Dy}$ (вблизи 13 К) [1]. Для $\text{R} = \text{Tb}$ нами был предсказан сдвиг аномалии Шоттки в область более низких температур в поле вдоль тригональной оси [9], который был особенно хорошо виден в эксперименте в температурном интервале (около 5 К), где и фонный вклад, и вклад от антиферромагнитного упорядочения малы. Расчет вклада редкоземельной подсистемы в теплоемкость $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ показал другое поведение аномалии Шоттки в поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Аномалия слабо сдвигается в область более высоких температур (рис. 5), и поэтому измерения теплоемкости в поле с целью более отчетливо увидеть аномалию Шоттки

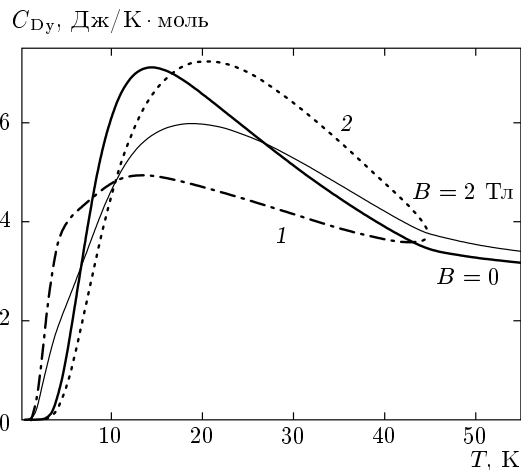


Рис. 5. Рассчитанный вклад диспрозиевой подсистемы в теплоемкость $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$: при $B = 0$ (жирная линия) и $B = 2$ Тл ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) (тонкая сплошная линия), линии 1 и 2 описывают вклады от разных подрешеток при $B = 2$ Тл с магнитными моментами, ориентированными соответственно противоположно и вдоль поля

не имеют смысла. Причина этого отличия двух соединений состоит в разной структуре нижней части основных мультиплетов ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} . Для Tb^{3+} в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ внизу располагается квазидублет, расщепленный $f-d$ -взаимодействием (см. Fig. 10 в работе [9]), следующие уровни располагаются выше примерно 200 см^{-1} . Для Dy^{3+} в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структура уровней более сложная, внизу находятся два крамерсовских дублета, расщепленные $f-d$ -взаимодействием. На рис. 6 показаны температурные зависимости положения нижних энергетических уровней в поле $B = 2$ Тл вдоль оси c для ионов Dy^{3+} , магнитные моменты которых направлены вдоль и противоположно направлению поля. Суммарный эффект от этих уровней и обуславливает другое поведение аномалии Шоттки на теплоемкости в поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ для $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, чем в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также меньшую, не изинговскую анизотропию иона Dy^{3+} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в работе рассмотрены магнитные свойства диспрозиевого ферробората и определены актуальные для этих свойств параметры соединения. Это рассмотрение дополняет картину, полученную ранее для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [9] и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12]. Все три соединения исследуются в едином теоретическом подходе, основанном на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и

Параметры $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\text{R} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$; B_1, B_2 и B_{fd} — низкотемпературные значения обменных полей, соответствующих молекулярным константам $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{fd}$; Δ_{fd} — низкотемпературное расщепление основного состояния редкоземельного иона вследствие $f-d$ -взаимодействия; g_a и g_c — компоненты g -тензора основного дублета для крамерсовских ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} и основного квазидублета для некрамерсовского иона Tb^{3+}

R	$\lambda_1,$ Тл/ μ_B	$B_1,$ Тл	$\lambda_2,$ Тл/ μ_B	$B_2,$ Тл	$\lambda_{fd},$ Тл/ μ_B	$B_{fd},$ Тл	$\Delta_{fd},$ см $^{-1}$	g_a	g_c
Nd	-3.87	58	-1.8	27	-0.47	7.1	8.8 [21]	2.6	1.0
Tb	-3.0	45	-2.0	30	-0.25	3.8	~ 32	0.2	17.8
Dy	-3.53	53	-1.87	28	-0.22	3.3	~ 19	~ 2	~ 13

