

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛОСКОСТНОГО ТРИГОНАЛЬНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Д. В. Волков

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

*А. А. Демидов, Н. П. Колмакова**

*Брянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия*

Поступила в редакцию 9 января 2007 г.

Теоретически рассмотрены полевые и температурные зависимости намагниченности и температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости для трех кристаллографических направлений тригонального антиферромагнетика $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Расчеты проведены в приближении молекулярного поля и модели кристаллического поля для редкоземельной подсистемы. На основе полученных зависимостей интерпретируются обширные экспериментальные данные для магнитных свойств $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, опубликованные в работах [1–4], и получено хорошее согласие теории и эксперимента. Описаны аномалии типа Шоттки на температурных зависимостях восприимчивости, нелинейные кривые намагничивания в базисной плоскости в полях до 1 Тл, свидетельствующие о наличии фазовых переходов первого рода, их эволюция с температурой, а также температурные и полевые зависимости намагниченности в полях до 9 Тл.

PACS: 75.30.-m, 75.70.Ee, 71.70.Ch

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные свойства редкоземельных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с разными редкоземельными элементами R весьма разнообразны [5, 6], что, как это бывает в $f-d$ -соединениях, обусловлено проявлением индивидуальных особенностей редкоземельного иона, подмагниченного $f-d$ -взаимодействием, и его электронной структуры на фоне магнитного поведения железной подсистемы. Для некоторых редкоземельных ферроборатов ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$) установлена корреляция магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств [7, 8], которая позволяет причислить их к классу мультиферроиков. Кристаллическая структура $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при высоких температурах тригональная и описывается пространственной группой $R32 (D_3^7)$ [5, 9, 10]. Главным элементом структуры являются вытянутые вдоль оси c спиральные цепочки октаэдров FeO_6 , соприкасающихся по ребру. Редкоземельные ионы, встроенные в призмы RO_6 , отде-

лены друг от друга правильными треугольниками VO_3 и не имеют общих ионов кислорода. Три соседние цепочки октаэдров FeO_6 связаны треугольниками VO_3 и призмами RO_6 . В пределах одной плоскости нет прямых связей Fe-O-Fe и межцепочечное обменное взаимодействие осуществляется через более длинные пути Fe-O-R-O-Fe и Fe-O-V-O-Fe . В то же время связь между ионами Fe^{3+} в цепочке осуществляется через более короткие пути. И внутрицепочечное, и межцепочечное обменные взаимодействия являются антиферромагнитными.

Исследованию термодинамических свойств редкоземельных ферроборатов посвящено некоторое количество работ (см., в частности, обзор [11]). В нескольких работах изучаются свойства неодимового ферробората. В работе [12] приведены первые сведения о расщеплении основного мультиплета в кристаллическом поле и о расщеплении нижнего дублета вследствие обменного Fe-Nd -взаимодействия для иона Nd^{3+} в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, полученные из оптических спектров. Магнитоупругие и магнито-

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

электрические взаимодействия в мультиферроике $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изучены в работе [8]. Там же измерены кривые намагничивания соединения в импульсных полях до 230 кЭ вдоль оси a (ось второго порядка) при температурах 4.5, 15, 20, 30 К и вдоль оси c (тригональная ось) при 4.5 К и обсуждаются процессы намагничивания в полях больших 10 кЭ. В работах [1–4] проведены детальные измерения кривых намагничивания монокристаллов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль осей a , b и c (ось b перпендикулярна a) в широком интервале температур от 2 до 350 К в полях до 9 Тл в базисной плоскости и до 5 Тл вдоль тригональной оси на приборе PPMS. Измерена также магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в поле 0.1 Тл на сквид-магнетометре. Отметим, что калибровки магнитного момента в работах [1–4] и [8] существенно различаются. Мы сравнивали свои расчеты с результатами работ [1–4], поскольку эти измерения проведены в квазистационарных полях, позволяющих в деталях воспроизвести кривые намагничивания соединения.

Вся имеющаяся спектроскопическая [12, 13] и магнитная [1–4, 8] информация свидетельствует о том, что магнитные моменты железа антиферромагнитно упорядочиваются при температуре T_N , находящейся в интервале от 30 до 33 К по разным данным, и лежат в базисной плоскости. Также в базисной плоскости находятся магнитные моменты неодима, подмагниченные обменным полем железа. Ниже будет показано, что взаимно перпендикулярная ориентация магнитных моментов неодима и железа в базисной плоскости, полученная как вариант расшифровки данных магнитной нейтронографии в работе [14], совершенно противоречит данным магнитных измерений [1–4, 8].

В данной работе для расчета магнитных свойств неодимового ферробората использован тот же подход, который мы применяли в работах [15–18] для рассмотрения $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В тербиевом ферроборате изинговский ион Tb^{3+} обуславливает при $T < T_N \approx 40$ К ориентацию всех магнитных моментов вдоль тригональной оси. В поле вдоль тригональной оси имеет место спин-флоп-переход с увеличивающимся с ростом температуры критическим полем и уменьшающейся величиной скачка намагниченности. Вся совокупность кривых намагничивания, фазовая H – T -диаграмма, температурные зависимости начальной восприимчивости, аномалия Шоттки на кривой теплоемкости и ее сдвиг в сторону более низких температур в поле вдоль тригональной оси, аномалия типа Шоттки на кривой восприимчивости вдоль тригональной оси были коли-

чественно описаны в рамках единого подхода, который базируется на приближении молекулярного поля и на модели кристаллического поля для редкоземельного иона. Были определены параметры соединения, причем цепочечная структура соединения, выражающаяся в существовании антиферромагнитных цепочек ионов Fe^{3+} , которые связаны между собой слабее, чем ионы в цепочке, при рассмотрении в приближении молекулярного поля потребовала введения двух молекулярных констант для описания обменного Fe–Fe-взаимодействия. Одна из них связана с внутривещечным обменом и описывает поворот магнитных моментов железа во флоп-фазе и величину поля спин-флоп-перехода. Другая связана с межцепочечным взаимодействием и контролирует температуру Нееля и величину магнитного момента железа при данных температуре и поле.

