

# Низкотемпературные магнитные фазовые переходы в мультиферроике $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Часть 1. Переходы, индуцированные магнитным полем, направленным вдоль оси тригональной симметрии. Спонтанные переходы при изменении температуры

Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч, М.П. Колодяжная, А.А. Звягин,  
А.Н. Блудов, В.А. Пашенко

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

И.А. Гудим

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

Статья поступила в редакцию 14 января 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2016 г.

Исследовано поведение упругих и магнитных характеристик монокристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах в отсутствие магнитного поля и во внешнем поле  $\mathbf{H}\parallel C_3$ . В температурном поведении скоростей акустических мод и магнитной восприимчивости проявляются переход магнитной подсистемы в магнитоупорядоченное состояние и два следующие один за другим спонтанные спин-реориентационные фазовые превращения. Обсуждается возможность реализации в кристалле спонтанного перехода в несоизмерную (спиральную) магнитную фазу. Показано, что внешнее магнитное поле, направленное вдоль тригональной оси кристалла, индуцирует последовательность спин-реориентационных фазовых переходов. Построена фазовая  $H$ - $T$  диаграмма соединения ( $\mathbf{H}\parallel C_3$ ).

Досліджено поведінку пружних та магнітних характеристик монокристала  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низьких температурах у відсутності магнітного поля та у зовнішньому полі  $\mathbf{H}\parallel C_3$ . У температурній поведінці швидкостей акустичних мод і магнітної сприйнятливості проявляються перехід магнітної підсистеми в магнитоупорядкований стан та два спонтанні спин-реорієнтаційні фазові перетворення, що йдуть одне за одним. Обговорюється можливість реалізації в кристалі спонтанного переходу в неспіврозмірну (спіральну) магнітну фазу. Показано, що зовнішнє магнітне поле, яке спрямовано уздовж тригональної осі кристала, індукує послідовність спин-реорієнтаційних фазових переходів. Побудовано фазову  $H$ - $T$  діаграму сполуки ( $\mathbf{H}\parallel C_3$ ).

PACS: 72.55.+s Магнитоупругие эффекты;

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

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

Возможность управления электрическими и магнитными свойствами материалов стимулирует синтез и изучение мультиферроиков — соединений, обладающих одновременно магнитным и электрическим, а в ряде случаев и упругим, упорядочением. Относительно недавно

было обнаружено, что некоторые представители семейства редкоземельных (P3) ферроборатов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y}; \text{La-Nd}; \text{Sm-Er}$ ), имеющих ромбоэдрическую (пр. гр.  $R32$ ) структуру без центра инверсии, демонстрируют значительный магнитоэлектрический эффект

(см. обзоры [1,2]), что делает их перспективными объектами для возможных практических применений.

Специфика магнитных и электрических свойств ферроборатов обусловлена взаимодействием подсистем  $d$ - и  $f$ -магнитных ионов, входящих в их состав [1,2]. Ниже температуры Нееля  $T_N \approx 30\text{--}40$  К в подсистеме ионов железа возникает антиферромагнитный (АФМ) порядок. РЗ подсистема играет ключевую роль в формировании магнитной конфигурации соединений. В зависимости от РЗ иона, входящего в состав ферробората, они могут быть легкоплоскостными (ЛП), как соединения Sm, Er, Nd, либо легкоосновными (ЛО), как кристаллы с Pr, Tb, Dy антиферромагнетиками. В ферроборатах Gd и Ho при понижении температуры магнитная структура спонтанным образом меняется от ЛП к ЛО состоянию.

От типа РЗ иона существенным образом зависит и величина электрической поляризации, которая возникает в ряде ферроборатов спонтанно в магнитоупорядоченной фазе либо под действием внешнего магнитного поля. Наибольших значений спонтанная поляризация достигает в ЛП ферроборатах Sm и Ho, а магнитоэлектрическая — в соединениях Nd и Ho.

Замещение одних РЗ ионов другими в пределах одного соединения открывает возможность изменять свойства его магнитных и электрических подсистем, а также связь между ними. В частности, обнаружено [3,4], что бинарные соединения ряда  $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,25; 0,5$ ) сочетают ферроэлектричество и сильную магнитоэлектрическую поляризацию, управляемую в широких пределах. Причем наблюдаемые в примесных кристаллах значения электрической поляризации (спонтанной и индуцированной) даже превышают таковые для «родительских» составов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Nd}$ ).

