

Влияние синглетного основного состояния иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$

А. М. Кадомцева¹⁾, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. А. Мухин⁺, В. Ю. Иванов⁺, А. М. Кузьменко⁺,
Л. Н. Безматерных*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁺Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

*Институт физики Сибирского отд. РАН, 660038 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2007 г.

После переработки 19 ноября 2007 г.

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследования магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств и индуцированных магнитным полем фазовых переходов в монокристалле $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$, основное состояние редкоземельного иона в котором, в отличие от других ранее изученных ферроборатов, является синглетным. Установлено, что ниже $T_N = 32$ К магнитная структура в отсутствие магнитного поля является одноосной ($1\parallel c$) и при приложении большого магнитного поля $\mathbf{H}\parallel c$ ($H_{cr} \sim 43$ кЭ при температуре 4.2 К) возникает переориентация спинов Fe^{3+} к базисной плоскости, сопровождаемая аномалиями намагниченности, магнитоэлектрической и электрической поляризации. По значениям пороговых полей, определенных в температурном интервале 2–32 К, построена фазовая H–T-диаграмма. Определен вклад основного состояния иона Pr^{3+} в актуальные параметры и проанализировано влияние иона празеодима на магнитные и магнитоэлектрические свойства ферробората празеодима.

PACS: 75.80.+q

Введение. В последние годы интерес к исследованию редкоземельных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$, кристаллическая структура которых описывается пространственной группой $R32 (D_3^7)$, значительно вырос (см. обзор [1]). Это связано, прежде всего, с интересными магнитными свойствами редкоземельных ферроборатов, в которых имеются две взаимодействующие магнитные подсистемы: железная и редкоземельная. Помимо этого, недавно было установлено, что редкоземельные ферробораты принадлежат к новому классу мультиферроиков [2–4]. В зависимости от основного состояния редкоземельного иона [5] магнитные и магнитоэлектрические свойства этих соединений сильно различаются. Так, ферробораты неодима, гадолиния и тербия, основное состояние редкоземельного иона для которых $^4I_{9/2}$, $^8S_{7/2}$, 7F_6 , соответственно, имеют ниже температуры Нееля T_N различную магнитную структуру: для $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ – легкоплоскостную, для $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ – легкоосную, а для $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ магнитная структура при $T < 10$ К легкоосная, а в интервале температур $10 < T < T_N$ – легкоплоскостная. Максимальная величина электрической поляризации, индуцированной маг-

нитным полем, наблюдается в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, а минимальная – в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$, где ион Tb^{3+} является сильно анизотропным (изинговским) ионом, который в силу специфики основного состояния практически не вносит вклада в электрическую поляризацию. Представляло интерес исследовать магнитные и магнитоэлектрические взаимодействия в ферроборате празеодима $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$, в котором ион Pr^{3+} является некрамерсовским, по существу, синглетным (основное состояние 3H_4), тем более что свойства $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ранее практически не исследовались.

Эксперимент. В работе проведены комплексные исследования магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств монокристаллов $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в интервале температур 2–300 К. Монокристаллы ферробората празеодима были выращены методом из раствора в расплаве, технология синтеза описана в работе [6]. Магнитные свойства измерялись в статическом магнитном поле с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-50 и в импульсном магнитном поле до 250 кЭ индукционным методом с использованием дифференциальных катушек. Магнитоэлектрическая измерялась с помощью контактных пьезоэлектрических датчиков, а электрическая поляризация – с помощью измерения электрического

¹⁾e-mail: kadomts@plms.ru

заряда на образце, индуцированного импульсным магнитным полем.

