

Магнитоупругие свойства ферробората

$\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Г.А. Звягина

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

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

E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2013 г.

Проведены низкотемпературные исследования упругих характеристик монокристалла $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В температурном поведении скорости и поглощения акустических мод проявляется переход магнитной подсистемы в антиферромагнитное упорядоченное состояние и спонтанный спин-реориентационный фазовый переход. При низжайшей температуре эксперимента 1,7 К во внешнем магнитном поле, направленном вдоль тригональной оси кристалла, обнаружены две аномалии в скорости и поглощении поперечных акустических мод. Эти особенности связываются с двумя, следующими друг за другом, реориентационными фазовыми превращениями.

Проведено низькотемпературні дослідження пружних характеристик монокристалу $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. У температурній поведінці швидкості й поглинання акустичних мод проявляється перехід магнітної підсистеми в антиферомагнітний впорядкований стан і спонтанний спін-реорієнтаційний фазовий перехід. При найнижчій температурі експерименту 1,7 К у зовнішньому магнітному полі, спрямованому уздовж тригональної осі кристала, виявлено дві аномалії у швидкості й поглинанні поперечних акустичних мод. Ці особливості зв'язуються з двома фазовими перетвореннями, що відбуваються один за одним.

PACS: 72.55.+s Магнитоакустические эффекты;

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

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

Ферробораты редкоземельных (РЗ) элементов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}; \text{La-Nd}; \text{Sm-Er}$) (пространственная группа $R32$) интенсивно изучаются в последние годы из-за обнаружения в них взаимосвязи магнитных и электрических свойств, особенности которых обусловлены присутствием d - и f -магнитных ионов [1]. Магнитный порядок в этих кристаллах обеспечивает подсистема ионов железа: все соединения этого семейства — антиферромагнетики (АФМ) с температурой Нéeля $30 \text{ K} < T_N < 40 \text{ K}$. Редкоземельные ионы играют определяющую роль в формировании магнитной конфигурации соединений, а также в возникновении магнитоэлектрической поляризации. Так, например, ферробораты Sm , Er , Nd — магнетики с анизотропией типа «легкая плоскость» (ЛП), а ферробораты Pr , Tb , Dy — легкоосные (ЛО) АФМ. Некоторые соединения спонтанным образом переходят от ЛП к ЛО состоянию (ферробораты Gd , Ho). Электрическая поляризация спонтанным образом возникает в ферроборатах, имеющих ЛП

магнитную конфигурацию, а индуцированная магнитным полем — как в ЛП, так и ЛО соединениях [1].

Оказалось, что замещение одних РЗ ионов другими позволяет существенно менять свойства магнитных (электрических) подсистем ферроборатов, а также связь между ними. Так, в бинарном соединении $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре $T_{\text{CT}} = 25 \text{ K}$ была обнаружена [2] спонтанная спиновая переориентация от ЛП (возникающей ниже температуры Нéeля) к ЛО магнитной конфигурации. В [3,4] было показано, что спонтанная переориентация ЛП→ЛО происходит, скорее всего, при более низкой температуре ($T_{\text{CT}} = 16 \text{ K}$) и сложным образом — через промежуточную магнитную фазу ($16 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$). Магнитная структура этой фазы в настоящее время окончательно не определена. Однако нами [4,5] восстановлены низкотемпературные участки фазовых H - T -диаграмм для различных направлений внешнего магнитного поля, на которых обозначены линии зарегистрированных фазовых переходов (ФП)

как по температуре, так и по магнитному полю. Фазовые диаграммы имеют достаточно сложную структуру и характеризуются наличием нескольких линий ФП и, соответственно, нескольких магнитных фаз. Такие сложные фазовые диаграммы могут быть обусловлены, например, взаимодействием между несколькими магнитными подрешетками кристалла, т.е. соединением $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ нужно рассматривать как многоподрешеточный АФМ.

К настоящему времени исследовались и другие кристаллы семейства $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ — с $x = 0,1; 0,15; 0,25, 0,4$ [3,6,7]. Было показано, что уменьшение параметра x ($x \leq 0,25$) приводит к снижению температуры спонтанной переориентации ЛП→ЛЮ. В соединении $Nd_{0,6}Dy_{0,4}Fe_3(BO_3)_4$ в нулевом магнитном поле спонтанные спин-реориентационные переходы отсутствуют — ниже температуры упорядочения система, скорее всего, находится в легкоосном магнитном состоянии [7,8]. По-видимому, большая (40%) концентрация ионов Dy подавляет легкоплоскостную анизотропию, вызываемую Nd, и не дает реализоваться ни легкоплоскостной, ни промежуточной фазе. Однако во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_3$ мы регистрируем два следующих друг за другом ФП для каждой из температур ниже точки Нёеля. Не исключено, что внешнее поле $\mathbf{H} \parallel C_3$ индуцирует появление упомянутых фаз [8].

