

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

М. Н. Попова^{a,}, Е. П. Чукалина^a, Б. З. Малкин^b,
Д. А. Ерофеев^{a,c}, Л. Н. Безматерных^d, И. А. Гудим^d*

^a *Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Москва, Троицк, Россия*

^b *Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, Россия*

^c *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^d *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 5 июля 2013 г.

Представлены результаты исследования оптических спектров ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области f - f -переходов в ионе Sm^{3+} методом фурье-спектроскопии. Энергии, свойства симметрии и обменные расщепления штарковских подуровней основного и семнадцати возбужденных мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллическом поле симметрии D_3 определены из измеренных температурных зависимостей спектров поглощения поляризованного излучения. Найдены величины параметров кристаллического поля, действующего на ионы самария, и параметров обменного взаимодействия между ионами Sm^{3+} и Fe^{3+} . Показано, что вследствие сильного смешивания основного и возбужденных мультиплетов кристаллическим полем анизотропия эффективного обменного взаимодействия существенно сильнее магнитной анизотропии.

DOI: 10.7868/S0044451014010131

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение спектральных, магнитных, магнито-электрических и магнитоупругих свойств мультиферроиков представляет интерес как для развития фундаментальной физики, так и с точки зрения возможных применений в спинтронике и оптоэлектронике соединений с сосуществующими внутренними электрическими и магнитными полями. Среди соединений из семейства новых мультиферроиков $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) ферроборат самария выделяется тем, что только в нем наблюдалась спонтанная электрическая поляризация в магнитоупорядоченной фазе. Отметим, что, подобно ферроборату неодима, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет максимальную в ряду редкоземельных (РЗ) ферроборатов величину

магнитоиндуцированной электрической поляризации (около 500 мкКл/м^2) [1, 2].

Ферроборат самария кристаллизуется в тригональной сингонии и имеет пространственную группу симметрии $R32$ [3–5]. Эта структура сохраняется вплоть до 2 К [6, 7]. Ионы Sm^{3+} окружены шестью ионами O^{2-} , образующими тригональную призму с осью симметрии вдоль кристаллографической оси c , и занимают единственную позицию с точечной группой симметрии D_3 . Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости [1] и спектроскопическое исследование ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [6] показали, что ниже температуры $T_N = 33 \text{ К}$ моменты ионов Fe^{3+} упорядочиваются в плоскости ab , перпендикулярной оси c кристалла. Легкоплоскостной характер антиферромагнитной структуры, формирующейся при температурах $T < T_N$, был подтвержден в экспериментах по рассеянию нейтронов на

*E-mail: popova@isan.troitsk.ru

порошках $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [7]. Было установлено, что элементарная ячейка удваивается в направлении оси c (вектор распространения $\mathbf{k} = [0, 0, 3/2]$).

В каждой кристаллографической плоскости, параллельной базисной плоскости ab , магнитные моменты ионов железа (самария) параллельны, а в соседних ближайших плоскостях — антипараллельны. Величины магнитных моментов ионов железа и самария, полученные в [7] из анализа данных по дифракции нейтронов, в предположении коллинеарности всех магнитных моментов, соответственно равны $4.2\mu_B$ и $0.24\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) при температуре 1.7 К. Отметим, что вариант магнитной структуры с неколлинеарными магнитными моментами ионов железа и самария, также рассмотренный в работе [7], следует отвергнуть, поскольку найденная для такой структуры величина магнитного момента ионов самария, $0.8\mu_B$, превышает максимально возможную величину $\mu_{BJ} = (5/7)\mu_B$ в основном мультиплете ${}^6H_{5/2}$ с фактором Ланде $g_J = 2/7$ и полным угловым моментом $J = 5/2$. Вопрос об ориентации магнитных моментов в плоскости ab остается в настоящее время открытым, однако можно предположить, что возникающие при $T < T_N$ домены различаются ориентацией коллинеарных магнитных моментов ионов железа и самария вдоль одного из трех возможных направлений кристаллографической оси a , как и в кристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8].

Магнитные свойства $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были исследованы в работе [9]. Измеренные зависимости намагниченности от величины и направления внешнего магнитного поля при температурах выше и ниже T_N были использованы для определения параметров обменных взаимодействий между ионами железа и между ионами железа и самария в рамках приближения молекулярного поля.

$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — единственные ферробораты с чисто легкоплоскостной магнитной структурой, в которой полностью отсутствует компонента магнитного момента вдоль оси c [7]. Для объяснения этого обстоятельства, как указывалось, в частности, в работе [7], существенно знание параметров кристаллического поля, структуры волновых функций различных состояний РЗ-иона в кристаллическом поле, а также параметров обменного взаимодействия между РЗ-ионами и ионами железа. Указанные параметры могут быть получены на основе анализа спектроскопических данных.

Данная работа посвящена экспериментальной и теоретическому исследованию штарковской структуры мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллах

$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и влияния магнитного упорядочения на энергетический спектр. Полученные результаты использованы для описания магнитных свойств ферробората самария.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены раствор-расплавным методом на основе тримоллибдата висмута: 80 масс. % ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.6\text{Sm}_2\text{O}_3$) + 20 масс. % $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Температура насыщения такого раствора-расплава, определенная с помощью пробных кристаллов, оказалась равной 960°C .

После гомогенизации при $T = 1050^\circ\text{C}$ над раствором-расплавом подвешивался кольцевой кристаллодержатель с десятью затравочными кристаллами (размерами 1.0–1.5 мм). Затем температура понижалась до температуры насыщения $T = T_{sat} + 10^\circ\text{C} = 970^\circ\text{C}$ (чтобы расплавить приповерхностный слой кристалла, возможно, испорченный во время крепления). При этой температуре держатель с затравками погружался в раствор-расплав, включалось вращение держателя с постоянной скоростью 30 об./мин. Через 15 мин температура понижалась до $T = T_{sat} - 7^\circ\text{C} = 953^\circ\text{C}$. Далее рост шел при программном понижении температуры с нарастающей скоростью $1\text{--}3^\circ\text{C}/\text{сут}$, обеспечивающей прирост кристаллов не более 1 мм/сут (иначе возможно формирование дефектов типа «захват раствора-расплава»). После завершения роста кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом, и печь охлаждалась до комнатной температуры со скоростью $50\text{--}70^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Выращенные монокристаллы размерами порядка $5 \times 4 \times 3$ мм³ имели хорошее оптическое качество, характерную для ферроборатов зеленую окраску и естественную огранку. Из кристаллов были вырезаны ориентированные пластинки, которые шлифовались до толщины 0.15 мм и полировались. Ориентация образцов проводилась по габитусу и по коноскопической картине. Спектры пропускания ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области $1000\text{--}23000$ см⁻¹. Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403 при температурах от 5 до 300 К, стабилизированных с точностью ± 0.05 К. Измерения проводились в неполяризованном свете на пластинках с нормалью, параллельной оси c ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, \mathbf{E} , $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ — α -поляризация) и в линейно поляризован-

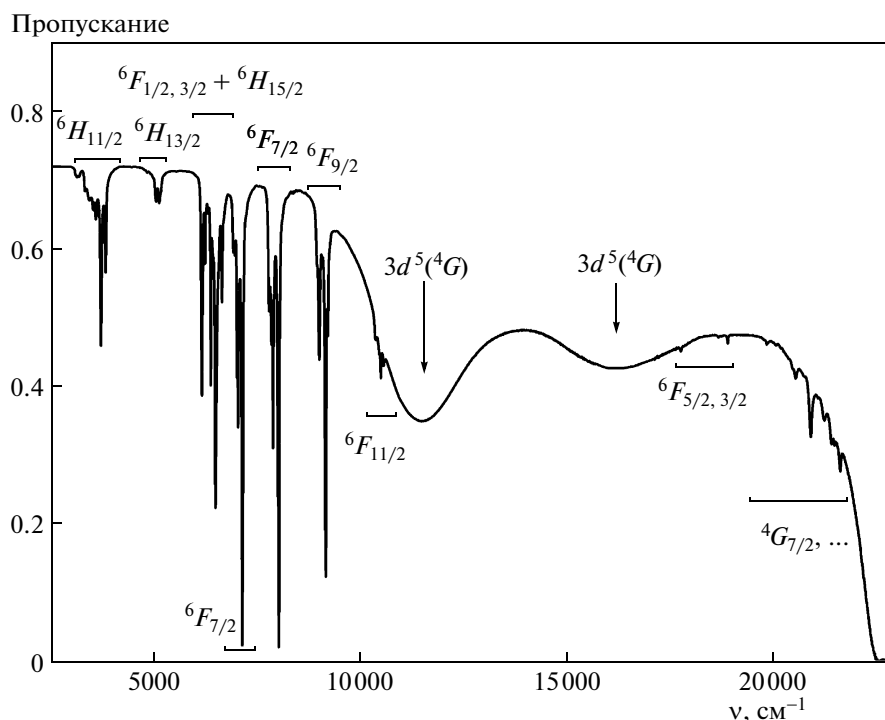


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре. Отмечены конечные состояния для оптических переходов с уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ в ионах Sm^{3+} и из основного состояния 6S в ионах Fe^{3+}

