

05.11

Магнитные свойства $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.А. Демидов¹, Д.В. Волков²¹ Брянский государственный технический университет,
Брянск, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: demandr@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2010 г.)

В окончательной редакции 18 октября 2010 г.)

Теоретически исследованы магнитные свойства антиферромагнетика тригональной симметрии $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Расчеты проведены в приближении молекулярного поля и модели кристаллического поля для редкоземельной подсистемы. На основе полученных зависимостей проинтерпретированы обширные экспериментальные данные для магнитных свойств $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и получено хорошее согласие теории и эксперимента. Описаны спонтанный и индуцированный магнитным полем $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ спин-переориентационные переходы из легкоосного в легкоплоскостное состояние, а также спин-флоп-переход при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$. Показано, что спонтанный спин-переориентационный переход является магнитным аналогом эффекта Яна–Теллера. Описаны температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости от 2 до 300 К, нелинейные кривые намагничивания при $\mathbf{V} \parallel, \perp \mathbf{c}$ в полях до 1.2 Т, свидетельствующие о наличии фазовых переходов первого рода, их эволюция с температурой, а также температурные и полевые зависимости намагниченности в полях до 9 Т. При интерпретации экспериментальных данных определены параметры кристаллического поля тригональной симметрии для редкоземельного иона Ho^{3+} и параметры обменных Fe–Fe- и Ho–Fe-взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-497.2010.2.

1. Введение

Гольмиевый ферроборат, экспериментальное изучение термодинамических характеристик которого недавно было проведено в работах [1–3], является одним из редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, для которых в ряде случаев установлена их принадлежность к классу мультиферроиков [4–6]. Для физики магнитных явлений эти соединения представляют большой интерес как f – d -соединения со своей спецификой взаимодействия редкоземельной и железной подсистем. Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (пространственная группа $R32$) являются спиральные цепочки октаэдров FeO_6 , соприкасающихся по ребру, ориентированные вдоль оси \mathbf{c} [7]. Связи между ионами Fe^{3+} вдоль цепочки и между цепочками таковы, что антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочки сильнее, чем взаимодействие между цепочками. Железная подсистема в $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ упорядочивается при температурах Нееля T_N порядка 30–40 К. Редкоземельная подсистема подмагничена за счет f – d -взаимодействия. В магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов в этих соединениях редкие земли дают существенный вклад. Ферробораты $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с разными R 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 $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, спонтанно переходить из легкоосного

в легкоплоскостное состояние. На основании расчетов в модели кристаллического поля в работе [8] было предсказано, что в ферроборатах с Tb и Dy все магнитные моменты ориентированы вдоль тригональной оси \mathbf{c} , а в ферроборатах с Nd и Er они должны лежать в базисной плоскости. Этот результат подтвердили спектроскопические исследования [9,10], основанные на методе эрбиевого зонда. Позднее было показано, что $\text{PrFe}(\text{BO}_3)_4$ имеет легкоосную магнитную структуру [6].

Экспериментальные исследования магнитной структуры $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [1–3] показали, что в нем, как и в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, реализуется спонтанный спин-переориентационный переход при $T_{SR} \approx 4.7$ К. Магнитные моменты железа в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитно упорядочиваются при $T_N \approx 38$ К и при понижении до температуры $T_{SR} \approx 4.7$ К лежат в базисной плоскости, так же как и магнитные моменты ионов Ho^{3+} . При $T_{SR} \approx 4.7$ К происходит спонтанный спин-переориентационный переход, в результате которого магнитные моменты железной и редкоземельной подсистем становятся ориентированными вдоль тригональной оси \mathbf{c} . При наличии внешнего магнитного поля для температур $T < 4.7$ К в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ возникает спин-флоп-переход при направлении поля вдоль тригональной оси $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ и индуцированный магнитным полем спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние при направлении поля в базисной плоскости $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ [1–3].

Настоящая работа посвящена расчету магнитных характеристик $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, сравнению эксперименталь-

ных данных из работ [1–3] с результатами расчетов и определению параметров соединения.

2. Методика расчетов

За магнитные свойства гольмиевого ферробората ответственны обе магнитные подсистемы, редкоземельная и железная, взаимодействующие друг с другом. Взаимодействием внутри редкоземельной подсистемы можно пренебречь, поскольку ни один из редкоземельных ферроборатов [7,11] и изоструктурных им редкоземельных алюмоборатов [12] не имеет собственного упорядочения в редкоземельной подсистеме. Подсистема железа может рассматриваться как совокупность двух антиферромагнитных подрешеток. Также в виде двух подрешеток может быть представлена и редкоземельная подсистема, подмагниченная за счет $f-d$ -взаимодействия.

Теоретический подход, предложенный для описания магнитных свойств редкоземельных ферроборатов и успешно примененный к $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $R = \text{Tb}$ [13–15], Nd [16], Dy [17,18], Pr [19], Er [20,21], основывается на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и приближении молекулярного поля. Исходя из магнитной структуры и иерархии взаимодействий $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в присутствии магнитного поля \mathbf{B} эффективные гамильтонианы Ho/Fe -иона i -й ($i = 1, 2$) подрешетки могут быть записаны следующим образом:

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

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

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

Здесь g_J — фактор Ланде, \mathbf{J}_i — оператор углового момента редкоземельного иона, $g_S = 2$ — g -фактор, а \mathbf{S}_i — оператор спинового момента иона Fe , $\lambda_{fd} < 0$ и λ (включающая $\lambda_1 < 0$ и $\lambda_2 < 0$) — молекулярные константы Ho-Fe (λ_{fd}) и Fe-Fe внутрицепочечного (λ_1) и межцепочечного (λ_2) антиферромагнитных взаимодействий. Магнитные моменты i -й железной \mathbf{M}_i и гольмиевой \mathbf{m}_i подрешеток в расчете на формульную единицу определяются соотношениями

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

Правая часть уравнения для \mathbf{M}_i представляет собой соответствующую функцию Бриллюэна, которая получается в случае эквидистантного спектра S -иона Fe^{3+} для теплового среднего $\langle \mathbf{S}_i \rangle$. Ион Fe^{3+} в $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в высокоспиновом состоянии [11], это дает максимальное значение магнитного момента иона $5\mu_B$. Отметим, что в нейтронографических работах были представлены меньшие значения магнитного момента Fe^{3+} : $4.9\mu_B$ для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [22] и $4.4\mu_B$ для $\text{TiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [23]. При интерпретации магнитных характеристик этих соединений [13–16] для количественного совпадения с соот-

ветствующими экспериментальными данными нам не понадобилось изменять значение магнитного момента иона Fe^{3+} в $5\mu_B$. Для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ мы тем не менее попробовали варьировать эту величину, но во всех случаях уменьшение магнитного момента от $5\mu_B$ не приводило к лучшему согласию теории и эксперимента [1–3].