Настоящая работа посвящена исследованию упругих свойств соединения $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$. Следует сказать, что его свойства к настоящему времени изучены мало. В литературе есть сведения только лишь о температурном и магнитополевом ($\mathbf{H} \parallel C_3$) поведении намагниченности [3]. Поэтому исследования акустических характеристик этого кристалла как при изменении температуры, так и во внешнем магнитном поле представляются весьма актуальными. Подобные эксперименты дали возможность в кристаллах семейства $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ с $x = 0,25$ и $0,4$ обнаружить новые магнитные фазовые переходы [4,8], которые не удалось выявить при исследовании магнитных характеристик [2,7].

Монокристалл $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ выращен в Институте физики СО РАН из раствора–расплава на основе тримолибдата висмута по технологии, описанной в [3], и представлял собой прозрачную шестигранную призму зеленого цвета высотой порядка 5 мм в направлении, близком к оси симметрии третьего порядка C_3 . Из него были приготовлены два экспериментальных образца, различающихся формой и размерами, вырезанных из разных участков монокристалла. Образец №1 был достаточно массивным и имел размеры

~2 мм ($\parallel C_3$), ~4 мм ($\parallel C_2$) и ~3 мм ($\perp C_2$). Образец №2 (тонкий) — с размерами $0,9 \times 1,2 \times 1$ мм соответственно. Ориентирование образцов осуществлялось рентгеновским методом обратной съемки (метод Лауэ). Рабочие грани образцов шлифовались на корундовом порошке, а их плоскопараллельность контролировалась оптиметром. Сразу отметим, что критические температуры и поля, при которых обнаружены аномалии в поведении акустических характеристик, не отличались для обоих экспериментальных образцов.

Измерения относительных изменений скорости и поглощения звука были проведены на автоматизированной аппаратуре, описанной в [9]. Точность этих измерений при толщине образцов ~0,5 мм составляла величину порядка 10^{-4} по скорости и ~0,05 дБ по затуханию. Изучалось поведение скорости и поглощения поперечных акустических мод в зависимости от температуры в диапазоне 1,7–120 К и магнитного поля до 50 кЭ.

Температурное поведение скорости (поглощения) поперечных акустических мод (C_{44} , $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$ и $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$) в интервале 1,7–40 К обнаружило ряд аномалий (см. рис. 1)*. Для удобства они перечислены по мере охлаждения образца:

- 1) скачкообразное падение скорости (максимум в поглощении), начиная с $T \approx 31$ К;
- 2) плавный рост скорости в интервале $8 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ (для мод C_{44} и $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$);
- 3) скачкообразное изменение скорости (особенность в поглощении), начиная с $T \approx 8$ К.

Чтобы выяснить, какие из обнаруженных особенностей в упругих свойствах имеют магнитную природу, воспользуемся данными [3], согласно которым магнитный порядок в этом соединении возникает ниже $T_N = 31$ К, а при температуре $T_{cr} = 8$ К и $H = 0$ происходит спонтанная спиновая переориентация ЛП→ЛЮ. Как видно на рис. 1, обе эти температуры проявляются в поведении скорости и поглощения акустических мод.

Рассмотрим аномалию при $T \approx 31$ К. Аналогичное поведение акустических характеристик наблюдалось как в $NdFe_3(BO_3)_4$ [10], так и в бинарных соединениях $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,25; 0,4$) в окрестности точки магнитного упорядочения [4,5,8], рис. 1(в). По характерному виду этой аномалии можно достаточно надежно определить температуру Нёеля, даже не опираясь на данные по намагниченности. Это важно, поскольку для кристаллов ряда $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ переход в магнитоупорядоченную фазу проявляется в виде слабой аномалии в температурном поведении намагниченности только для случая $\mathbf{H} \perp C_3$ (рис. 1(б)). При

