

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОБОРАТАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

А. А. Демидов^{а*}, И. А. Гудим^б, Е. В. Еремин^б

^аБрянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660038, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 февраля 2011 г.

Исследованы магнитные свойства монокристаллов ферроборатов замещенных составов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) с конкурирующими обменными Nd–Fe- и Dy–Fe-взаимодействиями. Для каждого состава обнаружены спонтанный спин-переориентационный переход из легкоосного в легкоплоскостное состояние и ступенчатые аномалии на кривых намагничивания при спин-флоп-переходе, индуцируемом магнитным полем $\mathbf{B} \parallel c$. Измеренные свойства и эффекты проинтерпретированы в рамках единого теоретического подхода, который базируется на приближении молекулярного поля и расчетах в модели кристаллического поля для редкоземельного иона. Описаны экспериментальные температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости от $T = 2$ К до $T = 300$ К, аномалии на кривых намагничивания при $\mathbf{B} \parallel c$ в полях до 1.8 Тл, их эволюция с температурой, а также температурные и полевые зависимости намагниченности в полях до 9 Тл. При интерпретации экспериментальных данных определены параметры кристаллического поля тригональной симметрии для редкоземельной подсистемы и параметры обменных Nd–Fe- и Dy–Fe-взаимодействий.

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ представляют большой интерес для физики магнитных явлений как $f-d$ -соединения со своей спецификой взаимодействия редкоземельной и железной подсистем. Установлено, что $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ принадлежат к классу мультиферроиков, в которых сосуществуют упругие, магнитные и электрические параметры порядка [1, 2]. Главным элементом кристаллической структуры редкоземельных ферроборатов (пространственная группа $R32$) являются спиральные цепочки октаэдров FeO_6 , соприкасающихся по ребру, ориентированные вдоль оси c [3]. Связи между ионами Fe^{3+} вдоль цепочки и между цепочками таковы, что антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочки сильнее, чем взаимодействие между цепочками. Железная подсистема в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ упорядочивается при температурах Нееля T_N порядка 30–40 К. Редкоземельная подсистема подмагничена $f-d$ -взаимодействием и дает существенный

вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. Поскольку ферробораты с разными R имеют разные магнитные структуры, это дает возможность выявить роль редкоземельной подсистемы в формировании магнитной структуры при изучении магнитных характеристик и фазовых переходов апробированными теоретическими моделями (например, модель кристаллического поля для R-иона в соединении). Ферробораты могут быть легкоосными (магнитные моменты R и Fe ориентированы вдоль оси c кристалла), легкоплоскостными (магнитные моменты R и Fe лежат в плоскости ab кристалла), либо как в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, спонтанно переходить из легкоосного в легкоплоскостное состояние.

Первые результаты по изучению ферроборатов замещенных составов $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ появились в 2008–2009 гг. [4–8]. Принадлежность $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ к классу мультиферроиков в настоящее время устанавливается [4, 6–8]. При наличии в $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ конкурирующих обменных R–Fe- и R'–Fe-взаимодействий возможно появление эффектов, обусловленных конкуренцией

*E-mail: demandr@yandex.ru

вкладов, например, реализация спонтанных переориентационных переходов между легкоосным и легкоплоскостным состояниями [4–8].

В $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитные моменты неодимовой и железной подсистем лежат в базисной плоскости ab [2, 9]; $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет ориентацию магнитных моментов Dy и Fe вдоль тригональной оси c и проявляет спин-флоп-переход при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ [10]. Таким образом, в результате конкуренции разных вкладов от ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в магнитную анизотропию $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ возможно возникновение спонтанных и индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов от оси c к плоскости ab [4, 5]. Для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [4, 7] и $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.25$) [5] были обнаружены аномалии в поведении магнитной восприимчивости, намагниченности, спонтанной электрической поляризации и магнитострикции, построены H - T -диаграммы возможных магнитных фаз.

Однако некоторые принципиальные вопросы для ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ остаются открытыми. Например, для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ к данному моменту имеются экспериментальные данные с несовпадающим характером аномалий на кривых намагничивания при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ [4, 5]. В результате были построены различающиеся H - T -диаграммы возможных магнитных фаз и высказываются разные мнения о природе и механизмах наблюдаемых аномалий [4, 5, 7]. В работе [4] показано, что в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ниже $T_N \approx 32$ К антиферромагнитное состояние является легкоплоскостным и аномалия на кривых магнитной восприимчивости вблизи $T \approx 25$ К обусловлена спин-переориентационным переходом из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Обнаружены аномалии в поведении намагниченности, спонтанной электрической поляризации и магнитострикции при спин-флоп-переходе, индуцируемом магнитным полем $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и построена фазовая H - T -диаграмма. В работе [5] на температурной зависимости намагниченности видны две особенности при $T_1 \approx 16$ К, $T_2 \approx 24$ К для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и одна при $T \approx 8$ К для $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Также обнаружены ступенчатые аномалии на кривых намагничивания $M_c(B)$ $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ вблизи поля спин-флоп-перехода, причем на аналогичных зависимостях в работе [4] наблюдалась только одна аномалия. В работе [6] изучены упругие свойства $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ультразвуковым методом. Исследованы особенности на температурных и магнитопольевых зависимостях скорости и поглощения поперечного звука. Эти особенности тракту-

ются как проявления магнитных фазовых переходов. Представлен отличающийся от результатов работы [4] вариант низкотемпературной части фазовой H - T -диаграммы.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию низкотемпературных магнитных фазовых переходов в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$), сравнению полученных экспериментальных данных с результатами расчетов, проведенных в рамках единого теоретического подхода, и определению параметров соединений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы выращивались из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута 75 масс. % $\{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 0.6[(1-x)\text{Nd}_2\text{O}_3 + x\text{Dy}_2\text{O}_3]\}$ + 25 масс. % $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [5]. В растворе-расплаве массой 300 г одновременно на четырех затравках объемом примерно 1 мм³ росли кристаллы в одинаковых гидродинамических условиях. Кристаллодержатель вращался со скоростью 30 об/мин реверсивно с периодом 1 мин. Величина переохлаждения соответствовала приросту не более 1 мм/сут. По окончании процесса выращивания кристаллодержатель приподнимался над раствором-расплавом и кристаллы охлаждались до комнатной температуры при отключенном питании печи. Выращенные кристаллы размером 6–10 мм имели небольшую треугольную грань $\{0001\}$ пинакоида перпендикулярную оси C_3 . Образцы необходимых ориентаций изготавливались в соответствии с морфологией кристалла. Они имели хорошее оптическое качество и не содержали видимых дефектов. Для определения содержания неодима и диспрозия в кристалле использовался рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Магнитные измерения были выполнены на установке Physical Properties Measurement System (Quantum Design) в температурном интервале 2–300 К и магнитных полях до 9 Тл.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

За магнитные свойства ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ответственны обе магнитные подсистемы, редкоземельная (неодимовая и диспрозиевая) и железная, взаимодействующие друг с другом. Взаимодействием внутри R-подсистемы

можно пренебречь, поскольку ни один из редкоземельных ферроборатов [3, 11] и изоструктурных им редкоземельных алюмоборатов [12] не имеет собственного упорядочения в R-подсистеме. Железная подсистема может рассматриваться как совокупность двух антиферромагнитных подрешеток. Также в виде двух подрешеток может быть представлена и R-подсистема, подмагниченная за счет $f-d$ -взаимодействия.

При расчетах использовался теоретический подход, успешно примененный к чистым ферроборатам $RFe_3(BO_3)_4$ с $R = Tb$ [13–15], Nd [9], Dy [10, 16], Pr [17], Er [18, 19], Ho [20] и адаптированный для ферроборатов замещенных составов $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ с конкурирующими обменными $Nd-Fe$ - и $Dy-Fe$ -взаимодействиями. Данный теоретический подход основывается на модели кристаллического поля для редкоземельной подсистемы и приближении молекулярного поля.

Исходя из магнитной структуры и иерархии взаимодействий $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$, в присутствии магнитного поля \mathbf{B} эффективные гамильтонианы R/Fe иона i -й ($i = 1, 2$) подрешетки могут быть записаны в следующем виде

$$\mathcal{H}_i(Nd) = \mathcal{H}_i^{CF(Nd)} - g_J^{Nd} \mu_B \mathbf{J}_i^{Nd} [\mathbf{B} + \lambda_{fd}^{Nd} \mathbf{M}_i^{Fe}], \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_i(Dy) = \mathcal{H}_i^{CF(Dy)} - g_J^{Dy} \mu_B \mathbf{J}_i^{Dy} [\mathbf{B} + \lambda_{fd}^{Dy} \mathbf{M}_i^{Fe}], \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_i(Fe) = -g_S \mu_B \mathbf{S}_i [\mathbf{B} + \lambda \mathbf{M}_i^{Fe} + (1-x) \lambda_{fd}^{Nd} \mathbf{m}_i^{Nd} + x \lambda_{fd}^{Dy} \mathbf{m}_i^{Dy}], \quad j = 1, 2, \quad j \neq i. \quad (3)$$

Здесь $\mathcal{H}_i^{CF(R)}$ — гамильтониан кристаллического поля, g_J^R — фактор Ланде, \mathbf{J}_i^R — оператор углового момента R-иона, $g_S = 2$ — g -фактор, \mathbf{S}_i — оператор спинового момента иона железа, $\lambda_{fd}^R < 0$ и $\lambda < 0$ — молекулярные константы R-Fe- и Fe-Fe-антиферромагнитных взаимодействий.