Локальная симметрия окружения иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при высоких температурах описывается точечной группой D_3 . Вблизи 420 К имеет место структурный переход [11], однако понижение симметрии, по-видимому, мало влияет на термодинамические свойства соединения аналогично тому, как это имеет место в $\text{CdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при структурном переходе при 156 К [24]. В установке Вайборна для группы D_3 [25], когда тригональной осью является ось \mathbf{c} , а ось симметрии второго порядка совпадает с осью \mathbf{a} , выражение для гамильтониана кристаллического поля \mathcal{H}_{CF} в неприводимых тензорных операторах C_q^k имеет вид

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

Параметры кристаллического поля B_q^k для иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ неизвестны. У нас также нет определенной информации о расщеплении основного мультиплета иона Ho^{3+} . Из спектроскопических исследований в Институте спектроскопии РАН при $T = 60$ К [26] известно, что нижняя часть мультиплета характеризуется наличием нескольких близлежащих энергетических уровней.

Вычисление величин и ориентаций магнитных моментов железной и редкоземельной подсистем при решении самосогласованных задач на основе гамильтонианов (1), (2) 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 [27], термодинамический потенциал может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi(T, B) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left[-k_B T \ln Z_i(\text{Ho}) + \frac{1}{2} g_J \mu_B \langle \mathbf{J}_i \rangle \lambda_{fd} \mathbf{M}_i \right. \\ & \left. - 3k_B T \ln Z_i(\text{Fe}) + \frac{1}{2} 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle (\lambda \mathbf{M}_j + \lambda_{fd} \mathbf{m}_i) + \Phi_{\text{an}}^i \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $Z_i(\text{Ho/Fe})$ — статистические суммы, рассчитываемые на гамильтонианах (1), (2), Φ_{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

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

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

Намагниченность и восприимчивость соединения равны

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\mathbf{M}_i + \mathbf{m}_i), \quad \chi_k = \chi_k^{\text{Fe}} + \chi_k^{\text{Ho}}, \quad k = a, b, c. \quad (7)$$

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 редкоземельной и железной подсистемами можно пренебречь, магнитная восприимчивость гольмиевой подсистемы рассчитывается по известной формуле Ван-Флека, энергетический спектр и волновые функции для которой вычисляются на основе гамильтониана кристаллического поля (4). Восприимчивость железной подсистемы χ_p^{Fe} может быть описана законом Кюри–Вейсса и соответствующей парамагнитной температурой Нееля Θ

$$\chi_p^{\text{Fe}} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \Theta)}, \quad \mu_{\text{eff}}^2 = 105\mu_B^2 \quad \text{для } S = \frac{5}{2}. \quad (8)$$

Вклад Ho-подсистемы в магнитную часть теплоемкости соединения $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ рассчитывается по обычной квантово-механической формуле (на один редкоземельный ион, т. е. на одну формульную единицу)

$$C_{\text{Ho}} = k_B \left(\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(k_B T)^2} \right). \quad (9)$$

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

3. Результаты и обсуждение

Описание магнитных свойств гольмиевого ферробората начнем с определения параметров кристаллического поля B_q^k , поскольку именно 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 [1] для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль тригональной оси и в базисной плоскости в парамагнитной области от $T_N \approx 38$ до 300 К.

В качестве начальных значений параметров кристаллического поля, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции, были взяты ранее найденные нами параметры B_q^k для других ферроборатов (см., например, [14,16,17,19]). Полученные параметры, сильно отличающиеся от стартовых, отбрасывались, поскольку известно, что для редкоземельных

соединений определенной структуры параметры B_q^k не слишком сильно различаются по редкоземельному ряду. Как и следовало предполагать, оказалось, что одинаково хорошо описывают анизотропию редкоземельного вклада в восприимчивость $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ некоторое количество наборов параметров кристаллического поля. Главное их различие состоит в том, что они дают разное расстояние между нижними энергетическими уровнями основного мультиплета иона Ho^{3+} . Для каждого из этих наборов было проверено, что восприимчивости $\chi_c(T)$ и $\chi_{\perp c}(T)$ в парамагнитной области описываются хорошо, причем парамагнитная температура Нееля для Fe-подсистемы оказалась примерно одинаковой и равной $\Theta = -210$ К.

Для определения, какой из найденных наборов параметров B_q^k позволяет непротиворечиво описать всю совокупность магнитных свойств $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [1–3], считывались кривые намагничивания вдоль тригональной оси и в базисной плоскости $M_{c,\perp c}(B)$ с тем, чтобы подобрать параметры λ_{fd} (Ho–Fe-антиферромагнитного взаимодействия) и λ_1 (внутрищепочного Fe–Fe-антиферромагнитного взаимодействия). Для антиферромагнитной ориентации магнитных моментов железной подсистемы вдоль тригональной оси при $T = 2, 4$ К и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ железная подсистема вклада в намагниченность не дает вследствие малости параллельной восприимчивости, и по начальному участку $M_c(B)$ можно подобрать значение λ_{fd} , к которому кривая намагничивания на этом участке чрезвычайно чувствительна. При $B > B_{\text{SF}}$ (B_{SF} — поле спин-флоп-перехода) наклон кривой намагничивания определяется величиной внутрищепочного Fe–Fe-обменного взаимодействия λ_1 , поскольку поворот магнитных моментов Fe во флоп-фазе к направлению поля происходит против него. Наличие этих двух параметров λ_{fd} и λ_1 дает возможность рассчитать кривые $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 2$ К. Таким образом, было найдено несколько наборов параметров кристаллического поля, которые позволяют лучше всего описать экспериментальные кривые восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур и кривые намагниченности $M_{c,\perp c}(B)$.

Следующим наиболее важным критерием окончательного выбора параметров B_q^k является правильное описание температуры спонтанного $T_{\text{SR}} \approx 4.7$ К и температуры индуцированного внешним магнитным полем спин-переориентационного перехода, которая уменьшается с возрастанием поля. Расчеты показали, что данный критерий накладывает существенные ограничения на значения параметров кристаллического поля.

Спин-переориентационный переход между легкоосным и легкоплоскостным состояниями $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлен конкуренцией вкладов железной и редкоземельной подсистем в полную магнитную анизотропию кристалла. Магнитная анизотропия Fe-подсистемы стабилизирует легкоплоскостную магнитную структуру. Вклад в полную анизотропию от гольмиевой подсистемы имеет противоположный знак и стабилизирует

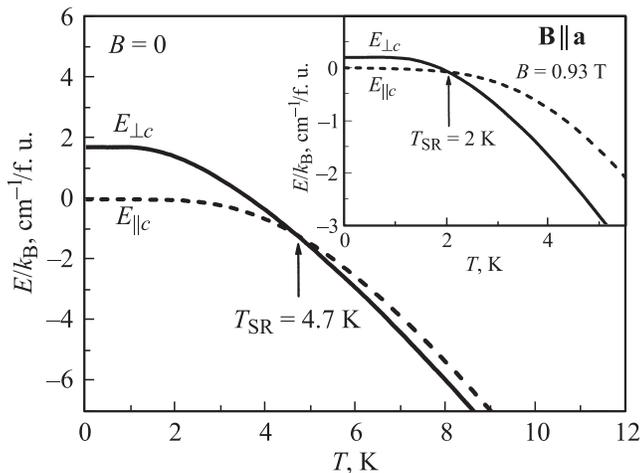


Рис. 1. Температурная зависимость энергий $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в легкоосном и легкоплоскостном состояниях при $B = 0$. На вставке — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ в поле $B = 0.93 \text{ T}$.

