

Низкотемпературные фазовые переходы в редкоземельном ферроборате $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч, А.А. Звягин

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua

Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 20 октября 2009 г.

Проведены низкотемпературные исследования поведения упругих характеристик монокристалла $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаружены особенности в температурных и магнитопольевых зависимостях скорости и поглощения поперечного звука. Эти особенности трактуются как проявления магнитных фазовых переходов в изучаемом соединении. Построена фазовая H – T -диаграмма.

Проведено низькотемпературні дослідження поведінки пружних характеристик монокристалу $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Виявлено особливості в температурних та магнітопольових залежностях швидкості та поглинання поперечного звуку. Ці особливості трактуються як виявлення магнітних фазових переходів у сполучі, що досліджується. Побудовано фазову H – T -діаграму.

PACS: 72.55.+s Магнитоакустические эффекты;

74.25.Ld Механические и акустические свойства, упругость и затухание ультразвука.

Ключевые слова: ферробораты, магнитоупругое взаимодействие, магнитные фазовые переходы.

Интерес к изучению редкоземельных ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}$; La-Nd ; Sm-Er), имеющих ромбоэдрическую структуру (тригональная пространственная группа $R32$), связан с обнаружением в них связи магнитной, электрической и упругой подсистем, в частности, в некоторых из них мультиферроэлектрических эффектов. Специфика их оптических, магнитных и магнитоэлектрических свойств обусловлена обменным взаимодействием между магнитными подсистемами ионов железа и редкой земли [1,2]. Считается, что ниже точки Нееля $T_N = 20\text{--}40$ К в магнитной подсистеме железа кристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит антиферромагнитное упорядочение, а редкоземельная подсистема остается парамагнитной, подмагничиваясь магнитным полем железной подсистемы (см., например, [2]). Магнитные структуры, которые реализуются в кристаллах этой группы, весьма разнообразны: в зависимости от типа редкоземельного иона эти соединения могут быть легкоосными (ферробораты Tb, Dy) или

легкоплоскостными антиферромагнетиками (ферроборат Nd), либо спонтанным образом переходить из легкоосного к легкоплоскостному состоянию (ферроборат Gd). Подобное разнообразие магнитных структур связано с различием ионных радиусов и основных состояний редкоземельных ионов в этих соединениях. В связи с этим представляет интерес изучение конкурирующего вклада различных редкоземельных ионов в магнитную анизотропию ферроборатов бинарных составов типа $\text{R}_1_{1-x}\text{R}_2_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (где $\text{R}_1 = \text{Dy}$, Tb, а $\text{R}_2 = \text{Nd}$, Er), в которых можно ожидать реализации спонтанных ориентационных переходов от легкоплоскостного к легкоосному состоянию.

Первые результаты по изучению ферроборатов замещенных составов, в частности $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, появились в 2008–2009 гг. [3,4]. Были обнаружены аномалии в поведении магнитной восприимчивости [3] при $T_N = 32$ К и $T_R = 25$ К. Особенность при $T_N = 32$ К связывается с переходом кристалла в антифер-

ромагнитное легкоплоскостное состояние, а аномалия при $T_R = 25$ К, по мнению авторов [3], отвечает спин-переориентационному переходу в легкоосное состояние (аналогично точке Морина в гематите [5]). В [3] были обнаружены также аномалии в поведении намагниченности, спонтанной электрической поляризации и магнитострикции при спин-флоп переходе, индуцируемом магнитным полем вдоль тригональной оси ($\mathbf{H} \parallel C3$), и построена H - T -диаграмма возможных магнитных фаз, реализующихся в кристалле. В работе [4] изучалось поведение намагниченности и теплоемкости этого соединения. Авторы [4] указали на наличие трех особенностей при $T_1 \approx 24$ К, $T_2 \approx 22$ К и $T_3 \approx 16$ К, которые, помимо T_N , обнаружены в температурной зависимости намагниченности. При этих же температурах наблюдались максимумы в поведении теплоемкости. Кроме того, для каждой из температур — 2; 4 и 8 К — зарегистрировано по меньшей мере две особенности в H_1 и H_2 в магнитопольевых зависимостях намагниченности в окрестности спин-флоп перехода ($\mathbf{H} \parallel C3$), в то время как в аналогичных зависимостях [3] наблюдается лишь одна аномалия. Отметим, что в работе [6] температура спин-переориентационного перехода в легкоосное состояние состава $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ определена как $T_R = 16$ К.

