

Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ (Обзор)

А.Н. Васильев, Е.А. Попова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119992, Россия
E-mail: anvas2000@yahoo.com; eapopova@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 6 марта 2006 г.

Дан краткий обзор физических свойств семейства редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$. При высоких температурах некоторые из этих соединений демонстрируют структурный фазовый переход I рода из высокосимметричной $R32$ в низкосимметричную $P3_12_1$ модификацию. Температура этого перехода систематически уменьшается с увеличением радиуса редкоземельного иона. Во всех соединениях этого семейства при низких температурах происходит антиферромагнитное упорядочение железной подсистемы. Редкоземельная подсистема, оставаясь парамагнитной вплоть до самых низких температур, подмагничивается магнитным полем упорядоченной железной подсистемы. Температура антиферромагнитного перехода $T_N = 20\text{--}40$ К слабо зависит от вида редкоземельного иона, но при этом ионы R^{3+} определяют ориентацию магнитных моментов ионов Fe^{3+} в упорядоченном состоянии. Так, в соединениях с Y, Nd, Er и Tm магнитные моменты железа ориентированы в ab -плоскости, а в соединениях с Tb и Dy они параллельны оси c . В $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} \sim 9$ К наблюдается спин-переориентационный фазовый переход I рода. Обнаружено, что $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ являются мультиферроиками, что проявляется в зависящих от ориентации и величины внешнего магнитного поля магнитоэлектрических и магнитоупругих эффектах.

Дано короткий огляд фізичних властивостей сімейства рідкоземельних фероборатів $RFe_3(BO_3)_4$. При високих температурах деякі з цих сполук демонструють структурний фазовий перехід I роду з високосиметричної $R32$ у низькосиметричну $P3_12_1$ модифікацію. Температура цього переходу систематично зменшується зі збільшенням радіуса рідкісноземельного іона. В усіх сполуках цього сімейства при низьких температурах відбувається антиферомагнітне впорядкування залізної підсистеми. Рідкісноземельна підсистема, залишаючись парамагнітною аж до найнижчих температур, підмагнічується магнітним полем упорядкованої залізної підсистеми. Температура антиферомагнітного переходу $T_N = 20\text{--}40$ К слабко залежить від виду рідкісноземельного іона, але при цьому іони R^{3+} визначають орієнтацію магнітних моментів іонів Fe^{3+} в упорядкованому стані. Так, у сполуках з Y, Nd, Er і Tm магнітні моменти заліза орієнтовані у ab -площині, а у сполуках з Tb і Dy вони паралельні осі c . В $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} \sim 9$ К спостерігається спин-переорієнтований фазовий перехід I роду. Виявлено, що $GdFe_3(BO_3)_4$ і $NdFe_3(BO_3)_4$ є мультифероїками, що проявляється в залежних від орієнтації і величини зовнішнього магнітного поля магнітоелектричних і магнітопружних ефектах.

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 71.70.-d, 75.30.-m, 78.30.-j

Ключевые слова: мультиферроики, фазовые переходы, ферробораты.

Введение

Термически и химически стабильные редкоземельные бораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, ($R = Y, La\text{--}Lu$; $M = Al, Ga, Sc, Cr, Fe$) интересны, прежде всего, своими лазерными и нелинейными

оптическими свойствами. Так, например, кристаллы $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$ с малым содержанием Nd применяются в лазерной технике для генерации излучения на основной и удвоенной частоте [1,2]. Высокие коэффициенты оптического поглоще-

ния позволяют использовать кристаллы $NdAl_3(BO_3)_4$ в минилазерах [3]. Соединения с магнитными ионами $M = Cr, Fe$ могут использоваться в магнитооптических устройствах, основанных на эффектах Керра и Фарадея.

Всплеск интереса к семейству ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ вызван особенностями их магнитной структуры, которая определяется видом редкоземельного иона. Специфика последних проявляется в их взаимодействии с ионами железа, определяя ориентацию магнитных моментов железа по отношению к кристаллографическим осям. В этой ситуации магнитные свойства монокристаллов этих соединений оказываются сильно зависящими от величины и направления внешнего магнитного поля.

Некоторые представители семейства ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, такие как $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$, являются мультиферроиками [4–7]. В материалах, обладающих мультиферроэлектрическими свойствами, сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: упругого, электрического или магнитного. В $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ наблюдается взаимосвязь всех трех параметров порядка, что отражается в различных магнитоупругих и магнитоэлектрических эффектах. Наиболее ярко мультиферроэлектрические эффекты проявляются при спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходах. Важную роль в процессах взаимодействия различных подсистем в редкоземельных ферроборатах играют особенности их магнитной структуры, описанию которой посвящен целый ряд экспериментальных и теоретических работ.

В настоящем обзоре систематизированы имеющиеся работы по одному из наиболее быстро развивающихся направлений физики функциональных материалов. Именно в силу столь бурного развития многие концепции в данной области еще не устоялись, а проводимые в настоящее время исследования продолжают предоставлять новую информацию об особенностях взаимодействия различных подсистем в редкоземельных ферроборатах. Структура обзора, в целом, отвечает «стандартной» последовательности изучения новых соединений. В нем описан синтез редкоземельных ферроборатов, представлена их кристаллическая структура и описаны динамические свойства решетки. Магнитная подсистема описана, в основном, на примере одного, наиболее изученного, соединения $GdFe_3(BO_3)_4$. Эта подсистема подробно исследована оптическими, резонансными, радиоспектроскопическими и термодинамическими методами. В заключение излагаются результаты исследования мультиферроэлектрических эффектов в редкоземельных ферроборатах. Авторы считают своевременным появление обзора,

в котором представлена сложившаяся к настоящему времени картина и надеются, что он окажет стимулирующее воздействие на проведение дальнейших исследований в этой области.

Синтез

Изначально редкоземельные ферробораты изготавливали по керамической технологии. Рецепт приготовления этих объектов дан, например, в работе [8]. Смесь качественных реактивов в молярном соотношении $R_2O_3 : Fe_2O_3 : H_3BO_3 = 1 : 3 : 8$ (с 10% избытком H_3BO_3) после перемешивания в агатовой ступке запрессовывали в таблетки, медленно подогрели до $800\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 12 часов для дегидратации. Затем образцы вновь размельчали, запрессовывали вновь и запечатывали в золотые ампулы с тем, чтобы избежать испарения B_2O_3 . Финальную стадию синтеза проводили при $980\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 дней, после чего образцы медленно охлаждали до комнатной температуры после выключения печи. При нахождении в спектрах рентгеновской дифракции следов непрореагировавших исходных реактивов, таких как R_2O_3 или Fe_2O_3 , вышеописанную процедуру повторяли с добавлением некоторого дополнительного количества H_3BO_3 к полученным образцам. В принципе, этот же метод может быть использован и для получения других $RM_3(BO_3)_4$ боратов с магнитными или немагнитными M ионами.

Монокристаллы $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Ln, Nd$) выращивались в платиновых тиглях с использованием Bi_2O_3 в качестве флюса. Реактивы в молярном соотношении $R_2O_3 : Fe_2O_3 : B_2O_3 : Bi_2O_3 = 1 : 2 : 4 : 10$ разогревали до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживали 1 час при этой температуре, а затем охлаждали до $700\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}$ в час. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры происходило естественным путем при выключении печи. Монокристаллы искомым соединений небольшого размера находились во флюсе, который вымывался азотной кислотой [9].

Большие монокристаллы редкоземельных ферроборатов с размерами ~ 1 см выращивали кристаллизацией из расплава на затравках. Так, в работе [10] описан рост $GdFe_3(BO_3)_4$ с использованием флюса $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$, композиция расплава 86 массовых % ($K_2Mo_3O_{10} + B_2O_3 + 0,2Gd_2O_3$) – 14 массовых % $GdFe_3(BO_3)_4$. Применение указанной композиции флюса позволило избежать частичного замещения Gd на Bi . Затравки с размерами $\sim 0,5$ мм получали спонтанной кристаллизацией из того же флюса.

Монокристаллы $RFe_3(BO_3)_4$ имеют форму гексагональной хорошо ограненной призмы, они обладают разными оттенками зеленого цвета, прозрачны и,

как правило, обладают высокими оптическими характеристиками.

Кристаллическая структура

При высоких температурах все кристаллы семейства $RFe_3(BO_3)_4$ имеют тригональную структуру минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$, которая принадлежит к пространственной группе $D_3^7 (R32)$ [11]. В соединениях с «легкими» редкоземельными ионами от La до Sm эта структура сохраняется до низких температур [8]. В соединениях с Y и «тяжелыми» редкоземельными ионами от Eu до Yb с понижением температуры происходит структурный фазовый переход I рода, который, в частности, проявляется в виде острых пиков на температурной зависимости теплоемкости [8,12]. С уменьшением ионного радиуса редкоземельного иона, входящего в состав $RFe_3(BO_3)_4$, температура структурного перехода, как указано в табл. 1, увеличивается.

Таблица 1. Основные параметры магнитной подсистемы в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$.

| R | μ^{exp} (μ_B) | μ^{theor} (μ_B) | Θ , К | T_N , К | T_c , К |
|-----|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|------------|-------------------|
| La | 10,5 | 10,2 | -124 | 23 [8] | |
| Ce | 11,6 | 10,6 | -147 | 28 [8] | |
| Pr | 10,9 | 10,9 | -111 | 31 [8] | |
| Nd | 11,2 | 10,9 | -115 | 31 [8] | |
| Sm | 10,5 | 10,3 | -154 | 33 [8] | |
| Eu | 11,3 | 10,2 | -170 | 34 [8] | 88 [8] |
| Gd | 12,9 | 13,0 | -51 | 37 [8,15] | 174 [8], 156 [15] |
| GdY | | | | 37 [22] | 233 [22] |
| Tb | 14,1 | 14,1 | -55 | 40 [8,12] | 241 [8], 196 [12] |
| Dy | 12,7 | 14,8 | -145 | 39 [8] | 340 [8] |
| Ho | 15,2 | 14,8 | -145 | 39 [8] | 427 [8] |
| Er | | | | 37 [12] | |
| Tm | | | | 24 [12] | |
| Y | 12,8 | 10,2 | -248 | 38 [8,12] | 445 [8] |

Теоретико-групповой анализ спектров комбинационного рассеяния света в $LaFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ [13] и $GdFe_3(BO_3)_4$ [14] при комнатной температуре оказался в хорошем согласии с предположением о пространственной группе $R32$. Параметры низкотемпературной модификации к настоящему времени установлены лишь для одного из

представителей семейства редкоземельных ферроборатов – $GdFe_3(BO_3)_4$ [14].

