

Краткие сообщения

Магнитная анизотропия в базисной плоскости редкоземельного ферробората $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Г.А. Звягина¹, К.Р. Жеков¹, А.А. Звягин¹, И.А. Гудим², И.В. Билыч¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2011 г.

Обнаружены особенности поведения магнитоакустических характеристик редкоземельного мультиферройка $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле, приложенном в базисной плоскости кристалла. Эти результаты позволили сделать вывод о наличии магнитной анизотропии в этой плоскости и вызванных ею магнитных фазовых переходов в кристалле. Построены фазовые H - T -диаграммы для случаев $\mathbf{H} \parallel C_2$ и $\mathbf{H} \perp C_2$.

Знайдено особливості поведінки магнитоакустичних характеристик рідкісноземельного мультифероїка $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в зовнішньому магнітному полі, прикладеному в базисній площині кристалу. Ці результати дозволили зробити висновок про наявність магнітної анізотропії в цій площині та викликаних нею магнітних фазових переходів в кристалі. Побудовано фазові H - T -діаграми для випадків $\mathbf{H} \parallel C_2$ та $\mathbf{H} \perp C_2$.

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.

В последнее время вырос интерес к исследованиям физических свойств мультиферроиков, веществ, в которых сосуществует магнитное и электрическое (и/или иногда упругое) упорядочение [1]. Этот интерес связан с возможностью использования свойств мультиферроиков в современной электронике. К настоящему времени известен сравнительно небольшой класс таких соединений: $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$, редкоземельные (PЗ) манганиты RMnO_3 и RMn_2O_2 (R–PЗ ион), BiFeO_3 , BiMnO_3 , MnWO_3 , PЗ ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Y; La–Nd; Sm–Er).

Удобным объектом для изучения механизмов сильной магнитоэлектрической связи являются PЗ оксибораты со структурой хантита [2]. Эти системы имеют ромбоэдрическую структуру (тригональная пространственная группа $R\bar{3}2$). Их особые магнитные и электрические свойства связаны с присутствием в них двух

типов магнитных ионов: это ионы железа и PЗ ионы. В большинстве соединений ниже температуры Нееля (порядка 20–40 К) возникает магнитный порядок, а в некоторых из них, кроме того, наблюдается спонтанная электрическая поляризация. Основной вклад в магнитную анизотропию ферроборатов вносят PЗ ионы. Ионы железа в этих веществах находятся в S-состоянии (орбитальный синглет), и их магнитная анизотропия может быть вызвана при низких температурах лишь слабым магнитодипольным взаимодействием. В зависимости от типа PЗ иона вещества этого класса могут проявлять магнитную анизотропию типа «легкая плоскость» (ЛП), например ферробораты Sm, Er, либо «легкая ось» (ЛО) — ферробораты Pr, Tb, Dy. Некоторые соединения спонтанным образом переходят от ЛП к ЛО состоянию (ферробораты Gd, Ho) или из ЛП состояния в несоразмерную спиральную фазу (ферробо-

рат Nd). Подобное разнообразие магнитного поведения связано с различием основных состояний РЗ ионов в этих соединениях.

В последние годы появилась тенденция изучать свойства ферроборатов с двумя сортами РЗ ионов (замещенные системы типа $R1_{1-x}R2_xFe_3(BO_3)_4$, где $R1 = Dy, Tb$, а $R2 = Nd, Er$). В таких бинарных соединениях вклады РЗ ионов в магнитную анизотропию могут конкурировать между собой. Поэтому можно ожидать проявления спонтанных и стимулированных магнитным полем ориентационных фазовых переходов в магнитной подсистеме, вблизи которых, как известно, относительно небольшие изменения внешних (управляющих) параметров приводят к существенному изменению свойств соединений. В связи с этим изучение упругих свойств замещенных соединений в окрестностях фазовых переходов весьма актуально.

Одним из наиболее чувствительных методов исследования магнитоупорядоченных систем является изучение поведения акустических волн в них под воздействием внешнего магнитного поля [3]. Этот подход позволил обнаружить целый ряд магнитных фазовых переходов в различных магнетиках [4]. К преимуществам метода следует отнести точность определения критических температур и полей, а также рода фазовых переходов, что иногда вызывает трудности при стандартных магнитных измерениях намагниченности, магнитной восприимчивости или отклика теплоемкости на магнитное поле.