Магнитные моменты i -й железной \mathbf{M}_i^{Fe} и редкоземельной \mathbf{m}_i^R подрешеток в расчете на формульную единицу определяются соотношениями

$$\mathbf{M}_i^{Fe} = 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle, \quad \mathbf{m}_i^R = g_J^R \mu_B \langle \mathbf{J}_i^R \rangle. \quad (4)$$

Правая часть уравнения для \mathbf{M}_i^{Fe} представляет собой соответствующую функцию Бриллюэна, которая получается в случае эквидистантного спектра S-иона Fe^{3+} для теплового среднего $\langle S_i \rangle$. Ион Fe^{3+} в $RFe_3(BO_3)_4$ находится в высокоспиновом состоянии [11], это дает максимальное значение магнитного момента иона $5\mu_B$.

Выражение для гамильтониана кристаллического поля $\mathcal{H}^{CF(R)}$ в неприводимых тензорных операторах C_q^k имеет вид

$$\mathcal{H}^{CF(R)} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_0^6 C_0^6 + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_6^6). \quad (5)$$

Параметры кристаллического поля B_q^k для ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ неизвестны. Также нет определенной информации о расщеплении основного мультиплета ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$.

Вычисление величин и ориентаций магнитных моментов Fe- и R-подсистем при решении самосогласованных задач на основе гамильтонианов (1)–(3) при условии минимума соответствующего термодинамического потенциала позволяет рассчитать области устойчивости различных магнитных фаз, поля фазовых переходов, кривые намагничивания, восприимчивость и т. д. В рамках стандартной термодинамической теории возмущений, изложенной для $f-d$ -соединений в монографии [21], термодинамический потенциал может быть записан следующим образом:

$$\Phi(T, B) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left[- (1-x) k_B T \ln Z_i(Nd) - x k_B T \ln Z_i(Dy) + (1-x) \frac{1}{2} g_J^{Nd} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{Nd} \rangle \lambda_{fd}^{Nd} \mathbf{M}_i^{Fe} + x \frac{1}{2} g_J^{Dy} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{Dy} \rangle \lambda_{fd}^{Dy} \mathbf{M}_i^{Fe} - 3k_B T \ln Z_i(Fe) + \frac{1}{2} 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle (\lambda \mathbf{M}_i^{Fe} + (1-x) \lambda_{fd}^{Nd} \mathbf{m}_i^{Nd} + x \lambda_{fd}^{Dy} \mathbf{m}_i^{Dy}) + \Phi_{an}^i \right], \quad (6)$$

где $Z_i(R/Fe)$ — статистические суммы, рассчитываемые на гамильтонианах (1)–(3), Φ_{an}^i — энергия анизотропии для i -й подрешетки Fe-подсистемы, которая гораздо меньше, чем обменные энергии, и поэтому может быть записана как аддитивное слагаемое. Для кристалла тригональной симметрии она имеет вид

$$\Phi_{an}^i = K_2 \cos^2 \vartheta_i + K_6 \sin^6 \vartheta_i \cos 6\varphi_i, \quad (7)$$

где $K_2 > 0$ — одноосная константа, $K_6 < 0$ — константа анизотропии в базисной плоскости, ϑ_i и φ_i — полярный и азимутальный углы вектора магнитного момента железа \mathbf{M}_i^{Fe} .

Намагниченность и восприимчивость $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ равны

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\mathbf{M}_i^{Fe} + (1-x) \mathbf{m}_i^{Nd} + x \mathbf{m}_i^{Dy}),$$

$$\chi_k = \chi_k^{\text{Fe}} + (1-x)\chi_k^{\text{Nd}} + x\chi_k^{\text{Dy}}, \quad k = a, b, c. \quad (8)$$

В упорядоченной фазе начальные магнитные восприимчивости соединения можно найти из начальных линейных участков кривых намагничивания, рассчитанных для соответствующих направлений внешнего магнитного поля. В парамагнитной области, где взаимодействием между R- и Fe-подсистемами можно пренебречь, магнитная восприимчивость R-подсистемы рассчитывается по известной формуле Ван Флека, энергетический спектр и волновые функции для которой вычисляются на основе гамильтониана кристаллического поля (5). Восприимчивость Fe-подсистемы χ_p^{Fe} может быть описана законом Кюри–Вейсса с соответствующей парамагнитной температурой Нееля Θ :

$$\chi_p^{\text{Fe}} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \Theta)}, \quad (9)$$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 105\mu_B^2 \quad \text{для} \quad S = \frac{5}{2}.$$

Вклад R-подсистемы в магнитную часть теплоемкости соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ рассчитывается по обычной квантовомеханической формуле (на один редкоземельный ион, т. е. на одну формульную единицу):

$$C = (1-x)C_{\text{Nd}} + xC_{\text{Dy}}, \quad (10)$$

$$C_{\text{R}} = k_B \left(\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(k_B T)^2} \right).$$

Тепловые средние $\langle E^2 \rangle$ и $\langle E \rangle^2$ вычисляются на спектре редкоземельного иона, формируемого кристаллическим полем и взаимодействиями с Fe-подсистемой и внешним магнитным полем.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для теоретического исследования магнитных свойств ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ необходимо в первую очередь определить параметры кристаллического поля B_q^k , поскольку именно кристаллическое поле, формируя электронную структуру редкоземельного иона (его спектр и волновые функции), дает вклад в анизотропию магнитных свойств редкоземельных ферроборатов и в парамагнитной, и в упорядоченной областях температур. Для определения параметров B_q^k были использованы экспериментальные данные для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15$,

0.25) вдоль тригональной оси и в базисной плоскости в парамагнитной области от $T_N \approx 31$ К до 300 К. В качестве начальных значений параметров кристаллического поля, с которых стартовала процедура минимизации соответствующей целевой функции, были взяты параметры для ранее исследованных чистых ферроборатов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [9] (для Nd_{1-x} -подсистемы) и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] (для Dy_x -подсистемы).

Полученные параметры, сильно отличающиеся от стартовых, отбрасывались, поскольку для редкоземельных соединений определенной структуры параметры B_q^k не слишком сильно различаются по редкоземельному ряду. Для каждого из отобранных наборов было проверено, что восприимчивости $\chi_c(T)$ и $\chi_{\perp c}(T)$ в парамагнитной области описываются хорошо, причем парамагнитная температура Нееля для Fe-подсистемы для двух составов оказалась практически одинаковой: $\Theta = -132$ К ($x = 0.15$), $\Theta = -135$ К ($x = 0.25$).

Для определения, какой из найденных наборов параметров B_q^k позволяет описать всю совокупность измеренных магнитных характеристик $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$), рассчитывались кривые намагничивания вдоль тригональной оси и в базисной плоскости $M_{c,\perp c}(B)$ с тем, чтобы подобрать параметры λ_{fd}^{R} (антиферромагнитных Nd–Fe- и Dy–Fe-взаимодействий) и λ_1 (внутрицепочечного антиферромагнитного Fe–Fe-взаимодействия). Для антиферромагнитной ориентации магнитных моментов Fe-подсистемы вдоль тригональной оси при $T < 4.2$ К и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ железная подсистема вклада в намагниченность не дает вследствие малости параллельной восприимчивости, и по начальному участку $M_c(B)$ можно подобрать параметр λ_{fd}^{R} , к которому кривая намагничивания на этом участке чрезвычайно чувствительна. При $B > B_{SF}$ (B_{SF} — поле спин-флоп-перехода) наклон кривой намагничивания определяется величиной внутрицепочечного обменного Fe–Fe-взаимодействия λ_1 , поскольку поворот магнитных моментов железа во флоп-фазе к направлению поля происходит против него. Найденные параметры λ_{fd}^{R} и λ_1 позволяют рассчитать кривые $M_{c,\perp c}(B)$ при $T \leq 4.2$ К. Таким образом, было найдено несколько наборов параметров кристаллического поля, которые позволяют наиболее удачно описать экспериментальные кривые восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур и кривые намагниченности $M_{c,\perp c}(B)$.

Следующим важным критерием окончательного выбора параметров B_q^k является описание тем-

пературы спонтанного спин-переориентационного перехода $T_{SR} \approx 12.5$ К ($x = 0.15$) и $T_{SR} \approx 24$ К ($x = 0.25$). Расчеты показали, что данный критерий накладывает существенные ограничения на значения параметров кристаллического поля. Спин-переориентационный переход между легкоосным и легкоплоскостным состояниями $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) обусловлен конкуренцией вкладов железной и редкоземельной подсистем в полную магнитную анизотропию кристалла. Магнитная анизотропия железной и неодимовой подсистем стабилизирует легкоплоскостную магнитную структуру [2, 9]. Вклад в полную анизотропию от диспрозиевой подсистемы имеет противоположный знак и стабилизирует легкоосную структуру [10]. Близкие значения различных вкладов в полную анизотропию $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) и их различные температурные зависимости приводят к спонтанному спин-переориентационному переходу.