Главный вывод из детального рентгенографического исследования монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$, проведенного при температурах выше и ниже температуры структурного фазового перехода $T_c = 156$ К, заключается в том, что элементарная ячейка этого соединения остается тригональной: пространственная группа симметрии $R32$ при $T > T_c$ и $P3_12_1$ при $T < T_c$ [14]. Как показано на рис. 1, основным структурным мотивом $RFe_3(BO_3)_4$ являются направленные вдоль тригональной оси c спиральные цепочки соединенных по ребру октаэдров FeO_6 . Три такие цепочки связаны между собой треугольными призмами RO_6 , а равносторонние треугольники BO_3 объединяют цепочки железа в единую трехмерную структуру. Кроме того, призмы RO_6 и два октаэдра FeO_6 , принадлежащих разным цепочкам, связаны равнобедренными треугольниками BO_3 . В высокотемпературной фазе октаэдры FeO_6 в плоскости ab находятся в вершинах равностороннего треугольника. В низкотемпературной фазе в элементарной ячейке появляется два неэквивалентных положения железа и одна из цепочек смещается вдоль оси c по отношению к двум другим цепочкам. В результате фазового перехода происходит понижение локальной симметрии редкоземельного иона от D_3 при высоких температурах до C_2 при низких температурах.

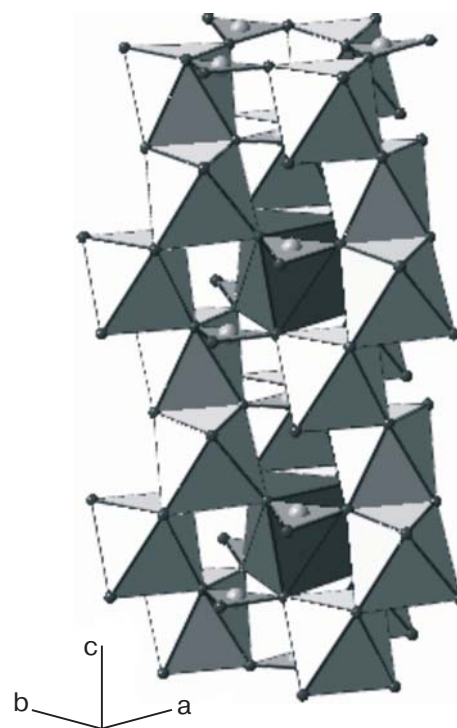


Рис. 1. Кристаллическая структура высокотемпературной модификации $RFe_3(BO_3)_4$.

При комнатной температуре, т.е. в высокотемпературной фазе $GdFe_3(BO_3)_4$, расстояние между ионами Fe в одной и той же цепочке существенно меньше кратчайшего расстояния между ионами Fe, принадлежащими разным цепочкам, что указывает на квазиодномерный характер магнитного обменного взаимодействия в этом соединении. Исходя из особенностей топологии геликоидальных цепочек FeO_6 октаэдров, можно предположить, что масштаб обменного взаимодействия в пределах одной цепочки определяется прямым Fe–Fe обменом и косвенным Fe–O–Fe обменом. Первый из них определяется Fe–Fe расстоянием $3,1669(4)$ Å, а второй двумя Fe–O–Fe углами $102,40$ и $103,65$.

При 90 К, т.е. в низкотемпературной фазе $GdFe_3(BO_3)_4$, понижение симметрии кристаллической решетки приводит к появлению двух неэквивалентных цепочек FeO_6 октаэдров. В одной из них Fe–Fe расстояния $3,1828(4)$ Å и Fe–O–Fe углы $101,24$ и $103,71$, в другой Fe–Fe расстояния $3,1554(4)$ Å и Fe–O–Fe углы $102,46$ и $103,91$. Это означает, что обменные взаимодействия в этой фазе различны для двух типов цепочек. Исходя из структурных особенностей $GdFe_3(BO_3)_4$, можно предположить, что в обменном взаимодействии внутри цепочек доминирует антиферромагнитная компонента, а взаимодействие между цепочками осуществляется по Fe–O–O–Fe пути и, возможно, по Fe–O–Gd–O–Fe пути.

Динамические свойства решетки

Исследование и анализ спектров инфракрасного и рамановского рассеяния монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ [14,15], $LaFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ [13] показали, что наблюдаемые при комнатной температуре моды соответствуют тригональной структуре, принадлежащей к группе $D_3^7 (R32)$. В элементарной ячейке, содержащей 20 атомов, возбуждается 60 нормальных мод. Три из них акустические: невырожденная A_2 и одна двукратно вырожденная E . Остальные 57 мод — оптические:

$$\Gamma = 7A_1 + 12A_2 + 19E.$$

Из них: 7 невырожденных A_1 -мод с компонентами $(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$ поляризационного тензора (z — направление оси третьего порядка) и 12 невырожденных A_2 (α_z) являются рамановски активными, 19 двукратно вырожденных E -мод наблюдаются и в рамановском, и в инфракрасном спектрах. Поляризационный тензор E -мод имеет компоненты $(\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz})$ и $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$.

Во всех исследованных соединениях равноостронние треугольники BO_3 , соединяющие три желез-

ные цепочки и лежащие между призмами RO_6 , принимают участие в колебаниях $1A_1 + 3E$, а равнобедренные треугольники, соединяющие железные цепочки с редкоземельными призмами, участвуют в колебаниях $3A_1 + 6E$. Плоскости всех BO_3 треугольников почти перпендикулярны оси симметрии третьего порядка C_3 , вдоль которой расположены геликоидальные цепочки железа.

В $GdFe_3(BO_3)_4$ в области $T_c = 156$ К возникают новые колебательные моды [14,15], что отражено на рис. 2. Интенсивности этих мод демонстрируют гистерезисный характер (вставка на рис. 2). Это указывает на то, что при 156 К происходит структурный фазовый переход I рода. С понижением температуры от 156 К до $2,5$ К большинство вновь появившихся мод слегка смещаются на $1-2$ cm^{-1} , и лишь одна мода A_1 наименьшей частоты показывает необычно большой сдвиг от 26 cm^{-1} при 156 К до 55 cm^{-1} при $2,5$ К. Теоретико-групповой метод показал, что эта мода соответствует колебаниям BO_3 групп. В высокотемпературной фазе бор занимает две неэквивалентные позиции различной симметрии $B1(D_3)$ и $B2(C_2)$. В низкотемпературной фазе происходит изменение симметрии $B1$ в C_2 , а $B2$ атомы дифференцируются на $B2a(C_1)$ и $B2b(C_2)$. Углы между BO_3 группами и осью C_3 изменяются и треугольники BO_3 в положении C_1 оказываются сильно искаженными. При понижении симметрии новые моды α_x и α_y становятся рамановски активными. Мода α_y с наименьшей энергией, появляющаяся в рамановском спектре при T_c , связана с колебаниями BO_3 групп относительно оси y . Поскольку BO_3 треугольники взаимодействуют с железной подсисте-

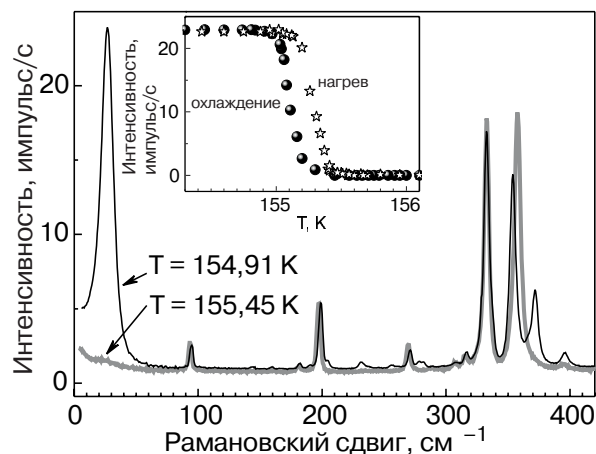


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T < T_c$ и $T > T_c$, где $T_c = 156$ К — температура структурного фазового перехода. На вставке — температурная зависимость интенсивности новой моды A_1 наименьшей частоты, появляющейся в спектре, при охлаждении и нагревании [15].

мой, то на температурной зависимости частоты новой моды наблюдается небольшая аномалия при температуре антиферромагнитного перехода $T = 37$ К, обнаруженного в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 3).

Высокие давления

Влияние высоких давлений на структуру и оптические свойства $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ было исследовано в работе [16]. Для создания квазигидростатических давлений при комнатной температуре использовались алмазные наковальни. Эволюция рентгеновских дифрактограмм с давлением представлена на рис. 4. С ростом давления положение основных пиков смещается в сторону больших углов, а при давлении ~ 26 ГПа появляются новые пики, свидетельствующие о преобразовании кристаллической структуры. Поскольку набор пиков новой фазы высокого давления оказался идентичен набору пиков фазы низкого давления, она была проиндексирована в предположении сохранения симметрии кристалла при структурном фазовом переходе, скачок объема элементарной ячейки при этом составил 8%. Зависимости параметров элементарной ячейки от давления, представленные на рис. 5, показывают, что структурный переход сопровождается скачкообразным уменьшением параметра c , тогда как параметр a уменьшается плавно.

Эволюция спектров оптического поглощения в диапазоне $10000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$ ($1,24\text{--}4,96$ эВ) с давлением при комнатной температуре представлена на рис. 6. При нормальном давлении в исследованном интервале наблюдались три полосы поглощения при 1,4, 2 и 2,8 эВ. Все эти полосы, по аналогии с данными исследования другого бората FeBO_3 [17] (рис. 6,б), можно связать с $(d-d)$ -переходами в ионах Fe^{3+} . Край фундаментального поглощения в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находился при $E_g = 3,1$ эВ. С повыше-

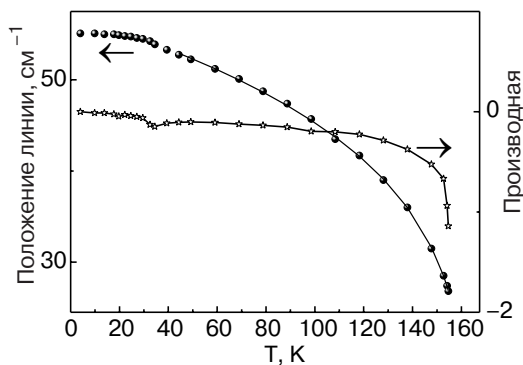


Рис. 3. Температурная зависимость частоты новой моды A_1 , возникающей в спектре комбинационного рассеяния света в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_c = 156$ К [15].

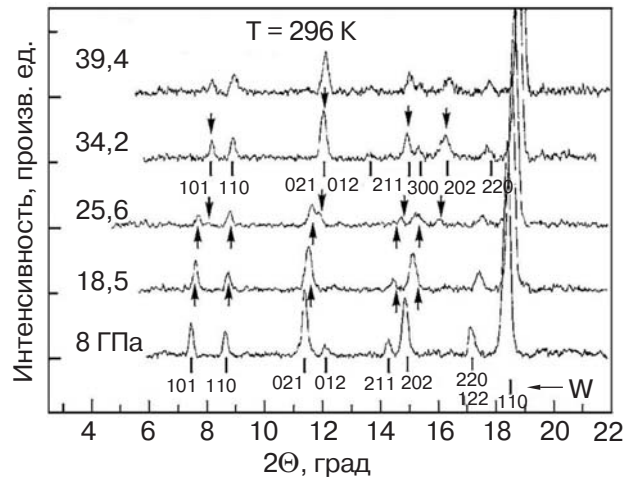


Рис. 4. Эволюция рентгеновских дифрактограмм с давлением в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [16].