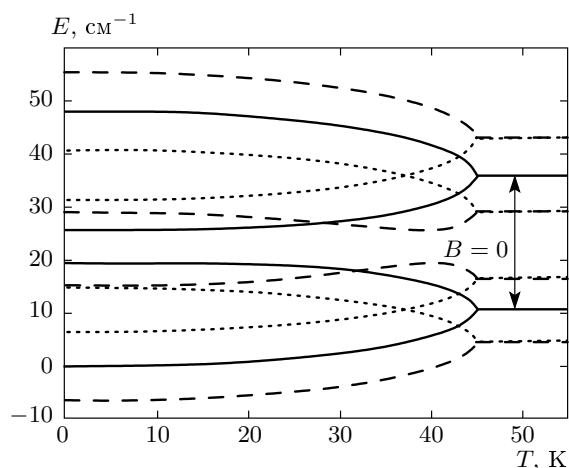


Рис. 6. Температурные зависимости расщепления нижней части основного мультиплета иона Dy^{3+} в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в отсутствие поля (сплошные линии) и в поле 2 Тл ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) (штриховые линии). Кривые с крупными штрихами соответствуют подрешетке с магнитным моментом Dy вдоль поля, кривые с мелкими штрихами — против поля

приближении молекулярного поля. При сравнении результатов расчета кривых намагничивания и температурных зависимостей восприимчивости вдоль трех кристаллографических направлений с экспериментальными данными, полученными в Институте Лейбница в Дрездене на установке PPMS и СКВИД-магнетометре на монокристаллических образцах высокого качества, приготовленных в Институте физики в Красноярске, определены параметры соединений. Некоторые из этих параметров приведены в таблице. Значения компонент g -тензора основного крамерсовского дублета в случае Nd^{3+} и Dy^{3+} и квазидублета в случае Tb^{3+} , формируемые кристаллическим полем, соответствуют тому, что $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют

анизотропию типа легкая ось, а $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — типа легкая плоскость. Из таблицы следует, что параметры, характеризующие антиферромагнитное Fe–Fe-взаимодействие, мало различаются для этих соединений. Наличие двух обменных Fe–Fe-параметров, один из которых связан с внутрицепочечным взаимодействием, а другой с межцепочечным, есть следствие рассмотрения магнитных свойств соединений с цепочечной структурой в приближении молекулярного поля. Отметим еще раз, что для описания экспериментальных магнитных характеристик в случае всех трех соединений не понадобилось считать магнитный момент иона Fe^{3+} отличным от $5\mu_B$. Слабоанизотропный, по сравнению с Tb^{3+} и Dy^{3+} , ион Nd^{3+} испытывает примерно в 2 раза большее подмагничивающее поле со стороны Fe-подсистемы. Для всех этих соединений имеет место спин-флоп-переход, при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ для $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$ и при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ для $\text{R} = \text{Nd}$. При расчете магнитных свойств $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существенным было наличие подробной спектроскопической информации и известные параметры кристаллического поля. Для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вариации конкретных значений параметров кристаллического поля в разумных пределах мало влияли на результаты рассмотрения из-за изинговости некрамерсовского иона Tb^{3+} в тригональном кристаллическом поле. В случае $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ отсутствие спектроскопической информации оказалось возможным восполнить богатым экспериментальным массивом магнитных характеристик, свидетельствующих об анизотропном, но не изинговском поведении иона Dy^{3+} в этом соединении.

Благодарим Е. А. Попову за полезные обсуждения условий эксперимента, А. Н. Васильева и М. Н. Попову за интерес к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ (грант № МК-4393.2006.2) и Международного научно-технического центра (грант № 3501).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Popova, A. N. Vasiliev, V. L. Temerov et al., submitted to Eur. Phys. J. B (2008).
2. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
3. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
4. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
5. А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, Е. А. Попова, А. Н. Вasiliev, and D. V. Volkov, in *Abstracts of Moscow Intern. Symp. on Magnetism* (Moscow, 2005), MSU, Moscow, Russia (2005), p. 668.
6. М. Н. Попова, Е. П. Чукалина, Т. Н. Станиславчук, Л. Н. Безматерных, Изв. РАН, сер. физ. **70**, 1652 (2006).
7. T. N. Stanislavchuk, E. P. Chukalina, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **368**, 408 (2007).
8. Е. А. Попова, Д. В. Волков, А. Н. Васильев и др., в сб.: *Труды 34-го совещания по физике низких температур*, т. 1, (Ростов-на-Дону, 2006), Изд-во РГПУ, Ростов-на-Дону (2006), с. 78.
9. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev, A. A. Demidov, N. P. Kolmakova et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
10. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
11. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8071 (2001).
12. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
13. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).
14. C. Ritter, A. Balaev, V. Vorotynov et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 196227 (2007).
15. S. A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma et al., Acta Cryst. B **61**, 481 (2005).
16. B. J. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, J. Wiley & Sons, USA (1965), p. 171.
17. М. Н. Попова, Е. П. Чукалина, частное сообщение.
18. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985), с. 103.
19. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
20. А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, L. V. Takunov, and D. V. Volkov, Physica B **398**, 78 (2007).
21. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2003).