

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОБОРАТА $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ С МАЛЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ В ПОДСИСТЕМЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

A. И. Бегунов^a, А. А. Демидов^{a}, И. А. Гудим^b, Е. В. Еремин^b*

^aБрянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

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

Поступила в редакцию 12 января 2013 г.

Экспериментально и теоретически исследованы магнитные свойства монокристалла ферробората замещенного состава $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с конкурирующими обменными Nd–Fe- и Dy–Fe-взаимодействиями. Обнаружены спонтанный спин-переориентационный переход вблизи $T = 4.3$ К и аномалии на низкотемпературных кривых намагничивания вдоль тригональной оси c и в базисной плоскости ab . Измеренные свойства и обнаруженные 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 2 до 300 К, аномалии на кривых намагничивания при $\mathbf{B} \parallel c$ и $\mathbf{B} \perp c$ в полях до 1.5 Тл, а также полевые и температурные зависимости намагниченности в полях до 9 Тл. Проанализировано влияние малого замещения в редкоземельной подсистеме на магнитные свойства. При интерпретации экспериментальных данных определены параметры кристаллического поля и параметры обменных R–Fe- и Fe–Fe-взаимодействий.

DOI: 10.7868/S0044451013110102

1. ВВЕДЕНИЕ

Тригональные редкоземельные ферробораты $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La–Lu}$) интенсивно исследуются в последние годы многими научными группами. Такой повышенный интерес к ферроборатам в основном обусловлен обнаружением в них мультиферроэлектрических свойств [1–7]. Антиферромагнитное упорядочение подсистемы железа в ферроборатах происходит при $T_N \approx 30\text{--}40$ К. Редкоземельная подсистема подмагнечена за счет f – d -взаимодействия и дает значительный вклад в магнитную анизотропию соединения и ориентацию магнитных моментов. Установлено, что ферробораты могут быть легкоосными (магнитные моменты $R = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$, Fe ориентированы вдоль оси c), легкоплоскостными (магнитные моменты $R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}$, Fe лежат в плоскости ab), либо, как

$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, спонтанно переходить из легкоосного в легкоплоскостное состояние (см., например, обзор [4]).

Дополнительный скачок интереса к ферроборатам связан с появившейся возможностью исследовать замещенные составы $R_{1-x}R'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, поскольку новые возможности варьирования состава обеспечивают еще большое разнообразие наблюдаемых эффектов [3, 7–16]. Наличие в $R_{1-x}R'_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ конкурирующих R–Fe- и R–Fe-обменных взаимодействий может привести к эффектам, обусловленным конкуренцией вкладов, например, к реализации спонтанных переориентационных переходов между легкоосным и легкоплоскостным состояниями [8, 10, 12–16].

Удобными редкоземельными ионами для получения и исследования замещенного ферробората с конкурирующими обменными взаимодействиями являются ионы Nd^{3+} и Dy^{3+} . При $T < T_N \approx 31$ К в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитные моменты неодимовой и железной подсистем лежат в базисной плос-

*E-mail: demandr@yandex.ru

кости ab [2, 17], а ферроборат $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T < T_N \approx 39$ К имеет ориентацию магнитных моментов Dy и Fe вдоль тригональной оси c и проявляет переход спин-флоп при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ [18]. В результате конкуренции разных вкладов от ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в магнитную анизотропию замещенных ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ возможно возникновение спонтанных и индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов от оси c к плоскости ab . Для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8, 10, 12] и $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.4$) [12–14] были обнаружены аномалии в поведении магнитной восприимчивости, намагниченности, спонтанной электрической поляризации и магнитострикции, магнитоакустических характеристик, построены $H-T$ -диаграммы возможных магнитных фаз.

Повышенный интерес к ферроборатам $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, в частности, обусловлен тем, что к данному моменту имеются экспериментальные данные с несовпадающим числом аномалий на кривых намагничивания $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ [8, 12]. Высказываются разные мнения о природе и механизмах наблюдаемых аномалий, появляются различающиеся $H-T$ -диаграммы возможных магнитных фаз [8, 10, 12, 16].

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию низкотемпературных магнитных свойств слабозамещенного ферробората $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, сравнению полученных экспериментальных данных с результатами расчетов, проведенных в рамках единого теоретического подхода, и определению параметров соединения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы выращивались из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута 75 масс. % $[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 0.57\text{Nd}_2\text{O}_3 + 0.03\text{Dy}_2\text{O}_3] + 25$ масс. % $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ по технологии, подробно описанной в работе [19]. Выращенные кристаллы размером 6–10 мм имели небольшую треугольную грань $\{0001\}$ пинакоида перпендикулярную оси C_3 . Изготовленные образцы 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 в 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. Железная подсистема может рассматриваться как совокупность двух антиферромагнитных подрешеток. Также в виде двух подрешеток может быть представлена и R-подсистема, подмагнченная за счет $f-d$ -взаимодействия.

При расчетах использовался теоретический подход, успешно примененный к ферроборатам $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $\text{R} = \text{Tb}$ [20], Nd [17], Dy [18], Pr [21], Ho [22], Er [23] и к ферроборатам замещенных составов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) [12–14] и $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [23]. Данный теоретический подход основывается на модели кристаллического поля для R-подсистемы и приближении молекулярного поля.

Исходя из магнитной структуры и иерархии взаимодействий $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, в присутствии магнитного поля \mathbf{B} эффективные гамильтонианы R/Fe-иона i -й ($i = 1, 2$) подрешетки могут быть записаны следующим образом:

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

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

Здесь \mathcal{H}_i^{CF} — 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 антиферромагнитных R-Fe- и Fe-Fe-взаимодействий.

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

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

Ион Fe^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в высокоспиновом состоянии [24], это дает максимальное значение магнитного момента иона $5\mu_B$.

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

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

Параметры кристаллического поля B_q^k для ионов Nd³⁺ и Dy³⁺ в Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe₃(BO₃)₄ неизвестны. Также нет определенной информации о расщеплении основного мультиплета ионов Nd³⁺ и Dy³⁺ в Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe₃(BO₃)₄. Учитывая малую степень замещения ионов Nd³⁺ на ионы Dy³⁺ в Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe₃(BO₃)₄, полезными при расчетах будут данные о структуре основного мультиплета иона Nd³⁺ в ферроборате NdFe₃(BO₃)₄. Из спектроскопических исследований [25] известно, что расщепление основного дублета иона Nd³⁺ в NdFe₃(BO₃)₄ составляет $\lambda_{fd} = 8.8 \text{ см}^{-1}$. Используя данные о Δ_{fd} и обширные экспериментальные данные о магнитных свойствах NdFe₃(BO₃)₄, в работе [17] мы рассчитали структуру основного мультиплета иона Nd³⁺, которая характеризуется следующими значениями энергий (при $T = 2 \text{ K}$): 0, 8.8, 69, 69, 140, 148 см⁻¹.

Вычисление величин и ориентаций магнитных моментов Fe- и R-подсистем при решении самосогласованных задач на основе гамильтонианов (1), (2) 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 [26], термодинамический потенциал может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned}\Phi(T, B) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left[-(1-x)k_B T \ln Z_i(\text{Nd}) - \right. \\ & - xk_B T \ln Z_i(\text{Dy}) + (1-x) \frac{1}{2} g_J^{\text{Nd}} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{\text{Nd}} \rangle \lambda_{fd}^{\text{Nd}} \mathbf{M}_i^{\text{Fe}} + \\ & + x \frac{1}{2} g_J^{\text{Dy}} \mu_B \langle \mathbf{J}_i^{\text{Dy}} \rangle \lambda_{fd}^{\text{Dy}} \mathbf{M}_i^{\text{Fe}} - 3k_B T \ln Z_i(\text{Fe}) + \\ & + \frac{1}{2} 3g_S \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle (\lambda \mathbf{M}_j^{\text{Fe}} + (1-x) \lambda_{fd}^{\text{Nd}} \mathbf{m}_i^{\text{Nd}} + \\ & \left. + x \lambda_{fd}^{\text{Dy}} \mathbf{m}_i^{\text{Dy}}) + \Phi_{an}^i \right], \quad (5)\end{aligned}$$

где $Z_i(\text{R/Fe})$ — статистические суммы, рассчитываемые на гамильтонианах (1), (2), Φ_{an}^i — энергия анизотропии для *i*-й подрешетки Fe-подсистемы.