нием давления в оптическом спектре проявляются два электронных перехода при давлении ~ 26 ГПа и ~ 43 ГПа. При первом переходе оптическая щель E_g испытывает скачкообразное падение от 3,1 эВ до величины порядка 2,25 эВ. В интервале от 26 ГПа до 43 ГПа оптическая щель уменьшается до значения $\sim 1,7$ эВ, а затем резко падает до значения $\sim 0,7$ эВ.

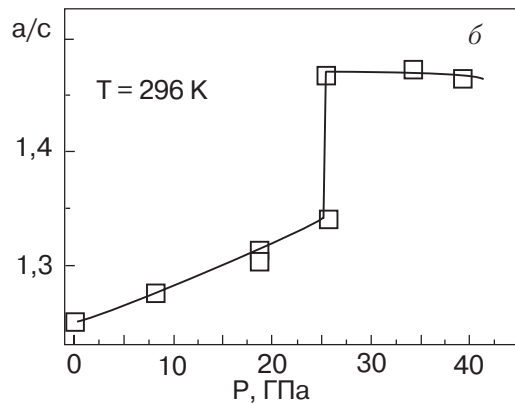
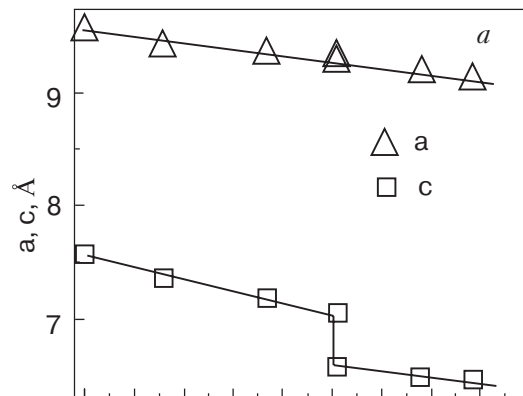


Рис. 5. Зависимости параметров кристаллической решетки $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от давления [16].

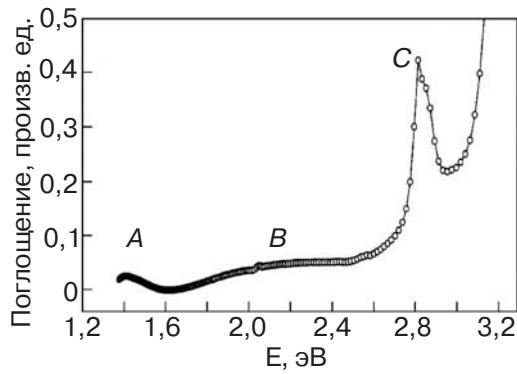


Рис. 6. Спектр оптического поглощения в $GdFe_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре [16].

Магнитные свойства

При высоких температурах магнитная восприимчивость $RFe_3(BO_3)_4$ [8] подчиняется закону Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{N_A}{3k_B} \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{(T - \Theta)},$$

где N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, μ_{eff} — эффективный магнитный момент, Θ — постоянная Вейсса. В табл. 1 представлены значения постоянной Вейсса, экспериментальной и расчетной величин эффективного магнитного момента. Во всех соединениях, за исключением $LaFe_3(BO_3)_4$ и $YFe_3(BO_3)_4$, полный эффективный магнитный момент определяется суммой вкладов R^{3+} и Fe^{3+} ионов:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{eff}}^2(R^{3+}) + 3\mu_{\text{eff}}^2(Fe^{3+}),$$

где

$$\mu_{\text{eff}}^2(R^{3+}) = g_{R^{3+}}^2 J(J+1)\mu_B^2;$$

$$\mu_{\text{eff}}^2(Fe^{3+}) = g_{Fe^{3+}}^2 S(S+1)\mu_B^2;$$

J — полный магнитный момент редкоземельного иона, $g_{R^{3+}}$ — изотропный в парамагнитной области фактор Ланде редкоземельного иона; $S = 5/2$ — спин иона Fe^{3+} , $g_{Fe^{3+}} \approx 2$ — g -фактор иона Fe^{3+} ; μ_B — магнетон Бора.

Все исследованные к настоящему времени редкоземельные ферробораты при низких температурах переходят в антиферромагнитное состояние [8]. Температуры Нееля во всех $RFe_3(BO_3)_4$ и в $YFe_3(BO_3)_4$ близки между собой, что, в частности, указывает на ведущую роль обменных взаимодействий в подсистеме Fe^{3+} по сравнению с взаимодей-

ствиями между Fe^{3+} и R^{3+} подсистемами, а тем более с взаимодействиями $R^{3+}-R^{3+}$.

В ферроборатах $LaFe_3(BO_3)_4$, $EuFe_3(BO_3)_4$, $YFe_3(BO_3)_4$, приготовленных по керамической технологии [8], на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, как показано на рис. 7, а, б, г, при $T_N = 23, 34$ и 38 К наблюдались четко выраженные аномалии, обязанные антиферромагнитному упорядочению. В этих соединениях магнитные свойства определяются только Fe^{3+} подсистемой. В случае соединения на основе Eu это обусловлено тем, что спиновая и орбитальная составляющие полного магнитного момента компенсируют друг друга. В некоторых ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ с ненулевым магнитным моментом R^{3+} иона при температуре Нееля наблюдаются лишь слабо выраженные аномалии. Например, в $HoFe_3(BO_3)_4$ на температурной зависимости восприимчивости, как показано на рис. 7, в, аномалия при температуре Нееля практически не видна, хотя в теплоемкости она выражена так же, как и в других ферроборатах. Спад магнитной восприимчивости $HoFe_3(BO_3)_4$ при низких температурах, по-видимому, обусловлен изменением заселенностей уровней Ho^{3+} иона.

Магнитные свойства редкоземельных ферроборатов существенно анизотропны, что проявляется в измерениях намагниченности на ориентированных монокристаллах. Анизотропия магнитных свойств $RFe_3(BO_3)_4$ определяется, в первую очередь, одноионной анизотропией редкоземельных ионов в поле тригональной симметрии.

В (неориентированном) монокристалле $NdFe_3(BO_3)_4$ на температурной зависимости магнитной восприимчивости, помимо аномалии, связанной с антиферромагнитным переходом при $T_N = 32$ К, наблюдался пик при 6 К, который первоначально связывался с антиферромагнитным упорядочением ионов неодима (рис. 8) [9]. Спектроскопические исследования, однако, показали, что упорядочения в редкоземельной подсистеме не происходит, а указанная аномалия обусловлена изменением заселенности уровней основного квантового дублета иона Nd^{3+} , расщепленного полем упорядоченной железной подсистемы [18]. Пик на зависимости $\chi(T)$ при 6 К отвечает аномалия Шоттки на зависимости $C(T)$, наблюдающаяся при 3,5 К.

Особняком в ряду редкоземельных ферроборатов по своим свойствам стоит $GdFe_3(BO_3)_4$. Ион Gd^{3+} не обладает орбитальным магнитным моментом, а его $4f$ -оболочка заполнена ровно наполовину. В отсутствие одноионной анизотропии редкоземельного иона $GdFe_3(BO_3)_4$ в магнитоупорядоченном состоянии демонстрирует спонтанный спин-пере-

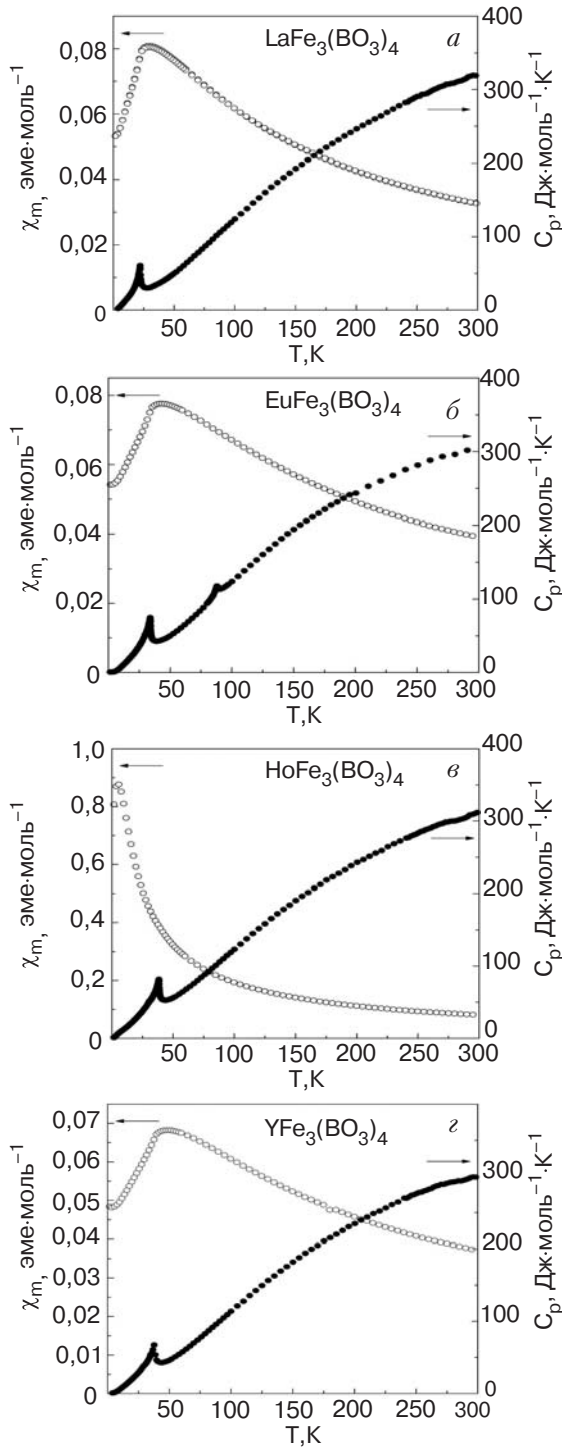


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости в $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а), $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б), $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в) и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (г) [8].

