

05

## Магнитные свойства $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$ ( $x = 0.75, 1$ )

© А.А. Демидов<sup>1</sup>, Д.В. Волков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный технический университет,  
Брянск, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: demandr@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2011 г.)

Теоретически исследованы магнитные свойства антиферромагнетиков тригональной симметрии  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ). Расчеты проведены в приближении молекулярного поля и модели кристаллического поля для редкоземельной подсистемы. Для  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  описаны аномалии кривых намагничивания при спин-флоп-переходе, индуцируемом магнитным полем  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  и их эволюция с температурой, температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости до 80 К. Предсказано наличие низкотемпературной аномалии типа Шоттки на кривой восприимчивости при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ . Для системы  $ErFe_3(BO_3)_4$  интерпретированы экспериментальные данные для намагниченности в полях до 15 Т при температурах от 4.2 до 70 К и температурные зависимости восприимчивости до 350 К. Описание вклада  $R$ -подсистемы в теплоемкость  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0, 1$ ) позволило предсказать характер редкоземельного вклада в теплоемкость  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-497.2010.2 (А.А. Демидов).

### 1. Введение

Редкоземельные ферробораты  $RFe_3(BO_3)_4$  представляют большой интерес для физики магнитных явлений как соединения с двумя типами магнитных ионов:  $3d$  и  $4f$ . Установлено, что  $RFe_3(BO_3)_4$  принадлежат к классу мультиферроиков, в которых сосуществуют упругие, магнитные и электрические параметры порядка (см., например, обзор [1]). Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (пространственная группа  $R32$ ) являются спиральные цепочки октаэдров  $FeO_6$ , соприкасающихся по ребру, ориентированные вдоль оси  $\mathbf{c}$  [2]. Связи между ионами  $Fe^{3+}$  вдоль цепочки и между цепочками таковы, что антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочки сильнее, чем взаимодействие между цепочками. Железная подсистема в  $RFe_3(BO_3)_4$  упорядочивается при температурах Нееля  $T_N$  порядка 30–40 К. Редкоземельная подсистема подмагничена  $f-d$ -взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. Ферробораты могут быть легкоосными (магнитные моменты  $R$  и  $Fe$  ориентированы вдоль оси  $\mathbf{c}$  кристалла), легкоплоскостными (магнитные моменты  $R$  и  $Fe$  лежат в  $ab$ -плоскости кристалла) либо, как в  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $HoFe_3(BO_3)_4$ , спонтанно переходить из легкоосного в легкоплоскостное состояние.

Активное исследование ферроборатов замещенных составов  $R_{1-x}R'_xFe_3(BO_3)_4$  началось в 2008–2009 гг. [3–7]. Принадлежность  $R_{1-x}R'_xFe_3(BO_3)_4$  к классу мультиферроиков в настоящее время устанавливается [3–5,7]. При наличии в  $R_{1-x}R'_xFe_3(BO_3)_4$  конкурирующих вкладов в анизотропию от  $R$ - и  $R'$ -подсистем, возможно появле-

ние эффектов, обусловленных конкуренцией вкладов, например, реализация спонтанных переориентационных переходов между легкоосным и легкоплоскостным состояниями [3–7].

$TbFe_3(BO_3)_4$  вследствие изинговского характера иона  $Tb^{3+}$  при  $T < T_N \approx 40$  К имеет ориентацию всех магнитных моментов вдоль тригональной оси  $\mathbf{c}$  и проявляет спин-флоп-переход при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  с увеличивающимся с ростом температуры критическим полем и уменьшающейся величиной скачка намагниченности [8–10]. В  $ErFe_3(BO_3)_4$  магнитные моменты эрбиевой и железной подсистем лежат в базисной плоскости  $ab$  [11–14]. Таким образом, в результате конкуренции разных вкладов от ионов  $Tb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в магнитную анизотропию  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  возможно возникновение спонтанных и индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов от  $c$ -оси к  $ab$ -плоскости. В работе [4] исследованы магнитные и магнитоэлектрические свойства ферробората  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe(BO_3)_4$  и сделан вывод об одноосном характере магнитной подсистемы соединения при  $T < T_N \approx 40$  К вследствие преобладания вклада в одноосную анизотропию от иона  $Tb^{3+}$  над вкладом в легкоплоскостную анизотропию от иона  $Er^{3+}$ . В [4] обнаружены скачки намагниченности, магнитострикции и электрической поляризации в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  при спин-флоп-переходе для  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ .

В работе [13] исследованы магнитные свойства и теплоемкость  $ErFe_3(BO_3)_4$  и  $YFe_3(BO_3)_4$ . Для  $ErFe_3(BO_3)_4$  представлены обширные экспериментальные данные для намагниченности при  $T = 4.2–70$  К в полях до 15 Т и температурные зависимости восприимчивости вдоль трех основных кристаллографических направлений. Показано, что температура антиферромагнитного упорядо-

чения Fe-подсистемы  $T_N$  для двух соединений  $\approx 38$  К, анализируется аномалия Шоттки в теплоемкости и механизмы намагничивания  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при разных направлениях внешнего магнитного поля. В работе [14] представлены данные измерений намагниченности, магнитной восприимчивости и нейтронной дифракции в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Представлена информация о кристаллографической структуре и низкотемпературной магнитной структуре соединений. Приведены экспериментальные данные намагниченности  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  для  $T = 2.5$  К и температурных зависимостей восприимчивости при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Они в целом согласуются с данными работы [13], однако кривые восприимчивости  $\chi_{\perp c}(T)$  из [14] не проявляют обнаруженной в [13] аномалии типа Шоттки на кривых  $\chi_{a,b}(T)$  вблизи 3.4 К.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию низкотемпературных магнитных свойств  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ), сравнению экспериментальных данных [4,13,14] с результатами расчетов, проведенных в рамках единого теоретического подхода, и определению параметров соединений.

## 2. Методика расчетов

За магнитные свойства ферроборатов  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ответственны редкоземельная (тербиевая и эрбиевая) и железная магнитные подсистемы, взаимодействующие друг с другом. Взаимодействием внутри  $R$ -подсистемы можно пренебречь, поскольку ни один из редкоземельных ферроборатов [2,15] и изоструктурных им редкоземельных алюмоборатов [16] не имеет собственного упорядочения в  $R$ -подсистеме. Железная подсистема может рассматриваться как совокупность двух антиферромагнитных подрешеток. Также в виде двух подрешеток может быть представлена и  $R$ -подсистема, подмагниченная за счет  $f$ - $d$ -взаимодействия.

При расчетах использовался теоретический подход, успешно примененный к чистым ферроборатам  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с  $R = \text{Tb}$  [8–10],  $\text{Nd}$  [17],  $\text{Dy}$  [18,19],  $\text{Pr}$  [20],  $\text{Ho}$  [21] и адаптированный для ферроборатов замещенных составов  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с конкурирующими вкладками в анизотропию от Tb- и Er-подсистем и обменными Tb–Fe- и Er–Fe-взаимодействиями. Данный теоретический подход основывается на модели кристаллического поля для редкоземельной подсистемы и приближении молекулярного поля.

Исходя из магнитной структуры и иерархии взаимодействий  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в присутствии магнитного поля  $\mathbf{B}$  эффективные гамильтонианы  $R/\text{Fe}$  иона  $i$ -й ( $i = 1, 2$ ) подрешетки могут быть записаны

$$\mathcal{H}_i(\text{Tb}) = \mathcal{H}_i^{\text{CF}} - g_J^{\text{Tb}} \mu_B \mathbf{J}_i^{\text{Tb}} [\mathbf{B} + \lambda_{fd}^{\text{Tb}} \mathbf{M}_i^{\text{Fe}}], \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_i(\text{Er}) = \mathcal{H}_i^{\text{CF}} - g_J^{\text{Er}} \mu_B \mathbf{J}_i^{\text{Er}} [\mathbf{B} + \lambda_{fd}^{\text{Er}} \mathbf{M}_i^{\text{Fe}}], \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_i(\text{Fe}) = -g_S \mu_B \mathbf{S}_i [\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}_i^{\text{Fe}} + (1-x) \lambda_{fd}^{\text{Tb}} \mathbf{m}_i^{\text{Tb}} + x \lambda_{fd}^{\text{Er}} \mathbf{m}_i^{\text{Er}}], \quad (3)$$

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

Здесь  $\mathcal{H}_i^{\text{CF}}$  — гамильтониан кристаллического поля,  $g_J^R$  — фактор Ланде,  $\mathbf{J}_i^R$  — оператор углового момента  $R$  иона,  $g_s = 2$  —  $g$ -фактор,  $\mathbf{S}_i$  — оператор спинового момента иона железа,  $\lambda_{fd}^R < 0$  и  $\lambda < 0$  — молекулярные константы  $R$ -Fe- и Fe–Fe-антиферромагнитных взаимодействий.