Значительные изменения магнитных свойств бинарных ферроборатов по сравнению с «чистыми» зарегистрированы в соединениях ряда  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [5–7]. Так, в кристалле  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  была обнаружена спонтанная перестройка ЛП магнитной структуры [5], возникающей ниже температуры Нееля, к ЛО. Переориентация ЛП→ЛО, как было показано в [6,7], происходит сложным образом — через промежуточную магнитную фазу, структура которой в настоящее время окончательно не определена. Простым оказалось и поведение кристалла во внешнем магнитном поле, индуцировавшем ряд спин-реориентационных фазовых переходов (ФП). Фазовые  $H$ - $T$  диаграммы соединения [7–9] содержали несколько линий ФП (и, соответственно, магнитных фаз). Такая сложная структура фазовых диаграмм, по-видимому, обусловлена взаимодействием между несколькими магнитными подрешетками кристалла.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные говорят о том, что изменение концентраций редкоземельных ионов в соединениях  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  существенным образом влияет на возможность реали-

зации в них спонтанных и индуцированных ориентационных ФП.

Так, в  $\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  спонтанная переориентация ЛП→ЛО, скорее всего, отсутствует — ниже температуры упорядочения система сразу находится в легкоосном магнитном состоянии [10]. Однако внешнее поле  $\mathbf{H}||C_3$  индуцирует два следующих друг за другом ФП во всем диапазоне температур ниже точки Нееля [10].

В  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  спонтанная перестройка ЛП→ЛО реализуется в результате двух ФП при  $T_{CR1} \approx 25$  К и  $T_{CR2} \approx 16$  К — через промежуточную магнитную фазу. В магнитном поле  $\mathbf{H}||C_3$  также наблюдается последовательность из двух реориентационных ФП, но, в отличие от  $\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , только в температурном интервале  $T \leq T_{CR2}$  [7,11].

В кристалле  $\text{Nd}_{0,85}\text{Dy}_{0,15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , согласно [11], спонтанная переориентация ЛП→ЛО происходит в результате одного ФП при  $T_{CR} \approx 13$  К. Однако в поле  $\mathbf{H}||C_3$  при температурах  $T \leq T_{CR}$  зарегистрированы два следующих друг за другом реориентационных ФП, один из которых наблюдается вплоть до  $T_{CR}$ , а второй различим лишь до 10 К.

Результаты магнитных измерений [6] и их анализ [12] указывают на то, что в  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , как и в  $\text{Nd}_{0,85}\text{Dy}_{0,15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , при понижении температуры в отсутствие поля магнитная конфигурация перестраивается от ЛП к ЛО состоянию в один этап (при  $T_{CR} \approx 8$  К). Внешнее поле  $\mathbf{H}||C_3$  индуцирует всего один спин-реориентационный ФП, который наблюдается при  $T \leq T_{CR}$ .

Однако, исследуя низкотемпературное поведение упругих характеристик  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , мы обнаружили [13], что магнитное поле, направленное вдоль оси тригональной симметрии, индуцирует не один, как было показано в [12], а все-таки два следующих один за другим ФП. Мы предположили, что перестройка магнитной структуры под действием магнитного поля такой ориентации здесь происходит по сценарию, аналогичному  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,15; 0,25; 0,4$ ). Но для проверки этого предположения необходимо было провести более подробное, по сравнению с [6,12], исследование магнитных характеристик этого соединения. Кроме того, оставался открытым вопрос о перестройке магнитной структуры этого соединения при изменении температуры в отсутствие поля и под действием внешнего магнитного поля других ориентаций.

Именно поэтому в настоящей работе проведено комплексное исследование упругих и магнитных свойств  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в окрестности фазовых превращений. Для удобства работа разделена на несколько частей. В первой части будут обсуждаться ФП, реализующиеся в кристалле во внешнем поле  $\mathbf{H}||C_3$ , а также при изменении температуры в нулевом магнитном поле. Вторая часть будет посвящена изучению поведения кристалла в магнитном поле, ориентированном в базисной плоскости, а в третьей — будет рассмотрено поведение

магнитоупругих характеристик соединения в «косых» полях. Обнаруженные ФП будут классифицированы и построены участки фазовых  $H$ – $T$  диаграмм, соответствующих различным направлениям внешнего магнитного поля.

