

Низкотемпературный магнитный фазовый переход в алюмоборате $TbAl_3(BO_3)_4$

В.А. Бедарев, М.И. Пащенко, М.И. Кобец, К.Г. Дергачев,
Е.Н. Хацько, С.Л. Гнатченко, А.А.Звягин,

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: bedarev@ilt.kharkov.ua*

T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 26 января 2015 г., после переработки 4 марта 2015 г.,
опубликована онлайн 25 мая 2015 г.

Определены температура магнитного упорядочения, начальное расщепление и эффективный g -фактор нижайшего квазидублета иона Tb^{3+} по результатам исследований теплоемкости и ЭПР в монокристалле $TbAl_3(BO_3)_4$. Вычислены параметры магнитного взаимодействия.

Визначено температуру магнітного впорядкування, початкове розщеплення та ефективний g -фактор найнижчого квазидублета іона Tb^{3+} за результатами досліджень теплоємності та ЕПР у монокристалі $TbAl_3(BO_3)_4$. Обчислено параметри магнітної взаємодії.

PACS: 75.50.Ee Антиферромагнетики;

76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксации.

Ключевые слова: магнитный фазовый переход, теплоемкость, электронный парамагнитный резонанс.

Введение

Тригональные редкоземельные алюмобораты $RAI_3(BO_3)_4$ (R — редкоземельный элемент) обладают ярко выраженными люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами, что позволяет конструировать на их основе эффективные мини-лазеры и другие электронно-оптические приборы нового поколения [1]. Кроме того, недавно в них был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект [2–4].

Магнитное упорядочение в алюмоборатах не обнаружено, возможно, из-за того, что исследования магнитных свойств этих соединений проводились при температурах выше 2 К [5]. В редкоземельных соединениях магнитное упорядочение обычно возникает при достаточно низких температурах (около 1 К) [6]. Особенности и разнообра-

зие магнитных свойств таких соединений определяются спецификой электронной структуры редкоземельных ионов и кристаллическими полями лигандов [6].

В алюмоборате $TbAl_3(BO_3)_4$ симметрия позиций ионов Tb^{3+} описывается тригональной точечной группой D_3 [7]. Кристаллическое поле такой симметрии расщепляет основной мультиплет иона Tb^{3+} 7F_6 на 5 синглетов и 4 дублета.

Исследование спектров пропускания кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$ в оптическом диапазоне позволяет предположить, что основное состояние иона Tb^{3+} представляет собой два близких синглетных уровня — квазидублет [7]. Энергетический интервал между основным квазидублетом и первым возбужденным состоянием составляет около 200 см^{-1} [7]. Ионы тербия обладают существенным магнитным моментом, поэтому можно ожидать,

что определяющую роль в магнитном упорядочении будет играть диполь-дипольное взаимодействие. В тербиевом алюмоборате возможно как ферромагнитное, так и антиферромагнитное упорядочение. Зная температуру магнитного упорядочения T_c и начальное расщепление квазидублета Δ , можно определить константу молекулярного поля λ_0 в случае ферромагнитного упорядочения и константы эффективных полей внутривузельного $\lambda_{11} = \lambda_0$ и межвузельного λ_{12} взаимодействий в случае антиферромагнитного упорядочения [8,9].

В представленной работе проведено исследование теплоемкости и ЭПР с целью определения параметров магнитного взаимодействия в кристалле $TbAl_3(BO_3)_4$.

Методика эксперимента

Для резонансных исследований была вырезана монокристаллическая пластинка площадью $1,5 \times 1,5$ мм и толщиной 1 мм. Исследование теплоемкости проводилось на меньшем по объему образце: $1,5 \times 1,5$ мм и толщиной 0,1 мм. Тригональная ось c перпендикулярна плоскости пластинок.

Теплоемкость измерялась релаксационным методом на установке Physical Property Measurement System (PPMS) фирмы Quantum Design.