Магнитные моменты  $i$ -й железной  $\mathbf{M}_i^{\text{Fe}}$  и редкоземельной  $\mathbf{m}_i^R$  подрешеток в расчете на формульную единицу (f.u.) определяются соотношениями

$$\mathbf{M}_i^{\text{Fe}} = 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad \mathbf{m}_i^R = g_J^R \mu_B \langle \mathbf{J}_i^R \rangle. \quad (4)$$

Правая часть уравнения для  $\mathbf{M}_i^{\text{Fe}}$  представляет собой соответствующую функцию Бриллюэна, которая получается в случае эквидистантного спектра  $S$ -иона  $\text{Fe}^{3+}$  для теплового среднего  $\langle S_i \rangle$ . Ион  $\text{Fe}^{3+}$  в  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  находится в высокоспиновом состоянии [15], это дает максимальное значение магнитного момента иона  $5 \mu_B$ .

Выражение для гамильтониана кристаллического поля  $\mathcal{H}^{\text{CF}}$  в неприводимых тензорных операторах  $C_q^k$  имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{CF}} = & B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) \\ & + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6). \end{aligned} \quad (5)$$

Параметры кристаллического поля  $B_q^k$  для ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  не известны. Также нет определенной информации о расщеплении основного мультиплета ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Из спектроскопических исследований [12,22] известно, что расщепление основного дублета иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  составляет  $\Delta = 7.3 \text{ cm}^{-1}$ , а нижняя часть мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$  характеризуется значениями энергий: 0, 46, 105, 160  $\text{cm}^{-1}$ . В [23] приведены несколько отличающиеся данные расщеплений: 0, 46, 105, 133, 161, 244  $\text{cm}^{-1}$ . Для  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в работе [9] было показано, что вариации конкретных значений параметров кристаллического поля в разумных пределах мало влияли на результаты рассмотрения термодинамических свойств этого соединения из-за изинговского характера некрамерсовского иона  $\text{Tb}^{3+}$  в тригональном кристаллическом поле.

Вычисление величин и ориентаций магнитных моментов Fe и  $R$ -подсистем при решении самосогласованных задач на основе гамильтонианов (1–3) при условии минимума соответствующего термодинамического потенциала позволяет рассчитать области устойчивости различных магнитных фаз, поля фазовых переходов, кривые намагничивания, восприимчивость и т.д. В рамках стандартной термодинамической теории возмущений, изложенной для  $f$ - $d$ -соединений в монографии [24],

термодинамический потенциал может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi(T, B) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [-(1-x)k_B T \ln Z_i(Tb) \\ & - xk_B T \ln Z_i(Er) + (1-x) \frac{1}{2} g_J^{Tb} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{Tb} \rangle \lambda_{fd}^{Tb} \mathbf{M}_i^{Fe} \\ & + x \frac{1}{2} g_J^{Er} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{Er} \rangle \lambda_{fd}^{Er} \mathbf{M}_i^{Fe} - 3k_B T \ln Z_i(Fe) \\ & + \frac{1}{2} 3g_S \mu_B \langle S_i \rangle (\lambda \mathbf{M}_j^{Fe} + (1-x) \lambda_{fd}^{Tb} \mathbf{m}_i^{Tb} + x \lambda_{fd}^{Er} \mathbf{m}_i^{Er}) + \Phi_{an}^i], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $Z_i(R/Fe)$  — статистические суммы, рассчитываемые на гамильтонианах (1–3).  $\Phi_{an}^i$  — энергия анизотропии для  $i$ -й подрешетки Fe-подсистемы, которая гораздо меньше, чем обменные энергии, и поэтому может быть записана как аддитивное слагаемое. Для кристалла тригональной симметрии она имеет вид

$$\Phi_{an}^i = K_2 \cos^2 \vartheta_i + K_6 \sin^6 \vartheta_i \cos 6\varphi_i, \quad (7)$$

где  $K_2 > 0$  — одноосная константа,  $K_6 < 0$  — константа анизотропии в базисной плоскости,  $\vartheta_i$  и  $\varphi_i$  — полярный и азимутальный углы вектора магнитного момента железа  $\mathbf{M}_i^{Fe}$ .

Намагниченность и восприимчивость  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  равны соответственно

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\mathbf{M}_i^{Fe} + (1-x) \mathbf{m}_i^{Tb} + x \mathbf{m}_i^{Er}),$$

$$\chi_k = \chi_k^{Fe} + (1-x) \chi_k^{Tb} + x \chi_k^{Er}, \quad k = a, b, c. \quad (8)$$

В упорядоченной фазе начальные магнитные восприимчивости соединения можно найти из начальных линейных участков кривых намагничивания, рассчитанных для соответствующих направлений внешнего магнитного поля. В парамагнитной области, где взаимодействием между  $R$ - и Fe-подсистемами можно пренебречь, магнитная восприимчивость  $R$ -подсистемы рассчитывается по известной формуле Ван-Флека, энергетический спектр и волновые функции для которой вычисляются на основе гамильтониана кристаллического поля (5). Восприимчивость Fe-подсистемы  $\chi_p^{Fe}$  может быть описана законом Кюри–Вейсса с соответствующей парамагнитной температурой Нееля  $\Theta$

$$\chi_p^{Fe} = \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B(T - \Theta)}, \quad \mu_{eff}^2 = 105\mu_B^2 \quad \text{для } S = \frac{5}{2}. \quad (9)$$

Вклад  $R$ -подсистемы в магнитную часть теплоемкости соединений  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  рассчитывается по обычной квантовомеханической формуле (на один редкозе-

мельный ион, т. е. на одну формульную единицу):

$$C = (1-x)C_{Tb} + xC_{Er}, \quad C_R = k_B \left( \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(k_B T)^2} \right). \quad (10)$$

Тепловые средние  $\langle E^2 \rangle$  и  $\langle E \rangle^2$  вычисляются на спектре редкоземельного иона, формируемом кристаллическим полем и взаимодействиями с Fe-подсистемой и внешним магнитным полем.

### 3. Результаты и обсуждение

Для теоретического исследования магнитных свойств ферроборатов  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) в первую очередь необходимо определить параметры кристаллического поля  $B_q^k$ . Кристаллическое поле, формируя электронную структуру редкоземельного иона (его спектр и волновые функции), дает вклад в анизотропию магнитных свойств редкоземельных ферроборатов и в парамагнитной, и в упорядоченной областях. Для определения параметров  $B_q^k$  были использованы экспериментальные данные для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) [4,13] вдоль тригональной оси и в базисной плоскости в парамагнитной области от  $T_N \approx 38$  до 80 К (для  $x = 0.75$ ) и от  $T_N \approx 40$  до 350 К (для  $x = 1$ ). Для каждого из отобранных наборов было проверено, что кривые восприимчивости  $\chi_{a,b,c}(T)$  при  $T > T_N$  описываются хорошо, причем парамагнитные температуры Нееля для Fe-подсистемы для двух составов оказались близкими  $\Theta = -155$  К ( $x = 0.75$ ) и  $\Theta = -145$  К ( $x = 1$ ).

Для определения, какой из найденных наборов параметров  $B_q^k$  позволяет описать всю совокупность измеренных магнитных характеристик  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) [4,13], рассчитывались кривые намагничивания вдоль тригональной оси и в базисной плоскости  $M_{a,b,c}(B)$ , с тем чтобы подобрать параметры  $\lambda_{fd}^R$  (Tb–Fe- и Er–Fe-антиферромагнитных взаимодействий) и  $\lambda_1$  (внутрицепочечного Fe–Fe-антиферромагнитного взаимодействия). Расчет магнитных характеристик  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  проводился в предположении одноосного состояния магнитной подсистемы соединения (т. е. магнитные моменты всех подсистем в отсутствие поля направлены вдоль тригональной оси) при  $T < T_N \approx 40$  К, которое было идентифицировано в работе [4]. Для антиферромагнитной ориентации магнитных моментов железной подсистемы вдоль тригональной оси при  $T \leq 4.2$  К и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  железная подсистема не дает вклада в намагниченность вследствие малости параллельной восприимчивости, и по начальному участку кривой намагничивания  $M_c(B)$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  [4] можно подобрать параметр  $\lambda_{fd}^R$ , к которому кривая намагничивания на этом участке чрезвычайно чувствительна. При  $B > B_{SF}$  ( $B_{SF}$  — поле спин-флоп-перехода) наклон кривой намагничивания  $M_c(B)$  определяется величиной внутрицепочечного Fe–Fe обменного взаимодействия  $\lambda_1$ .