На рис.1 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренной в постоян-

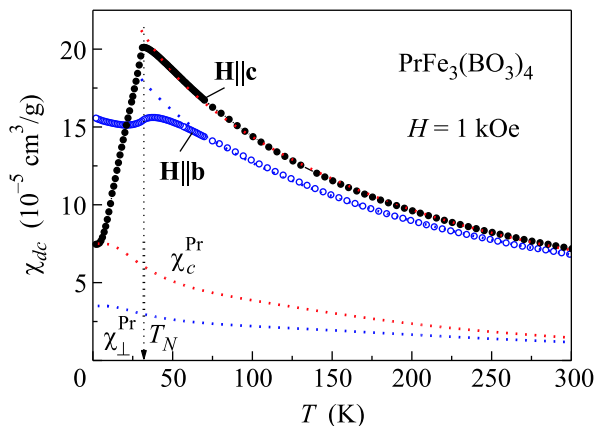


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в поле 1 кЭ вдоль осей c и b , символы – эксперимент, точечные линии – расчет, который позволил выделить редкоземельную часть восприимчивости (см. текст)

ном магнитном поле $H \sim 1$ кЭ в температурном интервале 2–300 К на СКВИД-магнитометре. При понижении температуры от 300 К вплоть до $T_N = 32$ К восприимчивость вдоль c -оси обнаруживает плавное возрастание с последующим резким спадом χ_c от $2 \cdot 10^{-4}$ при T_N до $0.75 \cdot 10^{-4}$ см³/г при $T = 2$ К. Восприимчивость вдоль b -оси с понижением температуры от 300 до T_N вначале плавно возрастает, а ниже T_N χ_b практически не зависит от температуры. Такое поведение восприимчивости χ_c указывает на то, что ниже T_N спины ионов Fe^{3+} упорядочены вдоль c -оси, вызывая антиферромагнитную поляризацию ионов Pr^{3+} за счет обменного взаимодействия Pr–Fe. На кривых намагничивания вдоль c -оси $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в статическом (смотри вставку к рис.2) и импульсном магнитном поле (рис.2) наблюдались резкие скачки намагниченности, обусловленные переориентацией спинов Fe^{3+} от c -оси в базисную плоскость, сопровождаемые перемагничиванием моментов ионов Pr^{3+} . Величина поля перехода составляет ~ 45 кЭ при 4.2 К и вырастает до 63 кЭ с увеличением температуры до 30 К. Следует отметить, что скачки намагниченности на кривых намагничивания наблюдались только при $\mathbf{H}||c$, что непосредственно указывает на то, что спины ионов Fe^{3+} ориентированы в отсутствие поля вдоль c -оси и их переориентация может реализоваться только в достаточно большом пороговом поле.

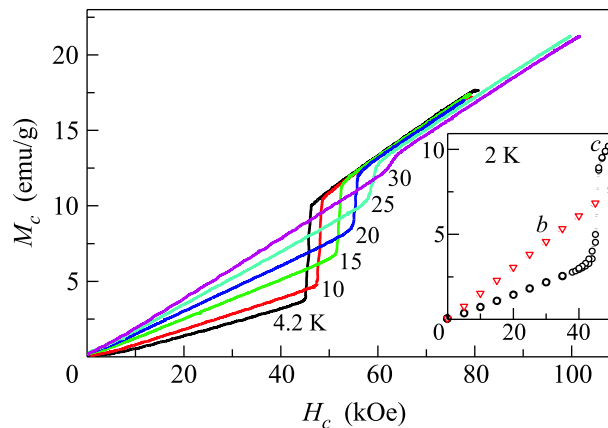


Рис.2. Кривые намагничивания кристалла $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вдоль оси c , измеренные в импульсных магнитных полях при различных температурах. На вставке: кривые намагничивания, измеренные при $T = 2.0$ К вдоль осей c и b на СКВИД – магнитометре

Процесс индуцированной полем $\mathbf{H}||c$ спиновой переориентации сопровождался возникновением скачков магнитострикционных деформаций (рис.3), причем пороговые поля, в которых наблюдались скач-