ном свете на образцах, плоскость которых содержит ось c ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$) в двух возможных конфигурациях: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ — π -поляризация, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ — σ -поляризация. Для повышения отношения сигнал/шум при регистрации спектров в области 16000–23000 cm^{-1} использовался сине-зеленый светофильтр СЗС-21.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Спектры пропускания и поглощения монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитной фазе

Рисунок 1 демонстрирует спектр пропускания монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре во всей исследуемой спектральной области (здесь и далее ν — волновое число). Спектр содержит узкие линии, соответствующие оптическим f - f -переходам между уровнями энергии электронной оболочки $4f^5$ иона Sm^{3+} , и широкие полосы, обусловленные d - d -переходами в ионах Fe^{3+} с электронной оболочкой $3d^5$. Полосы поглощения, соответствующие переходам ионов Fe^{3+} из основного состояния 6S на подуровни терма 4G , расщепленного в кристаллическом поле, определяют зеленую

окраску монокристаллов РЗ-ферроборатов. Интенсивное поглощение в области волновых чисел выше 24000 cm^{-1} обусловлено переходами ионов Fe^{3+} в состоянии с переносом заряда [10].

В тригональном кристаллическом поле мультиплеты ${}^{2S+1}L_J$ иона Sm^{3+} расщепляются на $(2J+1)/2$ дублетов, преобразующихся по двузначным неприводимым представлениям Γ_4 и Γ_{56} точечной группы симметрии D_3 . На рис. 2 приведен спектр поглощения парамагнитного $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($T > T_N$) при достаточно низкой температуре (когда не проявляются переходы с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$) в области переходов ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ в ионе Sm^{3+} в трех разных поляризациях. Семь наблюдаемых линий отражают штарковскую структуру мультиплета ${}^6H_{13/2}$. Для интерпретации спектров поглощения ориентированных образцов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в поляризованном свете необходимо учитывать правила отбора для электрических дипольных (ЭД) и магнитных дипольных (МД) переходов в случае точечной группы симметрии D_3 (табл. 1). Совпадение спектров в α - и σ -поляризациях на рис. 2 свидетельствует об ЭД-характере наблюдаемых переходов из основного состояния на уровни мультиплета ${}^6H_{13/2}$. Мульти-

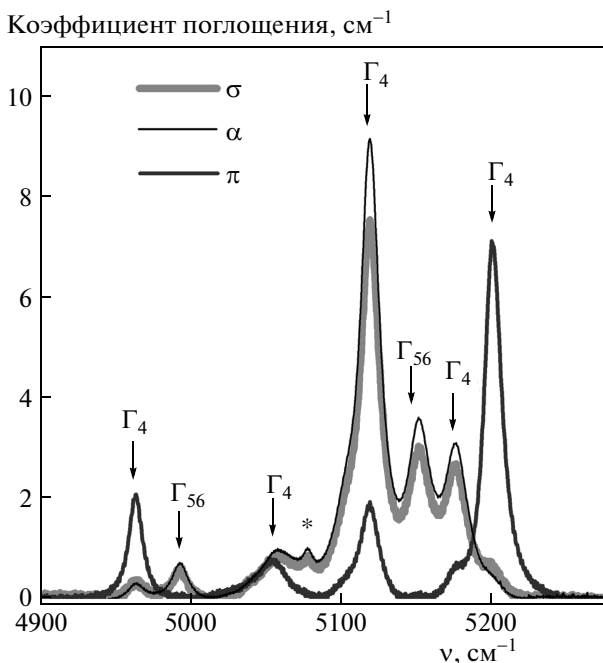


Рис. 2. Спектр поглощения $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ в ионе Sm^{3+} при температуре 40 К в σ -, α - и π -поляризациях. Звездочкой отмечена линия поглощения примеси

Таблица 1. Правила отбора для электрических дипольных (ЭД) и магнитных дипольных (МД) переходов в ионе с нечетным числом электронов в позиции с точечной группой симметрии D_3

D_3	ЭД		МД	
	Γ_4	Γ_{56}	Γ_4	Γ_{56}
Γ_4	d_x, d_y, d_z α, σ, π	d_x, d_y α, σ	μ_x, μ_y, μ_z α, σ, π	μ_x, μ_y α, π
Γ_{56}	d_x, d_y α, σ	d_z π	$\mu_x, \mu_y,$ α, π	μ_z σ

плет ${}^6H_{13/2}$ расщепляется в кристаллическом поле симметрии D_3 на пять уровней Γ_4 и два уровня Γ_{56} (табл. 2).

В соответствии с правилами отбора для ЭД-переходов находим, что в случае Γ_4 -симметрии основного состояния в оптическом мультиплете ${}^6H_{13/2}$ запрещены два перехода в π -поляризации, в то время как остальные пять линий могут наблюдаться во всех поляризациях. В случае Γ_{56} -симметрии основного состояния в π -поляризации должны отсутство-

вать пять линий, а в α - и σ -поляризациях — две. Экспериментально наблюдаемый спектр (рис. 2) соответствует Γ_4 -симметрии основного состояния. Руководствуясь правилами отбора, находим неприводимые представления, определяющие свойства симметрии волновых функций штарковских уровней мультиплета ${}^6H_{13/2}$. Они указаны на рис. 2 и в табл. 2 (рядом с найденными значениями энергий штарковских подуровней). Выполнив аналогичный анализ других оптических мультиплетов, мы получили данные, представленные во второй колонке табл. 2. Следует отметить, что линия поглощения ${}^6H_{5/2}(\Gamma_4(I)) \rightarrow {}^6H_{7/2}(\Gamma_{56}(C))$ имеет дублетную структуру с расщеплением около 11 см^{-1} , которое может быть обусловлено квазирезонансным взаимодействием электронного возбуждения ($E_{th}(\Gamma_{56}(C)) = 1183 \text{ см}^{-1}$) с колебаниями кристаллической решетки (частоты колебаний комплексов BO_3 находятся в области $1195\text{--}1260 \text{ см}^{-1}$ [11]).

Для нахождения штарковской структуры основного мультиплета, знание которой необходимо для интерпретации магнитных и термодинамических свойств $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, были исследованы спектры при различных температурах. На рис. 3 приведены спектры поглощения в области переходов ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ в σ - и π -поляризациях при $T > T_N$ (40 К), а также спектры поглощения в α -поляризации при температурах значительно выше T_N . Схема уровней, поясняющая используемые обозначения спектральных линий, дана на рис. 4. При понижении температуры интенсивность спектральных линий, соответствующих переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$, уменьшается вследствие уменьшения с температурой населенностей этих уровней. Анализируя температурные зависимости интенсивностей «вымерзающих» линий поглощения с учетом расстояний до основных спектральных линий, мы определили энергии штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$: $0, 135, 220 \text{ см}^{-1}$, что совпадает с предварительными данными работы [6]. Положение насыщенных спектральных линий IA, IB и IC определялось из сравнения спектров пропускания в σ - и π -поляризациях (см. рис. 3). Следует отметить, что определенные в настоящей работе энергии и симметрия штарковских уровней нижних 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) мультиплетов согласуются с приведенными в работе [12] соответствующими спектральными характеристиками ионов Sm^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в изоструктурном кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. табл. 2).