**Таблица 1.** Значения энергий восьми нижних уровней основных мультиплетов ионов Tb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> в Tb<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (x = 0.75, 1), рассчитанные для параметров кристаллического поля (11) при B = 0 в парамагнитной и упорядоченной (с учетом f-d-взаимодействия) области температур

Элемент	Температура	Энергия
R	T	$\Delta = E_i - E_1, (i = 1-8), \text{cm}^{-1}$
Er	$T > T_N$	ErFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 0, 0, 61.6, 61.6, 111, 111, 200, 200
	$T = 4.2 \text{ K}$	0, 5.7, 64.64, 64.65, 113.8, 113.8, 202, 204
Tb	$T > T_N$	Tb <sub>0.25</sub> Er <sub>0.75</sub> Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 0, 0.03, 211, 235, 235, 302, 302, 355
	$T = 4.2 \text{ K}$	0, 29.4, 225, 248, 253, 312, 322, 358
Er	$T > T_N$	0, 0, 61.6, 61.6, 111, 111, 200, 200
	$T = 4.2 \text{ K}$	0, 0.7, 59.2, 64.6, 109, 113.8, 197.6, 202.5

Найденные параметры  $\lambda_{fd}^R$  и  $\lambda_1$  позволяют рассчитать кривые  $M_{a,b,c}(B)$  при  $T \leq 4.2 \text{ K}$ .

Таким образом, руководствуясь перечисленными критериями из всех найденных на начальном этапе параметров кристаллического поля был выбран набор, который позволяет наилучшим образом описать экспериментальные данные для Tb<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (x = 0.75, 1, cm<sup>-1</sup>):

$$B_0^2 = 314, \quad B_0^4 = -1853, \quad B_3^4 = -96, \\ B_0^6 = 523, \quad B_3^6 = -426, \quad B_6^6 = -159. \quad (11)$$

Эти параметры были определены при расчетах на базе основного мультиплетта, поэтому они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для

описания термодинамических свойств соединения. Отметим, что найденные параметры (11) позволили описать вклад редкоземельной подсистемы и для ферробората ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, и для ферробората замещенного состава Tb<sub>0.25</sub>Er<sub>0.75</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

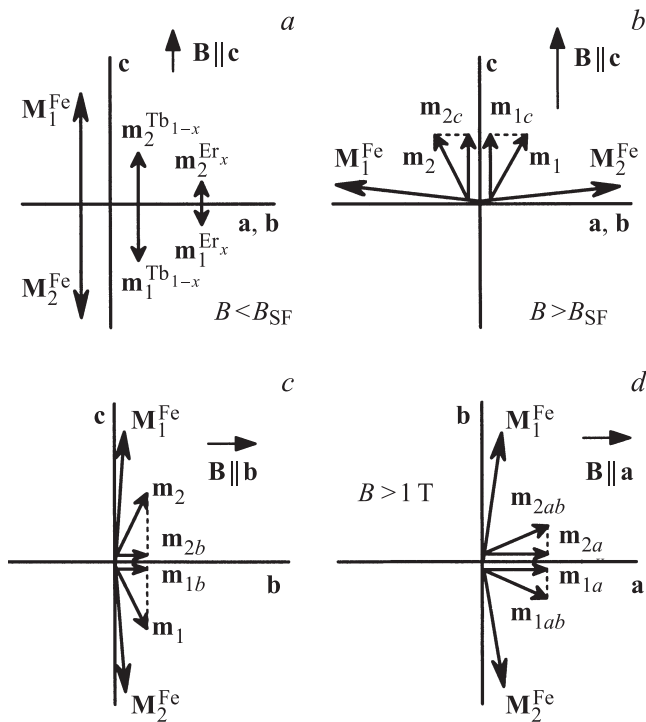
Набору параметров (11) соответствуют приведенные в табл. 1 значения энергий восьми нижних уровней основного мультиплетта иона Er<sup>3+</sup> в ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и основных мультиплетов ионов Tb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> в Tb<sub>0.25</sub>Er<sub>0.75</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> при B = 0. Приведены значения энергий при T > T<sub>N</sub> и с учетом f-d-взаимодействия для T = 4.2 K. Параметрам (11) для иона Er<sup>3+</sup> в ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> соответствуют значения компонент g-тензора основного дублета иона Er<sup>3+</sup>, равные g<sub>a</sub> ≈ 10.6, g<sub>c</sub> ≈ 1.2. Для некрамерсовского иона Tb<sup>3+</sup> в TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> значения компонент g-тензора основного квазидублета равны g<sub>a</sub> ≈ 0.2, g<sub>c</sub> ≈ 17.8 [9]. Из табл. 1 видно, что учет f-d-взаимодействия при T < T<sub>N</sub> приводит к снятию вырождения основного дублета иона Er<sup>3+</sup> в ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, причем низкотемпературное расщепление основного дублета иона Er<sup>3+</sup> в легкоосном Tb<sub>0.25</sub>Er<sub>0.75</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Δ = 0.7 cm<sup>-1</sup>) значительно меньше, чем расщепление основного дублета иона Er<sup>3+</sup> в легкоплоскостном ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Δ = 5.7 cm<sup>-1</sup>). Отметим, что полученные с помощью параметров (11) значения уровней энергий основного мультиплетта иона Er<sup>3+</sup> в ErFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> при T < T<sub>N</sub> и низкотемпературная величина обменного расщепления нижнего дублета иона Er<sup>3+</sup> Δ = 5.7 cm<sup>-1</sup> в целом согласуются с расщеплениями и значением Δ = 7.3 cm<sup>-1</sup>, указанными в [12,22,23].

Представленные далее на рисунках теоретические магнитные характеристики рассчитаны для параметров, приведенных в табл. 2, в которой также для сравнения показаны параметры чистого ферробората TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> из [9]. Приведенный в табл. 2 параметр λ<sub>2</sub> входит в

**Таблица 2.** Параметры исследованных ферроборатов Tb<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (x = 0.75, 1)

Соединение	TbFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tb <sub>0.25</sub> Er <sub>0.75</sub> Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	ErFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
$B_{dd1} = \lambda_1 M_0, \text{T}$	45	47	62.5
$\lambda_1, \text{T}/\mu_B$	-3.0	-3.13	-4.16
$B_{dd2} = \lambda_2 M_0, \text{T}$	30	30	26
$\lambda_2, \text{T}/\mu_B$	-2.0	-2.0	-1.73
$B_{fd} = \lambda_{fd}^R M_0, \text{T}$	3.8	3.5 (Tb) 1.1 (Er)	1.3
$\lambda_{fd}^R, \text{T}/\mu_B$	-0.25	-0.23 (Tb) -0.07 (Er)	-0.09
$\Delta_{fd} = \mu_B g  \lambda_{fd}  M_0, \text{cm}^{-1}$	~ 32 (ЛЮ)	~ 29.4 (ЛЮ) Tb ~ 0.7 (ЛЮ) Er	~ 5.7 (ЛП)
Θ, K	-125	-155	-145

Примечание. Для сравнения приведены параметры TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> из [9]. B<sub>dd1</sub> (внутрищепочное Fe-Fe), B<sub>dd2</sub> (межщепочное Fe-Fe) и B<sub>fd</sub> — низкотемпературные значения обменных полей, соответствующих молекулярным константам λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub> и λ<sub>fd</sub><sup>R</sup>. Δ<sub>fd</sub> — низкотемпературное расщепление основного состояния редкоземельного иона вследствие f-d-взаимодействия в легкоосном (ЛЮ) и легкоплоскостном (ЛП) состояниях; Θ — парамагнитная температура Нееля для Fe-подсистемы; M<sub>0</sub> = |M<sub>i</sub>(T = 0, B = 0)| = 15; μ<sub>B</sub> — магнитный момент железа в расчете на одну формульную единицу.



