

05
Особенности магнитных свойств редкоземельных ферроборатов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

© Е.В. Еремин^{1,2}, Н.В. Волков^{1,2}, В.Л. Темеров¹, И.А. Гудим¹, А.Ф. Бовина¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: eev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2014 г.)

Раствор-расплавным методом выращены монокристаллы $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 2–300 К и магнитных полях до 9 Т. Обнаружено увеличение магнитной восприимчивости в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при замещении магнитных ионов Sm^{3+} немагнитными ионами La^{3+} . В рамках феноменологической модели качественно объяснено поведение магнитных свойств выращенных монокристаллов. Сделаны оценки констант обменных $d-d$ - и $d-f$ -взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-00307_а), а также в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР в 2014 г. (задание № 3.2534.2014/К).

1. Введение

В последние годы редкоземельные ферробораты со структурой хантита с общей формулой $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$) привлекают повышенное внимание благодаря обнаружению у них свойств, мультиферроиков, характерных для [1,2]. Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (пространственная группа $R32$) являются ориентированные вдоль c -оси спиральные цепочки соприкасающихся по ребру октаэдров FeO_6 . Связи между ионами Fe^{3+} вдоль цепочки и между цепочками таковы, что обменное взаимодействие внутри цепочки сильнее, чем взаимодействие между цепочками. В магнитном отношении ферробораты являются антиферромагнетиками с двумя взаимодействующими магнитными подсистемами (редкоземельного элемента и железа). Fe-подсистема упорядочивается при $T_N = 30-40$ К. Редкоземельная подсистема подмагничена $f-d$ -взаимодействием и вносит существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. Магнитная структура ферроборатов может быть типа „легкая ось“, „легкая плоскость“, либо в них, как в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, реализуется спонтанный спин-переориентационный переход из состояния „легкая ось“ в состояние „легкая плоскость“ при изменении температуры [3,4].

Интерес к $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлен тем, что среди всех ферроборатов с одним типом редкоземельного иона в нем были обнаружены наибольший магнитоэлектрический эффект [5] и гигантский магнитодиелектрический эффект [6]. Вся информация о спектроскопических, магнитных, резонансных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойствах [5–10] свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов железа в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

антиферромагнитно упорядочиваются при $T_N = 32$ К и лежат в базисной ab -плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. Также в базисной плоскости находятся магнитные моменты ионов самария, подмагниченные обменным полем со стороны Fe-подсистемы. Величины магнитных моментов ионов железа и самария, полученные в [10] из анализа данных по дифракции нейтронов на порошках $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в предположении коллинеарности всех магнитных моментов соответственно равны 4.2 и $0.24 \mu_B$ при температуре 1.7 К.

Для понимания роли ионов Sm^{3+} в формировании магнитной структуры, спонтанной поляризации, магнитоэлектрической поляризации и гигантского магнитоэлектрического эффекта в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ можно провести исследования и дальнейший сравнительный анализ ферроборатов с последовательным замещением ионов самария другими редкоземельными элементами. В частности, таким удобным замещающим элементом является лантан. Во-первых, он немагнитный, а значит, не будет оказывать влияние на магнитную анизотропию в кристалле $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Во-вторых, он имеет наибольший среди редкоземельных элементов ионный радиус, а это может повлиять на подвижность катионов в локальном анионном окружении, что в свою очередь приведет к изменению магнитоэлектрических свойств.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств монокристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Дальнейшие исследования спонтанной поляризации, гигантского магнитодиелектрического эффекта и магнитоэлектрической поляризации позволят получить дополнительную информацию о механизмах магнитоэлектрической связи в редкоземельных ферроборатах со структурой хантита.

Таблица 1. Состав растворов-расплавов в квазибинарной форме $(100-n) \text{ mass}\% \{Bi_2Mo_3O_{12} + pB_2O_3 + q[(1-x)Sm_2O_3 + xLa_2O_3]\} + n \text{ mass}\% Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$

x	n	p	q
0	20	3	0.5
0.5	22	3	0.5
0.75	21	3	0.6

Примечание. x — степень замещения ионов Sm ионами La; n — концентрация кристаллообразующих окислов (в соответствии со стехиометрией) в wt.%; p и q — подбираемые коэффициенты, выраженные в количестве молей на 1 моль $Bi_2Mo_3O_{12}$.