легкоосную структуру. Близкие значения двух вкладов в полную анизотропию $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и их различные температурные зависимости и приводят к спонтанному спин-переориентационному переходу. Также магнитная структура соединения демонстрирует большую чувствительность и к действию внешнего магнитного поля, что обуславливает появление индуцированного спин-переориентационного перехода.

На рис. 1 показана температурная зависимость энергий $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в легкоосном и легкоплоскостном состояниях при $B = 0$. Видно, что при $T < T_{\text{SR}}$ наиболее выгодным состоянием магнитной подсистемы $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является легкоосное состояние, при котором магнитные моменты редкоземельной и железной подсистем направлены вдоль оси c . Затем при $T_{\text{SR}} \approx 4.7 \text{ K}$ происходит спонтанный спин-переориентационный переход и магнитные моменты редкоземельной и железной подсистем $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ уже находятся в базисной плоскости. На вставке к рис. 1 показана температурная зависимость энергий легкоосного и легкоплоскостного состояний $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ в поле 0.93 T , при котором видна аномалия на экспериментальной кривой намагничивания $M_a(B)$ при $T = 2 \text{ K}$. Видно, что найденный набор актуальных параметров $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволяет правильно описать поле и температуру, при которых возникает индуцированный магнитным полем $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ спин-переориентационный переход.

Таким образом, на основе перечисленных критериев описания кривых $\chi_{c, \perp c}(T)$, $M_c(B)$ и величины T_{SR} из всех найденных на начальном этапе параметров кристаллического поля был выбран набор, который позволяет лучше всего описать экспериментальные данные [1–3] (в cm^{-1})

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 612, & B_0^4 &= -2160, & B_3^4 &= -1334, \\ B_0^6 &= 416 & B_3^6 &= -95, & B_6^6 &= 439. \end{aligned} \quad (10)$$

Эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, поэтому они могут рассматри-

ваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения.

Набору параметров (10) соответствуют следующие значения энергий семи нижних штарковских уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} при $B = 0$ и $T > T_N$: $0, 0, 6.6, 27, 27, 58, 193 \text{ cm}^{-1}$. С учетом $f-d$ -взаимодействия при $B = 0$ и $T = 5 \text{ K} > T_{\text{SR}}$: $0, 3.4, 14, 31.5, 32.6, 63.6, 197 \text{ cm}^{-1}$. С учетом $f-d$ -взаимодействия при $B = 0$ и $T < T_{\text{SR}}$: $0, 7.7, 10.6, 30.3, 36, 64.3, 198 \text{ cm}^{-1}$. Параметрам (10) соответствуют значения компонент g -тензора основного некрамерсовского дублета иона Ho^{3+} , равные $g_a = 5.9, g_c = 4.6$.

На рис. 2 приведены экспериментальные [1] (1,2) и рассчитанные (3,4) температурные зависимости начальных магнитных восприимчивостей $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для направлений магнитного поля вдоль тригональной оси (кривые 1,3) и в базисной плоскости (кривые 2,4). Видно хорошее совпадение теории и эксперимента в высокотемпературной области от $T_N \approx 38$ до 300 K . На вставке к рис. 2 показана температурная зависимость энергий шести нижних энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, расщепленного кристаллическим полем (параметры (10)) и с учетом $f-d$ -взаимодействия ($\lambda_{fd} = -0.16 T/\mu_B$) при $B = 0$ в парамагнитной и упорядоченной области температур. Видно, как учет $f-d$ -взаимодействия при $T < T_N$ приводит к снятию вырождения, затем с уменьшением температуры происходит увеличение расщепления и при $T = T_{\text{SR}}$ относительное смещение энергетических уровней.

Расщепление основного мультиплета иона Ho^{3+} в магнитоупорядоченном кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определяется совместным действием кристаллического поля, внешнего поля \mathbf{B} и взаимодействием с Fe-подсистемой.

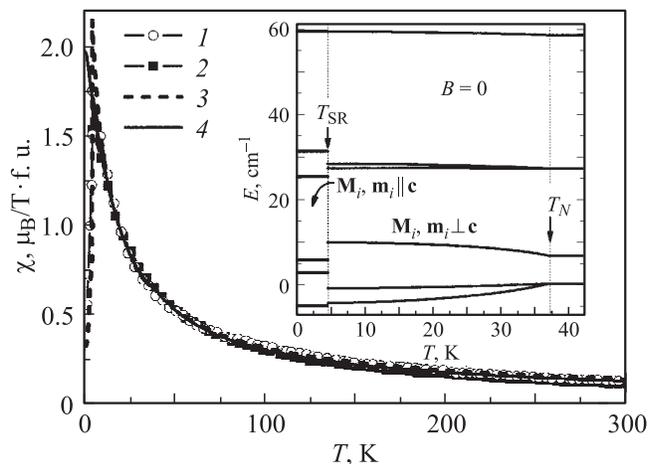


Рис. 2. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль тригональной оси (1,3) и в базисной плоскости (2,4). 1,2 — экспериментальные данные [1], 3,4 — расчет. На вставке показана температурная зависимость нижних энергетических уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Положение энергетических уровней зависит от взаимной ориентации обменных и внешних полей, действующих на редкоземельный ион Ho^{3+} , а также от их ориентации относительно основных кристаллографических направлений. Расчеты показывают, что магнитная структура $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T \approx T_{\text{SR}}$ является неустойчивой и оказывается возможной перестройка магнитной структуры между легкоосным и легкоплоскостным состояниями. Понизить энергию системы можно за счет изменения магнитной структуры Fe-подсистемы, т.е. за счет смены ориентаций ее магнитных моментов от легкоплоскостного к легкоосному состоянию. Энергия анизотропии Fe-подсистемы препятствует такому изменению магнитной структуры, так как она стабилизирует легкоплоскостное состояние. С понижением температуры возможный выигрыш по энергии за счет перехода от легкоплоскостной к легкоосной структуре возрастает, и при T_{SR} фазовым переходом первого рода система переходит в легкоосное состояние. В этой фазе энергетические уровни основного мультиплета иона Ho^{3+} максимально расщеплены, происходит перераспределение их населенностей (вставка на рис. 2). Это явление, по сути, представляет собой магнитный аналог эффекта Яна–Теллера в редкоземельных соединениях (например, в RVO_4 со структурой циркона), когда при низких температурах за счет деформации кристалла происходит аналогичное перераспределение населенностей энергетических уровней при изменении расщепления мультиплета, также сопровождаемое аномалиями магнитной восприимчивости (см., например, [28]).