В разд. 2 изложен метод расчета магнитных свойств неодимового ферробората. В разд. 3 рассмотрены кривые намагничивания, их анизотропия и особенности при 2 К в плоскости ac и в базисной плоскости, а также эволюция процессов намагничивания при изменении температуры. Раздел 4 посвящен расчету начальной магнитной восприимчивости для трех кристаллографических направлений в упорядоченной области и обсуждению аномалий типа Шоттки. Все результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными из работ [1–4]. Раздел 5 является заключением работы.

2. ГАМИЛЬТониан И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

За магнитные свойства неодимового ферробората ответственны обе магнитные подсистемы, редкоземельная и железная, взаимодействующие друг с другом. Для описания магнитных свойств соединения $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ будем использовать приближение самосогласованного или молекулярного поля. В этом приближении полный гамильтониан, который включает гамильтонианы неодимовой и железной подсистем и гамильтониан Nd–Fe-взаимодействия, может быть представлен в виде суммы одночастичных гамильтонианов, описывающих взаимодействие каждого иона с соответствующим эффективным полем. Исходя из магнитной структуры и иерархии взаимодействий в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в присутствии магнитного поля \mathbf{H} эффективные гамильтонианы ионов неодима и железа i -й ($i = 1, 2$) подрешетки могут быть записаны следующим образом:

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

$$\mathcal{H}_i(\text{Fe}) = -g_S \mu_B \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i), \quad (2)$$

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

Здесь \mathcal{H}_{CF} — гамильтониан кристаллического поля, вид которого определяется симметрией локального окружения редкоземельного иона, 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 железа, $\lambda_{fd} < 0$ и $\lambda < 0$ — молекулярные константы антиферромагнитных Nd–Fe- и Fe–Fe-взаимодействий. Магнитные моменты i -й железной \mathbf{M}_i и неодимовой \mathbf{m}_i подрешеток 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, как это и должно быть в случае эквидистантного спектра, характерного для иона Fe^{3+} с орбитальным синглетом в качестве основного состояния (S -ион). При записи гамильтонианов (1), (2) учитывалось, что редкоземельный ион в ферроборатах не взаимодействует с ионами железа из той же плоскости и антиферромагнитно взаимодействует с ионами железа из соседних плоскостей [19]. Взаимодействие внутри редкоземельной подсистемы не рассматривалось, поскольку ни один из редкоземельных ферроборатов или изоструктурных им редкоземельных алюминоборатов [5, 20] не имеет собственного упорядочения в редкоземельной подсистеме.

Симметрия кристалла описывается тригональной пространственной группой $R\bar{3}2 (D_3^7)$, а локальная симметрия окружения иона Nd^{3+} — точечной группой D_3 . Как известно [4, 6], в отличие от других ферроборатов, в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структурный фазовый переход с понижением симметрии (например, до $P\bar{3}12_1$, как в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] при 156 К) отсутствует и указанная симметрия сохраняется и при низких температурах. В установке Вайборна для этой группы [21], когда тригональной осью является ось c , а ось симметрии второго порядка совпадает с осью a , выражение для гамильтониана \mathcal{H}_{CF} кристаллического поля 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 B_q^k кристаллического поля для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были определены из обширных спектроскопических измерений в группе М. Н. По-

повой в Институте спектроскопии РАН и были использованы в наших расчетах. Они равны [13]

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 604 \text{ см}^{-1}, & B_0^4 &= -1203 \text{ см}^{-1}, \\ B_3^4 &= 701 \text{ см}^{-1}, & B_0^6 &= 466 \text{ см}^{-1}, \\ B_3^6 &= 135 \text{ см}^{-1}, & B_6^6 &= 416 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что наши предварительные расчеты с параметрами кристаллического поля для иона Nd^{3+} в алюминоборате $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [20] давали результаты, количественно отличающиеся, но качественно согласующиеся с результатами, полученными с параметрами (5). Это подтверждает, по нашему мнению, возможность использования в расчетах параметров кристаллического поля изоструктурных соединений для получения качественных закономерностей.