Таким образом, руководствуясь перечисленными критериями описания кривых $\chi_{c,\perp c}(B)$, $M_c(B)$ и величины T_{SR} , из всех найденных на начальном этапе параметров кристаллического поля были выбраны наборы, которые позволяют наиболее хорошо описать экспериментальные данные для $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) ($B_q^k [cm^{-1}] = \frac{Nd[Dy](x = 0.15)}{Nd[Dy](x = 0.25)}$):

$$\begin{aligned} B_0^2 &= \frac{597[626]}{527[611]}, & B_0^4 &= \frac{-1361[-1300]}{-1361[-1250]}, \\ B_3^4 &= \frac{750[-523]}{750[-623]}, & B_0^6 &= \frac{585[696]}{585[696]}, \\ B_3^6 &= \frac{140[-60]}{140[-60]}, & B_6^6 &= \frac{408[-283]}{420[-283]}. \end{aligned} \quad (11)$$

Эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, поэтому они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения. Отметим небольшое различие параметров B_q^k для составов с $x = 0.15$ и $x = 0.25$.

Набору параметров (11) соответствуют приведенные в табл. 1 значения энергий восьми нижних уровней основного мультиплета ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $B = 0$. Приведены значения энергий при $T > T_N$, с учетом $f-d$ -взаимодействия для $T = 25$ К $> T_{SR}$ (легкоплоскостное состояние) и $T = 2, 23$ К $< T_{SR}$ (легкоосное состояние). Поскольку параметры (11) для составов с $x = 0.15, 0.25$ мало различаются, величины расщеплений Δ для $Nd_{0.85}Dy_{0.15}Fe_3(BO_3)_4$ аналогичны. В табл. 1

видно, как учет $f-d$ -взаимодействия при $T < T_N$ приводит к снятию вырождения, затем с уменьшением температуры происходит увеличение расщепления и при T_{SR} относительное смещение энергетических уровней, причем в случае Dy смещение энергетических уровней приводит к увеличению расщепления (с $\Delta = 0.9$ см⁻¹ до 16.1 см⁻¹), а для Nd к сужению энергетических уровней (с $\Delta = 11.6$ см⁻¹ до 7.3 см⁻¹).

Расщепление основного мультиплета ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ определяется совместным действием кристаллического поля, внешнего магнитного поля \mathbf{B} и взаимодействием с железной подсистемой. Положение энергетических уровней зависит от взаимной ориентации обменных и внешних полей, действующих на редкоземельный ион, а также от их ориентации относительно основных кристаллографических направлений. Расчеты показывают, что магнитная структура $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при $T \approx T_{SR}$ является неустойчивой и оказывается возможна перестройка магнитной структуры между легкоосным и легкоплоскостным состояниями. Таким образом, ситуация в $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) похожа на ту, с которой имели дело в случае $HoFe_3(BO_3)_4$ [20]. Понизить энергию системы можно за счет изменения магнитной структуры Fe-подсистемы, т. е. за счет смены ориентаций её магнитных моментов от легкоплоскостного к легкоосному состоянию. Энергия анизотропии железной и неодимовой подсистем препятствует такому изменению магнитной структуры, так как они стабилизируют легкоплоскостное состояние. С понижением температуры возможный выигрыш по энергии за счет перехода от легкоплоскостной к легкоосной структуре возрастает, и при T_{SR} путем фазового перехода первого рода система переходит в легкоосное состояние. В легкоосной фазе энергетические уровни основного мультиплета иона Dy^{3+} максимально расщеплены ($\Delta = 17.8$ см⁻¹). Для иона Nd^{3+} (вклад в полную анизотропию от которого стабилизирует легкоплоскостное состояние) расщепление не максимальное, но возрастает (с $\Delta = 7.3$ см⁻¹ до 8.2 см⁻¹). Происходит перераспределение населенностей энергетических уровней основного мультиплета ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} . Это явление, по сути, представляет собой магнитный аналог эффекта Яна–Теллера в редкоземельных соединениях (например, в RVO_4 со структурой циркона), когда при низких температурах за счет деформации кристалла происходит аналогичное перераспределение населенностей энергетических уровней при изменении расщепле-

Таблица 1. Значения энергий восьми нижних уровней основного мультиплета ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, расщепленных кристаллическим полем (параметры (11)) и с учетом f - d -взаимодействия при $B = 0$ в парамагнитной и упорядоченной областях температур

R	T	$\Delta = E_i - E_1$ ($i = 1-8$), см^{-1}
Nd	$T > T_N$	0, 0, 79.2, 79.2, 165.8, 165.8, 261, 261
	$25 \text{ K} > T_{SR}$	0, 11.6, 85.8, 85.9, 167, 176.6, 267, 267
	$23 \text{ K} < T_{SR}$	0, 7.3, 73.5, 92.5, 163.8, 177.1, 256, 274
	$2 \text{ K} < T_{SR}$	0, 8.2, 72.9, 94, 163.7, 178.5, 256, 276
Dy	$T > T_N$	0, 0, 21.9, 21.9, 108.6, 108.6, 207, 207
	$25 \text{ K} > T_{SR}$	0, 0.9, 22.8, 23.7, 109.7, 109.7, 208, 208
	$23 \text{ K} < T_{SR}$	0, 16.1, 23.3, 36.9, 110.7, 122.8, 206, 224
	$2 \text{ K} < T_{SR}$	0, 17.8, 23.6, 38.5, 111, 124.3, 206, 226

ния основного мультиплета, также сопровождаемое аномалиями магнитной восприимчивости (см., например, [22]).

Далее с выбранными параметрами B_q^k (11) были рассчитаны кривые намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ в полях до 9 Тл при температурах, соответствующих экспериментальным, от 2 до 50 К, температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ от 2 до 300 К, а также вклад R-подсистемы в теплоемкость $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0, 0.25, 1$). Сравнение с экспериментальными данными позволило уточнить параметры $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) и для единого набора параметров для каждого из составов удалось получить согласие теории и эксперимента для всей совокупности измеренных характеристик.

Отметим, что рентгенофлуоресцентный анализ на содержание элементов проводился только для состава $x = 0.25$. В растворе-расплаве задавалось соотношение $x = 0.25$. Анализ показал содержание Dy в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ равным $x = 0.26 \pm 0.01$. Таким образом, расхождение заданного и полученного значений параметра x в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ составляет менее 5%. Расчеты показали наилучшее совпадение с экспериментом при $x_{calc} = 0.17$ и $x_{calc} = 0.266$ соответственно для составов $x = 0.15$ и $x = 0.25$.

Представленные далее на рисунках теоретические магнитные характеристики рассчитаны для параметров, приведенных в табл. 2, в которой также для сравнения показаны параметры чистых ферроборатов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из работы [9] и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из работы [10]. Приведенный в табл. 2 параметр λ_2 , входящий в функцию Бриллюэна, ответствен за ве-

личину магнитного момента железа при данных температуре и поле и определяет температуру Нееля, поскольку трехмерный порядок в структуре ферробората невозможен без обменного взаимодействия между цепочками ионов Fe^{3+} . Значение параметра λ_2 было выбрано из условия наилучшего согласия экспериментальных и рассчитанных кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ для всех температур. Также в расчетах участвуют одноосная константа анизотропии железа $K_2 = 0.48 \text{ Тл} \cdot \mu_B$ (при $T = 2 \text{ К}$) и константа анизотропии железа в базисной плоскости $K_6 = -1.35 \cdot 10^{-2} \text{ Тл} \cdot \mu_B$.

В табл. 2 видно отличие молекулярной константы λ_{fd}^{Nd} для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, которое можно объяснить различием низкотемпературного магнитного состояния — легкоплоскостное в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и легкоосное в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$). Отметим также, что для близкого к $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ по значению радиуса R-иона легкоосного $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ значение параметра $\lambda_{fd}^{\text{Nd}} = -0.73 \text{ Тл}/\mu_B$ [17], что согласуется с найденным значением $\lambda_{fd}^{\text{Nd}} = -0.77 \text{ Тл}/\mu_B$ (см. табл. 2).

Для расчета магнитных характеристик $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при направлении внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно тригональной оси с учетом возможного легкоосного и легкоплоскостного состояний магнитной подсистемы соединений использовались изображенные на рис. 1 схемы ориентаций магнитных моментов железа \mathbf{M}_i^{Fe} и редкой земли \mathbf{m}_i^{R} . Расчет по схемам $a, b, в$ проводился для направлении поля вдоль тригональной оси $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Схемы $г, д$ использовались для случая ориентации

Таблица 2. Параметры исследованных ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$), а также $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из работ [9, 10]

Соединение	$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$
$B_{dd1} = \lambda_1 M_0$, Тл	58	54	54	53
λ_1 , Тл/ μ_B	-3.87	-3.6	-3.6	-3.53
$B_{dd2} = \lambda_2 M_0$, Тл	27	30	28.5	28
λ_2 , Тл/ μ_B	-1.8	-2	-1.9	-1.87
$B_{fd} = \lambda_{fd}^R M_0$, Тл	7.1	11.5 (Nd) 2 (Dy)	11.5 (Nd) 2.3 (Dy)	3.3
λ_{fd}^R , Тл/ μ_B	-0.47	-0.77 (Nd) -0.13 (Dy)	-0.77 (Nd) -0.15 (Dy)	-0.22
$\Delta_{fd} = \mu_B g \lambda_{fd} M_0$, см ⁻¹	8.8 (ЛП)	~ 8 (ЛО) } Nd	~ 8.2 (ЛО) } Nd	~ 19 (ЛО)
		~ 13 (ЛП) } Nd	~ 11.6 (ЛП) } Nd	
		~ 15.7 (ЛО) } Dy	~ 17.8 (ЛО) } Dy	
		~ 0.8 (ЛП) } Dy	~ 0.9 (ЛП) } Dy	
Θ , К	-130	-132	-135	-180

Примечание. B_{dd1} (внутрицепочечное Fe-Fe), B_{dd2} (межцепочечное Fe-Fe), B_{fd} — низкотемпературные значения обменных полей, соответствующих молекулярным константам $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{fd}^R$; Δ_{fd} — низкотемпературное расщепление основного состояния редкоземельного иона вследствие f - d -взаимодействия в легкоосновном (ЛО) и легкоплоскостном (ЛП) состояниях; Θ — парамагнитная температура Нееля для Fe-подсистемы; $M_0 = |M_i(T = 0, B = 0)| = 15\mu_B$ — магнитный момент железа в расчете на одну формульную единицу.