Для кристалла тригональной симметрии (см., например, [27]) она имеет вид

$$\begin{aligned}\Phi_{an}^i = & K_2^{\text{Fe}} \sin^2 \vartheta_i + K_4^{\text{Fe}} \sin^4 \vartheta_i + \\ & + K_{66}^{\text{Fe}} \sin^6 \vartheta_i \cos 6\varphi_i, \quad (6)\end{aligned}$$

где константа анизотропии $K_2^{\text{Fe}} < 0$ стабилизирует легкоплоскостное антиферромагнитное состояние, $K_4^{\text{Fe}} > 0$ — легкоосное состояние, $K_{66}^{\text{Fe}} < 0$ — константа анизотропии в базисной *ab*-плоскости, ϑ_i и φ_i — полярный и азимутальный углы вектора магнитного момента железа \mathbf{M}_i^{Fe} .

В случае тригонального кристалла с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование доменов трех типов. Намагниченность Nd_{1-x}Dy_xFe₃(BO₃)₄ (на одну формульную единицу, с учетом возможного существования доменов трех типов, $n = 1, 2, 3$) равна

$$\mathbf{M} = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\mathbf{M}_i^{\text{Fe}} + (1-x) \mathbf{m}_i^{\text{Nd}} + x \mathbf{m}_i^{\text{Dy}} \right). \quad (7)$$

Редкоземельная и железная подсистемы дают вклад в магнитную восприимчивость Nd_{1-x}Dy_xFe₃(BO₃)₄:

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

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 (4). Восприимчивость Fe-подсистемы χ_p^{Fe} может быть описана законом Кюри–Вейсса с соответствующей парамагнитной температурой Нееля Θ :

$$\begin{aligned}\chi_p^{\text{Fe}} &= \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B(T-\Theta)}, \\ \mu_{eff}^2 &= 105\mu_B^2 \quad \text{для} \quad S = \frac{5}{2}.\end{aligned} \quad (9)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения параметров кристаллического поля B_q^k (формирующего электронную структуру редкоземельного иона) были использованы экспериментальные данные для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости

$\chi_{c,\perp c}(T)$. В качестве начальных значений параметров B_q^k были взяты параметры для ранее исследованного $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17] и замещенного ферроборатов $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13]. Для определения, какой из найденных наборов параметров B_q^k позволяет описать всю совокупность измеренных магнитных характеристик $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, рассчитывались кривые намагничивания вдоль тригональной оси и в базисной плоскости $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 2$ К с тем, чтобы подобрать параметры λ_{fd}^R (антиферромагнитных Nd–Fe- и Dy–Fe-взаимодействий) и λ_1 (внутрицепочечного антиферромагнитного Fe–Fe-взаимодействия).

Следующим важным критерием окончательного выбора параметров кристаллического поля является описание обнаруженной в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ температуры спонтанного спин-переориентационного перехода $T_{SR} \approx 4.3$ К (см. текст далее). Расчеты показали, что данный критерий накладывает существенные ограничения на значения параметров B_q^k .

Таким образом, руководствуясь перечисленными критериями описания кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$, $M_{c,\perp c}(B)$ и величины T_{SR} из всех найденных на начальном этапе параметров кристаллического поля был выбран набор, который позволяет наиболее хорошо описать экспериментальные данные для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$:

$$\begin{aligned} B_0^2 &= 597 \text{ см}^{-1}, \quad B_0^4 = -1400 \text{ см}^{-1}, \\ B_3^4 &= -370 \text{ см}^{-1}, \quad B_0^6 = 470 \text{ см}^{-1}, \quad (10) \\ B_3^6 &= -490 \text{ см}^{-1}, \quad B_6^6 = 390 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Эти параметры были определены при расчетах на базисе основного мультиплета, поэтому они могут рассматриваться только как эффективные, пригодные для описания термодинамических свойств соединения.

Набору параметров (10) соответствуют приведенные в табл. 1 значения энергий восьми нижних уровней основных мультиплетов ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $B = 0$. Приведены значения энергий при $T > T_N$ и с учетом f - d -взаимодействия: при $T = 5$ К $> T_{SR}$ (легкоплоскостное состояние) и $T = 2$ К $< T_{SR}$ (начальное состояние, см. текст далее). Учет f - d -взаимодействия при $T < T_N$ приводит к снятию вырождения энергетических уровней, затем при T_{SR} происходит относительное смещение энергетических уровней, причем в случае Dy смещение нижних энергетических уровней приводит к увеличению расщепления (с $\Delta_{fd} \approx 1.9$ см $^{-1}$ до 5.2 см $^{-1}$), а для Nd — к небольшо-

Таблица 1. Значения энергий восьми нижних уровней основных мультиплетов ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B = 0$, расщепленных кристаллическим полем (параметры (10)) в парамагнитной и упорядоченной (с учетом f - d -взаимодействия) областях температур

R	T	$\Delta = E_i - E_1, \text{ см}^{-1}$ ($i = 1-8$)
Nd	$T > T_N$	0, 0, 55.1, 55.1, 155, 155, 286, 286
	5 K $> T_{SR}$	0, 10.1, 60.7, 60.8, 156, 165, 291, 291
	2 K $< T_{SR}$	0, 9.9, 58.9, 62.5, 155.6, 165, 289, 292
Dy	$T > T_N$	0, 0, 13.3, 13.3, 104.8, 104.8, 222, 222
	5 K $> T_{SR}$	0, 1.9, 15.9, 17.8, 107.3, 107.3, 222, 226
	2 K $< T_{SR}$	0, 5.2, 16.2, 20.7, 107.2, 110.6, 223, 228

му сужению (с $\Delta_{fd} \approx 10.1$ см $^{-1}$ до 9.9 см $^{-1}$). Отметим, что значения энергий нижних уровней основного мультиплета иона Nd^{3+} в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2$ К согласуются с найденными для иона Nd^{3+} в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в работе [17] ($\Delta = 0, 8.8, 69, 69, 140, 148$ см $^{-1}$).

Представленные далее на рисунках теоретические магнитные характеристики рассчитаны для параметров, приведенных в табл. 2, в которой для сравнения также приведены параметры $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) [12–14] и ферроборатов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17] и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18]. Приведенный в табл. 2 параметр λ_2 входит в функцию Бриллюэна и ответствен за величину магнитного момента Fe (при данных T и B) 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 соглашения рассчитанных и экспериментальных кривых $M_{c,\perp c}(B)$ для всех температур. Также в расчетах участвуют одноосные константы анизотропии железа $K_2^{\text{Fe}} = -6.075 \text{ Тл} \cdot \mu\text{B}$ и $K_4^{\text{Fe}} = 3.925 \text{ Тл} \cdot \mu\text{B}$ (при $T = 2$ К) и константа анизотропии железа в базисной плоскости $K_{66}^{\text{Fe}} = -1.35 \cdot 10^{-2} \text{ Тл} \cdot \mu\text{B}$ [17]. При определении констант K^{Fe} учитывалось, чтобы при $\theta = 90^\circ$ результирующее поле анизотропии Fe-подсистемы (6) составляло $-2.163 \text{ Тл} \cdot \mu\text{B}$, что соответствует -1.44 кЭ для Fe-подсистемы в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [28]. Отметим, что в работах [12–14] для описания всей совокупности экспериментальных характеристик $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1,$

Таблица 2. Параметры $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) [12–14], $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17] и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18]