Для проведения резонансных исследований в интервале частот 18–142 ГГц использовался спектрометр прямого усиления. Поляризация СВЧ поля направлена перпендикулярно тригональной оси c кристалла. Постоянное магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом и прикладывалось вдоль оси c с точностью $0,5^\circ$.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости $TbAl_3(BO_3)_4$. Видно, что при $T_c = 0,68$ К имеет место особенность в температурной зависимости

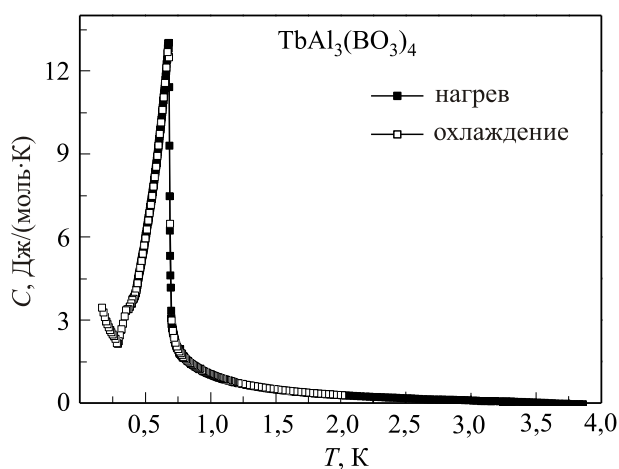


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $TbAl_3(BO_3)_4$ при $H = 0$.

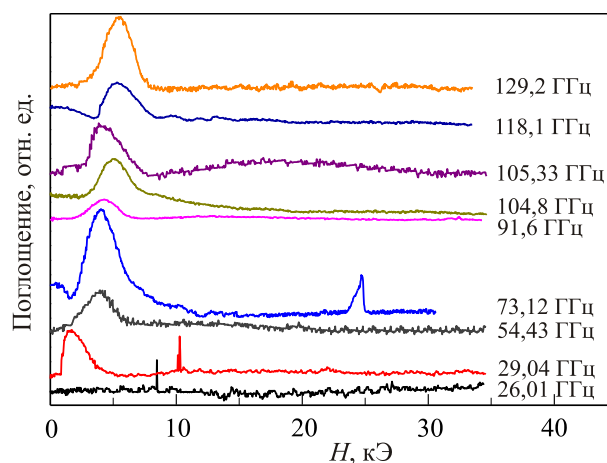


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$ в магнитном поле $H \parallel c$ на различных частотах при температуре 4,2 К.

теплоемкости, характерная для фазовых переходов второго рода. Эту особенность можно связать с фазовым переходом в магнитоупорядоченное состояние. При понижении температуры от 0,3 К наблюдается рост теплоемкости, по-видимому, обусловленный ядерным вкладом.

Зная температуру магнитного упорядочения, можно определить начальное расщепление квазидублета и g -фактор иона Tb^{3+} методом ЭПР в парамагнитной области. Температура эксперимента выбрана 4,2 К, поскольку при более высоких происходит уширение линии за счет процессов спин-решеточной релаксации. При более низких температурах попадаем в критическую область, предшествующую температуре магнитного упорядочения, где также происходит уширение линии ЭПР.

Электронный парамагнитный резонанс иона Tb^{3+} в кристалле $TbAl_3(BO_3)_4$ в нашем эксперименте может быть обусловлен переходами между компонентами нижайшего квазидублета, поскольку расстояние до следующего возбужденного уровня составляет около 200 см^{-1} . Таким образом, спектр ЭПР иона Tb^{3+} должен состоять из одиночной линии.

На рис. 2 в качестве примера представлены спектры ЭПР кристалла $TbAl_3(BO_3)_4$ в магнитном поле $H \parallel c$ на различных частотах при температуре 4,2 К. Из спектров видно, что на частоте 26,01 ГГц поглощение отсутствует, но уже на частоте 29,04 ГГц наблюдается линия поглощения. Повышение частоты до 73,12 ГГц, а затем до 104,8 ГГц приводит к сдвигу линии поглощения в область более высоких магнитных полей.

Обсуждение результатов

На основании полученных экспериментальных данных построена частотно-полевая зависимость $\nu(H)$ линий поглощения спектра ЭПР тербиевого алюмобората

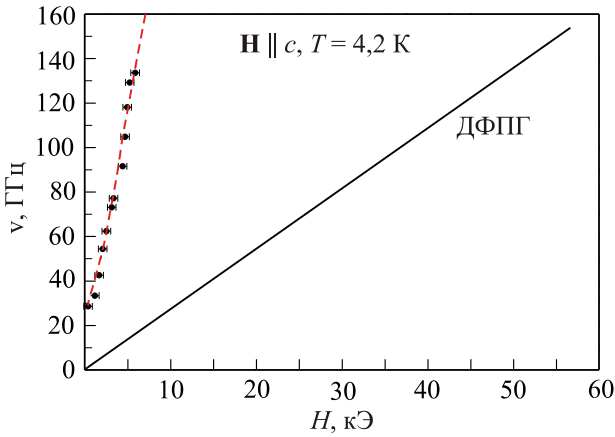


Рис. 3. Частотно-полевые зависимости линий поглощения спектра ЭПР кристалла TbAl₃(BO₃)₄ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel c$ при температуре 4,2 К. Экспериментальные результаты показаны точками, пунктир — экстраполяционная линия, сплошная линия — частотно-полевая зависимость эталонного сигнала дифинилпикрилгидрозила (ДФПГ).

