

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОБОРАТОВ $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$

А. К. Звездин^b, А. М. Кадомцева^{a,*}, Ю. Ф. Попов^a, Г. П. Воробьев^a, А. П. Пятаков^{a,b},
В. Ю. Иванов^b, А. М. Кузьменко^b, А. А. Мухин^b, Л. Н. Безматерных^c, И. А. Гудим^c

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

^bИнститут общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^cИнститут физики им. Л. В. Куренского Сибирского отделения Российской академии наук
660038, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.

Исследованы магнитные и магнитоэлектрические свойства монокристаллов ферроборатов сложных составов $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$ ($x = 0, 0.75$) с конкурирующими обменными взаимодействиями Tb–Fe и Er–Fe. Обнаружены скачки электрической поляризации, магнитострикции и намагниченности при спин-флоп-переходах в поле H_c , параллельном оси c , и значительное уменьшение порогового поля при увеличении концентрации эрбия. В рамках простой модели, учитывающей анизотропию g -факторов и обменного расщепления основных дублетов легкоосного иона Tb^{3+} и легкоплоскостного иона Er^{3+} , проанализировано и объяснено наблюдаемое поведение полей фазовых переходов. Установлено, что магнитоэлектрические и магнитострикционные аномалии при спин-флоп-переходах определяются в основном Tb-подсистемой. Обнаружено, что Tb-подсистема дает немонотонный вклад в поляризацию $\Delta P_a(H_a, T)$ вдоль оси a : величина ΔP_a меняет знак и возрастает с ростом температуры за счет вклада возбужденных состояний иона Tb^{3+} .

PACS: 75.80.+q

1. В последние годы проводятся интенсивные исследования магнитных, магнитоэлектрических и многих других свойств новых мультиферроиков $RFe_3(VO_3)_4$, имеющих ромбоэдрическую структуру, описываемую тригональными пространственными группами $R32(D_3^7)$ или $P3_121(D_3^4)$ [1–6]. Ниже температуры Нееля $T_N \approx 30\text{--}40$ К спины ионов Fe^{3+} в ферроборатах антиферромагнитно упорядочиваются, причем на их ориентацию существенным образом влияют анизотропные свойства парамагнитной подсистемы редкоземельных ионов R, которые, благодаря обменному взаимодействию R–Fe, могут стабилизировать либо легкоплоскостные состояния в плоскости ab кристалла (например, для R = Nd [2, 7–10], Er [11]), либо одноосные состояния со спинами вдоль тригональной оси c (R = Tb [12, 13], Dy [14], Pr [6]).

В этой связи представляет интерес провести исследования изменения магнитной анизотропии и магнитоэлектрических свойств ферроборатов сложных составов, в которых сочетаются два конкурирующих типа редкоземельных ионов, стабилизирующих различные магнитные структуры. В качестве примера такой системы взято соединение $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(VO_3)_4$. Концентрация ионов Er^{3+} (75 %) выбрана из условия приблизительного равенства вкладов в анизотропию от двух редкоземельных подсистем.

2. Монокристаллы ферроборатов $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$ ($x = 0, 0.75$) были получены в результате спонтанной кристаллизации из растворов в расплавах [15]. Исследования магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств проведены в импульсных магнитных полях

