

# Эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , $R = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$

© Д.В. Волков, А.А. Демидов\*, Н.П. Колмакова\*, Л.В. Такунов\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\* Брянский государственный технический университет,  
241035 Брянск, Россия

E-mail: npk@tu-bryansk.ru

Теоретически исследованы эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с различными редкими землями. Редкоземельный гамильтониан выписан в мультипольном приближении. Рассчитаны полевые и температурные зависимости мультипольных моментов и деформационных восприимчивостей редкоземельных ионов в структуре ферробората. Проведен сравнительный анализ аномалий теплового расширения и упругих констант редкоземельных ферроборатов с ионами Tb и Dy, имеющих одинаковую магнитную структуру, но разную степень анизотропии редкоземельных ионов.

Работа выполнена частично при поддержке гранта Президента РФ (МК-4393.2006.2) и Международного научно-технического центра (проект 3501).

PACS: 75.80.+q, 63.20.Kr, 71.70.Ch

## 1. Введение

В формировании физических свойств редкоземельных (РЗ) соединений важнейшую роль играет кристаллическое поле, которое в значительной степени определяет электронную структуру (энергетический спектр и волновые функции) РЗ-ионов. При низких температурах существенный вклад вносит также магнитоупругое взаимодействие, связанное с изменением асферичности  $4f$ -оболочки РЗ-иона при изменении внешних параметров (температуры, магнитного поля и т.д.). Магнитоупругие явления (магнитострикция, аномалии параметров решетки и упругих констант) сильно зависят от РЗ-иона и симметрии его окружения. Кристаллическая структура РЗ-ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при высоких температурах описывается пространственной группой  $R32(D_3^2)$ . Ее главной особенностью являются направленные вдоль тригональных осей  $c$  спиральные цепочки соединенных по ребру октаэдров  $\text{FeO}_6$ . Подсистема ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих соединениях антиферромагнитно упорядочивается при температурах Нееля  $T_N$  порядка 30–40 К для любого РЗ-элемента. РЗ-подсистема подмагничена за счет  $f-d$ -взаимодействия. За магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов ответственны редкие земли. На основании расчетов в модели кристаллического поля в нашей работе [1] было предсказано, что в ферроборатах с Tb и Dy все магнитные моменты ориентированы вдоль тригональной оси, а в ферроборатах с Nd и Er они должны лежать в базисной плоскости. Спектроскопические исследования [2] подтвердили этот результат. Для некоторых РЗ-ферроборатов ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) была установлена [3,4] корреляция магнитоупругих и магнитоэлектрических

свойств, которая позволяет отнести их к классу мультиферроиков. В этих же соединениях были обнаружены скачки магнитострикции, составляющие величину  $\sim (1-2) \cdot 10^{-5}$ , в гелиевой области температур в окрестности ориентационных фазовых переходов в полях  $\sim 1 \text{ Т}$  [3,4].

## 2. Методика расчетов

Гамильтониан кристаллического поля для локальной симметрии окружения РЗ-иона с точечной группой  $D_3$  в установке Вайборна [5] может быть записан через неприводимые тензорные операторы  $C_q^k$  в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CF} = & B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) \\ & + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6). \quad (1) \end{aligned}$$

Параметры кристаллического поля  $B_q^k$  для некоторых ферроборатов и изоструктурных им алюмоборатов известны из спектроскопических исследований. РЗ-ферробораты, за исключением неодимового, с понижением температуры претерпевают структурный переход, но известно, что понижение симметрии от  $D_3$  до  $C_2$  фактически не отражается на термодинамических свойствах. Магнитоупругий гамильтониан РЗ-подсистемы должен учитывать и мультипольные операторы четвертого порядка, поскольку квадрупольное приближение, как показало наше исследование, оказывается недостаточным для соединений  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . В симметризованных компонентах тензора деформации  $\epsilon^\mu$  магнитоупругий гамильтониан РЗ-подсистемы в кристалле тригональной