при $T = 4,2$ К, которая представлена на рис. 3. Определим начальное расщепление Δ и эффективный g -фактор линии. Экспериментальная зависимость $\nu(H)$ хорошо описывается выражением

$$\nu(H) = \sqrt{\Delta^2 + g_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 H^2} \quad (1)$$

с начальным расщеплением $\Delta \approx (27,8 \pm 1,5)$ ГГц ($\approx (0,91 \pm 0,05)$ см⁻¹) и эффективным g -фактором $\approx 16,1$.

Обсудим полученные нами результаты в рамках теории молекулярного поля для синглетного упорядо-

ченного магнетика [8], что, в частности, позволит оценить величину межионного магнитного взаимодействия в тербиевом алюмоборате. В приближении молекулярного поля в отсутствие внешнего магнитного поля формула для теплоемкости магнитной подсистемы синглетного двухподрешеточного антиферромагнетика имеет вид (для синглетного ферромагнетика последующие формулы имеют тот же вид, но при $\lambda_{12} = 0$ и при замене параметра порядка антиферромагнетика l на параметр порядка ферромагнетика m)

$$C = T \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \text{th} \frac{a}{2T} + \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial T} - \frac{a}{T} \right)^2}{\text{ch}^2(a/T)}, \quad (2)$$

где $a = [(\Delta/2)^2 + (g_{\text{eff}} \mu_B)^2 (\lambda_{11} - \lambda_{12}) l^2]^{1/2}$, l — параметр антиферромагнитного упорядочения (вектор антиферромагнетизма). Константа Больцмана положена равной единице $k_B = 1$ (т.е. в дальнейшем все энергетические величины выражаем в градусах Кельвина). При температуре выше температуры упорядочения $T \geq T_c$ имеем $l = 0$, и, следовательно, теплоемкость определяется формулой $C = \Delta^2/4T^2 \text{ch}^2(\Delta/2T)$; таким образом, теплоемкость невзаимодействующих эффективных спинов ионов тербия на температурной зависимости должна иметь максимум, связанный с аномалией Шоттки. С другой стороны, при $T < T_c$ параметр порядка находится из решения уравнения самосогласования $\text{th}(a/T) = a/(g_{\text{eff}} \mu_B)^2 (\lambda_{11} - \lambda_{12})$. Из решения уравнения самосогласования, в частности, следует, что $T_c = (\Delta/2) \text{arctg}[\Delta/(g_{\text{eff}} \mu_B)^2 (\lambda_{11} - \lambda_{12})]$. Ниже температуры упорядочения выражение для теплоемкости магнитной подсистемы имеет вид

$$C = \frac{\Delta}{4T^2 \text{th}^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right)} \frac{1}{l^2 + \text{th}^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right)} \left\{ \left[1 - l^2 - \text{th}^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \right] \left[T l \frac{\partial l}{\partial T} - l^2 - \text{th}^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \right]^2 + \right. \\ \left. + \frac{2T^3}{\Delta} \text{th}\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \left[\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)^2 \text{th}\left(\frac{\Delta}{2T}\right) + l \left(l^2 + \text{th}^2\left(\frac{\Delta}{2T}\right) \right) \frac{\partial^2 l}{\partial T^2} \right] \right\}. \quad (3)$$

Вклад в теплоемкость вносят аномалия Шоттки и пик (особенность) температурной зависимости, связанный с магнитным упорядочением. При $T \rightarrow T_c$ со стороны высоких температур теплоемкость магнитной подсистемы равна $C = \Delta^2/4T_c^2 \text{ch}^2(\Delta/2T_c)$. При низких температурах выражение для теплоемкости имеет вид

$$C = \frac{\Delta^2}{4T_c^2 \text{ch}^2(\Delta/2T_c)} \frac{2T}{\Delta \text{th}(\Delta/T_c)} \left[(f'_0)^2 \text{th}\left(\frac{\Delta}{T_c}\right) + f''_0 \right].$$