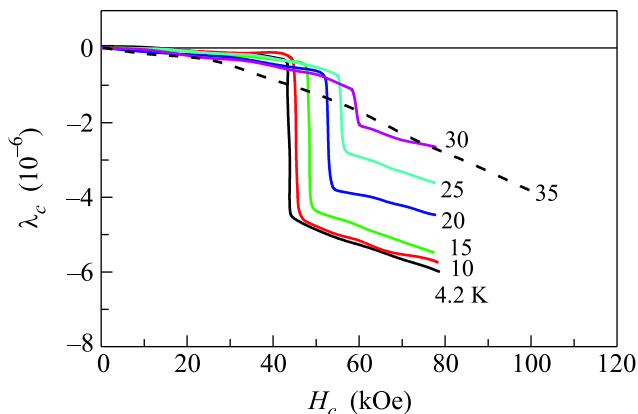


Рис.3. Полевые зависимости продольной магнитострикции вдоль оси c при различных температурах

ки намагниченности и магнитострикции, коррелируют между собой. Отметим, что магнитострикционные деформации сравнительно невелики и составляют $\sim 5 \cdot 10^{-6}$.

Было также обнаружено, что при индуцированном магнитным полем $\mathbf{H}||c$ спин-переориентационном переходе наблюдаются аномалии электрической поляризации, которые имеют характер “пиков” (рис.4). Величина и форма наблюдаемых аномалий поляризации в значительной степени, как будет показано ниже, определяется неизбежным малым отклонением поля от строгой ориентации вдоль c -оси к базисной

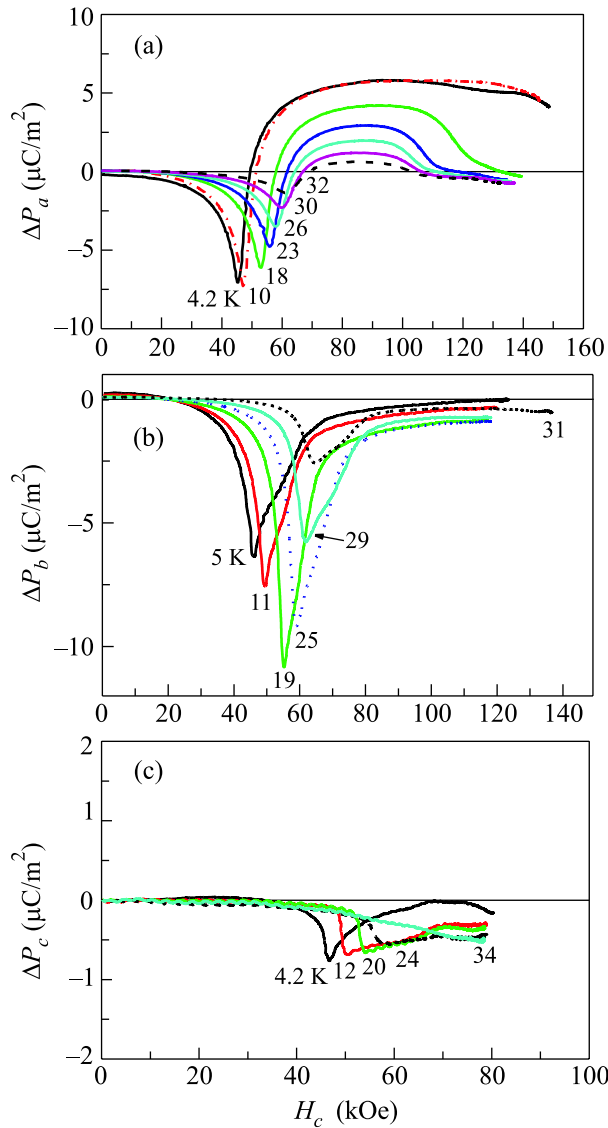


Рис.4. Зависимости изменения поляризации вдоль оси a (a), b (b) и c (c) от величины магнитного поля, приложенного вдоль оси c . Около кривых указано значение T

плоскости. Минимальная величина пиков наблюдалась вдоль c -оси $\Delta P_c(H_c)$, где, согласно симметричному анализу (см. [3]), в отличие от $\Delta P_{a,b}(H_c)$ она определяется членом четвертого порядка по вектору антиферромагнетизма \mathbf{l} .