симметрии имеет вид

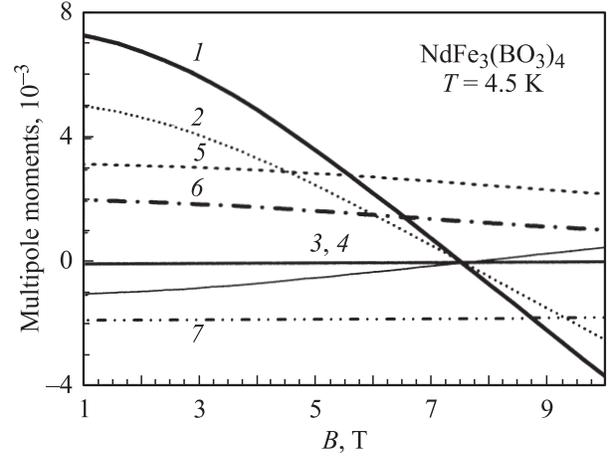
$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{ME}^R = & -\alpha_J \left\{ B_{20}^{\alpha 1} O_2^0 \varepsilon^{\alpha 1} + B_{20}^{\alpha 2} O_2^0 \varepsilon^{\alpha 2} \right. \\
 & + B_{21}^{\varepsilon} (\Omega_2^1 \varepsilon^{\varepsilon 1} + O_2^1 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{21}^{\xi} (O_2^1 \varepsilon^{\xi 1} + \Omega_2^1 \varepsilon^{\xi 2}) \\
 & + B_{22}^{\varepsilon} (O_2^2 \varepsilon^{\varepsilon 1} + \Omega_2^2 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{22}^{\xi} (\Omega_2^2 \varepsilon^{\xi 1} + O_2^2 \varepsilon^{\xi 2}) \left. \right\} \\
 - \beta_J \left\{ & (B_{40}^{\alpha 1} O_4^0 + B_{43}^{\alpha 1} \Omega_4^3) \varepsilon^{\alpha 1} + (B_{40}^{\alpha 2} O_4^0 + B_{43}^{\alpha 2} \Omega_4^3) \varepsilon^{\alpha 2} \right. \\
 & + B_{41}^{\varepsilon} (\Omega_4^1 \varepsilon^{\varepsilon 1} + O_4^1 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{41}^{\xi} (O_4^1 \varepsilon^{\xi 1} + \Omega_4^1 \varepsilon^{\xi 2}) \\
 & + B_{42}^{\varepsilon} (O_4^2 \varepsilon^{\varepsilon 1} + \Omega_4^2 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{42}^{\xi} (\Omega_4^2 \varepsilon^{\xi 1} + O_4^2 \varepsilon^{\xi 2}) \\
 & \left. + B_{44}^{\varepsilon} (O_4^4 \varepsilon^{\varepsilon 1} - \Omega_4^4 \varepsilon^{\varepsilon 2}) + B_{44}^{\xi} (-\Omega_4^4 \varepsilon^{\xi 1} + O_4^4 \varepsilon^{\xi 2}) \right\}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Здесь  $\alpha_J$  и  $\beta_J$  — коэффициенты Стевенса,  $O_n^m$  и  $\Omega_n^m$  — эквивалентные операторы,  $B_{nm}^{\mu}$  — магнитоупругие коэффициенты; выражения для  $\varepsilon^{\mu}$  через декартовы компоненты тензора деформации приведены в [6].

Магнитные и магнитоупругие свойства РЗ-ферроборатов определяются обеими магнитными подсистемами: редкоземельной подсистемой и подсистемой железа. Записывая термодинамический потенциал системы  $F = -k_B T \ln Z$  ( $Z$  — статсумма системы) в первом порядке теории возмущений по  $\mathcal{H}_{ME}^R$  и магнитоупругой энергии Fe подсистемы  $E_{ME}^{\text{Fe}}$ , которая выписана в [7] (см. также [8]), из условия минимума  $F$  можно получить, что выражения для магнитострикции имеют вид линейных комбинаций квадрупольных и мультипольных моментов РЗ-иона и параметров порядка Fe-подсистемы, индуцированных внешним полем выбранного направления. Коэффициентами перед этими характеристиками являются комбинации соответствующих магнитоупругих коэффициентов и определяемых симметрией упругих податливостей. Приведем необходимое для интерпретации эффектов, наблюдаемых в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выражение для продольной магнитострикции вдоль оси  $a$ , где эти комбинации обозначены через  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $A$ ,  $B$  и т.д.

$$\begin{aligned}
 \left[ \frac{\Delta l}{l} \right]_{[100]}^{[100]} = & \Delta \left\{ b l_z^2 + c (l_x^2 - l_y^2) + d l_x l_z + A \alpha_J \langle O_2^0 \rangle \right. \\
 & + B \beta_J \langle O_4^0 \rangle + C \beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle + D \alpha_J \langle \Omega_2^1 \rangle + E \alpha_J \langle O_2^2 \rangle \\
 & \left. + F \beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle + G \beta_J \langle O_4^2 \rangle + H \beta_J \langle O_4^4 \rangle \right\}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