### Экспериментальная техника и образцы

Монокристаллы  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенные в Институте физики СО РАН из раствора–расплава на основе тримолибдата висмута по технологии [6], представляли собой прозрачные шестигранные призмы зеленого цвета высотой 5–10 мм в направлении, близком к оси симметрии третьего порядка  $C_3$ . Из них были изготовлены экспериментальные образцы, на которых проводились акустические и магнитные измерения. Чтобы уменьшить влияние погрешности, вносимой внутренними напряжениями и дефектами роста, образцы были вырезаны из разных монокристаллов и различались формой и размерами. Образец №1 (массивный) имел размеры —  $\sim 2$  мм (вдоль оси  $C_3$ ),  $\sim 4$  мм (вдоль оси  $C_2$ ) и  $\sim 3$  мм ( $\perp$  оси  $C_2$ ). Образец №2 (тонкий) — с размерами  $0,9 \times 1,2 \times 1$  мм соответственно. Ориентирование образцов осуществлялось рентгеновским методом Лауэ. Рабочие грани образцов, плоскопараллельность которых контролировалась оптиметром, шлифовались на корундовом порошке.

Измерения относительных изменений скорости и поглощения звука проводились на автоматизированной аппаратуре [14]. Точность этих измерений при толщине образцов  $\sim 0,5$  мм составляла величину  $\sim 10^{-4}$  по скорости и  $\sim 0,05$  дБ по затуханию. Изучалось поведение скорости и поглощения поперечных акустических мод в зависимости от температуры в интервале 1,7–120 К и магнитного поля — до 5 Тл.

Магнитные характеристики кристалла исследовали с помощью SQUID магнитометра MPMS-XL. Изучали поведение намагниченности кристалла в зависимости от температуры в диапазоне 2–300 К и от внешнего магнитного поля до 5 Тл.

### Результаты и обсуждение

Температуры магнитного упорядочения ( $T_N = 31$  К) и спонтанного спин-реориентационного ФП ( $T_{CR} = 8$  К) кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  были определены в работах [6,12]. Здесь же изучалось поведение намагниченности во внешнем магнитном поле, направленном вдоль тригональной оси и перпендикулярно ей в базисной плоскости кристалла. По мнению авторов, ниже  $T_{CR}$  система переходит из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Наложение внешнего магнитного по-

ля  $\mathbf{H} \parallel C_3$  при  $T \leq T_{CR}$  приводит к реализации в системе спин-флоп перехода в магнитной подсистеме ионов железа. Магнитные моменты РЗ ионов при этом выстраиваются в направлении поля. Скачок, наблюдавшийся в магнитополеводении намагниченности при 2, 4, 5, 6 и 7 К, интерпретировался [12] как проявление этого ФП. Однако при такой же ориентации внешнего поля в магнитолевых зависимостях акустических характеристик кристалла при низжайшей температуре эксперимента 1,7 К мы обнаружили [13] не одну, как ожидалось согласно [6,12], а две близко расположенные особенности. По нашему мнению, обе эти особенности имели магнитную природу и отвечали двум, следующим друг за другом реориентационным ФП.

Для проверки этого предположения и построения фазовой  $H$ – $T$  диаграммы ( $\mathbf{H} \parallel C_3$ ) соединения в настоящей работе мы провели подробное изучение поведения его магнитных характеристик. Кроме того, исследовалось магнитолевое поведение некоторых, не изучавшихся ранее, поперечных акустических мод.

Примеры магнитолевых зависимостей скоростей акустических мод  $C_{44}(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{b})$  и  $C_{66}(\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a})^*$  при температурах  $T \leq T_{CR}$  представлены на рис. 1. Как видно на рисунках, в полях  $H_{CR1}$  и  $H_{CR2}$  скорости испытывают аномалии (скачки), имеющие гистерезисный характер. Увеличение температуры смещает особенности в сторону меньших полей. При этом масштаб скачков уменьшается, а сами они «размываются». Отметим, что величина скачка в  $H_{CR2}$  превышала таковую в  $H_{CR1}$  для большинства поперечных мод (рис. 1(а), рис. 2 из работы [13]). Именно поэтому особенность в  $H_{CR2}$  мы смогли надежно идентифицировать практически до  $T_{CR}$ , а аномалию в  $H_{CR1}$  — только лишь до 4,5 К. Приятным исключением оказалось поведение не исследованной нами ранее моды  $C_{66}$ , для которой скачок в  $H_{CR1}$  был существенно больше, чем в  $H_{CR2}$  (рис. 1(б)). Это позволило расширить диапазон наблюдения аномалии в  $H_{CR1}$  до 5,8 К.