внешнего поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Показаны направления результирующих магнитных моментов R-подсистемы $\mathbf{m}_1 = (1-x)\mathbf{m}_1^{\text{Nd}} + x\mathbf{m}_1^{\text{Dy}}$ и $\mathbf{m}_2 = (1-x)\mathbf{m}_2^{\text{Nd}} + x\mathbf{m}_2^{\text{Dy}}$, а также их проекции (\mathbf{m}_{ic} и \mathbf{m}_{ia}) вдоль направления поля.

Из представленных на рис. 2 для $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и на рис. 3 для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ экспериментальных кривых намагничивания $M_c(B)$ видно, что при $T = 2$ К имеет место небольшой скачок на кривой $M_c(B)$ в поле $B \approx 1.1$ Тл ($x = 0.15$) и в поле $B \approx 1.46$ Тл ($x = 0.25$), а затем следует более выраженный второй скачок намагниченности при $B \approx 1.26$ Тл ($x = 0.15$) и $B \approx 1.66$ Тл ($x = 0.25$). Подобный ступенчатый вид возрастания с полем кривых $M_c(B)$ обнаружен также и для других температур, причем с возрастанием температуры первый скачок становится практически невидимым при $T \approx 10$ К ($x = 0.15$) и $T \approx 16$ К ($x = 0.25$), а второй скачок различим до $T \approx 13$ К ($x = 0.15$) и $T \approx 23$ К ($x = 0.25$). Кривые $M_c(B)$ для $T \geq 14$ К ($x = 0.15$) и $T \geq 24$ К ($x = 0.25$) монотонно возрастают. От-

метим, что видимая небольшая аномалия в малом поле $B \approx 0.9$ Тл для $x = 0.15$ отсутствует в малых полях на кривых $M_c(B)$ для $x = 0.25$.

Анализ полученных экспериментальных данных, результаты работ [4, 5, 7] и выполненные нами расчеты показывают, что в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при низких температурах и $B = 0$ магнитные моменты Nd_{1-x} -, Dy_x - и Fe-подсистем имеют ориентацию вдоль тригональной оси c (коллинеарная фаза, схема *a* на рис. 1). Наблюдаемый на рис. 2, 3 резкий скачок намагниченности на кривых $M_c(B)$ обусловлен спин-флоп-переходом в железной подсистеме от исходной коллинеарной фазы (схема *a* на рис. 1) во флоп-фазу (схема *b* на рис. 1) и сопровождается переориентацией магнитных моментов обеих подрешеток ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} вдоль направления поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

Проведенные обширные расчеты магнитных фаз, которые могут быть реализованы в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при разных ориентациях магнитных моментов железной, неодимовой и диспрозиевой подсистем, позволили

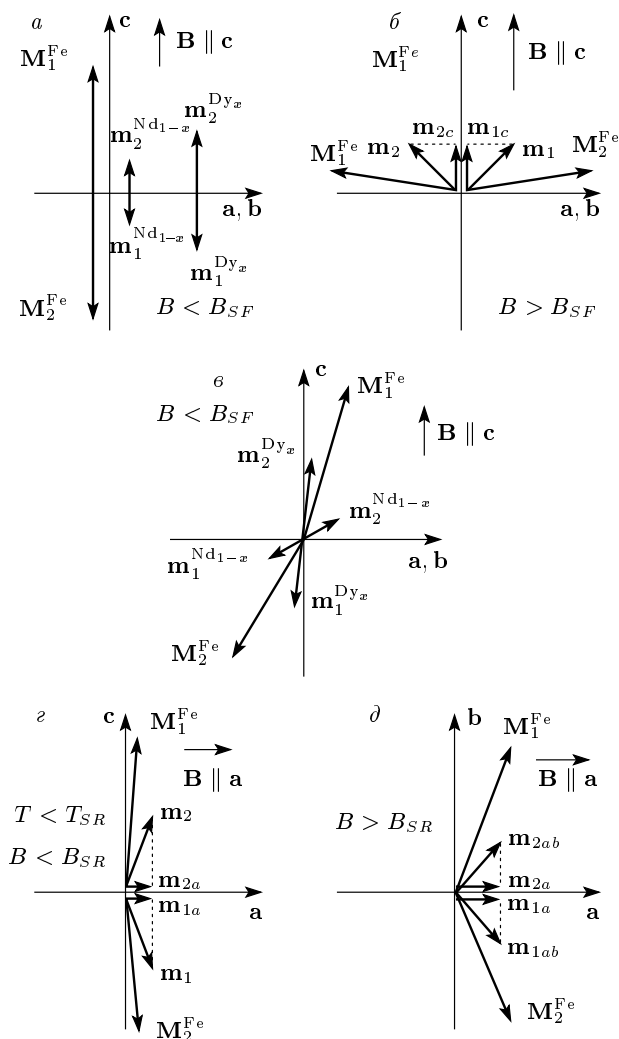


Рис. 1. Схемы ориентаций магнитных моментов железа M_i^{Fe} и редко земли m_i^R , использованные при расчете магнитных характеристик $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) для разных температурных диапазонов и направлений внешнего магнитного поля; m_{ic} и m_{ia} — проекции магнитных моментов R-подсистемы вдоль направления поля. Схемы *a, б, в* — при $B \parallel c$ (плоскость *ab* перпендикулярна плоскости рисунка). Схемы при $B \parallel a$: *г* — плоскость *ab* и ось *b* перпендикулярны плоскости рисунка, *д* — ось *c* перпендикулярна плоскости рисунка

сделать предположение, что наблюдаемый на рис. 2, 3 двухступенчатый вид скачка намагниченности, возможно, обусловлен наличием промежуточного состояния между коллинеарной и флор-фазами. Первый небольшой скачок на кривых $M_c(B)$ может быть связан с отклонением магнитных моментов железа от оси *c* на угол порядка 30° и реализацией слабонеколлинеарной антиферромагнитной

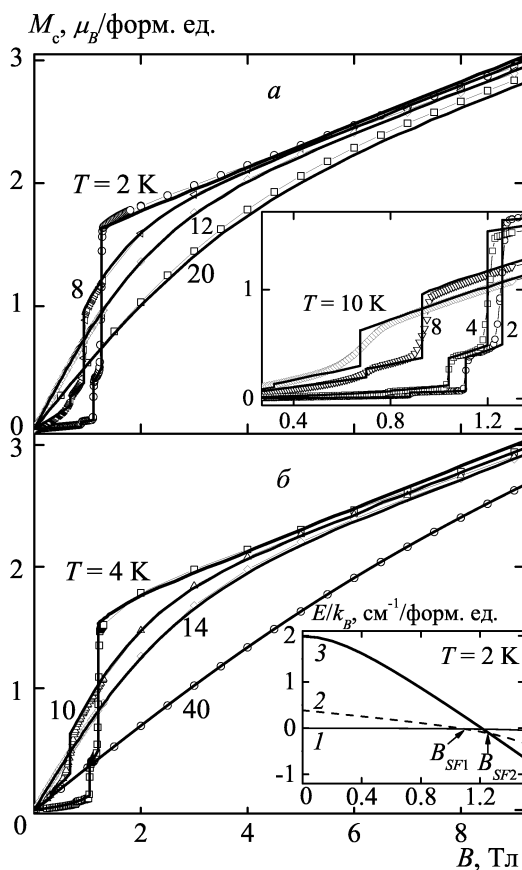


Рис. 2. Кривые намагничивания $Nd_{0.85}Dy_{0.15}Fe_3(BO_3)_4$ для $B \parallel c$ при указанных температурах. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет. Вставка на рис. *a* — рассчитанные и экспериментальные кривые намагничивания для разных температур в полях до 1.5 Тл. Вставка на рис. *б* — полевая зависимость энергий $Nd_{0.85}Dy_{0.15}Fe_3(BO_3)_4$ в легкоосном (кривая 1), промежуточном (кривая 2) и легкоплоскостном (кривая 3) состояниях при $T = 2$ К и $B \parallel c$

фазы (схема *в* на рис. 1). Второй, более ярко выраженный, скачок обусловлен переориентацией магнитных моментов Fe-подсистемы из промежуточного состояния (схема *в* на рис. 1) во флор-фазу (схема *б* на рис. 1) и сопровождается переориентацией вдоль направления поля $B \parallel c$ магнитных моментов обеих подрешеток ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} .