*E-mail: kadamts@plms.phys.msu.ru

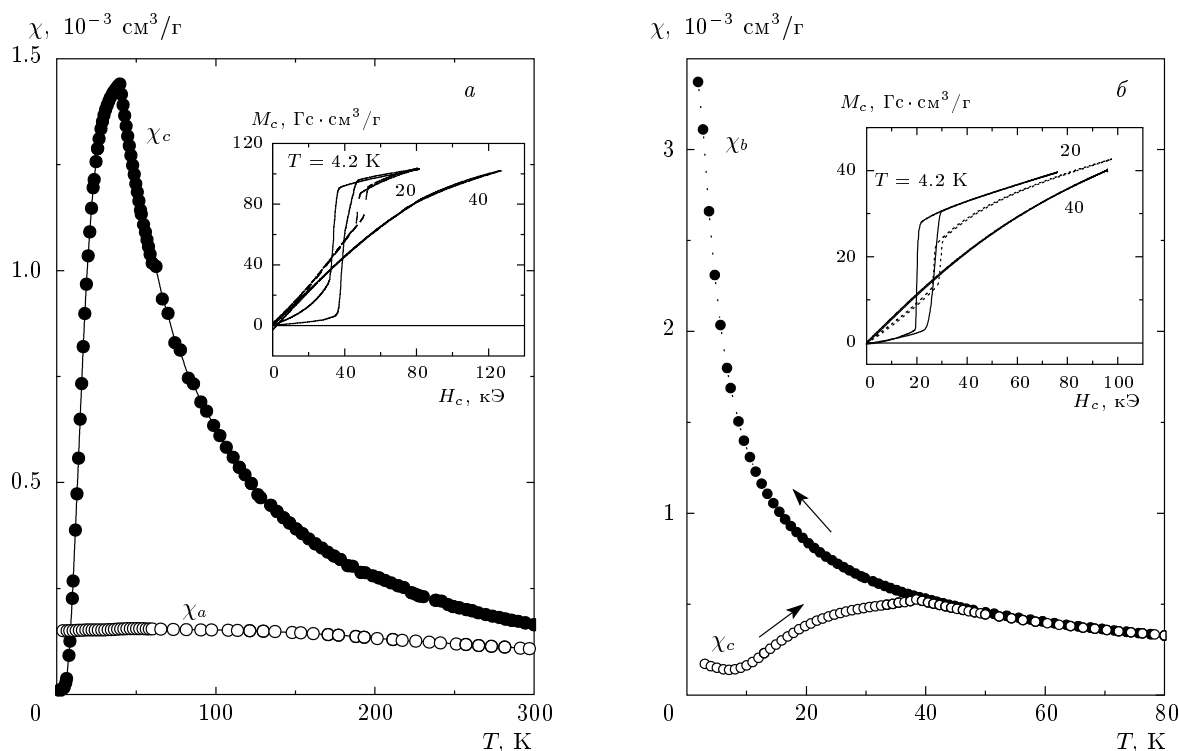


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль (χ_c) и перпендикулярно (χ_a) оси c в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б), измеренные в поле 1 кЭ. На вставках приведены примеры кривых намагничивания вдоль оси c , иллюстрирующие спин-флоп-переходы

до 250 кЭ, а также в статических полях до 50 кЭ на СКВИД-магнитометре (MPMS-5, Quantum Design) и до 14 кЭ на вибрационном магнитометре. Для измерения магнитострикции λ и электрической поляризации ΔP в импульсном магнитном поле на перпендикулярные к направлению измерения грани исследуемого образца наносились электроды из эпоксидной смолы с проводящим наполнителем (при измерении ΔP) или наклеивался пьезодатчик из монокристаллической кварцевой пластинки, реагирующей на деформацию только в одном направлении (направление измерения магнитострикции $\lambda(H)$). Заряд, возникающий на образце вследствие магнитоэлектрического эффекта или на кварцевом пьезодатчике вследствие магнитострикционной деформации образца, через электрометр подавался на аналого-цифровой преобразователь. При используемых длительностях импульса магнитного поля ($t_p \sim 10^{-2}$ с) время стекания заряда с образца на два-три порядка превышало время измерения, что обеспечивало надежность полученных результатов. Более подробно методика измерений в импульсных полях описана в работе [16]. Сравнение зависимостей намагниченности $M(H)$ и поляризации $\Delta P(H)$, измеренных статическими методами с

помощью СКВИД-магнитометра и в импульсных магнитных полях, показало практически полное (за исключением ширины гистерезиса) совпадение кривых в пределах погрешностей экспериментов, что свидетельствует о малой величине магнитокалорического эффекта и несущественности релаксационных (нестационарных) процессов в импульсных полях для исследованных составов.