ориентационный переход. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в поле, ориентированном вдоль оси c и в плоскости ab показаны на рис. 9. В магнитном поле, ориентированном в ab -плоскости, восприимчивость χ_{ab} монотонно растет с понижением темпе-

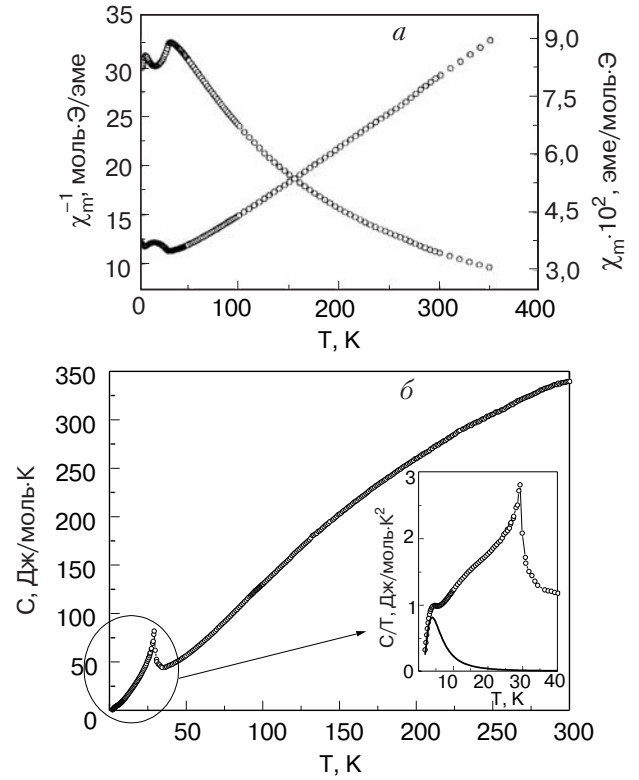


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости [8] (а) и теплоемкости в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б). На вставке — температурная зависимость C/T : символы — эксперимент, сплошная линия — теоретическая зависимость для аномалии Шоттки с $\Delta = 8,8 \text{ см}^{-1}$, определенной спектроскопическими методами [18].

ратуры, демонстрируя слабо выраженную аномалию при температуре Нееля $T_N = 37 \text{ К}$. В магнитном поле, направленном вдоль оси c , магнитная восприимчивость χ_c в окрестности температуры Нееля ведет себя так же, как и χ_{ab} , затем она скачком падает при $T_{SR} \sim 9 \text{ К}$, уменьшаясь с понижением температуры при $T < T_{SR}$. Такое поведение согласуется с предположением о том, что в интервале температур $T_{SR} < T < T_N$ все магнитные моменты в системе находятся в ab -плоскости, а при $T < T_{SR}$ они направлены вдоль оси c .

В соответствии с этим предположением находятся и полевые зависимости намагниченности $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в поле, ориентированном вдоль оси c и в плоскости ab [10]. Как показано на рис. 10, при $T < T_{SR}$ в поле, направленном вдоль оси c кристалла, наблюдается скачок намагниченности M . Поле, при котором происходит скачок, уменьшается с ростом температуры. В поле, перпендикулярном оси c , полевая зависимость намагниченности линейна вплоть до T_N .

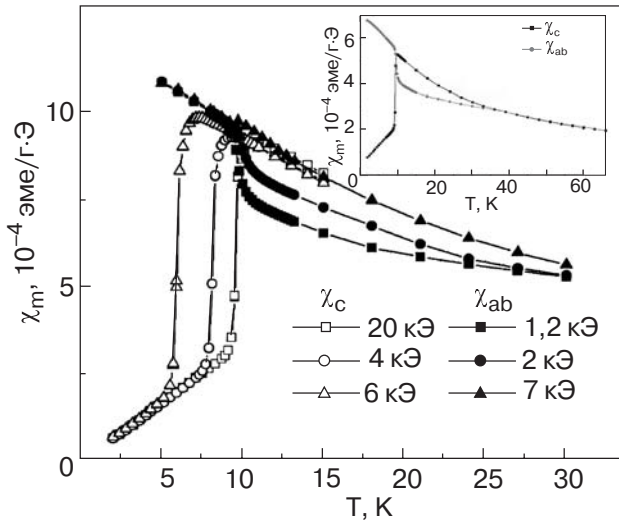


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в различных полях, ориентированных вдоль оси c и в плоскости ab [6].

Антиферромагнитный резонанс

Результаты исследования антиферромагнитного резонанса (АФМР) в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволили получить некоторые дополнительные данные о магнитной структуре этого соединения [19]. При гелиевой температуре спектр АФМР в поле, направленном вдоль оси c , в слабых полях содержал две ветви колебаний (рис. 11). Обе ветви имели одинаковое начальное расщепление ~ 29 ГГц, частота одной ветви росла с полем, а другой убывала. В поле $\sim 0,6$ Тл обе ветви исчезали, а вместо них появлялась одна ветвь, частота которой увеличивалась с

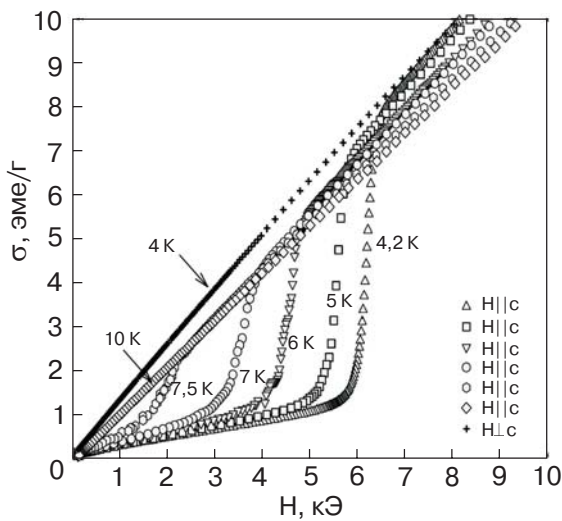


Рис. 10. Полевые зависимости намагниченности $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в поле, ориентированном вдоль оси c и в плоскости ab [10].

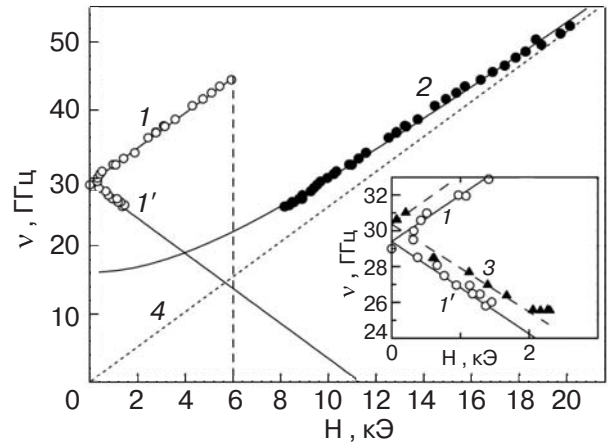


Рис. 11. Спектр антиферромагнитного резонанса в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при гелиевой температуре в магнитном поле, направленном вдоль оси c [19].

полем, а расщепление оказывалось меньшим, чем для двух первых. В поле, направленном в ab -плоскости, также наблюдались две ветви колебаний с тем же начальным расщеплением, но частота одной из них нелинейно увеличивалась, а другой медленно уменьшалась с ростом магнитного поля (рис. 12). В сильных магнитных полях появлялась еще одна резонансная линия, частота которой медленно росла с полем. Из анализа этих данных следует, что при гелиевой температуре $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является антиферромагнетиком с легкой осью намагничивания, параллельной оси c . Величина поля $\sim 0,6$ Тл, в котором исчезают обе ветви колебаний, хорошо согласуется с величиной магнитного поля, в котором наблюдается скачок намагниченности, при ориентации магнитного поля вдоль оси c . Спектр АФМР в полях, превышающих 0,6 Тл, характерен для легко-

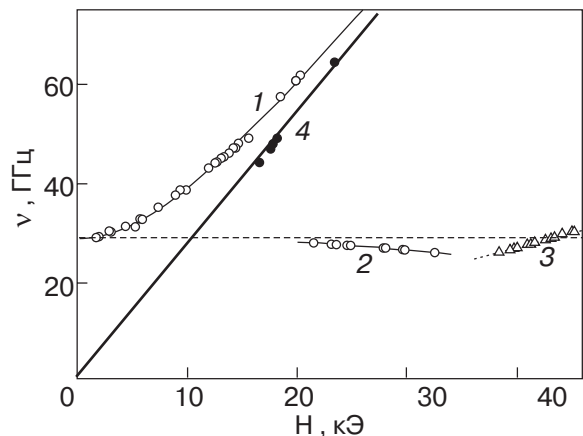


Рис. 12. Спектр антиферромагнитного резонанса в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при гелиевой температуре в магнитном поле, направленном в плоскости ab [19].

плоскостного антиферромагнетика. Таким образом, скачок намагниченности в поле $\sim 0,6$ Тл, параллельном оси c , представляет собой спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние, индуцированный магнитным полем.

Спектры АФМР в легкоосном и легкоплоскостном состояниях резко отличаются друг от друга и трансформируются с увеличением температуры. На основе полученных экспериментальных данных в работе [19] были установлены температурные зависимости щелей для легкоплоскостного и легкоосного состояний. Щель для легкоосного состояния уменьшается при увеличении температуры и стремится к нулю при приближении к T_{SR} . При этой температуре поле одноосной анизотропии меняет знак и происходит спонтанный спин-переориентационный переход. Щель для легкоплоскостного состояния, равная нулю при T_N , немонотонно меняется с температурой: сначала она растет с понижением температуры, а затем уменьшается. При T_{SR} она сравнивается со щелью для легкоосного состояния. При $T < T_{SR}$ $GdFe_3(BO_3)_4$ является легкоосным антиферромагнетиком, при $T_{SR} < T < T_N$ $GdFe_3(BO_3)_4$ является легкоплоскостным антиферромагнетиком.

Предложенная на основании исследования антиферромагнитного резонанса магнитная структура $GdFe_3(BO_3)_4$ предполагает, что в каждой плоскости, перпендикулярной оси c , магнитные моменты ионов Fe^{3+} сонаправлены, а соседние плоскости упорядочены между собой антиферромагнитно. В интервале $T_{SR} < T < T_N$ магнитные моменты ионов Fe^{3+} и подмагнитенных ими ионов Gd^{3+} лежат в ab -плоскости, а при $T < T_{SR}$ все они направлены вдоль оси c .

Теплоемкость

Структурные фазовые переходы I рода, о которых упоминалось при описании кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов, проявляются в виде острых пиков на температурной зависимости теплоемкости C . Антиферромагнитное упорядочение в этих соединениях проявляется в виде аномалий λ -типа, характерных для фазовых переходов второго рода. Зависимости $C(T)$ для целого ряда соединений $RFe_3(BO_3)_4$ представлены на рис. 13 [12]. Обработка этих зависимостей позволяет определить магнитную энтропию, что, в свою очередь, дает определенную информацию о процессах упорядочения в многокомпонентных магнетиках. Выделение магнитной энтропии в редкоземельных ферроборатах облегчается наличием изоструктурного соединения $YFe_3(BO_3)_4$, в котором магнитная подсистема представлена только ионами Fe^{3+} .