Одним из наиболее интересных бинарных ферроборатов в настоящее время является кристалл $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$. В этом соединении были обнаружены аномалии в температурном поведении магнитной восприимчивости при $T_N = 32$ К и $T_R = 25$ К [5], которые связывались авторами с переходом кристалла в антиферромагнитное ЛП состояние и спин-переориентационным переходом (из ЛП в ЛО состояние) соответственно. Однако исследования теплоемкости, намагниченности [6] и наши магнитоакустические исследования [7] этого кристалла убедительно доказали, что особенности перестройки его магнитной структуры не сводятся к простой суперпозиции особенностей, характерных для независимых подсистем $NdFe_3(BO_3)_4$ и $DyFe_3(BO_3)_4$. В $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ мы обнаружили новые фазовые переходы по температуре и в магнитном поле, направленном вдоль оси симметрии C_3 . Был построен низкотемпературный участок фазовой $H-T$ диаграммы ($\mathbf{H} \parallel C_3$) и показано, что для соединения характерно наличие нескольких линий фазовых переходов и, соответственно, нескольких магнитных фаз.

В упомянутых выше работах исследования замещенного неодим-диспрозиевого ферробората проводились в основном в магнитном поле, параллельном оси C_3 . Лишь в работе [5] сообщалось о наблюдении слабых аномалий продольной электрической поляриза-

ции в достаточно слабых магнитных полях ($H_{CR} \sim 5$ кЭ), приложенных в базисной плоскости, при температурах выше 25 К. Поэтому в настоящей работе мы провели магнитоакустические исследования $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ во внешнем магнитном поле, ориентированном в базисной плоскости кристалла. Выявлена магнитная анизотропия свойств этого монокристалла в базисной плоскости. В частности, обнаружено несколько магнитных спин-переориентационных фазовых переходов, индуцированных магнитным полем, приложенным в базисной плоскости вдоль и перпендикулярно оси симметрии второго порядка C_2 . Проведен анализ возможной природы обнаруженных переходов, а также построены низкотемпературные фазовые $H-T$ диаграммы этого кристалла для случаев $\mathbf{H} \parallel C_2$ и $\mathbf{H} \perp C_2$.

Отметим, что исследования поведения намагниченности этого соединения при низких температурах в магнитном поле, направленном в базисной плоскости, не выявили аномалий, связанных с фазовыми переходами в магнитной подсистеме кристалла. С результатами этих исследований нас любезно ознакомили авторы работы [8] до публикации.

Изометричные монокристаллы $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ выращивались из раствора-расплава на основе тримоллибдата висмута по методике, подробно описанной в [6]. Кристалл представлял собой прозрачную шестигранную призму зеленого цвета высотой порядка 5 мм в направлении, близком к оси C_3 . Из него были приготовлены образцы с характерными размерами $\sim 1,5 \times 1 \times 1$ мм. Ориентация образцов осуществлялась рентгеновским методом обратной съемки (метод Лауэ).

Измерения относительных изменений скорости и затухания звука были проведены на автоматизированной аппаратуре, описанной в [9]. Точность измерений при толщине образцов $\sim 0,5$ мм составляет величину $\sim 10^{-4}$ по скорости и $\sim 0,05$ дБ по затуханию. Изучалось поведение скорости и поглощения поперечных акустических мод при изменении температуры от 1,7 до 120 К и магнитного поля до 55 кЭ, приложенного в двух направлениях в базисной плоскости кристалла $\mathbf{H} \parallel C_2$ и $\mathbf{H} \perp C_2$.

Температурное поведение скорости и поглощения всех исследованных акустических мод не выявило каких-либо аномалий при температурах выше 33 К. Ниже 33 К в зависимостях скоростей поперечных мод наблюдались три особенности соответственно при $T_N = 32$ К, $T_{CR1} = 25$ К и $T_{CR2} = 16$ К, сопровождаемые аномалиями в поглощении [7]. Наложение внешнего магнитного поля в базисной плоскости кристалла (как в случае $\mathbf{H} \parallel C_2$, так и для $\mathbf{H} \perp C_2$) незначительно сдвигало особенности при T_{CR1} и T_{CR2} в сторону более низких температур. Положение особенности при T_N практически не менялось под воздействием внешнего поля. Рисунок 1 иллюстрирует типичное температурное по-