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

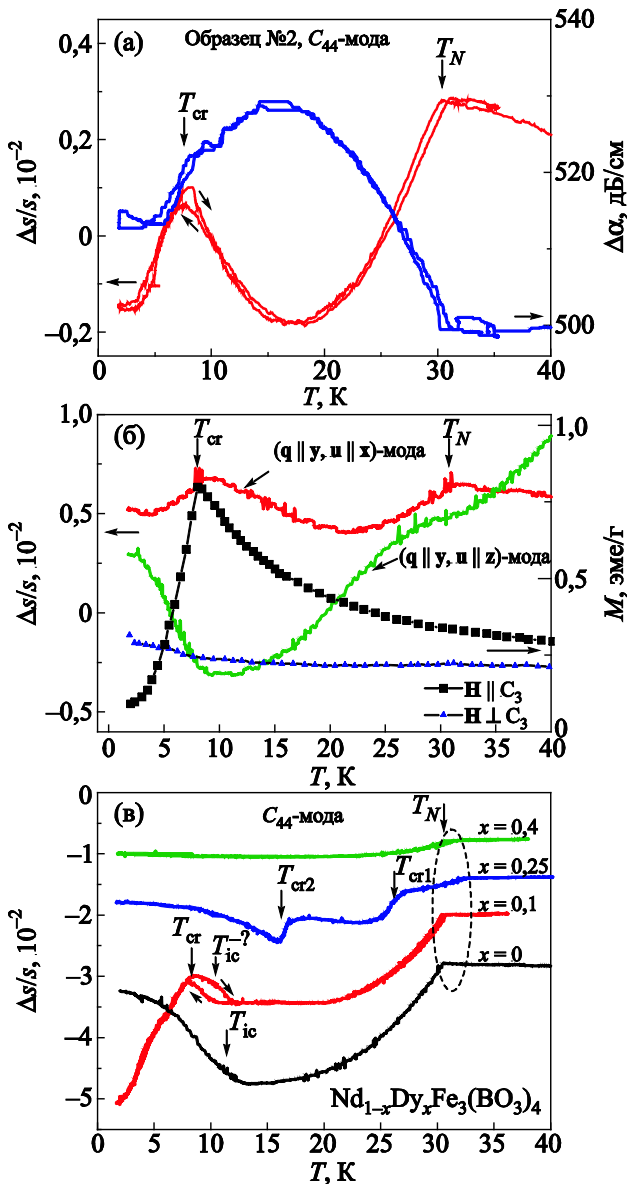


Рис. 1. Температурная зависимость скорости и поглощения C_{44} -моды кристалла $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а). Температурное поведение скоростей акустических $(\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x})$ - и $(\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z})$ -мод, а также намагниченности (из [3]) $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б). Температурные зависимости скорости C_{44} -моды кристаллов ряда $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,4$) (в).

$\mathbf{H} \parallel C_3$ особенность при T_N отсутствует, имеются лишь максимумы, отвечающие спонтанным спин-реориентационным переходам [3,6].

Обсудим скачок скорости ниже 8 К. Поскольку эта температура определена авторами [3] как точка спонтанной спиновой переориентации ЛП→ЛО ($T_{cr} = 8$ К), наблюдаемые особенности в акустических характеристиках, вероятнее всего, обусловлены этим ФП. Кроме того, в родственном соединении $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спонтанные реориентационные ФП также сопровождались скачкообразным изменением (смягчением) скоро-

стей всех поперечных мод ниже температуры переориентации. Заметим, что в изучаемом кристалле, в отличие от $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, ниже T_{cr} скорость моды $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$ скачкообразно возрастает.

Интересным представляется наблюдаемое для мод C_{44} и $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{x}$ возрастание скорости в интервале $8 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$. Одной из возможных причин такого поведения может быть возникновение в этой области температур несоизмерной спиральной структуры. Напомним, что недавние эксперименты по дифракции нейтронов показали, что в монокристалле ферробората Nd ниже $T_{ic} = 13 \text{ К}$ (на порошковом образце ниже 19 К) происходит спонтанная перестройка коллинеарной ЛП магнитной структуры в несоизмерную спиральную [11,12]. Исследуя магнитоупругие свойства $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, мы наблюдали подобное возрастание скорости для всех поперечных мод в диапазоне $10 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$, которое связывали именно с переходом в спиральную магнитную фазу [10]. Поскольку в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ довольно высокое (90%) содержание неодима, а спиновая переориентация ЛП→ЛО реализуется в нем ниже 8 К, перестройка магнитной структуры из коллинеарной легкоплоскостной в спиральную вполне возможна. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что переход в спиральную фазу в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ протекает как ФП первого рода [11]. Как видно на рис. 1, аномальное поведение скорости C_{44} -моды в обсуждаемом диапазоне $8 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ сопровождается температурным гистерезисом, особенно заметным на массивном образце. Однозначно же ответить на вопрос о существовании в $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ перехода в несоизмерную магнитную фазу могут только эксперименты по нейтронному рассеянию, аналогичные [11].

