

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ВОЛКОВ ДЕНИС ВИТАЛЬЕВИЧ

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ФЕРРОБОРАТОВ $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Tb, Dy$

01.04.11 - физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Васильев Александр Николаевич
доктор физико-математических наук,
профессор Колмакова Наталья Павловна

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор Любутин Игорь Савельевич
кандидат физико-математических наук,
доцент Котельникова Ольга Анатольевна

Ведущая организация: Институт общей физики РАН
им. А.М. Прохорова

Защита состоится “15” ноября 2007 г. в 16 час. на заседании диссертационного совета К 501.001.02 в МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Воробьевы горы, МГУ, физический факультет, аудитория _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “_____” октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Никанорова И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Соединения, содержащие 4f и 3d элементы, весьма перспективны для практического применения, поскольку обладают большим разнообразием магнитных, магнитоупругих, магнитооптических, резонансных и других физических свойств. Они используются или исследуются для использования в качестве рабочих материалов в лазерной и вычислительной технике, прикладной магнитооптике, в различных устройствах микроэлектроники, магнитоакустики и т.д.

Изучение 4f-3d соединений важно не только с точки зрения их практического применения. Существование двух магнитных подсистем со своей спецификой взаимодействия представляет большой интерес для физики магнитных явлений. В формировании физических свойств этих соединений важнейшую роль играет кристаллическое поле, а также магнитоупругое взаимодействие, их изучение позволяет решать проблемы, имеющие фундаментальное значение для физики твердого тела. В частности, оно способствует выяснению ключевых вопросов магнетизма: природы кристаллического поля, магнитоупругого взаимодействия, магнитной анизотропии, механизмов индуцированных магнитным полем фазовых переходов в f-d системах и т.д.

В качестве объектов исследования были выбраны редкоземельные (РЗ) ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$, имеющие структуру минерала хантита, которые характеризуются яркими магнитными и магнитоупругими свойствами и их аномалиями при индуцированных магнитным полем фазовых переходах. В случае $R = Gd, Nd$ установлена [1, 2] принадлежность этих соединений к классу мультиферроиков, исследование соединений с другими R в этом аспекте еще не проводились. Fe подсистема в РЗ ферроборатах упорядочивается антиферромагнитно при температурах Нееля T_N порядка 30-40 К. Кристаллы $RFe_3(BO_3)_4$ имеют тригональную симметрию (пространственная группа $R\bar{3}2$) и

характеризуются цепочечной структурой для ионов железа, цепочки ориентированы вдоль тригональной оси c . В области упорядочения эти соединения, тем не менее, ведут себя практически как обычные трехмерные антиферромагнетики. Это позволяет использовать их как объекты для исследования применимости обычных теоретических подходов, например, приближения молекулярного поля. Поскольку РЗ ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ с разными редкими землями имеют разные магнитные структуры, это дает возможность выявить роль РЗ подсистемы в формировании магнитной структуры при изучении магнитных характеристик и фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем, апробированными теоретическими моделями (например, модель кристаллического поля для РЗ иона в соединении). Сравнение рассчитанных физических величин с их значениями, определенными в эксперименте, представляет возможность определить параметры соединения, актуальные для рассматриваемого свойства, и производить анализ изменений соответствующих параметров по редкоземельному ряду.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы являлось теоретическое исследование магнитных и магнитоупругих свойств РЗ ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, имеющих тригональную симметрию, в рамках единого подхода.

Задачами работы являлись:

- построение теоретического подхода, отражающего иерархию взаимодействий и кристаллическую и магнитную структуру РЗ ферроборатов;
- расчет намагниченности, начальной магнитной восприимчивости и магнитострикции вдоль трех кристаллографических направлений в упорядоченной и парамагнитной фазах, а также анализ их аномалий при фазовых переходах;
- расчет вклада РЗ подсистемы в теплоемкость, тепловое расширение и

упругие свойства и влияния магнитного поля на особенности этого вклада;

- интерпретация имеющихся экспериментальных данных и определение параметров исследуемых соединений.

Научная новизна и защищаемые результаты. Впервые получены и выносятся на защиту следующие научные результаты:

- теоретический подход, основанный на модели кристаллического поля для РЗ иона и приближении молекулярного поля, пригодный для описания термодинамических свойств РЗ ферроборатов;
- рассчитанные кривые намагничивания и магнитострикции $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Nd, Tb, Dy$ для трех кристаллографических направлений в упорядоченной и парамагнитной областях;
- выявление механизмов и описание фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем вдоль тригональной оси для $R = Tb, Dy$ и в базисной плоскости для $R = Nd$; построение $B-T$ фазовых диаграмм;
- рассчитанные температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости вдоль трех кристаллографических направлений, описание аномалий типа Шоттки и сопоставление их со спектроскопической информацией;
- теоретическое исследование вклада редкоземельной подсистемы в теплоемкость РЗ ферроборатов;
- магнитоупругий гамильтониан РЗ кристалла тригональной симметрии в мультипольном приближении;
- рассчитанные полевые и температурные зависимости мультипольных моментов и деформационных восприимчивостей и анализ возможных аномалий теплового расширения и упругих констант;
- успешное сравнение рассчитанных магнитных и магнитоупругих характеристик с известными экспериментальными данными и определение параметров исследованных соединений.

Научно-практическое значение полученных результатов.

Полученные результаты позволяют в едином подходе описать большую совокупность особенностей магнитных и магнитоупругих свойств РЗ ферроборатов. В рамках развитых в диссертации представлений объяснен имеющийся богатый экспериментальный материал, ряд эффектов предсказан и впоследствии экспериментально обнаружен. Практическая ценность полученных результатов связана с возможностью эффективного управления физическими свойствами f-d соединений с помощью внешнего магнитного поля, температуры и разнообразных замещений в РЗ подсистеме, что особенно важно для решения проблемы создания новых магнитных материалов с заданными свойствами.

