

05,06

Особенности магнитных свойств алюмоборатов $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$

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

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

²Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: eev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2015 г.)

Раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута выращены монокристаллы $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ с $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1$. Исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 4.2–295 К и магнитных полях до 9 Т. Определены значения эффективных магнитных моментов $\mu_{eff} \parallel$ и $\mu_{eff} \perp$. Обнаружено отличие в температурной зависимости экспериментально определенной восприимчивости и рассчитанной из предположения, что вклады в магнитную восприимчивость ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} пропорциональны долям от восприимчивости $TbAl_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-42-04186_p_сибирь_a).

1. Введение

Тригональные редкоземельные оксибораты $RMe_3(BO_3)_4$ (где, $R = Y, La-Lu; M = Fe, Al, Cr, Ga, Sc$) в последние годы интенсивно исследуются многими российскими и зарубежными научными группами (см., например, [1–7]). Для боратов с двумя магнитными подсистемами (ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$) установлена их принадлежность к мультиферроикам [1,3,7]. Недавно было обнаружено, что в алюмоборатах $RAl_3(BO_3)_4$, которые ранее привлекали внимание главным образом в связи с их оптическими и магнитооптическими свойствами, имеют место гигантские значения магнитоэлектрической поляризации [8–11]. В $HoAl_3(BO_3)_4$ рекордная для мультиферроиков магнитоэлектрическая поляризация при $T = 5$ К в поле 9 Т составляет $\Delta P_{ab}(B_b) = -5240 \mu C/m^2$ [11] и в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации, в том числе и в ферроборатах.

Аномальная температурная зависимость магнитоэлектрической поляризации обнаружена в $TbAl_3(BO_3)_4$. Она связана с возрастающей с ростом температуры заселенностью верхних энергетических уровней основного мультиплета иона Tb^{3+} [12].

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ в $RAl_3(BO_3)_4$, полного понимания механизмов магнитоэлектрического взаимодействия в алюмоборатах и роли R -иона в происходящих процессах нет. В работе [13] было показано, что различие в величинах поляризации в $HoAl_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$ обусловлено главным образом различием в величинах магнитострикции.

Представляет большой интерес синтез и исследование новых алюмоборатов замещенных составов $R1_{1-x}R2_xAl_3(BO_3)_4$, обеспечивающих еще большее разнообразие наблюдаемых эффектов и, возможно, их уси-

ление. Например в [14] выявлено, что максимальная величина поляризации в $Ho_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$ больше, чем в чистом $HoFe_3(BO_3)_4$. В работе [15] экспериментальные и теоретические исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств $Ho_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$ позволили проанализировать возможные причины уменьшения индуцированной магнитным полем поляризации и сделать вывод о большом влиянии на магнитоэлектрические свойства кристаллического поля.

Данная работа посвящена синтезу и экспериментальному исследованию новых замещенных алюмоборатов $Ho_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4$ и их сравнению с магнитными свойствами $HoAl_3(BO_3)_4$ и $TbAl_3(BO_3)_4$.

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ с $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1$ выращивались из раствора-расплава массой 150 г на основе молибдата висмута [16]. Раствор-расплавную систему удобно представить в квазибинарной форме $(100 - n) \text{ wt.}\% [Bi_2Mo_3O_{12} + 1.5B_2O_3 + 0.4Li_2MoO_4] + n \text{ wt.}\% Ho_{1-x}Tb_xAl_3(BO_3)_4$. Для концентрации $n = 10$ температура насыщения (T_{sat}) была в районе 985–975°C, а ее концентрационная зависимость $dT_{sat}/dn \approx 30^\circ C \text{ wt.}\%$. Кристаллы выращивались на затравках в режиме с понижением температуры 1°C/day. Стартовая температура была $T = T_{sat} - 7^\circ C$. Выращенные кристаллы имели размер порядка 4–6 мм. По завершению процесса выращивания кристаллы охлаждались до комнатной температуры со скоростью не более 100°C/h.

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS (QuantumDesign) в диапазоне температур 4.2–300 К и магнитных полях до 9 Т.