Отметим, что полученные с помощью параметров (10) значения энергий уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} расходятся с известными из литературы данными, полученными при 60 К [26]. Нами был проведен тщательный поиск параметров кристаллического поля, которые давали бы расщепления, указанные в [26] (0, 8, 14, 18, 46, 66, 95, 137, 137 cm^{-1}) или близкие к ним, и одновременно удовлетворительно описывали бы магнитные характеристики из работ [1–3]. Однако проведенный поиск не привел к желаемому результату, найденные наборы параметров, дающие расщепления, соответствующие данным из [26], совершенно не описывали экспериментальные данные [1–3]. Вследствие этого основным критерием выбора параметров кристаллического поля стала успешность описания в едином подходе данных работ [1–3], а также не очень большое отличие расщеплений основного мультиплета иона Ho^{3+} от полученных в [26].

Далее с выбранными параметрами B_q^k были рассчитаны кривые намагничивания $M_{c,\pm c}(B)$ в полях до 9 Т при температурах, соответствующих экспериментальным от 2 до 5 К [1,3], а также температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi_{c,\pm c}(T)$ от 2 до 300 К. Сравнение с экспериментальными данными [1–3] позволило уточнить параметры соединения и для единого набора получить согласие теории и эксперимента для всей совокупности магнитных характеристик.

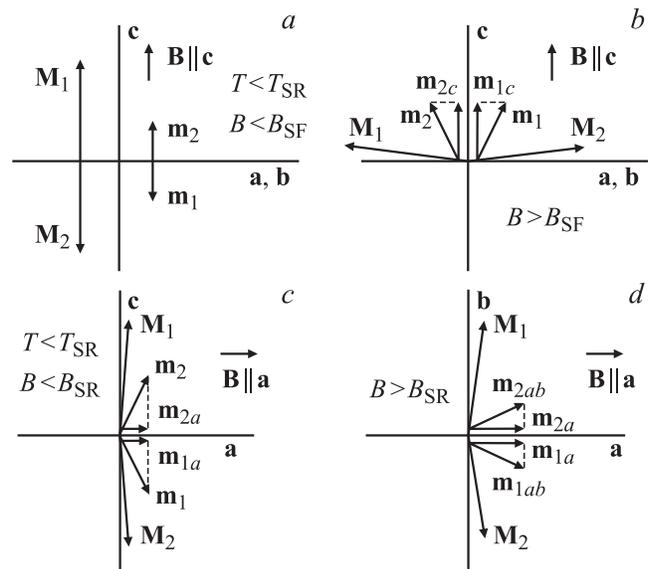


Рис. 3. Схемы ориентаций магнитных моментов железа M_i и гольмия m_i , использованные при расчете магнитных характеристик $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для разных температурных диапазонов и направлений внешнего магнитного поля. Схемы *a* и *b* — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (плоскость ab перпендикулярна плоскости рисунка), схемы *c, d* — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$: *c* — плоскость ab и ось b перпендикулярны плоскости рисунка, *d* — ось c перпендикулярна плоскости рисунка.

Приведенные далее на рисунках магнитные характеристики рассчитаны для параметров кристаллического поля (10), $\lambda_{fd} = -0.16 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_1 = -5.6 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_2 = -1.8 \text{ T}/\mu_B$. λ_1 и λ_2 — параметры соответственно внутривагонного и межвагонного Fe–Fe-обменных взаимодействий. Значению $\lambda_{fd} = -0.16 \text{ T}/\mu_B$ соответствует низкотемпературное Ho–Fe-обменное поле $B_{fd} \approx 2.5 \text{ T}$. Приведенным величинам λ_1 и λ_2 соответствуют низкотемпературные эффективные обменные поля $B_{dd1} \approx 84 \text{ T}$ и $B_{dd2} \approx 27 \text{ T}$. Параметр λ_2 входит в функцию Бриллюэна, ответствен за величину магнитного момента железа при данных температуре и поле и определяет температуру Нееля, поскольку трехмерный порядок в структуре ферробората невозможен без обменного взаимодействия между цепочками ионов Fe^{3+} . Температура Нееля в расчетах получается равной экспериментальной $T_N \approx 37.4 \text{ K}$ [3]. Кроме этих параметров в расчетах участвуют одноосная константа анизотропии железа $K_2 = 0.66 \text{ T} \cdot \mu_B$ (при $T = 2 \text{ K}$) и константа анизотропии железа в базисной плоскости $K_6 = -1.35 \cdot 10^{-2} \text{ T} \cdot \mu_B$.

Для расчета магнитных характеристик $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при направлении внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно тригональной оси c с учетом возможного легкоосного и легкоплоскостного состояния магнитной подсистемы соединения использовались изображенные на рис. 3 схемы ориентаций магнитных моментов железа M_i и гольмия m_i . Расчет по схемам *a* и *b*

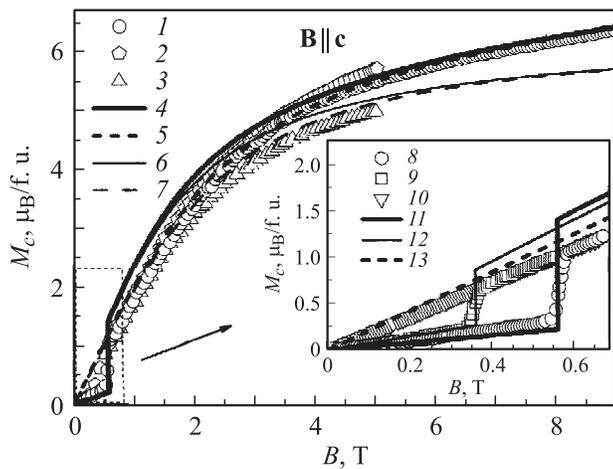


Рис. 4. Кривые намагничивания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$. Точки — экспериментальные данные: 1 — [3], 2, 3 — [1], линии 4–7 — расчет. 1–4, 6 — при $T = 2 \text{ K}$, 5, 7 — при $T = 5 \text{ K}$. Рассчитанные кривые 6, 7 и экспериментальная кривая 3 соответствуют выделенному вкладу в намагниченность $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от иона Ho^{3+} . На вставке показаны экспериментальные [3] (8–10) и рассчитанные (11–13) кривые намагничивания в полях до 0.7 Т при $T = 2$ (8–11), 4 (9, 12) и 5 К (10, 13).

проводился при направлении поля вдоль тригональной оси $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$. Схемы *c* и *d* использовались для случая ориентации внешнего поля в базисной плоскости $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$. Показаны направления результирующих магнитных моментов гольмиевой подсистемы m_1 и m_2 , а также их проекции вдоль направления поля.