Температурные зависимости магнитной энтропии

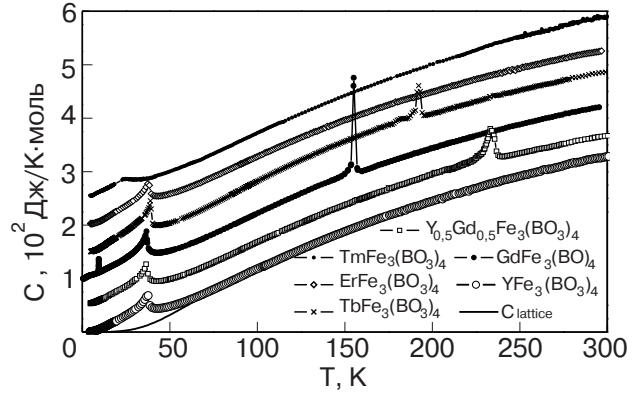


Рис. 13. Температурные зависимости теплоемкости $RFe_3(BO_3)_4$: символы — экспериментальные данные, сплошная линия — вклад фононной подсистемы в теплоемкость $YFe_3(BO_3)_4$ [12].

$$S_{\text{mag}} = \int_0^T \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT$$

для редкоземельных ферроборатов представлены на рис. 14 [12]. В парамагнитной области магнитная энтропия достигает насыщения $S_{\text{mag}}^{\text{sat}}$, величина которого в каждом конкретном случае определяется полным магнитным моментом редкоземельного иона R^{3+} и ионов Fe^{3+} . Основное состояние свободного редкоземельного иона R^{3+} вырождено, кристаллическое поле тригональной симметрии частично снимает это вырождение. Так, под его влиянием основной уровень ионов Tb^{3+} и Tm^{3+} может быть как синглетом, так и случайным дублетом. Расчеты энергетического спектра редкоземельных ионов показывают [20], что, например в спектре иона Tb^{3+} , наименьшей энергией обладают два близко расположенных синглета. Расчеты, однако, не дают однозначного ответа относительно основного состоя-

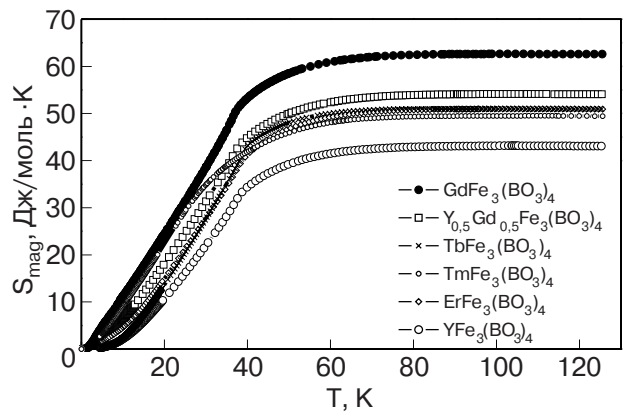


Рис. 14. Температурные зависимости магнитной энтропии $RFe_3(BO_3)_4$ [12].

ния иона Tm^{3+} : малые изменения параметров кристаллического поля влияют на стабилизацию основного состояния, оно может оказаться как синглетом, так и дублетом. Ион Er^{3+} является крамерсовым ионом. Его основной уровень двукратно вырожден, причем это вырождение снимается только магнитным полем. В ионе Gd^{3+} орбитальный магнитный момент равен нулю, а полный магнитный момент определяется только спиновой составляющей S . В этом случае кристаллическое поле не снимает восьмикратного вырождения $2S + 1 = 8$ основного уровня.

Теоретические оценки магнитной энтропии, выделяющейся при полном упорядочении Fe^{3+} - и R^{3+} -подсистем, составляют для $TbFe_3(BO_3)_4$ и $ErFe_3(BO_3)_4$

$$S = 3S_{Fe^{3+}} + S_{R^{3+}} = 3R \ln 6 + R \ln 2 = 50,46 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}),$$

для $GdFe_3(BO_3)_4$

$$S = 3S_{Fe^{3+}} + S_{Gd^{3+}} = 3R \ln 6 + R \ln 8 = 62 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}),$$

для $Gd_{0,5}Y_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$

$$S = 3S_{Fe^{3+}} + 0,5 \cdot S_{Gd^{3+}} = 3R \ln 6 + 0,5 \cdot R \ln 8 = 53,35 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}).$$

Здесь $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ — универсальная газовая постоянная.

Экспериментально полученные значения $S_{\text{mag}}^{\text{sat}}$ хорошо согласуются с этими оценками. Это означает, что редкоземельные ионы, оставаясь парамагнитными вплоть до низких температур, полностью подмагничиваются магнитным полем, создаваемым упорядоченной железной подсистемой. Экспериментально определенное значение $S_{\text{mag}}^{\text{sat}} \sim 50 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ для $TmFe_3(BO_3)_4$ оказалось близким к теоретическому значению для двукратно вырожденного основного состояния. Это означает, что основным уровнем иона Tm^{3+} в $TmFe_3(BO_3)_4$ является случайно вырожденный дублет.

В магнитоупорядоченном состоянии, т.е. при $T < T_N$, магнитное поле подсистемы ионов Fe^{3+} приводит к зеемановскому расщеплению основного состояния R^{3+} -ионов. Магнитная энтропия, связанная с перераспределением электронов по энергетическим уровням с изменением температуры, определяется величиной расщепления Δ :

$$S = R \ln(1 + e^{-\Delta/T})$$

Параметр Δ меняется с температурой пропорционально магнитному полю, действующему на редкоземельный ион со стороны железной подсистемы.

Температурная зависимость этого поля описывается функцией Бриллюэна, обращаясь в нуль при температуре Нееля. Оценки величин расщепления Δ из зависимостей $S_{\text{mag}}(T)$ при низких температурах показывают, что $\Delta = 28 \text{ К}$ для $TbFe_3(BO_3)_4$, $\Delta = 7,5 \text{ К}$ для $ErFe_3(BO_3)_4$, $\Delta = 4,5 \text{ К}$ для $TmFe_3(BO_3)_4$. Полученный результат для $ErFe_3(BO_3)_4$ хорошо согласуется с данными спектроскопических исследований [21].

На температурной зависимости теплоемкости $GdFe_3(BO_3)_4$ при 9 К , как показано на рис. 15 [22], наблюдается острый пик, указывающий на фазовый переход I рода. Он отвечает обнаруженному в магнитных измерениях [6,10] спин-переориентационному переходу I рода. При низких температурах ($\sim 3 \text{ К}$) в $GdFe_3(BO_3)_4$ наблюдается аномалия Шоттки, обязанная расщеплению основного уровня ионов Gd^{3+} магнитным полем упорядоченной подсистемы ионов Fe^{3+} . Величина этого расщепления, оцененная из зависимости $C(T)$ с учетом решеточного вклада в теплоемкость, составила $\Delta = 10 \text{ К}$.

Спектры инфракрасного поглощения

Исследование спектров инфракрасного поглощения проводилось на монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ [18]. В обоих исследованных соединениях при комнатной температуре наблюдалась широкая полоса поглощения вблизи 11500 см^{-1} , обусловленная $(d-d)$ -переходами в ионах Fe^{3+} . В спектре $NdFe_3(BO_3)_4$ помимо этого наблюдались еще несколько широких полос поглощения вблизи 6000 , 12500 и 13400 см^{-1} , связанных с $(f-f)$ -оптическими переходами в ионах Nd^{3+} . Спектральные линии, наблюдаемые в $NdFe_3(BO_3)_4$ в области 6000 см^{-1} , обусловлены переходами с основного уровня ${}^4I_{9/2}$ на уровень ${}^4I_{15/2}$ (рис. 16). При понижении температуры линии сужаются, и часть из них исчезает из-за опустошения верхних штатковских

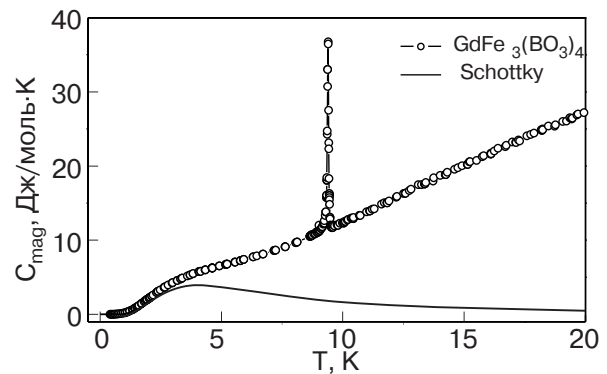


Рис. 15. Температурная зависимость магнитной теплоемкости $GdFe_3(BO_3)_4$ [22].

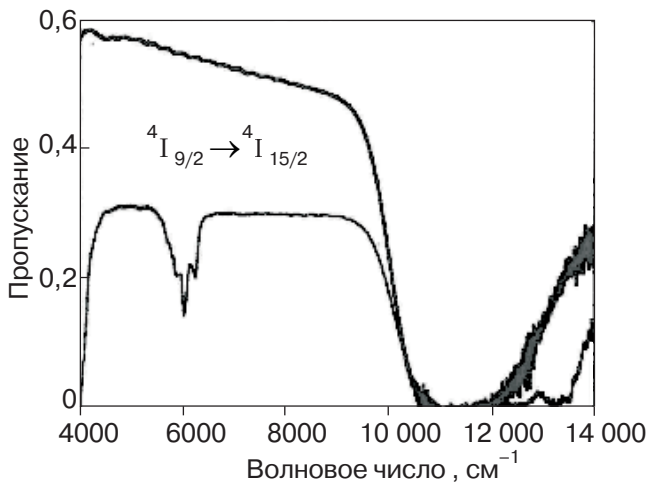


Рис. 16. Спектры инфракрасного поглощения в $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ [18].

подуровней уровня $^4I_{9/2}$. Поскольку Nd^{3+} является кramerсовым ионом, то кристаллическое поле симметрии ниже кубической приводит к расщеплению уровня с магнитным моментом J на $(2J + 1)/2$ кramerсовых дублетов. При $T < T_N = 33$ К спектральная линия, соответствующая переходу из основного состояния на нижний возбужденный уровень $^4I_{15/2}$ состояния, расщепляется на четыре, что соответствует зеемановскому расщеплению двух кramerсовых дублетов Nd^{3+} иона магнитным полем, возникающим при упорядочении подсистемы ионов Fe^{3+} . Величина зеемановского расщепления нижнего кramerсова дублета уровня $^4I_{9/2}$ составила $\Delta \approx 8,8 \text{ см}^{-1} = 12,7$ К. Обнаружить изменение оптического спектра при антиферромагнитном упорядочении в $GdFe_3(BO_3)_4$ невозможно, поскольку в инфракрасной области спектра $4000\text{--}33000 \text{ см}^{-1}$ линий, соответствующих иону Gd^{3+} , не найдено.