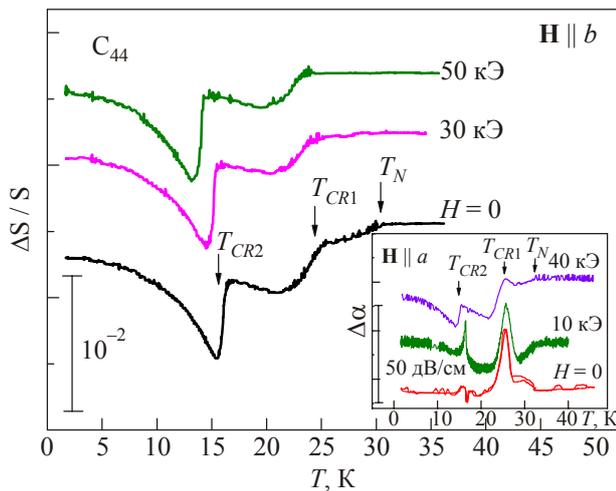


Рис. 1. Температурные зависимости поведения скорости акустической C_{44} -моды во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_2$ при $H = 0$, $H = 30$ кЭ и $H = 50$ кЭ. На вставке — поглощение акустической C_{44} -моды в различных магнитных полях $\mathbf{H} \perp C_2$.

ведение скорости* и поглощения поперечных мод на примере C_{44} -моды* в магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_2$.

Исследуя поведение скорости и поглощения поперечных мод в зависимости от магнитного поля при фиксированном значении температуры, мы установили следующее:

1. В температурном диапазоне $1,7 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ скорость и поглощение всех исследованных мод практически не зависят от магнитного поля, приложенного в базисной плоскости как при $\mathbf{H} \parallel C_2$, так и при $\mathbf{H} \perp C_2$.

2. В интервале температур $15\text{--}32 \text{ K}$ характер магнитопольевых зависимостей акустических характеристик зависит от направления магнитного поля в базисной плоскости. В случае $\mathbf{H} \parallel C_2$ магнитопольевые зависимости скорости и поглощения проявляют две особенности типа скачка в полях соответственно H_{CR3} и $H_{CR3'}$ (см. вставку на рис. 2,а). В случае же $\mathbf{H} \perp C_2$ в поведении акустических характеристик наблюдается только одна аномалия в поле $H_{CR3'}$ (излом или слабый скачок скорости, см. вставку на рис. 2,б).

Подобное магнитопольевое поведение характеристик поперечных мод мы наблюдали ранее в ферроборате неодима в температурном интервале, где реализуется легкоплоскостная антиферромагнитная соразмерная структура [10]. Анизотропию поведения акустических характеристик мы объясняли [10] наличием в базисной плоскости $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ оси легкого намагничивания, сонаправленной с осью симметрии C_2 [11,12]. В магнитном поле, направленном вдоль оси C_2 , в кристалле реализуется спин-флоп переход, который, как мы ус-