Таблица 2. Уровни энергии иона Sm^{3+} в парамагнитной фазе кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные из эксперимента (E_{exp} [см^{-1}], $T = 40$ К) и из расчета (E_{th} [см^{-1}]), в скобках приведены уровни энергии иона Sm^{3+} в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [12]; величины обменного расщепления кramerсовских дублетов, определенные из низкотемпературных спектров (Δ_{exp} [см^{-1}], $T = 5$ К) и вычисленные (Δ_{th} [см^{-1}]); вычисленные значения g -факторов; измеренные (δE_{exp} [см^{-1}], $T = 5$ К) и вычисленные (δE_{th} [см^{-1}]) смещения центров тяжести дублетов, индуцированные обменным взаимодействием

$2S+1L_J$	E_{exp}		E_{th}	Δ_{exp}	Δ_{th}	g_{\perp}	g_{\parallel}	δE_{exp}	δE_{th}
${}^6H_{5/2}$ ($2\Gamma_4 + \Gamma_{56}$)	0	Γ_4 I	0	13.2	13.16	0.679	0.491	0	0
	135 (136)	Γ_{56} II	135.5	–	0.03	0	1.63	–	0.36
	220 (194)	Γ_4 III	219.3	–	0.74	0.03	1.47	–	0.53
${}^6H_{7/2}$ ($3\Gamma_4 + \Gamma_{56}$)	1091 (1081)	Γ_4 A	1084.9	6.8	3.49	2.30	0.51	1.0	0.23
	1115 (1132)	Γ_4 B	1122.3	< 1	0.50	0.23	2.47	2.9	0.33
	1173 (1183)	Γ_{56} C	1182.9	0	0	0	2.34	–	0.42
	1184 (1282)		1286.8	–	2.09	0.85	5.15	–	0.35
${}^6H_{9/2}$ ($3\Gamma_4 + 2\Gamma_{56}$)	2296 (2293)	Γ_4 A	2298.5	2	1.00	3.97	2.47	0.4	0.32
	2321 (2323)	Γ_4 B	2326.6	2.4	2.04	3.03	1.72	2.0	0.33
	– (2354)	Γ_{56} C	2353.2	0	0	0	2.95	–	0.36
	2404 (2408)	Γ_4 D	2399.4	–	1.81	4.13	0.92	–	0.36
	2509 (2496)	Γ_{56} E	2500	–	0	0	9.31	–	0.35
${}^6H_{11/2}$ ($4\Gamma_4 + 2\Gamma_{56}$)	– (3616)		3605.5	–	6.37	7.0	1.09	–	0.08
	– (3648)		3645.3	–	0.06	0	2.10	–	0.17
			3670.3	–	6.49	6.03	0.94	–	0.73
	3716 (3713)	Γ_{56}	3710.6	< 2	0.17	0	9.36	2.9	–0.13
	3729 (3738)		3727.9	–	6.01	5.96	3.47	–	0.84
	3835 (3808)	Γ_4	3821.3	0	0.02	0.02	13.0	3.8	0.4
${}^6H_{13/2}$ ($5\Gamma_4 + 2\Gamma_{56}$)	4964	Γ_4 A	4965.7	15	10.84	8.78	1.23	0.9	–0.56
	4994	Γ_{56} B	4999.5	0	0.25	0	3.74	1.1	0.75
	5055	Γ_4 C	5057.4	–	4.02	2.91	5.81	–	0.46
	5119	Γ_4 D	5119.4	2	3.54	2.82	8.28	0.7	–0.01
	5152	Γ_{56} E	5152.6	0	0.05	0	11.3	1.4	0.23
	5178	Γ_4 F	5174.8	< 1	0.59	0.46	13.9	2.4	0.63
	5203	Γ_4 G	5190	< 1	0.67	0.52	16.3	3.4	0.97
${}^6H_{15/2}$ ($5\Gamma_4 + 3\Gamma_{56}$)	6333	Γ_4 A	6337.2	13	14.4	10.2	0.91	0.4	–1.27
	–	B	6372.6	–	0.69	0	4.30	–	1.08
${}^6F_{1/2}(\Gamma_4)$	6372	Γ_4 C	6388.1	6.7	7.76	0.36	1.33	1.5	0.05
	–	D	6436.5	–	4.38	2.96	5.15	–	0.69
	6518	Γ_4 E	6526.8	10	3.94	2.77	8.00	3.4	–0.19
	6543		6534.8	< 2	0.31	0	18.5	3.4	1.02
	6626		6634.5	–	2.36	0	9.49	–1.9	–0.92
${}^6F_{3/2}\Gamma_4$	6626	Γ_4	6634.6	–	2.50	2.83	1.24	4.4	1.44
${}^6F_{3/2}\Gamma_{56}$	6649		6657.3	0	0.03	0	5.67	2.9	0.40

Таблица 2. Продолжение

$2S+1L_J$	E_{exp}	E_{th}	Δ_{exp}	Δ_{th}	g_{\perp}	g_{\parallel}	δE_{exp}	δE_{th}
	—	6716.4	—	1.18	0.80	13.8	—	-0.19
	—	6742.8	—	1.17	0.75	16.6	—	1.53
${}^6F_{5/2}$	7133 Γ_{56}	7122.1	0	0.02	0	3.91	1.2	0.18
$(2\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	7148 Γ_4	7149.5	< 2	2.02	1.08	4.05	-0.1	0.38
	7174 Γ_4	7183.4	4	5.51	3.12	0.48	1.9	0.54
${}^6F_{7/2}$	7982 $\Gamma_4 A$	7972.6	5.4	4.73	2.84	4.07	1.4	-0.32
$(3\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	8000 $\Gamma_{56} B$	7996.4	0	0.20	0	4.39	1.4	0.46
	8021 $\Gamma_4 C$	8016	4.7	3.86	2.18	5.65	1.4	0.65
	8052 $\Gamma_4 D$	8067.8	6.6	8.57	4.96	2.73	1.1	0.64
${}^6F_{9/2}$	9146 $\Gamma_4 A$	9136.9	4.2	3.59	2.22	8.97	-1.6	-0.64
$(3\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	9158 $\Gamma_{56} B$	9165.9	0	0	0	11.6	1.4	0.73
	9191 $\Gamma_4 C$	9186.1	7.6	5.07	2.99	4.80	0.9	-0.32
	9211 $\Gamma_4 D$	9218.3	5.5	6.84	6.38	0.02	-3.5	-3.69
	9213 $\Gamma_{56} E$	9214.4	4.6	4.57	0	3.91	5.9	5.69
${}^6F_{11/2}$	10489 $\Gamma_4 A$	10477	0	0.02	0.01	15.8	-0.6	0.17
$(4\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	10554 $\Gamma_{56} B$	10561	1.4	5.94	0	8.13	-2.6	-6.15
	10565 $\Gamma_4 C$	10557	10.5	9.31	8.31	1.93	3.8	5.88
	10589 $\Gamma_4 D$	10599	—	2.31	3.49	5.67	—	-5.88
	10592 $\Gamma_{56} E$	10602	—	1.43	0	9.24	—	2.09
	10599 $\Gamma_4 F$	10612	7	4.53	3.84	7.98	8.9	6.03
${}^4F_{5/2}$	17785 Γ_{56}	17784	0	0	0	2.21	0.4	0.27
$(2\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	17901	17874	—	3.22	2.0	0.04	1.4	0.38
	18113	18091	—	1.10	0.28	3.16	2.4	0.33
${}^4F_{3/2}$	18879 Γ_4	18867	9	6.46	0.88	0.39	-0.1	-0.26
$(\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	18898 Γ_{56}	18884	0	0.23	0	1.50	2.1	0.96
${}^4G_{7/2}$	19972	19962	1.3	0.55	1.63	3.54	0	0.33
$(3\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	19993	20001	0	0	0	3.09	0.4	0.34
	20017	20029	—	0.87	2.24	0.21	0.4	0.35
	20212	20199	—	0.15	0.35	6.89	-0.1	0.34
${}^4I_{9/2}$	—	20388	—	7.84	3.38	1.09	—	-0.21
$(3\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	—	20410	—	0.18	0	6.37	—	0.74
${}^4M_{15/2}$	20482	20497	0	0.01	0	8.26	0.4	0.24
$(5\Gamma_4 + 3\Gamma_{56})$	20508.5	20524	11	5.86	3.63	0.18	1.4	0.44
	20549	20535	0	0.41	0	5.43	1.4	0.20
	20599	20580	—	0.10	1.97	1.80	—	0.18
	20615	20618	—	0.04	0.44	5.08	—	0.49
	20670	20661	—	2.05	0	3.17	—	0.15
	—	20675	—	1.64	2.16	6.16	—	0.12
	20695	20683	—	0.94	2.25	3.79	—	0.83

