Антиферромагнитный резонанс и магнитная анизотропия в монокристаллах системы $YFe_3(BO_3)_4$ -GdFe_3(BO_3)₄

© А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: pank@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2007 г.)

Антиферромагнитный резонанс в монокристаллах системы $YFe_3(BO_3)_4$ –GdFe_3(BO_3)_4 исследован в диапазоне частот 25–140 GHz и температурном интервале 4.2–50 К. Установлено, что кристалл $YFe_3(BO_3)_4$, содержащий только магнитную подсистему ионов Fe^{3+} , является антиферромагнетиком с легкой плоскостью анизотропии. Из температурных зависимостей щелей в спектре AΦMP для GdFe₃(BO₃)₄ и $Y_x Gd_{1-x} Fe_3(BO_3)_4$ вычислены вклады подсистем Fe^{3+} и Gd³⁺ в магнитную анизотропию этих кристаллов. Эти вклады близки по абсолютной величине и имеют противоположные знаки, что приводит к относительно малой величине поля одноосной анизотропии в этих кристаллах. Из-за обменного взаимодействия между ионами Gd³⁺ и Fe³⁺, подмагничивающего магнитную подсистему гадолиния, вклад обеих подсистем возникает одновременно при температуре Нееля для подсистемы железа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 06-02-16255).

PACS: 75.30.Gw, 76.50.+g

1. Введение

Среди редкоземельных магнетиков в последнее время активно исследуются кристаллы ферроборатов, имеющие структуру минерала хантита, с общей формулой $RFe_3(BO_3)_4$, где R^{3+} — редкоземельный ион. Эти кристаллы при комнатной температуре характеризуются пространственной группой симметрии R32 [1,2]. Интерес к ним связан с их магнитными свойствами, которые в значительной степени определяются влиянием редкоземельной подсистемы, а также с их интересными оптическими свойствами [3–5]. Недавно обнаруженные в гадолиниевом и неодимовом ферроборатах магнито-электрические свойства [6,7] свидетельствуют о принадлежности этих кристаллов к мультиферроикам, исследования которых в последнее время привлекают большое внимание.

Наиболее изученным представителем этого семейства является гадолиниевый ферроборат GdFe₃(BO₃)₄. Исследования антиферромагнитного резонанса (АФМР) в этом кристалле [8] показали, что при температуре Нееля $T_{\rm N} = 38 \, {\rm K}$ антиферромагнитно упорядочивается подсистема ионов Fe³⁺, которая характеризуется анизотропией типа "легкая плоскость". Обменное взимодействие между ионами Gd³⁺ достаточно мало, однако эта подсистема упорядочивается за счет обменного взаимодействия с ионами железа. Конкуренция вкладов подсистем железа и гадолиния в магнитную анизотропию кристалла приводит к спонтанной переориентации при температуре 10 К в легкоосное состояние. Фазовые переходы между легкоосным (ЛО) и легкоплоскостным (ЛП) состояниями возможны и в магнитном поле, с помощью АФМР установлены магнитные фазовые диаграммы для кристалла, намагниченного вдоль оси и в базисной плоскости. Эти фазовые диаграммы были подтверждены измерениями магнитострикции и электрической поляризации [6], а также магнитными измерениями и эффектом Мессбауэра [9].

В настоящей работе изучены резонансные и магнитоанизотропные свойства кристаллов в системе $YFe_3(BO_3)_4$ -GdFe_3(BO_3)_4. Такая система интересна тем, что магнитные свойства $YFe_3(BO_3)_4$ определяются только ионами Fe^{3+} . Это дает возможность исследовать магнитную анизотропию, присущую именно подсистеме железа, и разделить вклады магнитных подсистем в анизотропию гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ и других кристаллов группы хантита.

2. Экспериментальные результаты

Монокристаллы $YFe_3(BO_3)_4$ размером до $3 \times 3 \times 3$ mm выращены по технологии, описанной в [10]. Ориентирование кристаллов осуществлялось по грани, имеющей форму правильного треугольника, плоскость которой совпадает с базисной. Резонансные свойства измерялись с помощью автоматизированного спектрометра AФMP с импульсным магнитным полем [11].