3. На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений вдоль оси c (χ_c) и перпендикулярно ей (χ_a), а также кривые намагничивания вдоль оси c (на вставке). В ферроборате тербия, в котором ион Tb^{3+} является сильноанизотропным изинговским ионом (соответствующие g -факторы $g_x = g_y \approx 0$, $g_z = 17.5-17.8$ [12]) спины ионов Fe^{3+} при $T < T_N = 40$ К под влиянием обмена Tb-Fe ориентируются так же, как ионы Tb^{3+} вдоль тригональной оси c . Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль оси c кристалла, показало, что $\chi_c(T)$ при охлаждении от 300 К до T_N возрастает гиперболически, а при $T < T_N$ резко уменьшается, обращаясь практически в нуль при 2 К (рис. 1а). Восприимчивость χ_a значительно меньше χ_c при всех температурах, кро-

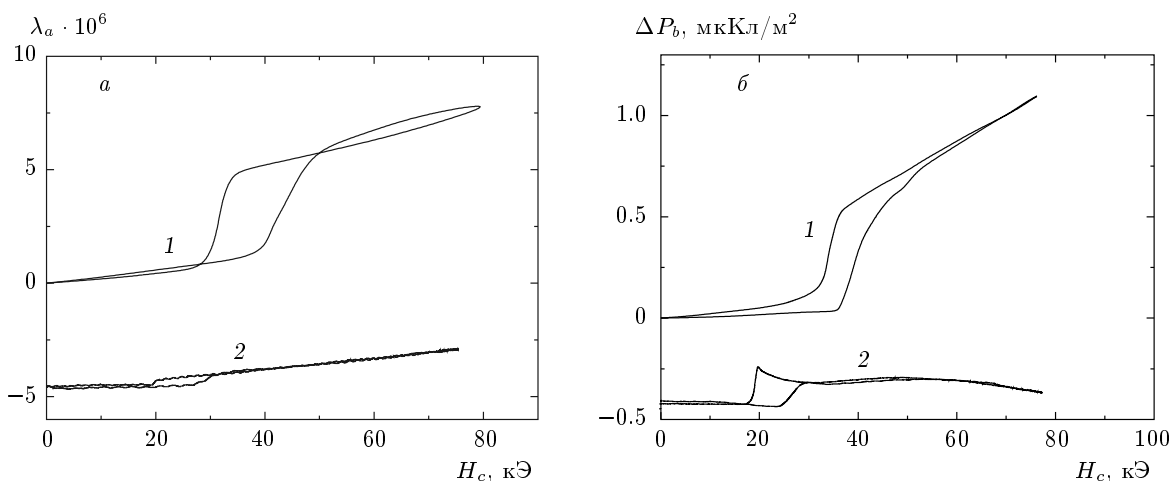


Рис. 2. Зависимости магнитоэлектричества вдоль оси *a* (*a*) и электрической поляризации вдоль оси *b* (*b*) от магнитного поля вдоль оси *c* при $T = 4.2$ К в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (кривые 1) и $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ (кривые 2)

ме самых низких, и плавно меняется с изменением температуры. Наблюдаемое поведение восприимчивости полностью подтверждает изинговский характер иона Tb^{3+} при низких температурах и согласуется с данными работ [12, 13]. Значительное уменьшение $\chi_c(T)$ при $T < T_N$ обусловлено, по-видимому, обменным расщеплением основного квазидублета иона Tb^{3+} при антиферромагнитном упорядочении спинов ионов Fe^{3+} , вызывающем антипараллельную (антиферромагнитную) поляризацию ионов Tb^{3+} в соответствующих подрешетках.

На кривых намагничивания ферробората тербия вдоль оси *c*, $M_c(H_c)$, (см. вставку на рис. 1*a*) наблюдаются резкие скачки намагниченности, соответствующие опрокидыванию спинов Fe^{3+} в базисную плоскость, что сопровождается перемагничиванием магнитных моментов Tb^{3+} [12, 13]. Величина поля перехода составляет около 35 кЭ при температуре 2 К и растет с увеличением температуры.

Перейдем к рассмотрению свойств монокристалла замещенного состава $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. Как видно из рис. 1*b*, кривая магнитной восприимчивости вдоль оси *c* вблизи $T_N \approx 40$ К имеет небольшой излом, а затем при $T < T_N$ магнитная восприимчивость сильно уменьшается, что характерно для одноосных ферроборатов празеодима, тербия и диспрозия [6, 12–14]. Следовательно, для состава $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ вклад в одноосную анизотропию от тербия превалирует над вкладом в легкоплоскостную анизотропию от эрбия и соединение остается одноосным во всем температурном интервале ниже T_N . Сделанный вывод об одноосности заме-

щенного кристалла подтверждается кривыми намагничивания $M_c(H_c)$, измеренными в магнитном поле H_c , на которых наблюдаются скачкообразные изменения при спин-флоп-переходе (вставка к рис. 1*b*). По сравнению с $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ намагниченность в полях, больших поля спин-флоп-перехода, уменьшилась практически в четыре раза пропорционально содержанию ионов Tb^{3+} (25%), что свидетельствует об очень малом вкладе подсистемы эрбия в M_c .

