

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТАХ

А. М. Кадомцева<sup>а</sup>, А. К. Звездин<sup>б</sup>, А. П. Пятаков<sup>а,б</sup>, А. В. Кувардин<sup>а</sup>,  
Г. П. Воробьев<sup>а</sup>, Ю. Ф. Попов<sup>а\*</sup>, Л. Н. Безматерных<sup>с</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия

<sup>б</sup> Институт общей физики Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>с</sup> Институт общей физики Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

С помощью измерения магнитоэлектрических зависимостей и кривых вращения проведено исследование в монокристаллах редкоземельных ферроборатов  $GdFe_3(BO_3)_4$ ,  $NdFe_3(BO_3)_4$  индуцированных магнитным полем фазовых переходов, являющихся одним из возможных механизмов эффекта магнитного контроля электрической поляризации. Проведен теоретический анализ магнитных фазовых переходов в  $GdFe(BO_3)_4$ .

PACS: 75.80.+q

В последнее время сильно возрос интерес к исследованию редкоземельных ферроборатов, поскольку было обнаружено, что они принадлежат к новому семейству магнитоэлектрических материалов [1, 2]. Наиболее изученным из них является ферроборат гадолиния  $GdFe_3(BO_3)_4$ , свойства которого были подробно исследованы магнитными, резонансными, оптическими, термодинамическими, магнитоэлектрическими и магнитоупругими методами [1, 3–12]. При температурах ниже  $T_N = 38$  К материал становится антиферромагнетиком со спинами, ориентированными в базисной плоскости (фаза  $A\Phi_{\perp}$ ) [3, 4, 7, 11]. При  $T = T_{SR} = 10$  К происходит спонтанный переход, в результате которого спины  $Fe^{3+}$  переориентируются к оси  $c$  кристалла (фаза  $A\Phi_{\parallel}$ ) [3, 4, 7, 11]. В формировании магнитных свойств редкоземельных ферроборатов в области низких температур важную роль играет взаимодействие редкоземельных и железных ионов. Поскольку свободные ионы  $Gd^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  находятся в  $S$ -состоянии ( $L = 0$ ),  $Gd-Fe$ -обмен в этом соединении должен был бы быть изотропным. Однако наличие в  $GdFe_3(BO_3)_4$

спонтанного спин-переориентационного перехода при  $T_{SR} \approx 10$  К указывает на анизотропный характер  $f-d$ -обмена аналогично тому, как это наблюдалось для  $GdFeO_3$  и  $GdCrO_3$  [13]. Это означает, что в теории  $Gd-Fe$ -обмена в данном случае нужно принимать во внимание не только основное  $S$ -состояние ионов  $Gd^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , но и их возбужденные состояния с отличными от нуля орбитальными моментами. Представляло интерес сопоставить магнитные и магнитоэлектрические свойства  $GdFe_3(BO_3)_4$  со свойствами ферробората  $NdFe_3(BO_3)_4$ , в котором ионы  $Nd^{3+}$  являются кramerсовскими с основным состоянием  ${}^4I_{9/2}$ .

В работах [1, 2] впервые было показано, что магнитоэлектрическое взаимодействие проявляется в этих соединениях в виде аномалий на зависимости электрической поляризации от магнитного поля, сопровождающих изменения антиферромагнитного порядка подрешетки железа. Эти аномалии позволили наряду со спиновой переориентацией при  $T_{SR}$  и переходом типа спин-флоп при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  обнаружить в  $GdFe_3(BO_3)_4$  необычный индуцированный магнитным полем  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  переход  $A\Phi_{\parallel} \rightarrow A\Phi_{\perp}$  (рис. 1а) при  $T < T_{SR}$ .