Резонансные свойства $YFe_3(BO_3)_4$ исследовались в диапазоне частот 25–140 GHz в магнитных полях **H** || **c** и **H** \perp **c**. При ориентации поля в базисной плоскости наблюдается практически бесщелевая ветвь АФМР с линейной зависимостью частоты от поля (рис. 1). Такая зависимость подтверждает вывод работы [8] о том, что подсистема железа представляет собой антиферромагнетик с легкой плоскостью анизотропии, в котором частоты спектра колебаний с учетом слабой анизотропии в



Рис. 1. Частотно-полевые зависимости АФМР в YFe₃(BO₃)₄ (кружки) и Y_xGd_{1-x}Fe₃(BO₃)₄ (треугольники). Светлые точки — **H** \perp **c**, темные — **H** \parallel **c**. На вставке — угловая зависимость резонансного поля в базисной плоскости YFe₃(BO₃)₄ на частоте 37.50 GHz. *T* = 4.2 K.

плоскости имеют вид [12]

$$\begin{split} \left(\frac{\omega_{\perp 1}}{\gamma_{\perp}}\right)^2 &= H^2 \left(1 + \frac{|H_A^{\rm Fe}|}{2H_E}\right) + 2H_E H_{a6} \cos 6\varphi \\ &\approx H^2 + 2H_E H_{a6} \cos 6\varphi, \\ &\left(\frac{\omega_{\perp 2}}{\gamma_{\perp}}\right)^2 = 2H_E |H_A^{\rm Fe}| - \frac{|H_A^{\rm Fe}|}{2H_E} H^2. \end{split}$$

(1)

Здесь $H_A^{\rm Fe} < 0$ — поле анизотропии, удерживающее магнитные моменты в базисной плоскости, H_E — обменное поле. Низкочастотная ветвь $\omega_{\perp 1}$ действительно является бесщелевой, если пренебречь слабой анизотропией в плоскости. При записи уравнения для $\omega_{\perp 1}$ учтено также, что $|H_A^{\rm Fe}|/2H_E \ll 1$ (в нашем случае, как будет показано, $|H_A^{\rm Fe}|/2H_E \sim 10^{-3}$). Гиромагнитное отношение $\gamma_{\perp} = 2.76 \, {\rm GHz/kOe}$ определяется *g*-фактором, близким к *g*-фактору для иона Fe³⁺. Вторая ветвь колебаний для $\omega_{\perp 2}$ в этой ориентации поля не наблюдается при развертке по полю из-за слабой полевой зависимости частоты в доступном диапазоне полей.

Угловая зависимость резонансного поля в базисной плоскости, измеренная при T = 4.2 K на частоте 37.51 GHz, приведена на вставке рис. 1. Сплошной линией на рисунке показана зависимость (1) с $2H_EH_{a6} = 4.6 \pm 0.4$ kOe². Резонансное поле при ориентации $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ практически не зависит от температуры из-за слабого вклада анизотропии в базисной плоскости, а ширина линии монотонно растет при нагревании и резко расходится в районе температуры Нееля $T_{\rm N} \approx 38$ K (рис. 2).

Когда магнитное поле ориентировано вдоль главной оси кристалла, в спектре АФМР наблюдается одна линия, частотно-полевая зависимость которой также приведена на рис. 1. Эта зависимость хорошо описывается уравнением [12]

$$\left(\frac{\omega_{\parallel}}{\gamma_{\parallel}}\right)^2 = 2H_E |H_A^{\rm Fe}| + H^2.$$
⁽²⁾

Однако начальное расщепление спектра значительно больше, чем в гадолиниевом ферроборате. Температурная зависимость энергетической щели в спектре для $YFe_3(BO_3)_4$ показана на рис. 3. Вторая ветвь колебаний при этой ориентации поля является голдстоуновской с $\omega = 0$.