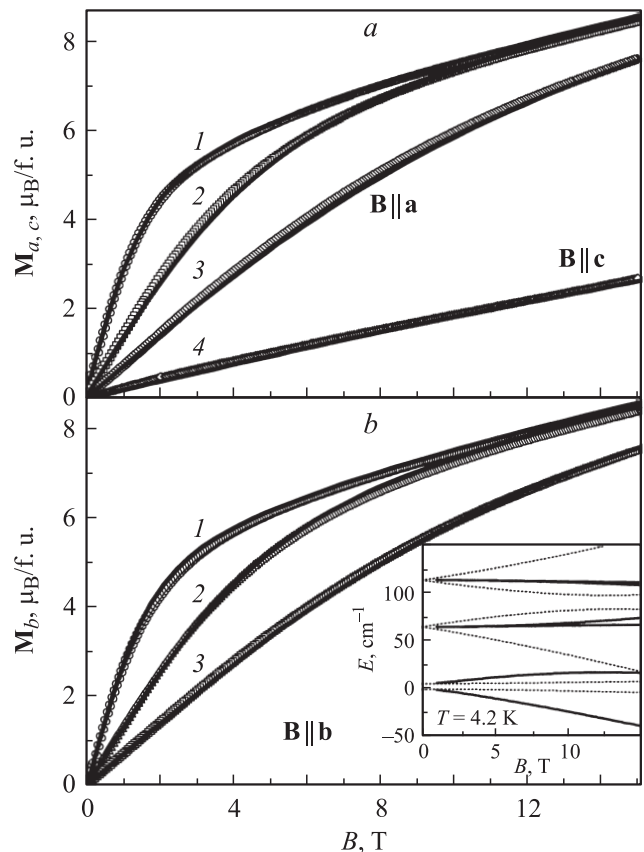
**Рис. 1.** Схемы ориентаций магнитных моментов железа  $M_i^{Fe}$  и редкой земли  $m_i^R$ , использованные при расчете магнитных характеристик  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) для разных температурных диапазонов и направлений внешнего магнитного поля.  $m_{ia,b,c}$  — проекции магнитных моментов  $R$ -подсистемы вдоль направления поля. Схемы  $a$  и  $b$  — при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (плоскость  $ab$  перпендикулярна плоскости рисунка), схемы  $c$  и  $d$  — при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ :  $c$  — плоскость  $ab$  и ось  $a$  перпендикулярны плоскости рисунка,  $d$  — ось  $c$  перпендикулярна плоскости рисунка.

функцию Бриллюэна, ответствен за величину магнитного момента железа при данных температуре и поле и определяет температуру Нееля, поскольку трехмерный порядок в структуре ферробората не возможен без обменного взаимодействия между цепочками ионов  $Fe^{3+}$ . Значение параметра  $\lambda_2$  было выбрано из условия наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных кривых намагничивания  $M_{a,b,c}(B)$  для всех температур. В расчетах также участвуют одноосная константа анизотропии железа  $K_2 = 0.48T \cdot \mu_B$  (при  $T = 4.2$  К) и константа анизотропии железа в базисной плоскости  $K_6 = -1.35 \cdot 10^{-2}T \cdot \mu_B$  [17].

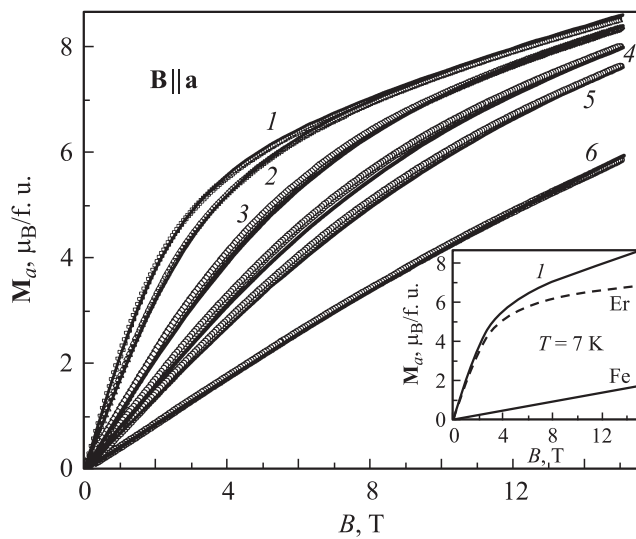
Для расчета магнитных характеристик  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) при направлении внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно тригональной оси использовались изображенные на рис. 1 схемы ориентаций магнитных моментов железа  $M_i^{Fe}$  и редкой земли  $m_i^R$ . Расчет по схемам  $a$  и  $b$  проводился для направления поля вдоль тригональной оси  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Схемы  $c$  и  $d$  использовались для случая ориентации внешнего поля в базисной плоскости  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ . Показаны направления результирующих магнитных моментов  $R$ -подсистемы  $\mathbf{m}_i = (1-x)\mathbf{m}_i^{Tb} + x\mathbf{m}_i^{Er}$ , а

также их проекции ( $m_{ia}$ ,  $m_{ib}$  и  $m_{ic}$ ) вдоль направления поля.

В случае тригонального кристалла  $ErFe_3(BO_3)_4$  с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование трех типов доменов и для поля  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ , когда его величина еще недостаточна для приведения образца в однодоменное состояние, вклад всех трех доменов в магнитные свойства должен быть учтен при расчетах. В полях вдоль оси  $\mathbf{c}$  (схема  $b$  на рис. 1) и для больших полей ( $\sim 1$  Т) в базисной плоскости (схема  $d$  на рис. 1)  $ErFe_3(BO_3)_4$  находится в угловой фазе и ведет себя как однодоменный. Магнитные моменты железа наклоняются к полю, проявляя перпендикулярную восприимчивость; у  $Er$ -подсистемы растет проекция магнитного момента на направление поля. На рис. 2 представлены экспериментальные [13] и рассчитанные кривые намагничивания  $M_{a,b,c}(B)ErFe_3(BO_3)_4$  вдоль оси  $\mathbf{a}$  ( $a$ ) и оси  $\mathbf{b}$  ( $b$ ) при  $T = 4.2$  (1), 15 (2), 38 К (3) и вдоль оси  $\mathbf{c}$  при  $T = 4.2$  К (4) в полях до 15 Т. На рис. 3 приведены кривые  $M_a(B)$  при  $T = 7-70$  К. Из рис. 2, 3



**Рис. 2.** Кривые намагничивания  $ErFe_3(BO_3)_4$  для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  ( $a$ ) и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  ( $b$ ). Значки — экспериментальные данные [13], линии — расчет. 1, 4 — при  $T = 4.2$  К, 2 — при  $T = 15$  К, 3 — при  $T = 38$  К. Вставка на рисунке  $b$  — эффект Зеемана в однодоменном состоянии при  $T = 4.2$  К (приведены 6 нижних энергетических уровней основного мультиплетта иона  $Er^{3+}$ ) для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  (сплошные линии,  $B > 1$  Т) и для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (штриховые линии).



**Рис. 3.** Кривые намагничивания  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ . Значки — экспериментальные данные [13], линии — расчет. 1 — при  $T = 7 \text{ K}$ , 2 — при  $T = 10 \text{ K}$ , 3 — при  $T = 20 \text{ K}$ , 4 — при  $T = 30 \text{ K}$ , 5 — при  $T = 38 \text{ K}$ , 6 — при  $T = 70 \text{ K}$ . На вставке показаны рассчитанные вклады от Er и Fe-подсистем в полную намагниченность (1) при  $T = 7 \text{ K}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ .

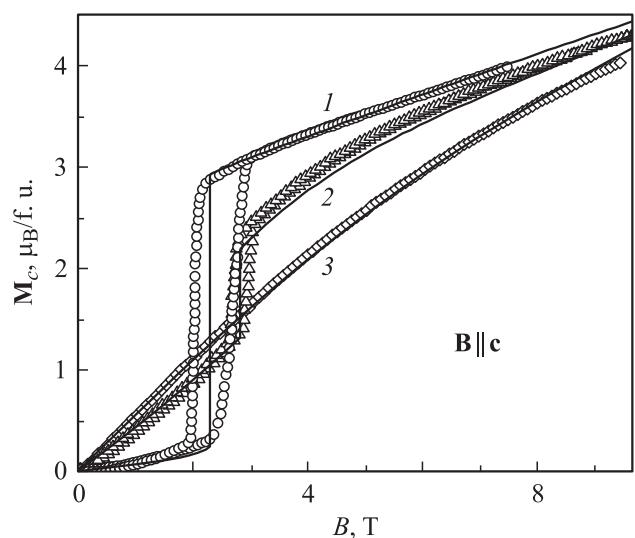
видно, что с увеличением температуры кривые намагничивания  $M_{a,b}(B)$  становятся менее резкими, происходит эволюция кривых намагничивания в базисной плоскости, которая обусловлена уменьшением магнитных моментов Er- и Fe-подсистем. Кривая намагничивания  $M_c(B)$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  практически линейно возрастает с ростом поля. Видно, что характер намагничивания  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в базисной плоскости и вдоль тригональной оси  $\mathbf{c}$  различен, поскольку также, как и анизотропия намагниченности в плоскостях  $ac$  и  $bc$ , обусловлен анизотропией иона  $\text{Er}^{3+}$ , формируемой кристаллическим полем эрбиевого ферробората. На вставке на рис. 2,  $b$  показан эффект Зеемана в однодоменном состоянии при  $T = 4.2 \text{ K}$  (приведены 6 нижних энергетических уровней основного мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$ ) для поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  (при  $B > 1 \text{ T}$ , сплошные линии) и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (штриховые линии). Видно, что во флоп-фазе при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  происходит большее по сравнению с направлением поля  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  расщепление энергетических уровней иона  $\text{Er}^{3+}$ . На вставке на рис. 3 приведены составляющие вклады от Er и Fe-подсистем в намагниченность при  $T = 7 \text{ K}$ , из сравнения которых понятна степень ответственности каждого вклада за результирующий вид кривой  $M_a(B)$  при данной температуре.