Апробация работы. По теме диссертации сделаны доклады на следующих конференциях и симпозиумах: Moscow International Symposium on Magnetism (MSU, Moscow, 2005); семинар “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления” (Троицк, 2005); XX Международная юбилейная школа-семинар "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (МГУ, Москва, 2006); III Joint European Magnetic Symposia (San Sebastian, Spain, 2006); 34^е совещание по физике низких температур (Ростов-на-Дону, 2006); XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Irkutsk, 2007); I международный, междисциплинарный симпозиум “Среды со структурным и магнитным упорядочением” (Multiferroics-2007) (Ростов-на-Дону, 2007).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, 1 статья принята и 1 статья послана в печать. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста и содержит: рисунков - 41, таблиц - 2, список литературы из 115 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность направления и объектов исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Приводятся основные положения диссертации и дается краткая аннотация результатов, изложенных в каждой из последующих глав.

Первая глава является литературным обзором. В ней систематизированы сведения из имеющихся работ, посвященных явлениям, происходящим в РЗ ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ с разными РЗ ионами, которые являются объектами исследования данной работы.

Описана кристаллическая структура РЗ ферроборатов, которая принадлежит к тригональной симметрии (пространственная группа $R32$) и для которой характерно наличие ориентированных вдоль тригональной оси c октаэдров FeO_6 , соединенных между собой ребрами. Появляющееся при низких температурах ($T_N \sim 30-40$ К) антиферромагнитное упорядочение железной подсистемы может быть представлено как совокупность антиферромагнитных цепочек из ионов Fe^{3+} с более слабой связью между цепочками. Обсуждаются известные многочисленные структурные и магнитные фазовые переходы и, в частности, фазовые переходы, индуцированные внешним магнитным полем определенного направления в РЗ ферроборатах с конкретной редкой землей. Представлены результаты спектроскопических исследований, которые дают информацию о расщеплении нижних состояний РЗ иона вследствие f-d взаимодействия, о структуре основного и более высоколежащих мультиплетов РЗ иона и о направлении магнитных моментов железной и РЗ подсистем в упорядоченной фазе.

Во второй главе рассматривается теоретический подход, основанный на модели кристаллического поля для РЗ иона и приближении молекулярного поля, который позволяет рассчитывать магнитные характеристики $RFe_3(BO_3)_4$ с любыми R. За магнитные свойства РЗ

ферроборатов ответственны обе магнитные подсистемы, редкоземельная и железная, взаимодействующие между собой. В приближении молекулярного поля и при учете магнитной структуры и иерархии взаимодействий в $RFe_3(BO_3)_4$ в присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{B} эффективные гамильтонианы РЗ иона и иона железа i -й ($i = 1, 2$) подрешетки имеют вид

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

$$\mathcal{H}_i(\text{Fe}) = -g_S \mu_B \mathbf{S}_i \left[\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i \right], \quad j = 1, 2, \quad j \neq i. \quad (2)$$

В этих выражениях \mathcal{H}_{CF} – гамильтониан кристаллического поля, g_J – фактор Ланде, \mathbf{J}_i – оператор углового момента РЗ иона, $g_S = 2$ – g-фактор, а \mathbf{S}_i – оператор спинового момента иона Fe, $\lambda_{fd} < 0$ и $\lambda < 0$ – молекулярные константы R-Fe и Fe-Fe антиферромагнитных взаимодействий. Магнитные моменты i -й железной \mathbf{M}_i и редкоземельной \mathbf{m}_i подрешеток вычисляются при решении соответствующей самосогласованной задачи на гамильтонианах (1), (2) при условии минимума термодинамического потенциала, записанного в рамках стандартной термодинамической теории возмущений, изложенной для f-d соединений в монографии [3], с учетом анизотропии железной подсистемы. Начальные магнитные восприимчивости соединения могут быть найдены из начальных линейных участков кривых намагничивания, рассчитанных для соответствующего направления внешнего магнитного поля с учетом возможного существования доменной структуры тригонального кристалла. Вклад РЗ подсистемы в теплоемкость вычисляется по обычной квантовомеханической формуле на энергетическом спектре РЗ иона, формируемом кристаллическим полем и взаимодействием с железной подсистемой и внешним магнитным полем.

Для описания магнитоупругих свойств РЗ ферроборатов сконструирован магнитоупругий гамильтониан РЗ подсистемы в мультипольном приближении, который содержит шесть инвариантов из

операторов второго порядка и десять инвариантов из операторов четвертого порядка. Записана также магнитоупругая энергия d-подсистемы. Термодинамический потенциал системы, выписанный в первом порядке теории возмущений по магнитоупругости, дает возможность получить выражения для магнитострикции и магнитоупругого вклада в тепловое расширение, а во втором порядке теории возмущений - выражения для магнитоупругого вклада в упругие константы соединения. Температурные и полевые зависимости мультипольных моментов и деформационных восприимчивостей РЗ иона рассчитывались на спектре и волновых функциях РЗ иона, формируемых кристаллическим полем, f-d и зеемановским взаимодействиями.