Однако анализируя экспериментальные данные, полученные разными методиками, можно заключить, что поведение магнитной подсистемы соединения $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ более сложное, чем предполагалось в [3]. В настоящей работе мы изучили упругие свойства данного соединения ультразвуковым методом, поскольку поведение упругих характеристик магнетиков при магнитном фазовом переходе зачастую дает более точную информацию о состоянии магнитной подсистемы, чем другие методики.

Изометричные монокристаллы $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивали из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута по методике, подробно описанной в [4], и достигали размеров до 10–12 мм. Мы работали с кристаллом, представляющим собой прозрачную шестигранную призму зеленого цвета высотой порядка 5 мм в направлении, близком к оси симметрии третьего порядка. Из него были изготовлены экспериментальные образцы с характерными размерами $\sim 1,5 \times 1 \times 1$ мм. Ориентирование образцов осуществлялось рентгеновским методом обратной съемки (метод Лауэ).

Измерения относительных изменений скорости и затухания звука были проведены на автоматизированной аппаратуре, описанной в [7]. Точность этих измерений при толщине образцов $\sim 0,5$ мм составляла $\sim 10^{-4}$ по скорости и $\sim 0,05$ дБ по затуханию. Мы изучили пове-

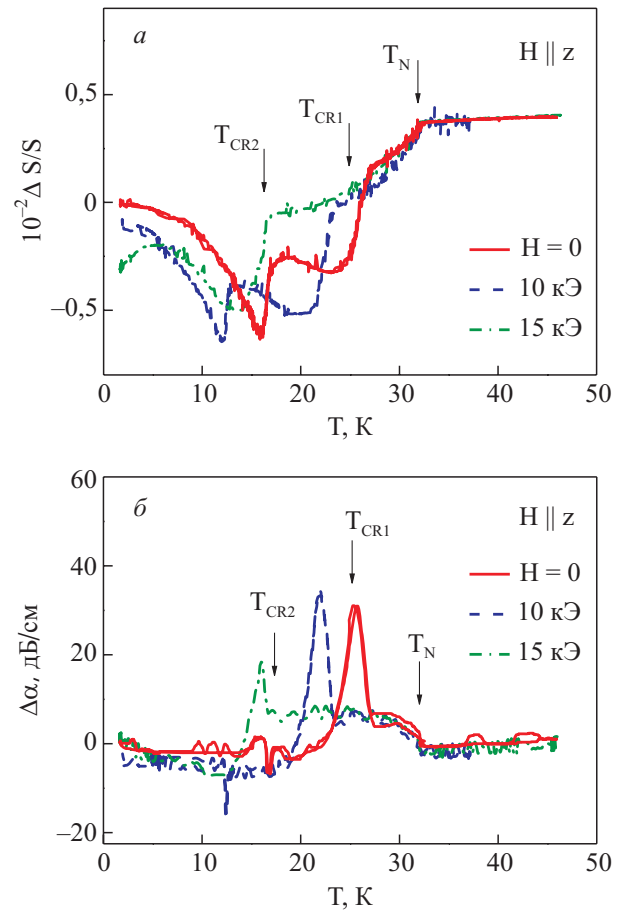


Рис. 1. Температурные зависимости поведения скорости (а) и поглощения (б) акустической C_{44} -моды ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$) во внешнем магнитном поле \mathbf{H} , приложенном вдоль тригональной оси: $H = 0$ (сплошные кривые), $H = 10$ кЭ (пунктир), $H = 15$ кЭ (штрих-пунктир).

дение скорости и поглощения поперечной C_{44} звуковой моды* в зависимости от температуры и магнитного поля. Диапазон изменения температуры 1,7–120 К, магнитного поля — до 55 кЭ.

В температурном диапазоне от 120 до 32 К скорость распространения и поглощение C_{44} -моды демонстрируют типичное твердотельное поведение без каких-либо аномалий. При дальнейшем понижении температуры в поведении скорости C_{44} -моды мы обнаружили три особенности при температурах $T_N = 32$ К (излом), $T_{CR1} = 25$ К и $T_{CR2} = 16$ К (скачки $\sim 0,5\%$), сопровождаемые аномалиями поглощения. Наложение внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel C3$ сдвигает особенности при T_{CR1} и T_{CR2} в сторону более низких температур, практически не меняя положения особенности при T_N (рис. 1).

* C_{44} -моды в кристалле тригональной симметрии отвечают звуковые волны, распространяющиеся вдоль оси симметрии третьего порядка $C3$ (волновой вектор звука $\mathbf{q} \parallel C3 \parallel \mathbf{z}$). Направление же вектора поляризации должно совпадать с осью $\mathbf{y} \parallel C2$ либо с осью x ($\mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$ или $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$).