При спин-флоп-переходе в поле H_c обнаруживаются также аномалии магнитоэлектричества (рис. 2*a*) и электрической поляризации (рис. 2*b*) в обоих ферроборатах, причем величины соответствующих пороговых полей H_{sf} хорошо коррелируют с данными магнитных измерений. Зависимости $H_{sf}(T)$, полученные из измерения магнитных, магнитоэлектрических свойств и магнитоэлектричества для обоих составов, приведены на рис. 3. Из сравнения фазовых диаграмм $H_{sf}(T)$ для обоих составов видно, что пороговые поля у эрбий-замещенного ферробората тербия существенно меньше, чем у чистого $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ из-за вклада в анизотропию от легкоплоскостных ионов Er^{3+} . Наклон кривых $H_{sf}(T)$ для замещенного состава также меньше, чем для $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$, что указывает на тенденцию к переходу в легкоплоскостное состояние, однако для данной концентрации эрбия ($x = 0.75$) спонтанная переориентация спинов от оси *c* к базисной плоскости не реализуется.

4. Для описания наблюдаемых магнитных свойств ферроборатов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ необходимо учесть вклад в термодинамический потенциал не только антиферромагнитной Fe-подсистемы,

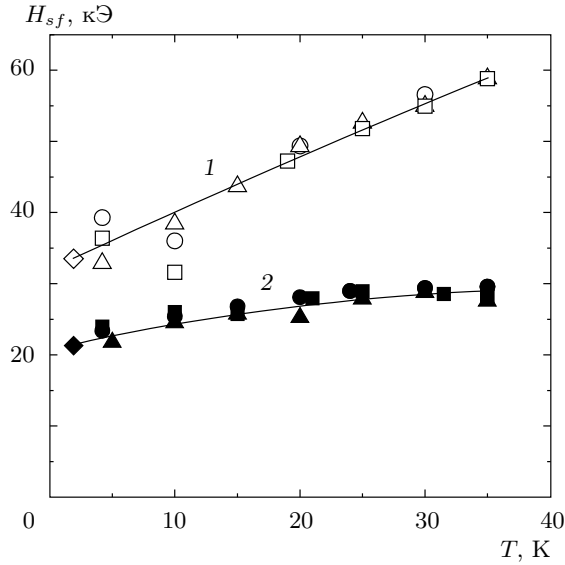


Рис. 3. Температурные зависимости порогового поля спин-флоп-перехода в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (1) и $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (2), полученные из измерений намагниченности (○, ● — импульсные поля, ◇, ◆ — СКВИД-магнетометр), магнитострикции (△, ▲) и электрической поляризации (□, ■)

но и парамагнитных редкоземельных ионов обоих типов, находящихся во внешнем магнитном поле \mathbf{H} , в обменном поле спинов ионов железа, а также в кристаллическом поле. Поскольку взаимодействием редкоземельных ионов между собой можно пренебречь вплоть до самых низких температур (около 1 К), они будут давать аддитивный вклад в полный термодинамический потенциал системы, который можно представить в виде

$$\Phi(\mathbf{l}, \mathbf{H}) = -\frac{1}{2}\chi_{\perp}^{\text{Fe}}\mathbf{H}^2 + (\chi_{\perp}^{\text{Fe}} - \chi_{\parallel}^{\text{Fe}})(\mathbf{H} \cdot \mathbf{l})^2 + \frac{1}{2}K_{\text{Fe}}l_z^2 - \frac{1}{2}(1-x)Nk_B T \sum_{\alpha=\pm} \ln \left[2 \text{ch} \left(\frac{\Delta_{\text{Tb}}^{\alpha}}{k_B T} \right) \right] - \frac{1}{2}xNk_B T \sum_{\alpha=\pm} \ln \left[2 \text{ch} \left(\frac{\Delta_{\text{Er}}^{\alpha}}{k_B T} \right) \right], \quad (1)$$