На рис. 4 показаны экспериментальные (1, 2 — при $T = 2 \text{ K}$ в полях до 9 Т [3] и до 5 Т [1]) и рассчитанные (4 — при $T = 2 \text{ K}$, 5 — при $T = 5 \text{ K}$) кривые намагничивания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$. На рисунке приведен также экспериментальный [1] (кривая 3) и рассчитанный вклад в намагниченность $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от иона Ho^{3+} при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ (кривая 6 — при $T = 2 \text{ K}$, 7 — при $T = 5 \text{ K}$). Отметим, что рассчитанная температурная зависимость магнитного момента m_i гольмиевой подсистемы при $B = 0$ хорошо описывает экспериментальную зависимость (см. рис. 9 в [1]). Из рис. 4 видно некоторое различие экспериментальных данных работ [1] и [3] (кривые 1, 2). На вставке к рис. 4 показаны теоретические (линии) и экспериментальные (символы) кривые $M_c(B)$ для разных температур в полях до 0.7 Т. Из вставки видно, что предложенная модель позволила хорошо описать поведение кривых $M_c(B)$ и их температурную зависимость в диапазоне полей $B < B_{\text{SF}}$, в том числе описана кривая намагничивания и для $T = 5 \text{ K} > T_{\text{SR}}$, при которой исходной фазой при $B = 0$ является флор-фаза (схема *b* на рис. 3).

Из рис. 4 видно, что на рассчитанных и экспериментальных кривых $M_c(B)$ для $T = 2 \text{ K}$ в поле $B_{\text{SF}} \approx 0.56 \text{ T}$ происходит скачок намагниченности, обусловленный спин-флор-переходом в железной подсистеме

ме $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от исходной коллинеарной фазы (схема *a* на рис. 3) во флор-фазу (схема *b* на рис. 3). Таким образом, для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$, начиная с поля 0.56 Т при $T = 2 \text{ K}$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится во флор-фазе. Во флор-фазе магнитный момент гольмиевой подсистемы подрешетки m_i переориентируется вдоль поля, что дает хорошо заметный на эксперименте вклад в скачок намагниченности при B_{SF} . Магнитные моменты Fe подрешеток M_1 и M_2 сгибаются к направлению поля выхода из плоскости *ab*. Поворот магнитных моментов Fe подсистемы во флор-фазе происходит против внутрицепочечного обмена, что позволяет определить параметр λ_1 .

Из вставки на рис. 4 видно, что значение поля спин-флор-перехода B_{SF} падает с ростом температуры, т. е. с ростом температуры исходная коллинеарная фаза оказывается менее устойчивой, несмотря на возрастающую параллельную восприимчивость Fe-подсистемы. Таким образом, данная зависимость $B_{\text{SF}}(T)$ отличается от имеющихся $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $R = \text{Pr}$ [19], Nd [16], Tb [14], Dy [17], в которых поле спин-флор-перехода с ростом температуры росло, как это чаще всего и бывает для одноосных антиферромагнетиков. Такое поведение зависимости $B_{\text{SF}}(T)$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ связано с возрастающей близостью температур, при которых измерены кривые $M_c(B)$, к температуре спонтанного спин-переориентированного перехода $T_{\text{SR}} \approx 4.7$. При увеличении температуры происходит уменьшение суммарной эффективной константы анизотропии соединения от железной и редкоземельной подсистем. Таким образом, как и в случае $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [19], величина поля спин-флор-перехода в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существенно зависит от анизотропии Fe-подсистемы в отличие от ферроборатов с сильными магнитными ионами Tb^{3+} и Dy^{3+} , для которых вклад Fe-подсистемы в анизотропию этих соединений несуществен.

На рис. 5 показаны полевые зависимости компонент магнитных моментов гольмиевой подсистемы вдоль оси *c* при $T = 2 \text{ K}$ для $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$. Приведены кривые для подрешетки m_1 (магнитный момент против поля) и подрешетки m_2 (по полю), показаны результирующие магнитные моменты в коллинеарной ($m_{\text{col}} = m_2 - m_1$) и во флор-фазе (m_{flor}). Хорошо видно различие значений m_{col} и m_{flor} в поле B_{SF} , которое и обуславливает вклад гольмиевой подсистемы в величину скачка на экспериментальной кривой $M_c(B)$ в поле B_{SF} (рис. 4). Рассчитанная величина магнитного момента m_i гольмиевой подсистемы при $B = 0$, равная $4.83 \mu_B$, согласуется с экспериментальными данными [1].

При $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ с ростом поля эффективное поле, действующее на гольмиевую подрешетку с магнитным моментом m_1 , направленным противоположно внешнему полю, уменьшается, и этот магнитный момент стремится уменьшиться (тонкая сплошная кривая на рис. 5). Именно этот процесс и определяет вид кривых намагничивания при 2 и 4 К до спин-флор-перехода, поскольку Fe-подсистема при такой низкой температуре в процессе намагничивания практически не участвует из-за весьма

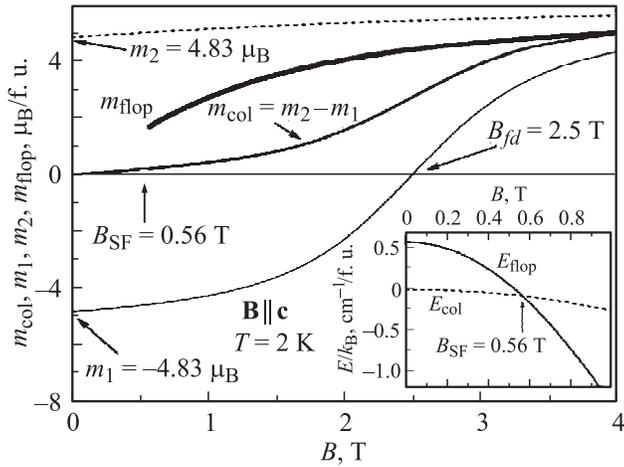


Рис. 5. Рассчитанные полевые зависимости компонент вдоль оси c магнитных моментов гольмиевой подсистемы m_1 (магнитный момент против поля) и m_2 (по полю), результирующего магнитного момента в коллинеарной фазе $m_{col} = m_2 - m_1$ и результирующего магнитного момента во флоп-фазе m_{flop} при $T = 2$ К для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. На вставке показаны рассчитанные полевые зависимости энергий $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в коллинеарной фазе и флоп-фазе.

малой параллельной восприимчивости ($T_N \approx 37.4$ К). Расчеты показывают, что этот процесс связан с уменьшением расщепления между нижними энергетическими уровнями иона Ho^{3+} , определяемого параметром λ_{fd} , и поэтому этот участок кривой намагничивания чрезвычайно чувствителен к величине λ_{fd} . Из рис. 4 и 5 понятно, что с возрастанием поля переориентация магнитных моментов Fe-подрешеток от оси в плоскость происходит раньше, чем магнитный момент гольмиевой подрешетки m_1 обратится в нуль. Этот результат дает оценку для величины поля, действующего на гольмиевую подсистему со стороны железной: $B_{fd} > B_{SF} (T = 2 \text{ К}) \approx 2.5 \text{ Т}$. Из рис. 5 видно, что если бы коллинеарная фаза в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ продолжалась до полей, больших 0.56 Т, то вклад гольмиевой подсистемы в намагниченность соединения определялся видом кривой m_{col} , что противоречит экспериментальной зависимости [1,3] (рис. 4).