Поведение акустических мод во внешнем магнитном поле $\mathbf{H} \parallel C_3$ исследовалось при фиксированных температурах в диапазоне 1,7–31 К. Примеры магнито-полевых зависимостей скорости и поглощения акустических мод C_{44} и моды $\mathbf{q} \parallel \mathbf{y}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{z}$ при температурах ниже T_{cr} представлены на рис. 2. В поведении скорости обнаружены две близкорасположенные особенности (скачки), сопровождающиеся небольшим гистерезисом в полях соответственно H_{cr1} и H_{cr2} . Скачкам в скорости отвечают аномалии в поглощении. Критические поля H_{cr1} и H_{cr2} определены как средние значения между положениями аномалий в скорости (поглощении) при увеличении и уменьшении величины магнитного поля. Ширина петель гистерезиса вблизи H_{cr1} и H_{cr2} различается для образцов 1 и 2 при одинаковой скорости развертки магнитного поля. На массивном образце она составляет величину порядка 800 Э.

Увеличение температуры несколько изменяет масштаб аномалий, причем значение поля H_{cr1} почти не меняется, а H_{cr2} смещается в сторону меньших полей (рис. 2(а), вставка). Особенности в скорости и поглощении звука в H_{cr2} зарегистрированы в температурном

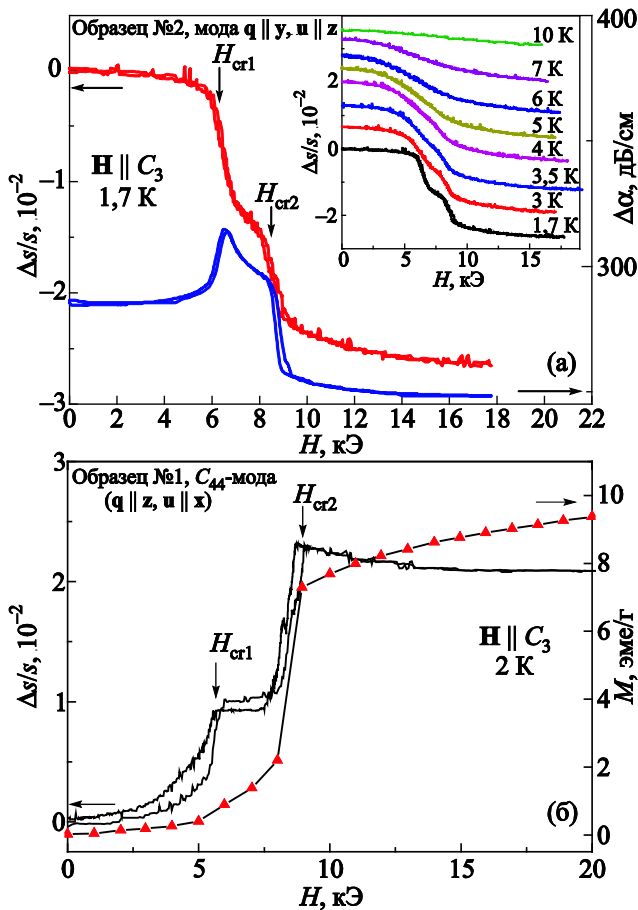


Рис. 2. Магнитополевая зависимости скорости и поглощения моды ($q \parallel y, u \parallel z$) при 1,7 К, $H \parallel C_3$. На вставке: магнитополевые зависимости скорости этой же моды, измеренные при фиксированной температуре в интервале $1,7 \text{ К} \leq T \leq 8 \text{ К}$ (а). Магнитополевая зависимость скорости C_{44} -моды и намагниченности (взята из [3]) при 2 К (б).

интервале от нижней температуры эксперимента 1,7 К вплоть до 8 К, т.е. практически до T_{cr} . Особенность в H_{cr1} надежно прослеживается от 1,7 К до 4 К для моды $q \parallel y, u \parallel z$ и до 5 К для мод C_{44} и $q \parallel y, u \parallel x$.