где первые три слагаемых определяют вклад антиферромагнитно-упорядоченной Fe-подсистемы, а последние два — редкоземельных ионов Tb^{3+} и Er^{3+} , которые рассматриваются в однодублетном приближении; $\mathbf{l} = (l_{\perp}, l_z)$ — безразмерный вектор антиферромагнетизма ионов железа; χ_{\perp}^{Fe} , $\chi_{\parallel}^{\text{Fe}}$ и $K_{\text{Fe}} > 0$ — соответственно поперечная и продольная восприимчивости и константа одноосной анизотропии Fe-подсистемы; $2\Delta_{\text{Tb}}^{\pm}$ и $2\Delta_{\text{Er}}^{\pm}$ — расщепления основного дублета ионов Tb^{3+} и Er^{3+} :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Tb}}^{\pm} &= \mu_{\text{Tb}}^z H_z \pm \Delta_{\text{Tb}}^z l_z, \\ \Delta_{\text{Er}}^{\pm} &= \\ &= \sqrt{(\mu_{\text{Er}}^z H_z \pm \Delta_{\text{Er}}^z l_z)^2 + (\mu_{\text{Er}}^{\perp} H_{\perp} \pm \Delta_{\text{Er}}^{\perp} l_{\perp})^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

$\mu_{\text{Tb,Er}}^z$ и μ_{Er}^{\perp} — магнитные моменты ионов вдоль оси z (c) и перпендикулярно ей, $2\Delta_{\text{Tb,Er}}^z$ и $2\Delta_{\text{Er}}^{\perp}$ — обменные расщепления основного дублета ионов R соответственно в одноосном и легкоплоскостном состояниях спинов Fe-подсистемы, знаки «±» относятся к двум R-подрешеткам, N — общее число ионов R.

Проанализируем сначала поведение чистого $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0$) в магнитном поле H_c . При $T \rightarrow 0$ ($\chi_{\parallel}^{\text{Fe}} \rightarrow 0$) термодинамический потенциал системы равен

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{l}, \mathbf{H}) &= -\frac{1}{2}\chi_{\perp}^{\text{Fe}} [\mathbf{H}^2 - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{l})^2] + \frac{1}{2}K_{\text{Fe}}l_z^2 - \\ &- \frac{1}{2}N (|\mu_{\text{Tb}}^z H_z + \Delta_{\text{Tb}}^z l_z| + |\mu_{\text{Tb}}^z H_z - \Delta_{\text{Tb}}^z l_z|). \end{aligned} \quad (3)$$

Из условия равенства потенциалов системы в одноосном ($l_z = 1$) и легкоплоскостном ($l_{\perp} = 1$) состояниях для поля H_{sf} спин-флоп-перехода получим

$$\begin{aligned} H_{sf} &= \sqrt{\left(\frac{N\mu_{\text{Tb}}^z}{\chi_{\perp}^{\text{Fe}}} \right)^2 + \frac{2N\Delta_{\text{Tb}}^z - K_{\text{Fe}}}{\chi_{\perp}^{\text{Fe}}} - \frac{N\mu_{\text{Tb}}^z}{\chi_{\perp}^{\text{Fe}}} \approx} \\ &\approx \frac{\Delta_{\text{Tb}}^z}{\mu_{\text{Tb}}^z} \left(1 - \frac{K_{\text{Fe}}}{2N\Delta_{\text{Tb}}^z} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь мы учли, что $\chi_{\perp}^{\text{Fe}} H_{sf}^2 \ll 2N\Delta_{\text{Tb}}^z$ ($\chi_{\perp}^{\text{Fe}} \approx 1.25 \cdot 10^{-4}$ см³/г в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15] и $2\Delta_{\text{Tb}}^z \approx 30$ см⁻¹ [12]). Кроме того, принимая во внимание небольшую величину константы анизотропии $K_{\text{Fe}} \approx 2.9 \cdot 10^5$ эрг/г (1.2 см⁻¹/форм. ед.) [6, 17] по сравнению с обменным расщеплением основного дублета иона Tb^{3+} , можно сделать вывод о том, что поле спин-флоп-перехода при низких температурах близко к полю обменного расщепления $H_{sf} \approx \Delta_{\text{Tb}}^z / \mu_{\text{Tb}}^z \approx 35$ кЭ, где $\mu_{\text{Tb}}^z \approx (8.6-8.8)\mu_B$, т. е. опрокидывание спинов ионов железа происходит вблизи поля перемангничивания Tb-подрешетки, намагниченность которой направлена против внешнего поля.