В случае тригонального кристалла с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование трех типов доменов. При ориентации внешнего поля в базисной плоскости, когда величина его еще недостаточна для приведения образца в однодоменное состояние, вклад всех трех доменов в магнитные свойства должен быть учтен при расчетах. В рамках стандартной термодинамической теории возмущений, приведенной для f - d -соединений в книге [22], термодинамический потенциал каждого домена системы (в расчете на одну формульную единицу) имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi(T, H) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left[-k_B T \ln Z_i(\text{Nd}) + \right. \\ &+ \frac{1}{2} g_J \mu_B \langle \mathbf{J}_i \rangle \lambda_{fd} \cdot \mathbf{M}_i - 3k_B T \ln Z_i(\text{Fe}) + \\ &+ \left. \frac{1}{2} 3g_J \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot (\lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i) + \Phi_{an}^i \right], \quad (6) \end{aligned}$$

где статистические суммы $Z_i(A)$ рассчитываются для гамильтонианов (1) и (2),

$$Z_i(A) = \text{Sp} \exp [-\mathcal{H}_i(A)/k_B T], \quad A = \text{Nd}, \text{Fe}, \quad (7)$$

Φ_{an}^i — энергия анизотропии для i -й подрешетки железной подсистемы, которая гораздо меньше, чем обменные энергии, и поэтому может быть записана как аддитивное слагаемое. Для кристалла тригональной симметрии она имеет вид

$$\Phi_{an}^i = K_2 \cos^2 \vartheta_i + K_6 \sin^6 \vartheta_i \cos 6\varphi_i, \quad (8)$$

где K_2 — одноосная константа, K_6 — константа анизотропии в базисной плоскости, ϑ_i и φ_i — полярный и азимутальный углы вектора магнитного момента \mathbf{M}_i железа. Для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в котором магнитные

моменты железа лежат в базисной плоскости и легкой осью является ось a , $K_2 > 0$ и $K_6 < 0$.

Для того чтобы найти магнитные моменты подсистем неодима и железа, следует решить самосогласованную задачу определения их величин и ориентаций на основе гамильтонианов (1) и (2) при условии минимума термодинамического потенциала (6) при данных температуре и поле. При этом должна быть достигнута сходимость численных процедур, чему было уделено пристальное внимание. Подставляя магнитные моменты конкретных фаз в термодинамический потенциал (6), получаем энергии фаз и можем найти критические поля фазовых переходов из условия их равенства и исследовать область устойчивости каждой фазы. Намагниченность соединения (на одну формульную единицу) с учетом возможного существования трех типов доменов ($n = 1, 2, 3$) равна

$$M = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (M_i + m_i). \quad (9)$$

Обе магнитные подсистемы дают вклад в магнитную восприимчивость неодимового ферробората:

$$\chi_k = \chi_k^{\text{Fe}} + \chi_k^{\text{Nd}}, \quad k = a, b, c. \quad (10)$$

В парамагнитной области, где взаимодействием между редкоземельной и железной подсистемами можно пренебречь, магнитная восприимчивость неодимовой подсистемы может быть рассчитана по хорошо известной формуле Ван Флека (см., например, [22]), энергетический спектр и волновые функции для которой вычисляются на основе гамильтониана кристаллического поля (4). Для упорядоченной фазы при $T < T_N$ (и для парамагнитной также) начальные магнитные восприимчивости соединения могут быть найдены из начальных линейных участков кривых намагничивания, рассчитанных для соответствующего направления внешнего магнитного поля.

3. КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ

3.1. Анизотропия намагниченности при 2 К в плоскости ac

Итак, анизотропия и для железной подсистемы, и для неодимовой делает выгодной ориентацию всех магнитных моментов в базисной плоскости. Наличие оси симметрии третьего порядка приводит в отсутствие поля к существованию трех эквивалентных

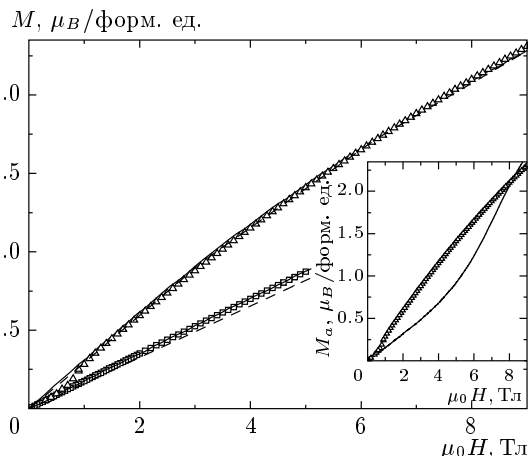


Рис. 1. Кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2$ К для направлений вдоль осей a (Δ) и c (\square). Значки — экспериментальные данные [1–4], штриховые линии — расчет с параметрами кристаллического поля (5), сплошные — с оптимизированными параметрами кристаллического поля (см. текст). На вставке — рассчитанная кривая намагничивания в поле, направленном вдоль оси a , при $T = 2$ К для ситуации, когда магнитные моменты неодима и железа ориентированы перпендикулярно друг другу в базисной плоскости

направлений в базисной плоскости, а следовательно, к возможности существования трех типов доменов с осями антиферромагнетизма под углом 120° друг к другу. В полях вдоль оси c и в полях в базисной плоскости больших примерно 1 Тл, образец ведет себя как однодоменный, магнитные моменты железа поворачиваются к направлению поля и проекции магнитного момента неодима на направление поля увеличиваются. Внутрицепочечное обменное взаимодействие препятствует повороту магнитных моментов железа, и из сравнения рассчитанных кривых намагничивания с экспериментальными можно найти величину соответствующей обменной константы λ_1 . На рис. 1 представлены экспериментальные [1–4] и рассчитанные кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль осей a и c при $T = 2$ К. Параметры кристаллического поля (5) дают следующие значения компонент g -тензора основного дублета иона Nd^{3+} :

$$g_a = g_b = -2.58, \quad g_c = -0.76.$$

Известное значение g_a позволяет определить параметр λ_{fd} f - d -обмена из определенной в работе [12] (и подтвержденной более поздними измерениями [13]) низкотемпературной величины 8.8 см^{-1}

для обменного расщепления Δ нижнего дублета иона Nd^{3+} . Поскольку

$$\Delta(T = 0 \text{ K}) = \mu_B g_a |\lambda_{fd}| M(T = 0 \text{ K}),$$

где $M(T = 0 \text{ K})$ — магнитный момент железа в расчете на одну формульную единицу, равный $15\mu_B$, $\lambda_{fd} \approx -0.487 \text{ Тл}/\mu_B$, или $\mu_0 H_{fd} = |\lambda_{fd}| M(T = 0 \text{ K}) = 7.3 \text{ Тл}$ (μ_0 — магнитная проницаемость вакуума).