Продольная электрическая поляризация в базисной плоскости квадратично зависела от магнитного поля вдоль a - и b -осей кристалла (рис.5), не обнаруживая аномалий, указывающих на наличие фазового перехода в магнитном поле, как это наблюдалось при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

Фазовая диаграмма $H(T)$ для $\text{PrFe}_3(\text{FeO}_3)_4$, полученная из измерения магнитных $M_C(H_C)$, магнито-

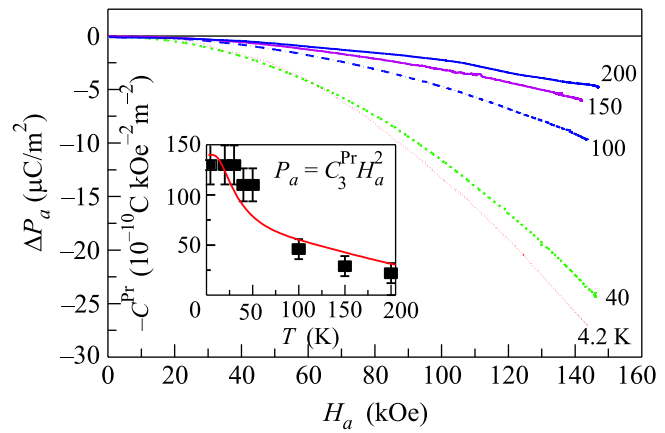


Рис.5. Зависимости изменения поляризации вдоль оси a от магнитного поля, приложенного вдоль оси a . На вставке: температурная зависимость коэффициента при квадратичном по полю члене: точки – эксперимент, кривая – теоретическая зависимость

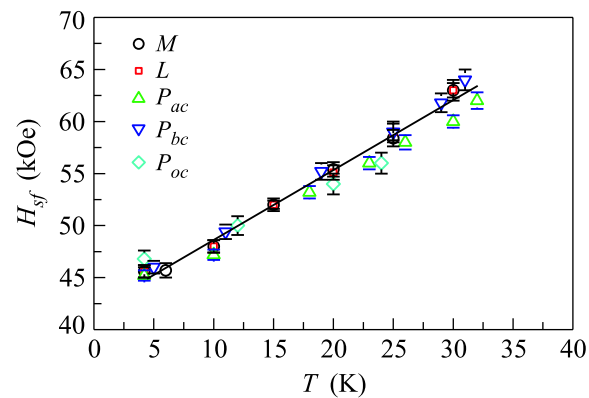


Рис.6. Температурная зависимость критического магнитного поля, полученного из измерений намагниченности, магнитоэлектрики и электрической поляризации

упругих $\lambda_c(H_c)$ и магнитоэлектрических $\Delta P_{a,c}(H_c)$ свойств, приведена на рис.6 и обнаруживает хорошее согласие величин пороговых полей для различных измерений.

Теория и обсуждение результатов. Для описания наблюдаемых магнитных свойств $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$, в частности одноосной антиферромагнитной структуры, необходимо учесть анизотропию, вносимую редкоземельной подсистемой. Этот фактор является принципиальным, так как магнитная анизотропия Fe-подсистемы стабилизирует легкплоскостное состояние, о чем свидетельствуют данные по ферроборату $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ с немагнитными ионами Y^{3+} [7, 8]. Согласно экспериментальным данным (рис.1), наибольшая магнитная восприимчивость ионов Pr^{3+} проявляется вдоль оси c , что

позволяет стабилизировать одноосное состояние при достаточной величине обменного Pr–Fe взаимодействия. Другой важной особенностью $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является наблюдаемый линейный характер кривых намагниченности, как в одноосном состоянии, так и в спин-флоп фазе (рис.2). Это указывает на синглетный характер основного состояния некрамерсовского иона Pr^{3+} в кристаллическом поле, отделенного от вышележащих уровней достаточно большим энергетическим интервалом, что и приводит к отсутствию насыщения намагниченности редкоземельной подсистемы в магнитном поле до 200 кЭ в отличие от ферророботов с изинговскими ионами Tb^{3+} [4].