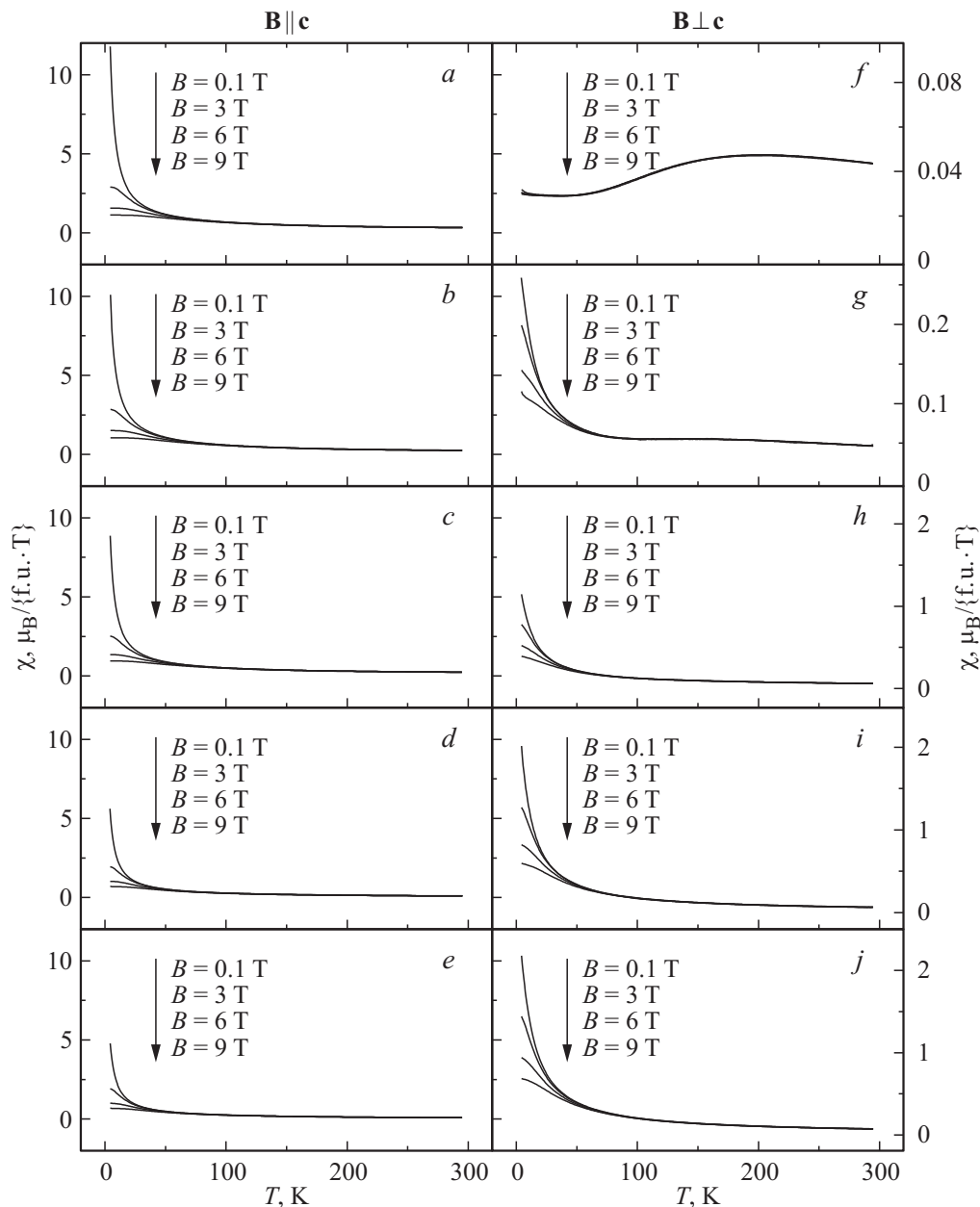


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$, полученные в разных магнитных полях. *a* и *f* — $x = 0$; *b* и *g* — $x = 0.1$, *c* и *h* — $x = 0.5$, *d* и *i* — $x = 0.9$, *e* и *j* — $x = 1$.

3. Результаты и обсуждение

Все алюмобораты со структурой хангита имеют тригональную структуру, которая принадлежит к пространственной группе $R32$. Исследования магнитных свойств проводились на выращенных монокристаллах $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ с $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1$ в магнитных полях $B = 0.1, 3, 6$ и 9 Т, при ориентации магнитного поля вдоль c -оси третьего порядка и вдоль a -оси, перпендикулярной c -оси.