Причиной реализации возможного промежуточного состояния со слабонеколлинеарной антиферромагнитной структурой (схема *в* на рис. 1) является конкуренция вкладов от железной и редкоземельной подсистем в полную магнитную анизотропию.

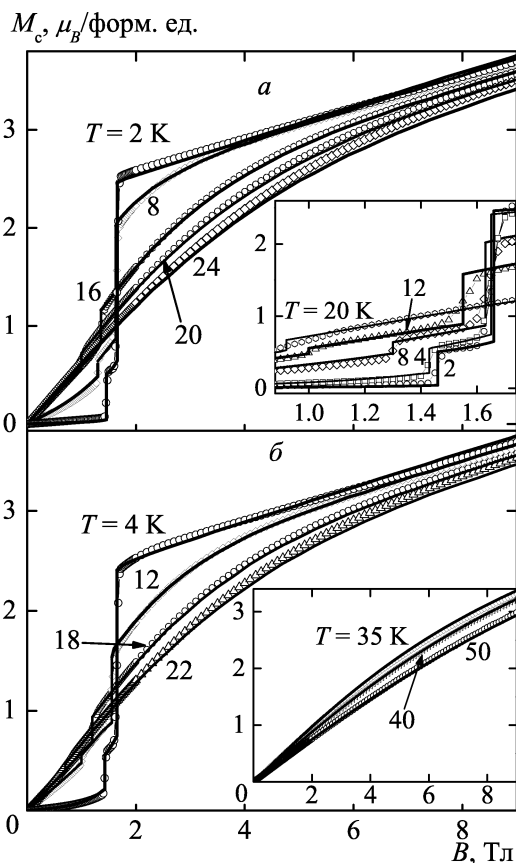


Рис. 3. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На вставках — рассчитанные и экспериментальные кривые намагничивания для разных температур в полях до 1.9 Тл (вставка на рис. а) и для $T > T_N$ (вставка на рис. б)

тропию $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Магнитная анизотропия железной и неодимовой подсистем стабилизирует легкоплоскостную магнитную структуру, а вклад в полную анизотропию от диспрозиевой подсистемы стабилизирует легкоосную структуру. В результате, при определенных значениях температуры и поля, магнитные моменты железа могут быть ориентированы под углом к оси c , величина которого, как показывают расчеты, разная для соединений с $x = 0.15$ и $x = 0.25$. Отметим, что ранее в работе [23] при исследовании также проявляющегося спин-переориентационный переход $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был сделан вывод об отклонении магнитных моментов железа от оси c в легкоосной фазе на большие величины углов, меняющихся при разных темпера-

турах и значениях магнитного поля (см. рис. 6 в работе [23]).

Расчет по схеме ϵ на рис. 1 позволяет также объяснить наличие на экспериментальных кривых $M_c(B)$ $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2, 4$ К и третьей небольшой аномалии в поле $B \approx 0.9$ Тл, предположив реализацию в данном поле слабонеколлинеарной антиферромагнитной структуры со значительно меньшим значением угла отклонения магнитных моментов железа от оси c , чем при $B \approx 1.1$ Тл. Отсутствие низкополевой третьей аномалии на кривых $M_c(B)$ для $x = 0.25$, по-видимому, связано с возросшим вкладом от Dy-подсистемы, стабилизирующим начальное состояние до больших полей.

На вставке к рис. 2б показана полевая зависимость энергий $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2$ К в легкоосном состоянии (кривая 1), промежуточном состоянии, для которого магнитные моменты Fe-подсистемы отклонены от оси c (кривая 2), и легкоплоскостном состоянии (кривая 3). Расчеты показывают, что для $B = 0$ и в полях до 1.1 Тл наиболее выгодным состоянием магнитной подсистемы $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ является легкоосное состояние (кривая 1, схема а на рис. 1). Затем при $B_{SF1} \approx 1.1$ Тл более выгодным становится промежуточное состояние (кривая 2, схема в на рис. 1) и слабонеколлинеарная антиферромагнитная структура дает вклад в первый скачок на $M_c(B)$. При $B_{SF2} \approx 1.26$ Тл наступает флоп-фаза (кривая 3, схема б на рис. 1), в которой магнитные моменты неодимовой \mathbf{m}_1^{Nd} и диспрозиевой \mathbf{m}_1^{Dy} подсистем переориентируются вдоль поля, что дает наиболее заметный на кривой $M_c(B)$ вклад во второй скачок намагниченности. Во флоп-фазе магнитные моменты железных подрешеток \mathbf{M}_1^{Fe} и \mathbf{M}_2^{Fe} сгибаются к направлению поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, выходя из плоскости ab .

Из вставок на рис. 2а и рис. 3а хорошо видно, что значение поля спин-флоп-перехода B_{SF} падает с ростом температуры, т.е. с ростом температуры исходная коллинеарная фаза оказывается менее устойчивой, несмотря на возрастающую параллельную восприимчивость Fe-подсистемы. Данная зависимость $B_{SF}(T)$ отличается от имеющихся в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $\text{R} = \text{Pr}$ [17], Nd [9], Tb [14], Dy [10], в которых поле спин-флоп-перехода с ростом температуры росло, как это чаще всего и бывает для одноосных антиферромагнетиков. Подобное поведение зависимости $B_{SF}(T)$ было обнаружено для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [24, 25, 20] и обусловлено возрастающей близостью температур, при которых измерены кривые $M_c(B)$, к температуре спонтанного спин-переориентационного перехода $T_{SR} \approx 12.5$ К

(для $x = 0.15$) и $T_{SR} \approx 24$ К (для $x = 0.25$). При увеличении температуры происходит уменьшение суммарной эффективной константы анизотропии соединения от железной и редкоземельной подсистем.

В расчетах поля спин-флоп-перехода для каждой температуры определялись из равенства термодинамических потенциалов соответствующих магнитных фаз. Отметим, что кривые намагничивания $M_c(B)$ на рис. 2, 3 рассчитаны для разных значений параметра внутрицепочечного обменного Fe–Fe-взаимодействия λ_1 в коллинеарной и флоп-фазах. Таким образом, ситуация в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) похожа на ту, с которой имели дело в случае $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13–15] и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10]. В $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для адекватного описания фазовой B – T -диаграммы было предположено небольшое (около 1%) различие в величинах обменного параметра λ_1 в коллинеарной и флоп-фазах, которое могло быть следствием магнитоупругих эффектов, сопровождающих этот индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода [13–15]. Дальнейшие расчеты магнитоупругих эффектов в редкоземельных ферроборатах [17, 26, 27] показали наличие весьма существенных скачков мультипольных моментов изинговского иона Tb^{3+} в структуре ферробората при спин-флоп-переходе, которые могут приводить к значительным скачкам магнитострикции при этом переходе и соответственно изменению величины обменного параметра. Ситуация с $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [10] отличается от ситуации с $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ тем, что скачки мультипольных моментов [16] анизотропного, но не изинговского, иона Dy^{3+} при спин-флоп-переходе меньше, чем у иона Tb^{3+} , и поэтому изменение обменного параметра оказалось меньшим (около 0.1%) [10]. Для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в работе [4] были обнаружены резкие скачки магнитострикции при спин-флоп-переходе для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Расчеты показали, что для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) различие в величинах обменного параметра λ_1 в коллинеарной и флоп-фазах составило около 1.2% и позволило получить хорошее согласие экспериментальной и рассчитанной фазовых B – T -диаграмм.

Отметим отличающийся характер аномалий при спин-флоп-переходе на представленных в данной работе экспериментальных кривых намагничивания $M_c(B)$ $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и приведенных в работе [4], на которых видна только одна аномалия. Кристаллы $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, на которых проведены измерения в данной работе и в работах [4, 5], были из одного ростового эксперимента. Поскольку

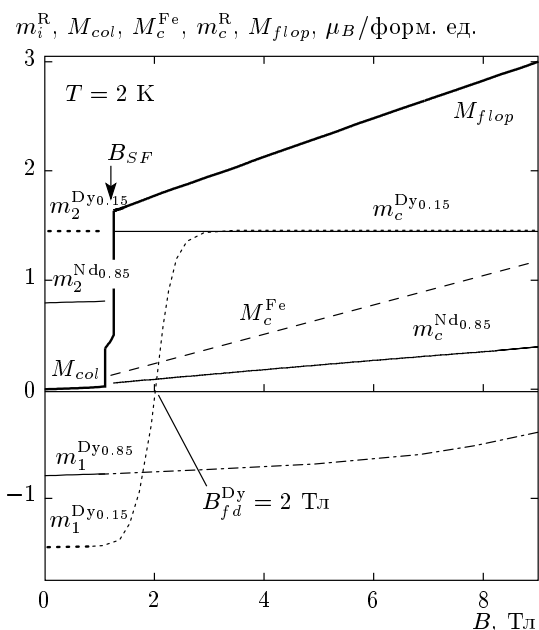


Рис. 4. Рассчитанные полевые зависимости компонент вдоль оси c магнитных моментов R- и Fe-подсистем $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в коллинеарной и флоп-фазах при $T = 2$ К для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Коллинеарная фаза ($B < B_{SF}$): m_1^R (магнитный момент против поля) и m_2^R (по полю), M_{col} — результирующий магнитный момент в коллинеарной фазе. Флоп-фаза ($B > B_{SF}$): проекции вдоль поля редкоземельной m_c^R и железной M_c^{Fe} подсистем, M_{flop} — результирующий магнитный момент во флоп-фазе

в работе [4] наблюдался широкий гистерезис на кривых $M_c(B)$ при спин-флоп-переходе, одной из возможных причин различия в экспериментальных результатах может быть существенная величина магнитокалорического эффекта и релаксационных процессов, которые имеют место в магнитной системе, перематрицаемой импульсным полем с большой скоростью ввода и вывода поля. Появление в кристаллах $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) магнитной неоднородности, обусловленной образованием в процессе роста областей с преобладанием ионов Dy^{3+} или Nd^{3+} , по технологическим причинам маловероятно. Магнитные измерения, выполненные на образцах одного состава, но из разных ростовых экспериментов, дают совпадающие результаты. Концентрационная неоднородность, а именно различие в содержании ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в составе пирамид роста различных граней кристалла, не измерялась. В изготовленных образцах с большой вероятностью содержатся области, принадлежащие разным пирамидам роста.