Мы исследовали также АФМР в монокристаллах $Y_x Gd_{1-x} Fe_3(BO_3)_4$ с $x \approx 0.5$ (содержание иттрия приведено по составу шихты, из которой выращивались монокристаллы). Уменьшение вклада подсистемы Gd³⁺ в магнитную анизотропию, вызванное частичным замещением ионами Y³⁺, приводит к тому, что магнитная структура этого кристалла остается легкоплоскостной вплоть до T = 4.2 К. Во всей области температур магнитного порядка выше 4.2 К в спектре АФМР при $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ наблюдается бесщелевая резонансная ветвь колебаний с линейной частотно-полевой зависимостью, аналогичная соответствующей ветви в чисто иттриевом ферроборате. При намагничивании вдоль главной оси кристалла в $Y_x Gd_{1-x} Fe_3 (BO_3)_4$ наблюдается ветвь колебаний с частотно-полевой зависимостью (2) и энергетической щелью, значительно меньшей, чем в $YFe_3(BO_3)_4$ (рис. 1). Температурная зависимость щели для кристалла с за-



Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии AФMP в $YFe_3(BO_3)_4$ на частоте 36.75 GHz. **H** \perp **c**.



Рис. 3. Температурные зависимости энергетических щелей для ВЧ-ветвей АФМР в различных кристаллах. $I - YFe_3(BO_3)_4$, частоты — 127.88 GHz (светлые кружки) и 78.77 GHz (темные кружки), 2, 2' — GdFe_3(BO_3)_4 в легкоосном и легкоплоскостном состояниях соответственно [8], $3 - Y_x Gd_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$. Штриховая линия — функция Бриллюэна для S = 5/2.

мещением показана на рис. 3, здесь же для сравнения приведены температурные зависимости щелей для ЛО-и ЛП-состояний $GdFe_3(BO_3)_4$, взятые из работы [8].

3. Обсуждение

Анализ обменных взаимодействий в GdFe₃(BO₃)₄ показал [8], что взаимодействие между цепочками ионов Fe³⁺ может осуществляться как через треугольные комплексы $B-O_2$, так и через цепочки ионов Gd^{3+} за счет обменной связи между подсистемами. При этом если взаимодействие через редкоземельную подсистему дает заметный вклад, то магнитные состояния подсистемы железа в GdFe₃(BO₃)₄ и YFe₃(BO₃)₄ могут различаться. Однако температуры Нееля обоих кристаллов по нашим данным совпадают, а по данным измерений на поликристаллах [13] различаются менее чем на 1К, и это различие вполне объясняется различием ионных радиусов Gd³⁺ и Y³⁺. Это позволяет предположить, что обменное взаимодействие между цепочками Fe³⁺ осуществляется в основном через комплексы В-О₃. Аналогичный вывод делается в работе [14], посвященной спектроскопическим исследованиям магнитных фазовых переходов в смешанной системе $Gd_{1-r}Nd_rFe_3(BO_3)_4$. Можно считать, что состояния подсистемы ионов Fe³⁺ в обоих кристаллах — $GdFe_3(BO_3)_4$ и $YFe_3(BO_3)_4$ — по меньшей мере очень близки. Поэтому использование величин обменного поля и поля анизотропии, полученных для $YFe_3(BO_3)_4$ с целью разделения вкладов магнитных подсистем в анизотропию GdFe₃(BO₃)₄ и других кристаллов редкоземельных ферроборатов, является вполне правомерным.

Если принять во внимание величину энергетической щели при $T = 4.2 \text{ K} v_{c\parallel} = 124 \text{ GHz}$ и обменное поле для подсистемы ионов Fe³⁺ в YFe₃(BO₃)₄ $H_E^{\text{Fe}} = 700 \text{ kOe}$ (получено из перпендикулярной восприимчивости при T = 4.2 K), то эффективное поле анизотропии для подсистемы железа можно оценить как $H_A^{\text{Fe}} \approx -1.44 \text{ kOe}$. В GdFe₃(BO₃)₄ при той же температуре энергетическая щель в основном состоянии (ЛО-анизотропия) составляет 29.4 GHz [8], что соответствует суммарной анизотропии $H_A^{\text{total}} \approx 0.08 \text{ kOe}$. Таким образом, вклад ионов Gd³⁺ в анизотропию этого кристалла при T = 4.2 K может быть оценен как $H_A^{\text{Fd}} \approx 1.52 \text{ kOe}$.

