

05,06

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

© Е.В. Еремин<sup>1,2</sup>, Н.В. Волков<sup>1,2</sup>, В.Л. Темеров<sup>1</sup>, И.А. Гудим<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский 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-

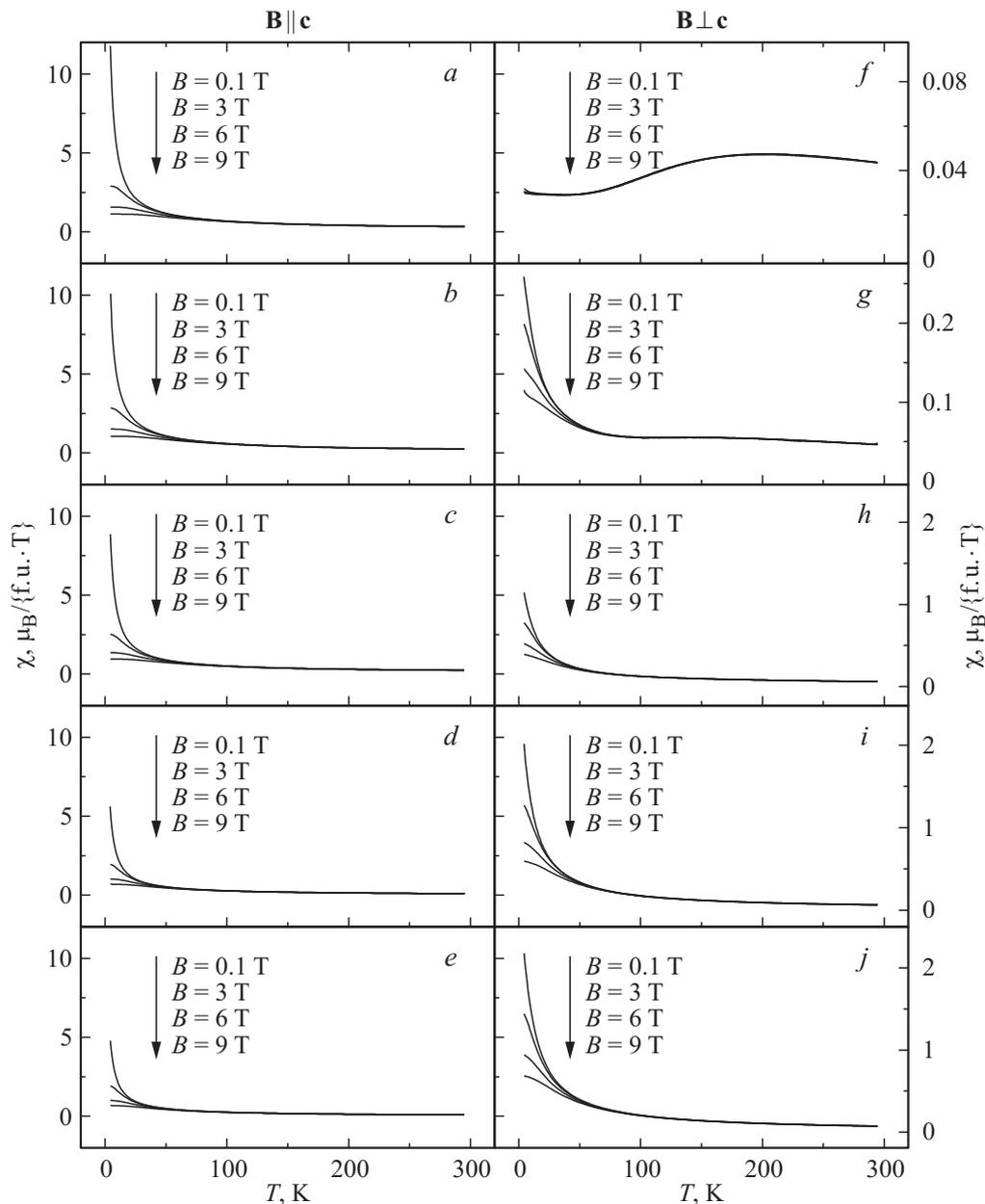
ление. Например в [14] выявлено, что максимальная величина поляризации в  $Ho_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$  больше, чем в чистом  $HoFe_3(BO_3)_4$ . В работе [15] экспериментальные и теоретические исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств  $Ho_{1-x}Nd_xAl_3(BO_3)_4$  позволили проанализировать 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* —  $x = 1$ .