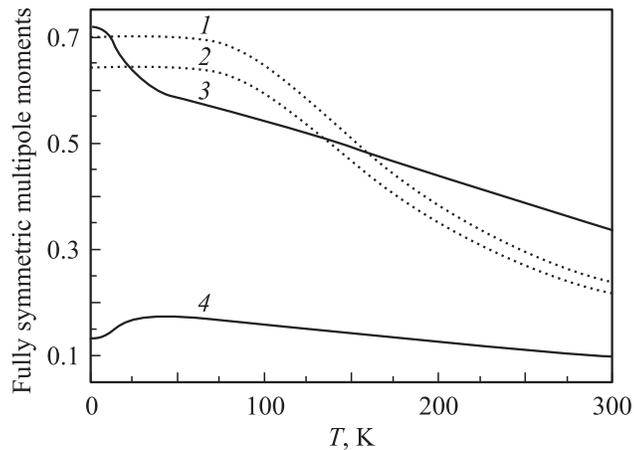
В этом выражении  $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$  — вектор антиферромагнетизма Fe-подсистемы,  $\langle O_n^m \rangle$  и  $\langle \Omega_n^m \rangle$  — тепловые средние соответствующих эквивалентных операторов, рассчитываемые на энергетическом спектре и волновых функциях РЗ-иона, формируемых кристаллическим полем, взаимодействием с Fe-подсистемой и внешним полем. Расчет изменений всех этих тепловых средних и параметров порядка дает возможность понять, какие из них определяют полевые и температурные зависимости магнитострикции.



**Рис. 1.** Полевые зависимости мультипольных моментов иона  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ ,  $T = 4.5$  К:  $\beta_J \langle O_4^3 \rangle$  (1),  $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$  (2),  $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$  (3),  $\alpha_J \langle \Omega_2^1 \rangle$  (4),  $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$  (5),  $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$  (6) и  $\beta_J \langle \Omega_4^1 \rangle$  (7).

### 3. Результаты и обсуждение

Для  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в работе [3] продольная магнитострикция была измерена в поле вдоль оси  $a$  до 10 Т в интервале температур от 4.5 до 28 К. Наблюдаемые низкотемпературные зависимости имеют куполообразную форму. При 4.5 К скачок магнитострикции порядка  $10^{-5}$  К имеет место в окрестности 1 Т. Величина этого скачка быстро уменьшается с ростом температуры. При дальнейшем возрастании поля магнитострикция меняет знак. Кривые намагничивания  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные в работе [9] и интерпретированные в нашей работе [10], показывают, что в поле вдоль оси  $a$  вблизи 1 Т в домене с осью антиферромагнетизма вдоль поля происходит спин-флоп-переход, этот домен и два других разрешенных симметрией домена переходят во флоп-фазу. Таким образом, вблизи 1 Т имеет место фазовый переход первого рода, который сопровождается скачками мультипольных моментов между начальной и флоп-фазами. Эти скачки и ответственны за наблюдаемые скачки магнитострикции. Дальнейшее поведение продольной магнитострикции во флоп-фазе определяется полевыми зависимостями мультипольных моментов. На рис. 1 рассчитанные полевые зависимости мультипольных моментов, входящих в формулу (3), приведены для  $T = 4.5$  К и полей существования флоп-фазы  $B > 1-1.5$  Т. Расчеты проведены для параметров соединения, суммированных в [10]. Видно, что моменты  $\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ ,  $\alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ ,  $\beta_J \langle \Omega_4^3 \rangle$  очень слабо зависят от поля; следовательно, не они определяют магнитостриксию. То же самое относится и к вкладу от железа. Наши расчеты показали, что изменение соответствующих компонент параметра порядка Fe-подсистемы с полем много слабее, чем изменение с полем четырех моментов РЗ-иона, которые меняют знак в поле величиной  $\approx 7.5$  Т. Такое поведение этих моментов находится в полном



**Рис. 2.** Температурные зависимости полносимметричных моментов РЗ-ионов при  $B = 0$  в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (1, 2) и  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (3, 4):  $\beta_J \langle O_4^0 \rangle$  (1, 3) и  $-\alpha_J \langle O_2^0 \rangle$  (2, 4).