Здесь учтено, что решение уравнения самосогласования для параметра порядка l имеет вид $l \text{ch}^2(\Delta/2T_c) = f(1 - T/T_c)$, а индекс 0 означает, что значения f' и f''

взяты при $T = 0$. Видно, что теория молекулярного поля для упорядоченного синглетного магнетика, как ни странно, качественно описывает поведение низкотемпературной теплоемкости тербиевого алюмобората, см. рис. 1. Обычно теория молекулярного поля неправильно предсказывает низкотемпературное поведение теплоемкости в магнитоупорядоченной фазе. Там основной вклад в магнитную теплоемкость определяется спиновыми волнами ($C \sim T^{3/2}$ для ферромагнетика и $C \sim T^3$ для антиферромагнетика). Однако в случае тербиевого алюмобората спиновые волны, по-видимому, имеют щель в спектре и, соответственно, их вклад в теплоемкость экспоненциально мал. Зная величину щели,

определенную из данных ЭПР, $\Delta \approx 0,9 \text{ см}^{-1} \approx 1,3 \text{ К}$, можно оценить, что максимум теплоемкости, соответствующий аномалии Шоттки, должен наблюдаться при $T \approx 0,4 \text{ К}$. «Хвост» этой аномалии действительно зарегистрирован в предпереходной области температурной зависимости теплоемкости, см. рис. 1. С другой стороны, пользуясь значениями Δ , эффективного g -фактора и температуры магнитного упорядочения T_c , можно определить величину эффективного взаимодействия между магнитными моментами ионов тербия:

$$\lambda_{11} - \lambda_{12} = \Delta/2(g_{\text{eff}}\mu_B)^2 \text{th}(\Delta/2T_c)$$

(в случае ферромагнитного упорядочения полагаем $\lambda_{12} = 0$). Подставляя в формулу $\Delta \approx 1,3 \text{ К}$, $g = 16,1$, $\mu_B = 0,335 \text{ К/Тл}$ и $T_c = 0,68 \text{ К}$, получаем значения $(\lambda_{11} - \lambda_{12})$ и $\lambda_{11} = \lambda_0$, равные $0,03 \text{ Тл}^2/\text{К}$.

Таким образом, исследования низкотемпературного поведения теплоемкости позволили определить температуру магнитного упорядочения редкоземельной подсистемы $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$, а эксперименты по ЭПР — начальное расщепление Δ и эффективный g -фактор нижайшего квазидублета иона Tb^{3+} . Было показано, что теория молекулярного поля достаточно хорошо описывает низкотемпературное поведение теплоемкости тербиевого алюмобората. Низкая температура магнитного упорядочения, а следовательно, малая величина эффективного межчастичного магнитного взаимодействия позволяет сделать предположение о диполь-дипольной природе магнитного упорядочения в этом веществе (оценки величины магнитодипольного взаимодействия между ионами тербия по порядку величины совпадают с оценкой величины эффективного межчастичного магнитного взаимодействия, приведенной выше).

В то же время имеющихся к настоящему моменту данных недостаточно для того, чтобы определить характер магнитного упорядочения (ферро- или антиферромагнитный) в алюмоборате тербия. Для этого необходимы измерения магнитных характеристик кристалла при температурах ниже температуры упорядочения.

1. D. Jaque, *J. Alloys Comp.* **323–324**, 204 (2001).

2. А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 611 (2013).
3. R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **81**, 220402R (2010).
4. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *Изв. РАН, Серия физ.* **78**, 165 (2014).
5. К.-С. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
6. К.П. Белов, В.И. Соколов, *УФН* **121**, 285 (1977).
7. I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, and C. Görrler-Walrand, *J. Alloys Comp.* **274**, 157 (1998).
8. В.И. Daux, A. Gagnon-Illard, and J. Hammann, *J. Phys. (Paris)* **34**, 19 (1973).
9. А.М. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).

Low-temperature magnetic phase transition in aluminium borate $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

V.A. Bedarev, M.I. Paschenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov

Magnetic ordering temperature, splitting and effective g factor of the ground quasidublet of Tb^{3+} ion in $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal were determined by investigating heat capacity and ESR. The parameters of magnetic interaction were calculated.

PACS: 75.50.Ee Antiferromagnets;
76.30.-v ESR and relaxations.

Keywords: magnetic phase transition, heat capacity, ESR.