В этом случае намагниченность двух Pr подрешеток можно представить в виде $m^\pm \approx \hat{\chi}^{\text{Pr}}(T) \mathbf{H}_{\text{eff}}^\pm$, где $\hat{\chi}^{\text{Pr}}(T)$ – тензор магнитной восприимчивости ионов Pr^{3+} в кристаллическом поле, $\mathbf{H}_{\text{eff}}^\pm = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ex}}^\pm$ – эффективное поле и $\mathbf{H}_{\text{ex}}^\pm \approx \pm(\lambda_\perp l_x, \lambda_\perp l_y, \lambda_z l_z)$ – обменное поле, определяемое Pr–Fe взаимодействием, $\mathbf{l} = (l_x, l_y, l_z)$ – безразмерный вектор антиферромагнетизма Fe-подсистемы, знаки \pm соответствуют двум подрешеткам Pr. Полную свободную энергию всей системы представим в виде

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{l}, \mathbf{H}) = & -\frac{1}{2} \chi_\perp^{\text{Fe}} \mathbf{H}^2 + (\chi_\perp^{\text{Fe}} - \chi_\parallel^{\text{Fe}}) (\mathbf{H} \mathbf{l})^2 + \\ & + \frac{1}{2} K_{\text{Fe}} l_z^2 - \frac{1}{4} \sum_{\alpha=\pm} \mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha \hat{\chi}^{\text{Pr}} \mathbf{H}_{\text{eff}}^\alpha = \\ = & -\frac{1}{2} \chi_\perp^{\text{Fe}} \mathbf{H}^2 + (\chi_\perp^{\text{Fe}} - \chi_\parallel^{\text{Fe}}) (\mathbf{H} \mathbf{l})^2 + \frac{1}{2} K_{\text{eff}} l_z^2 - \\ & - \frac{1}{2} \chi_z^{\text{Pr}} H_z^2 - \frac{1}{2} \chi_\perp^{\text{Pr}} (H_x^2 + H_y^2) + \text{const}, \quad (1) \end{aligned}$$

где первые три слагаемых в верхней части определяют вклад антиферромагнитно упорядоченной Fe-подсистемы, а последнее – вклад редкоземельных ионов, χ_\perp^{Fe} и $\chi_\parallel^{\text{Fe}}$ – соответственно поперечная и продольная восприимчивости Fe-подсистемы ($\chi_\parallel^{\text{Fe}} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$), χ_z^{Pr} , χ_\perp^{Pr} – компоненты магнитной восприимчивости Pr-подсистемы соответственно вдоль оси c и перпендикулярно ей, $K_{\text{Fe}} > 0$ – константа одноосной анизотропии Fe-подсистемы, $K_{\text{eff}} = K_{\text{Fe}} - (\chi_z^{\text{Pr}} \lambda_z^2 - \chi_\perp^{\text{Pr}} \lambda_\perp^2)$ – эффективная константа одноосной анизотропии кристалла с учетом анизотропного вклада ионов Pr^{3+} и Pr–Fe взаимодействия. Отрицательный редкоземельный вклад $-(\chi_z^{\text{Pr}} \lambda_z^2 - \chi_\perp^{\text{Pr}} \lambda_\perp^2)$ в K_{eff} стабилизирует одноосное состояние и определяет при $K_{\text{eff}} < 0$ величину поля спин-флоп перехода при $H \parallel c$ -оси $H_{sf} = [-K_{\text{eff}} / (\chi_\perp^{\text{Fe}} - \chi_\parallel^{\text{Fe}})]^{1/2}$.

При $H \parallel c$ -оси намагниченность системы, как следует из (1), линейна по полю как в одноосном состоянии $M_z = (\chi_\parallel^{\text{Fe}} + \chi_z^{\text{Pr}}) H_z$ при $H_z < H_{sf}$, так и в

спин-флоп фазе $M_z = (\chi_\perp^{\text{Fe}} + \chi_z^{\text{Pr}}) H_z$ при $H_z > H_{sf}$, что хорошо соответствует эксперименту. Величина скачка намагниченности при спин-флоп переходе определяется при низких температурах простым соотношением $\Delta M_z = \chi_\perp^{\text{Fe}} H_{sf}$, которое дает близкую к эксперименту величину скачка $\sim 5.6 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 / \text{г}$ при использовании для χ_\perp^{Fe} значения для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\approx 0.125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 / \text{г}$ [7]).