Таблица 2. Параметры решетки монокристаллов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ при $T = 293$ К

Монокристалл	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$SmFe_3(BO_3)_4$ [12]	9.5663	7.5896
$Sm_{0.5}La_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$	9.5990	7.6167
$Sm_{0.25}La_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$	9.6077	7.6276

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ выращивались из растворов-расплавов на основе тримоллибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ [11]. Состав растворов-расплавов в квазибинарной форме, концентрация (n) кристаллообразующих окислов, соответствующая стехиометрии $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$, и коэффициенты p, q приведены в табл. 1.

Монокристаллы выращивались в две стадии. Сначала в режиме спонтанного зарождения выращивались кристаллы размером ~ 1 мм. Визуально качественные кристаллы использовались в дальнейшем как заправки. На следующей стадии кристаллы выращивались на заправках с понижением температуры так, чтобы скорость роста не превышала 1 мм/день. В конце роста кристаллы охлаждались до комнатной температуры со скоростью не более 100°C/h .

Магнитные свойства выращенных монокристаллов были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS-9 (QuantumDesign) в интервале температур 2–300 К и магнитных полях до 9 Т.

Рентгеноструктурный анализ производился при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение $CuK\alpha$) на порошке, полученном путем перетираания монокристаллов.

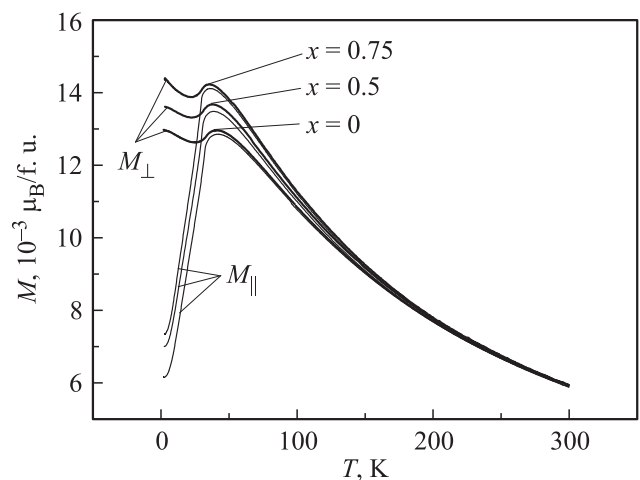
3. Экспериментальные результаты

Как известно [4], при высоких температурах все кристаллы семейства $RFe_3(BO_3)_4$ имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе $R32$. В соединениях с большим ионным радиусом

($R = La-Sm$) эта структура неизменна вплоть до низких температур, тогда как в соединениях с малым ионным радиусом ($R = Eu-Er$) имеет место структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$, температура которого возрастает с уменьшением ионного радиуса [12].

С большой вероятностью можно ожидать, что легирование ионами La (ионный радиус которых больше радиуса ионов Sm^{3+}) приведет к эффективному увеличению радиуса редкоземельного катиона и отсутствию структурного перехода в $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$. Для образцов $Sm_{0.5}La_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и $Sm_{0.25}La_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$ был проведен рентгеноструктурный анализ. Подтверждена фазовая чистота образцов и то, что все рефлексы индцированы одной фазой пространственной группы $R32$, и определены параметры решетки, которые представлены в табл. 2 в сравнении с параметрами для номинально чистого монокристалла $SmFe_3(BO_3)_4$, взятыми из работы [12]. Как видно из таблицы, параметры решетки линейно увеличиваются по мере роста концентрации ионов La.

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности монокристаллов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ с $x = 0, 0.5$ и 0.75 . Измерение намагниченности производилось в магнитном поле 0.1 Т, направленном вдоль кристаллографической c -оси — $M_{\parallel}(T)$ и в базисной плоскости (вдоль a -оси) — $M_{\perp}(T)$. В парамагнитной области для всех трех образцов намагниченность изотропна и подчиняется закону Кюри–Вейсса. Экспериментально найденные парамагнитные температуры Кюри оказались равны $\Theta_1 = -135$ К для $SmFe_3(BO_3)_4$, $\Theta_2 = -125$ К для $Sm_{0.5}La_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и $\Theta_3 = -118$ К для $Sm_{0.25}La_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$. Отрицательный знак указывает на наличие антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной системе. Видно, что абсолютная величина парамагнитной температуры Кюри уменьшается по мере замещения магнитных ионов самария Sm^{3+}

**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$, измеренные в магнитном поле 0.1 Т в геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$.