Соединение		NdFe	$\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$					DyFe	
			$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.15$	$x = 0.25$	$x = 0.4$		
$B_{dd1} = \lambda_1 M_0$, Тл		58	62	56	54	54	52	53	
λ_1 , Тл/ μ_B		-3.87	-4.13	-3.73	-3.6	-3.6	-3.47	-3.53	
$B_{dd2} = \lambda_2 M_0$, Тл		27	32.5	31	30	28.5	27.5	28	
λ_2 , Тл/ μ_B		-1.8	-2.17	-2.1	-2	-1.9	-1.83	-1.87	
$B_{fd} = \lambda_{fd}^R M_0$, Тл	Nd	7.1	8.32	12.7	11.5	11.5	13.5		
	Dy		2.84	1.1	2	2.3	2.5	3.3	
χ_{fd}^R , Тл/ μ_B	Nd	-0.47	-0.55	-0.85	-0.77	-0.77	-0.9		
	Dy		-0.19	-0.07	-0.13	-0.15	-0.17	-0.22	
Δ_{fd} , см $^{-1}$	Nd	ЛО ЛП КОЛН	~8.8	~10.1 ~9.9	~8.8 ~14.6	~8 ~13	~8.2 ~11.6	~6.8 ~16	
	Dy	ЛО ЛП КОЛН		~1.9 ~5.2	~8.2 ~0.6	~15.7 ~0.8	~17.8 ~0.9	~19.2 ~1	~19
	B_{SR} , Тл		$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	~0.35	~0.84	0.9*, 1.1, 1.26	1.46*, 1.66	1.9	2.8
			$\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$	0.7–0.8	~0.9				
ϑ_1 ($B = 0$)			90°	~77°	$\rightarrow 0?$	$\rightarrow 0?$	$\rightarrow 0$	0	0
T_{SR} , К				~4.3	~8	~12.5	~16, 24*	~31	
T_N , К			~31	~30	~31	~31	~31	~32	~39
Θ , К			-130	-135	-131	-132	-135	-135	-180

Примечание. B_{dd1} (внутрицепочечное Fe–Fe), B_{dd2} (межцепочечное Fe–Fe) и B_{fd} — низкотемпературные значения обменных полей, соответствующих молекулярным константам λ_1 , λ_2 и λ_{fd}^R ; $\Delta_{fd} = \mu_B g |\lambda_{fd}| M_0$ — низкотемпературное расщепление основного состояния R-иона вследствие f – d -взаимодействия (в состояниях конус осей легкого намагничивания (КОЛН), легкоосном (ЛО) и легкоплоскостном (ЛП)); ϑ_1 — угол отклонения M_1^{Fe} от оси c ; T_{SR} — температура спин-переориентационного перехода; T_N — температура Нееля; 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. При $x = 0.15, 0.25$ наблюдаются ступенчатые аномалии на кривых $M_c(B)$ и $\chi_c(T)$ [12] (отмечены звездочкой).

0.15, 0.25, 0.4) достаточно было учесть только одну одноосную константу K_2^{Fe} . Для рассматриваемого $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ введение второй константы K_4^{Fe} обусловлено получением требуемой угловой фазы, которая необходима для количественного описания измеренных характеристик (см. текст далее).

В табл. 2 видно отличие значений констант λ_{fd}^R и обменных полей $B_{fd}^R = |\lambda_{fd}^R| M_0$ для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.05$ –0.4) от значе-

ний λ_{fd}^R и B_{fd}^R в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Для Nd-подсистемы в легкоосном состоянии ($x = 0.1$ –0.4) при $g_c < g_{\perp c}$ и близких Δ_{fd}^{Nd} значение обменного поля $B_{fd}^{\text{Nd}} = |\lambda_{fd}^{\text{Nd}}| M_0 = \Delta_{fd}^{\text{Nd}} / \mu_B g_{c,\perp c}$ будет больше, чем в легкоплоскостном состоянии ($x = 0$). Отметим, 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 обменного поля $B_{fd}^{\text{Pr}} = 11$ Тл [21], что согласуется с найденными значениями $B_{fd}^{\text{Nd}} = 11.5$ –13.5 Тл для

$\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1-0.4$) в легкоосном состоянии. Видимое в табл. 2 уменьшение B_{fd}^{Dy} и λ_{fd}^{Dy} с уменьшением параметра x (для $x = 0.1-0.4$) связано с воспроизведением аномалий на экспериментальных кривых $M_c(B)$ при уменьшающемся поле спин-флоп-перехода B_{SR} , поскольку в легкоосном состоянии при $T \leq 4.2$ К антипараллельная ориентация векторов m_{1c}^{Dy} и m_{2c}^{Dy} обуславливает большую чувствительность начального участка кривой намагничивания $M_c(B)$ (при $B < B_{SR}$) к параметрам B_{fd}^{Dy} и λ_{fd}^{Dy} .

Для расчета магнитных характеристик $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при направлении внешнего магнитного поля вдоль и перпендикулярно тригональной оси c использовались изображенные на рис. 1 схемы ориентаций магнитных моментов железа \mathbf{M}_i^{Fe} и редкоземельного элемента \mathbf{m}_i^R . Расчет по схемам a и g проводился для направления поля вдоль тригональной оси $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$; схемы b и d использовались для случая ориентации внешнего поля в базисной плоскости $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$; схема e — при $B = 0$ (конус осей легкого намагничивания). На схеме e показаны проекции магнитных моментов железной $\mathbf{M}_{iab}^{\text{Fe}}$ и редкоземельной ($\mathbf{m}_{iab} = (1-x)\mathbf{m}_{iab}^{\text{Nd}} + x\mathbf{m}_{iab}^{\text{Dy}}$) подсистем на плоскость ab в доменах с осями антиферромагнетизма под углами к a -оси $\varphi_i = 0$ (L_0) и $\varphi_i = 60^\circ$ (L_{60}). Схемы a и g — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (плоскость ab перпендикулярна плоскости рисунка). Схемы b и d — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ (ось c перпендикулярна плоскости рисунка). Схема e — при $B = 0$ (конус осей легкого намагничивания)

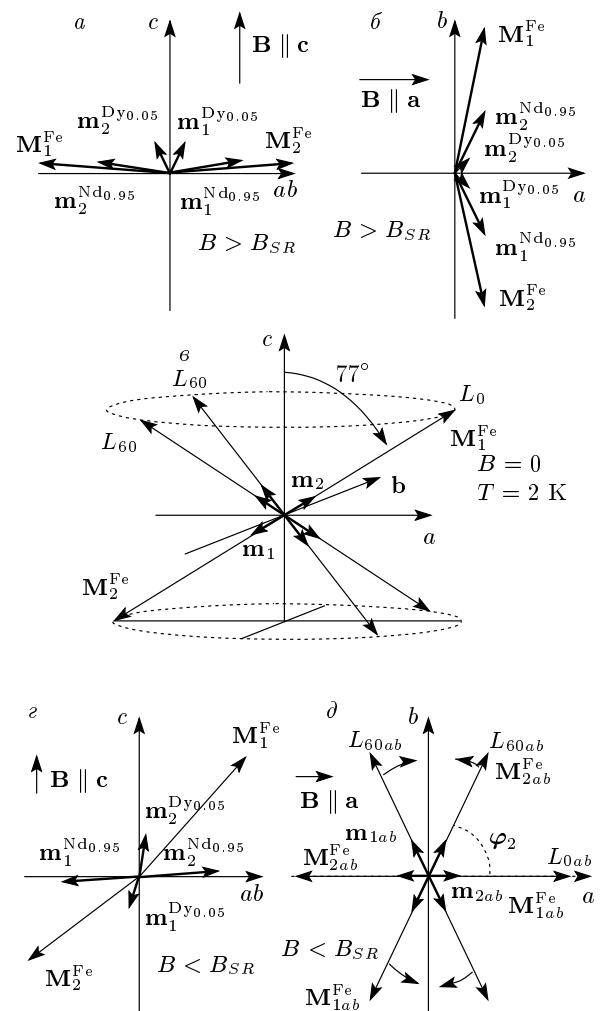


Рис. 1. Схемы ориентаций магнитных моментов железа \mathbf{M}_i^{Fe} и редкоземельного элемента \mathbf{m}_i^R , использованные при расчете магнитных характеристик $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для разных направлений внешнего магнитного поля; Схемы a и g — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (плоскость ab перпендикулярна плоскости рисунка). Схемы b и d — при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ (ось c перпендикулярна плоскости рисунка). Схема e — при $B = 0$ (конус осей легкого намагничивания)

Для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ известно, что при $B > 1.5$ Тл он находится во флоп-фазе и ведет себя как однодоменный, при этом магнитные моменты Fe- и Nd-подсистем расположены в базисной плоскости ab [17]. Тогда, учитывая малую величину замещения ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} , рассмотрим сначала магнитные свойства $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $B > 1.5$ Тл, предполагая, что в этом диапазоне полей его магнитная подсистема проявляет легкоплоскостные свойства (схема a для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и схема b для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ на рис. 1). В этом состоянии магнитные моменты Fe-подрешеток \mathbf{M}_1^{Fe} и \mathbf{M}_2^{Fe} сгибаются к направлению поля, проявляя перпендикулярную восприимчивость, которая для типичного антиферромагнетика от температуры не зависит, а у R-подсистемы расчет проекция магнитного момента на направление поля.