Как уже отмечено выше, одноосное состояние в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ стабилизируется анизотропным вкладом ионов Pr^{3+} и Pr–Fe взаимодействием. При низких температурах, когда $\chi_\parallel^{\text{Fe}} \approx 0$, магнитная восприимчивость Pr-подсистемы вдоль c -оси определяется непосредственно измеряемой восприимчивостью при $H = 0$ и, согласно рис.1, равна $\chi_{z0}^{\text{Pr}} = 0.75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 / \text{г}$. Восприимчивость Pr-подсистемы перпендикулярно c -оси можно оценить как $\chi_{\perp 0}^{\text{Pr}} = \chi_\perp^{\text{exp}}(4.2 \text{ К}) - \chi_\perp^{\text{Fe}} \approx 0.35 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 / \text{г}$, воспользовавшись значением χ_\perp^{Fe} для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В результате можно оценить величину эффективного обменного поля, создаваемого на ионах Pr^{3+} Fe-подсистемой:

$$\begin{aligned} H_{\text{ex}}(\text{Pr-Fe}) = \lambda_{\perp,z} = \\ = [(K_{\text{Fe}} + \chi_\perp^{\text{Fe}} H_{sf}^2) / (\chi_{z0}^{\text{Pr}} - \chi_{\perp 0}^{\text{Pr}})]^{1/2} \approx 115 \text{ кЭ}, \quad (2) \end{aligned}$$

где мы пренебрегли анизотропией Pr–Fe обмена, а для K_{Fe} использовалось значение $2.9 \cdot 10^5 \text{ эрг} / \text{г}$ из данных по антиферромагнитному резонансу в $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [7].

Для того чтобы получить представление о структуре спектра иона Pr^{3+} в кристаллическом поле, мы провели простое моделирование наблюдаемых температурных зависимостей магнитной восприимчивости (рис.1) в парамагнитной области, представив ее в виде суммы вкладов Fe- и Pr-подсистем:

$$\begin{aligned} \chi_\alpha(T) = C_{\text{Fe}} / (T - \theta_{\text{Fe}}) + \chi_\alpha^{\text{Pr}}(T), \\ \chi_\alpha^{\text{Pr}}(T) = [\chi_{\alpha 01}^{\text{Pr}} (1 - e^{-E_1/T}) + \chi_{\alpha 02}^{\text{Pr}} (1 - e^{-E_2/T}) + \\ + (C_{\text{Pr}} (2J + 1) / T - \chi_{\alpha 01}^{\text{Pr}} E_1 / T - \chi_{\alpha 02}^{\text{Pr}} E_2 / T) e^{-E_2/T}] / Z, \quad (3) \end{aligned}$$

где Fe-подсистема описывается законом Кюри–Вейса, а для ионов Pr^{3+} используется упрощенное выражение для восприимчивости в кристаллическом поле, в котором E_1 и E_2 представляют собой, соответственно, энергии первого возбужденного уровня и центра тяжести всех остальных возбужденных состояний основного мультиплетта 3H_4 иона Pr^{3+} ($J = 4$), а величины $\chi_{\alpha 01}^{\text{Pr}}$ и $\chi_{\alpha 02}^{\text{Pr}}$ определяют вклад от магнитодипольных переходов между основным и указанными возбужденными состояниями, $Z = 1 + e^{-E_1/T} + (2J - 1)e^{-E_2/T}$, $C_{\text{Fe, Pr}}$ – константы Кюри–Вейса, индекс