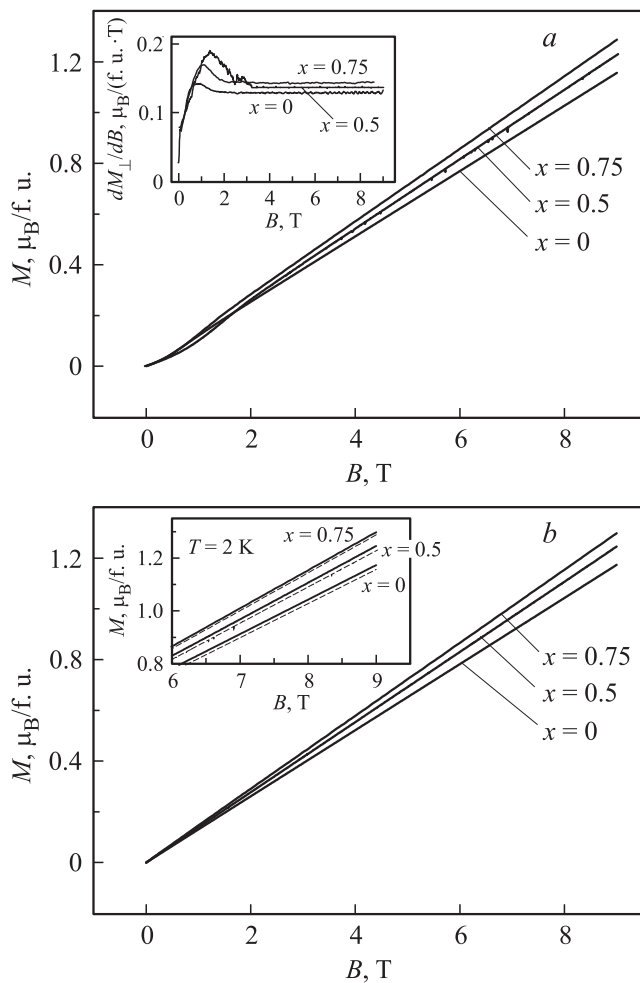


Рис. 2. Кривые намагничивания $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2\text{ K}$ в геометрии $\mathbf{V} \perp c$ (a) и $\mathbf{V} \parallel c$ (b). На вставках приведены производная намагниченности по полю в зависимости от величины магнитного поля для ориентации $\mathbf{V} \perp c$ (часть a) и кривые намагничивания для $\mathbf{V} \parallel c$ (сплошные линии) и $\mathbf{V} \perp c$ (штриховые линии) при $T = 2\text{ K}$ (часть b).

немагнитными ионами лантана La^{3+} . Это указывает на антиферромагнитное взаимодействие ионов Sm^{3+} с ближайшими ионами железа Fe^{3+} .

При температурах $T < T_N \sim 35\text{ K}$ поведение намагниченности для всех составов качественно не отличается от поведения, наблюдавшегося ранее в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [5]. Намагниченность в базисной плоскости монотонно уменьшается по мере уменьшения температуры, а вдоль c -оси практически сохраняет свое значение, равное величине в точке Нееля. Такое поведение свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов железа Fe^{3+} упорядочиваются в базисной плоскости. Из рисунка видно, что по мере роста концентрации ионов La^{3+} магнитный момент в пересчете на формульную единицу увеличивается, причем увеличение не связано с выходом момента из плоскости, так как рост намагниченности имеет место в обоих направлениях.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые зависимостей намагниченности от магнитного поля $M_{\parallel}(B)$, $M_{\perp}(B)$ для $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в базисной плоскости (a) и вдоль c -оси (b) при $T = 2\text{ K}$. Вид кривых для составов при $B > 2\text{ T}$ как в базисной плоскости, так и вдоль тригональной c -оси мало различается, что свидетельствует об одинаковом характере процессов намагничивания. Небольшое различие в величинах $M_{\parallel}(B)$ и $M_{\perp}(B)$ при одной и той же величине магнитного поля (вставка на рис. 2, b) обусловлено влиянием магнитной одноосной анизотропии. Из рисунка видно, что начальный участок $M_{\perp}(B)$ для всех составов имеет нелинейный вид. Такое поведение наблюдается для всех легкоплоскостных ферроборатов. Это связывают с тем, что в тригональных кристаллах с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование трех типов доменов. При намагничивании в базисной плоскости в малых полях вклад в величину намагниченности вносят все три домена с осями антиферромагнетизма под углом 120° друг к другу. В работе [9] был проведен расчет $M_{\perp}(B)$ для $B < 1.5\text{ T}$. В частности, было показано, что процессы намагничивания при различных направлениях поля в базисной плоскости происходят по-разному. При $\mathbf{V} \parallel a$ это спин-флоп-переход в домене с осью антиферромагнетизма вдоль a -оси, а при $\mathbf{H} \parallel b$ — это срыв 30° -градусных доменов в некотором критическом поле.