В третьей главе приведены результаты исследования магнитных характеристик и их аномалий при фазовых переходах в $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Tb$ и Dy . Оба эти соединения в отсутствие поля характеризуются ориентацией магнитных моментов РЗ и Fe подсистем вдоль тригональной оси c , что является следствием анизотропии РЗ подсистемы, за которую ответственно кристаллическое поле. В поле вдоль тригональной оси происходит спин-флоп переход в железной

подсистеме, сопровождаемый переориентацией магнитных моментов редкой земли вдоль направления поля. При $T = 4.2$ К скачок намагниченности при фазовом переходе в $TbFe_3(BO_3)_4$ составляет величину $\sim 8 \mu_B/\text{форм. ед.}$, в $DyFe_3(BO_3)_4$ $\sim 6 \mu_B/\text{форм. ед.}$ Как видно из рис. 1, в $TbFe_3(BO_3)_4$

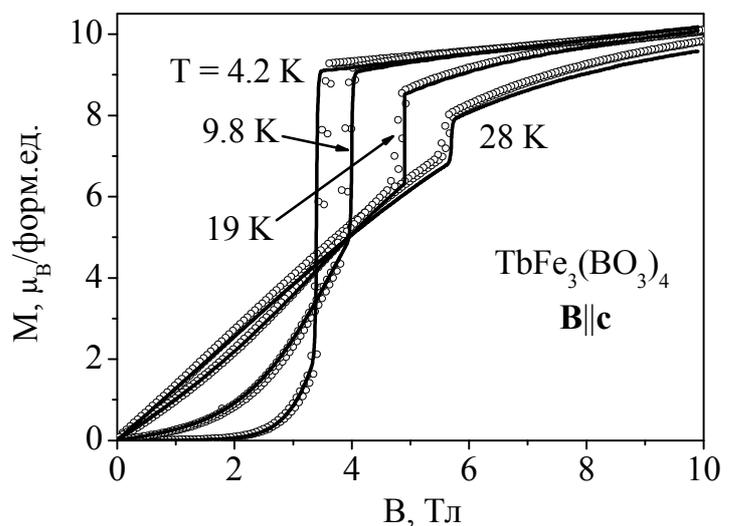


Рис. 1. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (значки) кривые намагничивания при разных температурах.

величина скачка с ростом температуры

уменьшается, а поле спин-флопа перехода растет (B - T фазовая диаграмма приведена на рис. 2). На рис. 3 показана температурная зависимость теплоемкости $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и РЗ вклада в нее в координатах C/T (T). Предсказанный в расчетах сдвиг аномалии Шоттки в область более низких температур при $\mathbf{B}\parallel\mathbf{c}$ хорошо виден на эксперименте. В этом параграфе также приведены результаты расчета начальной магнитной восприимчивости χ вдоль разных кристаллографических направлений (в том числе, при разориентации относительно базисной плоскости) с аномалией типа Шоттки для χ_c .

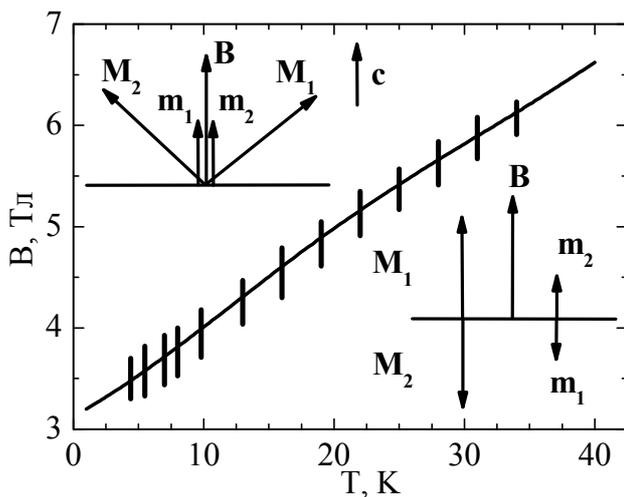


Рис. 2. B - T фазовая диаграмма. Линия - расчет, вертикальные отрезки - интервал полей вблизи спин-флоп перехода с учетом гистерезиса и наклона кривой $M(B)$, обусловленного размагничивающим фактором образца.

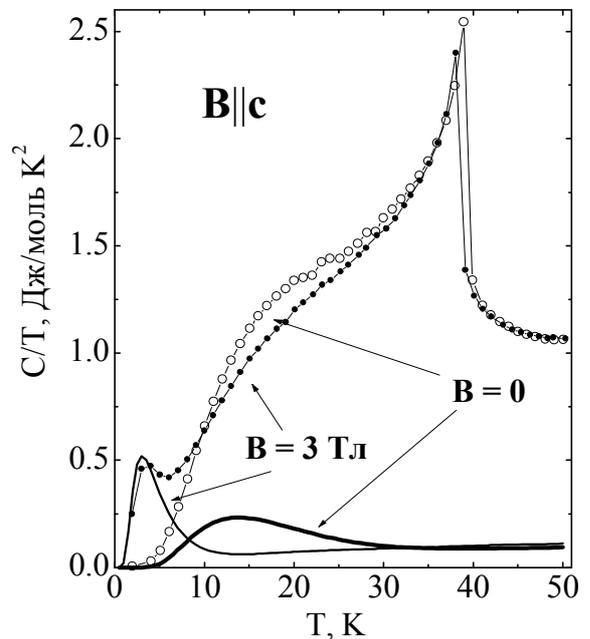


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в координатах C/T (T). Линии - расчет для вклада Tb подсистемы, значки - эксперимент.

Во втором параграфе рассматривается эффект “взаимодействия” (сближения) энергетических уровней РЗ иона в магнитном поле в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Предсказаны аномалия на кривой намагничивания и максимум на дифференциальной магнитной восприимчивости для трудного направления $\mathbf{B}\perp\mathbf{c}$ при низких температурах. Величина поля, при

котором имеет место аномалия, дает существенную информацию о структуре основного мультиплета и параметрах кристаллического поля, которая дополняет спектроскопические данные.