Из представленных на рис. 2 экспериментальных и теоретических кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2$ К видно, что для $B > 1.5$ Тл с ростом поля кривые $M_c(B)$ и $M_{\perp c}(B)$ монотонно возрастают с разной скоростью. Из сравнения показанных на рис. 2 рассчитанных во флоп-фазе вкладов в намагниченность

$\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от Nd-, Dy- и Fe-подсистем при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ видна разница в их поведении, обусловливающая наблюдаемые разные скорости возрастания с полем экспериментальных кривых $M_{c,\perp c}(B)$. Вклады от Dy- и Nd-подсистем при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ различаются существенно, при этом вклад Fe-подсистемы мало зависит от направления поля.

На следующих рисунках показаны экспериментальные и рассчитанные кривые намагничивания в полях до 9 Тл вдоль тригональной оси $M_c(B)$

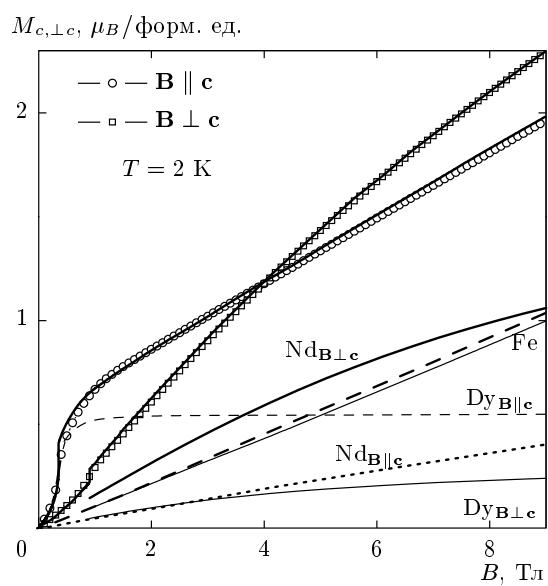


Рис. 2. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel c$ и $\mathbf{B} \perp c$ при $T = 2$ К. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. Показаны рассчитанные вклады во флок-фазе в полную намагниченность от Nd-, Dy- и Fe-подсистем при $\mathbf{B} \parallel c$ (штриховые кривые) и $\mathbf{B} \perp c$ (сплошные кривые)

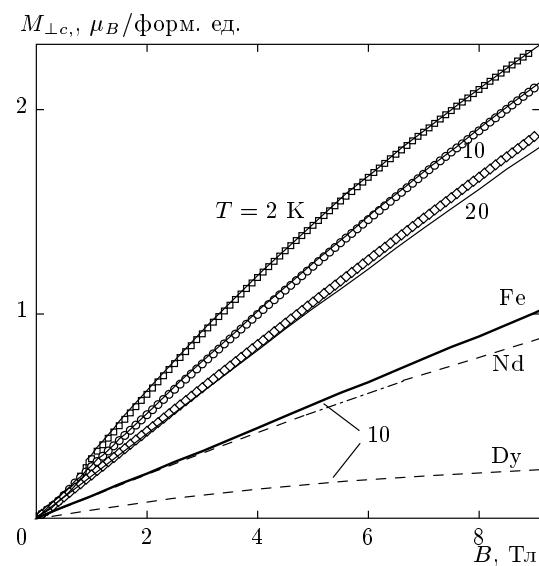


Рис. 4. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \perp c$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. Показаны рассчитанные вклады в полную намагниченность при $T = 10$ К от Nd-, Dy- и Fe-подсистем

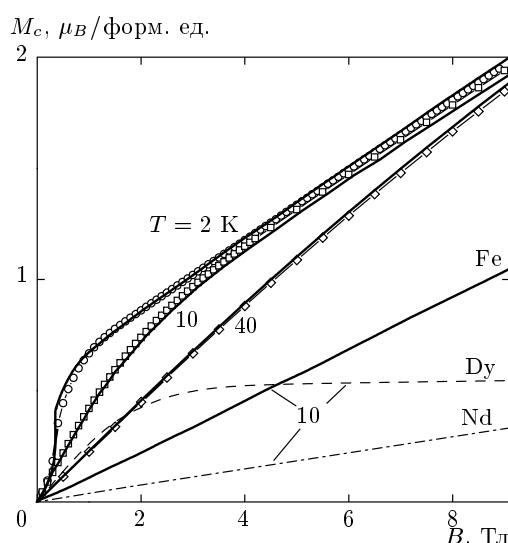


Рис. 3. Кривые намагничивания $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel c$ при указанных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. Показаны рассчитанные вклады в полную намагниченность при $T = 10$ К от Nd-, Dy- и Fe-подсистем

(рис. 3) и в базисной плоскости $M_{\perp c}(B)$ (рис. 4) в диапазоне температур $T = 2$ –40 К. С увеличением температуры кривые $M_{c,\perp c}(B)$ становятся менее резкими, происходит эволюция кривых намагничивания, которая обусловлена уменьшением магнитных моментов R- и Fe-подсистем. На рис. 2–4 видно, что расчеты в предложении легкоплоскостного состояния магнитной подсистемы $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $B > 1.5$ Тл при $T = 2$ К и во всем диапазоне полей при $T = 10, 20, 40$ К позволяют хорошо описать поведение соответствующих экспериментальных кривых $M_{c,\perp c}(B)$. Также на рис. 3, 4 приведены рассчитанные вклады в намагниченность соединения от Nd-, Dy- и Fe-подсистем при $T = 10$ К, из сравнения которых понятна степень ответственности каждого вклада за результатирующий вид кривых $M_{c,\perp c}(B)$.

В малых полях ($B < 1.5$ Тл) на экспериментальных кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 2$ К (см. рис. 2) видны яркая аномалия на кривой $M_c(B)$ (вблизи 0.35 Тл) и сглаженный скачок на $M_{\perp c}(B)$ (вблизи 0.9 Тл), что говорит о существенном изменении вкладов в намагниченность соединения от R- и Fe-подсистем и при намагничивании вдоль оси c , и при намагничивании в базисной плоскости ab .

Рассмотрим подробнее низкополевую область экспериментальных кривых намагничивания

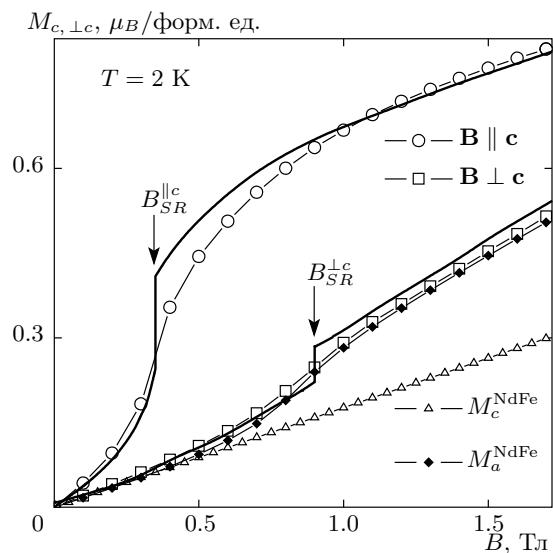


Рис. 5. Низкополевая область кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ при $T = 2$ К. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет. $M_{c,a}^{\text{NdFe}}(B)$ — экспериментальные кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [29]

$M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 2$ К, которая приведена отдельно на следующем рис. 5 (на рис. 2 кривые показаны в полях до 9 Тл). Также на рис. 5 для сравнения приведены экспериментальные кривые $M_{c,a}^{\text{NdFe}}(B)$ ферробората $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [29]. Видно, что малое замещение ($x = 0.05$) ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} практически не сказалось на характере намагничивания в базисной плоскости — кривая $M_{\perp c}(B)$ $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, повторяя форму $M_a^{\text{NdFe}}(B)$ $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, идет несколько выше. В то же время малое замещение приводит к кардинальному изменению вида кривой $M_c(B)$ $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Появившийся вклад от $\text{Dy}_{0.05}$ -подсистемы не только приводит к значительному количественному изменению намагниченности $M_c(B)$, но и обуславливает наличие яркой аномалии вблизи 0.35 Тл, которая отсутствует на $M_c^{\text{NdFe}}(B)$.