Наиболее вероятно, что обнаруженные аномалии в поведении магнитоупругих характеристик кристалла $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ обусловлены фазовыми превращениями в его магнитной подсистеме. Однако, согласно [3], в магнитополевом поведении намагниченности для $H \parallel C_3$ при температурах 2, 4 и 6 К был обнаружен только один скачок. Этот скачок интерпретировался как проявление индуцированного магнитным полем метамагнитного ФП. Сопоставляя магнитополевое поведение магнитных и акустических характеристик при соответствующих температурах можно увидеть, что скачок намагниченности наблюдается в критическом поле, соответствующем значению H_{cr2} из наших экс-

периментов, рис. 2(б), т.е. аномалия в H_{cr2} имеет магнитную природу.

Особенность в H_{cr1} , на наш взгляд, также отвечает магнитному ФП. Во всяком случае в родственных соединениях $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ и $Nd_{0,6}Dy_{0,4}Fe_3(BO_3)_4$ в магнитном поле $H \parallel C_3$ при низких температурах наблюдались два следующих друг за другом реориентационных ФП. Эти переходы проявлялись в виде характерных аномалий в магнитополевых зависимостях как намагниченности, так и упругих характеристик [3,4,8], и являлись, по нашему мнению, следствием взаимодействия нескольких магнитных подрешеток соединений. Учитывая близость составов кристаллов ряда $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$, можно предположить, что в изучаемом соединении также реализуется подобный сценарий. Зависимости же намагниченности от магнитного поля, приведенные в [3], вероятно, были сняты с достаточно большим шагом, и аномалия в H_{cr1} могла быть пропущена.

Гистерезис, наблюдаемый при магнитополевых исследованиях упругих характеристик в окрестности H_{cr1} и H_{cr2} , может быть обусловлен доменообразованием, сопровождающим магнитные фазовые переходы.

Подтвердить предположение о магнитной природе аномалии в H_{cr1} может подробное изучение поведения магнитных характеристик соединения (например, намагниченности) как при изменении температуры, так и во внешнем магнитном поле.

Таким образом, в работе исследованы упругие характеристики монокристалла $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ при низких температурах и во внешнем магнитном поле $H \parallel C_3$. В температурном поведении скорости и поглощения акустических мод проявляется переход магнитной подсистемы в магнитоупорядоченное состояние и спонтанный спин-реориентационный ФП. Высказывается предположение о возможной реализации в кристалле спонтанного перехода в несоразмерную (спиральную) магнитную фазу. При нижней температуре эксперимента 1,7 К во внешнем магнитном поле, направленном вдоль тригональной оси кристалла, обнаружены две аномалии в скорости и поглощении поперечных акустических мод. Эти особенности связываются с двумя, следующими друг за другом, индуцированными реориентационными ФП. Однако для построения фазовой $H-T$ -диаграммы соединения ($H \parallel C_3$) необходимо провести подробное изучение его магнитных характеристик.

Автор искренне благодарит сотрудников Института физики СО РАН Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим и В.Л. Темерова за предоставленный для акустических исследований монокристалл $Nd_{0,9}Dy_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, а также К.Р. Жекова, И.В. Билыча и А.А. Звягина за помощь в проведении эксперимента и плодотворные дискуссии.

1. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, 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)].
2. 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).
3. I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).
4. Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин, И.В. Билыч, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ФНТ* **36**, 352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 279 (2010)].
5. Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин, И.А. Гудим, И.В. Билыч, *ФНТ* **38**, 571 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 446 (2012)].
6. А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, *ЖЭТФ* **141**, 294 (2012).
7. A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, *Abstracts of MISM-2011*, Moscow, Russia, p. 477.
8. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, and I.A. Gudim *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 187 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 146 (2014)].
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. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, and V.M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. B* **81**, 094429 (2010).
12. P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternich, V. Temerov, and D. Velikanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 7975 (2006).

Magnetoelastic characteristics of $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborate

G.A. Zvyagina

Low-temperature studies of the elastic characteristics of the $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal have been performed. A transition to the antiferromagnetic ordered state of the magnetic subsystem and spontaneous spin-reorientation phase transition manifested in the temperature behavior of the velocity and attenuation of acoustic modes. At the lowest temperature of the experiment 1.7 K two anomalies of the velocity and attenuation of transverse acoustic modes have been discovered in the external magnetic field applied along the axis of the trigonal symmetry of the crystal. These features are associated with two following each other reorientation phase transitions.

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

Keywords: rare-earth ferrobates, magnetoelastic interaction, magnetic phase transitions.