Магнитопольевые зависимости скорости и поглощения S_{44} -моды исследованы при фиксированных температурах в диапазоне 1,7–15 К для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$. В магнитопольевой зависимости скорости S_{44} -моды в полях H_{CR2} и H_{CR1} обнаружены две близко расположенные особенности (скачки $\sim 0,5\%$), имеющие гистерезисный характер. Скачки скорости сопровождаются аномалиями поглощения. Критические поля H_{CR2} и H_{CR1} определены как средние значения между положениями аномалий скорости и поглощения при увеличении и уменьшении величины магнитного поля. Пример магнитопольевой зависимости скорости и поглощения S_{44} -моды для нижней температуры эксперимента 1,7 К представлен на рис. 2,а. Увеличение температуры, почти не изменяя масштаба аномалий, приводит к их смещению в сторону меньших полей (рис. 2,б). Критические поля наблюдаемых нами особенностей в поведении S_{44} -моды и соответствующие им температуры коррелируют со значениями полей и температур, при которых, согласно данным измерений [4], обнаружены аномалии намагниченности и теплоемкости.

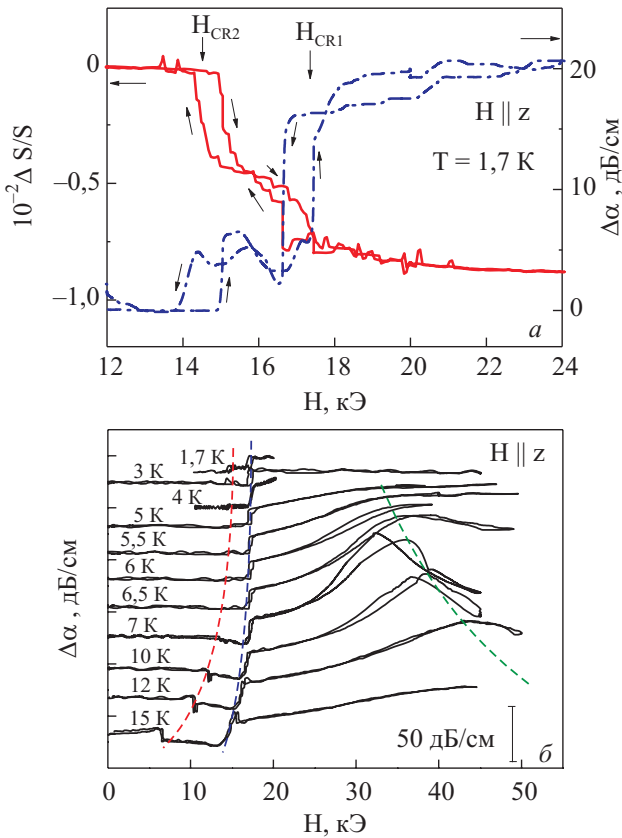


Рис. 2. Магнитопольевые зависимости характеристик акустической S_{44} -моды ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{z}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{y}$): скорость (сплошные кривые) и поглощение (пунктир) при 1,7 К (а); поглощение при различных температурах в диапазоне 1,7–15 К. Зависимости для разных температур для наглядности сдвинуты по оси ординат друг относительно друга (б).

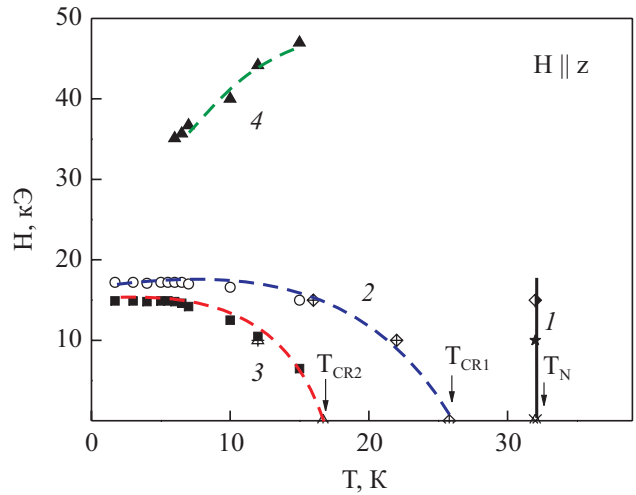


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы монокристалла $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. текст).