Температурная зависимость поля анизотропии для подсистемы железа может быть определена из температурной зависимости энергетической щели в YFe₃(BO₃)₄. Как следует из рис. 3, температурная зависимость щели хорошо описывается нормированной на величину щели при T = 0 функцией Бриллюэна $B_{5/2}$ для спина S = 5/2, которая определяет температурную зависимость относительной намагниченности подрешеток m(T). Этот факт говорит о том, что магнитная анизотропия подсистемы железа в данном кристалле определяется одним из парных механизмов — диполь-дипольным взаимодействием или анизотропией обменного взаимодействия. В случае парного механизма температурная зависимость эффективного поля анизотропии пропорциональна m(T), за исключением области низких температур, где поле анизотропии $\sim m^2(T)$ [15]. И поскольку обменное поле в рамках теории молекулярного поля также пропорционально m(T), энергетическая щель в наиболее важной области температур, в которой намагниченность подрешеток меняется наиболее заметно, $v_{c2} = \gamma_{\parallel} \sqrt{2H_E^{\text{Fe}} |H_a^{\text{Fe}}|} \sim m(T).$

На рис. 4, *а* приведена температурная зависимость абсолютного значения поля анизотропии подсистемы железа H_A^{Fe} , вычисленная по температурной зависимости щели в YFe₃(BO₃)₄ с учетом $H_E^{\text{Fe}} \sim m(T)$. Действительно, температурная зависимость поля анизотропии хорошо описывается функцией Бриллюэна $B_{5/2}$, показанной на рисунке сплошной линией. Из температурной зависимости щели для ЛО- и ЛП-состояний GdFe₃(BO₃)₄ (рис. 3) можно вычислить температурную зависимость суммарного поля анизотропии; результат приведен на рис. 4, *b*. А из последней зависимости с учетом вклада подсистемы железа определена температурная зависимость вклада подсистемы Gd³⁺ в суммарную анизотропию GdFe₃(BO₃)₄, которая также приведена на рис. 4, *a*.

По абсолютной величине вклады подсистем в суммарную анизотропию гадолиниевого ферробората близки и имеют различную температурную зависимость. Поэтому магнитная структура этого кристалла очень чувствительна к действию таких факторов, как температура, магнитное поле и замещения ионами другого сорта в обеих подсистемах, изменяющих соотношение вкладов в полную анизотропию $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Отметим также, что вклад подсистемы Gd^{3+} при понижении температуры появляется одновременно с появлением магнитного поряд-



Рис. 4. *а*) Температурные зависимости поля анизотропии подсистемы железа $-H_A^{\text{Fe}}(1)$ и вкладов подсистемы гадолиния H_A^{Gd} в GdFe₃(BO₃)₄ (2) и Y_xGd_{1-x}Fe₃(BO₃)₄ (3). Сплошная линия — функция Бриллюэна для X = 5/2. *b*) Температурные зависимости суммарных полей анизотропии в GdFe₃(BO₃)₄ (1) и Y_xGd_{1-x}Fe₃(BO₃)₄ (2).

ка в подсистеме железа, это обусловлено тем, что гадолиниевая подсистема упорядочена обменным взаимодействием с ионами Fe^{3+} . Первые для соединений группы хантита нейтронографические исследования магнитной структуры, проведенные в кристалле $NdFe_3(BO_3)_4$ [16], показали, что действительно при температуре Нееля происходит одновременное антиферромагнитное упорядочение в обеих магнитных подсистемах.

Частичное диамагнитное замещение гадолиния ионами Y³⁺ в кристалле Y_xGd_{1-x}Fe₃(BO₃)₄ вызывает уменьшение вклада подсистемы Gd³⁺ в магнитную анизотропию. Принимая во внимание приведенное выше значение обменного поля и поля анизотропии для Fe³⁺ подсистемы, можем оценить вклад ионов Gd³⁺ в полную анизотропию этого кристалла при T = 4.2 K: $H_A^{Gd} \approx 1.31$ kOe, это значение показано треугольником на рис. 4, *а*. Уменьшение вклада ионов Gd³⁺ оказалось меньше, чем можно было ожидать из приведенной в формуле доли ионов иттрия, которая определялась по закладке. По-видимому, реальное содержание ионов Y³⁺ в монокристаллах оказалось значительно меньше, и по нашим оценкам не превышает $x \approx 0.15$.