При намагничивании  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в базисной плоскости в полях, меньших  $\sim 1 \text{ T}$ , вклад в намагниченность дают все три возможных домена. Экспериментальные данные работы [13], показанные на рис. 2, дают практически совпадающие кривые намагничивания для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ . Процессы намагничивания при  $B < 1 \text{ T}$ , как показывают расчеты, протекают по-разному для этих двух направлений. Однако рассчитанные кривые намагничи-

вания похожи и хорошо описывают эксперимент. Расчет кривых намагничивания  $M_{a,b}(B)$  для  $B < 1 \text{ T}$  проведен в соответствии с подходом, изложенным в работе [17], в которой подробно исследованы процессы намагничивания в легкоплоскостном  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  с учетом возможного существования трех типов доменов. Отметим также, что рассчитанный магнитный момент Er-подсистемы при  $T = 10 \text{ K}$  и  $B = 0$  составляет  $\mathbf{m}^{\text{Er}} \approx 2.16 \mu_B$ , что совпадает с приведенным в работе [14] значением  $2.2 \mu_B$ .

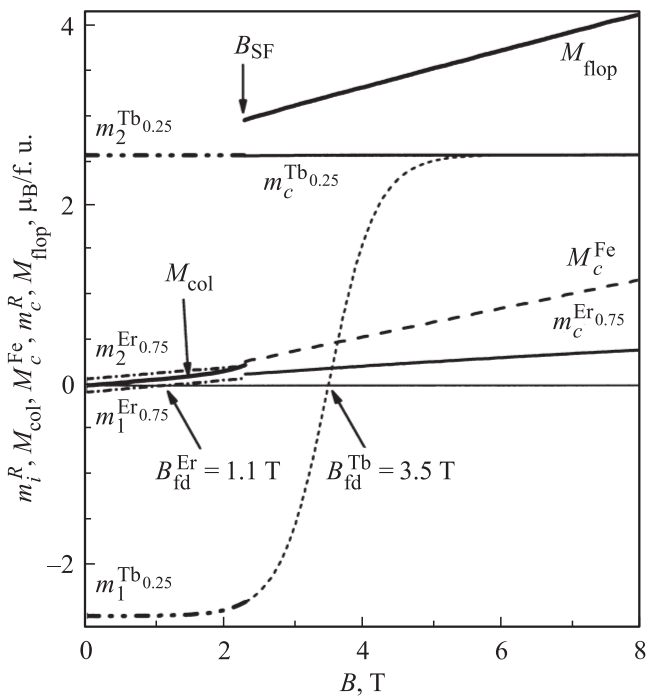
Расчет кривых  $M_c(B)$   $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в неисследованном экспериментально температурном интервале  $T > 5 \text{ K}$  показывает их слабую температурную зависимость, аналогичную обнаруженной для кривых  $M_c(B)$  в легкоплоскостном  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [17,25]. Вследствие анизотропии иона  $\text{Er}^{3+}$  вклад Er-подсистемы в намагниченность в базисной плоскости больше, чем вдоль оси  $\mathbf{c}$ , поэтому и уменьшение намагниченности с ростом температуры происходит на большую величину в базисной плоскости.

Для поля вдоль тригональной оси  $\mathbf{c}$  экспериментальные кривые намагничивания  $M_c(B)$   $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , представленные на рис. 4, имеют вид, типичный для одноосного антиферромагнетика, намагничиваемого вдоль легкой оси. Видно, что происходит скачок намагниченности в критическом поле  $B_{\text{SF}}$ , которое растет с увеличением температуры вследствие увеличения вклада параллельной восприимчивости Fe-подсистемы:  $B_{\text{SF}} \approx 2.3 \text{ T}$  (середина гистерезиса) при  $T = 4.2 \text{ K}$  и  $B_{\text{SF}} \approx 2.85 \text{ T}$  (середина гистерезиса) при  $T = 20 \text{ K}$ . Выполненные расчеты, подтверждающие выводы работы [4], показывают, что резкий скачок намагниченности на кривых  $M_c(B)$   $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обусловлен спин-флоп-переходом в железной подсистеме от исходной коллинеарной фазы (схема  $a$  на рис. 1) во флоп-фазу (схема  $b$  на



**Рис. 4.** Кривые намагничивания  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Значки — экспериментальные данные [4], линии — расчет. 1 — при  $T = 2 \text{ K}$ , 2 — при  $T = 20 \text{ K}$ , 3 — при  $T = 40 \text{ K}$ .





**Рис. 5.** Рассчитанные полевые зависимости компонент вдоль оси  $c$  магнитных моментов  $R$ - и  $Fe$ -подсистем  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  в коллинеарной и флоп-фазах при  $T = 4.2$  К для  $\mathbf{B} \parallel c$ . Коллинеарная фаза ( $B < B_{SF}$ ):  $m_1^R$  (магнитный момент против поля) и  $m_2^R$  (по полю),  $M_{col}$  — результирующий магнитный момент в коллинеарной фазе. Флоп-фаза ( $B > B_{SF}$ ): проекции вдоль поля редкоземельной  $m_c^R$  и железной  $M_c^Fe$  подсистем,  $M_{flop}$  — результирующий магнитный момент во флоп-фазе.

рис. 1), сопровождающимся переориентацией магнитных моментов обеих подрешеток ионов  $Tb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  вдоль направления поля  $\mathbf{B} \parallel c$ . Во флоп-фазе магнитные моменты железных подрешеток  $M_1^{Fe}$  и  $M_2^{Fe}$  наклоняются к направлению поля  $\mathbf{B} \parallel c$ , выходя из плоскости  $ab$  (схема  $b$  на рис. 1).

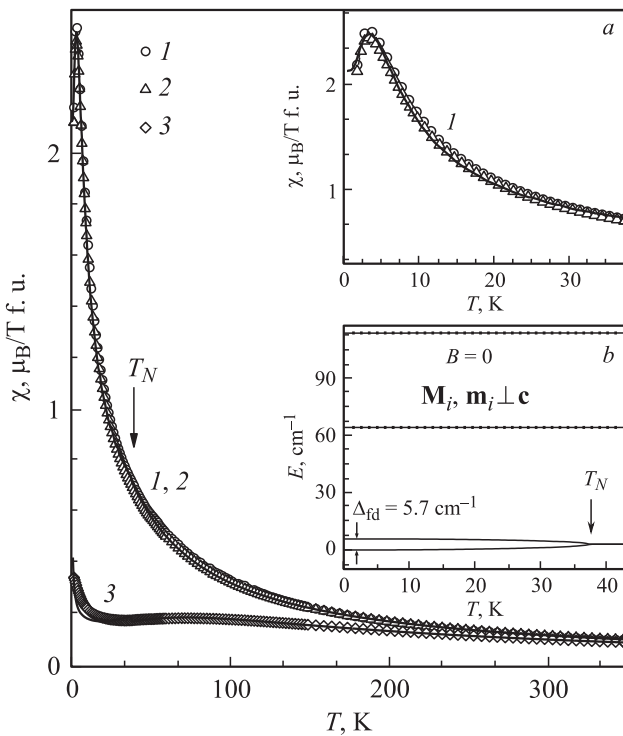
В расчетах поля спин-флоп-перехода в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  для каждой температуры определялись из равенства термодинамических потенциалов соответствующих магнитных фаз. Отметим, что кривые намагничивания  $M_c(B)$  на рис. 4 рассчитаны для параметра внутривагонного  $Fe-Fe$  обменного взаимодействия  $\lambda_1$ , незначительно различающегося ( $\sim 0.1\%$ ) в коллинеарной и флоп-фазах, что может быть следствием магнитоупругих эффектов, сопровождающих индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода (см. рис. 2 в работе [4]).