Третий параграф посвящен теоретическому исследованию магнитных свойств $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в котором ион Dy^{3+} характеризуется большой, но не изинговской как Tb^{3+} , анизотропией. Это обстоятельство позволило при интерпретации экспериментальных данных [4] для полевых и температурных зависимостей намагниченности и температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль трех кристаллографических направлений определить актуальные параметры соединения в отсутствие спектроскопической информации. Параметры кристаллического поля тригональной симметрии для РЗ иона были определены из зависимостей $\chi_{a,c}(T)$ в парамагнитной области, причем критерием выбора из всех получающихся наборов параметров послужило соответствие эксперименту кривых намагничивания в базисной плоскости, которые изображены на рис. 4. Для примера на этом рисунке приведена кривая намагничивания $M_a(B)$ (кривая 1), рассчитанная для кристаллического поля, которое хорошо описывает зависимости $\chi_{a,c}(T)$ и дает расстояние между нижними дублетами иона Dy^{3+} в парамагнитной фазе Δ , равное 17 см^{-1} . Видно, что кривая идет значительно круче, чем соответствующая экспериментальная (кривая 2), что связано со сближением энергетических уровней иона Dy^{3+} в магнитном поле.

Выбранные параметры кристаллического поля и обменных Fe-Fe и Fe-Dy взаимодействий позволили успешно описать все рассматриваемые характеристики $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$: анизотропию намагниченности вдоль трех кристаллографических направлений, аномалию типа Шоттки на восприимчивости (рис. 5) и т.д. Рассчитанный вклад Dy подсистемы в теплоемкость показал, что в отличие от ситуации в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ аномалия Шоттки на теплоемкости не смещается в область более низких температур

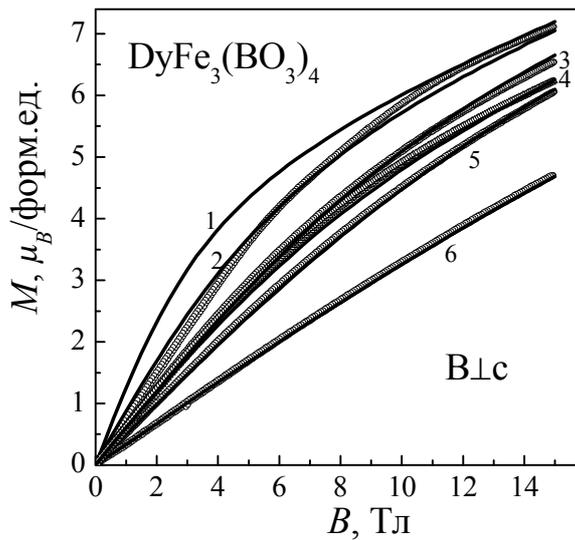


Рис. 4. Кривые намагничивания: вдоль оси a при 4.2 К для кристаллического поля, дающего $\Delta = 17 \text{ см}^{-1}$, (1) и при разных температурах $T = 4.2 \text{ К}$ (2), 25 К (3), 37 К (5) и 70 К (6); вдоль оси b для $T = 25 \text{ К}$ (4). Линии – расчет, значки – экспериментальные данные [4].

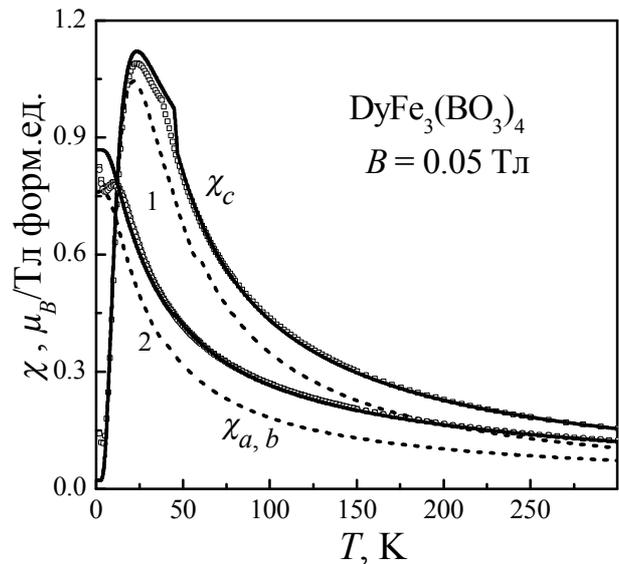


Рис. 5. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости для трех кристаллографических направлений. Значки – экспериментальные данные [4], линии – расчет. Штриховые линии – вклад диспрозиевой подсистемы в χ_c (1) и χ_a (2).

при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, а слабо сдвигается в более высокие температуры. Это связано с более сложной структурой нижней части основного мультиплета иона Dy^{3+} , чем иона Tb^{3+} , в структуре ферробората: два крамерсовских дублета, расщепленных f-d взаимодействием, а не удаленный от всех остальных уровней квазидублет иона Tb^{3+} , также расщепленный f-d взаимодействием.

Четвертая глава посвящена изучению процессов намагничивания в РЗ ферроборате с $R = \text{Nd}$, который при $T < T_N$ 30-32 К является легкоплоскостным антиферромагнетиком, поскольку анизотропия и Fe, и Nd подсистем такова, что стабилизирует ориентацию всех магнитных моментов в базисной плоскости. Анизотропия низкотемпературных кривых намагничивания в плоскости ac (рис. 6) определяется анизотропией иона Nd^{3+} с компонентами g -тензора $|g_a| \approx 2.65$, $|g_c| \approx 1.05$, соответствующими кристаллическому полю, параметры которого были определены в данной работе. Параметры кристаллического поля, найден-

ные из спектроскопических исследований на базе всей $4f^3$ конфигурации [7], дают существенно меньшую анизотропию (см. рис. 6).