$\alpha = z, \perp$. Данное выражение позволяет учесть основные особенности редкоземельной подсистемы как при высоких, так и низких температурах. Результаты расчета позволяют хорошо описать эксперимент (рис.1) и определить характерные параметры иона Pr^{3+} в кристаллическом поле: $E_1 \approx 55$ К, и $E_2 \approx 550-650$ К, $\chi_{202}^{\text{Pr}}/\chi_{201}^{\text{Pr}} \approx 2.5$, $\chi_{\perp 02}^{\text{Pr}}/\chi_{\perp 01}^{\text{Pr}} \approx 0$. При этом значения восприимчивости при $T = 0$, $\chi_{\alpha 0}^{\text{Pr}} = \chi_{\alpha 01}^{\text{Pr}} + \chi_{\alpha 02}^{\text{Pr}}$, $\alpha = z, \perp$ брались из эксперимента, константы Кюри-Вейса $C_{\text{Fe}, \text{Pr}}$ определялись их теоретическими значениями, а парамагнитная температура Кюри $\theta_{\text{Fe}} \approx 130$ К бралась для $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [7].

Обратимся теперь к магнитоэлектрическим свойствам $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и проанализируем их с учетом выявленных особенностей основного состояния иона Pr. Согласно симметрии ферроборатов, определяемой пространственной группой $R32$ и трансформационными свойствами вектора антиферромагнетизма \mathbf{l} Fe-подсистемы и магнитных моментов \mathbf{m}_i ($i = 1, 2$) R-подсистемы, электрическая поляризация может быть представлена в виде [3]

$$P_x = c_1 l_y l_z + c_2 (l_x^2 - l_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2) + c_4 m_{iz} H_y + c_5 m_{iz} M_{iy}], \quad (4a)$$

$$P_y = -c_1 l_x l_z - 2c_2 l_x l_y - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [2c_3 m_{ix} m_{iy} + c_4 m_{iz} H_x + c_5 m_{iz} \bar{m}_{ix}], \quad (4б)$$

$$P_z = c_6 l_x l_z (l_x^2 - 3l_y^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 c_7 m_{ix} m_{iz} (m_{ix}^2 - 3m_{iy}^2), \quad (4в)$$

где c_1, c_2, \dots, c_7 – магнитоэлектрические константы. При спин-флоп переходе, индуцированном полем $H \parallel c$, в первую очередь можно ожидать появления скачков поляризации по a -оси $\Delta P_x \sim c_2 (l_x^2 - l_y^2) + \frac{1}{2} \sum_i c_3 (m_{ix}^2 - m_{iy}^2)$, и b -оси $\Delta P_y \sim -2c_2 l_x l_y - \frac{1}{2} \sum_i 2c_3 m_{ix} m_{iy}$, обусловленных появлением x - или y -компонент векторов \mathbf{l} и \mathbf{m}_i в базисной плоскости. При этом, в силу специфики основного состояния Pr компоненты, m_{ix}, m_{iy} определяются только его ван-Флекковской восприимчивостью $\sim \chi_{\perp}^{\text{VV}} H_{ex}$. Величина скачка и его знак существенно зависят от ориентации магнитных моментов в базисной плоскости в спин-флоп фазе. Поэтому наблюдаемое в эксперименте возрастание электрической поляризации вдоль оси a после перехода в спин-флоп фазу (рис.4а) может быть связано с данным скачком, если векторы \mathbf{l} и \mathbf{m}_i переориентируются либо к $a(x)$ -оси или к $b(y)$ -оси.

Другая особенность поведения поляризации, связанная с ее зависимостью от поля при $H_z < H_{sf}$ и проявляющаяся в виде пика в поле спин-флоп перехода H_{sf} (рис.4.), может быть связана с вкладами $l_x l_z, l_y l_z, m_{ix} m_{iz}, m_{iy} m_{iz}, H_x m_{iz}, H_y m_{iz}$ в (4а), (4б). Они могут стать отличными от нуля из-за небольших отклонений магнитного поля от c -оси в реальных экспериментальных условиях, которые вызывают отклонение магнитных моментов от c -оси еще при $H < H_{sf}$. Как показало проведенное нами моделирование, вклады, пропорциональные $l_x l_z, l_y l_z$, вначале квадратичным образом зависят от магнитного поля, достигая максимального по амплитуде значения в области H_{sf} , и далее при $H > H_{sf}$ спадают по величине. Наблюдаемое экспериментально поведение поляризации вдоль b -оси (рис.4б), похоже, связано в основном с этими вкладами, так как скачок поляризации (как для ΔP_x) здесь не проявлялся, видимо, из-за преимущественной ориентации спинов или по a -, или по b -оси в спин-флоп фазе, при которой он равен нулю.