На рис. 5 показаны полевые зависимости компонент магнитных моментов редкоземельной и железной подсистем  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  вдоль оси  $c$  при  $T = 4.2$  К для  $\mathbf{B} \parallel c$ . Приведены кривые: для подрешетки  $m_1^R$  (магнитный момент против поля) и подрешетки  $m_2^R$  (по полю), показан результирующий магнитный момент в коллинеарной фазе  $M_{col} = m_2^R - m_1^R$  (при  $T = 2$  К и  $\mathbf{B} \parallel c$

подсистема железа вклад в намагниченность не дает) и результирующий магнитный момент во флоп-фазе  $M_{flop} = M_c^{Fe} + (1-x)m_c^{Tb} + xm_c^{Er}$ . Хорошо видно отличие значений  $M_{col}$  и  $M_{flop}$  в поле  $B_{SF} \approx 2.3$  Т, которое в основном обусловлено вкладом  $R$ -подсистемы (наибольший вклад от  $Tb_{0.25}$ ) в величину скачка на кривой  $M_c(B)$  в данном поле. Для  $B = 0$  и  $T = 4.2$  К магнитный момент тербиевой подсистемы  $m_2^{Tb_{0.25}} = |m_1^{Tb_{0.25}}| = 2.55 \mu_B$ , а для эрбиевой подсистемы  $m_2^{Er_{0.75}} = |m_1^{Er_{0.75}}| = 0.07 \mu_B$ . В поле  $\mathbf{B} \parallel c$  для  $B = 2.3$  Т в тербиевой подсистеме  $m_a^{Tb_{0.25}} = 0.02 \mu_B$  и  $m_c^{Tb_{0.25}} = 2.55 \mu_B$ , тогда как в эрбиевой подсистеме  $m_a^{Er_{0.75}} = 2.45 \mu_B$  и  $m_c^{Er_{0.75}} = 0.13 \mu_B$ . Таким образом, после индуцированного полем  $\mathbf{B} \parallel c$  спин-флоп-перехода для магнитных моментов эрбиевой подсистемы имеем  $m_a^{Er_{0.75}} > m_c^{Er_{0.75}}$ , что и обуславливает небольшой вклад в намагниченность соединения от двух эрбиевых подрешеток  $m_c^{Er_{0.75}}$ , в частности, в скачок намагниченности на кривой  $M_c(B)$  при  $B_{SF}$ .

При  $\mathbf{B} \parallel c$  с ростом поля эффективное поле, действующее на редкоземельную подрешетку с магнитным моментом  $m_1^R$ , направленным противоположно внешнему полю, уменьшается, и этот магнитный момент стремится уменьшиться (см. рис. 5). Именно этот процесс и определяет вид кривых  $M_c(B)$  при  $T \leq 4.2$  К до спин-флоп-перехода, поскольку  $Fe$ -подсистема при такой низкой температуре в процессе намагничивания практически не участвует из-за весьма малой параллельной восприимчивости  $\chi_c^{Fe}(T)$  ( $T_N \approx 40$  К). Из рис. 5 понятно, что с возрастанием поля переориентация магнитных моментов  $Fe$ -подрешеток от оси в плоскость происходит раньше, чем магнитный момент  $m_1^{Tb_{0.25}}$  (тонкая штриховая кривая) обратится в нуль. Переориентация  $m_1^{Er_{0.75}}$  (жирная штрих-пунктирная кривая) происходит в поле 1.1 Т, т.е. меньшем, чем поле  $B_{SF} \approx 2.3$  Т. Это дает оценку для величины поля, действующего на  $R$ -подсистему со стороны железа:  $B_{fd}^{Tb} > B_{SF}(T = 4.2 \text{ К}) \approx 2.3$  Т и  $B_{fd}^{Er} < B_{SF}(T = 4.2 \text{ К}) \approx 2.3$  Т.

В начальную восприимчивость ферроборатов  $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) дают вклад как упорядоченная при  $T < T_N$  железная подсистема, так и редкоземельная, подмагниченная  $f-d$ -взаимодействием. Рассчитывая эти вклады самосогласованным образом так, как это описано в разделе 2, получаем температурные зависимости начальных восприимчивостей  $\chi_{a,b,c}(T)$ , изображенные на рис. 6 для  $ErFe_3(BO_3)_4$  и  $\chi_{b,c}(T)$  на рис. 7 для  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$ . Там же значками соответственно приведены экспериментальные кривые восприимчивости из работ [4,13]. Видно, что для  $ErFe_3(BO_3)_4$  в парамагнитной области от  $T_N \approx 38$  до 350 К рассчитанные кривые хорошо описывают эксперимент. Аномалии на экспериментальных и рассчитанных кривых  $\chi_{a,b,c}(T)$ , соответствующие антиферромагнитному упорядочению в  $Fe$ -подсистеме при  $T_N \approx 38$  К, практически не видны. Для  $ErFe_3(BO_3)_4$  восприимчивость  $\chi_c(T)$  (кривые 3 на рис. 6) значительно меньше  $\chi_{a,b}(T)$  (кривые 1, 2) при  $T < 150$  К и при пони-

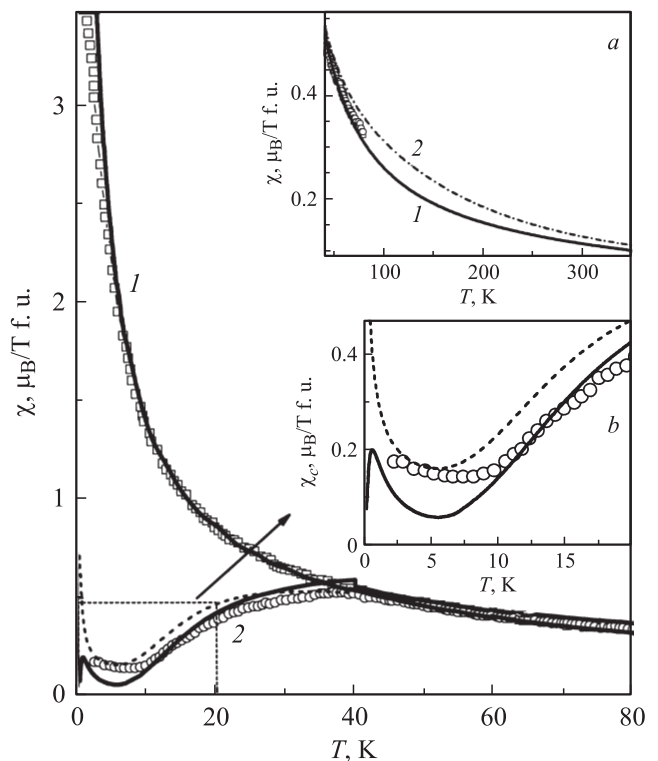


**Рис. 6.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в базисной плоскости (1 —  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ ) и вдоль тригональной оси (3 —  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ ) при  $B = 0.05 \text{ T}$ . Значки — экспериментальные данные [13], линии — расчет. Вставка *a* — низкотемпературная область ( $T < T_N$ ) экспериментальных и рассчитанных кривых  $\chi_{a,b}(T)$ . Вставка *b* — температурная зависимость энергий шести нижних энергетических уровней основного мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , расщепленного кристаллическим полем (параметры (11)) и с учетом  $f-d$ -взаимодействия при  $B = 0$ .