Наилучшее совпадение рассчитанных и экспериментальных кривых получается при $\lambda_1 \approx -3.87 \text{ Тл}/\mu_B$, что соответствует низкотемпературному обменному полю 58 Тл. Однако из рис. 1 видно, что анизотропия в плоскости ac , к которой приводит использование параметров (5), оказывается чуть большей, чем того требует эксперимент. Небольшое изменение параметров кристаллического поля позволяет описать анизотропию намагниченности в плоскости ac (см. соответствующие кривые на рис. 1), значение λ_1 при этом остается неизменным. Эти параметры кристаллического поля равны

$$B_0^2 = 626 \text{ см}^{-1}, \quad B_0^4 = -1261 \text{ см}^{-1}, \quad B_3^4 = 750 \text{ см}^{-1}, \\ B_0^6 = 485 \text{ см}^{-1}, \quad B_3^6 = 120 \text{ см}^{-1}, \quad B_6^6 = 386 \text{ см}^{-1}.$$

Они найдены из условия наилучшего совпадения экспериментальных [12, 13] и рассчитанных величин для расщепления основного мультиплета в кристаллическом поле и обсуждаемой анизотропии намагниченности вдоль осей a и c . Подгонка осуществлялась на базисе основного мультиплета, в отличие от всей $4f^3$ -конфигурации [13], поэтому эти параметры могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения. Им соответствуют значения компонент g -тензора, равные $g_a = g_b = -2.65$, $g_c = -1.05$. Величина λ_{fd} при этом немного изменяется до $-0.473 \text{ Тл}/\mu_B$, что соответствует $\mu_0 H_{fd} = 7.1 \text{ Тл}$.

Перпендикулярная ориентация магнитных моментов неодима и железа в базисной плоскости, предложенная в работе [14] (рис. 6), противоречит экспериментальным кривым намагничивания из работ как [1–4], так и [8]. Для примера на вставке к рис. 1 приведена кривая намагничивания во флоп-фазе для поля вдоль оси a , рассчитанная в предположении, что обменное f - d -взаимодействие имеет характер антисимметричного обмена Дзялошинского, обеспечивающего перпендикулярное расположение моментов \mathbf{M}_i железа и \mathbf{m}_i неодима типа $d(m_{ix}M_{iy} - m_{iy}M_{ix})$. Магнитный момент неодима, ориентированный против поля, в ситуации

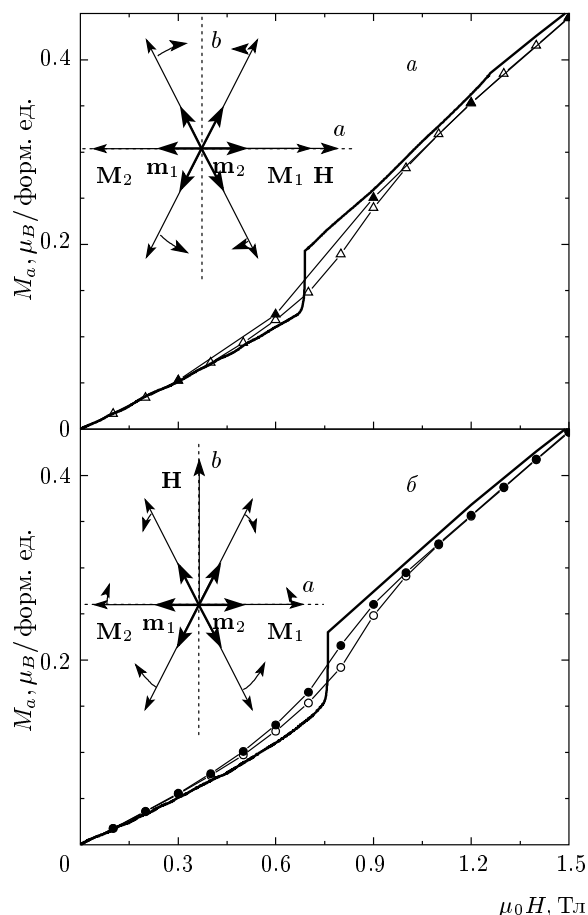


Рис. 2. Кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2 \text{ K}$ в базисной плоскости вдоль осей a (а) и b (б). Значки — экспериментальные данные [1–4], светлые значки соответствуют вводу поля, темные — выводу. Линии — расчет. Для начальной фазы дана картинка ориентации магнитных моментов \mathbf{M}_i железа и \mathbf{m}_i неодима в трех доменах. Стрелки показывают направление вращения магнитных моментов железа, более длинная стрелка соответствует вращению с большей скоростью

флоп-фазы, когда магнитные моменты железа поворачиваются от оси b к полю, с ростом поля уменьшает свою величину, что приводит к вогнутой кривой намагничивания, существенно отличающейся от экспериментальных.