Температурная зависимость щели для $Y_x Gd_{1-x} Fe_3 (BO_3)_4$ имеет необычный вид (рис. 3): с ростом температуры щель сначала увеличивается

и только при температурах выше 15 К начинает уменьшаться, стремясь к нулю при $T \rightarrow T_{\rm N} = 38$ К. Аналогичный вид имеет температурная зависимость эффективного поля анизотропии (рис. 4, *a*), вычисленного из энергетической щели.

Можно предположить, что частичное замещение гадолиния ионами Y^{3+} приводит только к уменьшению абсолютного значения вклада подсистемы Gd^{3+} в магнитную анизотропию, а относительная температурная зависимость этого вклада сохраняется. На рис. 4, *а* эта зависимость, нормированная на экспериментальное значение при T = 4.2 К, показана штрихпунктирной линией. Из рисунка видно, что из-за качественного различия температурных зависимостей вкладов подсистемы Gd-Y и подсистемы железа разность их абсолютных значений, определяющая суммарную анизотропию в кристалле $Y_x Gd_{1-x} Fe_3 (BO_3)_4$, действительно имеет максимум в районе $T \approx 15-20$ К и уменьшается при дальнейшем понижении температуры.

4. Заключение

Таким образом, исследование АФМР в YFe₃(BO₃)₄ подтвердило, что подсистема ионов Fe³⁺ в кристаллах со структурой хантита представляет собой антиферромагнетик с легкой плоскостью анизотропии. Температурная зависимость поля анизотропии показывает, что одноосная анизотропия подсистемы железа обусловлена одним из парных механизмов — диполь-дипольным или анизотропным обменным взаимодействием. Измерение температурных зависимостей щелей в спектре АФМР позволило разделить вклады подсистем Fe³⁺ и Gd³⁺ в магнитную анизотропию GdFe₃(BO₃)₄, причем эти вклады близки по абсолютной величине и имеют противоположные знаки, что приводит к относительно малой величине поля одноосной анизотропии в этом кристалле. Вклад подсистемы гадолиния в анизотропию возникает одновременно с появлением антиферромагнитного порядка в подсистеме железа при температуре Нееля из-за обменного взаимодействия между ионами Fe³⁺ и Gd³⁺. Различие температурных зависимостей вкладов подсистем вызывает спонтанную спиновую переориентацию в $GdFe_3(BO_3)_4$ при T = 10 K и уменьшение при низких температурах поля анизотропии в $Y_x Gd_{1-x} Fe_3(BO_3)_4$.

Авторы благодарят А.Д. Балаева, предоставившего данные магнитных измерений в $YFe_3(BO_3)_4$ до их публикации.

Список литературы

- N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth and Charact. 31, 179 (1995).
- [2] J.A. Ćampa, C. Cascales, E. Guttierez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero. Chem. Mater. 9, 237 (1997).
- [3] D. Jaque. J. Alloys. Comp. **323-324**, 204 (2001).

- [4] X. Chen, Z. Luo, D. Jaque et al. J. Phys.: Cond. Matter 13, 1171 (2001).
- [5] А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев, Л.Н. Безматерных, М. Бауэр, Т. Расинг. Письма в ЖЭТФ 80, 339 (2004).
- [6] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.Н. Попова. Письма в ЖЭТФ 81, 335 (2005).
- [7] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.Н. Попова. Письма в ЖЭТФ 83, 600 (2006).
- [8] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. ЖЭТФ 126, 887 (2004).
- [9] S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriliuk. ЖЭТФ 128, 1252 (2005).
- [10] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Cryst. Rep. 50, 97 (2005).
- [11] В.И. Тугаринов, И.Я. Макиевский, А.И. Панкрац. ПТЭ *3*, 1 (2004).
- [12] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973). 591 с.
- [13] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
- [14] Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных. ФТТ 47, 1470 (2005).
- [15] Е.В. Кузьмин, Г.А. Петраковский, Э.А. Завадский. Физика магнитоупорядоченных веществ. Наука, Новосибирск (1976). 288 с.
- [16] P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov. J. Phys.: Cond. Matter 18, 7975 (2006).