Наконец, отметим еще одну особенность в поведении поляризации вдоль оси a , проявляющуюся в полях, превышающих H_{sf} , в виде заметного уменьшения поляризации (рис.4а). Возможной причиной этой аномалии является переориентация спинов в базисной плоскости, индуцированная x - или y -“паразитными” компонентами магнитного поля. Такого рода аномалии поляризации наблюдались в легкоплоскостных ферроборатах $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [3], $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [7] при переориентации спинов перпендикулярно полю в полях $\sim 7-8$ кЭ, приложенных в базисной плоскости.

Полевые зависимости электрической поляризации для магнитного поля в базисной плоскости хорошо описываются выражением $P_b = C_3 m_x^2 = C_3 (\chi_{\perp}^{\text{Pr}} H_x)^2$, то есть определяются вкладом Pr-подсистемы. На вставке к рис.5 приведена температурная зависимость экспериментально определенного коэффициента при квадратичном по полю члене C_3^{Pr} продольной поляризации вдоль оси a (точки) и рассчитанная зависимость (сплошная линия) $C_3^{\text{Pr}} = C_3 (\chi_{\perp}^{\text{Pr}})^2$ с теми же параметрами, которые использовались для описания поперечной восприимчивости празеодима (рис.1). Как видно из рисунка, рассчитанная кривая в целом разумно согласуется с экспериментальными точками. Более строгое рассмотрение температурных зависимостей электрической поляризации требует расчета мультипольных моментов, учет которых может привести к еще более хорошему согласию теории и эксперимента.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ позволили выявить важную

роль редкоземельной подсистемы в формировании его магнитных и магнитоэлектрических свойств. Характерной особенностью иона Pr^{3+} является синглетный характер его основного состояния, что определяет отличную от нуля начальную восприимчивость в одноосной фазе и линейный характер кривых намагничивания как выше, так и ниже поля спин-флоп перехода в отличие от ферробората $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [4, 8], где расщепление квазидублета в кристаллическом поле равно нулю. Анизотропия магнитной восприимчивости Pr^{3+} и Pr-Fe -обмен стабилизируют одноосную магнитную структуру. Проведенный анализ позволил количественно описать основные экспериментальные результаты и определить ключевые характеристики основного состояния иона Pr^{3+} (расщепление в кристаллическом поле, величину обменного поля). Показано, что наблюдаемые аномалии электрической поляризации при спин-флоп переходе оказываются весьма чувствительными ко многим деталям магнитной структуры и ориентации магнитного поля, что может быть использовано для получения дополнительной информации о магнитной структуре, в частности ориентации спинов в спин-флоп фазе.

Авторы статьи выражают благодарность А.К. Звездину и А.П. Пятакову за полезные дис-

куссии в процессе обсуждения результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-02-00580).

1. А. Н. Васильев, Е. А. Попова, ФНТ **32**, 968 (2006).
2. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
3. А. К. Звездин, Г. П. Воробьев, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **83**, 600 (2006).
4. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев и др., *I Международный междисциплинарный симпозиум "Среды со структурным и магнитным упорядочением"*, Multiferroics-2007.
5. М. Н. Попова, Е. П. Чукалина, Т. Н. Станиславчук, Л. Н. Безматерных, Изв. РАН Серия физ. **70**, 1652 (2006).
6. Л. Н. Безматерных, С. А. Харламова, В. Л. Темеров, Кристаллография **49**, 1 (2004).
7. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Kuzmenko et al., *Bezmaternikh Abstracts of the International Conference "Functional Materials" ICFM-2007, Ukraine, Crimea, Partenit, October 1-6, 2007*, p. 207.
8. E. A. Popova, D. V. Volkov, A. N. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).