3.2. Низкотемпературные кривые намагничивания в базисной плоскости

Рассмотрим процесс намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в базисной плоскости в полях меньших примерно 1 Тл. Вклад в намагниченность в этом случае дают все три возможных домена.

В отсутствие информации о доменной структуре образца будем предполагать их равновеликость. Экспериментальные данные работ [1–4] (см. рис. 2) дают весьма похожие кривые намагничивания вдоль осей a и b . Процессы намагничивания, как показывают наши расчеты, протекают, вообще говоря, по-разному для этих двух направлений при $H < 1.0\text{--}1.5$ Тл. Однако рассчитанные кривые намагничивания тоже весьма похожи. Для $T = 2$ К они приведены на рис. 2. Используемые при расчете параметры кристаллического поля (5) и определенные нами в предыдущем пункте дают практически одинаковые результаты для базисной плоскости. Обменная константа внутрицепочечного Fe–Fe-взаимодействия была определена из кривых намагничивания во флоп-фазе: $\lambda_1 \approx -3.87$ Тл/ μ_B . Константа f – d -обмена была найдена из обменного расщепления нижнего дублета иона Nd^{3+} . Кроме этих параметров в расчетах участвует константа анизотропии железа в базисной плоскости — величина K_6 в выражении (8). Она мала, но именно ее знак определяет ориентацию легких осей в базисной плоскости. От ее величины зависят критические поля в базисной плоскости. Для приемлемого описания рассматриваемых кривых намагничивания поле анизотропии, соответствующее ей, можно варьировать от 5 до 12 Э. Кривые, представленные в этой работе, получены для поля анизотропии 9 Э, что соответствует величине $K_6 = -1.35 \cdot 10^{-2}$ Тл $\cdot \mu_B$.

Когда поле параллельно оси a , в домене с осью антиферромагнетизма вдоль поля магнитные моменты железа при 2 К вклада в намагниченность не дают, магнитный момент неодима, направленный против поля, уменьшается, и за счет этого намагниченность M_0 от этого домена слабо растет. В некотором поле H_{sf} происходит спин-флоп-переход в состояние с магнитными моментами, почти перпендикулярными полю. В двух других доменах с осями антиферромагнетизма, направленными под углом 60° к полю, которые эквивалентны относительно направления поля, оба магнитных момента железа в каждом домене поворачиваются по направлению к этому же флоп-состоянию (рис. 2а). Благодаря разной скорости поворота магнитных моментов, вклад M_{60} в намагниченность от такого домена растет. Суммарная намагниченность

$$M = \frac{1}{3}(M_0 + 2M_{60})$$

достаточно хорошо описывает экспериментальный ход. В поле H_{sf} , которое при расчетах получается около 0.7 Тл, происходит спин-флоп-переход в домене с M_0 , его намагниченность меняется на M_{flop} ,

а суммарная намагниченность определяется соотношением

$$M = \frac{1}{3}(M_{flop} + 2M_{60}).$$

При дальнейшем увеличении поля происходит дальнейшее вращение магнитных моментов железа, причем, как показывают расчеты, скорость вращения увеличивается с ростом поля и, начиная с полей примерно 1 Тл, результирующая намагниченность становится мало отличимой от M_{flop} , хотя окончание вращения происходит в несколько больших поля (около 1.2 Тл).

Когда поле направлено вдоль оси b , домен с осью антиферромагнетизма вдоль оси a уже находится во флоп-фазе, и его магнитные моменты начинают поворачиваться к полю (рис. 2б). Его энергия, совпадающая в отсутствие поля с энергией доменов, в которых оси антиферромагнетизма составляют угол 30° с направлением поля, с ростом поля уменьшается быстрее. Однако два других домена, как показывают расчеты, стабильны в полях примерно до 0.76 Тл, магнитные моменты в них с разной скоростью поворачиваются к состоянию, соответствующему флоп-фазе. Суммарная намагниченность

$$M = \frac{1}{3}(M_{flop} + 2M_{60})$$

растет, и в поле примерно 0.76 Тл система скачком переходит полностью во флоп-фазу.

В $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ повороты и скачки магнитных моментов железа в доменах сопровождаются соответствующими изменениями компонент магнитных моментов неодима, которые рассчитаны с использованием общего формализма из разд. 2, учитывающего, что редкоземельный ион испытывает действие кристаллического поля и подмагничен обменным полем железа и внешним полем. Мы провели расчеты аналогичных кривых намагничивания для соединения $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ без магнитного редкоземельного элемента, экспериментальные данные для которого получены Е. А. Поповой и Н. Тристан в Институте Лейбница в Дрездене и пока не опубликованы. Для этого соединения расчеты существенно проще, они не требуют диагонализации матрицы десятого порядка для неодима на каждом шаге. Поведение железной подсистемы в этом соединении аналогично изложенному выше для $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Рассчитанные кривые намагничивания, характеризующиеся скачками намагниченности, позволяют описать экспериментальные данные, если учесть, что в реальном образце эти скачки должны быть размазаны вследствие наличия доменной структу-