По данным проведенных измерений построен низкотемпературный фрагмент фазовой H – T -диаграммы кристалла $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C3}$ (рис. 3). Диаграмма оказалась более сложной, по сравнению с представленной в [3], и отличается от приведенной в [3] наличием линий 3 и 4.

Существование линии 3, кроме известных ранее линий фазовых переходов 1 и 2, может поставить под сомнение трактовку магнитного структурного фазового перехода как перехода типа Морина между легкоплоскостной и легкоосной фазами. (Заметим, что в некоторых ортоферритах и ортохромитах такие ориентационные фазовые переходы наблюдались как два фазовых перехода второго рода по температуре [9].) Наши исследования показывают, что в изученном соединении существует еще одна низкотемпературная магнитоупорядоченная фаза. Различия критических полей и температур, в которых существует эта фаза, кажутся слишком большими, чтобы считать фазу промежуточным состоянием, связанным, как известно, с внутренней намагниченностью образца и размагничивающими факторами (см., например, [10]). Возможным альтернативным объяснением поведения изучаемого ферробората может быть следующее. Предположим, что имеет место антиферромагнитное взаимодействие внутри магнитных подрешеток, что приводит к появлению не двух, а четырех магнитных подрешеток. При этом естественным образом можно объяснить наличие двух подобных метамгнитным фазовых переходов (которые наблюдались не только в магнитопольевом поведении упругих модулей, но и в характерной низкотемпературной полевой зависимости намагниченности ферробората [4]). Такое поведение характерно для многих легкоосных многоподрешеточных антиферромагнетиков [8], в частности магнетиков, содержащих и

магнитные ионы группы железа, и редкоземельные ионы. С другой стороны, если верно предположение о том, что в системе происходит переход Морина, как в ортоферритах [9], наблюдаемое нами поведение может быть связано с наличием в исследуемой системе слабого ферромагнетизма. При этом намагниченность, обусловленная взаимодействием Дзялошинского, должна быть ориентирована в базисной плоскости кристалла, поскольку мы наблюдали особенности именно в поведении упругого модуля C_{44} . При этом линии фазовых переходов 2 и 3 можно трактовать как линии ориентационных фазовых переходов между антиферромагнитной фазой четырехподрешеточного магнетика (наиболее низкотемпературной) и двумя слабоферромагнитными фазами, которые отличаются друг от друга ориентацией векторов антиферромагнетизма и намагниченности.

Линия 4 отслеживает положение аномалий скорости и поглощения C_{44} -моды, обнаруженных нами в полях, значительно превышающих поля H_{CR2} и H_{CR1} (рис. 2, б). Она похожа на аналогичную линию, которая наблюдалась в ферроборате Dy [3] без примеси Nd.

Таким образом, исследуя поведение звуковых характеристик ферробората $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, мы обнаружили новые фазовые переходы (по температуре и магнитному полю) и построили низкотемпературный участок фазовой диаграммы. В отличие от чистых ферроборатов неодима и диспрозия, для этого соединения характерно наличие нескольких линий фазовых переходов и, соответственно, нескольких магнитных фаз. Наши исследования подтвердили, что метод изучения низкотемпературных магнитополевых зависимостей изменения скорости и поглощения звука позволяет определять магнитные фазовые переходы в магнетиках сложной структуры и разной природы упорядочения с высокой точностью, большей, чем дают стандартные исследования поведения магнитной восприимчивости и теплоемкости.

1. А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Рыатаков, Л.Н. Безматерных, и Е.А. Попова, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
2. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].

3. Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.С. Прохоров, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 405 (2009).
4. I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *arXiv:0906.2250* (2009).
5. F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 819 (1950).
6. А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *Труды НМММ-21*, Москва, 28 июня–4 июля 2009 г., с. 958.
7. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолбенко, Т.В. Игнатова, Sung-Ik Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
8. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
9. К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
10. В.В. Еременко, В.А. Сиренко, *Магнитоупругие свойства антиферромагнетиков и сверхпроводников*, Наукова думка, Киев (2004).

Low-temperature phase transitions in rare-earth ferroborate $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$

G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim

The low-temperature behavior of elastic characteristics in the single crystal $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ has been studied. Features in the temperature and magnetic field dependences of transverse sound velocity are discovered. The features are treated as the manifestation of magnetic phase transitions in the compound studied. A H - T phase diagram is constructed.

PACS: **72.55.+s** Magnetoacoustic effects;
74.25.Ld Mechanical and acoustical properties, elasticity, and ultrasonic attenuation.

Keywords: ferroborates, magnetoelastic interaction, magnetic phase transitions.