Если продифференцировать кривые $M_{c,\perp c}(B)$ $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2$ К, то кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM_{c,\perp c}/dB(B)$ проявят отчетливые пики при 0.35 Тл (для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) и 0.9 Тл (для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$). Отметим, что для исследуемого слабозамещенного ферробората $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ неизвестен характер низкотемпературного магнитного состояния и его определение и последующее описание обнаруженных аномалий на $M_c(B)$ и $M_{\perp c}(B)$,

свидетельствующих о наличии фазовых переходов от начального в легкоплоскостное состояние, не очевидно.

Ранее для ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) было показано, что при низких температурах и $B = 0$ магнитные моменты Nd-, Dy- и Fe-подсистем имеют ориентацию вдоль тригональной оси c [12–14]. Однако при этом экспериментальные кривые намагничивания для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) обнаруживали аномалии только на одной кривой $M_c(B)$, а кривые $M_{\perp c}(B)$ даже при $T = 2$ К монотонно возрастали с полем без видимых аномалий [12–14]. Кривые намагничивания легкоосного ферробората $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ также имеют яркие особенности только при одном направлении внешнего поля — вдоль тригональной оси c [18].

Можно предположить, что в силу малого замещения ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} основное низкотемпературное магнитное состояние в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ может быть таким же, как у легкоплоскостного $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Однако кривые намагничивания $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаруживают аномалии только при намагничивании в базисной плоскости $M_{a,b}(B)$ (вблизи 0.7–0.8 Тл), а при намагничивании вдоль оси c аномалий нет [17, 29].

Таким образом, анализ экспериментальных данных и моделирующие численные расчеты в предположении реализации в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низких температурах и $B = 0$ или легкоосного или легкоплоскостного состояний не позволяют объяснить наличие аномалий в слабых полях сразу на двух кривых намагничивания $M_c(B)$ и $M_{\perp c}(B)$.

В работе [12] для объяснения интересных ступенчатых аномалий на кривых намагничивания $M_c(B)$ и восприимчивости $\chi_c(T)$ $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.15, 0.25$) мы сделали предположение о возможном наличии низкотемпературного магнитного состояния, при котором реализуется слабонеколлинеарная антиферромагнитная фаза с отклоненными от оси c магнитными моментами железа. В результате для единого набора параметров удалось получить согласие теории и эксперимента для всей совокупности измеренных характеристик $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12]. Отметим, что ранее в работе [30] при исследовании проявляющего спин-переориентационный переход $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был сделан вывод об отклонении магнитных моментов железа от оси c на углы большой величины, меняющиеся при разных температурах и значениях магнитного поля (см., например, рис. 6 в работе [30]).

Проведенные обширные расчеты различных маг-

нитных фаз, которые могут быть реализованы в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных ориентациях магнитных моментов Nd-, Dy- и Fe-подсистем, позволили сделать предположение о том, что при низкой температуре реализуется состояние отличное и от легкоплоскостного, и от легкоосного. Возникает антиферромагнитная фаза с отклоненными магнитными моментами железа от оси c на угол $\theta \approx 77^\circ$ (при $T = 2$ К) и в результате при $B = 0$ реализуется структура «конус осей легкого намагничивания» (см. схему ν на рис. 1). Причиной реализации такого возможного состояния является конкуренция вкладов от железной и редкоземельной подсистем в полную магнитную анизотропию $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Магнитная анизотропия неодимовой подсистемы стабилизирует легкоплоскостную магнитную структуру, вклад в полную анизотропию от диспрозиевой подсистемы стабилизирует легкоосную структуру, а вклад от железной подсистемы (6) с найденными константами анизотропии близок к легкоплоскостному. В результате, при определенных значениях температуры и поля магнитные моменты железа могут быть ориентированы под углом θ к оси c , величина которого с понижением температуры от $T \approx 4.3$ К уменьшается и стремится к $\theta = 77^\circ$ (см. текст далее).

Отметим, что дополнительные расчеты показывают, что в ферроборатах $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при малых замещениях ($x = 0.1, 0.15$) существует возможность описания магнитных свойств, измеренных в работах [12, 13], когда основным состоянием при $B = 0$ является не легкоосное, а конус осей легкого намагничивания имеет малый угол отклонения $\theta \approx 5\text{--}10^\circ$. При этом ожидается, что новые значения обменных $f\text{-}d$ -поляй B_{fd} для $x = 0.1, 0.15$ будут, как и для состава $x = 0.05$, существенно ближе к значениям B_{fd} в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. табл. 2).

Дальнейшие расчеты показали, что обнаруженные низкополевые аномалии на экспериментальных кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ при $T = 2$ К и $B < 1.5$ Тл (см. рис. 5) обусловлены спин-переориентационными переходами в железной подсистеме $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от начального состояния под углом к оси c (схемы ϱ и ϑ на рис. 1) к флоп-состоянию (схемы a и b).

Рассмотрим подробнее ситуацию, возникающую с намагничиванием $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в актуальных с точки зрения обнаруженных аномалий полях $B < 1.5$ Тл. Сглаженный на рис. 5 скачок намагниченности на экспериментальной кривой $M_c(B)$ в поле $B_{SR} \approx 0.35$ Тл обусловлен индуцированным по-

лем $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ спин-переориентационным переходом в Fe-подсистеме $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от начальной слабонеколлинеарной фазы (схема ϱ на рис. 1) во флоп-фазу (схема a) и сопровождается переориентацией магнитных моментов обеих подрешеток ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} вдоль направления поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Видно, что результирующая намагниченность в начальной фазе,

$$M_c = \frac{1}{2} \left(M_1^{\text{Fe}} \cos(\vartheta_1) + M_2^{\text{Fe}} \cos(\vartheta_2) + (1 - x)m_{1,2c}^{\text{Nd}} + xm_{1,2c}^{\text{Dy}} \right),$$

и во флоп-фазе (см. рис. 2, 5),

$$M_{flop} = \frac{1}{2} \left(M_{1,2c}^{\text{Fe}} + (1 - x)m_{1,2c}^{\text{Nd}} + xm_{1,2c}^{\text{Dy}} \right),$$

хорошо описывает эксперимент. Расчеты показывают, что различие значений M_c и M_{flop} в поле $B_{SR} \approx 0.35$ Тл обусловлено, в основном, изменением вкладов в намагниченность $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от Dy- и Fe-подсистем.

Из представленной на рис. 6а рассчитанной полевой зависимости угла поворота ϑ_1 вектора \mathbf{M}_1^{Fe} от тригональной оси c при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ видно, что вектор \mathbf{M}_1^{Fe} с ростом поля стремится переориентироваться в плоскость ab , перпендикулярно направлению поля. С приближением к полю $B_{SR} \approx 0.35$ Тл скорость возрастания угла ϑ_1 увеличивается и при B_{SR} скачком меняется почти до 90° . Затем с ростом поля магнитные моменты Fe-подрешеток \mathbf{M}_1^{Fe} и \mathbf{M}_2^{Fe} медленно сгибаются к направлению поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Как показывают наши оценки, спин-флип-переход должен иметь место вблизи 120 Тл.