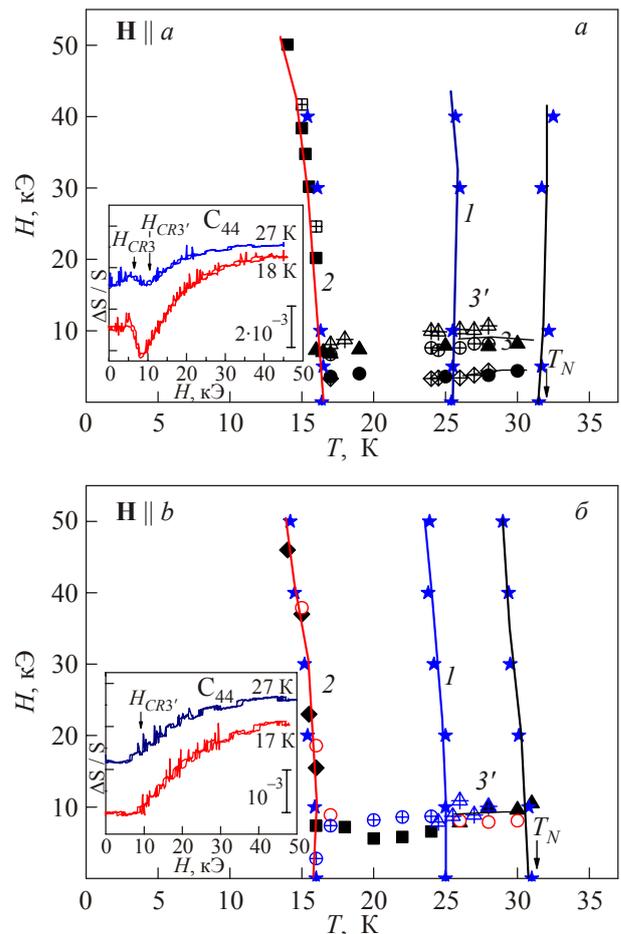


Рис. 2. Фрагменты фазовых H - T -диаграмм соединения $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнитном поле, приложенном в базисной плоскости кристалла. Заполненные символы соответствуют положению особенностей в магнитопольевых зависимостях скорости и поглощения C_{44} -моды ($\mathbf{q} \parallel c$, $\mathbf{u} \parallel b$), перечеркнутые — C_{44} -моды ($\mathbf{q} \parallel c$, $\mathbf{u} \parallel a$), открытые — акустической моды ($\mathbf{q} \parallel a$, $\mathbf{u} \parallel c$). Звездочки соответствуют положению особенностей в температурных зависимостях скорости и поглощения C_{44} -моды ($\mathbf{q} \parallel c$, $\mathbf{u} \parallel b$). Линии проведены «на глаз». $\mathbf{H} \parallel C_2$. На вставке приведены магнитопольевые зависимости скорости звуковой C_{44} -моды при $T = 18 \text{ K}$ и $T = 27 \text{ K}$ (а). $\mathbf{H} \perp C_2$. На вставке приведены магнитопольевые зависимости скорости звуковой C_{44} -моды при $T = 17 \text{ K}$ и $T = 27 \text{ K}$ (б).

тановили, проявляется в виде скачка на магнитопольевых зависимостях скоростей поперечных акустических мод. Анизотропию поведения упругих характеристик в магнитном поле, направленном в базисной плоскости, мы связывали с возможной реализацией в кристалле антиферромагнитной доменной структуры с тремя типами доменов, вектора антиферромагнетизма которых

* На рисунках использованы следующие обозначения: $\Delta s/s$ и $\Delta \alpha$ — относительные изменения скорости и поглощения звуковых волн (\mathbf{q} — волновой вектор, \mathbf{u} — поляризация), распространяющихся вдоль осей a , b , c стандартной для тригонального кристалла декартовой системе координат ($a \parallel C_2$, $c \parallel C_3$).

ориентированы вдоль каждой из кристаллографических осей симметрии C_2 .

Наиболее вероятно, что наблюдаемая нами в случае замещенного ферробората $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ анизотропия поведения акустических характеристик в магнитном поле $\mathbf{H} \perp C_3$ также является следствием существования в базисной плоскости кристалла выделенной оси легкого намагничивания. Наличие такой «легкой оси» и приводит к появлению фазового перехода первого рода типа спин–флоп. Наблюдение двух фазовых переходов (двух скачков в скорости) можно объяснить возможным проявлением доменной структуры в исследуемом магнетике. В случае $\mathbf{H} \parallel C_2$ в одном из трех типов доменов магнитные моменты подрешеток параллельны магнитному полю, и при определенном значении поля в таком домене реализуется спин–флоп переход (скачок скорости в H_{CR3} , см. вставку на рис. 2,а). Намагниченности подрешеток в двух других типах доменов наклонены относительно направления поля, и поэтому спиновая переориентация в них происходит при большем значении поля (скачок скорости в $H_{CR3'}$, см. вставку на рис. 2,а). При дальнейшем увеличении поля магнитные моменты всех трех типов доменов поворачиваются к направлению поля и в конце концов переходят во флип состояние (плавное возрастание скорости вплоть до максимально достижимого в нашем эксперименте значения поля 55 кЭ). Магнитополевые зависимости характеристик поперечных мод в поле, перпендикулярном оси C_2 , указывают на наличие одного фазового перехода по полю. В этом случае магнитные подрешетки двух типов магнитных доменов направлены под углом в 30° к направлению поля, а в третьем перпендикулярны полю, и поэтому фазовый переход проявляется, скорее, как ФП второго рода.

На основании данных магнитоакустических измерений построены низкотемпературные части фазовых H – T -диаграмм кристалла $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ для поля, направленного вдоль и перпендикулярно оси второго порядка в базисной плоскости кристалла, рис. 2,а и рис. 2,б соответственно.