Поведение намагниченности кристалла в поле  $\mathbf{H} \parallel C_3$  подтвердило наше предположение о магнитной природе особенностей в звуке, наблюдаемых в полях  $H_{CR1}$  и  $H_{CR2}$ . Двухступенчатые аномалии были обнаружены на кривых зависимости намагничивания от магнитного поля при температурах 2, 3, 4 и 4,5 К, рис. 2. Для более высоких температур ( $T \leq 7$  К) остается различимой только одна ступенька — в  $H_{CR2}$ . Значения  $H_{CR1}$  и  $H_{CR2}$ , полученные из акустических и магнитных измерений, находятся в хорошем соответствии друг с другом, рис. 3. Заметим, что предыдущие измерения поведения намагниченности в поле  $\mathbf{H} \parallel C_3$ , представленные в [6,12], обнаруживали только один скачок — в  $H_{CR2}$ .

\* На рисунках использованы следующие обозначения:  $\Delta s/s$  — относительные изменения скорости звуковых волн ( $\mathbf{q}$  — волновой вектор,  $\mathbf{u}$  — поляризация), распространяющихся вдоль осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  тригонального кристалла ( $a \parallel C_2$ ,  $c \parallel C_3$ ). Зависимости  $\Delta s/s(T)$  и  $\Delta s/s(H)$  на рисунках сдвинуты друг относительно друга по оси ординат для наглядности.

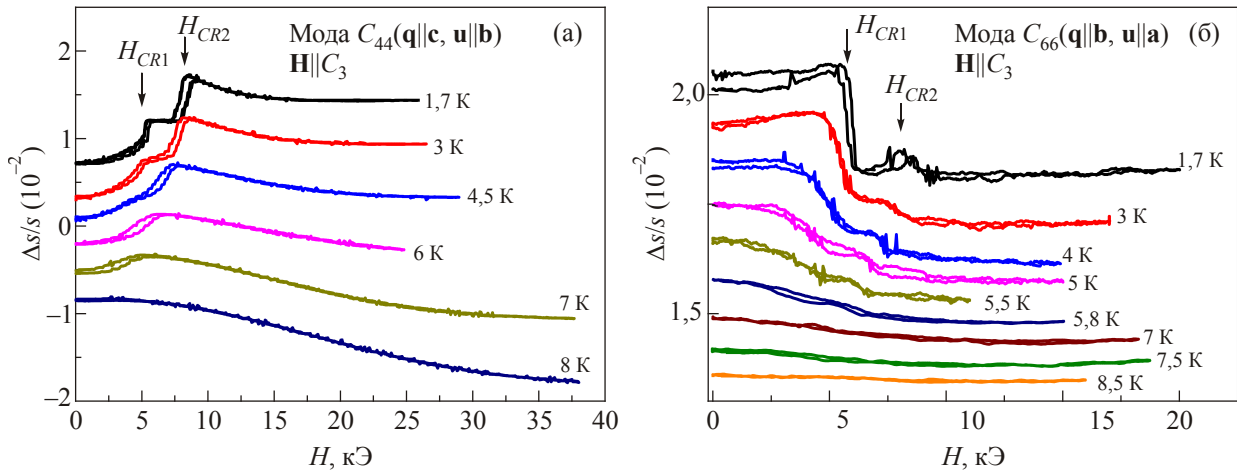


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Магнитоупругие зависимости скорости акустических мод  $C_{44}(\mathbf{q}||\mathbf{c}, \mathbf{u}||\mathbf{b})$  (а) и  $C_{66}(\mathbf{q}||\mathbf{b}, \mathbf{u}||\mathbf{a})$  (б) кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные при фиксированной температуре в интервале  $1,7 \text{ K} \leq T \leq 8,5 \text{ K}$ ,  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ .

Таким образом, можно заключить, что обсуждаемые особенности в магнитоупругих зависимостях скоростей звука и намагниченности обусловлены реализацией в кристалле  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  магнитных (спин-реориентационных) ФП. Переходы, вероятно, сопровождаются возникновением магнитнеоднородного состояния, о чем говорит гистерезисный характер аномалий, отвечающих этим превращениям.