Из рис. 2, a видно, что низкополевое поведение намагниченности различно для составов с разным уровнем допирования ионами La^{3+} . Лучше всего это видно из вставки к рис. 2, a, где приведена магнитная восприимчивость dM_{\perp}/dB . Все составы имеют различную величину разворота доменов по направлению магнитного поля. Критические поля можно оценить по максимуму на кривых. Как видно из рис. 2, a (вставка), они равны 0.8 T для состава с $x = 0$, 1.5 T для $x = 0.5$ и 1 T для $x = 0.75$.

При увеличении температуры поведение полевых зависимостей намагниченности качественно не изменяется. $M_{\parallel}(B)$ имеет линейный вид во всем температурном интервале (рис. 3, b, d). Зависимость $M_{\perp}(B)$ становится линейной ниже температуры перехода $T_N \approx 35\text{ K}$ (рис. 3, a, c). На рис. 3 показаны полевые зависимости намагниченности $M_{\perp}(B)$ и $M_{\parallel}(B)$ для составов $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (a, b) и $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (c, d).

4. Обсуждение результатов

Представленные выше результаты свидетельствуют о парадоксальной ситуации: по мере замещения магнитных ионов Sm^{3+} немагнитными ионами La^{3+} в ферроборатах $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ величина магнитной восприимчивости увеличивается. Это кажется немного странным, ведь если сравнить магнитные восприимчивости $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (ионы Y^{3+} , так же как и ионы La^{3+} , являются немагнитными), то окажется, что величина магнитного момента у последнего меньше