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых монокристаллов, выраженной в магнетонах Бора на формульную

единицу. Из рисунка видно, что для всех составов зависимости $\chi_{||}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ (за исключением кривых $\chi_{\perp}(T)$ для $TbAl_3(BO_3)_4$), имеют одинаковый вид, типичный для парамагнетика, и различаются лишь по величине. При низких температурах, начиная примерно с 50 К, температурная зависимость восприимчивости, измеренная в разных магнитных полях, отличается друг от друга. Очевидно это связано с приближением к точке насыщения парамагнитных материалов.

Используя закон Кюри–Вейса, из высокотемпературной зависимости магнитной восприимчивости можно определить парамагнитную температуру Кюри θ , и эффективный магнитный момент иона в элементарной

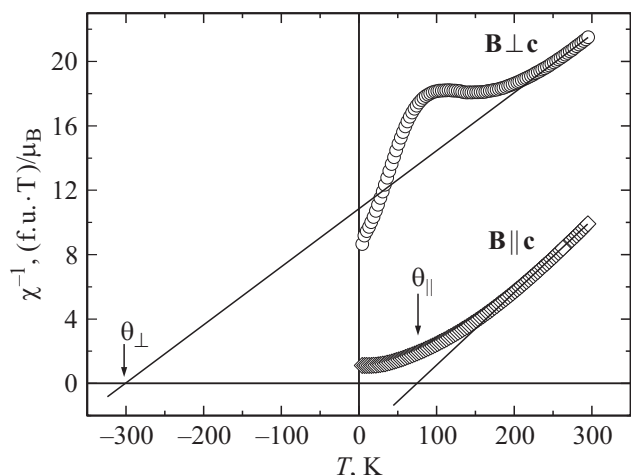


Рис. 2. Обратная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная в магнитном поле 9 Т для состава $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(BO_3)_4$.

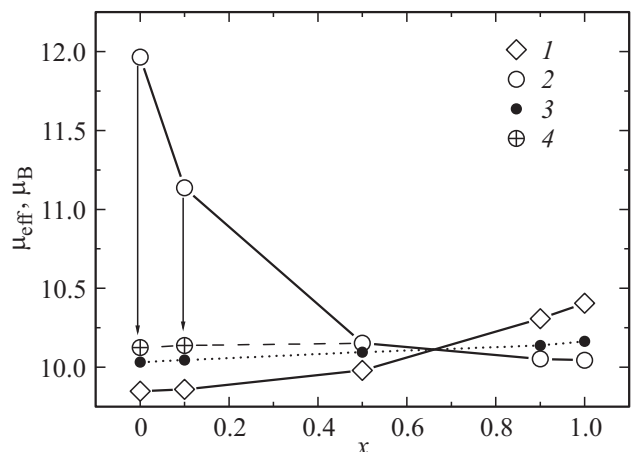


Рис. 3. Эффективные магнитные моменты кристаллов $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$, полученные для магнитного поля $B \parallel c$ (1) и $B \perp c$ (2), 3 — расчетные значения μ_{eff} для $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$, 4 — расчетные значения для $\mu_{eff\perp}$.

ячейке. На рис. 2 в качестве примера показана такая зависимость для состава $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(BO_3)_4$, полученная в магнитном поле 9 Т в различной геометрии эксперимента ($B \parallel c$ и $B \perp c$).

Для $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ на рис. 3 представлены зависимости от параметра x эффективного магнитного момента $\mu_{eff\parallel}$ и $\mu_{eff\perp}$, полученные в направлении магнитного поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ соответственно. Ясно видна анизотропия μ_{eff} . Так, с возрастанием x для $B \parallel c$ наблюдается увеличение $\mu_{eff\parallel}$, а для $B \perp c$ наблюдается уменьшение величины $\mu_{eff\perp}$. Причем зависимость $\mu_{eff\perp}(x)$ имеет линейный вид только при больших $x \geq 0.5$. На наш взгляд, это связано со следующим. Как видно из рис. 1, а и f ион Tb^{3+} в достаточно хорошем приближении является изинговским ионом. При намагничивании вдоль изинговской c -оси при низких температурах насыщение