Как видно, перестройка магнитной структуры кристалла, индуцированная полем  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ , происходит, как и в других соединениях семейства  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,15; 0,25; 0,4$ ) [7,9–11], путем последовательности как минимум двух спин-реориентационных ФП. Это означает, что снижение концентрации диспрозия в кристалле (от 40% до 10%) приводит лишь к уменьшению значений критических полей —  $H_{CR1}$  и  $H_{CR2}$ , при этом характер самих ФП, индуцированных полем  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ , по-видимому, не меняется.

Теперь обсудим вопрос о том, каким образом в изучаемом соединении происходит спонтанная переориентация ЛП→ЛО, возникает ли в нем промежуточная фаза? Ведь, согласно экспериментальным данным [11], даже в кристалле с 15%-концентрацией диспрозия подобная переориентация происходила в результате одного ФП без образования промежуточной фазы. Хотя возможность перестройки ЛП→ЛО в результате двух ФП была обоснована теоретически.

Ответ на этот вопрос мы надеялись получить, изучив поведение магнитных и акустических характеристик соединения при изменении температуры в отсутствие внешнего магнитного поля. Кристалл  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , как и все изученные к настоящему времени представители ряда  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , не проявляет аномалии в точке магнитного упорядочения в температурном поведении восприимчивости  $\chi_c$ , измеренной вдоль оси  $\mathbf{C}_3$ . Слабая особенность, отвечающая  $T_N$ , видна лишь в температурном поведении  $\chi_{Lc}$ ,

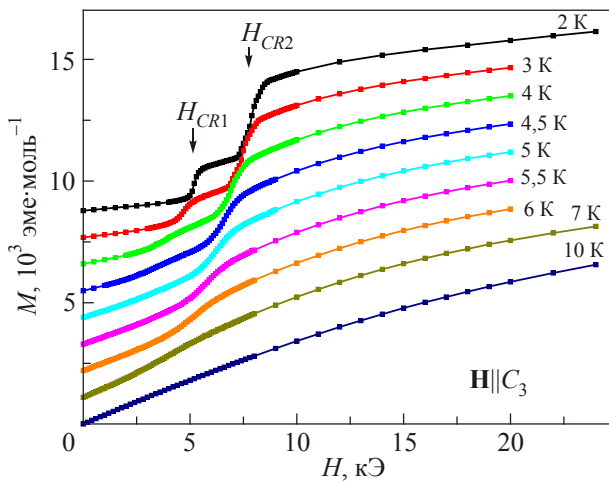


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Магнитоупругие зависимости намагниченности кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные при фиксированной температуре в интервале  $2 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$ ,  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ .

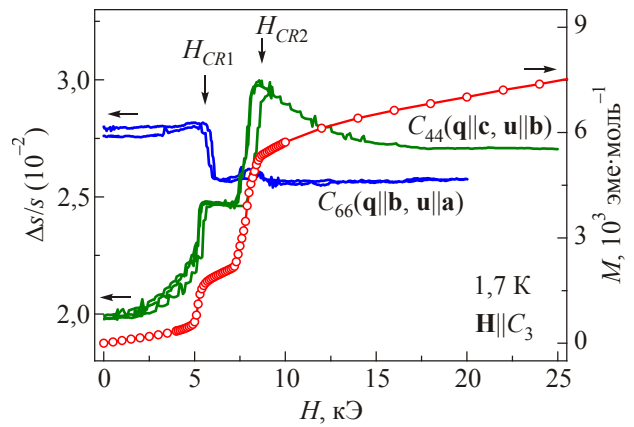


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Магнитоупругие зависимости скорости акустических мод  $C_{44}$  и  $C_{66}$  ( $T = 1,7 \text{ K}$ ) и намагниченности ( $T = 2 \text{ K}$ ),  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ , кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

рис. 4. Ниже  $T_N$  наблюдается рост  $\chi_c$ . Авторы работы [12] считают такое поведение характерным для легкоплоскостного состояния. При  $T_{CR1} \approx 8$  К зависимость  $\chi_c$  достигает максимума. Затем — резкий спад  $\chi_c(T)$ , интерпретируемый в [12] как проявление перехода в легкоосное состояние. Полученные нами данные о поведении  $\chi_{c,\perp c}$  в общих чертах повторяют результаты измерений [6,12]. Однако при детальном изучении зависимости  $\chi_c(T)$  ниже  $T_{CR1} \approx 8$  К мы обнаружили изменение ее наклона, трудно различимое из-за большой крутизны этого участка кривой (рис. 4, вставка). Если предположить, что переориентация ЛП→ЛО в  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  происходит, как и в  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в два этапа, через промежуточную магнитную фазу, то эта особенность, возможно, связана со вторым реориентационным ФП.