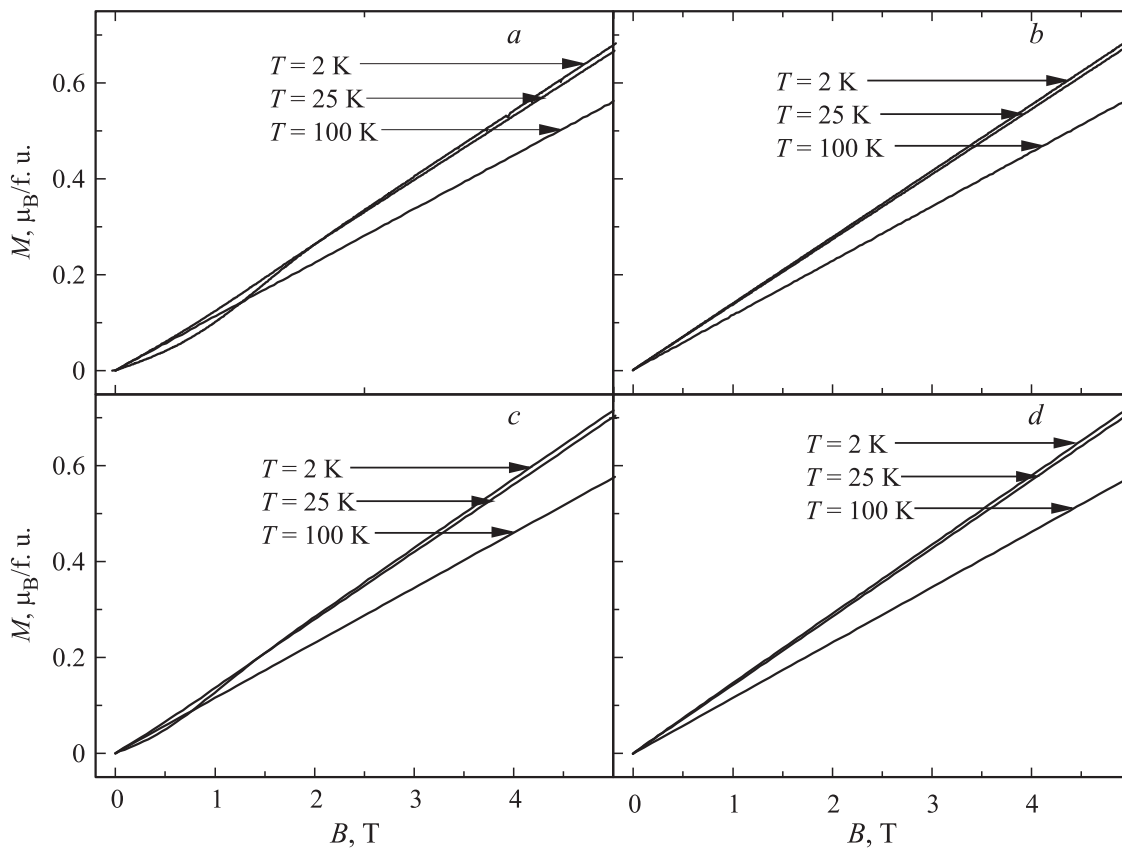


Рис. 3. Кривые намагничивания для $Sm_{0.5}La_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ (a, b) и $Sm_{0.25}La_{0.75}Fe_3(BO_3)_4$ (c, d). a, c — ориентация $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$; b, d — $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

во всем измеренном температурном диапазоне и в магнитных полях до 5 Т. Например, для ориентации $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ при $T = 2 \text{ K}$ и в магнитном поле 5 Т $M_{\perp} = 0.58 \mu_B$ на формульную единицу [13], тогда как для $SmFe_3(BO_3)_4$ при тех же температуре и магнитном поле $M_{\perp} = 0.64 \mu_B$ (рис. 3). По мере замещения ионов Sm^{3+} ионами La^{3+} величина магнитного момента становится еще больше. И если бы нам удалось вырастить стабильную тригональную фазу $LaFe_3(BO_3)_4$, то величина магнитного момента такого соединения была бы однозначно больше, чем у $YFe_3(BO_3)_4$, хотя магнитная структура, определяемая только подрешеткой ионов железа, у обоих соединений одинакова. Почему так происходит, сказать трудно. Можно лишь предположить, что в силу различия ионных радиусов La^{3+} и Y^{3+} различаются обменные взаимодействия, осуществляемые между ионами Fe^{3+} по пути Fe–O–Fe или Fe–O–B–O–Fe, из-за изменения интегралов перекрытия волновых функций.

На наш взгляд, описанное выше явление должно объясняться конкуренцией обменных d–d- и d–f-взаимодействий. Магнитную структуру редкоземельных ферроборатов со структурой хангита можно представить следующим образом [9] (рис. 4): магнитные моменты ионов железа объединяются в две антиферромагнитно взаимодействующие подрешетки, ионы самария не связаны обменным взаимодействием друг с другом, но ан-

тиферромагнитно взаимодействуют с соседними ионами железа, которые объединяются в одну из подрешеток. Для описания наблюдаемых магнитных свойств кристаллов $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ запишем термодинамический

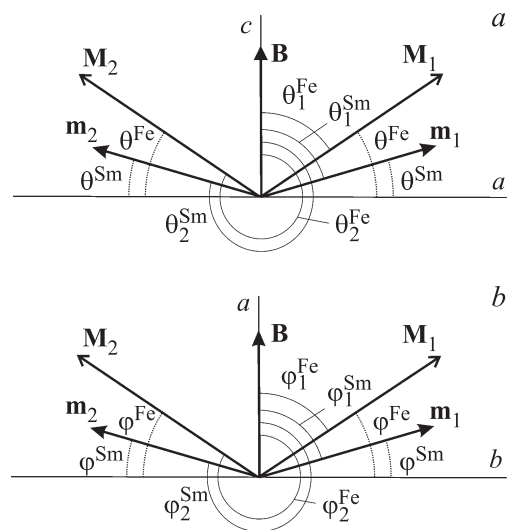


Рис. 4. Схематическое изображение магнитной структуры $Sm_{1-x}La_xFe_3(BO_3)_4$ в случае ориентации магнитного поля вдоль c-оси (a) и вдоль a-оси (b).