достигается в относительно слабых полях порядка 1–2 Т. В перпендикулярных c -оси направлениях магнитная восприимчивость много меньше, почти линейно зависит от магнитного поля и слабо зависит от температуры, что указывает на ее ванфлековское происхождение, т.е. обусловлено примешиванием в магнитном поле возбужденных состояний иона Tb^{3+} к основному. Поэтому форма зависимости магнитной восприимчивости от температуры имеет такой несвойственный для классических парамагнетиков вид (рис. 1, f), а линейный участок обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ начинается в относительно высоких температурах (~ 250 К). Поэтому в наших экспериментах имеет место существенная ошибка в определении $\mu_{eff\perp}$ в тех составах, где присутствуют в большом количестве ионы Tb^{3+} . Таким образом, найденные нами значения $\mu_{eff\perp} = 11.9 \mu_B$ для $TbAl_3(BO_3)_4$ и $\mu_{eff\perp} = 11.1 \mu_B$ для $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ (рис. 2) требуют уточнения.

Попробуем оценить, какие должны быть значения $\mu_{eff\perp}$ для вышеупомянутых соединений. Как известно, эффективные магнитные моменты для свободных ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} равны соответственно $9.7 \mu_B$ и $10.6 \mu_B$. Тогда для $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ величина $\mu_{eff} = (1/3)\mu_{eff\parallel} + (2/3)\mu_{eff\perp}$ должна линейно возрастать при увеличении x (3 на рис. 3). В этом случае значение $\mu_{eff\perp}$ для $TbAl_3(BO_3)_4$ и $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ должны быть $10.12 \mu_B$ и $10.14 \mu_B$ соответственно (4 на рис. 3).

На рис. 4 представлены температурные зависимости разности между вычисленными значениями магнитной восприимчивости χ_{cal} и экспериментально определенной магнитной восприимчивости χ_{exp} , измеренной в магнитном поле 9 Т. χ_{cal} рассчитывалась из того факта, что вклады в магнитную восприимчивость ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} пропорциональны долям от восприимчивости $TbAl_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ соответственно: $\chi_{cal}(x) = (1-x) \cdot \chi_{TbAl_3(BO_3)_4} + x \cdot \chi_{HoAl_3(BO_3)_4}$. Из рисунка видно, что при высоких температурах χ_{exp} и χ_{cal} практически совпадают. При понижении температуры

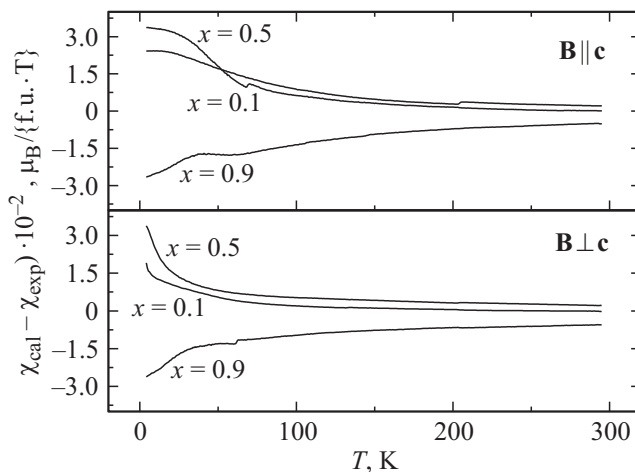


Рис. 4. Температурная зависимость разности $\chi_{cal} - \chi_{exp}$ для $B \parallel c$ и $B \perp c$ в магнитном поле 9 Т.

разность $\chi_{cal} - \chi_{exp}$ увеличивается и при температурах $T \approx 30-50$ К значительно возрастает. Причем для составов с $x = 0.1$ и 0.5 $\chi_{cal} - \chi_{exp} > 0$, а для состава с $x = 0.1$ $\chi_{cal} - \chi_{exp} < 0$. Вид разностей $\chi_{cal} - \chi_{exp}$ не зависит от того в какой ориентации и какой величины было магнитное поле. Таким образом, парамагнитные хантиты смешанных составов $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ уже нельзя рассматривать как простую суперпозицию парамагнетиков $TbAl_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$. Характер изменения магнитных свойств $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ можно попытаться описать наличием обменного взаимодействия между ионами Tb^{3+} и Ho^{3+} , но это представляется маловероятным из-за значительного расстояния между этими ионами в кристаллической решетке.