жении температуры демонстрирует существенный рост при самых низких температурах. Данное возрастание  $\chi_c(T)$   $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при уменьшении температуры связано с увеличением вклада парамагнитного иона  $\text{Er}^{3+}$  на фоне постоянной перпендикулярной восприимчивости антиферромагнитной Fe-подсистемы. При намагничивании в базисной плоскости при  $B = 0.05 \text{ T}$  вклад в восприимчивость  $\chi_{a,b}(T)$  дают все возможные домены, и процессы намагничивания легкосоосного  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  происходят аналогично описанным в работе [17] для легкосоосного  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Аномалия типа Шоттки на кривых  $\chi_{a,b}(T)$ , связанная с перераспределением населенностей нижних уровней основного дублета иона  $\text{Er}^{3+}$ , имеет место вблизи 3.4 K, и корректный расчет процессов намагничивания в точности воспроизводит наблюдаемый эффект (см. вставку *a* на рис. 6). На рис. 6 (вставка *b*) показана температурная зависимость энергий шести нижних энергетических уровней основного мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , расщепленного кристаллическим полем (параметры (11)) и с учетом  $f-d$ -взаимодействия ( $\lambda_{\text{fld}}^{\text{Er}} = -0.09 \text{ T}/\mu_B$ ) при  $B = 0$  в упорядоченной и пара-

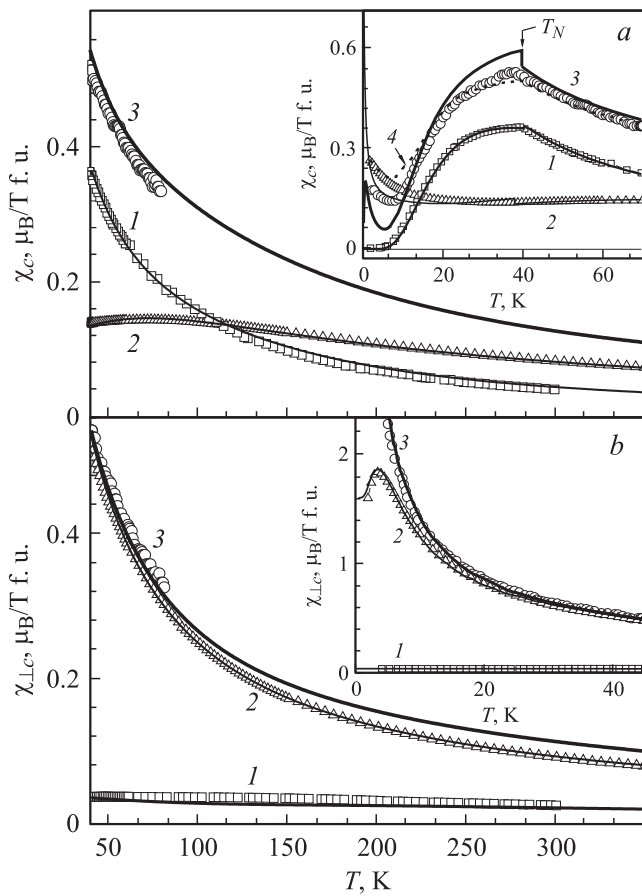
магнитной области температур. Видно, как учет  $f-d$ -взаимодействия при  $T < T_N$  приводит к снятию вырождения основного дублета иона  $\text{Er}^{3+}$ , отделенного от вышележащих, практически нерасщепленных дублетов на  $\sim 61.6 \text{ cm}^{-1}$ , и затем с уменьшением температуры происходит увеличение его расщепления до  $\Delta_{\text{fld}} \approx 5.7 \text{ cm}^{-1}$ .

При низких температурах и  $B = 0$  магнитные моменты железной  $\mathbf{M}_i^{\text{Fe}}$  и редкоземельной  $\mathbf{m}_i^{\text{R}}$  подсистем  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  направлены вдоль оси  $\mathbf{c}$ , т.е. для поля  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  соединение изначально находится в угловой фазе (см. схему *c* на рис. 1). Значительное уменьшение восприимчивости  $\chi_b(T)$   $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с ростом температуры связано с уменьшением вклада эрбиевой части R-подсистемы (см. рис. 7). При этом магнитные моменты железа сгибаются к полю  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  от оси  $\mathbf{c}$ , проявляя перпендикулярную восприимчивость, которая обычно для антиферромагнетика от температуры не зависит. Рассчитанные кривые  $\chi_{b,c}(T)$   $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  демонстрируют хорошее совпадение с экспериментом [4] и в упорядоченной и в парамагнитной области в диапазоне температур до 80 K. Выполненный расчет для  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T > T_N \approx 40 \text{ K}$  (см. вставку *a* на рис. 7) предсказывает дальнейший ход слабоанизотропных кривых восприимчивости  $\chi_b(T)$  (кривая 1) и



**Рис. 7.** Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ : 1 — для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ , 2 — для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ . Значки — экспериментальные данные [4], линии — расчет. Вставка *a* — высокотемпературная область ( $T > T_N$ ) экспериментальных и рассчитанных кривых  $\chi_{b,c}(T)$ . Вставка *b*: сплошная кривая —  $\chi_c(T)$  при  $\mathbf{m}_i^{\text{Er}_{0.75}} \parallel \mathbf{c}$ , штриховая кривая —  $\chi_c(T)$  при  $\mathbf{m}_i^{\text{Er}_{0.75}} \perp \mathbf{c}$ .





**Рис. 8.** Рассчитанные (линии) и экспериментальные [4,13] (значки) температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $0.25 \cdot \chi_{a,c}(T)$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (кривые 1),  $0.75 \cdot \chi_{a,b}(T)$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (кривые 2) и  $\chi_{b,c}(T)$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (кривые 3) для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (a) и для  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  (b) при  $T > T_N$  (на вставках при  $T < T_N$ ).

$\chi_c(T)$  (кривая 2) в экспериментально неисследованном диапазоне температур от 80 до 350 К.

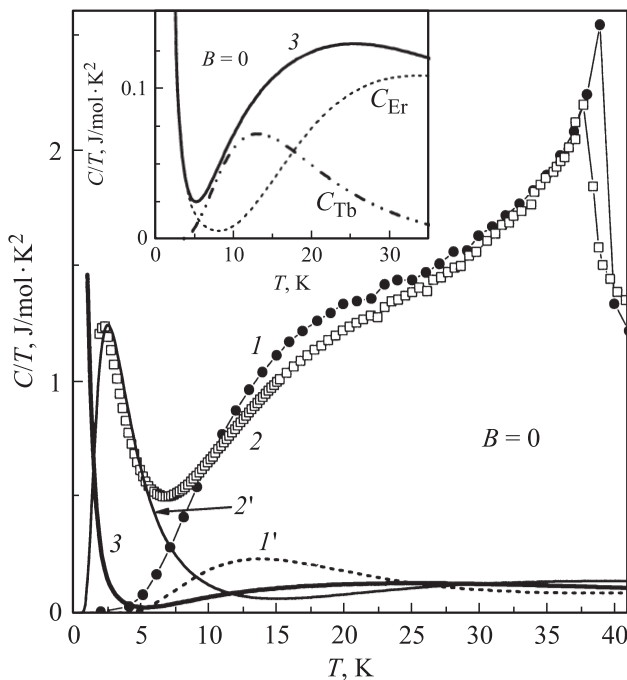
Расчеты показывают, что вблизи  $T = 0.8$  К на кривой  $\chi_c(T)$  должна наблюдаться аномалия типа Шоттки, связанная с перераспределением населенностей основного дублета иона  $Er^{3+}$  (см. вставку *b* на рис. 7). Если предположить, что магнитные моменты  $Er_{0.75}$  в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  ориентированы в плоскости при  $T < T_N$  (как в  $ErFe_3(BO_3)_4$ ), то аномалия типа Шоттки вблизи  $T \approx 0.8$  К на кривой  $\chi_c(T)$  отсутствует и  $\chi_c(T)$  существенно возрастает при самых низких температурах (штриховая кривая на рис. 7). Возможное экспериментальное обнаружение предсказанной аномалии типа Шоттки на  $\chi_c(T)$  может стать индикатором ориентации магнитных моментов  $Er_{0.75}$ -подсистемы вдоль тригональной оси  $\mathbf{c}$ .

На рис. 8 приведены рассчитанные (линии) и экспериментальные [4,13] (значки) температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости  $0.25 \cdot \chi_{a,c}$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (кривые 1,

рассчитанные с параметрами из [9]),  $0.75 \cdot \chi_{a,b,c}$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (кривые 2) и  $\chi_{b,c}$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (кривые 3). Из вставки на рис. 8, *a* видно, что восприимчивость  $\chi_c$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (кривые 3) практически полностью повторяет вид восприимчивости  $0.25 \cdot \chi_c$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (кривые 1) за исключением области низких температур, начиная с  $T \approx 10$  К, подтверждая тем самым доминирующий вклад Tb-подсистемы. Интересно сравнить кривые восприимчивости  $\chi_{b,c}$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) с суммарными кривыми  $0.25 \cdot \chi_{a,c}$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (Т) +  $0.75 \cdot \chi_{a,b,c}$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (Т). Суммарная восприимчивость при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  (штриховая кривая 4 на вставке на рис. 8, *a*) хорошо совпадает с кривой  $\chi_c$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) вплоть до  $T \approx 15$  К. Аналогичный анализ кривых восприимчивости в базисной плоскости (вставка на рис. 8, *b*) также показывает, что суммарная восприимчивость  $0.25 \cdot \chi_{a,b}$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (Т) +  $0.75 \cdot \chi_{a,b}$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (Т) описывает  $\chi_b$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) при  $T > 15$  К. Таким образом, как минимум в диапазоне температур от 0 до 15 К Er-подсистема в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  не является легкоплоскостной. Представленные на рис. 8 рассчитанные восприимчивости  $\chi_{b,c}$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) позволяют в случае  $\chi_b(T)$  количественно и для  $\chi_c(T)$  качественно описать эксперимент в предположении, что Er-подсистема в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  является легкоосной при  $T < T_N$ .