потенциал при $T = 0$ К, при этом для простоты будем пренебрегать анизотропией в базисной плоскости:

$$F = F_{d-d} + F_{d-f} + F_{1d} + F_{1f} + F_Z, \quad (1)$$

где $F_{d-d} = \lambda_{d-d} \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2$ — энергия обменного взаимодействия подрешеток железа, $F_{d-f} = \lambda_{d-f} (\mathbf{M}_1 \mathbf{m}_1 + \mathbf{M}_2 \mathbf{m}_2)$ — энергия обменного взаимодействия подрешетки железа с подрешеткой самария, $F_{1d} = K_{1d} [\cos^2(\theta_1^{\text{Fe}}) + \cos^2(\theta_2^{\text{Fe}})]$, $F_{1f} = K_{1f} [\cos^2(\theta_1^{\text{Sm}}) + \cos^2(\theta_2^{\text{Sm}})]$ — энергии магнитной одноосной анизотропии подрешеток железа и самария соответственно, $F_Z = -\mathbf{H}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) - (\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2)$ — энергия зеемановского взаимодействия. Здесь λ_{d-d} , λ_{d-f} — константы обменного взаимодействия, $K_{1d} > 0$, $K_{1f} > 0$ — константы одноосной анизотропии. Магнитные моменты i -й подрешетки железа \mathbf{M}_i и самария \mathbf{m}_i в расчете на формульную единицу определяются соотношениями

$$\mathbf{M}_i = 3g_s \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad \mathbf{m}_i = x g_J \mu_B \langle \mathbf{J}_i \rangle, \quad (2)$$

где $g_s = 2$ — g -фактор, учитывающий только спиновый момент ионов железа, $g_J = 2/7$ — фактор Ланде для иона самария, \mathbf{S}_i — оператор спинового момента иона железа, \mathbf{J}_i — оператор полного момента иона самария, x — концентрация ионов самария.

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле \mathbf{H} направлено вдоль c -оси (рис. 4, а). Тогда, переходя к записи векторов \mathbf{M}_i и \mathbf{m}_i в сферической системе координат и учитывая, что векторы \mathbf{H} , \mathbf{M}_i и \mathbf{m}_i лежат в одной плоскости, получим

$$\begin{aligned} F = & \lambda_{d-d} M^2 \cos(\theta_1^{\text{Fe}} - \theta_2^{\text{Fe}}) \\ & + \lambda_{d-f} M m [\cos(\theta_1^{\text{Sm}} - \theta_1^{\text{Fe}}) + \cos(\theta_2^{\text{Sm}} - \theta_2^{\text{Fe}})] \\ & + K_{1d} (\cos^2 \theta_1^{\text{Fe}} + \cos^2 \theta_2^{\text{Fe}}) + K_{1f} (\cos^2 \theta_1^{\text{Sm}} + \cos^2 \theta_2^{\text{Sm}}) \\ & - H M (\cos \theta_1^{\text{Fe}} + \cos \theta_2^{\text{Fe}}) - H m (\cos \theta_1^{\text{Sm}} + \cos \theta_2^{\text{Sm}}). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь M , m — величины магнитных моментов подрешетки железа и самария соответственно, H — величина внешнего магнитного поля.

Для отыскания равновесного состояния магнитной структуры минимизируем термодинамический потенциал по углам. Далее введем обозначения $\theta_1^{\text{Fe}} = \frac{\pi}{2} - \theta^{\text{Fe}}$, $\theta_2^{\text{Fe}} = \frac{3\pi}{2} + \theta^{\text{Fe}}$, $\theta_1^{\text{Sm}} = \frac{3\pi}{2} + \theta^{\text{Sm}}$ и $\theta_2^{\text{Sm}} = \frac{\pi}{2} - \theta^{\text{Sm}}$ (рис. 4, а) и получим систему двух независимых уравнений

$$\begin{aligned} H_d \sin 2\theta^{\text{Fe}} + H_f \frac{m}{M} \sin(\theta^{\text{Fe}} + \theta^{\text{Sm}}) \\ + \frac{H_{1d}}{2} \sin 2\theta^{\text{Fe}} - H \cos \theta^{\text{Fe}} = 0, \end{aligned} \quad (4a)$$

$$H_f \sin(\theta^{\text{Fe}} + \theta^{\text{Sm}}) + \frac{H_{1f}}{2} \sin 2\theta^{\text{Sm}} - H \cos \theta^{\text{Sm}} = 0, \quad (4b)$$

где $H_d = \lambda_{d-d} M$, $H_f = \lambda_{d-f} M$, $H_{1d} = 2K_{1d}/M$, $H_{1f} = 2K_{1f}/m$.