\*E-mail: popov@plms.phys.msu.ru

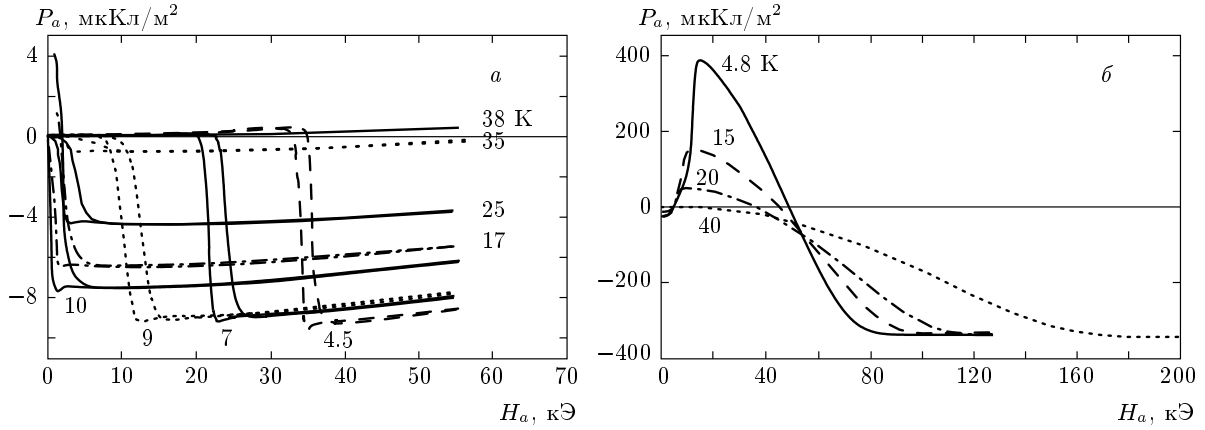


Рис. 1. Зависимости продольной поляризации от магнитного поля  $H_a$ , направленного вдоль оси  $a$ , для  $GdFe_3(BO_3)_4$  (а) и  $NdFe_3(BO_3)_4$  (б) при различных температурах

Вплоть до самых низких температур (около 1 К) взаимодействием ионов  $Gd^{3+}$  между собой можно пренебречь, т.е. можно рассматривать их как независимые парамагнитные ионы, на которые действует эффективное поле  $H_{eff}$ , включающее в себя  $H_{exch}$  — поле  $f$ - $d$ -обмена (обменное взаимодействие железной и редкоземельной подсистем), поправку  $\delta H$ , связанную с анизотропией  $f$ - $d$ -обмена, а также внешнее поле  $H$ :

$$H_{eff}^i = H_{exch}^i + \delta H^i + H. \quad (1)$$

Поскольку подсистема железа упорядочена антиферромагнитно, ионы редкой земли в полях обмена двух антиферромагнитных подрешеток железа также разбиваются на две парамагнитные подсистемы [2], индекс  $i = 1, 2$  показывает, к какой из подсистем относится поле (1).

Редкоземельная подсистема, находящаяся в поле (1), дает следующий вклад в термодинамический потенциал подсистемы гадолиния:

$$F_{Gd} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{H_{eff}^i} M_{Gd}(H_{eff}) dH_{eff} = -\frac{kT}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{x^i} B_J(x) dx, \quad (2)$$

где  $M_{Gd}$  — магнитный момент гадолиния, суммирование ведется по двум парамагнитным подсистемам  $i = 1, 2$ ,  $B_J(x)$  — функция Бриллюэна,  $x = g\mu_B J H_{eff} / kT$ ,  $g$  — фактор Ланде,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $J = 7/2$  — квантовое число полного момента количества движения иона гадолиния.

При спонтанной спиновой переориентации ( $T_{SR} = 10$  К) константа одноосной анизотропии

$K$  меняет знак ( $F_{anis} = K \cos^2 \theta$ ,  $\theta$  — угол между направлением спинов атомов железа и осью  $c$ ). В данном случае константа  $K$  состоит из вклада  $K^{Fe}$ , который определяется кристаллическим полем, и вклада  $K^{Gd}$ , который представляет собой анизотропную часть энергии обменного Fe-Gd-взаимодействия, определяемого формулой (2). Таким образом, условие спиновой переориентации принимает вид

$$K^{Fe} + K^{Gd}(T_{SR}) = 0. \quad (3)$$

Здесь делается естественное допущение, что температурная зависимость существенна только для редкоземельной подрешетки (и именно она ответственна за переход при  $T_{SR}$ ), а параметры анизотропии железной подсистемы в районе спиновой переориентации зависят от температуры значительно слабее.

Полагая в выражении (1)  $H = 0$  и разлагая термодинамический потенциал (2) в ряд по  $\delta H^i$  с точностью до членов второго порядка, получим вклад парамагнитной подсистемы гадолиния:

$$K^{Gd}(T) = \alpha H_{exch} g\mu_B J B_J \left( \frac{g\mu_B J H_{exch}}{kT} \right) \equiv \alpha A(T), \quad (4)$$

где  $\alpha$  — малый параметр, имеющий порядок  $\delta H / H_{exch}$ .