Для выявления внутреннего магнитного поля, действующего на ионы Gd^{3+} со стороны упорядоченной подсистемы ионов Fe^{3+} , производилась замена 1% Gd^{3+} на зондовые ионы Nd^{3+} . Выше и ниже температуры структурного фазового перехода ион Gd^{3+} занимает только одну позицию в элементарной ячейке, и при замене малой части ионов Gd^{3+} на зондовые ионы Nd^{3+} , последние занимают те же положения, что и ионы гадолиния [15]. На рис. 17 показаны спектральные линии, соответствующие оптическим переходам из основного состояния на возбужденный уровень зондового иона Nd^{3+} в $GdFe_3(BO_3)_4$. Расщепление линии при $T < T_N = 37$ К обусловлено зеемановским расщеплением кramerсовых дублетов Nd^{3+} (рис. 18). С уменьшением температуры все компоненты расщепленной оптической линии сужаются. В системе, содержащей как ионы $d(Fe^{3+})$, так и ионы $f(Gd^{3+})$, наиболее сильные

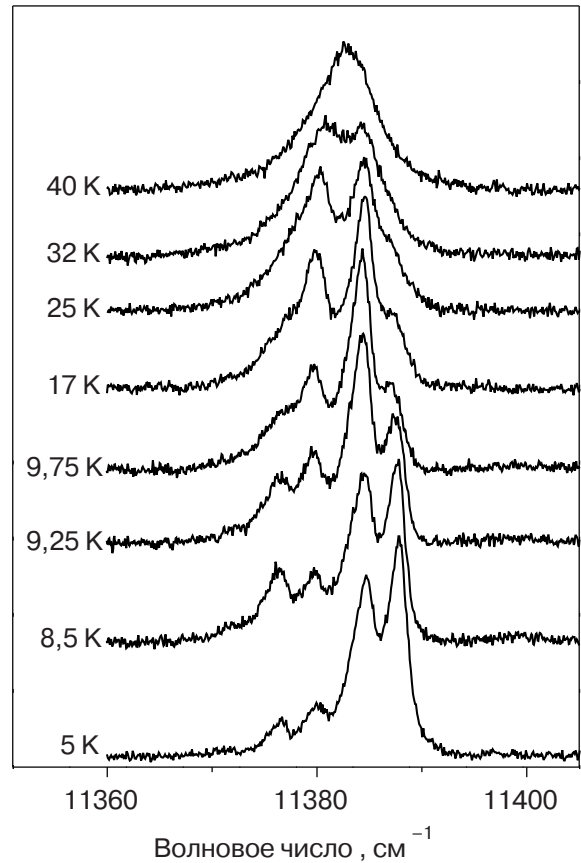


Рис. 17. Спектральные линии, соответствующие оптическим переходам из основного состояния на возбужденный уровень зондового Nd^{3+} -иона в $GdFe_3(BO_3)_4$ при разных температурах [15].

взаимодействия наблюдаются в d -подсистеме, приводящие к магнитному упорядочению в железной подсистеме. Более слабое ($f-d$)-взаимодействие проявляется в уменьшении ширины спектральной линии. Кроме того, оно приводит к поляризации f -подсистемы. Таким образом, расщепление и сужение спектральных линий Nd^{3+} -иона свидетельствует о магнитном упорядочении подсистемы ионов Fe^{3+} и поляризации подсистемы ионов Gd^{3+} . Две нижние компоненты спектральной линии вымерзают, что обусловлено опустошением верхней компоненты основного кramerсова дублета неодима с изменением температуры.

На наличие спин-переориентационного перехода в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} = 9$ К указывает резкое изменение спектра инфракрасного поглощения, наблюдающееся при этой температуре [15]. Этот эффект не может быть связан с собственным упорядочением в редкоземельной подсистеме из-за ($f-f$)-обменного взаимодействия, поскольку в этом случае должна была бы возрастать величина обменного расщепления спектральных линий Nd^{3+} , что не наблюдается экспериментально. Оптический спектр в этой области температур может быть представлен

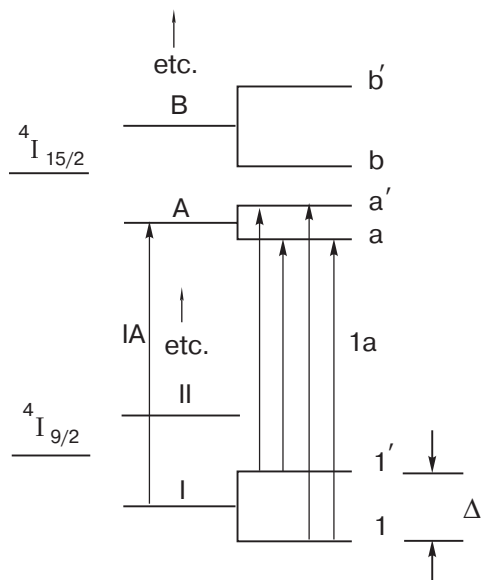


Рис. 18. Схема расщепления крамеровских дублетов иона Nd^{3+} кристаллическим полем и магнитным полем, создаваемым упорядоченной подсистемой ионов Fe^{3+} [18].

суперпозицией двух спектров, наблюдаемых при $T > T_{SR}$ и $T < T_{SR}$. Такое изменение спектра типично для спин-переориентационного перехода I рода, когда сосуществуют две различные магнитные фазы.

Использование ионов Er^{3+} в качестве зонда в некоторых ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Gd, Er, Tb$) позволило определить ориентацию магнитных моментов ионов железа относительно кристаллографических осей в упорядоченном состоянии [18]. На рис. 19 показаны спектральные линии Er^{3+} иона в $RFe_3(BO_3)_4$, соответствующие переходу из основного $^4I_{15/2}$ в возбужденное $^4I_{13/2}$ состояние. Четыре спектральные линии, наблюдаемые при $T < T_N$, соответствуют переходам между расщепленными крамеровскими дублетами основного и нижнего возбужденного уровней (рис. 19). Полуширина спектральной линии, а также величины расщепления основного уровня Δ и нижнего возбужденного Δ_A изменяются с температурой. Во всех исследованных редкоземельных ферроборатах, за исключением $GdFe_3(BO_3)_4$, величины расщепления монотонно уменьшаются с увеличением температуры вплоть до температуры Нееля. В $GdFe_3(BO_3)_4$ величины расщеплений Δ и Δ_A немонотонно изменяются с температурой, что обусловлено спин-переориентационным переходом.

Спектры зондового редкоземельного иона Er^{3+} в $GdFe_3(BO_3)_4$ качественно отличаются при температурах выше и ниже спин-переориентационного перехода $T_{SR} = 9$ К. Спектры зондового иона Er^{3+} в $TbFe_3(BO_3)_4$ во всей магнитоупорядоченной облас-

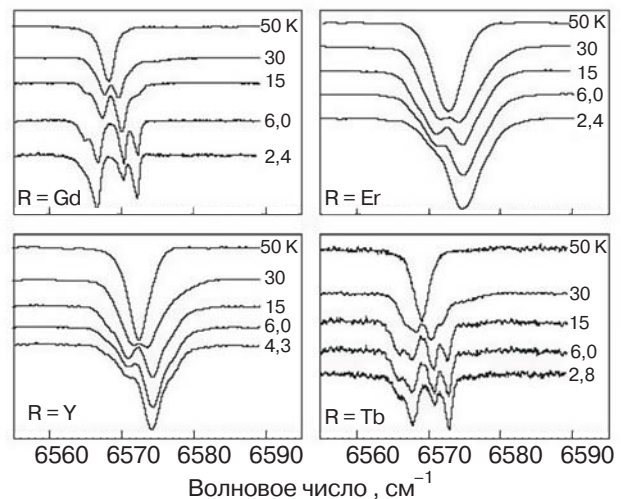


Рис. 19. Спектральные линии иона Er^{3+} в $RFe_3(BO_3)_4$, соответствующие переходу из основного $^4I_{15/2}$ в возбужденное $^4I_{13/2}$ состояние [21].

ти идентичны спектрам зондового иона Er^{3+} в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T < T_{SR}$. Это позволяет утверждать, что магнитные моменты ионов Fe^{3+} в $TbFe_3(BO_3)_4$ параллельны оси c кристалла так же, как и в $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T < T_{SR}$. Спектры $ErFe_3(BO_3)_4$ и зондового иона Er^{3+} в $YFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ при $T_{SR} < T < T_N$ идентичны. Это указывает на то, что магнитные моменты железа в $ErFe_3(BO_3)_4$ и $YFe_3(BO_3)_4$ лежат в плоскости ab , как и в $GdFe_3(BO_3)_4$ при температурах выше спин-переориентационного перехода.

Расчет в модели молекулярного поля

Направления магнитных моментов ионов Fe^{3+} , приводящие к стабилизации редкоземельной подсистемы, были определены в рамках модели кристаллического поля [20]. Вклад редкоземельной подсистемы в полную энергию кристалла

$$F = -k_B T \ln Z,$$

где Z — статсумма, k_B — постоянная Больцмана, рассчитывался для двух возможных ориентаций магнитных моментов ионов Fe^{3+} , вдоль оси c кристалла и перпендикулярно к ней. Статсумма Z получалась численной диагонализацией гамильтониана, записанного в приближении молекулярного поля. Гамильтониан системы представлен суммой двух слагаемых: гамильтониана кристаллического поля и гамильтониана ($R-Fe$)-взаимодействия. Для ферроборатов шесть параметров гамильтониана кристаллического поля D_3 симметрии неизвестны, поэтому отправной точкой служили параметры кристаллического поля изоструктурных алюмоборатов [23]. Варьирование этих параметров для

$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и сопоставление полученных значений энергий с экспериментальными данными энергетического спектра иона Nd^{3+} в этом соединении позволили подобрать параметры кристаллического поля, приводящие к установлению магнитных моментов железа перпендикулярно оси c кристалла, что соответствует экспериментальным данным. Молекулярное поле, действующее на R^{3+} -ионы со стороны подсистемы ионов Fe^{3+} , оценивалось из обменного расщепления основного дублета иона Nd^{3+} в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18]. Расчеты проводили в предположении отсутствия анизотропии в плоскости ab . Из сопоставления вкладов редкоземельной подсистемы в энергию, рассчитанную для двух различных направлений магнитных моментов ионов Fe^{3+} , было установлено, что в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитные моменты ионов Fe^{3+} ориентированы в плоскости ab , тогда как в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ они должны быть направлены вдоль оси c . Результаты расчетов для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными (рис. 20) [18,21]. Результат для $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — теоретическое предсказание, экспериментальная проверка которого может служить критерием подхода, использованного при расчетах.