При высоких температурах ($\Delta_{\text{Tb}}^{\pm} \ll k_B T$) выражение для термодинамического потенциала упрощается:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{l}, \mathbf{H}) &= -\frac{1}{2}\chi_{\perp}^{\text{Fe}}\mathbf{H}^2 + (\chi_{\perp}^{\text{Fe}} - \chi_{\parallel}^{\text{Fe}})(\mathbf{H} \cdot \mathbf{l})^2 + \\ &+ \frac{1}{2}K_{\text{eff}}l_z^2 + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

и поле спин-флоп-перехода определяется классическим выражением

$$H_{sf} = \sqrt{-\frac{K_{eff}}{\chi_{\perp}^{Fe} - \chi_{\parallel}^{Fe}}}, \quad (6)$$

где $K_{eff} = K_{Fe} - N(\Delta_{Tb}^z)^2/k_B T < 0$ — эффективная константа анизотропии, стабилизирующая одноосную фазу за счет обменного расщепления дублета иона Tb^{3+} . Наблюдаемый рост порогового поля при возрастании температуры (см. рис. 3) обусловлен уменьшением разности восприимчивостей $\chi_{\perp}^{Fe} - \chi_{\parallel}^{Fe}$.

Обратимся теперь к замещенной системе $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$. В высокотемпературном приближении поле спин-флоп-перехода также определяется выражением (6) с перенормированной константой анизотропии

$$K_{eff} = K_{Fe} - \frac{N}{k_B T} [(1-x)(\Delta_{Tb}^z)^2 - x(\Delta_{Er}^{\perp})^2 - (\Delta_{Er}^z)^2].$$

Абсолютные величины как K_{eff} , так и порогового поля H_{sf} уменьшаются за счет анизотропии обменного расщепления основного дублета иона Er^{3+} , величина которого по данным спектроскопических исследований соединения $ErFe_3(VO_3)_4$ и других ферроборатов с примесью эрбия [11] составляет $2\Delta_{Er}^{\perp} \approx 6.2-7.0 \text{ см}^{-1}$ и $2\Delta_{Er}^z \approx 1.9 \text{ см}^{-1}$. Это приводит к уменьшению порогового поля более чем на 50% по сравнению со случаем чистого $TbFe_3(VO_3)_4$ в согласии с экспериментом (см. рис. 3). При низких температурах для поля спин-флоп-перехода можно получить с учетом неравенств $\mu_{Er}^z H_{sf}, \Delta_{Er}^z \ll \Delta_{Er}^{\perp}$ выражение аналогичное (4)

$$H_{sf} \approx \frac{N(1-x)\Delta_{Tb}^z - Nx\Delta_{Er}^{\perp} - K_{Fe}/2}{(1-x)N\mu_{Tb}^z}, \quad (7)$$

которое также наглядно демонстрирует заметное уменьшение H_{sf} за счет Er-подсистемы.

Таким образом, предложенная простая модель, учитывающая анизотропию обменного расщепления и g -факторов основных дублетов ионов Tb^{3+} и Er^{3+} , позволяет описать наблюдаемые фазовые переходы в системе $Tb_{1-x}Er_xFe_3(VO_3)_4$ с конкурирующими редкоземельными вкладками.