На рис. 4 показаны полевые зависимости компонент магнитных моментов редкоземельной и железной подсистем $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль оси c при $T = 2$ К для $\mathbf{B} \parallel c$. Приведены следующие кривые: для подрешетки \mathbf{m}_1^R (магнитный момент против поля) и подрешетки \mathbf{m}_2^R (по полю) показан результирующий магнитный момент в коллинеарной фазе $M_{col} = m_2^R - m_1^R$ (при $T = 2$ К и $\mathbf{B} \parallel c$ подсистема железа вклада в намагниченность не дает) и результирующий магнитный момент во флоп-фазе $M_{flop} = M_c^{\text{Fe}} + (1-x)m_c^{\text{Nd}} + xm_c^{\text{Dy}}$.

На рис. 4 хорошо видно различие значений M_{col} и M_{flop} в поле B_{SF} , которое в основном обусловлено вкладом R-подсистемы (наибольший вклад от $\text{Dy}_{0.15}$) в величину скачка на кривой $M_c(B)$ в данном поле. Для $B = 0$ магнитный момент неодимовой подсистемы $m_2^{\text{Nd}_{0.85}} = |m_1^{\text{Nd}_{0.85}}| = 0.79\mu_B$ ($m_2^{\text{Nd}_{0.75}} = |m_1^{\text{Nd}_{0.75}}| = 0.7\mu_B$), а диспрозиевой подсистемы $m_2^{\text{Dy}_{0.15}} = |m_1^{\text{Dy}_{0.15}}| = 1.45\mu_B$ ($m_2^{\text{Dy}_{0.25}} = |m_1^{\text{Dy}_{0.25}}| = 2.25\mu_B$). В поле $\mathbf{B} \parallel c$ и $B = 2$ Тл в неодимовой подсистеме $m_a^{\text{Nd}_{0.85}} = 1.24\mu_B$ ($m_a^{\text{Nd}_{0.75}} = 1.1\mu_B$) и $m_c^{\text{Nd}_{0.85}} = 0.091\mu_B$ ($m_c^{\text{Nd}_{0.75}} = 0.036\mu_B$), в диспрозиевой подсистеме $m_a^{\text{Dy}_{0.15}} = 0.19\mu_B$ ($m_a^{\text{Dy}_{0.25}} = 0.34\mu_B$) и $m_c^{\text{Dy}_{0.15}} = 1.44\mu_B$ ($m_c^{\text{Dy}_{0.25}} = 2.23\mu_B$). Таким образом, после индуцированного полем $\mathbf{B} \parallel c$ спин-флоп-перехода магнитные моменты неодимовой подсистемы из-за значительного $f-d$ -обмена ($\lambda_{fd}^{\text{Nd}} = -0.77$ Тл/ μ_B) практически полностью лежат в плоскости ab ($m_a^{\text{Nd}_{1-x}} > m_c^{\text{Nd}_{1-x}}$), что и обуславливает небольшой вклад в намагниченность соединения от двух неодимовых подрешеток $m_c^{\text{Nd}_{1-x}}$, в частности, в скачок намагниченности на теоретической кривой $M_c(B)$ при B_{SF} .

При $\mathbf{B} \parallel c$ с ростом поля эффективное поле, действующее на редкоземельную подрешетку с магнитным моментом \mathbf{m}_1^R , направленным противоположно внешнему полю, уменьшается и этот магнитный момент стремится уменьшиться (см. рис. 4). Именно этот процесс и определяет вид кривых $M_c(B)$ при $T = 2$ К и $T = 4$ К до спин-флоп-перехода, поскольку Fe-подсистема при такой низкой температуре в процессе намагничивания практически не участвует из-за весьма малой параллельной восприимчивости ($T_N \approx 31$ К). Расчеты показывают, что этот процесс связан с уменьшением расщепления между нижними энергетическими уровнями ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} , определяемого параметром λ_{fd}^R , и поэтому этот участок кривой намагничивания чрезвычайно чувствителен к λ_{fd}^R . Из рис. 4 понятно, что с возрастанием поля переориентация магнитных моментов железных подрешеток от оси в плос-

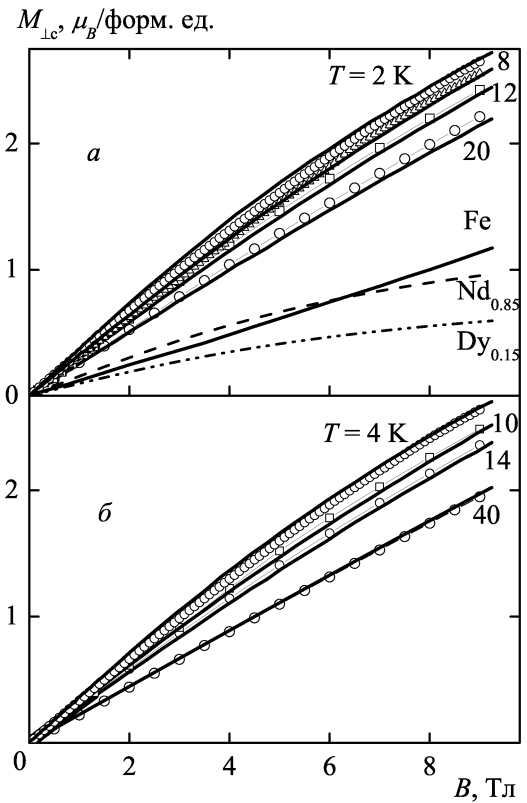


Рис. 5. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \perp c$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На рис. *a* показаны рассчитанные вклады в полную намагниченность при $T = 2$ К от $\text{Nd}_{0.85}$, $\text{Dy}_{0.15}$ и Fe при $\mathbf{B} \perp c$

кость происходит раньше, чем магнитный момент $\mathbf{m}_1^{\text{Dy}_{0.85}}$ (тонкая штриховая кривая) и $\mathbf{m}_1^{\text{Nd}_{0.15}}$ (тонкая штрихпунктирная кривая) обратятся в нуль. Это дает оценку для величины поля, действующего на R-подсистему со стороны железной (при $x = 0.15$): $B_{fd}^{\text{Nd}} \gg B_{SF}(T = 2 \text{ К}) \approx 1.1$ Тл и $B_{fd}^{\text{Dy}} > B_{SF}(T = 2 \text{ К}) \approx 1.26$ Тл. Аналогичные рассмотренным на рис. 4 процессы протекают и для состава $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Для больших полей в базисной плоскости ферробораты $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) находятся в угловой фазе и ведут себя как однодоменные, при этом магнитные моменты железа сгибаются к полю $\mathbf{B} \perp c$, проявляя перпендикуляр-

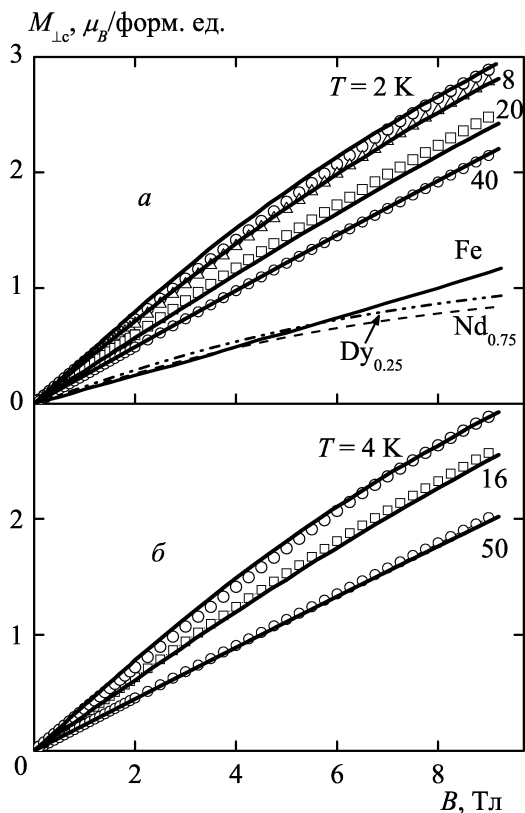


Рис. 6. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На рис. *a* показаны рассчитанные вклады в полную намагниченность при $T = 2$ К от $\text{Nd}_{0.75}$, $\text{Dy}_{0.25}$ и Fe при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$

ную восприимчивость, которая для типичного антиферромагнетика от температуры не зависит, а у R-подсистемы растут компоненты магнитного момента вдоль направления поля (см. схему *d* на рис. 1). На рис. 5, 6 показаны экспериментальные $M_{\perp c}(B)$ и рассчитанные $M_a(B)$ кривые намагничивания в полях до 9 Тл. Видно, что предложенная теоретическая модель позволяет хорошо описать поведение кривых намагничивания $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) в базисной плоскости и их температурную зависимость, аналогичную экспериментальной.