Для проверки этого предположения воспользуемся результатами акустических экспериментов. Наш опыт изучения редкоземельных ферроборатов говорит о том, что в них аномалии поведения упругих свойств в окрестности магнитных фазовых превращений зачастую более яркие, нежели в поведении магнитных характеристик. Например, переход в магнитоупорядоченное состояние, почти не проявляющийся в восприимчивости, прекрасно виден на температурных зависимостях скоростей всех поперечных акустических мод, рис. 5. Такое характерное поведение скоростей звука в окрестности  $T_N$  зарегистрировано как для бинарных соединений  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0,25; 0,4$ ) [7–10], так и для «чистого» ферробората Nd, (рис. 7(б)) [15].

В точке предполагаемой спонтанной спиновой переориентации ЛП→ЛО ( $T_{CR1} \approx 8$  К) скорости всех по-

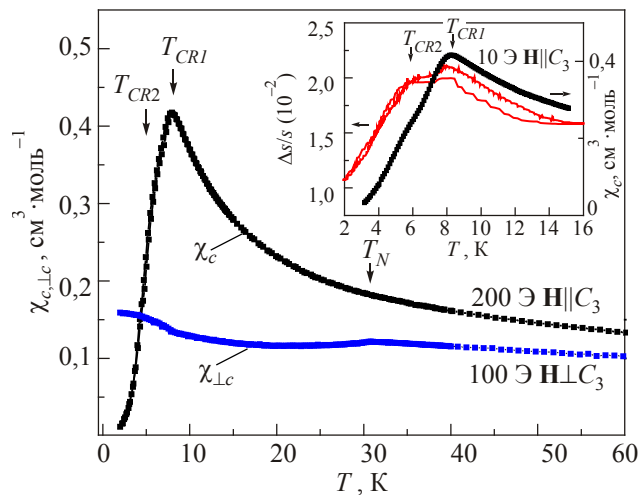


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные вдоль направления оси  $C_3$  —  $\chi_c$  и перпендикулярно к ней в базисной плоскости кристалла —  $\chi_{\perp c}$ . Вставка: температурные зависимости восприимчивости  $\chi_c$  и скорости  $C_{44}$ -моды в окрестности спин-реориентационных фазовых превращений.

перечных мод также испытывают достаточно сильное ( $\leq 2\%$ ) смягчение, которое наблюдается до самой низкой температуры нашего эксперимента 1,7 К, рис. 5. Кроме того, при  $T_{CR2} \approx 6$  К на всех зависимостях виден достаточно резкий излом (либо «плечо»), лучше всего проявляющийся для моды  $C_{44}$  ( $\mathbf{q}||\mathbf{c}, \mathbf{u}||\mathbf{a}$ ). Сравнение температур наблюдения аномалий в звуке и восприимчивости ( $T_{CR1}$  и  $T_{CR2}$ ) обнаруживает их достаточно хорошее соответствие, вставка рис. 4. Эта корреляция указывает на магнитную природу особенностей, что подтверждают температурные зависимости акустических и магнитных характеристик, измеренные во внешнем поле  $\mathbf{H}||C_3$ , рис. 6. С увеличением поля особенности смещаются в сторону низких температур, причем аномалии при  $T_{CR1}$  и  $T_{CR2}$  наблюдается в полях до 8 и 5 кЭ соответственно.

Итак, мы обнаружили, что в изучаемом соединении ниже температуры Нееля реализуется последовательность двух спонтанных магнитных фазовых превращений. Это означает, что перестройка магнитной структуры в нем может происходить по сценарию, аналогичному  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Ниже  $T_N$  система упорядочивается с образованием коллинеарной антиферромагнитной структуры с анизотропией типа ЛП, затем в интервале  $T_{CR2} \leq T \leq T_{CR1}$  возникает промежуточная «косая» фаза, а самая низкотемпературная фаза (при  $T \leq T_{CR2}$ ) — скорее всего, легкоосная. Не исключено, однако, что при самой низкой температуре нашего эксперимента 1,7 К переход к легкоосной магнитной конфигурации еще не завершился, поскольку температурные зависимости всех акустических мод при этой температуре еще не вышли на «насыщение», рис. 5.