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

критическом значении поля, направленного вдоль оси b , обуславливают характерный для фазового перехода первого рода вид кривых намагничивания (рис. 7). Кривые "размываются" в условиях наличия реальной доменной структуры и определенного размагничивающего фактора образца и соответствуют наблюдаемому на эксперименте гистерезису [5, 6]. Эволюция кривых намагничивания с ростом температуры, выражающаяся в том, что их первоначальные участки становятся менее нелинейными, полностью соответствует экспериментально наблюдаемой картине с исчезновением следов фазового перехода первого рода при $T \sim 13$ К.

Корректный расчет процессов намагничивания в слабых полях привел к описанию температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль трех направлений (рис. 8), особенности которой определяются РЗ подсистемой. В частности, получено достаточно

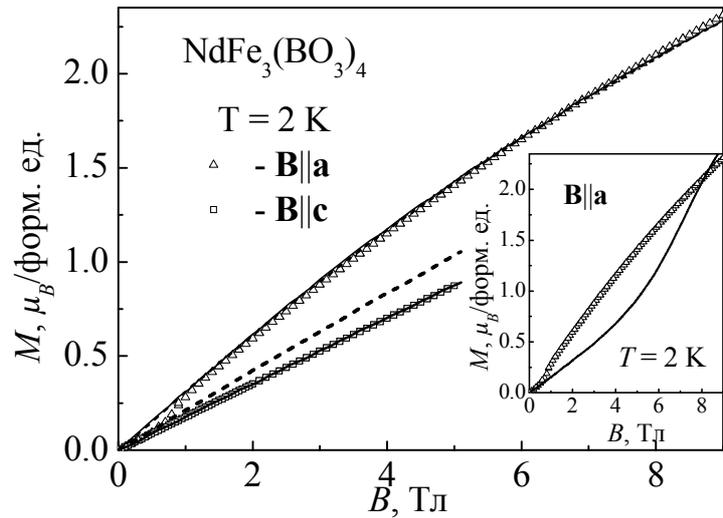


Рис. 6. Кривые намагничивания вдоль осей a и c . Значки – экспериментальные данные из [5, 6], штриховая линия – расчет с параметрами кристаллического поля из [7], сплошные – с параметрами кристаллического поля этой работы. На вставке – рассчитанная кривая намагничивания для ситуации, когда магнитные моменты Nd и Fe ориентированы перпендикулярно друг другу в базисной плоскости.

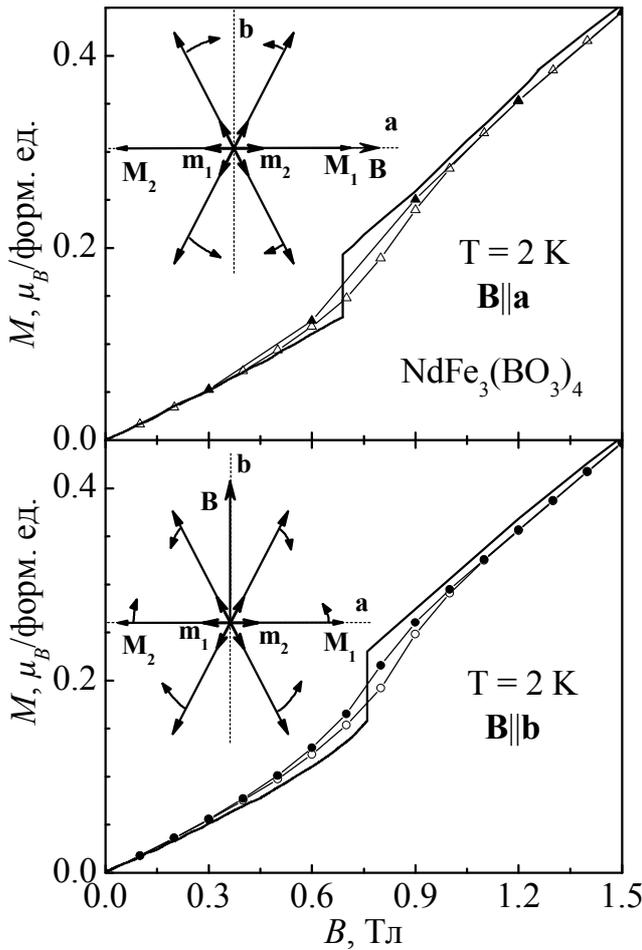


Рис. 7. Кривые намагничивания в базисной плоскости. Значки - экспериментальные данные из [5, 6], светлые значки соответствуют вводу поля, темные - выводу. Линии - расчет. Для начальной фазы дана картинка ориентации магнитных моментов железа \mathbf{M}_i и неодима \mathbf{m}_i в трех доменах. Стрелки показывают направление вращения магнитных моментов железа, более длинная стрелка соответствует вращению с большей скоростью.

хорошее соответствие эксперимента и теории для аномалий типа Шоттки на χ_a и χ_b в упорядоченной области, обусловленных перераспределением населенностей нижних уровней основного мультиплета иона Nd^{3+} . Констатирован больший, чем с Tb и Dy, вклад эффектов ближнего порядка, связанных с цепочечной структурой Fe подсистемы. Он проявляется в худшей применимости приближения молекулярного поля вблизи T_N и коррелирует с существенно меньшей анизотропией более слабого в магнитном отношении иона Nd^{3+} , чем ионы Tb^{3+} и Dy^{3+} .