Таблица 2. Продолжение

$2S+1LJ$	E_{exp}	E_{th}	Δ_{exp}	Δ_{th}	g_{\perp}	g_{\parallel}	δE_{exp}	δE_{th}
	—	20823	—	0.81	0.88	6.96	—	0.22
	20872	20860	—	0.01	1.32	6.38	—	0.17
	20909	20873	—	—	0	7.19	—	0.60
${}^4I_{11/2}$	—	20972	—	2.78	4.63	0.24	—	0.30
$(4\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	21019	21016	—	0	0	2.54	—	0.32
${}^4I_{13/2}$	—	21045	—	1.19	2.72	0.03	—	0.36
$(5\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	21088	21092	—	1.25	2.87	1.02	—	0.33
	—	21103	—	0.67	0.85	5.41	—	0.36
	21160	21161	0	0	0	8.22	—	0.34
	—	21472	—	0.53	6.32	0.45	—	0.34
	—	21478	—	0	0	2.51	—	0.38
	—	21494	—	0.63	5.38	0.24	—	0.37
	21543	21523	—	0.38	2.42	8.97	—	0.38
	—	21556	—	0.47	2.78	7.11	—	0.31
	—	21567	—	0	0	8.17	—	0.27
	21619	21575	—	0.14	0.54	10.6	—	0.54
${}^4K_{15/2}$	22142	22120	0	1.26	1.66	2.06	0.4	0.33
$(5\Gamma_4 + 3\Gamma_{56})$	22167	22156	3	0.54	1.25	4.07	0.9	0.34
${}^4M_{17/2}$	22188	22200	0	0	0	3.09	1.4	0.35
$(6\Gamma_4 + 3\Gamma_{56})$	22293	22298	—	0.05	0.02	14.0	—	0.34
${}^4G_{5/2}$	—	22402	—	0	0	13.5	—	0.33
$(2\Gamma_4 + \Gamma_{56})$	—	22456	—	0.40	7.53	2.79	—	0.33
${}^4G_{9/2}$	—	22480	—	0	0	3.98	—	0.30
$(3\Gamma_4 + 2\Gamma_{56})$	—	22481	—	0.29	6.35	0.51	—	0.37
	22491	22489	—	0.26	7.07	1.84	—	0.33
	22592	22597	—	0.90	4.34	6.10	—	0.30
	—	22602	—	0	0	8.06	—	0.33
	—	22611	—	0.17	4.48	5.95	—	0.34
	—	22746	—	0.04	0	4.12	—	0.01
	—	22762	—	1.49	2.98	4.1	—	0.49
	—	22772	—	4.63	5.53	0.54	—	0.51
	—	22815	—	3.11	5.45	3.50	—	0.26
	—	22829	—	3.37	5.19	4.77	—	0.20
	—	22841	—	0.07	0	7.36	—	0.53
	—	22870	—	0	0	9.59	—	0.36
	—	22896	—	0.52	1.07	5.65	—	0.37
	—	22913	—	0	0	12.5	—	0.36
	—	22940	—	0.42	0.81	8.78	—	0.43
	—	23038	—	0.02	0	9.70	—	0.11
	—	23048	—	2.40	5.97	0.42	—	0.52
	—	23052	—	2.53	6.06	0.55	—	0.49

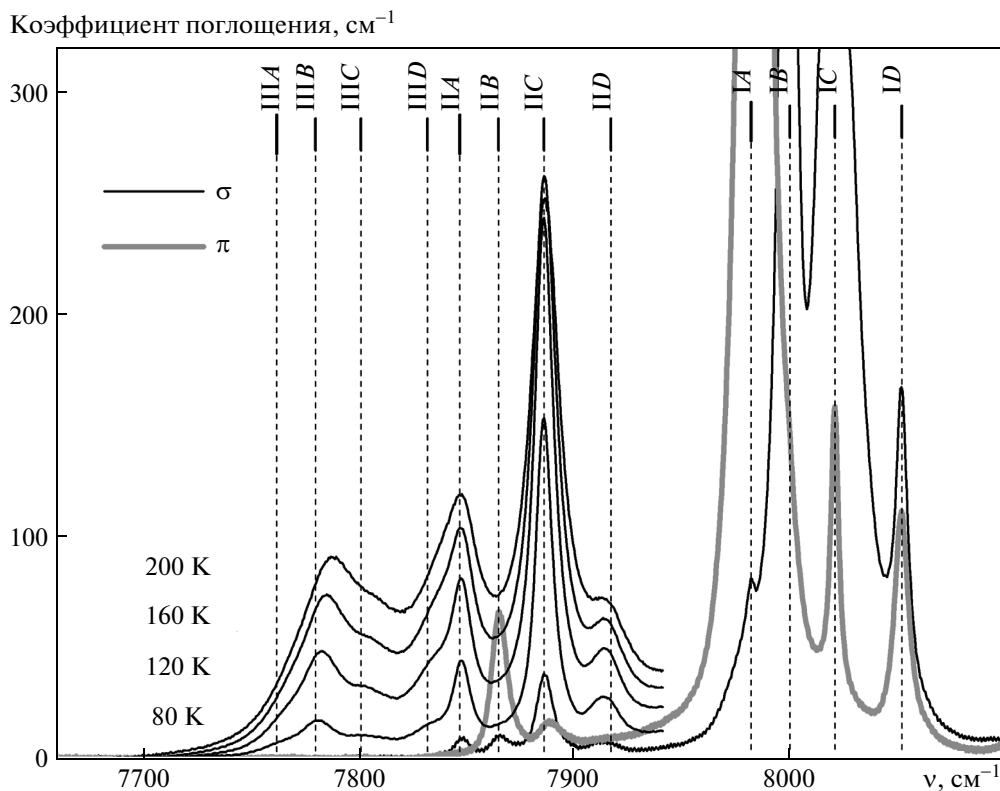


Рис. 3. Спектры поглощения $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в σ - и π -поляризациях при температуре 40 К в области перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$ в ионе Sm^{3+} . В низкочастотной области приведены спектры поглощения в α -поляризации при высоких температурах, соответствующие переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ в ионе Sm^{3+}

3.2. Спектры $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнитоупорядоченной фазе

Ниже температуры магнитного упорядочения $T_N = 33$ К [1, 5–7] двукратное крамерсовское вырождение уровней энергии в кристаллическом поле снимается обменным взаимодействием ионов самария с ионами железа, магнитные моменты которых выстраиваются в плоскостях, перпендикулярных оси c . Каждый уровень расщепляется на 2 подуровня, а спектральные линии расщепляются в общем случае на 4 компоненты (см. схему на рис. 4). Пример такого расщепления спектральной линии на 4 компоненты был приведен на рис. 1 в работе [6]. Из анализа температурно-зависимой структуры этой линии при $T < T_N$, соответствующей оптическому переходу ${}^6H_{5/2}(\Gamma_4(I)) \rightarrow {}^6H_{15/2} + {}^6F_{1/2} + {}^6F_{3/2}(\Gamma_4(C))$, были определены величины обменных расщеплений при 1.7 К основного состояния, $\Delta_0 = 13.2$ cm^{-1} , и возбужденного состояния, $\Delta = 6.7$ cm^{-1} .

На рис. 5 дан другой пример расщепления спектральных линий при магнитном упорядочении кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в области оптического мультиплета ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$). Проследим за изменением формы низшей в мультиплете линии IA, ${}^6H_{5/2}(\Gamma_4(I)) \rightarrow {}^6F_{11/2}(\Gamma_4(A))$, которая наиболее интенсивна, не перекрывается другими линиями и не уширена стимулированными фононами переходами из возбужденного состояния на нижележащие уровни. Линия расщепляется на две компоненты, интенсивность низкочастотной компоненты уменьшается, а расстояние между компонентами увеличивается при понижении температуры и при температуре 5 К достигает величины 13.3 ± 0.3 cm^{-1} , которая почти совпадает с расщеплением основного дублета иона самария. Таким образом, расщепление уровня $\Gamma_4(A)$ в мультиплете ${}^6F_{11/2}$ не превышает 0.6 cm^{-1} и меньше полуширин расщепленных компонент.