Экспериментальные кривые для $T = 2, 4$ К демонстрируют наличие гистерезиса при спин-флоп-переходе и влияние формы образца, которое проявляется в наклоне кривых намагничивания в области перехода, являющегося фазовым переходом первого рода (рис. 1 в [3]). В расчетах поля спин-флоп-перехода для каждой температуры определялись из равенства термодинамических потенциалов коллинеарной и флоп-фаз (вставка на рис. 5). Из вставки видно, что рассчитанная энергия коллинеарной фазы при $B < B_{SF}$ является более выгодной, чем энергия флоп-фазы. Затем в поле B_{SF} более выгодным состоянием становится флоп-фаза.

Для больших полей в базисной плоскости $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в угловой фазе и ведет себя как однодоменный (см. схему d на рис. 3). Магнитные

моменты железа сгибаются к полю, проявляя перпендикулярную восприимчивость, которая для типичного антиферромагнетика от температуры не зависит, а у гольмиевой подсистемы растет компонента магнитного момента вдоль направления поля. На рис. 6 показаны экспериментальные кривые (1 — при $T = 2$ К в полях до 5 Т [1], 2 — при $T = 4$ К в полях до 9 Т [3]) и рассчитанные кривые (3,4 — для $T = 2, 4$ К соответственно в полях до 9 Т) намагничивания $M_a(B)$. Видно различие экспериментальных данных для $T = 2, 4$ К из работ [1,3] при слабой температурной зависимости, имеющей место как в работе [1], так и в [3]. Предложенная модель позволила описать поведение кривых $M_a(B)$ и их слабую температурную зависимость, аналогичную экспериментальной [1,3].

Рассмотрим ситуацию, возникающую с намагничиванием $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ в небольших полях $B < 1$ Т (для сравнения с экспериментальными кривыми $M_a(B)$ выбрано направление $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$). В соответствии с предложенной теоретической моделью и анализом экспериментальных данных в поле $B = 0$ для $T < T_{SR}$ $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в легкоосном состоянии, магнитные моменты железной \mathbf{M}_i и гольмиевой \mathbf{m}_i подсистем направлены вдоль оси c , т.е. для направлений $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изначально находится в угловой фазе (см. схему c на рис. 3). После индуцированного полем $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ спин-переориентационного перехода магнитные моменты железной и гольмиевой подсистем расположены уже в плоскости ab . Происходит поворот магнитных моментов Fe-подсистемы к направлению поля и увеличение проекции магнитного момента гольмия на направление поля (схема d на рис. 3). Таким образом, скачок намагниченности, который виден на экспериментальных кривых $M_a(B)$ [3] и слабо выражен в работе [1] (в поле

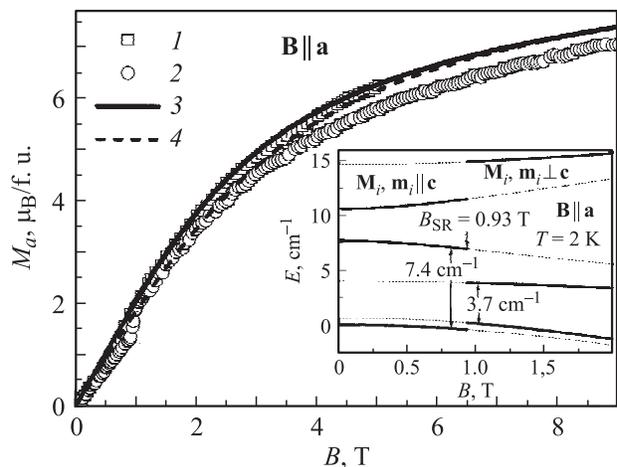


Рис. 6. Кривые намагничивания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. Точки — экспериментальные данные: 1 — [1], 2 — [3], линии 3,4 — расчет. 1,3 — при $T = 2$ К, 2,4 — при $T = 4$ К. На вставке показан эффект Зеемана (приведены четыре нижних энергетических уровня основного мультиплета иона Ho^{3+}) для поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 2$ К.

$B_{\text{SR}} \approx 0.93 \text{ Т}$ для $T = 2 \text{ К}$ и в поле $B_{\text{SR}} \approx 0.65 \text{ Т}$ для $T = 4 \text{ К}$), обусловлен разницей между угловой фазой 1 (схема *c* на рис. 3) и угловой фазой 2 (схема *d* на рис. 3). Из рис. 6 видно, что рассчитанная кривая 3 $M_a(B)$ при $T = 2 \text{ К}$ практически не обнаруживает аномалии при $B_{\text{SR}} \approx 0.93 \text{ Т}$, что ближе к данным работы [1], так же как и дальнейшее поведение кривой 3 в полях до 5 Т. Отметим, что выполненные расчеты правильно воспроизводят наблюдаемое на экспериментальной кривой 1 $M_a(B)$ при $T = 2 \text{ К}$ значение поля спин-переориентационного перехода $B_{\text{SR}} = 0.93 \text{ Т}$ (см. вставку на рис. 1). На вставке к рис. 6 показан эффект Зеемана (приведены четыре нижних энергетических уровня основного мультиплета иона Ho^{3+}) для поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 2 \text{ К}$. Видно, что при $B_{\text{SR}} = 0.93 \text{ Т}$ происходит увеличение расстояния (в 2 раза) между двумя нижними энергетическими уровнями иона Ho^{3+} .

Отметим, что нами было найдено несколько наборов параметров кристаллического поля, расчеты с которыми описывают гораздо лучше магнитные характеристики $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные в работах [1–3] и вдоль тригональной оси, и в базисной плоскости во всем рассматриваемом диапазоне температур и полей. Однако данные наборы, несмотря на очень хорошее количественное совпадение теории и эксперимента для кривых $M_{c,a}(B)$ и $\chi_{c,\perp c}(T)$, не дают возможности удовлетворительно описать экспериментальное значение температуры спин-переориентационного перехода $T_{\text{SR}} \approx 4.7 \text{ К}$.

В начальную восприимчивость $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ дают вклад как упорядоченная при $T < T_N$ железная подсистема, так и големиевая, подмагниченная $f-d$ -взаимодействием. Рассчитывая эти вклады самосогласованным образом так, как это описано в разделе 2, получаем температурные зависимости начальной восприимчивостей $\chi_{c,\perp c}(T)$, изображенные на рис. 2 (кривые 3,4). Там же (1,2) приведены экспериментальные данные из работы [1]. Видно, что характер зависимостей совпадает, рассчитанные кривые особенно хорошо описывают эксперимент высокотемпературной области от $T_N \approx 38$ до 300 К. Значительное возрастание восприимчивостей ниже температуры Нееля связано с вкладом редкоземельной подсистемы (см. вставку на рис. 2). Отметим, что подобное поведение кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ наблюдалось также у $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [20,21].