При ориентации внешнего магнитного поля  $H \parallel c$  в работах [1, 3, 4] в ферроборате гадолиния наблюдался спин-флоп-переход. Поле перехода зависело от температуры, что объясняется зависящим от температуры вкладом  $K^{Gd}(T_{SF})$  редкоземельной подсистемы в полную анизотропию:

$$K^{Fe} + K^{Gd}(T_{SF}) = -\frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2} H_{SF}^2. \quad (5)$$

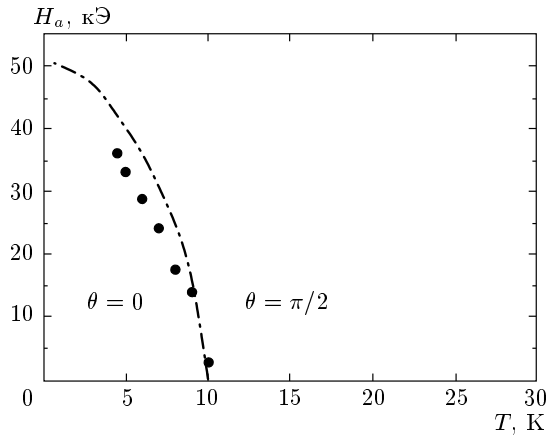


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $GdFe_3(BO_3)_4$  в координатах  $T$ – $H$ : точки — экспериментальная зависимость, кривая — теоретическая зависимость

Здесь  $T_{SF}$  и  $H_{SF}$  — соответственно температура и магнитное поле спин-флоп-перехода,  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$  — поперечная и продольная магнитные восприимчивости. Уравнения (3)–(5) позволяют оценить величины  $K^{Fe}$  и  $\alpha$ . Используем экспериментальные данные работ [1, 3, 4]:

$$T_{SR} = 10 \text{ К}, \quad H_{SF} = 8 \text{ кЭ}, \quad T_{SF} = 4.2 \text{ К},$$

$$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} \approx 0.85\chi_{\perp}, \quad \chi_{\perp} \approx 15\mu_B/2H_E,$$

где  $H_E$  — эффективное поле обменного взаимодействия в системе Fe,

$$2H_E \approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ Э}.$$

Получаем

$$K^{Fe} = 15000 \frac{\text{ЭРГ}}{\text{Г}}, \quad \alpha \approx -0.004.$$

В работе [1] обнаружен весьма интересный новый переориентационный переход спинов от оси  $c$  к базисной плоскости, происходящий при  $T < T_{SR}$  в магнитном поле  $\mathbf{H} \perp c$ . Это довольно необычный и неожиданный переход, так как, на первый взгляд, нет причин, которые бы его вызывали: как в начальном состоянии «легкая ось» ( $\theta = 0$ ), так и в конечном состоянии «легкая плоскость» ( $\theta = \pi/2$ ) внешнее магнитное поле ориентировано перпендикулярно вектору антиферромагнетизма  $\mathbf{L}$  (в фазе «легкая плоскость» спины свободно вращаются в плоскости, поэтому условие  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{H} = 0$  автоматически выполняется уже в очень слабых полях).

Можно показать, что причина такого поведения кроется в том, что вклад редкоземельной подсистемы в энергию анизотропии зависит также и от внешнего магнитного поля  $H$ . Полагая в векторной сумме

полей (1)  $H \neq 0$ ,  $\mathbf{H} \perp c$  и разлагая термодинамический потенциал (2) в ряд по  $\delta H^i$  с точностью до членов второго порядка, получим вклад в анизотропию от парамагнитной подсистемы гадолиния:

$$K^{Gd}(T, H) \approx \alpha \frac{g\mu_B J H_{exch}^2}{\sqrt{H_{exch}^2 + H^2}} \times B_J \left( \frac{g\mu_B J \sqrt{H_{exch}^2 + H^2}}{kT} \right) \equiv \alpha A(T, H). \quad (6)$$

Как и при рассмотрении спонтанного спин-ориентационного перехода при температуре  $T_{SR}$  (формула (3)), полная константа анизотропии обращается в нуль, но теперь нужно учитывать полевую зависимость (6). Фактически, уравнение  $A(T, H) = \text{const}$ , соответствующее условию  $K^{Gd}(T, H) = -K^{Fe}$ , представляет собой уравнение границы, разделяющей фазы  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi/2$  на плоскости  $T$ – $H$ . Из рис. 2 видно, что зависимость (6), рассчитанная для значений  $g = 2$  и  $H_{exch} = 70$  кЭ, качественно объясняет наличие возвратного перехода: магнитное поле, уменьшая по модулю величину  $K^{Gd}$ , как бы «возвращает» кристалл в область более высоких температур. Систематическое отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой в сторону меньших критических полей  $H_c$ , возможно, связано с тем, что в выражении (1) не учитывалось поле диполь-дипольного  $f$ – $d$ -взаимодействия со стороны решетки железа, учет которого требует дополнительных численных расчетов, а именно, суммирования по всем узлам, занимаемым ионами железа.