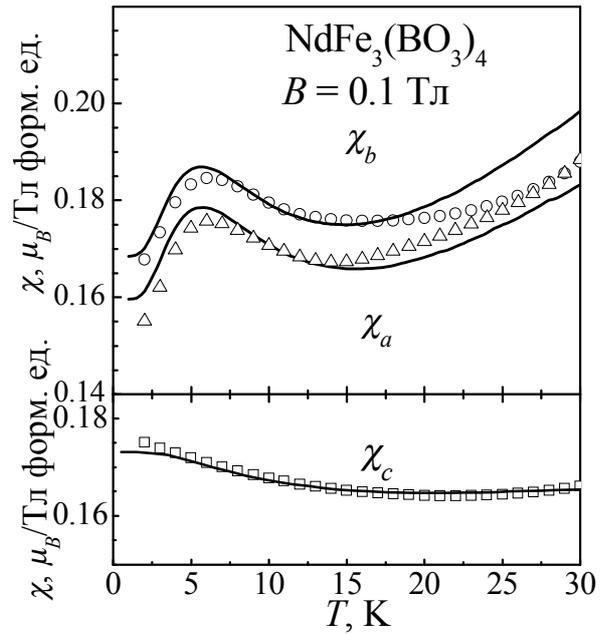


Рис. 8. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости для трех кристаллографических направлений. Значки - экспериментальные данные [5, 6], линии - расчет.

В пятой главе приведены результаты исследования магнитоупругих эффектов в 4f-3d тригональных кристаллах. Полученные общие выражения для магнитострикции, магнитоупругого вклада в тепловое расширение и перенормировку упругих констант применены к конкретному случаю 4f-3d соединений – РЗ ферроборатам $RFe_3(BO_3)_4$ с разными редкими землями. На основании гамильтонианов и термодинамического потенциала, выписанных во второй главе, рассчитаны полевые и температурные зависимости всех мультипольных моментов, разрешенных симметрией для данной фазы, и температурные зависимости деформационных восприимчивостей $\chi^{\mu\nu}$. Разные энергетические спектры и волновые функции разных РЗ ионов, формируемые кристаллическим полем и взаимодействием с железной подсистемой и внешним магнитным полем, приводят к разным магнитоупругим эффектам.

Расчеты позволили объяснить закономерности, наблюдаемые в работе [2], для продольной магнитострикции в $NdFe_3(BO_3)_4$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, при этом была показана недостаточность квадрупольного приближения. Скачки магнитострикции вблизи 1 Гл обусловлены скачками соответствующих мультипольных моментов при спин-флоп переходе. Изменение знака магнитострикции связано с изменением знака актуальных мультипольных моментов иона Nd^{3+} (рис. 9) в поле, величина которого определяется расщеплением основного дублета иона Nd^{3+} вследствие f-d взаимодействия и значениями компонент g-тензора, т.е. кристаллическим полем.

Расчитанные скачки мультипольных моментов иона Tb^{3+} при спин-флоп переходе в поле вдоль оси c в $TbFe_3(BO_3)_4$ имеют величины порядка нескольких единиц, умноженных на 10^{-3} . Это может приводить к значительным скачкам магнитострикции и, соответственно, изменению обменного параметра λ , которое учитывалось при описании $B-T$ фазовой диаграммы этого соединения. Аналогичные скачки мультипольных моментов иона Dy^{3+} в $DyFe_3(BO_3)_4$ при спин-флоп переходе также

значительны, но несколько меньше, чем для Tb. Температурные зависимости деформационных восприимчивостей $\chi^{\mu\nu}$ (рис. 10) позволяют предположить, что в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ возможно наблюдение смягчения модуля Юнга даже в поликристаллическом образце. Для $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, по-видимому, наблюдаемы низкотемпературные аномалии упругих констант

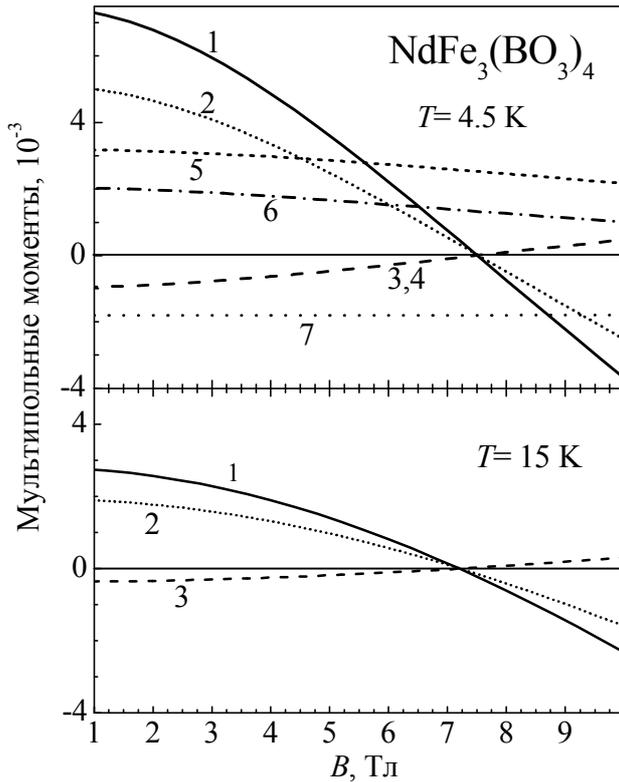


Рис. 9. Полевые зависимости мультипольных моментов иона Nd^{3+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$: $\beta_J \langle O_4^2 \rangle$ (1), $\beta_J \langle O_4^4 \rangle$ (2), $\beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle$ (3), $\alpha_J \langle \Omega_2^1 \rangle$ (4), $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (5), $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ (6) и $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$ (7).