Волновые функции дублетов Γ_{56} -симметрии представляют собой линейные комбинации состояний, соответствующих проекциям $J_z = \pm 3/2 \pm 3n$

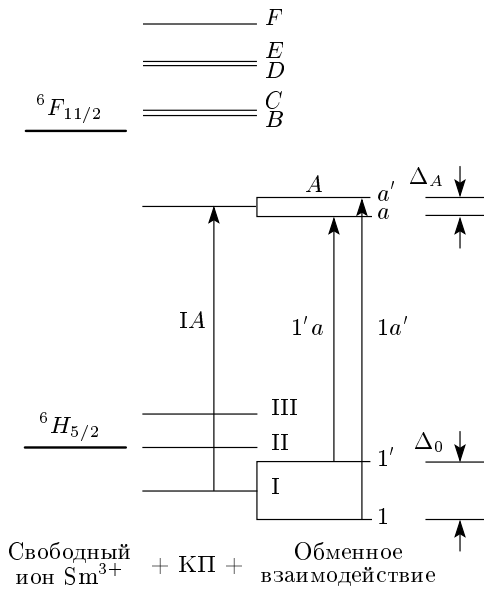


Рис. 4. Схема оптических переходов между штарковскими уровнями основного ${}^6H_{5/2}$ и возбужденного ${}^6F_{11/2}$ мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллическом поле $SmFe_3(BO_3)_4$ и обменных расщеплений кramerсовских дублетов в магнитоупорядоченном состоянии $SmFe_3(BO_3)_4$

полного углового момента на ось c (n — целое число). Несмотря на равенство нулю поперечной компоненты соответствующего g -тензора, дублеты Γ_{56} в легкоплоскостном антиферромагнетике могут расщепляться обменным полем вследствие смешивания с дублетами Γ_4 , которое снимает рассмотренные выше правила отбора (в частности, запрет на ЭД-переходы $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{56}$ в π -поляризованных спектрах). Соответствующие линии, запрещенные в парамагнитной фазе, могут появиться в низкотемпературных спектрах в случае близко расположенных дублетов Γ_4 и Γ_{56} . Возгорание дополнительных линий наблюдается, в частности, при температурах ниже 20 К в коротковолновой области π -поляризованного спектра поглощения ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ (см. рис. 5). Аналогичный оптический магнитоэлектрический эффект возгорания запрещенных линий в магнитоупорядоченной фазе наблюдался ранее в спектре легкоосного антиферромагнетика $RfFe_3(BO_3)_4$ в работе [13]. Обменные расщепления дублетов Γ_{56} в измеренных спектрах $SmFe_3(BO_3)_4$ наблюдались для двух дублетов, $\Gamma_{56}(E)$ в мультиплете ${}^6F_{9/2}$ и $\Gamma_{56}(B)$ в мультиплете ${}^6F_{11/2}$ (см. табл. 2).

На рис. 6 сравниваются температурные зависимости обменного расщепления рассмотренной выше

линии IA в оптическом мультиплете ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ и магнитного момента ионов железа в $SmFe_3(BO_3)_4$, измеренного в работе [7] методом рассеяния нейтронов (заметим, что в работе [6] аналогичное сравнение проводилось с данными по $YFe_3(BO_3)_4$ — соединению с несколько другой кристаллической структурой, за исключением в то время нейтронных данных по $SmFe_3(BO_3)_4$). Тот факт, что температурная зависимость расщепления спектральной линии иона Sm^{3+} пропорциональна магнитному моменту ионов железа, свидетельствует о доминирующем вкладе обменного взаимодействия Sm-Fe в «обменное поле», действующее на ионы самария. Взаимодействия между ионами самария практически не играют роли, поскольку в силу особенностей кристаллической структуры ферроборатов призмы SmO_6 изолированы друг от друга, они не имеют общих ионов кислорода.

Таким образом, расщепление уровней иона Sm^{3+} определяется в основном взаимодействием с подсистемой железа. Найденные из анализа низкотемпературных спектров величины обменных расщеплений

$$\Delta_{exp}(j) = E_+(j, T = 5 \text{ К}) - E_-(j, T = 5 \text{ К}) \quad (1)$$

и сдвигов центров тяжести некоторых штарковских подуровней (j) возбужденных мультиплетов относительно центра тяжести основного дублета ($j = 1$) по сравнению с соответствующими энергиями в парамагнитной фазе,

$$\begin{aligned} \delta E_{exp}(j) = & \frac{1}{2} [E_+(j, T = 5 \text{ К}) + E_-(j, T = 5 \text{ К})] - \\ & - \frac{1}{2} [E_+(1, T = 5 \text{ К}) + E_-(1, T = 5 \text{ К})] - \\ & - E(j, T = 40 \text{ К}), \quad (2) \end{aligned}$$

приведены в табл. 2. Здесь E_+ и E_- — энергии соответственно верхней и нижней компонент расщепленного дублета.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШТАРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ И ОБМЕННЫХ РАСЩЕПЛЕНИЙ

Анализ измеренного энергетического спектра ионов Sm^{3+} в парамагнитной фазе $SmFe_3(BO_3)_4$ был выполнен с использованием гамильтониана

$$H = H_{FI} + H_{CF}, \quad (3)$$

где H_{FI} — эффективный гамильтониан свободного иона Sm^{3+} , H_{CF} — гамильтониан, отвечающий взаимодействию основной электронной

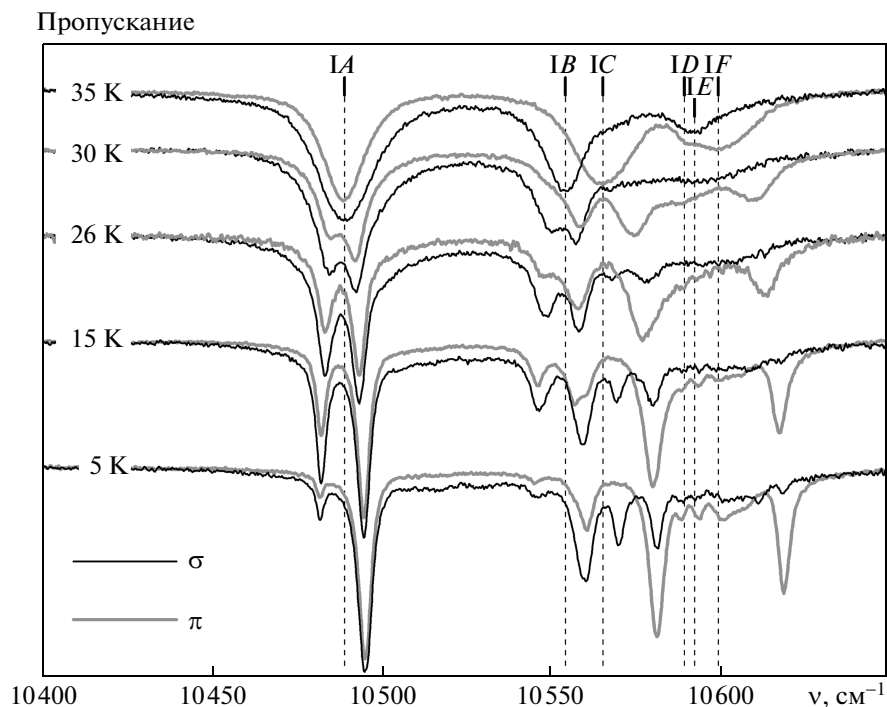


Рис. 5. Спектры пропускания $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в σ - и π -поляризациях при различных температурах в области перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ в ионе Sm^{3+} . Видно возгорание линии IB в π -поляризации при магнитном упорядочении

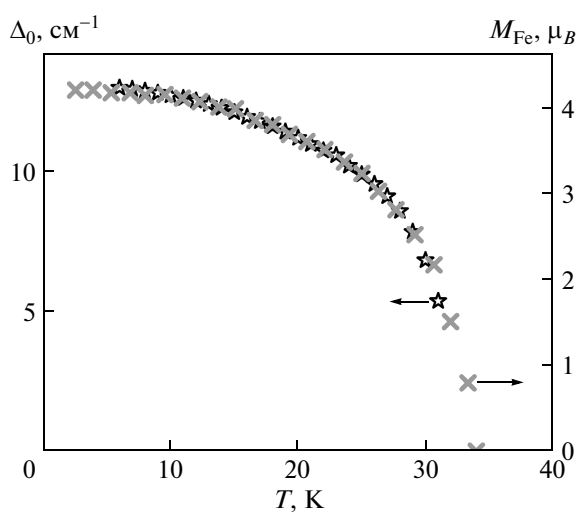


Рис. 6. Температурные зависимости обменного расщепления спектральной линии $IA, {}^6H_{5/2}(\Gamma_4(I)) \rightarrow {}^6F_{11/2}(\Gamma_4(A))$, в спектре $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и величины магнитного момента ионов железа в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ по данным измерений рассеяния нейтронов [7]