В другом редкоземельном ферроборате  $NdFe_3(BO_3)_4$  магнитоэлектрические зависимости имеют совершенно иной характер (см. рис. 1б). В отличие от  $GdFe_3(BO_3)_4$ , магнитоэлектрические свойства ферробората неодима определялись в основном магнитным состоянием редкоземельной подсистемы, что проявлялось в больших величинах электрической поляризации (свыше  $300 \text{ мКл/м}^2$ ), знакопеременном характере кривых  $P(H)$  (подробный теоретический анализ наблюдаемых закономерностей приведен в работе [2]). Вид магнитоэлектрических кривых, снятых при приложении полей вдоль осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , также говорит о том, что магнитные моменты ионов железной и редкоземельной подрешеток всегда остаются в базисной плоскости.

Для выяснения сходств и различий магнитного упорядочения в ферроборатах гадолиния и неодима были предприняты измерения кривых вращаю-

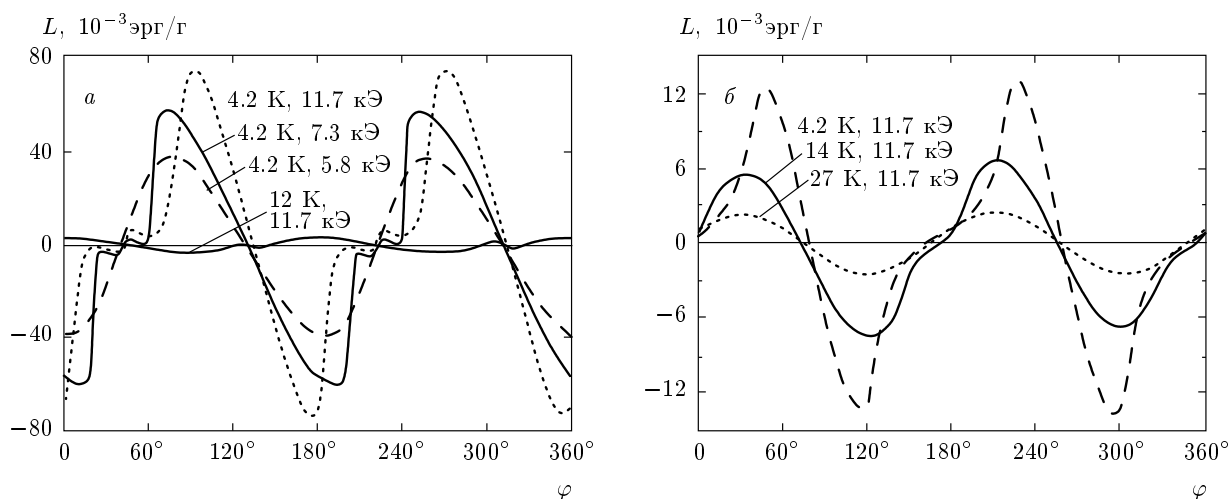


Рис. 3. Зависимости вращающего момента от угла в плоскости  $ac$  для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б)

щих моментов, поскольку они являются наилучшим индикатором магнитной анизотропии и перестройки спиновой структуры системы.

Вид кривых для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , приведенных на рис. 3, указывает на то, что под действием магнитного поля при  $T < T_{SR}$  спины антиферромагнитной подсистемы железа в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  переориентируются от оси  $c$  к оси  $a$ , в то время как в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T > T_{SR}$  спины все время остаются в базисной плоскости, что позднее было подтверждено спектральными [10] и нейтронографическими [14] методами.

Таким образом, на примере нового семейства магнитоэлектриков — редкоземельных ферроборатов — показан один из возможных механизмов магнитного контроля электрической поляризации: индуцированные магнитным полем фазовые переходы вызывают скачки электрической поляризации. Проведен термодинамический анализ спиновых переходов в ферроборате гадолиния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 04-02-16592, 05-02-16997-а, 04-02-81046-Бел2004-а), частичной поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации по программе поддержки молодых российских ученых и Фонда «Династия».

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
3. A. D. Baleev, L. N. Bezmaternikh, and I. A. Gudim, J. Magn. Magn. Mat. **258–259**, 532 (2003).
4. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков, ЖЭТФ **126**, 887 (2004).
5. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. **322 A**, 239 (2004).
6. А. Г. Гаврилюк, С. А. Харламова, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 482 (2004).
7. R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov et al., Письма в ЖЭТФ **79**, 531 (2004).
8. S. A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma et al., Acta Crystallogr. B **61**, 481 (2005).
9. F. Yen, B. Lorenz, Y. Y. Sun et al., Phys. Rev. B **73**, 054435 (2006).
10. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).
11. A. N. Vasiliev, E. A. Popova, L. N. Bezmaternikh et al., ЖЭТФ **129**, 299 (2006).
12. С. А. Харламова, С. Г. Овчинников, А. Д. Балаев и др., ЖЭТФ **101**, 1098 (2005).
13. Д. В. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева и др., ФТТ **23**, 2831 (1981).
14. P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).