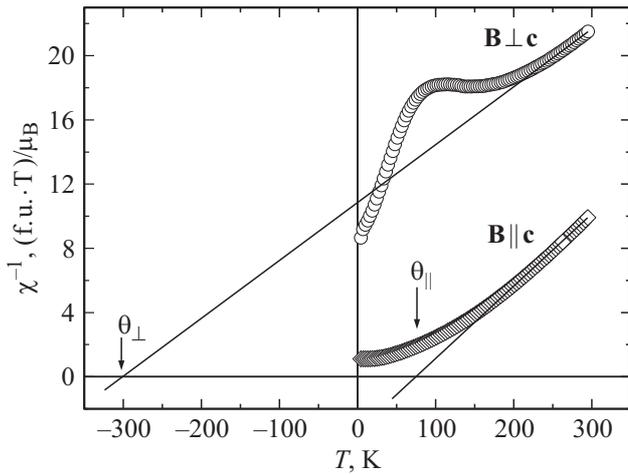
### 3. Результаты и обсуждение

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.

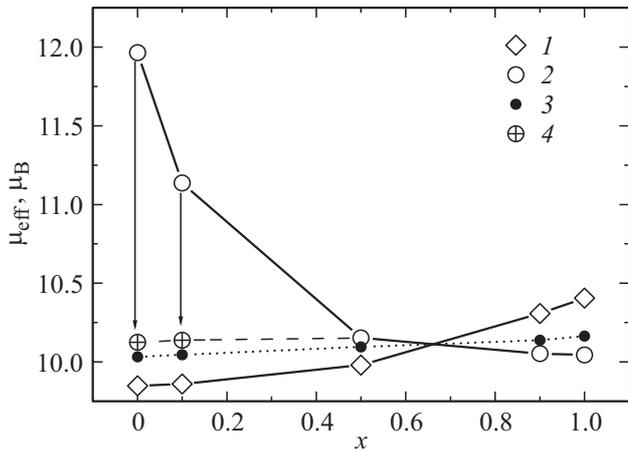
На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых монокристаллов, выраженной в магнетонах Бора на формульную

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  $\theta$ , и эффективный магнитный момент иона в элементарной



**Рис. 2.** Обратная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная в магнитном поле 9 Т для состава  $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(VO_3)_4$ .



**Рис. 3.** Эффективные магнитные моменты кристаллов  $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(VO_3)_4$ , полученные для магнитного поля  $B \parallel c$  (1) и  $B \perp c$  (2), 3 — расчетные значения  $\mu_{eff}$  для  $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(VO_3)_4$ , 4 — расчетные значения для  $\mu_{eff\perp}$ .

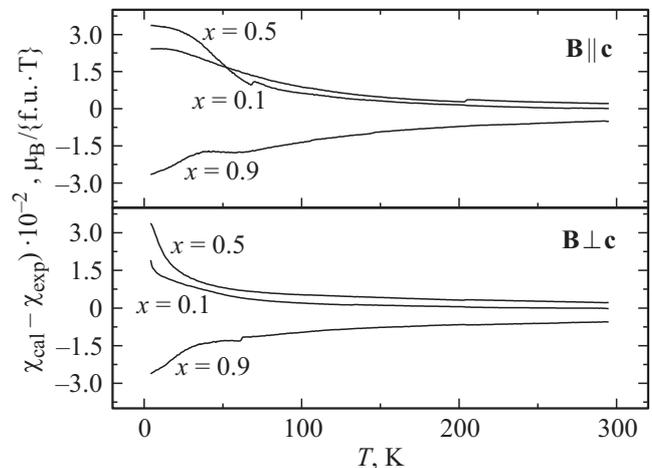
ячейке. На рис. 2 в качестве примера показана такая зависимость для состава  $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(VO_3)_4$ , полученная в магнитном поле 9 Т в различной геометрии эксперимента ( $B \parallel c$  и  $B \perp c$ ).

Для  $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(VO_3)_4$  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  $\mu_{eff}$ . 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 ( $\sim 250$  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  $TbAl_3(VO_3)_4$  и  $\mu_{eff\perp} = 11.1 \mu_B$  для  $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(VO_3)_4$  (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  $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(VO_3)_4$  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  $TbAl_3(VO_3)_4$  и  $Tb_{0.9}Ho_{0.1}Al_3(VO_3)_4$  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  $\chi_{cal}$  и экспериментально определенной магнитной восприимчивости  $\chi_{exp}$ , измеренной в магнитном поле 9 Т.  $\chi_{cal}$  рассчитывалась из того факта, что вклады в магнитную восприимчивость ионов  $Tb^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  пропорциональны долям от восприимчивости  $TbAl_3(VO_3)_4$  и  $HoAl_3(VO_3)_4$  соответственно:  $\chi_{cal}(x) = (1-x) \cdot \chi_{TbAl_3(VO_3)_4} + x \cdot \chi_{HoAl_3(VO_3)_4}$ . Из рисунка видно, что при высоких температурах  $\chi_{exp}$  и  $\chi_{cal}$  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 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. 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).