К сожалению, система уравнений (4а) и (4б) не имеет решения в аналитическом виде. Поэтому ограничимся случаем, когда углы θ^{Fe} и θ^{Sm} малы. Такое предположение правомерно, так как, например, в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где имеется только магнитная подсистема железа, угол $\theta^{\text{Fe}} \approx 2^\circ$ в поле 5 Т при температуре 2 К [13]. В таком случае можем разложить углы θ^{Fe} и θ^{Sm} в ряд, ограничившись первым порядком малости. В итоге получим следующие выражения для этих углов, учитывая, что $H_{1d} \ll H_d$ и $H_{1f} \ll H_f$:

$$\theta^{\text{Fe}} = \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{H}{2H_d + \frac{m}{M} H_{1f} + H_{1d}}, \quad (5a)$$

$$\theta^{\text{Sm}} = \left[\frac{1}{H_f} - \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{1}{2H_d + \frac{m}{M} H_{1f} + H_{1d}}\right] H. \quad (5b)$$

Выражения для углов в случае, когда внешнее магнитное поле направлено в базисной плоскости без учета анизотропии в базисной плоскости, можно получить, проделав аналогичные действия, положив в (3) $H_{1d} = 0$ и $H_{1f} = 0$,

$$\varphi^{\text{Fe}} = \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{H}{2H_d}, \quad (6a)$$

$$\varphi^{\text{Sm}} = \left[\frac{1}{H_f} - \left(1 - \frac{m}{M}\right) \frac{1}{2H_d}\right] H, \quad (6b)$$

где φ^{Fe} и φ^{Sm} — углы между векторами \mathbf{M}_i и \mathbf{m}_i соответственно и осью x (рис. 4, б).

Полный магнитный момент для $M_\perp(B)$ и $M_\parallel(B)$ в расчете на формульную единицу и при выполнении условия малости углов будет равен

$$M_\parallel = M\theta^{\text{Fe}} + m\theta^{\text{Sm}}, \quad M_\perp = M\varphi^{\text{Fe}} + m\varphi^{\text{Sm}}. \quad (7)$$

Энергию одноосной анизотропии обозначим как $H_{\text{eff}} = \frac{m}{M} H_{1f} + H_{1d}$. Ранее с помощью нейтрографии [10] были определены магнитные моменты ионов железа $\mu_{\text{Fe}} = 4.2 \mu_B$ и самария $\mu_{\text{Sm}} = 0.24 \mu_B$. Положив $M = 3\mu_{\text{Fe}}$ и $m = x\mu_{\text{Sm}}$ и варьируя H_d , H_f и H_{eff} , мы предприняли попытки подогнать зависимости $M_\perp(B)$ и $M_\parallel(B)$ к экспериментальным кривым, используя выражения (7), (6) и (5). Однако никакими разумными значениями H_d , H_f и H_{eff} не удалось удовлетворительно описать кривые намагничивания. Поэтому дополнительно к трем представленным параметрам мы варьировали еще и магнитный момент иона самария μ_{Sm} .

На рис. 5 представлены результаты расчета $M_\perp(B)$ и $M_\parallel(B)$ в сравнении с экспериментальными результатами. Наилучшее согласие достигается при следующих значениях подгоночных параметров: $H_d = 43$ Т, $H_f = 90$ Т, $H_{\text{eff}} = -1.2$ Т, $m = 1.7 \mu_B$. Полученные параметры несколько отличаются от ранее вычисленных значений. Так, в [4] $H_d = 64$ Т, $H_f = 30$ Т, а в [9] $H_d = 59$ Т, $H_f = 53$ Т. Отметим, что в работе [7] значение поля обменного f - d -взаимодействия $H_f = 94$ Т было определено по расщеплению основного дублета