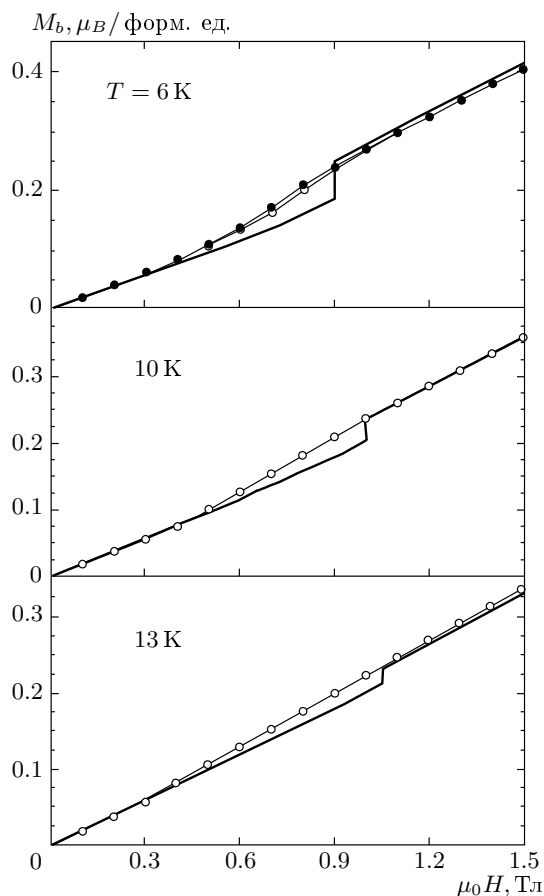


Рис. 3. Кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в поле, направленном вдоль оси b , при $T = 6, 10, 13$ К. Значки — экспериментальные данные [1–4], линии — расчет

ры. Для поля, параллельного оси b , в разных доменах с M_{60} устойчивость исходного состояния может заканчиваться в разных полях. При поле вдоль оси a спин-флоп-переход в разных доменах может реализовываться в разных полях в интервале сосуществования фаз с M_0 и M_{flop} . Кроме того, в легкоплоскостном антиферромагнетике с доменной структурой, намагничиваемом в базисной плоскости, большое влияние на кривые намагничивания оказывает форма образца и размагничивающий фактор будет существен. В заключение еще раз обратим внимание на то, что как экспериментальные кривые намагничивания с гистерезисом, так и рассчитанные свидетельствуют о наличии фазового перехода первого рода.

С ростом температуры происходит эволюция кривых намагничивания в базисной плоскости, которая, как показывают расчеты, обусловлена умень-

шением магнитных моментов железной и неодимовой подсистем и связанным с этим изменением критических полей и величин скачков намагниченности. На рис. 3 для примера показаны кривые намагничивания вдоль оси b для $T > 2$ К, для расчета которых в дополнение к перечисленным выше был введен еще один параметр соединения — молекулярная константа λ_2 межцепочечного обменного Fe–Fe-взаимодействия, ответственного за антиферромагнитное упорядочение в железной подсистеме и, соответственно, за величину магнитных моментов железа при данных температуре и поле. Как уже обсуждалось ранее, из кристаллографической структуры неодимового ферробората следует, что межцепочечное обменное Fe–Fe-взаимодействие слабее, чем внутрицепочечное. Об этом свидетельствует и величина температуры Нееля $T_N \approx 30\text{--}32$ К. Для рассматриваемых кривых намагничивания величина λ_2 может быть выбрана в интервале от -1.4 до -1.8 Тл/ μ_B , что соответствует обменному полю от 21 до 27 Тл. Более чувствительными к этому параметру оказываются температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости (см. далее). Наши расчеты проведены для значения $\lambda_2 = -1.8$ Тл/ μ_B . Из рис. 3 видно, что с ростом температуры происходит следующее. Первоначальный участок кривой намагничивания становится более плоским, поле потери устойчивости 60-градусных доменов возрастает, скачок намагниченности быстро уменьшается. Так что уже при $T = 13$ К кривая намагничивания теряет черты, присущие фазовому переходу первого рода. Все это полностью соответствует экспериментальной картине, кривые намагничивания для которой изображены на рис. 3 значками.

3.3. Кривые намагничивания для разных температур во флоп-фазе

Для поля вдоль оси c и для больших полей в базисной плоскости образец находится во флоп-фазе и ведет себя как однодоменный. Магнитные моменты железа поворачиваются к полю, в результате возникает перпендикулярная восприимчивость, которая для типичного антиферромагнетика от температуры не зависит; у неодимовой подсистемы расчет компонента магнитного момента, параллельная полю. Эволюция кривых намагничивания при изменении температуры для флоп-фазы в базисной плоскости и вдоль тригональной оси различна, поскольку она, так же как и анизотропия намагниченности в плоскости ac , обусловлена анизотропией иона

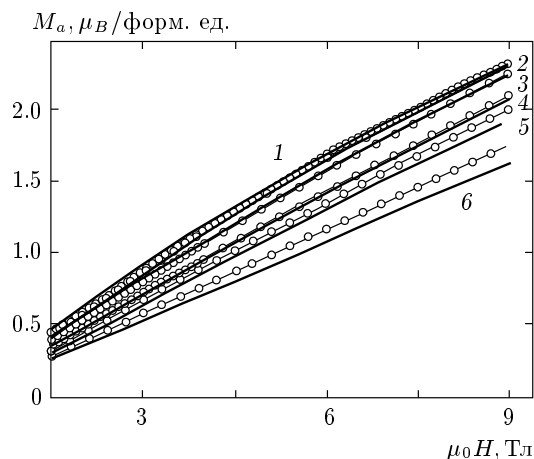


Рис. 4. Кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ во флоп-фазе в поле, направленном вдоль оси a , при разных температурах $T = 2$ К (1), 4 К (2), 6 К (3), 10 К (4), 13 К (5), 28 К (6). Значки — экспериментальные данные [1–4], линии — расчет

Nd^{3+} , формируемой кристаллическим полем неодимового ферробората. Рассчитанные кривые намагничивания вдоль оси c , так же как и экспериментальные [1–4], сравнительно слабо зависят от температуры. В поле 5 Тл разность намагниченностей при температурах 2 и 28 К в расчетах составляет примерно $0.09 \mu_B/\text{форм. ед.}$, в эксперименте — примерно $0.04 \mu_B/\text{форм. ед.}$ При низких температурах согласие расчетов и эксперимента весьма хорошее (см. рис. 1). При приближении к температуре Нееля оно ухудшается.