конфигурации $4f^5$ иона Sm^{3+} с кристаллическим полем. В гамильтониане свободного иона, представленном в стандартном виде [14, 15], учтено электростатическое взаимодействие между $4f$ -электронами, определяемое параметрами Слэтера $F^2 = 78876 \text{ см}^{-1}$, $F^4 = 56633 \text{ см}^{-1}$, $F^6 = 40002 \text{ см}^{-1}$, спин-орбитальное взаимодействие (с константой связи $\xi = 1167 \text{ см}^{-1}$), двухчастичные и трехчастичные слагаемые, отвечающие взаимодействию между различными электронными конфигурациями, с параметрами $\alpha = 20.16$, $\beta = -567$, $\gamma = 1500$, $P^2 = 357$, $P^4 = 268$, $P^6 = 178$, $T^2 = 304$, $T^3 = 36$, $T^4 = 56$, $T^6 = -347$, $T^7 = 373$, $T^8 = 348$ и дополнительные релятивистские слагаемые с параметрами $M^0 = 2.6$, $M^2 = 1.46$, $M^4 = 0.81$ (в см^{-1}). Приведенные выше величины параметров, как и приведенные ниже величины параметров кристаллического поля, были найдены сопоставлением собственных значений гамильтониана (3) с измеренными энергиями уровней ионов самария в области $E_{exp} < 20300 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2). Кристаллическое поле в позициях ионов Sm^{3+} с точечной симметрией D_3 в декартовой системе координат с осями z и x , направленными соответственно вдоль кристаллографических осей c и a (последняя является

осью симметрии C_2), может быть описано шестью независимыми действительными параметрами B_q^p ($p = 2, 4, 6; p \geq q = 0, -3, 6$):

$$H_{CF} = \sum_k \left[B_0^2 C_0^{(2)}(k) + B_0^4 C_0^{(4)}(k) + \right. \\ \left. + iB_{-3}^4 \left(C_{-3}^{(4)}(k) + C_3^{(4)}(k) \right) + \right. \\ \left. + B_0^6 C_0^{(6)}(k) + iB_{-3}^6 \left(C_{-3}^{(6)}(k) + C_3^{(6)}(k) \right) + \right. \\ \left. + B_6^6 \left(C_6^{(6)}(k) + C_{-6}^{(6)}(k) \right) \right]. \quad (4)$$

Суммирование в (4) проводится по всем $4f$ -электронам, $C_q^{(p)}(k)$ — одноэлектронный сферический тензорный оператор ранга p . В качестве начального набора параметров гамильтониана (3) в вариационной процедуре моделирования измеренного спектра были использованы параметры свободного иона из работы [15] и параметры кристаллического поля, приведенные ранее [16] для ионов Nd^{3+} в кристалле $NdFe_3(BO_3)_4$.

Следует отметить, что диагонализация гамильтониана (3) проводилась в полном базисе конфигурации $4f^5$, содержащем 2002 слэтеровских определителя, построенных из одноэлектронных функций. Полученные в настоящей работе параметры кристаллического поля сравниваются в табл. 3 с соответствующими параметрами в изоструктурных РЗ-соединениях. Из приведенных в этой таблице данных следует монотонная зависимость параметров кристаллического поля от числа N электронов на незаполненной $4f$ -оболочке, а именно, уменьшение абсолютных величин B_q^p в ряду РЗ-ферроборатов от празеодима ($N = 2$) до тербия ($N = 8$), обусловленное сжатием электронной оболочки с увеличением N .

Найденные в настоящей работе параметры кристаллического поля существенно отличаются от параметров, использованных в работе [9] для описания магнитных свойств $SmFe_3(BO_3)_4$ при учете состояний лишь основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$, а также от параметров, полученных в работе [12] для примесных ионов самария в $YAl_3(BO_3)_4$ (в частности, различные знаки параметров B_{-3}^4 и B_{-3}^6 в [12] не согласуются с пространственной структурой решетки, что лишает эти параметры физического смысла). Параметры квадрупольной компоненты кристаллического поля B_0^2 в работах [9, 12] примерно в два раза меньше величины, необходимой для получения из расчета расщепления мультиплета ${}^4F_{3/2}$, сопоставимого с данными измерений.

Вычисленные значения энергий E_{th} штар-

ковских подуровней большинства мультиплетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (см. табл. 2). Следует отметить, что качественное различие между вычисленными и измеренными штарковскими структурами мультиплетов ${}^6F_{9/2}$ и ${}^6F_{11/2}$ (близко расположенные подуровни $\Gamma_{56}(E)$, $\Gamma_4(D)$ в мультиплете ${}^6F_{9/2}$ и $\Gamma_{56}(B)$, $\Gamma_4(C)$ в мультиплете ${}^6F_{11/2}$ поменялись местами в рассчитанном спектре) может быть вызвано дополнительными смещениями уровней энергии РЗ-иона в кристаллическом поле, обусловленными как электрон-фононным взаимодействием, так и анизотропными взаимодействиями между $4f$ -электронами [19], которые не учитывались в настоящей работе. В области высоких энергий (выше 20900 см^{-1}) однозначная идентификация наблюдаемых линий невозможна вследствие большой плотности уровней в рассчитанном спектре, относящихся к перекрывающимся мультиплетам.

Расщепление изолированного крамерсовского дублета во внешнем магнитном поле \mathbf{B} определяется собственными значениями эффективного спинового гамильтониана ($S = 1/2$), который в случае аксиальной симметрии имеет вид

$$H_S = \mu_B g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y) + \mu_B g_{\parallel} S_z B_z.$$

Вычислив матричные элементы компонент оператора магнитного момента иона самария,

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \sum_k (\mathbf{l}_k + 2\mathbf{s}_k)$$

(\mathbf{l}_k и \mathbf{s}_k — операторы соответственно орбитального и спинового момента k -го электрона) на собственных функциях оператора (3), мы нашли величины поперечного ($g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$) и продольного ($g_{zz} = g_{\parallel}$) g -факторов для каждого дублета:

$$g_{\alpha\alpha} = \frac{2}{\mu_B} \sqrt{\langle +|\mu_{\alpha}|+\rangle^2 + \langle +|\mu_{\alpha}|-\rangle^2}, \quad (5)$$

где $|+\rangle$ и $|-\rangle$ — крамерсово-сопряженные волновые функции данного дублета. Результаты приведены в табл. 2. Отметим, что вычисленный определитель матрицы g -тензора основного дублета ионов Sm^{3+} имеет положительную величину в отличие от отрицательной величины этого определителя в случае основного состояния ионов Nd^{3+} в $NdFe_3(BO_3)_4$ [20].