5. Обсудим теперь поведение электрической поляризации. Прежде всего отметим, что статические измерения зависимостей пиротока от температуры при нулевом магнитном поле показали практически полное отсутствие спонтанной поляризации в ферроборатах $TbFe_3(VO_3)_4$ и $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(VO_3)_4$. Величина скачков электрической поляризации в поле H_c для обоих составов оказалась довольно малой (см. рис. 2б), что не удивительно, поскольку при переходе в спин-флоп-фазу она определяется, согласно феноменологической теории [1, 2], неконтролируемыми

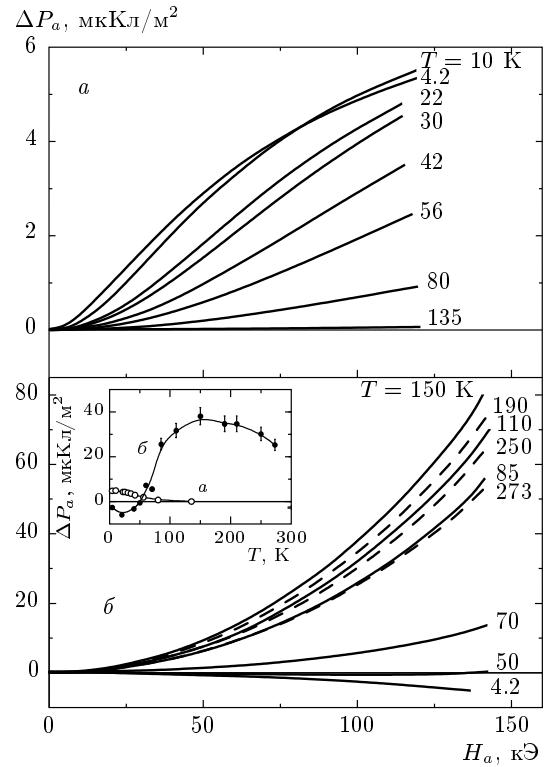


Рис. 4. Полевые зависимости продольной электрической поляризации вдоль оси a в $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(VO_3)_4$ (а) и $TbFe_3(VO_3)_4$ (б) при различных температурах. На вставке приведены температурные зависимости поляризации для этих составов при фиксированном магнитном поле $H = 100 \text{ кЭ}$

в нашем эксперименте небольшими составляющими магнитного поля в плоскости ab , определяющими ориентацию вектора антиферромагнетизма в этой плоскости (см. также работу [6]).

С этой точки зрения, более информативным является поведение квадратичной по магнитному полю составляющей поляризации P_a вдоль оси a в магнитном поле вдоль оси a , которое не индуцирует никаких переходов (рис. 4). Как видно на рис. 4б, в $TbFe_3(VO_3)_4$ поведение поляризации с изменением температуры достаточно сложное: поляризация сравнительно мала и отрицательна при низких температурах в магнитоупорядоченном состоянии. Затем в районе $T = 50 \text{ К}$ она меняет знак на положительный, увеличивается с ростом температуры до значений примерно 40 мКл/м^2 в поле 100 кЭ при $T \approx 150 \text{ К}$, а при дальнейшем увеличении температуры начинает медленно убывать, оставаясь довольно большой вплоть до комнатных температур (см. вставку на рис. 4б). Ве-

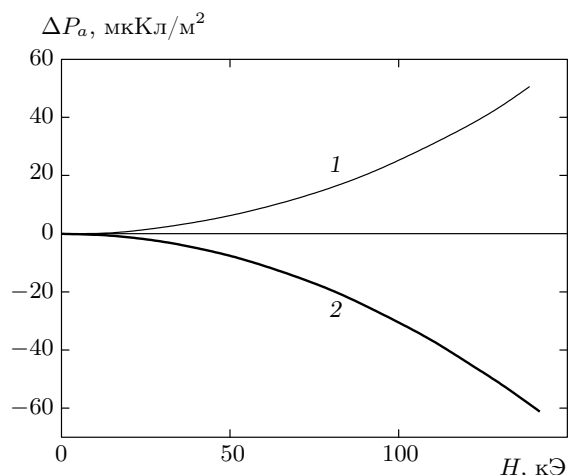


Рис. 5. Полевые зависимости электрической поляризации $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль оси a для направлений магнитного поля по осям a (кривая 1) и b (кривая 2), иллюстрирующие изменение знака поляризации при повороте магнитного поля на 90° ; $T = 273 \text{ K}$