Из рис. 2 видна малая анизотропия кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур в отличие от, например, $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [14] или $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [6], что является проявлением особенностей слабоанизотропного иона Ho^{3+} в тригональном кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. При низких температурах $\chi_c < \chi_{\perp c}$, причем при понижении температуры χ_c уменьшается, но не обращается в нуль при $T \rightarrow 0 \text{ К}$. Разориентация образца, по видимому, является причиной такого поведения кривой $\chi_c(T)$. Отметим, что аномалии на кривых $\chi_c(T)$ и $\chi_{\perp c}(T)$ при $T_N \approx 38 \text{ К}$, соответствующие антиферромагнитному упорядочению в Fe-подсистеме, слабо заметны и на экспериментальных, и на рассчитанных кривых. Аномалии

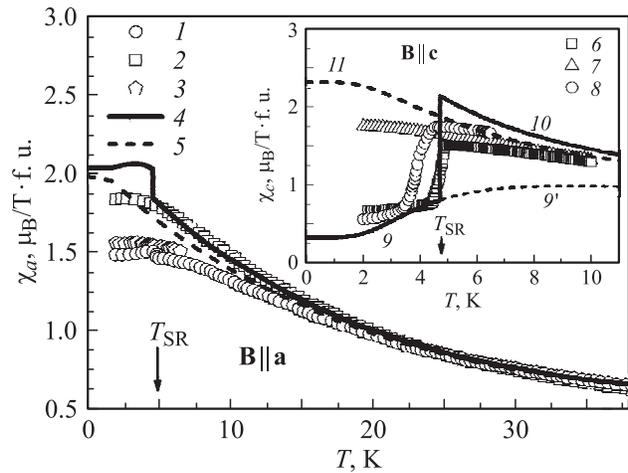


Рис. 7. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при $T < T_N$. Точки — экспериментальные данные: 1, 2 — [2], 3 — [1], линии 4, 5 — расчет. 1, 4 — для $B = 0.05 \text{ Т}$, 2, 5 — для $B = 1 \text{ Т}$. На вставке показаны зависимости $\chi_c(T)$. Точки — экспериментальные данные: 6, 7 — [2], 8 — [1], линии 9, 9'–11 — расчет. 6, 9, 9', 10 — для $B = 0.05 \text{ Т}$, 7, 11 — для $B = 1 \text{ Т}$. Кривая 9 соответствует легкоосному состоянию $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 10, 11 — легкоплоскостному состоянию $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

на кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ вблизи 4.7 К обусловлены спин-переориентационным переходом.

На рис. 7 приведена низкотемпературная область для $T < T_N \approx 37.4 \text{ К}$ рассчитанных и экспериментальных зависимостей $\chi_a(T)$ и $\chi_c(T)$ (на вставке). Показаны экспериментальные зависимости $\chi_a(T)$ для поля $B = 0.05 \text{ Т}$ (кривая 1), соответствующего легкоосному состоянию при $T < T_{\text{SR}}$ (схема *a* на рис. 3), и для поля $B = 1 \text{ Т}$ (кривая 2, легкоплоскостное состояние, схема *b* на рис. 3). Также на рисунке приведена экспериментальная кривая $\chi_{\perp c}(T)$ из работы [1] (кривая 3), видно некоторое различие данных работ [1] и [2] при $T < T_{\text{SR}}$. Кривая $\chi_{\perp c}(T)$ из работы [1], на которой не наблюдается аномалии, связанной со спин-переориентационным переходом, не повторяет количественно (несмотря на слабую анизотропию в ab -плоскости) начальный участок кривой $\chi_a(T)$ для $B = 0.05 \text{ Т}$ из [2], на которой видна слабая аномалия при T_{SR} . Из рис. 7 видно, что рассчитанная согласно предложенной в работе модели кривая 4 $\chi_a(T)$ для $B = 0.05 \text{ Т}$ и $T < T_{\text{SR}}$ расположена несколько выше соответствующей экспериментальной кривой 1, затем при T_{SR} испытывает выраженный скачок (видимый в эксперименте, но слабее выраженный) и с дальнейшим возрастанием температуры описывает ход экспериментальной кривой 1. Отметим, что подобное поведение кривых $\chi_{\perp c}(T)$ при T_{SR} наблюдалось в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. рис. 4 в [29]), восприимчивость $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ скачкообразно уменьшалась при разных B . Из рис. 7 видно, что рассчитанная кривая 5 $\chi_a(T)$ для поля $B = 1 \text{ Т}$, при котором $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в легкоплоскостном состоянии, начиная уже с самых низких температур,

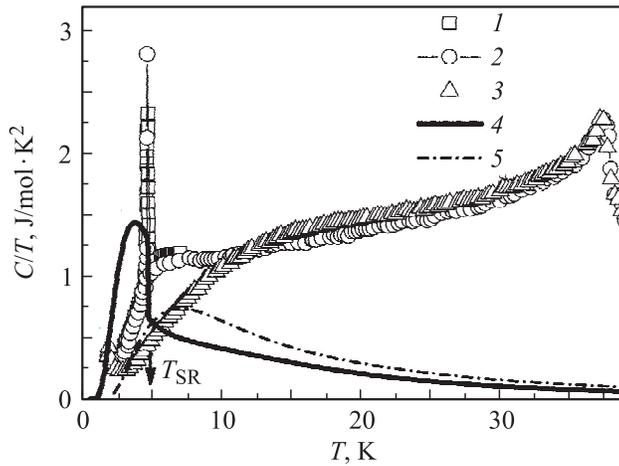


Рис. 8. Теплоемкость $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0$ (1,2,4) и 6 Т (3,5). Точки — экспериментальные данные: 1 — [2], 2,3 — [3], линии (4,5) — расчет.

описывает соответствующую экспериментальную зависимость (кривая 2).

На вставке к рис. 7 показаны экспериментальные зависимости $\chi_c(T)$ для поля $B = 0.05$ Т [2] (кривая 6), при котором $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $T < T_{\text{SR}}$ находится в легкоосном состоянии, для поля $B = 1$ Т [2] (кривая 7, легкоплоскостное состояние) также на рисунке приведена экспериментальная кривая $\chi_c(T)$ из работы [1] (кривая 8). На экспериментальных кривых 6 и 8 хорошо виден скачок при $T \approx 4.7$ и 3.9 К соответственно. Также приведены рассчитанные зависимости $\chi_c(T)$: кривая 9 (при $B = 0.05$ Т и $T < T_{\text{SR}}$) соответствует легкоосному состоянию (схема *a* на рис. 3), кривая 10 (при $B = 0.05$ Т и $T > T_{\text{SR}}$) — легкоплоскостному состоянию (схема *b* на рис. 3). Расчеты показывают, что если бы в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в низкотемпературном диапазоне температур не произошел бы спин-переориентационный переход при $T_{\text{SR}} \approx 4.7$ К, то $\chi_c(T)$ (кривая 9), не испытывая резкого возрастания (например, как в $\text{TiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [14]), продолжила бы свое слабое возрастание с ростом температуры (кривая 9'). Кривая 11 рассчитана для поля $B = 1$ Т и воспроизводит ход экспериментальной кривой 7 для этого поля.