качественном согласии с экспериментальной полевой зависимостью магнитострикции [3]. Поскольку мультипольные моменты являются адекватной характеристикой асферичности  $4f$ -оболочки РЗ-иона, изменение их знака можно трактовать, например, как изменение ее формы от вытянутой в данном направлении до сплюснутой. Однако величина поля, в котором РЗ-подсистема изменяет знак своего вклада в магнитострикцию, по данным [3] составляет  $\approx 5.6$  Т. Наши расчеты показывают, что величина этого поля определяется расщеплением основного дублета вследствие  $f-d$ -взаимодействия и соответствующей компонентой  $g$ -тензора, т.е. кристаллическим полем. Обе эти величины были взяты нами из спектроскопических исследований [11]. Отметим, кроме того, что расчеты мультипольных моментов при более высоких температурах показали их уменьшение с температурой, что согласуется с соответствующим уменьшением величины магнитострикции в [3].

Температурные зависимости мультипольных моментов РЗ-ионов и проекций вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{l}$  обуславливают температурные зависимости параметров решетки, т.е. тепловое расширение. В частности, понятно, что при  $T > T_N$ , когда  $l = 0$ , только РЗ-подсистема вносит магнитоупругий вклад в тепловое расширение. Возможность наблюдения этого вклада зависит от температуры Дебая соединения и соответствующего поведения фононов. В низкотемпературной области ( $T < 100$  К), где фононы в основном выморожены, РЗ-вклад в тепловое расширение определяется энергетическим спектром РЗ-иона, формируемым кристаллическим полем. Например, в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T < T_N = 40$  К два нижних уровня иона  $\text{Tb}^{3+}$  расщеплены на величину  $\approx 32 \text{ cm}^{-1}$  из-за  $f-d$ -взаимодействия, а следующие уровни находятся выше  $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ . Соответственно отсутствуют аномалии полносимметричных мультипольных моментов в этом интервале температур

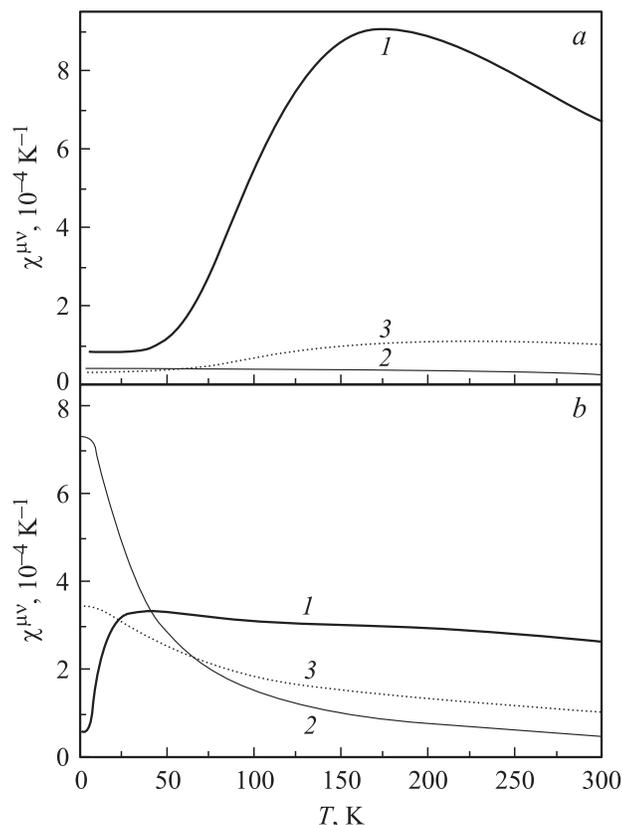
(рис. 2), и аномалий для теплового расширения не ожидается. В  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , напротив, два нижних кramerсовских дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$ , расщепленных  $f-d$ -взаимодействием, образуют более сложную структуру уровней, соответствующие мультипольные моменты зависят от температуры (рис. 2), и аномалии теплового расширения можно наблюдать.

Одним из эффектов кристаллического поля в РЗ-соединениях являются низкотемпературные аномалии упругих констант, которые проявляются для многих РЗ-соединений. Записав термодинамический потенциал системы во втором порядке теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию, можно рассчитать вклад РЗ-подсистемы в упругие константы соединения. Полученные выражения показывают, что изменения упругих констант определяются температурными зависимостями соответствующих деформационных восприимчивостей  $\chi^{\mu\nu}$  (выписанных, например, в [7]), которые в свою очередь определяются энергетическим спектром и волновыми функциями РЗ-иона в рассматриваемом соединении. В качестве примера приведем выражения для магнитоупругого вклада для двух из шести в случае тригональной симметрии упругих констант (обозначения соответствуют общепринятым для симметризованной формы записи [6])

$$C^{\alpha 1} = C_0^{\alpha 1} - (B_{20}^{\alpha 1})^2 \chi^{\alpha \alpha},$$

$$C^{\varepsilon} = C_0^{\varepsilon} - [(B_{22}^{\varepsilon})^2 \chi^{\varepsilon 1 \varepsilon 1} + (B_{21}^{\varepsilon})^2 \chi^{\varepsilon 1 \varepsilon 1} + 2B_{22}^{\varepsilon} B_{21}^{\varepsilon} \chi^{\varepsilon 1 \varepsilon 2}], \quad (4)$$