Эффект Мессбауэра

Исследование мессбауэровских спектров в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8] и в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [24] показали, что при комнатной температуре наблюдается квадратное расщепление, что свидетельствует об искажении FeO_6 октаэдров даже в высокосимметричной фазе $R32$. При низких температурах в мессбауэровских спектрах проявляется сверхтонкая структу-

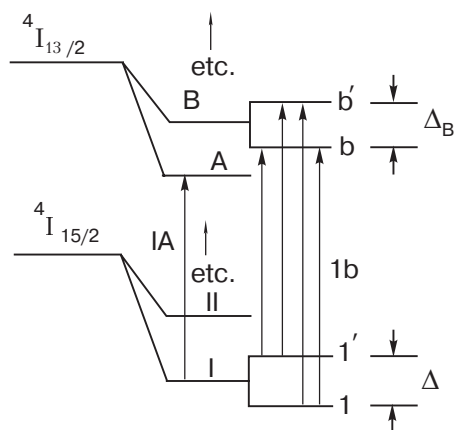


Рис. 20. Схема расщепления крамерсовых дублетов иона Er^{3+} кристаллическим полем и магнитным полем, создаваемым упорядоченной подсистемой ионов Fe^{3+} [21].

ра, что обусловлено магнитным упорядочением. Мессбауэровские спектры показывают, что во всем исследованном температурном интервале все ионы Fe^{3+} магнитноэквивалентны, находятся в высокоспиновом состоянии, а внутреннее магнитное поле на ядрах железа порядка 50 Тл. Анализ спектров $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволил предположить [24], что магнитные моменты ионов Fe^{3+} отклонены от оси c при $T < T_{SR}$ и от плоскости ab при $T_{SR} < T < T_N$.

Мультиферроэлектрические свойства

К настоящему времени обнаружено, что два соединения из семейства редкоземельных ферроборатов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ являются мультиферроиками. Для этих соединений была установлена строгая корреляция между диэлектрической проницаемостью, электрической поляризацией, магнитострикцией и магнитным состоянием вещества. Кроме того, было обнаружено, что величина и направление внешнего магнитного поля влияют на магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства этих соединений.

На рис. 21 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в отсутствие внешнего магнитного поля [6]. В области структурного фазового перехода при 156 К наблюдалось скачкообразное уменьшение диэлектрической проницаемости при охлаждении, хотя класс симметрии кристалла не изменялся. При $T < T_N$ зависимость $\epsilon(T)$ имела анизотропный характер: диэлектрическая проницаемость ϵ_c , измеренная вдоль оси c кристалла, убывала с уменьшением температуры, тогда как ϵ_{ab} , измеренная в плоскости ab , возрастала и достигала максимума при $T_{SR} = 9$ К. В интервале температур $T_{SR} < T < T_N$

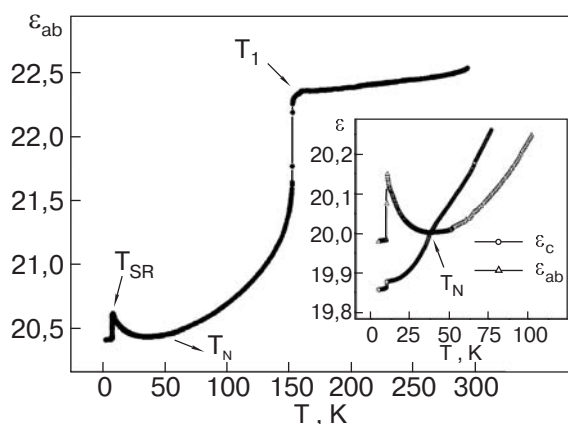


Рис. 21. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{ab} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в отсутствие внешнего магнитного поля. На вставке показаны температурные зависимости ϵ_{ab} и ϵ_c при низких температурах [6].

наблюдался гистерезисный характер кривых $\epsilon_{ab}(T)$ и $\epsilon_c(T)$. Величина и направление внешнего магнитного поля также влияли на характер зависимостей $\epsilon(T)$ в области низких температур. Как отмечалось выше, магнитное поле, параллельное оси c кристалла, индуцирует поворот магнитных моментов ионов Fe^{3+} от легкой оси (ось c) в плоскость ab , причем, чем больше поле, тем меньше температура T_{SR} . При индуцированном магнитным полем $H \parallel c$ спин-переориентационном переходе ($T_{SR}^* < T_{SR}$) происходил скачок диэлектрической проницаемости ϵ_{ab} (рис. 22). В области температур $T_{SR}^* < T < T_{SR}$ диэлектрическая постоянная росла, достигая большей величины при 9 К, чем в нулевом поле. Во внешнем магнитном поле, перпендикулярном оси c , при $T < T_{SR}$ не возникало индуцированных полем спин-переориентационных переходов, и скачок диэлектрической проницаемости происходил при температуре спонтанного спин-переориентационного перехода ($T_{SR} = 9$ К), достигая величины меньшей, чем в отсутствие поля. При дальнейшем росте температуры диэлектрическая проницаемость монотонно возрастала, выходя на кривую $\epsilon(T)$, полученную в нулевом поле (рис. 23).

Ниже T_N внешнее магнитное поле индуцировало в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ перестройку магнитной структуры, сопровождавшуюся возникновением магнитоэлектрического эффекта и магнитоупругих деформаций [4,5]. Характер полевых зависимостей электрической поляризации и магнитоэлектричества зависел от направления магнитного поля. На рис. 24 представлены полевые зависимости продольных магнитоэлектричества и электрической поляризации в полях $H \parallel c$ и $H \parallel a$ в области низких температур. При $H \parallel c$ магнитоэлектрический эффект и магнитоэлектричество наблюдались лишь при температурах $T < T_{SR}$, обращаясь в нуль в интервале температур $T_{SR} < T < T_N$, что ука-

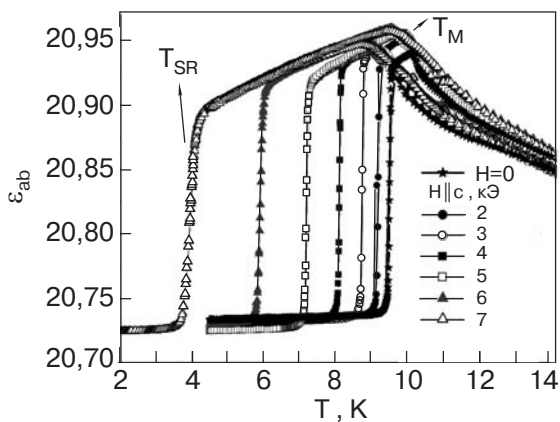


Рис. 22. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{ab} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H \parallel c$ [6].

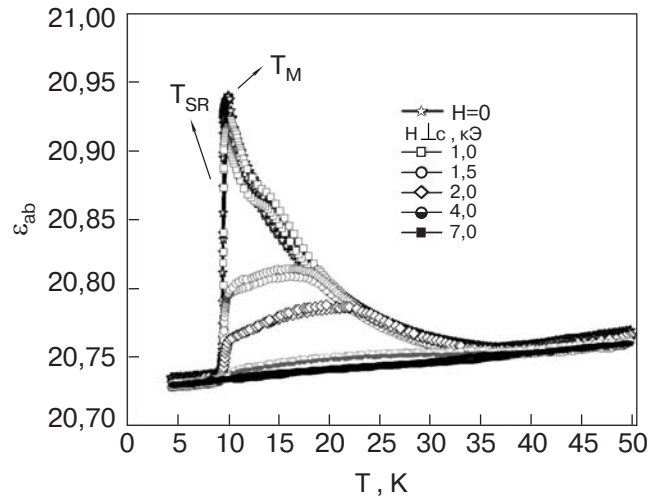


Рис. 23. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{ab} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $H \perp c$ [6].

зывает, по-видимому, на изменение симметрии вблизи T_{SR} . При $H \perp c$ аномалии магнитоэлектрического эффекта и магнитоэлектричества наблюдаются при всех температурах ниже T_N .

При $T_{SR}^* < T_{SR}$ в некотором критическом магнитном поле, где наблюдалась индуцированная магнитным полем спиновая переориентация, возникали скачки электрической поляризации P_c и магнитоэлектричества λ_c . С повышением температуры критические поля уменьшались, обращаясь в нуль при $T_{SR} = 9$ К (рис. 25). Продольная электрическая поляризация и магнитоэлектричество вдоль оси c не имели аномалий и квадратично зависели от магнитного поля в температурном интервале $T_{SR} < T < T_N$.

При $T < T_{SR}$ в поле $H \parallel a$ (рис. 24) электрическая поляризация и магнитоэлектричество в малых полях слабо зависели от напряженности магнитного поля, а затем в некотором критическом магнитном поле скачком возрастали, причем величины этих скачков при $H \parallel a$ на порядок превышали величины скачков при $H \parallel c$. С повышением температуры до $T_{SR} = 9$ К пороговые поля спин-переориентационного перехода уменьшались, начиная с T_{SR} , вплоть до T_N , когда магнитные моменты ионов Fe^{3+} лежат в базисной плоскости, электрическая поляризация и магнитоэлектричество скачком возрастали уже в слабом магнитном поле, а затем монотонно изменялись с ростом поля (рис. 26).

Скачки вектора электрической поляризации, возникающие при спиновой переориентации, указывают на наличие сегнетоэлектрических свойств в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низких температурах. Кроме того, скачкообразное уменьшение диэлектрической постоянной при уменьшении температуры в точке структурного фазового перехода $T_c = 156$ К и сохранение при этом кристаллического класса симметрии