Рассмотрим ситуацию, возникающую с намагничиванием $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ в небольших полях $B < 1$ Тл (для сравне-

ния с экспериментальными кривыми $M_{\perp c}(B)$ выбрано направление $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$). В соответствии с предложенной теоретической моделью и анализом экспериментальных данных в поле $B = 0$ для $T < T_{SR}$ ферробораты $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) находятся в легкоосном состоянии, магнитные моменты железной \mathbf{M}_i^{Fe} и редкоземельной \mathbf{m}_i^{R} подсистем направлены вдоль оси c , т. е. для направлений $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ соединения изначально находятся в угловой фазе (см. схему *z* на рис. 1). Таким образом, существует возможность реализации индуцированного полем $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ спин-переориентационного перехода, после которого магнитные моменты Fe- и R-подсистем будут находиться уже в плоскости ab . В данной фазе происходят поворот магнитных моментов Fe-подсистемы к направлению поля и увеличение проекции магнитного момента \mathbf{m}_i^{R} на направление поля (схема *d* на рис. 1). Тогда возможная аномалия на кривых $M_{\perp c}(B)$ при индуцированном полем $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ спин-переориентационном переходе будет обусловлена разницей между угловой фазой 1 (схема *z* на рис. 1) и угловой фазой 2 (схема *d* на рис. 1). На рис. 5, 6 видно, что экспериментальные кривые $M_{\perp c}(B)$ практически не обнаруживают видимых аномалий, т. е. в данном случае можно предположить отсутствие индуцированного полем $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ спин-переориентационного перехода или его невыраженную реализацию, при которой проекции магнитных моментов вдоль направления поля не меняются. Расчеты кривых $M_{\perp c}(B)$ при реализации индуцированного спин-переориентационного перехода практически не показывают наличие аномалий в критическом поле перехода. Отметим, что подобная слабая выраженность аномалий при индуцированном полем $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ спин-переориентационном переходе наблюдалась на рассчитанных кривых $M_a(B)$ и более заметны аномалии на экспериментальных кривых $M_a(B)$ $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [20, 24, 25]. Представленные на рис. 5, 6 теоретические кривые рассчитаны по схеме *z* (см. рис. 1) при $T < T_{SR}$ и по схеме *d* при $T > T_{SR}$ ($T_{SR} \approx 12.5$ К ($x = 0.15$) и $T_{SR} \approx 24$ К ($x = 0.15$)). Также на рис. 5*a*, 6*a* показаны составляющие вклады в намагниченность при $T = 2$ К, из сравнения которых понятна степень ответственности каждого вклада за результирующий вид кривой $M_{\perp c}(B)$.

В начальную восприимчивость $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ дают вклад как упорядоченная при $T < T_N$ железная подсистема, так и редкоземельные (неодимовая и диспрозиевая), подмагниченные f - d -взаимодействием. Рассчитывая эти вклады самосогласованным образом так, как это описано в разд. 3, получаем температурные за-

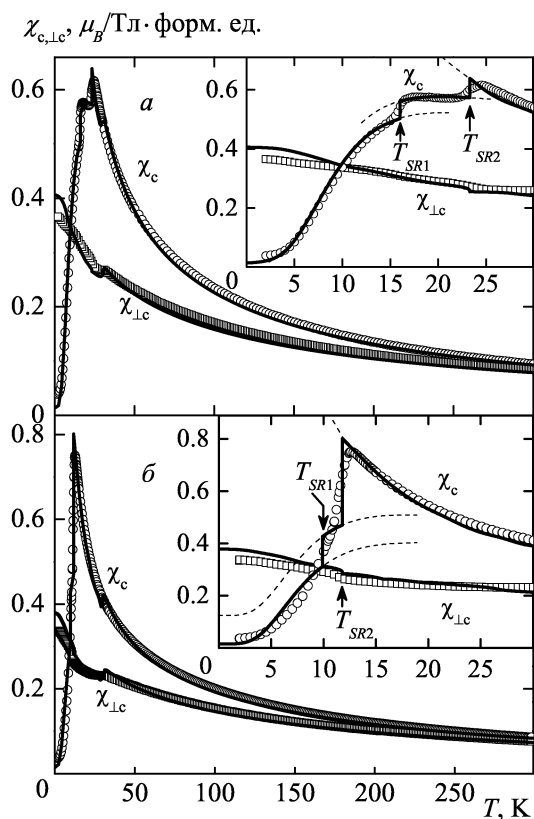


Рис. 7. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б) для направлений магнитного поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ при $B = 0.01$ Тл. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. На вставках — низкотемпературная область кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ при $T < T_N$. Штриховые кривые — дальнейший рассчитанный ход кривых $\chi_c(T)$ в соответствующих фазах

висимости начальных восприимчивостей $\chi_{c,\perp c}(T)$, изображенные на рис. 7 для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б). Там же точками приведены экспериментальные кривые $\chi_{c,\perp c}(T)$. Видно, что в высокотемпературной области от $T_N \approx 31$ К до $T_N = 300$ К рассчитанные кривые хорошо описывают эксперимент и для $x = 0.25$ (а), и для $x = 0.15$ (б). Расчеты показывают, что анизотропия кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур обусловлена в основном

вкладом от диспрозиевой части редкоземельной подсистемы. Наблюдаемое значительное возрастание кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ при $T < T_N$ связано с вкладом R-подсистемы. Подобное возрастание кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ при $T < T_N$ наблюдалось также у $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)$ [18, 19] и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [20, 24, 25].

На рис. 7 видно, что аномалии на экспериментальных кривых $\chi_c(T)$, соответствующие антиферромагнитному упорядочению в Fe-подсистеме, при $T_N \approx 31$ К практически не видны. Затем при уменьшении температуры экспериментальные кривые $\chi_c(T)$ продолжают возрастать, что характерно для легкоплоскостного состояния, а при $T \approx 24$ К (для $x = 0.25$ (а)) и $T \approx 12.5$ К (для $x = 0.15$ (б)) происходит резкий спад кривых $\chi_c(T)$, которое можно объяснить, предположив наличие спин-переориентационного перехода из легкоплоскостного в легкоосное состояние, что подтверждается выполненными расчетами (сплошные линии на рис. 7).

На вставках к рис. 7а,б приведены низкотемпературные области (для $T < T_N \approx 31$ К) экспериментальных и рассчитанных зависимостей $\chi_{c,\perp c}(T)$. Хорошо видны сглаженные ступенчатые аномалии на экспериментальной кривой $\chi_c(T)$ для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) при $T_1 \approx 16$ К и $T_2 \approx 24$ К. В случае $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (вставка к рис. 7б) наблюдается относительно плавное без заметных ступенек убывание экспериментальной кривой $\chi_c(T)$ при $T < T \approx 12.5$ К. Отметим, что для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ подобные показанным на рис. 7а ступенчатые аномалии, слабо выраженные для 1 кЭ и хорошо наблюдаемые для 10 и 13 кЭ, видны и на кривых $\chi_c(T)$ из работы [4] (см. рис. 1б в работе [4]). Таким образом, в отличие от кривых намагничивания $M_c(B)$, характеры аномалий на кривых $\chi_c(T)$ $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в данной работе и в работе [4] согласуются.

Проведенные расчеты и анализ экспериментальных данных позволили сделать предположение, что наблюдаемые в случае $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ступенчатые аномалии на кривых $\chi_c(T)$ обусловлены сменой при повышении температуры легкоосного состояния на легкоплоскостное не единым скачком при T_{SR} , как в случае $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [20, 24, 25], а с разделенной по температуре реализацией при $T_{SR1} \approx 16$ К промежуточного состояния с отклоненными магнитными моментами железной и редкоземельной подсистем от оси c и затем легкоплоскостного состояния при $T_{SR2} \approx 23.3$ К. Что касается низкотемпературной области экспериментальных кривых $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (вставка к рис. 7б), на

которой не видно выраженных ступенек, то расчеты и в данном случае демонстрируют лучшее совпадение с экспериментом в предположении, что переориентация магнитных моментов обеих подрешеток ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} ($T_{SR2} \approx 11.8$ К) происходит после реализации промежуточной угловой фазы при $T_{SR1} \approx 10$ К. Показанные на вставках к рис. 7а,б рассчитанные штриховые кривые $\chi_c(T)$ демонстрируют дальнейший ход кривых $\chi_c(T)$ в легкоосном, промежуточном и легкоплоскостном состояниях в случае, если бы в $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ при рассчитанных $T_{SR1} \approx 16$ К, $T_{SR2} \approx 24$ К (для $x = 0.25$ (а)) и $T_{SR1} \approx 10$ К, $T_{SR2} \approx 11.8$ К (для $x = 0.15$ (б)) не произошла бы переориентация магнитных моментов редкоземельной и железной подсистем.