где  $C_0^{\mu}$  — симметризованные упругие константы без магнитных взаимодействий. Мы рассчитали температурные зависимости деформационных восприимчивостей РЗ-ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с разными редкими землями, чтобы предсказать возможные эффекты. В ферроборатах с  $R = \text{Nd}, \text{Er}$  магнитокристаллическая анизотропия и Fe- и РЗ-подсистем такова, что стабилизирует ориентацию магнитных моментов обеих подсистем в базисной плоскости. Из-за тригональной симметрии могут существовать три типа антиферромагнитных доменов, и это препятствует наблюдению возможных магнитоупругих аномалий упругих констант. В ферроборатах с  $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  все магнитные моменты ориентированы вдоль тригональной оси при  $B = 0$  благодаря огромной анизотропии этих РЗ-ионов в тригональном кристаллическом поле. На рис. 3 изображены температурные зависимости отличных от нуля при  $B = 0$  деформационных восприимчивостей этих соединений. Большой рост (почти на порядок величины) полносимметричной деформационной восприимчивости  $\chi^{\alpha \alpha}$  в интервале температур от 50 до 150 К может привести к возможности наблюдения смягчения модуля Юнга даже в поликристаллическом  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при условии, что фононный вклад не слишком велик в этом температурном интервале. Для  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  возможность наблюдения смягчения модуля Юнга для  $T < 100$  К зависит от знака соответствующих магнитоупругих коэффициентов. Как



**Рис. 3.** Температурные зависимости деформационных восприимчивостей РЗ-иона  $\chi^{\alpha\alpha}$  (1),  $\chi^{\xi^1\xi^1}$  (2) и  $\chi^{\xi^1\xi^1}$  (3) при  $B = 0$  для  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (a) и  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (b).

видно из рис. 3 и формул (4), изменения деформационных восприимчивостей могут усиливать или компенсировать друг друга в поликристаллических образцах. В монокристаллах низкотемпературные аномалии упругих констант  $C^e$ ,  $C^\xi$ ,  $C^{\xi\xi}$ , по-видимому, наблюдаемы, поскольку фонный вклад при  $T < 50$  К обычно выморожен.

#### 4. Заключение

Таким образом, особенности электронной структуры РЗ-ионов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , формируемой кристаллическим полем тригональной симметрии и взаимодействием с Fe-подсистемой и изменяющейся при изменении магнитного поля и температуры, обуславливают разнообразные эффекты в РЗ-ферроборатах. Теоретическое рассмотрение, основанное на модели кристаллического поля, приближении молекулярного поля и теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию, позволило интерпретировать известные экспериментальные данные и предсказать некоторые возможные эффекты в ферроборатах с различными редкими землями.

Авторы благодарят М.Н. Попову и А.Н. Васильева за интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, Е.А. Попова, А.Н. Васильев, Д.В. Волков. In: Abstracts of Moscow Int. Symp. on Magnetism. М. (2005). Р. 668.
- [2] М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Т.Н. Станиславчук, Л.Н. Безматерных. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1652 (2006).
- [3] 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).
- [4] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
- [5] B.J. Wybourne. Spectroscopic properties of rare earths. J. Wiley&Sons, USA (1965). P. 171.
- [6] E. de Lacheisserie. Ann. Phys. **5**, 267 (1970).
- [7] А.А. Демидов, Н.П. Колмакова, Л.В. Такунов, Д.В. Волков. Physica B **398**, 78 (2007).
- [8] В.В. Леманов. Магнитоупругие взаимодействия. В кн.: Физика магнитных диэлектриков / Под ред. Г.А. Смоленского. Л. (1974).
- [9] Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс, Р. Клингелер, Б. Бюхнер, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, А.Н. Васильев. ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
- [10] Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
- [11] Е.Р. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov. Phys. Lett. A. **322**, 239 (2004).