Скорее всего, такое необычное поведение можно объяснить видоизменением одноионной анизотропии в $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$. Как известно симметричное окружение редкоземельного иона в алюмоборатах описывается точечной группой симметрии D_3 . Редкоземельный ион взаимодействует с кристаллическим полем и внешним магнитным полем

$$H = H_{CF} + g_j \mu_B \mathbf{J} \mathbf{B}, \quad (1)$$

здесь g_j — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента редкоземельного иона, H_{CF} гамильтониан кристаллического поля, который можно записать как

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 - C_6^6), \quad (2)$$

где C_q^k — неприводимые тензорные операторы, B_q^k — параметры кристаллического поля. Для $TbAl_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ параметры B_q^k уже определены с помощью оптической спектроскопии [17,18]: $B_0^2 = 581 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^4 = -1254 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^6 = -161 \text{ cm}^{-1}$, $B_3^4 = 815 \text{ cm}^{-1}$, $B_3^6 = 180 \text{ cm}^{-1}$, $B_6^6 = 41 \text{ cm}^{-1}$ для $TbAl_3(BO_3)_4$ и $B_0^2 = 491 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^4 = -1150 \text{ cm}^{-1}$, $B_0^6 = 327 \text{ cm}^{-1}$, $B_3^4 = -797 \text{ cm}^{-1}$, $B_3^6 = -62 \text{ cm}^{-1}$, $B_6^6 = -162 \text{ cm}^{-1}$ для $HoAl_3(BO_3)_4$. Видно, что соответствующие параметры значительно отличаются не только по величине, но в некоторых случаях и по знаку. Параметры кристаллического поля B_q^k являются весьма чувствительными к любым замещениям, они ответственны за расщепление основного мультиплета в кристаллическом поле. Как известно, одноионная анизотропия связана с тем, что энергия магнитного иона из-за расщепления орбитальных уровней кристаллическим полем зависит от ориентации орбитального момента относительно кристаллографических осей, а, следовательно, благодаря спин-орбитальному взаимодействию, зависит от ориентации спина относительно этих осей. Очевидно, что параметры кристаллического поля для $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ будут как то видоизменяться при изменении x , причем не очевидно, что линейным образом. Более правильно будет определить их экспериментально или произвести расчет в рамках какой-либо модели.

4. Заключение

Раствор-расплавным методом на основе тримолбдата висмута были выращены монокристаллы $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$ с $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9, 1$. Исследованы их магнитные свойства в широком диапазоне температур и магнитных полей.

При низких температурах, начиная примерно с 50 К, температурная зависимость восприимчивости, измеренная при разных магнитных полях, отличается друг от друга. Высказано предположение, что это связано с приближением к точке насыщения изучаемых парамагнитных кристаллов.

В рамках приближения закона Кюри–Вейса найдены значения эффективных магнитных моментов $\mu_{eff\parallel}$ и $\mu_{eff\perp}$ ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} в элементарной ячейке $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$.

Для составов с $x = 0.1, 0.5$ и 0.9 обнаружено отличие в температурной зависимости экспериментальной определенной восприимчивости и рассчитанной из предположения, что вклады в магнитную восприимчивость ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} пропорциональны долям от восприимчивости $TbAl_3(BO_3)_4$ и $HoAl_3(BO_3)_4$ соответственно. Предполагается, что такое поведение можно объяснить изменением одноионной анизотропии в $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin. Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
- [4] T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura. Nature Mater. **13**, 611 (2014).
- [5] А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, К.Н. Болдырев. ЖЭТФ **146**, 835 (2014).
- [6] I.A. Gudim, E.V. Eremin, M.S. Molokeev, V.L. Temerov, N.V. Volkov. Solid State Phenomena **215**, 364 (2014).
- [7] Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, А.И. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев. Письма в ЖЭТФ **99**, 72 (2014).
- [8] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
- [9] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
- [10] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, C.W. Chu. J. Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
- [11] А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013). 1174 (2013).

- [12] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorobev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. *Phys. Rev. B* **89**, 014418 (2014).
- [13] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. *ЖЭТФ* **144**, 1174 (2013).
- [14] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
- [15] Н.В. Волков, И.А. Гудим, А.А. Демидов, Е.В. Еремин. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 347 (2015).
- [16] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbova. *Crystallography Rep.* **50**, 97 (2005).
- [17] A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Foldvari, E. Beregi. *Phys. Rev. B* **76**, 165130 (2007).
- [18] I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeck, C. Gorller-Walrand. *J. Alloys Comp.* **274**, 157 (1998).