Из рис. 7 видно, что в использованной нами модели не удается количественно описать некоторые особенности кривых восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ в области низких температур. Причиной этого могут быть, в частности, эффекты разориентации поля в эксперименте. (Отметим видимое различие экспериментальных кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ из работ [1] и [2]). Кроме того, при расчете кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ в упорядоченной области мы использовали параметры соединения, определенные при анализе полевых зависимостей кривых намагниченности $M_{c,\alpha}(B)$ из [3], подгоночных параметров не было.

Экспериментальные данные для теплоемкости $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0$ (кривые 1,2) и в магнитном

поле 6 Т (кривая 3) вдоль оси *c* представлены на рис. 8 в координатах $C/T(T)$. Широкий пик на кривых 1,2 вблизи 5.1 К и смещенный пик в более высокие температуры при 15 К на кривой 3 являются аномалиями Шоттки и хорошо видны. Вблизи $T_{\text{SR}} \approx 4.7$ К на кривых 1,2 для $B = 0$ хорошо виден резкий пик, который, как обнаружено в [2,3] (и показывают наши расчеты), обусловлен спонтанным спин-переориентационным переходом от легкоосного в легкоплоскостное состояние. Также на рис. 8 показана рассчитанная кривая 5 $C/T(T)$ при $B = 6$ Т, на которой видна аномалия Шоттки при $T = 7$ К, что отличается от наблюдаемой в эксперименте аномалии при $T = 15$ К [3].

Рассчитанный вклад гольмиевой подсистемы в теплоемкость $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с учетом спонтанного спин-переориентационного перехода показан на рис. 8 кривой 4, которая при $T < T_{\text{SR}}$ повторяет ход кривой $C/T(T)$ в легкоосном состоянии (для которой аномалия Шоттки находится вблизи 3.7 К), а при $T > T_{\text{SR}}$ совпадает с кривой $C/T(T)$ в легкоплоскостном состоянии. Расчеты показывают, что если бы в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при понижении температуры не произошел спин-переориентационный переход, то для легкоплоскостного состояния аномалия Шоттки находилась бы вблизи 1.5 К.

Также на экспериментальной кривой 3 при $B = 6$ Т видна аномалия при $T = 1.9$ К. По-видимому, эта особенность является аномалией Шоттки, но на представленной на рисунке расчетной кривой 5 при $B = 6$ Т этой низкотемпературной особенности вблизи 1.9 К нет. Возможно для описания данной особенности необходимо учесть сверхтонкое взаимодействие, как это было сделано в работах [30,31] при исследовании влияния сверхтонкого взаимодействия на фазовую диаграмму антиферромагнитного упорядочения — как индуцированного внешним магнитным полем вблизи кроссовера, так и спонтанного — в семействе $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Расчеты в [30,31] показали, что сверхтонкое взаимодействие существенно для описания фазовых диаграмм в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при температурах, близких к 1 К, из-за влияния на энергетический спектр иона Ho^{3+} .

Таким образом, наш расчет вклада гольмиевой подсистемы в теплоемкость $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $B = 0$ и 6 Т качественно воспроизводит результаты эксперимента, в частности, подтверждая сдвиг аномалии в поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ с увеличением поля в сторону больших температур.

4. Заключение

В работе рассмотрены магнитные свойства $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определены актуальные для этих свойств параметры соединения. Это рассмотрение дополняет картину, полученную ранее для $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $R = \text{Pr}$ [19], Nd [16], Tb [13–15], Dy [17,18], Er [20,21]. Единый теоретический подход основан на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и приближения молекулярного поля. Параметры

$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ определены при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными [1–3]. Значения найденных параметров кристаллического поля, констант λ_1 , λ_{fd} и λ_2 сравнимы по величине с параметрами ферроборатов с $R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Er}$.

Проведенные расчеты позволили показать, что спонтанный спин-переориентационный переход является магнитным аналогом эффекта Яна–Теллера. Описаны индуцированные внешним магнитным полем при $T < T_{\text{SR}}$ фазовые переходы: спин-флоп-переход при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. Найденные параметры $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволили описать экспериментальные кривые намагничивания $M_{c,a}(B)$ для разных температур, а также экспериментальную зависимость $B_{\text{SF}}(T)$: критическое поле спин-флоп-перехода уменьшается с возрастанием температуры вследствие уменьшения суммарной эффективной константы анизотропии соединения. Получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных температурных зависимостей $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур при $\Theta = -210 \text{ K}$. Показано, что возрастание кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ ниже температуры Нееля связано с вкладом редкоземельной подсистемы. Некоторые особенности магнитных характеристик $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в низкотемпературной области не удалось количественно описать, используя набор параметров, определенный при интерпретации другой совокупности экспериментальных данных. Причиной отсутствия количественного совпадения могут быть также возможные эффекты разориентации поля или различные калибровки измеряемых величин в разных экспериментах.

Список литературы

[1] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakivskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 365 209 (2008).

[2] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **80**, 104 424 (2009).

[3] A. Pankrats, G. Petrakivskii, A. Kartashev, E. Eremin, V. Temerov. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 436 001 (2009).

[4] 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).

[5] 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).

[6] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камиллов, 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).

[7] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero. *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).

[8] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, E.A. Popova, A.N. Vasiliev, D.V. Volkov. Abstracts of Moscow Int. Symp. on magnetism. MSU, Moscow, Russia (2005). P. 668.

[9] М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, Л.Н. Безматерных. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1652 (2006).

[10] T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Phys. Lett. A* **368**, 408 (2007).

[11] Y. Hinatsy, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).

[12] C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, J. Carcia Sole, Z.D. Luo. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 8071 (2001).

[13] 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-во РГПУ, Ростов н/Д (2006). Т. 1. С. 78.

[14] 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. Kligel. *Phys. Rev. B* **75**, 224 413 (2007).

[15] D.V. Volkov, E.A. Popova, N.P. Kolmakova, A.A. Demidov, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e717 (2007).

[16] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).

[17] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **133**, 830 (2008).

[18] Д.В. Волков, А.А. Демидов. Тр. 35-го Совещ. по физике низких температур. Черногоровка (2009). С. 158.

[19] A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev. *Physica B* **404**, 213 (2009).

[20] D.V. Volkov, A.A. Demidov. Abstracts of Int. conf. on functional materials (ICFM-2009). Crimea, Ukraine (2009). P. 159.

[21] Д.В. Волков, А.А. Демидов. Тр. II Междунар. междисциплинар. симп. „Среды со структурным и магнитным упорядочением“ (Multiferroics-2009). Ростов н/Д (2009). С. 62.

[22] 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).

[23] C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, I. Gudim. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 196 227 (2007).

[24] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. Palstra. *Acta Cryst. B* **61**, 481 (2005).

[25] B.J. Wybourne. *Spectroscopic properties of rare earths*. J. Wiley&Sons, USA (1965). P. 171.

[26] 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“ (HMMM-21). М. (2009). С. 510.

[27] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). С. 103.

[28] G.A. Gehring, K.A. Gehring. *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1 (1975).

[29] F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. B* **73**, 054 435 (2006).

[30] А.А. Демидов. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (2004). 25 с.

[31] Z.A. Kazei, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 590 (2003).