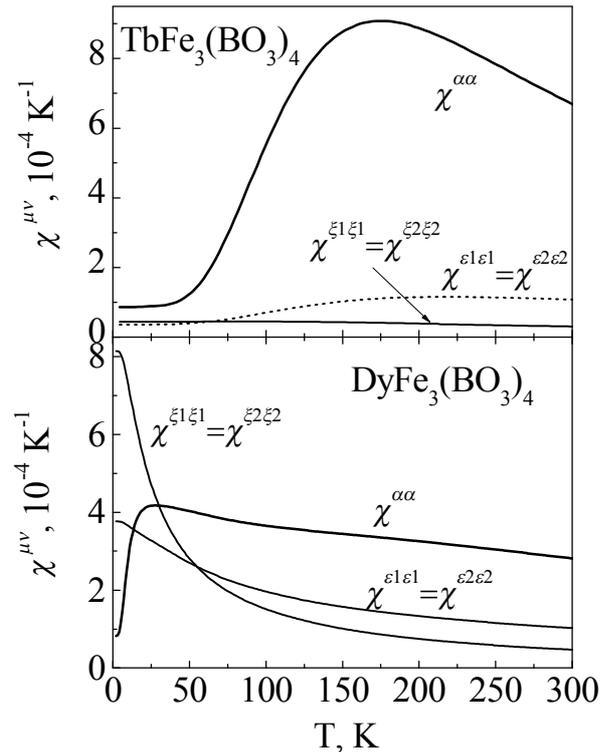


Рис. 10. Температурные зависимости деформационных восприимчивостей $\chi^{\mu\nu}$ в ферроборатах $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0$.

C^ε , C^ξ , $C^{\varepsilon\xi}$ на монокристаллах, поскольку фонный вклад при $T < 50$ К обычно выморожен. Температурные зависимости полносимметричных мультипольных моментов РЗ ионов в структуре ферробората, определяющих низкотемпературное поведение параметров кристаллической решетки, показывают лучшую возможность

экспериментального наблюдения аномалий теплового расширения для $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, чем для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Заключение

Главный результат диссертации – это расчет магнитных и магнитоупругих характеристик РЗ ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{R} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ в рамках единого подхода, основанного на модели кристаллического поля для РЗ иона и приближении молекулярного поля. Количественная интерпретация имеющихся экспериментальных данных для магнитных характеристик $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволила определить параметры соединений с $\text{R} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, которые приведены в таблице.

Таблица параметров $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$. B_1 , B_2 и B_{fd} - низкотемпературные значения обменных полей, соответствующих молекулярным константам λ_1 , λ_2 и λ_{fd} ; Δ_{fd} - низкотемпературное расщепление основного состояния РЗ иона вследствие $f-d$ взаимодействия; g_a и g_c - компоненты g -тензора основного дублета для крамерсовских ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} и основного квазидублета для некрамерсовского иона Tb^{3+} .

R	λ_1 , Тл/ μ_B	B_1 , Тл	λ_2 , Тл/ μ_B	B_2 , Тл	λ_{fd} , Тл/ μ_B	B_{fd} , Тл	Δ_{fd} , см ⁻¹	g_a	g_c
Nd	-3.87	58	-1.8	27	-0.47	7.1	8.8 [7]	2.6	1.0
Tb	-3.0	45	-2.0	30	-0.25	3.8	~32	0.2	17.8
Dy	-3.53	53	-1.87	28	-0.22	3.3	~19	~2	~13

Параметры, характеризующие Fe-Fe антиферромагнитное взаимодействие, и соответствующие им низкотемпературные значения обменных полей мало различаются для этих соединений. Наличие двух обменных параметров, один из которых, λ_1 , связан с внутрицепочечным взаимодействием, а другой, λ_2 , - с межцепочечным, есть следствие рассмотрения магнитных свойств соединений с цепочечной структурой в приближении молекулярного поля. Слабоанизотропный, по сравнению с

Tb^{3+} и Dy^{3+} , ион Nd^{3+} испытывает примерно в два раза большее подмагничивающее поле B_{fd} со стороны Fe подсистемы.

Сформулированный в работе теоретический подход, учитывающий иерархию взаимодействий и структуру редкоземельных ферроборатов, позволяет рассчитывать термодинамические характеристики этих соединений с любыми редкими землями. Расчет намагниченности, магнитной восприимчивости, магнитострикции, РЗ вкладов в теплоемкость, тепловое расширение и упругие константы редкоземельных ферроборатов с $R = Nd, Tb, Dy$ позволил сделать следующие основные

ВЫВОДЫ.

1. За магнитную анизотропию исследованных РЗ ферроборатов ответственно кристаллическое поле, действующее на РЗ подсистему.
2. В тербиевом и диспрозиевом ферроборатах в поле вдоль тригональной оси происходит спин-флоп переход в Fe подсистеме, сопровождаемый переориентацией магнитных моментов РЗ ионов вдоль направления поля.
3. В неодимовом ферроборате при намагничивании в базисной плоскости обязателен учет доменной структуры, при этом сценарии намагничивания вдоль направлений a и b разные.
4. Для всех исследованных ферроборатов на температурных зависимостях начальной магнитной восприимчивости имеют место аномалии типа Шоттки: для тербиевого и диспрозиевого соединений на $\chi_c(T)$, для неодимового – на $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$.
5. Аномалия Шоттки на РЗ вкладе в теплоемкость в поле вдоль тригональной оси сдвигается в область более низких температур в тербиевом ферроборате и слабо сдвигается в более высокие температуры в диспрозиевом.
6. Низкотемпературные аномалии теплового расширения и упругих констант, обусловленные РЗ вкладом, значительны и возможны

для наблюдения в тербиевом и диспрозиевом ферроборатах в разных условиях эксперимента.