При направлении магнитного поля в базисной плоскости температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi_{\perp c}(T)$ $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (а) и $Nd_{0.85}Dy_{0.15}Fe_3(BO_3)_4$ (б) демонстрируют аномалии вблизи 24 К (а) и 11.8 К (б), связанные со спин-переориентационным переходом, слабо выраженные и на экспериментальных, и на рассчитанных кривых (рис. 7а,б). Переориентация магнитных моментов всех подсистем (из состояния *g* в состояние *d*, см. схемы на рис. 1) происходит практически с полным сохранением их проекций вдоль поля $B \perp c$.

Отметим, что при расчете кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ в упорядоченной области температур использовались параметры соединений, определенные при анализе полевых зависимостей кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$, подгоночных параметров не было.

Экспериментальные данные для теплоемкости $NdFe_3(BO_3)_4$ (кривая 1 построена по данным работы [28]), $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (кривая 2) и $DyFe_3(BO_3)_4$ (кривая 3 построена по данным работы [29]) при $B = 0$ представлены на рис. 8 в координатах $C/T(T)$. Хорошо видимый пик на кривой 1 при $T \approx 4.1$ К, менее выраженные пики вблизи $T = 3.8$ К и $T = 13.4$ К на кривой 2 и широкий пик при $T \approx 10.6$ К на кривой 3 являются аномалиями Шоттки. На кривой 2 различимы также небольшие острые пики при $T = 22.6$ К и $T = 24.2$ К, которые, по-видимому, связаны со спонтанным спин-переориентационным переходом $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ из легкоосного в легкоплоскостное состояние. Отметим, что аномалия на кривой $C/T(T)$, обусловленная спонтанным спин-переориентационным переходом в $HoFe_3(BO_3)_4$ [20, 25], выражена значительно сильнее. Также на рис. 8 приведен рассчитанный вклад редкоземельной подсистемы в теплоемкость

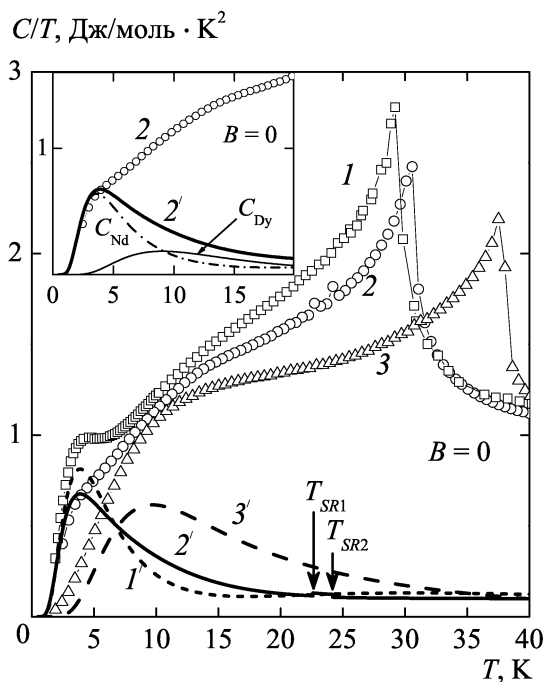


Рис. 8. Теплоемкость $NdFe_3(BO_3)_4$ (1), $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (2) и $DyFe_3(BO_3)_4$ (3) для $B = 0$. Значки — экспериментальные данные (кривые 1 и 3 построены по данным работ [28, 29]), линии — рассчитанный вклад R-подсистемы в теплоемкость: $NdFe_3(BO_3)_4$ (штриховая кривая 1'), $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (сплошная кривая 2') и $DyFe_3(BO_3)_4$ (штрихпунктирная кривая 3'). На вставке — низкотемпературная область экспериментальной и рассчитанных (показаны составляющие R-вклада) кривых $C/T(T)$ $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$

$NdFe_3(BO_3)_4$ (кривая 1', рассчитанная с параметрами из работы [9]), $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (кривая 2') и $DyFe_3(BO_3)_4$ (кривая 3', рассчитанная с параметрами из работы [10]). Вклад R-подсистемы в теплоемкость $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ (кривая 2') до $T = 22.6$ К рассчитан для легкоосного состояния, затем до $T = 24.2$ К в промежуточ-

ном состоянии, а для $T > T_{SR} \approx 24.2$ К — в легкоплоскостном состоянии. На вставке к рис. 8 показана низкотемпературная область экспериментальной и рассчитанных кривых $C/T(T)$ для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. Приведены рассчитанный вклад R-подсистемы (кривая 2') и составляющие данного вклада от неодимовой и диспрозиевой подсистем.

На рис. 8 видно, что расчет вклада R-подсистемы в теплоемкость соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.25, 1$) для $B = 0$ воспроизводит результаты эксперимента. Низкотемпературная аномалия Шоттки для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ (кривые 2, 2') обусловлена вкладом от неодимовой подсистемы и связана с перераспределением населенностей уровней основного дублета иона Nd^{3+} , расщепленного $f-d$ -взаимодействием (см. вставку на рис. 8). Аномалия Шоттки на экспериментальной кривой 2 вблизи $T = 13.4$ К обусловлена вкладом от диспрозиевой подсистемы, однако видно, что выраженность данной аномалии на суммарной расчетной кривой 2' ухудшается при учете вклада и от неодимовой части редкоземельной подсистемы.

Расчеты показывают, что если бы в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при понижении температуры не произошел бы спин-переориентационный переход, то для легкоплоскостного состояния аномалия Шоттки находилась бы вблизи $T = 6.2$ К. Также для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ расчеты предсказывают сдвиг аномалии Шоттки в поле $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ с увеличением поля в сторону больших температур.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств ферроборатов замещенных составов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) с конкурирующими обменными Nd-Fe- и Dy-Fe-взаимодействиями и получено согласие теории и эксперимента для всей совокупности измеренных характеристик. Единый теоретический подход, основанный на модели кристаллического поля для редкоземельного иона и приближении молекулярного поля, позволил определить параметры ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными. Значения найденных параметров сравнимы по величине с параметрами чистых ферроборатов с R = Nd, Dy (см. табл. 2).

Проведенные расчеты показали, что обнаруженный для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0.15,$

0.25) спонтанный спин-переориентационный переход является магнитным аналогом эффекта Яна–Теллера. Найденные параметры позволили описать экспериментальные кривые намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ для разных температур, а также экспериментальную зависимость $B_{SF}(T)$: критическое поле спин-флоп-перехода уменьшается с возрастанием температуры вследствие уменьшения суммарной эффективной константы анизотропии соединения. Для каждого состава описан обнаруженный при $T < T_{SR}$ спин-флоп-переход для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и предложен один из возможных вариантов объяснения ступенчатого характера связанных с ним аномалий на кривых $M_c(B)$.

Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных температурных зависимостей $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур при $\Theta = -132$ К ($x = 0.15$), $\Theta = -135$ К ($x = 0.25$). Рассмотрение конкурирующих вкладов подсистем в полную анизотропию $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ показало возможность описания обнаруженных аномалий на кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ ниже температуры Нееля. Рассчитанный вклад R-подсистемы в теплоемкость $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.25, 1$) для $B = 0$ воспроизводит результаты эксперимента и позволяет понять степень ответственности составляющих редкоземельного вклада за наблюдаемые аномалии Шоттки.

Благодарим А. П. Пятакова за полезные обсуждения и интерес к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-497.2010.2).

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. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
4. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 405 (2009).
5. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
6. А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **136**, 80 (2009).
7. Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, И. В. Билыч и др., ФНТ **36**, 352 (2010).

8. R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
9. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
10. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **133**, 830 (2008).
11. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
12. C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino et al., J. Phys.: Condens. Matter **13**, 8071 (2001).
13. Е. А. Попова, Д. В. Волков, А. Н. Васильев и др., *Труды 34-го совещания по физике низких температур*, т. 1, Изд. РГПУ, Ростов-на-Дону (2006), с. 78.
14. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
15. D. V. Volkov, E. A. Popova, N. P. Kolmakova et al., J. Magn. Magn. Mat. **316**, e717 (2007).
16. Д. В. Волков, А. А. Демидов, *Труды 35-го совещания по физике низких температур НТ-35*, Черно-голова (2009), с. 158.
17. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, D. V. Volkov et al., Physica B **404**, 213 (2009).
18. D. V. Volkov and A. A. Demidov, *Abstracts of International conference on Functional Materials (ICFM-2009)*, Crimea, Ukraine (2009), p. 159.
19. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы **5**, 1 (2010).
20. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).
21. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985), с. 103.
22. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **38**, 1 (1975).
23. S. A. Kharlamova, S. G. Ovchinnikov, A. D. Balaev et al., ЖЭТФ **128**, 1252 (2005).
24. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 365209 (2008).
25. A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 436001 (2009).
26. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, L. V. Takunov et al., Physica B **398**, 78 (2007).
27. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова и др., ФТТ **50**, 1613 (2008).
28. Е. А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
29. E. A. Popova, N. Tristan, and A. N. Vasiliev, Eur. Phys. J. B **62**, 123 (2008).