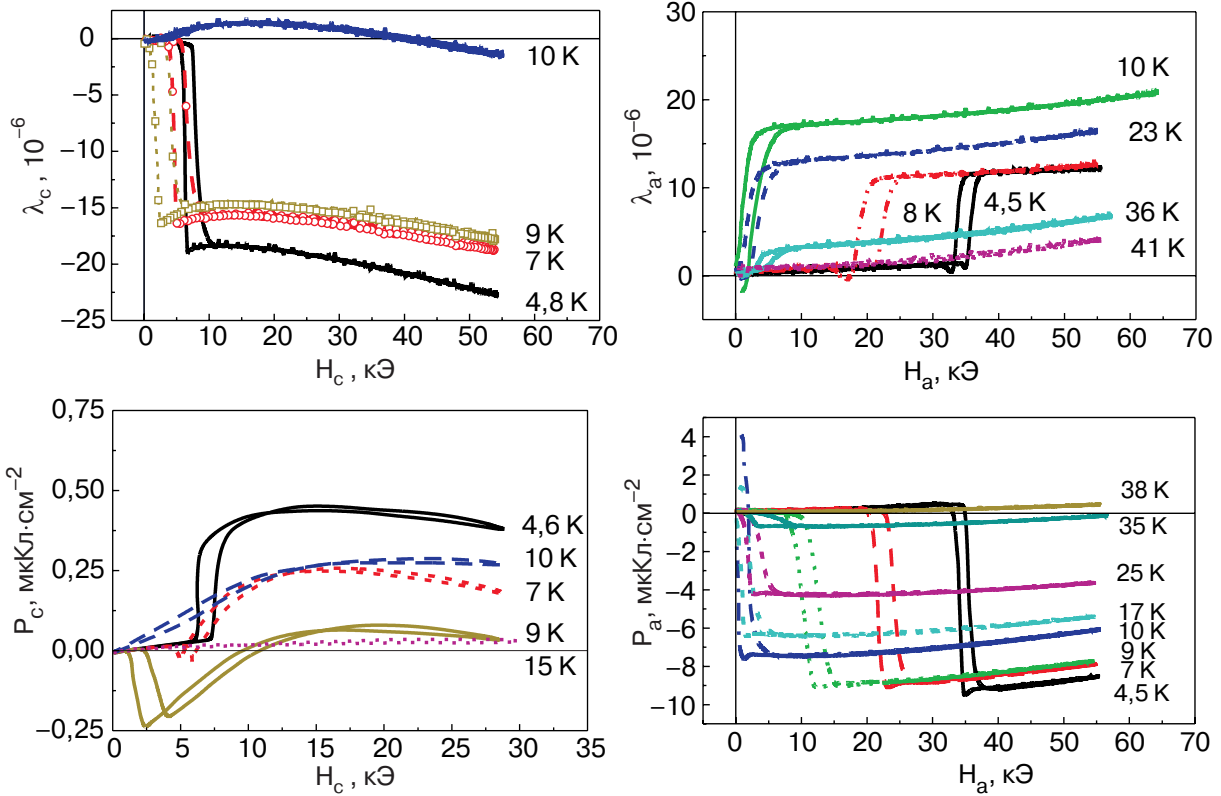


Рис. 24. Полевые зависимости продольных магнитострикции и электрической поляризации в полях $H||c$ и $H||a$ в области низких температур [5].

предполагает возможность реализации при $T < T_c$ скомпенсированного сегнетоэлектрического состояния, т.е. на образование антисегнетоэлектрической структуры.

Возникновение электрической поляризации при магнитном упорядочении является следствием раскомпенсации нулевой полной электрической поляризации антисегнетоэлектрического состояния, имеющего место в интервале температур $T_N < T < T_c$. Эта раскомпенсация является небольшой в силу малости спин-орбитального взаимодействия в системе ионов

Fe^{3+} (которые являются S -ионами, т.е. в основном состоянии их орбитальный момент равен нулю). Именно она может быть ответственна за увеличение диэлектрической проницаемости, наблюдаемое при понижении температуры от T_N до T_{SR} [6].

При $T_{SR} < T < T_N$ магнитные моменты железа и антиферромагнитный вектор L лежат в базисной плоскости. В этой ситуации симметрия допускает существование полярного вектора. При $T < T_{SR}$ магнитные моменты железа и антиферромагнитный

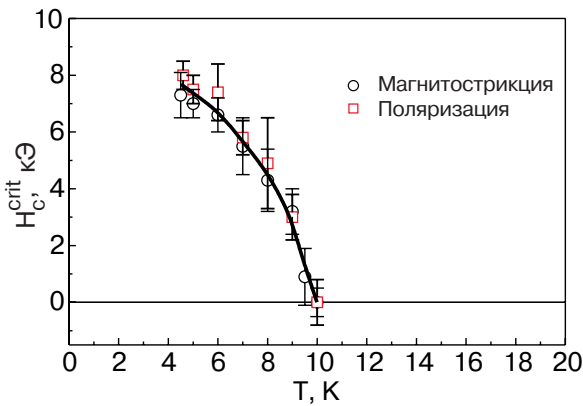


Рис. 25. Фазовая $H-T$ -диаграмма, полученная из измерений продольной магнитострикции и электрической поляризации при $H||c$, для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ [5].

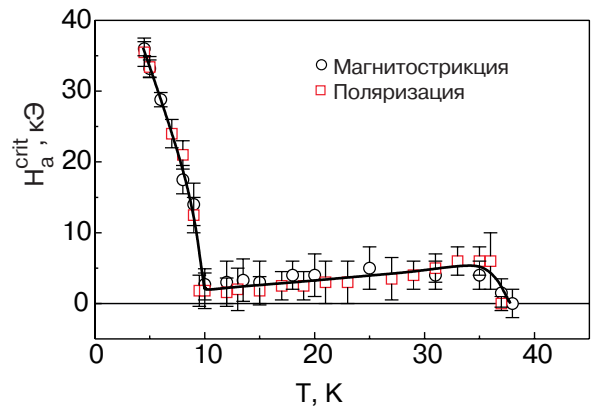


Рис. 26. Фазовая $H-T$ -диаграмма, полученная из измерений продольной магнитострикции и электрической поляризации при $H||a$, для монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ [5].

вектор \mathbf{L} лежат вдоль оси c кристалла. При этом симметрия характеризуется точечной кристаллической группой 32, в которой полярный вектор \mathbf{P} отсутствует. Поэтому индуцированные магнитным полем переходы, при которых спины поворачиваются от оси c к плоскости ab , сопровождаются скачками электрической поляризации и диэлектрической постоянной.

Зависимость поляризации и магнитоэлектричества от величины и направления внешнего магнитного поля обнаружены также в монокристалле $NdFe_3(BO_3)_4$ [7]. При гелиевой температуре в магнитном поле $H \sim 1$ Тл, направленном вдоль оси a кристалла, обнаружен скачок продольной магнитоэлектрической порядка $\lambda_a \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$ и поляризации ~ 400 мкКл/м² в направлении приложенного поля (продольный магнитоэлектрический эффект). При возрастании поля величины магнитоэлектричества и поляризации уменьшались и меняли знак. Продольный магнитоэлектрический эффект вдоль оси b очень мал. В случае поперечного магнитоэлектрического эффекта, когда $H \parallel b$, $P \parallel a$, поляризация в магнитном поле ~ 20 Тл достигала необычно большой величины порядка ~ 2000 мкКл/м² и не выходила на насыщение.

Заключение

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные по исследованию редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ указывают на то, что в этих соединениях реализуется весьма интересный сценарий взаимодействия различных (магнитной, электрической, упругой) подсистем твердого тела. Согласно нашим представлениям, редкоземельная подсистема в $RFe_3(BO_3)_4$ остается разупорядоченной при $T < T_N$, но оказывается подмагниченной упорядоченной подсистемой ионов Fe^{3+} . В этом плане, разница между R^{3+} - и Fe^{3+} -подсистемами такова же, как и разница между ферромагнетиком и парамагнетиком в насыщающем магнитном поле. В первом случае взаимная ориентация магнитных моментов определяется обменным взаимодействием, а во втором случае — зеемановским взаимодействием с внешним магнитным полем. Вопрос об ориентации магнитных моментов R^{3+} - и Fe^{3+} -подсистем относительно кристаллографических осей более деликатен. Здесь определяющую роль может играть одноионная анизотропия редкоземельного иона, а подсистема Fe^{3+} может под нее подстраиваться. Исследование магнитоэлектрических и магнитоупругих эффектов в $RFe_3(BO_3)_4$ только начинается, но уже сейчас ясно, что в классе мультиферроэлектрических материалов произошло существенное пополнение.

1. D. Jaque, *J. All. Comp.* **323-324**, 204 (2001).
2. M. Huang, Y. Chen, X. Chen et al., *Optics Commun.* **208**, 163 (2002).
3. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1171 (2001).
4. A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
5. A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, S.S. Krotov, A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 807 (2005).
6. F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, and A.N. Vasiliev, *Phys. Rev.* **B73**, 054435 (2006).
7. A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, and E.A. Popova, in: *Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, Russia (2005), p. 476.
8. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
9. J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, and C. Ruiz-Valero, *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
10. D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **258-259**, 532 (2003).
11. W.A. Dollase and R.J. Reeder, *Am. Mineral.* **71**, 163 (1986).
12. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, and Z. Hiroi, *J. Magn. Magn. Mater.*, to be published.
13. A. de Andres, F. Agullo-Rueda, S. Taboada, C. Cascales, J. Campa, C. Ruiz-Valero, and I. Rasines, *J. All. Comp.* **250**, 394 (1997).
14. S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra, *Acta Crystallogr.* **B61**, 481 (2005).
15. R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H.M. van Loosdrecht, D. Fausti, L.N. Bezmaternykh, *JETP Lett.* **79**, 531 (2004).
16. A.G. Gavriiliuk, S.A. Kharlamova, I.S. Lyubutin, I.A. Troyan, S.G. Ovchinnikov, A.M. Potseluiko, M.I. Eremets, and R. Boehler, *JETP Lett.* **80**, 426 (2004).
17. S. G. Ovchinnikov and V. N. Zabluda, *JETP* **98**, 135 (2004).
18. E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, and V.L. Temerov, *Phys. Lett.* **A322**, 239 (2004).
19. A.I. Pankratz, G.A. Petrakovskii, L.N. Bezmaternykh, and O.A. Bayukov, *JETP* **99**, 766 (2004).
20. A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, E.A. Popova, A.N. Vasiliev, and D.V. Volkov, in: *Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, Russia (2005), p. 668.
21. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, and L.N. Bezmaternykh, *J. Magn. Magn. Mater.*, to be published.

22. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and Z. Hiroi, *JETP* **102**, 262 (2006).
23. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, J. Garcia Sole, and Z.D. Luo, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8071 (2001).
24. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, and A.G. Gavriluk, *JETP* **101**, 1098 (2005).

**Rare-earth ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$
(Review Article)**

A.N. Vasiliev and E.A. Popova

The review of physical properties of the compounds belonging to a family of rare-earth ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$ is given. At high temperatures, some of these compounds show the first order structural phase transition from the high symmetry modification $R32$ to the low symmetry one $P3_12_1$. The temperature of this transition decreases with increasing the rare-earth ions size. The iron subsystem in every member of this family of compounds experiences antiferromagne-

tic ordering at low temperatures, while the rare-earth subsystem remains paramagnetic down to the lowest temperatures, it being polarized by the magnetic field of the ordered iron subsystem. The Neel temperature $T_N = 20-40$ K depends weakly on the kind of rare-earth ion, but these ions determine the orientation of magnetic moments of the iron ions with respect to crystallographic axes. In Y, Nd, Er and Tm-based compounds the Fe magnetic moments are oriented in the ab -plane, while in Tb and Dy-based compounds they are parallel to the c -axis. In the $GdFe_3(BO_3)_4$ compound the first order spin-reorientation transition takes place at $T_{SR} \sim 9$ K. It is found that the $GdFe_3(BO_3)_4$ and $NdFe_3(BO_3)_4$ compounds exhibit multiferroic properties manifested in the magnetoelastic and magnetoelectric effects dependent on both orientation and external magnetic field.

Keywords: multiferroics, phase transitions, ferrobates.