Гамильтониан обменного взаимодействия иона Sm^{3+} с ионом Fe^{3+} в S -состоянии со спином $S_{Fe} = 5/2$ можно записать в виде

$$H_{exch} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S}_{Fe},$$

Таблица 3. Параметры кристаллического поля в кристаллах боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной структурой симметрии $R32$

p, q	$B_q^p, \text{см}^{-1}$					
	$\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [17]	$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [16]	$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ настоящая работа	$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [9]	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Sm}^{3+}$ [12]	$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [18]
2, 0	556	551	502	285	270	464
4, 0	-1447	-1239	-1048	-900	-1569	-1256
4, -3	867	697	575	1520	890	608
6, 0	534	519	432	-	246	352
6, -3	165	105	87	-	-480	73
6, 6	376	339	290	-	396	270

где оператор \mathbf{F} , действующий в пространстве состояний иона самария, в общем случае определяется 28 параметрами $a_q^{(p)}$ [21]:

$$\mathbf{F} = \sum_{p=0,2,4,6} \sum_{q=-p}^p \sum_k a_q^{(p)} C_q^{(p)}(k) \mathbf{s}_k. \quad (6)$$

Учитывая лишь изотропную часть обменного взаимодействия,

$$H_{is} = -2J_{fd} \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{Fe}$$

($\mathbf{S}_R = \sum_k \mathbf{s}_k$ — оператор полного спинового момента иона Sm^{3+}), можно оценить обменный интеграл $J_{fd} = -a_0^{(0)}/2$, определяющий обменное взаимодействие ближайших ионов самария и железа, используя величину измеренного при низкой температуре расщепления Δ_0 основного состояния ионов самария. Заменяя оператор спинового момента ионов Fe^{3+} соответствующим средним значением ($\langle S_{Fe,z} \rangle = \langle S_{Fe,y} \rangle = 0, \langle S_{Fe,x} \rangle = \pm 2.1$ [7]), а оператор полного спина иона Sm^{3+} его проекцией на состояния дублета (в предположении отсутствия смешивания волновых функций различных мультиплетов) и учитывая шесть ближайших ионов Fe^{3+} , получаем эффективный спиновый гамильтониан иона самария в виде $H_S = -\Delta_0 S_x$, где

$$|\Delta_0| = 12g_{\perp} |J_{fd} \langle S_{Fe,x} \rangle (1 - g_J^{-1})|. \quad (7)$$

Подставив в выражение (7) измеренную при температуре 5 К величину расщепления основного дублета $\Delta_0 = 13.2 \text{ см}^{-1} = 19.1 \text{ К}$, фактор Ланде $g_J = 2/7$ и вычисленный g -фактор ($g_{\perp} = 0.68$), получаем обменный интеграл $J_{fd} = 0.446 \text{ К}$ (соответствующее обменное поле равно $B_{exch} = \Delta_0/\mu_B g_{\perp} =$

$= 41.9 \text{ Тл}$). Из анализа спектра ионов Sm^{3+} в магнитоупорядоченной фазе кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, основанного на вычислении собственных значений гамильтониана ионов Sm^{3+}

$$H_{MP} = H_{FI} + H_{CF} - 12J_{fd} \langle S_{Fe,x} \rangle S_{R,x} \quad (8)$$

в полном пространстве состояний электронной оболочки $4f^5$, мы получили более точное значение обменного интеграла $J_{fd} = 0.345 \text{ К}$. Существенное отличие от первоначальной оценки обусловлено сильным смешиванием волновых функций основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ и относительно близко расположенных возбужденных мультиплетов 6H_J ($J = 7/2, 9/2, \dots$) кристаллическим полем, в результате этого смешивания величина полного момента не является «хорошим» квантовым числом. Положительный знак обменного интеграла соответствует ферромагнитному упорядочиванию подрешеток железа и самария в каждом слое, перпендикулярном оси c , и, соответственно, антипараллельному выстраиванию магнитных моментов ионов самария и ближайших ионов железа, расположенных в вершинах правильных треугольников в соседних слоях. Найденная величина обменного интеграла хорошо согласуется с полученными ранее параметрами обменного $f-d$ -взаимодействия в кристаллах РЗ-ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$: $J_{fd} = 0.513 \text{ К}$ ($\text{R} = \text{Pr}$ [17]); $J_{fd} = 0.48 \text{ К}$ ($\text{R} = \text{Nd}$ [16]); $J_{fd} = 0.26 \text{ К}$ ($\text{R} = \text{Tb}$ [18]). С увеличением числа электронов на $4f$ -оболочке и уменьшением ее радиуса обменный интеграл, как и параметры кристаллического поля, монотонно уменьшается.

Выполнив анализ измеренных частот возбужденный монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температу-

рах $T < T_N$ в субмиллиметровых спектрах пропускания, авторы работы [20] пришли к выводу о сильной анизотропии $f-d$ -взаимодействия. Динамическое обменное поле, действующее на ионы самария в базисной плоскости и индуцируемое флуктуациями спиновых моментов ионов железа, на порядок величины больше обменного поля в направлении тригональной оси c [20]. При низких температурах эффективное обменное взаимодействие можно представить проекцией оператора H_{is} на состояния основного дублета ионов самария:

$$H_{is}^{(0)} = -2J_{fd} [G_{\perp}(S_{Fe,x}S_x + S_{Fe,y}S_y) + G_{\parallel}S_{Fe,z}S_z]. \quad (9)$$

Введенные в спиновом гамильтониане (9) компоненты «спинового» G -фактора определяются соотношениями, подобными (5). Вычислив матричные элементы оператора полного спинового момента иона Sm^{3+} в базисе, построенном из собственных функций оператора (3), мы нашли величины $|G_{\perp}| = 2.2$ и $|G_{\parallel}| = 0.328$, т. е., действительно, обменная анизотропия ($G_{\perp}/G_{\parallel} = 6.71$) существенно сильнее магнитной анизотропии ($g_{\perp}/g_{\parallel} = 1.38$).

Полученные из расчета собственных значений гамильтониана (8) (при использовании приведенных выше значений обменного интеграла и среднего значения спина ионов железа) расщепления Δ_{th} Крамерсовских дублетов ионов самария и сдвиги δE_{th} их центров тяжести относительно центра тяжести основного дублета, индуцированные обменным полем, сравниваются с данными измерений в табл. 2. Отличные от нуля сдвиги дублетов обусловлены эффектами второго порядка по обменному взаимодействию. Поскольку основное состояние может смещаться только вниз по шкале энергий, большинство величин δE_{th} имеет положительный знак. Величины смещений порядка одного $см^{-1}$ сопоставимы с погрешностью в определении частот широких спектральных линий. Аномально большие по абсолютной величине (более $1 см^{-1}$) сдвиги некоторых соседних дублетов с противоположными знаками свидетельствуют о сильном перемешивании их волновых функций в магнитоупорядоченной фазе. В частности, отметим найденное из вычислений и согласующееся с данными измерений сильное расталкивание уровней $\Gamma_{56}(E)$ и $\Gamma_4(D)$ в мультиплете ${}^6F_{9/2}$, а также уровней $\Gamma_{56}(B)$ и $\Gamma_4(C)$, $\Gamma_4(D)$ и $\Gamma_{56}(E)$, $\Gamma_4(F)$ в мультиплете ${}^6F_{11/2}$.

Соотношения между величинами вычисленных расщеплений Δ_{th} различных дублетов при рассмот-

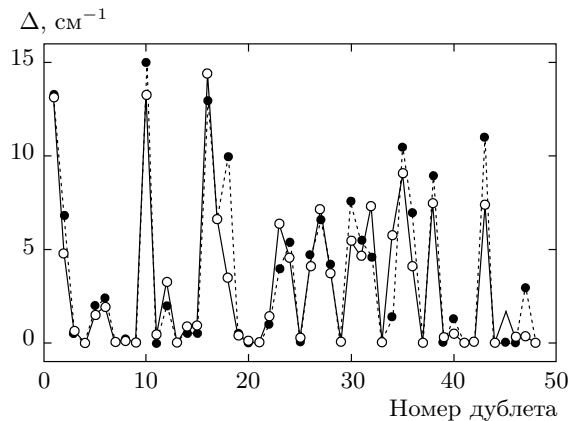


Рис. 7. Измеренные (Δ_{exp} , ●) и вычисленные (Δ_{th} , ○) расщепления дублетов в спектре иона Sm^{3+} при температуре 5 К

рении только изотропной составляющей обменного взаимодействия с обменным интегралом, соответствующим расщеплению основного состояния, согласуются качественно с экспериментальными данными (см. табл. 2). Различие численных значений Δ_{th} и Δ_{exp} можно уменьшить, учитывая анизотропные слагаемые в операторе обменного взаимодействия H_{exch} . В частности, расчет расщеплений при учете в выражении (6) трех отличных от нуля параметров, $a_0^{(0)} = -0.7$ К, $a_0^{(2)} = 1.45$ К и $a_0^{(6)} = 6.52$ К, дает возможность уменьшить среднеквадратичное отклонение вычисленных расщеплений от измеренных с $2.4 см^{-1}$ до $1.9 см^{-1}$ для двадцати штатковских уровней с наибольшими измеренными расщеплениями.