Вклад неодимовой подсистемы в намагниченность в базисной плоскости больше, чем вдоль оси c , вследствие анизотропии иона Nd^{3+} , поэтому и уменьшение намагниченности с ростом температуры происходит на большую величину, чем вдоль оси c (рис. 4). В поле 5 Тл (кривые намагничивания вдоль осей a и b в работах [1–4] измерены до 9 Тл) при повышении температуры от 2 до 28 К рассчитанные кривые дают изменение намагниченности примерно на $0.54 \mu_B/\text{форм. ед.}$, в эксперименте эта величина составляет около $0.45 \mu_B/\text{форм. ед.}$ Таким образом, ухудшение взаимного соответствия рассчитанных и экспериментальных кривых намагничивания при приближении к T_N имеет место и для базисной плоскости (см. рис. 4). Мы проварьировали разные характеристики иона Nd^{3+} : расщепление основного дублета, положение следующих уровней мультиплета и т. д., чтобы понять, нельзя ли приписать количественное различие в рассчитанных и экспериментальных кривых вблизи T_N возможным ва-

риациям этих характеристик, определяемых из спектроскопических данных на широком базисе (в пределах конфигурации). Некоторое влияние расположения следующих энергетических уровней было установлено. Однако более вероятной причиной может быть возрастание перпендикулярной восприимчивости железной подсистемы при приближении к T_N . Как следует из экспериментальных данных [1–4], восприимчивость $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в окрестности T_N характеризуется широкими пиками для всех направлений, что не характерно для типичного трехмерного антиферромагнетика. Это можно приписать проявлению цепочечной структуры соединения, и это отличает ферроборат с неодимом от ферробората со значительно более сильным изинговским ионом Tb^{3+} , для которого такие проявления значительно слабее [15–18]. Приближение молекулярного поля не позволяет описать такого рода эффекты.

4. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАЧАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В УПОРЯДОЧЕННОЙ ОБЛАСТИ. АНОМАЛИИ ТИПА ШОТТКИ

В начальную восприимчивость неодимового ферробората дают вклад как упорядоченная при $T < T_N$ железная подсистема, так и неодимовая подсистема, подмагниченная f - d -взаимодействием. Рассчитывая эти вклады самосогласованным образом так, как это описано в разд. 2, мы получаем температурные зависимости начальных восприимчивостей для трех взаимно перпендикулярных направлений, изображенные на рис. 5. Там же значками приведены экспериментальные данные из работ [1–4], измеренные на сквид-магнетометре в поле 0.1 Тл. Видно, что характер зависимостей совпадает, различие становится существенным по мере приближения к T_N (особенно для χ_b).

Уменьшение восприимчивости вдоль оси c с ростом температуры связано с уменьшением вклада парамагнитного иона Nd^{3+} на фоне постоянной перпендикулярной восприимчивости антиферромагнитной железной подсистемы. При намагничивании в базисной плоскости (вдоль оси a или b) вклад в восприимчивость дают все возможные домены, процессы намагничивания описаны в п. 3.2. Аномалия типа Шоттки, связанная с перераспределением населенностей нижних уровней, имеет место при 6 К, это в точности воспроизводит наблюдаемый эффект. Как показывают расчеты, подсистемы неодима и железа в разных доменах дают вклады с разными тем-

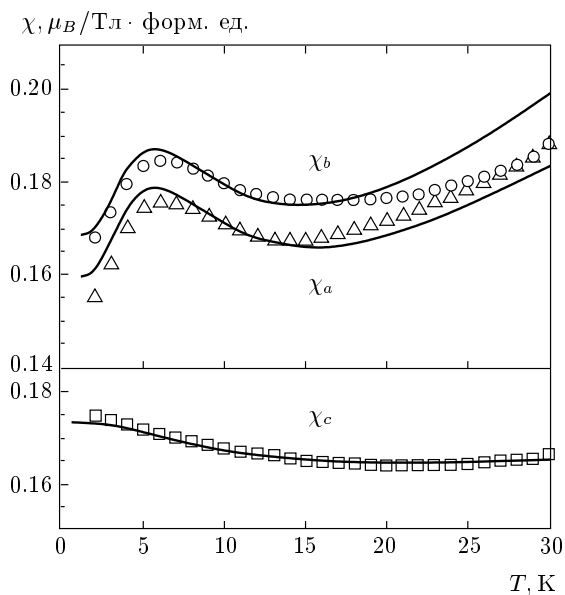


Рис. 5. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для трех кристаллографических направлений, $\mu_0 H = 0.1$ Тл. Значки — экспериментальные данные [1–4], линии — расчет

пературными зависимостями. Например, для домена с осью антиферромагнетизма вдоль поля в подсистеме неодима характерна немонотонная зависимость $\chi_a(T)$ с аномалией типа Шоттки в районе 8 К, возникающей при расщеплении основного дублета иона Nd^{3+} , составляющем 8.8 см^{-1} [12]. Для железной подсистемы антиферромагнетика наблюдается обычная возрастающая с температурой параллельная восприимчивость. Для доменов с осями антиферромагнетизма, направленными под углом 60° к полю, температурные зависимости вкладов неодимовой и железной подсистем несколько другие. Для подсистемы неодима аномалия типа Шоттки выражена слабее, восприимчивость с ростом температуры уменьшается. Для подсистемы железа восприимчивость отлична от нуля при низких температурах и растет с температурой медленнее, чем в домене с осью антиферромагнетизма вдоль поля.