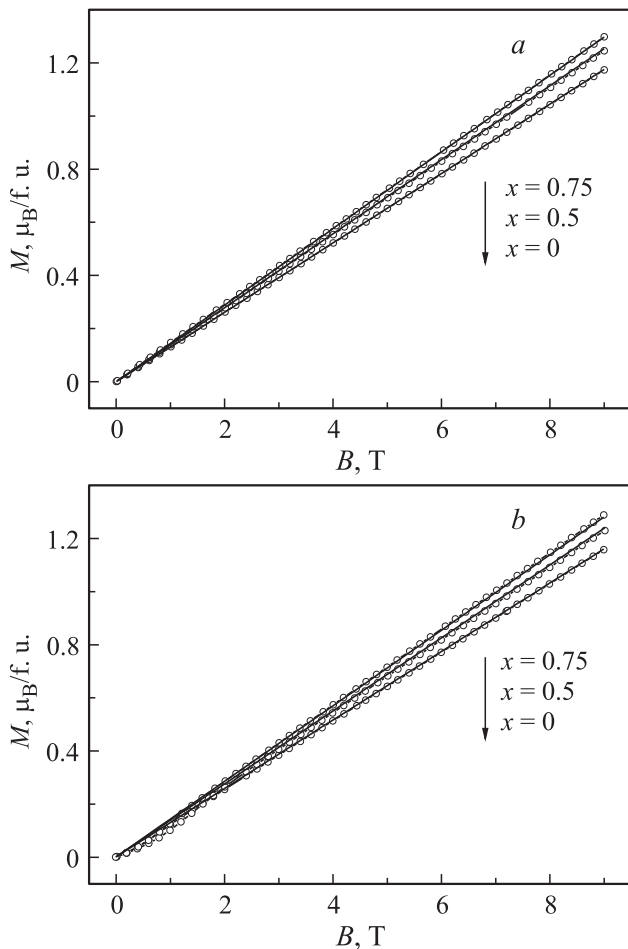


Рис. 5. Кривые намагничивания $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $M_{||}(B)$ (a) и $M_{\perp}(B)$ (b) при $T = 2\text{ K}$. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет.

иона самария Sm^{3+} , что наиболее точно согласуется с нашими результатами.

Отрицательное значение $H_{\text{эф}}$ указывает на то, что намагниченность $M_{||}(B)$ имеет большие значения, чем $M_{\perp}(B)$, при тех же значениях температуры и магнитного поля (вставка на рис. 2, b). Результат получился неожиданным, так как и температурные зависимости намагниченности (рис. 1), и данные нейтронографических исследований [10] указывают на то, что в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет место анизотропия типа „легкая плоскость“. Данный результат объяснить сложно. Можно только предположить, что уменьшение величины намагниченности, когда магнитное поле приложено в базисной плоскости, связано с наличием магнитных доменов с осями антиферромагнетизма, расположенными под углом 120° друг к другу.

5. Заключение

Раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута были выращены монокристаллы

$\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$). Проведен рентгеноструктурный анализ выращенных монокристаллов. Подтверждена фазовая чистота образцов и определены параметры решетки. Исследованы магнитные свойства монокристаллов в широких диапазонах температур и магнитных полей.

Обнаружено увеличение магнитного момента в $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при замещении магнитных ионов Sm^{3+} немагнитными ионами La^{3+} . В рамках феноменологической модели качественно объяснено магнитное поведение выращенных монокристаллов. Проведены оценки параметров обменных $d-d$ - и $d-f$ -взаимодействий. Найденное ранее значение поля обменного $f-d$ -взаимодействия $H_f = 94\text{ T}$ [7], которое было определено по расщеплению основного дублета иона самария Sm^{3+} , очень хорошо согласуется с нашим результатом: $H_f = 90\text{ T}$. Этого нельзя сказать о величине поля обменного $d-d$ -взаимодействия, которое оказалось примерно в 1.5 раза меньше, чем значения, оцененные в ранее представленных работах [4,9].

Отметим необходимость дальнейшего исследования магнитной структуры кристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Для полного понимания всей картины необходимо провести нейтронографические исследования в магнитных полях.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] А.Н. Васильев, Е.А. Попова. ФНТ **32**, 968 (2006).
- [4] 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).
- [5] Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов. ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
- [6] А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).
- [7] Е.Р. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. Phys. Lett. A **374**, 1790 (2010).
- [8] А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных. Письма в ЖЭТФ **94**, 318 (2011).
- [9] А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремич, В.Л. Темеров. ЖЭТФ **143**, 922 (2013).
- [10] C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov. J. Phys.: Cond. Matter. **24**, 386 002 (2012).
- [11] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbova. Cryst. Rep. **50**, 97 (2005).
- [12] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
- [13] Е.А. Попова, А.Н. Васильев, В.Л. Темеров, Л.Н. Безматерных, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 116 006 (2010).