Анализируя поведение магнитоупругих характеристик этого замещенного ферробората, мы пришли к следующим выводам. Во-первых, наблюдаемое поведение характерно для многоподрешеточного магнетика, что подтверждает предположение, выдвинутое нами ранее [7]. Во-вторых, в высокотемпературных магнитоупорядоченных фазах (температуры выше 15 К, но ниже температуры упорядочения 32 К), по-видимому, возникает доменная структура, аналогичная случаю ферробората неодима [10]. Магнитная анизотропия типа «легкая ось» в базисной плоскости приводит к спин–флоп переходам в таких доменах, магнитные моменты подрешеток которых не перпендикулярны приложенному полю.

Сравнение магнитоупругих свойств ферробората неодима [10] и исследуемого замещенного соединения позволяет предположить, что особенности поведения акустических характеристик $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ в высокотемпературных магнитоупорядоченных фазах определяются наличием именно ионов неодима. С другой стороны, присутствие в замещенном ферроборате ионов диспрозия приводит к появлению низкотемпературной магнитной фазы (ниже 15 К), в которой магнитные моменты подрешеток направлены вдоль оси C_3 . Поэтому относительно слабое магнитное поле в базисной плоскости не вызывает при таких температурах фазовых переходов. Наконец, в замещенном ферроборате в температурном диапазоне от 16 до 25 К может существовать спиральная магнитная фаза (аналогично $NdFe_3(BO_3)_4$), в которой вектор антиферромагнетизма вращается в базисной плоскости, а (малый) вектор спирали направлен вдоль оси третьего порядка. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что в замещенном составе в температурном интервале ниже T_N и до 20 К в базисной плоскости наблюдалась отличная от нуля спонтанная электрическая поляризация [5]. Напомним, что появление электрической поляризации в магнитоупорядоченной фазе неодимового ферробората сопутствовало формированию в нем спиральной магнитной структуры [10]. Это предположение может быть проверено при проведении экспериментов по нейтронному рассеянию в замещенном неодим-диспрозиевом ферроборате.

Исследуя низкотемпературное поведение звуковых характеристик (скорости звука и его поглощения) замещенного ферробората $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ во внешнем магнитном поле, приложенном в базисной плоскости, мы обнаружили магнитную анизотропию свойств этого соединения. Отметим, что применение магнитоакустических исследований позволило нам обнаружить фазовые переходы и определить их род, тогда как точность измерения намагниченности в нужном температурном диапазоне не позволила этого сделать. Исследованные магнитные фазовые переходы, по всей видимости, связаны со спиновой переориентацией нескольких магнитных подрешеток этого магнетика. В частности, фазовые переходы первого рода типа спин–флоп по полю, приложенному в базисной плоскости, вызваны именно магнитной анизотропией типа «легкая ось» в базисной плоскости. Мы объясняем существование таких фазовых переходов в различных фазах и при разных ориентациях внешнего поля наличием доменной структуры, аналогичной той, которая, вероятно, имеет место в $NdFe_3(BO_3)_4$.

1. W. Erenstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott, *Nature Mater.* **442**, 759 (2006).
2. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Комилов, В.Ю. Иванов, А.А.

- Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
3. В. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State*, Springer, Heidelberg (2007).
 4. А.А. Zvyagina and G.A. Zvyagina, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 406 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 300 (2001)].
 5. 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).
 6. I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).
 7. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, A.A. Zvyagin, I.V. Bilych, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 376 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 296 (2010)].
 8. А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, *в печати*.
 9. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолобенко, Т.В. Игнатова, Sung-Ik Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
 10. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 1269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1010 (2011)].
 11. Е.А. Попова, N. Tristan, Ch. Hess, R. Klingeler, B. Buchner, L.N. Bezmaternykh, L. Temerov, and A.N. Vasiljev, *Sov. Phys. JETP* **132**, 121 (2007).
 12. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V.M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev.* **B81**, 094429 (2010).

Magnetic anisotropy in the basal plane of rare-earth ferroborate $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, A.A. Zvyagin,
I.A. Gudim, and I.V. Biluch

The behavior features of of magneto-acoustic characteristics of the rare-earth multiferroic $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the external field, applied in the basal plane of the crystal are found. These results permitted to draw conclusion about the presence of magnetic anisotropy in that plane and about magnetic phase transitions in the crystal, caused by the anisotropy. The H - T phase diagrams are constructed for the cases $\mathbf{H} \parallel C_2$ and $\mathbf{H} \perp C_2$.

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

Keywords: ferrobates, magnetoelastic interaction, magnetic phase transitions.