В табл. 3 приведены значения магнитных моментов Nd-, Dy- и Fe-подсистем в рассмотренных фазах для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $T = 2$ К. Второй столбец содержит величины магнитных моментов для $B = 0$ в начальной антиферромагнитной фазе под углом к оси c (конус осей легкого намагничивания, схема ν на рис. 1). Третий столбец — в слабонеколлинеарной антиферромагнитной фазе под углом к оси c при $B = 0.3$ Тл $< B_{SR}$ (схема ϱ). В двух последних столбцах — во флоп-фазе при $B > B_{SR}$ (схема a).

В табл. 3, например, видно, что магнитные моменты Nd-подсистемы практически полностью лежат в базисной плоскости ($|m_{1,2a}^{\text{Nd}_{0.95}}| \gg |m_{1,2c}^{\text{Nd}_{0.95}}|$), что и обуславливает их небольшой вклад в намагниченность соединения при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, в частности, в скачок намагниченности на кривой $M_c(B)$ при $B_{SR} \approx 0.35$ Тл. При этом Dy-подсистема во флоп-фазе ($B > B_{SR}$) характеризуется магнитными

Таблица 3. Значения магнитных моментов Nd-, Dy- и Fe-подсистем при $T = 2$ К ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $\varphi_1^{\text{Fe}} = 0$, $\varphi_2^{\text{Fe}} = 180^\circ$): для $B = 0$ (начальная антиферромагнитная фаза под углом к оси c), $B = 0.3$ Тл $< B_{SR}$ (слабонеколлинеарная антиферромагнитная фаза под углом к оси c) и $B = 0.4, 9$ Тл $> B_{SR}$ (флоп-фаза)

m_i^R, M_i^{Fe}	$B = 0$	$B = 0.3$ Тл	$B = 0.4$ Тл	$B = 9$ Тл
	$m_i^R(a, b, c), \mu_B$			
$m_1^{\text{Nd}_{0.95}}$	(-1.409, -0.01, -0.094)	(-1.414, -0.01, -0.064)	(-1.419, 0.002, 0.019)	(-1.32, 0.03, 0.4)
$m_2^{\text{Nd}_{0.95}}$	(1.409, 0.01, 0.094)	(1.411, 0.01, 0.0932)	(1.419, 0.002, 0.019)	(1.32, 0.03, 0.4)
$m_1^{\text{Dy}_{0.05}}$	(-0.143, -0.001, -0.48)	(-0.15, -0.001, -0.272)	(-0.149, 0.001, 0.395)	(-0.11, 0.001, 0.548)
$m_2^{\text{Dy}_{0.05}}$	(0.143, 0.001, 0.48)	(0.14, 0.001, 0.510)	(0.149, 0.001, 0.395)	(0.11, 0.001, 0.548)
M_1^{Fe}	$\vartheta_1, M_{1c}^{\text{Fe}} = M_1^{\text{Fe}} \cos \vartheta_1$ ($M_1^{\text{Fe}} = 15\mu_B, \varphi_1^{\text{Fe}} = 0$)			
	77.381°, 3.277 μ_B	79.261°, 2.795 μ_B	89.86°, 0.037 μ_B	86.04°, 1.036 μ_B
M_2^{Fe}	$\vartheta_2, M_{2c}^{\text{Fe}} = M_2^{\text{Fe}} \cos \vartheta_2$ ($M_2^{\text{Fe}} = 15\mu_B, \varphi_2^{\text{Fe}} = 180^\circ$)			
	102.619°, -3.277 μ_B ($180^\circ - \vartheta_2 - \vartheta_1 = 0$)	100.507°, -2.735 μ_B ($180^\circ - \vartheta_2 - \vartheta_1 = 0.232^\circ$)	89.86°, 0.037 μ_B	86.04°, 1.036 μ_B
M_c	$M_c = 0.5 \left(M_{1c}^{\text{Fe}} + M_{2c}^{\text{Fe}} + m_{1c}^{\text{Nd}_{0.95}} + m_{2c}^{\text{Nd}_{0.95}} + m_{1c}^{\text{Dy}_{0.05}} + m_{2c}^{\text{Dy}_{0.05}} \right)$			
	0	0.163	0.451	1.985

моментами обеих подрешеток, направленными преимущественно вдоль поля ($|m_{1,2c}^{\text{Dy}_{0.05}}| > |m_{1,2a}^{\text{Dy}_{0.05}}|$), что дает главный вклад в скачок намагниченности при спин-переориентационном переходе.

В случае тригонального кристалла с магнитными моментами, лежащими в базисной плоскости, возможно существование трех типов антиферромагнитных доменов, в каждом из которых вектор антиферромагнетизма \mathbf{L} ориентирован вдоль соответствующей оси второго порядка. При намагничивании тригонального кристалла $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в базисной плоскости в полях меньших примерно 1.5 Тл вклад в намагниченность дают все три возможных домена с осями антиферромагнетизма, расположеными под углом 120° друг к другу. Расчет кривых намагничивания $M_{\perp c}(B)$ для $B < 1.5$ Тл проведен в соответствии с подходом, изложенным в работе [17], в которой подробно исследованы процессы намагничивания в легкоплоскостном $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с учетом возможного существования доменов трех типов. В отсутствие информации о доменной структуре об разца предполагалась их равновеликость.

При намагничивании в базисной плоскости для $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ в домене с осью антиферромагнетизма вдоль поля L_0 (L_{0ab} — проекция на плоскость ab , см. схемы δ , ϑ на рис. 1) магнитные моменты железа, вследствие увеличения сгиба к полю $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, дают возрастающий с полем вклад. В редкоземельной подсистеме

происходит уменьшение направленного против поля магнитного момента \mathbf{m}_{1ab} . В результате суммарная намагниченность от домена L_0 слабо возрастает с полем, в целом повторяя характер зависимости $M_{\perp c}(B)$ в эксперименте. В двух других доменах L_{60ab} с осями антиферромагнетизма под углом $\varphi = 60^\circ$ к полю (которые эквивалентны относительно направления поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$) оба магнитных момента железа $\mathbf{M}_{1,2ab}^{\text{Fe}}$ поворачиваются по направлению к флоп-состоянию (см. схему ϑ). Из представленной на рис. 6б рассчитанной полевой зависимости углов поворота $\varphi_{1,2}$ векторов $\mathbf{M}_{1,2ab}^{\text{Fe}}$ в домене L_{60} в плоскости ab видно, что вектор $\mathbf{M}_{1ab}^{\text{Fe}}$ вращается немного быстрее, чем $\mathbf{M}_{2ab}^{\text{Fe}}$. Благодаря разной скорости поворота векторов $\mathbf{M}_{1,2ab}^{\text{Fe}}$ вклад в намагниченность от домена L_{60ab} растет. Суммарная намагниченность для поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ и $B < B_{SR}$

$$M_a = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{3} \left(M_0^{\text{Fe}} + (1-x)m_{1,2a}^{\text{Nd}} + xm_{1,2a}^{\text{Dy}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \left(M_{60}^{\text{Fe}} + (1-x)m_{1,2a}^{\text{Nd}} + xm_{1,2a}^{\text{Dy}} \right) \right] \quad (11)$$

достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую $M_{\perp c}(B)$ (см. рис. 5). В формуле (11) $M_0^{\text{Fe}} = M_1^{\text{Fe}} \sin(\vartheta_1) - M_2^{\text{Fe}} \sin(\vartheta_2)$ — вклад железа в намагниченность домена L_{0ab} с учетом проекции на плоскость ab , $M_{60}^{\text{Fe}} = M_1^{\text{Fe}} \sin(\vartheta_1) \cos(\varphi_1) + M_2^{\text{Fe}} \sin(\vartheta_2) \cos(\varphi_2)$ — вклад железа в намагничен-