Таким образом, корректный расчет процессов намагничивания в базисной плоскости позволяет описать аномалии типа Шоттки на кривой восприимчивости в соответствии с экспериментальными данными. Отметим, что при расчете температурных зависимостей восприимчивости использовались параметры соединения, определенные при анализе полевых зависимостей намагниченности, подгоночных параметров не было.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитные свойства неодимового ферробората $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определяются вкладами железной подсистемы, антиферромагнитно упорядочивающейся с ориентацией магнитных моментов в плоскости, перпендикулярной тригональной оси c , при $T_N \approx 30\text{--}32$ К, и редкоземельной подсистемы, испытывающей действие кристаллического поля и подмагничивающее действие железной подсистемы вследствие $f\text{--}d$ -взаимодействия. Рассмотрение этих взаимодействующих подсистем в приближении молекулярного поля с учетом конкретной структуры основного мультиплета иона Nd^{3+} позволило воссоздать картину процессов, определяющих магнитные характеристики $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, которые были измерены в работах [1–4]. Анизотропия низкотемпературных кривых намагничивания в плоскости ac определяется анизотропией иона Nd^{3+} с компонентами g -тензора $|g_a| \approx 2.6$, $|g_c| \approx 1$. При намагничивании в базисной плоскости спин-флоп-переход в одном из возможных трех доменов, являющихся следствием тригональной симметрии, в поле вдоль оси a и потеря стабильности двух доменов из трех при некотором критическом значении поля, направленного вдоль оси b , обуславливают характерный для фазового перехода первого рода вид кривых намагничивания. Кривые «размываются» в условиях наличия реальной доменной структуры и определенного размагничивающего фактора образца и соответствуют наблюдаемому в эксперименте гистерезису. Эволюция кривых намагничивания с ростом температуры, выражающаяся в том, что первоначальные участки кривых становятся менее нелинейными, полностью соответствует экспериментально наблюдаемой картине с исчезновением следов фазового перехода первого рода при $T \approx 13$ К. Корректный расчет процессов намагничивания в слабых полях привел к описанию экспериментальных температурных зависимостей [1–4] начальной магнитной восприимчивости вдоль трех направлений, особенности которой определяются редкоземельной подсистемой. В частности, получено достаточно хорошее соответствие эксперимента и теории для аномалий типа Шоттки на кривых $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$, обусловленных перераспределением населенностей двух нижних уровней основного дублета иона Nd^{3+} , расщепленного $f\text{--}d$ -взаимодействием, при изменении температуры.

Благодарим М. Н. Попову за представленные до публикации параметры кристаллического поля для Nd^{3+} в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, Е. А. Попову за весьма полезные обсуждения условий эксперимента, а также их и А. Н. Васильева за интерес к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке Президента РФ (грант № МК-4393.2006.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Попова, А. Н. Васильев, Н. Тристан и др., в сб. *Труды XX международной школы-семинара НМММ*, Москва, 2006, Изд-во МГУ, Москва (2006), с. 1112.
2. Е. А. Попова, Н. Тристан, Л. Н. Безматерних, в сб. *Труды 34-го совещания по физике низких температур*, т. 1, Ростов-на-Дону, 2006, Изд-во РГПУ, Ростов-на-Дону (2006), с. 32.
3. Е. А. Попова, Н. Тристан, Ч. Хесс и др., *ЖЭТФ* (2007), в печати.
4. N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess et al., submitted to *J. Magn. Magn. Mat.* (2007).
5. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
6. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., *J. Sol. St. Chem.* **172**, 438 (2003).
7. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 335 (2005).
8. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 600 (2006).
9. J.-C. Joubert, W. B. White, and R. Roy, *J. Appl. Cryst.* **1**, 318 (1968).
10. S. A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma et al., *Acta Cryst. B* **61**, 481 (2005).
11. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006).
12. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., *Phys. Lett.* **322 A**, 239 (2003).
13. М. Н. Попова, Е. Антик-Фиданцев (E. Antic-Fidansev), частное сообщение.
14. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptakov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7975 (2006).
15. Д. В. Волков, Е. А. Попова, А. Н. Васильев и др., в сб. *Труды XX международной школы-семинара НМММ*, Москва, 2006, Изд-во МГУ, Москва (2006), с. 591.
16. 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.
17. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., submitted to *Phys. Rev. B* (2007).
18. D. V. Volkov, E. A. Popova, N. P. Kolmakova et al., submitted to *J. Magn. Magn. Mat.* (2007).
19. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерних, О. А. Баюков, *ЖЭТФ* **126**, 887 (2004).
20. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8071 (2001).
21. B. J. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, J. Wiley & Sons, New York (1965), p. 171.
22. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985), с. 103.