Интересно, что несмотря на то, что в парамагнитной области температур в  $TbFe_3(BO_3)_4$  [4,9] (до 300 К) и в  $ErFe_3(BO_3)_4$  [13] (до 150 К) наблюдается существенная анизотропия кривых  $\chi_{c,\perp c}(T)$ , в  $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  при  $T > T_N \approx 40$  К и до 80 К экспериментальные кривые восприимчивости  $\chi_b(T)$  и  $\chi_c(T)$  [4] демонстрируют практически полное отсутствие анизотропии в плоскости *bc* (см. рис. 7). Расчетные кривые  $\chi_{b,c}$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) при  $40 \text{ К} < T < 80 \text{ К}$  также практически совпадают. Проведенные расчеты показывают, что малая анизотропия кривых  $\chi_{b,c}$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) в парамагнитной области температур обусловлена тем, что Tb-подсистема дает небольшой вклад в восприимчивость  $\chi_b$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т), в результате вид данной кривой в основном обусловлен вкладом от Er-подсистемы и  $\chi_b$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) практически совпадает с кривыми  $0.75 \cdot \chi_{a,b}$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (Т) (см. рис. 8, *b*). При этом вклады Tb- и Er-подсистем в восприимчивость  $\chi_c$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) более равноценны (см. рис. 8, *a*), а результирующая кривая  $\chi_c$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т), отличаясь и от  $0.25 \cdot \chi_c$   $TbFe_3(BO_3)_4$  (Т), и от  $0.75 \cdot \chi_c$   $ErFe_3(BO_3)_4$  (Т), оказывается близкой к  $\chi_b$   $Tb_{0.25}Er_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$  (Т) (см. рис. 7, 8).

Отметим, что при расчете температурных зависимостей восприимчивости  $\chi_{a,b,c}(T)$   $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) в упорядоченной области температур использовались параметры соединений, определенные при



**Рис. 9.** Теплоемкость  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (1) и  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (2) для  $B = 0$ . Значки — экспериментальные данные: 1 — [9] и 2 — [13], линии — рассчитанный вклад  $R$ -подсистемы в теплоемкость ферроборатов:  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (1') [9],  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (2') и  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (3). На вставке — низкотемпературная область рассчитанного вклада  $R$ -подсистемы в теплоемкость  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (показаны составляющие  $R$ -вклада).

анализе полевых зависимостей кривых намагничивания, подгоночных параметров не было.

Экспериментальные данные для теплоемкости  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривая 1 из [9]) и  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривая 2 из [13]) при  $B = 0$  представлены на рис. 9 в координатах  $C/T(T)$ . Широкий пик вблизи 19 К на кривой 1 и ярко выраженный пик на кривой 2 при  $T \approx 2.2$  К являются аномалиями Шоттки. На рис. 9 также приведен рассчитанный вклад редкоземельной подсистемы в теплоемкость  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривая 1' [9]),  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривая 2') и  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривая 3). На вставке к рис. 9 показана низкотемпературная область рассчитанных кривых  $C/T(T)$  для  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показан рассчитанный вклад  $R$ -подсистемы (кривая 3) и составляющие данного вклада Tb- и Er-подсистем.

Из рис. 9 видно, что расчет вклада  $R$ -подсистемы в теплоемкость соединений  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0, 1$ ) для  $B = 0$  воспроизводит результаты эксперимента. Низкотемпературная аномалия Шоттки для  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (кривые 2, 2') связана с перераспределением населенностей уровней основного дублета иона  $\text{Er}^{3+}$ , расщепленного  $f-d$ -взаимодействием (см. вставку  $b$  на рис. 6). Она хорошо видна, поскольку в области температур  $\sim 3$  К и фоновый вклад, и вклад от антиферромагнитного упорядочения малы. Проведенные расчеты предсказыва-

ют, что поле вдоль оси  $a$  должно привести к сдвигу аномалии Шоттки на  $C(T)$   $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в область более высоких температур (до  $\sim 9$  К при  $B = 3$  Т).

В случае  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  расчет суммарного вклада от Tb- и Er-подсистем дает слабо выраженный широкий пик на кривой  $C/T(T)$  вблизи 25 К (см. вставку на рис. 9).

## 4. Заключение

Проведено теоретическое исследование магнитных свойств легкоплоскостного ферробората  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и легкоосного ферробората  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с конкурирующими вкладами в анизотропию от Tb- и Er-подсистем. Получено согласие теории и эксперимента [4,13] для имеющейся совокупности измеренных характеристик. Единый теоретический подход, основанный на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и приближении молекулярного поля, позволил определить параметры ферроборатов  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными (см. табл. 2). Найденные параметры позволили описать для разных температур экспериментальные кривые намагничивания  $M_c(B)$   $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , демонстрирующие яркие аномалии, обусловленные спин-флор-переходом в железной подсистеме, а также кривые намагничивания  $M_{a,b,c}(B)$  для  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных температурных зависимостей  $\chi_{c,\perp c}(T)$  в парамагнитной области температур. Рассмотрение конкурирующих вкладов редкоземельных и железной подсистем в полную анизотропию  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  дало возможность описать кривые  $\chi_{b,c}(T)$  ниже температуры Нееля и предсказать наличие низкотемпературной аномалии типа Шоттки на кривой  $\chi_c(T)$ . Показано, как расчетные данные для низкотемпературной области кривой  $\chi_{a,c,b}(T)$  могут оказать существенную помощь в расшифровке магнитной структуры в сложных ферроборатах  $R_{1-x}R'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Корректное описание вклада редкоземельной подсистемы в теплоемкость  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  позволяет предсказать характер редкоземельного вклада в теплоемкость  $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , а также степень ответственности составляющих данного вклада от Tb- и Er-подсистем за результирующий вид кривой  $C/T(T)$ .

## Список литературы

- [1] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. ФНТ **36**, 640 (2010).
- [2] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero. Chem. Mater. **9**, 237 (1997).

- [3] Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.С. Прохоров, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, Письма в ЖЭТФ **89**, 405 (2009).
- [4] А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ЖЭТФ **136**, 80 (2009).
- [5] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
- [6] I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov. J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
- [7] Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч, А.А. Звягин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. ФНТ **36**, 352 (2010).
- [8] Е.А. Попова, Д.В. Волков, А.Н. Васильев, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, Н. Тристан, Л.Н. Безматерных. Тр. 34-го Совещ. по физике низких температур. Изд. РГПУ, Ростов н/Д (2006). Т. 1. С. 78.
- [9] E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, R. Klingeler. Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
- [10] D.V. Volkov, E.A. Popova, N.P. Kolmakova, A.A. Demidov, N. Tristan, Yu. Shourski, B. Buechner, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh. J. Magn. Magn. Mater. **316**, 717 (2007).
- [11] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, E.A. Popova, A.N. Vasiliev, D.V. Volkov. Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism, MGU, Moscow, Russia (2005). P. 668.
- [12] M.N. Popova, E.P. Chikalina, T.N. Stanislavchuk, L.N. Bezmaternykh. J. Magn. Magn. Mater. **300**, 440 (2006).
- [13] E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Buchner. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 116006 (2010).
- [14] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 206002 (2010).
- [15] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
- [16] C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, J. Garcia Sole, Z.D. Luo. J. Garcia Sole, Z.D. Luo. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 8071 (2001).
- [17] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
- [18] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **133**, 830 (2008).
- [19] Д.В. Волков, А.А. Демидов. Тр. XXXV Совещ. по физике низких температур. Россия, Черноголовка (2009). С. 158.
- [20] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev. Physica B **404**, 213 (2009).
- [21] А.А. Демидов, Д.В. Волков. ФТТ **53**, 926 (2011).
- [22] M.N. Popova. J. Magn. Magn. Mater. **321**, 716 (2009).
- [23] Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, М.Н. Попова, Б.З. Малкин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. Тр. докл. XXI Междунар. конф. „Новое в магнетизме и магнитных материалах“ (НМММ-21). М. (2009). С. 510.
- [24] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). С. 103.
- [25] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).