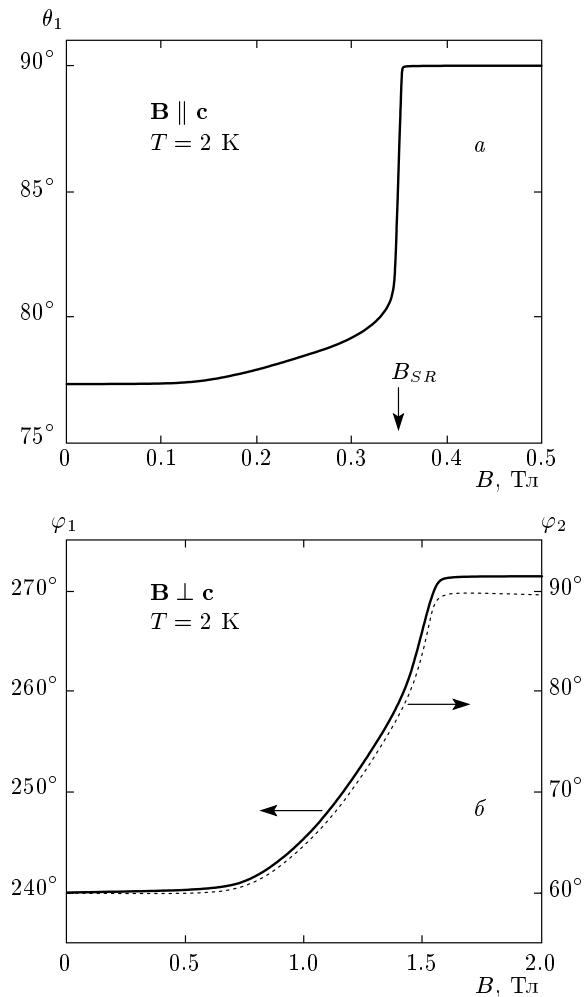


Рис. 6. Рассчитанные при $T = 2$ К полевые зависимости угла отклонения ϑ_1 магнитного момента M_1^{Fe} от оси c при $\mathbf{B} \parallel c$ (а) и углов отклонения $\varphi_{1,2}$ магнитных моментов $M_{1,2}^{\text{Fe}}$ в доменах L_{60} от оси a в плоскости ab при $\mathbf{B} \perp c$ (б) (для $M_1^{\text{Fe}} \varphi_1 = 240^\circ$, для $M_2^{\text{Fe}} \varphi_2 = 60^\circ$, см. схему б)

ность домена L_{60ab} с учетом проекции на плоскость ab и ось a .

В поле $B_{SR} \approx 0.9$ Тл в домене L_0 происходит спин-переориентационный переход во флок-состоинание с магнитными моментами почти перпендикулярными полю и его намагниченность с учетом проекции на плоскость ab равна $M_{\text{flop}}^{\text{Fe}} = 2M_1^{\text{Fe}} \sin(\vartheta_1) \cos(\varphi_1)$ (см. схему б). В результате суммарная намагниченность для $B > B_{SR}$ равна

$$M_a = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{3} \left(M_{\text{flop}}^{\text{Fe}} + (1-x)m_{1,2a}^{\text{Nd}} + xm_{1,2a}^{\text{Dy}} \right) + \frac{2}{3} \left(M_{60}^{\text{Fe}} + (1-x)m_{1,2a}^{\text{Nd}} + xm_{1,2a}^{\text{Dy}} \right) \right]. \quad (12)$$

При дальнейшем увеличении поля продолжается вращение магнитных моментов $M_{1,2ab}^{\text{Fe}}$ в доменах L_{60ab} , причем, как показывают расчеты, скорость вращения увеличивается с ростом поля и, начиная с полей примерно 1.5 Тл, результирующая намагниченность становится мало отличимой от намагниченности во флок-фазе.

На рис. 5 и 2 видно, что рассчитанные кривые намагничивания, характеризующиеся скачками намагниченности, позволяют описать экспериментальные кривые, если учесть, что в реальном образце эти скачки должны быть размазаны вследствие наличия доменной структуры. Отметим, что повороты и скачки магнитных моментов железа во всех доменах сопровождаются соответствующими изменениями компонент магнитных моментов редкоземельной подсистемы. В расчетах поля спин-переориентационных переходов определялись из равенства термодинамических потенциалов соответствующих магнитных фаз.

Учитывая большой вклад Nd-подсистемы в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и возможную реализацию в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ не только легкоплоскостной [2, 17, 31], но и спиральной магнитной структуры [32, 33], нельзя полностью исключать, что и в рассматриваемом $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при низких температурах реализуется подобная спиральная структура. Отметим аналогичный характер аномалий на экспериментальных кривых намагничивания в базисной плоскости не только для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [29], но и для других легкоплоскостных ферроборатов $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [34], $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [4] и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [35]. Поскольку обнаруженные для всех легкоплоскостных ферроборатов аномалии на кривых $M_{\perp c}(B)$ аналогичны, а спиральный характер магнитной структуры на данный момент предполагается только в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, можно предположить, что возможное наличие спиральной структуры в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и в исследуемом $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ мало сказывается на характере аномалий на $M_{\perp c}(B)$, например, в силу малой анизотропии в плоскости ab . Полученное для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и для других ферроборатов ($\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17] и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [35]) согласие рассчитанных и экспериментальных кривых $M_{\perp c}(B)$ подтверждает предположение о возможной слабости влияния спиральной магнитной структуры, по

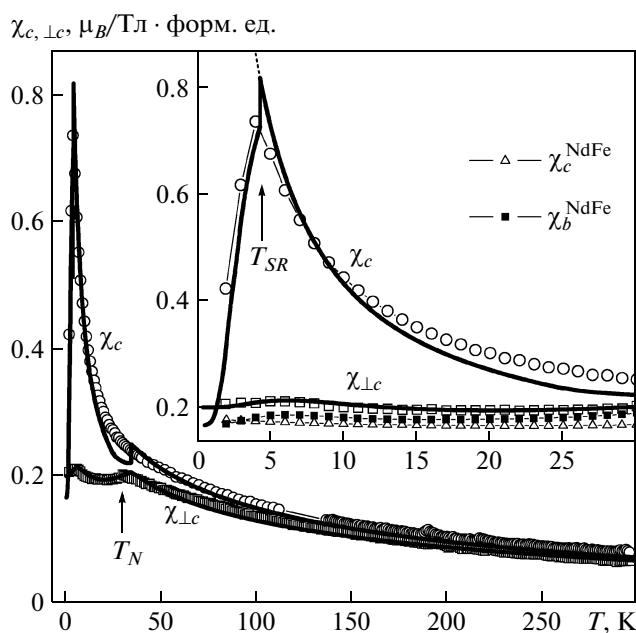


Рис. 7. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ при $B = 0.1$ Тл. Для наглядности ось температур начинается с -7 К. На вставке — низкотемпературная область кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ и $\chi_{c,b}^{NdFe}(T)$ $NdFe_3(BO_3)_4$ [29] при $T < T_N$. Значки — экспериментальные данные, линии — расчет

крайней мере, на магнитные характеристики.

В начальную магнитную восприимчивость $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ дают вклад как упорядоченная при $T < T_N$ железная подсистема, так и подмагниченная $f-d$ -взаимодействием редкоземельная подсистема. На рис. 7 изображены экспериментальные и теоретические температурные зависимости начальных магнитных восприимчивостей $\chi_{c,\perp c}(T)$. При $T_N \approx 30$ К на экспериментальной кривой видна слабая аномалия, обусловленная антиферромагнитным упорядочением в Fe-подсистеме. Рассчитанная температура Нееля получается несколько больше, чем в эксперименте, что является общеизвестным недостатком приближения молекулярного поля. Расчеты показывают, что анизотропия кривых $\chi_{c,\perp c}(T)$ в парамагнитной области температур обусловлена в основном вкладом от диспрозиевой части редкоземельной подсистемы. Наблюданное значительное возрастание кривой $\chi_c(T)$ при $T < T_N$ также связано с вкладом Dy-подсистемы. В целом, в высокотемпературной области от $T_N \approx 30$ до $T \approx 300$ К рассчитанные кривые восприимчивости хорошо описывают слабоанизотропные

экспериментальные зависимости $\chi_{c,\perp c}(T)$.