Наглядное представление о степени соответствия используемой модели результатам измерений дает рис. 7, где по оси абсцисс отложены порядковые номера (начиная с основного состояния) дублетов, для которых в табл. 2 приведены измеренные расщепления Δ_{exp} . В настоящее время мы не обладаем информацией (например, об изменениях спектра во внешних магнитных полях), необходимой для более детального анализа структуры оператора (6), однако очевидно, что, в отличие от ферробората празеодима, исследованного в работе [17], в ферроборате самария доминирующую роль играет изотропная составляющая обменного взаимодействия. Данный вывод согласуется с результатами выполненного ранее [18] анализа спектральных и магнитных свойств ферробората тербия, основанного на рассмотрении изотропного $f-d$ -обмена. Следует заметить, что расчет спектра иона самария в рамках модели, исполь-

зованной в работе [9] для описания измеренной анизотропии намагниченности при $T = 2$ К в магнитных полях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ (в операторе обменного взаимодействия (см. (6)) учитывались три отличных от нуля параметра, $a_0^{(0)} < 0$, $a_0^{(2)} = -18.8$ К и $a_0^{(4)} = 21.7$ К), приводит к расщеплениям дублетов, существенно отличающимся от измеренных величин.

Определив параметры кристаллического поля и обменного $f-d$ -взаимодействия, мы получаем возможность моделировать равновесные магнитные свойства кристаллов ферробората самария. Ограничимся рассмотрением температурных зависимостей продольной ($\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$) и поперечной ($\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$) компонент тензора магнитной восприимчивости монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренных в магнитном поле $B = 0.1$ Тл [1, 9]. Заниженные значения восприимчивости χ_{\parallel} и, наоборот, существенно завышенные значения χ_{\perp} при низких температурах в работе [1] по сравнению с данными измерений в работе [9], по-видимому, являются следствием погрешности в ориентации образца. Наведенная внешним полем намагниченность РЗ-ферроборатов содержит вклады от двух взаимодействующих между собой магнитных подсистем: квазиодномерной подсистемы ионов железа, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием с ближайшими соседями в винтовых цепочках, параллельных оси c , и РЗ-подсистемы. Вклад ионов железа можно оценить по результатам исследований характеристик кристалла $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [22], в котором РЗ-ионы замещены диамагнитными ионами иттрия. Однако детальное сравнение восприимчивостей кристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. рис. 4 в работе [9]) некорректно, поскольку соответствующие кристаллические решетки имеют различную пространственную структуру (соответственно $R32$ и $P3_121$), а также вследствие различия температур магнитного упорядочивания; более высокая температура $T_N = 38$ К в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ по сравнению с $T_N = 33$ К в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ свидетельствует о более сильном взаимодействии между ионами железа и, соответственно, более слабом отклике (меньшей восприимчивости подсистемы Fe^{3+}) на внешнее поле в ферроборате иттрия. Хотя можно ожидать, что различие восприимчивостей подсистем Fe^{3+} в ферроборатах самария и иттрия относительно невелико, оно может быть сопоставимо с вкладом ионов самария, имеющих малые величины g -факторов подуровней основного мультиплетта.

В соответствии с данными измерений [1, 9] кривая $\chi_{\parallel}(T)$ расположена несколько выше кривой

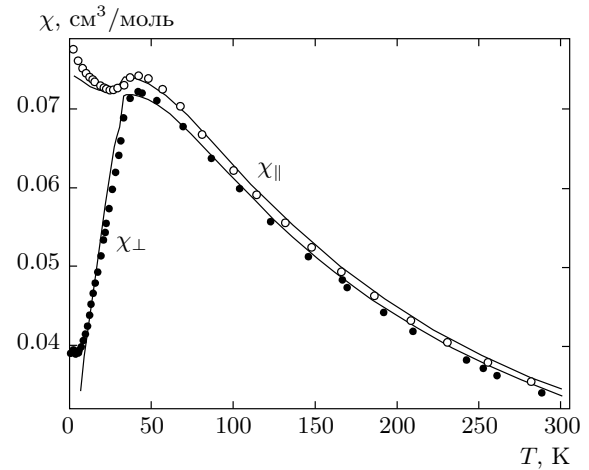


Рис. 8. Вычисленные (сплошные линии) температурные зависимости компонент тензора статической магнитной восприимчивости кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Данные измерений из работы [9] представлены символами

$\chi_{\perp}(T)$ во всей исследованной области температур (рис. 8). Поскольку разность продольной и поперечной компонент тензора восприимчивости ионов Sm^{3+} имеет отрицательный знак, по крайней мере, при низких температурах ($T < 70$ К) вследствие соотношения $g_{\parallel} < g_{\perp}$ между компонентами g -тензора основного состояния, положительный знак измеренной разности продольной и поперечной восприимчивостей можно связать только с магнитной анизотропией ионов железа. Компоненты тензора восприимчивости, вычисленные в рамках модели, развитой ранее в работах [16–18], удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 8). В настоящей работе расчет был выполнен с использованием оператора билинейного анизотропного обменного взаимодействия между соседними ионами железа в цепочках,

$$H_{dd} = -2 \sum_{\alpha} J_{nn}^{(\alpha\alpha)} S_{\text{Fe}1,\alpha} S_{\text{Fe}2,\alpha}$$

с параметрами $J_{nn}^{(xx)} = J_{nn}^{(yy)} = J_{nn,\perp} = -7$ К и $J_{nn}^{(zz)} = J_{nn,\parallel} = -6.4$ К в отличие от введенного ранее оператора изотропного взаимодействия с обменными интегралами $J_{nn,\perp} = J_{nn,\parallel} = J_{nn} = -6.25$ К в кристаллах ферроборатов неодима [16] и празеодима [17] и -6.7 К в ферроборате тербия [18]. Отметим, что введенное соотношение между параметрами $|J_{nn,\perp}| > |J_{nn,\parallel}|$ согласуется с наблюдаемой магнитной структурой ферробората самария.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе измерены энергии в парамагнитной и в магнитоупорядоченной фазах мультиферроика $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также обменные расщепления в магнитоупорядоченной фазе для штарковских уровней основного и возбужденных мультиплетов ионов Sm^{3+} в кристалле $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, определены свойства симметрии соответствующих волновых функций. Найдены величины параметров кристаллического поля, действующего на ионы самария, и параметров обменного f - d -взаимодействия, в котором доминирует изотропная составляющая, между ближайшими ионами железа и ионами самария и d - d -взаимодействия между ближайшими ионами железа. Показано, что вследствие сильного смешивания основного и возбужденных мультиплетов ионов самария кристаллическим полем анизотропия эффективного обменного взаимодействия существенно сильнее магнитной анизотропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00787) и РАН (по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, А. М. Кадомцева и др., ЖЭТФ **138**, 226 (2010).
2. А. А. Мухин, Г. П. Воробьев, В. Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 305 (2011).
3. J. C. Joubert, W. B. White, and R. J. Roy, J. Appl. Cryst. **1**, 318 (1968).
4. J. A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
5. Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, Kentaro Ito et al., J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
6. E. P. Chukalina, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, Phys. Lett. A **374**, 1790 (2010).
7. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, and A. Vorotynov, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 386002 (2012).
8. M. Janoschek, P. Fisher, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **81**, 094429 (2010).
9. А. А. Демидов, Д. В. Волков, И. А. Гудим и др., ЖЭТФ **143**, 922 (2013).
10. А. М. Калашникова, В. В. Павлов, Р. В. Писарев и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 339 (2004).
11. D. Fausti, A. A. Nugroho, P. H. M. van Loosdrecht et al., Phys. Rev. B **74**, 024403 (2006).
12. I. Kibaili and M. Dammak, J. Luminescence **132**, 2092 (2012).
13. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. Lett. **102**, 187403 (2009).
14. H. M. Crosswhite and H. Crosswhite, J. Opt. Soc. Amer. B **1**, 246 (1984).
15. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana, J. Chem. Phys. **90**, 3443 (1989).
16. M. N. Popova, E. P. Chukalina, T. N. Stanislavchuk et al., Phys. Rev. B **75**, 224435 (2007).
17. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. B **80**, 195101 (2009).
18. M. N. Popova, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and L. N. Bezmaternykh, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 196002 (2012).
19. B. R. Judd, Phys. Rev. Lett. **39**, 242 (1977).
20. А. М. Кузьменко, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 318 (2011).
21. P. M. Levy, Phys. Rev. **135**, A155 (1964).
22. E. A. Popova, A. N. Vasiliev, V. L. Temerov et al., J. Phys.: Condens. Matter **22**, 116006 (2010).