7. В неодимовом ферроборате скачки продольной магнитострикции в поле вдоль оси a и дальнейшее изменение ее знака обусловлены соответствующим поведением мультипольных моментов РЗ иона.

8. Скачки мультипольных моментов РЗ ионов в тербиевом и диспрозиевом ферроборатах при спин-флоп переходе в поле вдоль тригональной оси должны приводить к скачкам магнитострикции и сопутствующему изменению обменного параметра в Fe подсистеме.

9. В тербиевом ферроборате для поля вдоль трудного направления должны наблюдаться особенности кривой намагничивания и дифференциальной магнитной восприимчивости, обусловленные сближением энергетических уровней РЗ иона вблизи критического значения поля, определяемого структурой основного мультиплета.

Публикации по теме диссертации

1. Volkov D.V., Popova E.A., Kolmakova N.P., Demidov A.A., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N. Magnetic properties of $TbFe_3(BO_3)_4$ //JMMM. - 2007. -V. 316. - P. e717-e720.

2. Popova E.A., Volkov D.V., Vasiliev A.N., Demidov A.A., Kolmakova N.P., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Hess C., Klingeler R. Magnetization and specific heat of $TbFe_3(BO_3)_4$: Experiment and crystal-field calculations//Phys. Rev. B. - 2007. - V. 75. – N. 22. - P. 224413-224422.

3. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П. Магнитные свойства легкоплоскостного тригонального антиферромагнетика $NdFe_3(BO_3)_4$ //ЖЭТФ. - 2007. - Т. 131. - № 6. - С. 1030-1040.

4. Demidov A.A., Kolmakova N.P., Takunov L.V., Volkov D.V. Magnetoelastic effects in the trigonal 4f–3d crystals: $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Physica B. - 2007. - V. 398. - P. 78-84.

5. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Такунов Л.В. Эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, R = Nd, Tb, Dy, Er// ФТТ. – (в печати).

6. Demidov A.A., Kolmakova N.P., Popova E.A., Vasiliev A.N., Volkov D.V. What orientation of iron magnetic moments are stabilized by various rare earths in the ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, 2005. - P. 668.

7. Васильев А.Н., Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Попова Е.А. Возможные ориентации магнитных моментов железа в ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с различными редкими землями//Тезисы докладов семинара “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, Троицк, 2005. - С. 25.

8. Volkov D.V., Popova E.A., Kolmakova N.P., Demidov A.A., Tristan N., Skourski Yu., Buechner B., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N. Magnetic properties of $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Abstracts of III Joint European Magnetic Symposia. Spain, San Sebastian, 2006. - P. 68.

9. Волков Д.В., Попова Е.А., Васильев А.Н., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Тристан Н., Безматерных Л.Н. Магнитное упорядочение и спин-флоп переход в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Тезисы докладов XX Международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (НМММ-20), 2006. – С. 591-593.

10. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П. Магнитоупругие эффекты в редкоземельных ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Труды 34^{го} совещания по физике низких температур НТ-34. Ростов-на-Дону, 2006.- Т. 1.-С. 183.

11. Попова Е.А., Волков Д.В., Васильев А.Н., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Тристан Н., Безматерных Л.Н. Кривые намагничивания и теплоемкость одноосного антиферромагнетика $TbFe_3(BO_3)_4$ //Труды 34^{го} совещания по физике низких температур НТ-34. Ростов-на-Дону, 2006.- Т. 1. -С. 78-79.

12. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П. Эффект взаимодействия энергетических уровней редкоземельного иона в $TbFe_3(BO_3)_4$ //Труды 34^{го} совещания по физике низких температур НТ-34. Ростов-на-Дону, 2006. - Т. 1. - С. 115-116.

13. Demidov A.A., Kolmakova N.P., Volkov D.V. Influence of the Nd^{3+} ground multiplet structure on magnetic properties of $NdFe_3(BO_3)_4$ //Abstr. of XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. Irkutsk, Russia, 2007. – P. 28.

14. Volkov D.V., Demidov A.A., Kolmakova N.P., Takunov L.V. Crystal-field effects in the rare-earth ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Tb, Dy, Er$ //Abstr. of XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. Irkutsk, Russia, 2007. - P. 144.

15. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П., Такунов Л.В. Магнитострикция и аномалии теплового расширения и упругих констант в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$, $R=Nd, Tb, Dy$ //Труды I Международного междисциплинарного симпозиума “Среды со структурным и магнитным упорядочением” (Multiferroics-2007). Ростов-на-Дону, 2007. - С. 63-66.

16. Волков Д.В., Демидов А.А., Колмакова Н.П. Процессы намагничивания в редкоземельном ферроборате $NdFe_3(BO_3)_4$ //Труды I Международного междисциплинарного симпозиума “Среды со структурным и магнитным упорядочением” (Multiferroics-2007). Ростов-на-Дону, 2007. - С. 111-115.

Цитированная литература

1. А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 600 (2006).
3. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах, Наука, Москва (1985), 296 с.
4. Экспериментальные данные предоставлены научным руководителем А.Н. Васильевым.
5. Е.А. Попова, Н. Тристан и Л.Н. Безматерных, в сб. Труды 34-го совещания по физике низких температур, т.1, (Ростов-на-Дону, 2006), Изд. РГПУ, Ростов-на-Дону (2006), с. 32-33.
6. Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
7. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).