На вставке к рис. 7 приведены низкотемпературные области (для $T < T_N$) экспериментальных и рассчитанных зависимостей $\chi_{c,\perp c}(T)$ $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$. Также на вставке для сравнения приведены экспериментальные кривые $\chi_{c,b}^{NdFe}(T)$ $NdFe_3(BO_3)_4$ [29]. Если сравнить кривые восприимчивости для $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ и для легкоплоскостного $NdFe_3(BO_3)_4$, то можно сделать вывод о том, что малое замещение ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} практически не сказалось на характере восприимчивости в базисной плоскости — кривая $\chi_{\perp c}(T)$ $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, повторяя форму $\chi_{c,b}^{NdFe}(T)$ $NdFe_3(BO_3)_4$ (в том числе и аномалию типа Шоттки вблизи 5.5 К), идет несколько выше. В то же время малое замещение кардинально изменяет вид кривой $\chi_c(T)$ $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$. Видно, что добавленный вклад от Dy_{0.05}-подсистемы не только приводит к значительному количественному изменению величины восприимчивости $\chi_c(T)$, но и обуславливает наличие яркой аномалии при $T \approx 4.3$ К, которая отсутствует на $\chi_{c,b}^{NdFe}(T)$.

При уменьшении температуры от $T_N \approx 30$ К экспериментальная кривая $\chi_c(T)$ продолжает возрастать, что характерно для легкоплоскостного состояния магнитной подсистемы, а при $T \approx 4.3$ К происходит резкое уменьшение $\chi_c(T)$, которое можно объяснить, предположив наличие спин-переориентационного перехода из легкоплоскостного в начальное низкотемпературное состояние, характер и особенности которого в $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при анализе только восприимчивости $\chi_c(T)$ не очевидны. Подобное поведение восприимчивости ранее было обнаружено для $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.1$ [13], 0.15 [12], 0.25 [8, 12], 0.4 [14]) и объяснялось наличием спин-переориентационного перехода из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Однако для $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$) кривые намагничивания обнаруживали аномалии только на кривой $M_c(B)$ [12–14]. Как уже обсуждалось выше, для исследуемого слабозамещенного $Nd_{0.95}Dy_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ обнаружены низкополевые аномалии и на $M_c(B)$, и на $M_{\perp c}(B)$, что говорит о значительном изменении вкладов в намагниченность от R- и Fe-подсистем в слабом поле и при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, и при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$.

Расчеты показывают, что предложенная при анализе низкополевых кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ антиферромагнитная фаза с отклоненными магнитными моментами железа от оси c на угол $\theta \approx 77^\circ$ при $T = 2$ К (см. схему в на рис. 1) позволяет объяснить и количественно описать

наблюдаемую в эксперименте вблизи $T = 4.3$ К аномалию на кривой $\chi_c(T)$. Резкое уменьшение $\chi_c(T)$ при $T = 4.3$ К обусловлено сменой при понижении температуры легкоплоскостного состояния на низкотемпературное состояние с отклоненными магнитными моментами железа от оси c (см. схему в). Данный спин-переориентационный переход обусловлен различными температурными зависимостями конкурирующих вкладов железной и редкоземельной подсистем в полную магнитную анизотропию кристалла $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Обнаруженная в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ тенденция с ростом температуры проявления легкоплоскостного характера магнитной подсистемы согласуется с результатами для $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1\text{--}0.4$) [8, 12–14], $\text{Sm}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15], $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [22, 36] и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3], в которых с ростом температуры после спин-переориентационного перехода реализовалась легкоплоскостная магнитная структура. Показанная на вставке к рис. 7 рассчитанная ниже T_{SR} штриховая кривая демонстрирует дальнейший ход кривой $\chi_c(T)$ в легкоплоскостном состоянии в случае, если бы в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{SR} \approx 4.3$ не произошла бы переориентация магнитных моментов редкоземельной и железной подсистем.

При намагничивании в базисной плоскости для $B = 0.1$ Тл вклад в восприимчивость $\chi_{\perp c}(T)$ дают все возможные домены и процессы намагничивания $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходят аналогично описанным в работе [17] для легкоплоскостного $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ температурная зависимость восприимчивости $\chi_{\perp c}(T)$ вблизи $T = 5.5$ К демонстрирует аномалию типа Шоттки, обусловленную перераспределением населенностей низких уровней иона Nd^{3+} , которая хорошо воспроизводится при расчете.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств слабозамещенного ферробората $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ 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 $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при сравнении результатов расчета с эксперимен-

тальными данными. Значения найденных параметров представлены в единой таблице для всего семейства исследованных в едином подходе ферроборатов $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.4$). Проведен анализ влияния малого замещения ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} на магнитные свойства $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и установлена степень ответственности за наблюдаемые эффекты вкладов от всех подсистем.

Предложенный возможный вариант процессов намагничивания $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в слабых магнитных полях с реализацией антиферромагнитного состояния с отклоненными магнитными моментами железа от оси c на угол θ (при $T = 2$ К и $B = 0$ угол $\theta \approx 77^\circ$) позволил в деталях проанализировать поведение магнитных моментов R- и Fe-подсистем и описать нелинейные низкотемпературные кривые намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$, свидетельствующие о наличии фазовых переходов от начальной во флок-фазу. Для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружен и описан спонтанный спин-переориентационный переход вблизи $T_{SR} \approx 4.3$ К, проявляющийся яркой аномалией на кривой восприимчивости $\chi_c(T)$. При расчете кривых восприимчивости $\chi_{c,\perp c}(T)$ в упорядоченной и парамагнитной областях температур и при расчете полевых зависимостей кривых намагничивания $M_{c,\perp c}(B)$ до 9 Тл использовался единый набор параметров и значений констант анизотропии $K_{2,4,66}^{\text{Fe}}$, подгоночных параметров не было.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-31007 мол_а) и гранта МК-1700.2013.2 Президента РФ.

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. R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B **80**, 104424 (2009).
4. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., ФНТ **36**, 640 (2010).
5. Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. М. Кадомцева и др., ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
6. А. А. Мухин, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).

7. А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **141**, 930 (2012).
8. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 405 (2009).
9. А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов и др., ЖЭТФ **136**, 80 (2009).
10. Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, И. В. Билич и др., ФНТ **36**, 352 (2010).
11. А. В. Малаховский, Е. В. Еремин, Д. А. Великанов, ФТТ **53**, 1929 (2011).
12. А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **141**, 294 (2012).
13. A. A. Demidov, I. A. Gudim, and E. V. Eremin, Physica B **407**, 393 (2012).
14. A. A. Demidov, I. A. Gudim, and E. V. Eremin, Sol. St. Phenom. **190**, 261 (2012).
15. А. А. Демидов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **142**, 928 (2012).
16. Г. А. Звягина, К. Р. Жеков, А. А. Звягин и др., ФНТ **38**, 571 (2012).
17. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **131**, 1030 (2007).
18. Д. В. Волков, А. А. Демидов, Н. П. Колмакова, ЖЭТФ **133**, 830 (2008).
19. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov, J. Cryst. Growth **312**, 2427 (2010).
20. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
21. A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, D. V. Volkov et al., Physica B **404**, 213 (2009).
22. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **53**, 926 (2011).
23. А. А. Демидов, Д. В. Волков, ФТТ **54**, 505 (2012).
24. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
25. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., Phys. Lett. A **322**, 239 (2004).
26. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
27. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
28. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных и др., ФТТ **50**, 77 (2008).
29. Е. А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др., ЖЭТФ **132**, 121 (2007).
30. S. A. Kharlamova, S. G. Ovchinnikov, A. D. Balaev et al., ЖЭТФ **128**, 1252 (2005).
31. J. E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva et al., Phys. Rev. B **82**, 094411 (2010).
32. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptakov, et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7975 (2006).
33. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
34. E. A. Popova, A. N. Vasiliev, V. L. Temerov et al., J. Phys.: Condens. Matter **22**, 116006 (2010).
35. А. А. Демидов, Д. В. Волков, И. А. Гудим и др., ЖЭТФ **143**, 922 (2013).
36. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 365209 (2008).