личина квадратичного магнитоэлектрического эффекта при комнатных температурах составляет примерно $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{кЭ}^2$ ($5 \cdot 10^{-19} \text{ с/А}$), что превышает величины квадратичных эффектов, наблюдаемых в высокотемпературном мультиферроике феррите висмута ($> 10^{-19} \text{ с/А}$) [18] и может представлять интерес для практических приложений, таких как создание устройств магнитной электроники и магнитной памяти. Температурная зависимость поляризации указывает на существенный вклад Tb-подсистемы в P_a , который при низких температурах определяется малыми ванфлековскими поправками к намагниченности ионов Tb^{3+} перпендикулярно изинговской (c) оси, а с ростом температуры по мере заселения возбужденных состояний Tb^{3+} в кристаллическом поле их вклад меняет знак поляризации и заметно возрастает.

Симметричное рассмотрение [2] предсказывает наличие квадратичных по магнитному полю вкладов в поляризацию вдоль оси a :

$$\Delta P_a = c(M_a H_a - M_b H_b) + \dots = c_1(H_a^2 - H_b^2) + \dots \quad (8)$$

В отличие от слагаемых вида $l_i l_j$, эти вклады существуют и при температурах, много больших температуры магнитного упорядочения подсистемы железа ($T_N \approx 40 \text{ K}$). Как следует из формулы (8), квадратичный вклад меняет знак при изменении направления поля на 90° (от оси a к оси b), не меняясь при

этом по модулю, что действительно наблюдалось в нашем эксперименте (рис. 5).

В замещенной системе $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ поведение поляризации $\Delta P_a(H_a, T)$ становится качественно иным (рис. 4а): она уменьшается почти на порядок величины и не меняет знака, монотонно убывая с ростом температуры. Это свидетельствует о качественно различных вкладах редкоземельных ионов в электрическую поляризацию, обусловленных, видимо, особенностями их электронной структуры и спектра в кристаллическом поле.

6. Таким образом, проведенные исследования ферроборатов сложных составов $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с конкурирующими обменными взаимодействиями Tb–Fe и Er–Fe показывают, что магнитная анизотропия, поле фазового спин-флоп-перехода, а также величина намагниченности вдоль оси c определяются конкуренцией обменных анизотропных R–Fe-вкладов и g -факторов от легкоосной (Tb) и легкоплоскостной (Er) подсистем. Предложенная простая модель, учитывающая эти особенности основного состояния ионов Tb^{3+} и Er^{3+} , позволяет описать наблюдаемые свойства и фазовые переходы. Установлено, что магнитоэлектрические и магнитострикционные аномалии при переходе типа спин-флоп определяются в основном Tb-подсистемой. Обнаружено, что Tb-подсистема дает немонотонный вклад в поляризацию $P_a(H_a, T)$, которая меняет знак и возрастает с ростом температуры за счет вклада возбужденных состояний иона Tb^{3+} . Наблюдающийся при комнатных температурах в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ квадратичный магнитоэлектрический эффект ($5 \cdot 10^{-19} \text{ с/А}$), знак которого изменяется при повороте магнитного поля на 90° , может представлять практический интерес для приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00580).

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. F. Yen, B. Lorenz, Y. Y. Sun et al., Phys. Rev. B **73**, 054435 (2006).
4. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).

5. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, А. П. Пятаков и др., ЖЭТФ **132**, 134 (2007).
6. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 45 (2008).
7. Е. А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2006).
8. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptykov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).
9. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
10. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
11. Е. А. Попова, Е. Р. Чукалина, Т. Н. Станиславчук, and L. N. Bezmaternykh, J. Magn. Magn. Mat. **300**, 440 (2006).
12. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
13. C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 196227 (2007).
14. E. A. Popova, N. Tristan, A. N. Vasiliev et al., Eur. Phys. J. B **62**, 123 (2008).
15. Л. Н. Безматерных, С. А. Харламова, В. Л. Темов, Кристаллография **49**, 544 (2004).
16. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ЖЭТФ **133**, 156 (2008).
17. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Kuzmenko et al., in *Abstracts of Int. Conf. «Functional Materials» ICFM-2007*, Ukraine, Crimea, Partenit, October 1–6 (2007), p. 207.
18. C. Tabares-Munoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges et al., Jpn. J. Appl. Phys. **24** (Suppl. 2), 1051 (1985).