И, наконец, обсудим высказанное в работе [13] предположение о возможности возникновения в  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  несозмерной спиральной структуры. Основанием к этому послужило зарегистрированное ниже 20 К аномальное возрастание скоростей

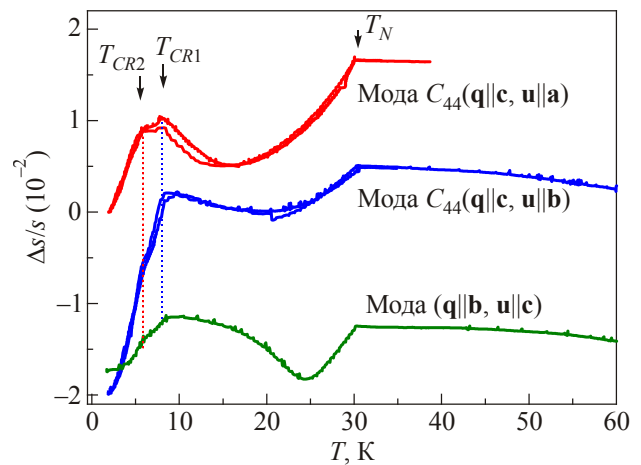


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости скоростей некоторых поперечных акустических мод кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в отсутствие внешнего магнитного поля.



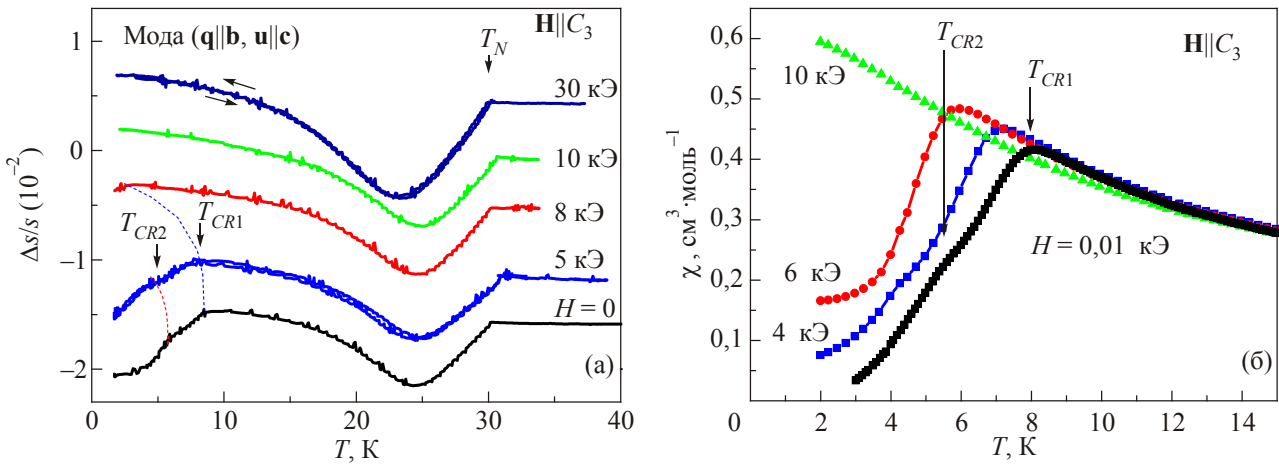


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости скорости поперечной акустической моды  $(\mathbf{q}||\mathbf{b}, \mathbf{u}||\mathbf{c})$  (а) и магнитной восприимчивости  $\chi_c$  кристалла  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при различных значениях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$ .

всех поперечных мод в отсутствие внешнего поля (рис. 5, 6(a)). Аналогичное поведение, наблюдаемое в «чистом»  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , мы связывали с ФП из коллинеарной ЛП магнитной фазы в несоразмерную спиральную [15]. Этот ФП, согласно нейтронным данным [16], в монокристаллическом образце  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  происходил при  $T_{IC} \cong 13$  K (на порошковом — при 19 K [17]). В изучаемом соединении довольно высокое содержание неодима, и поэтому, при температурах выше точки спиновой переориентации ЛП→ЛЮ, переход из коллинеарной легкоплоскостной магнитной структуры в спиральную вполне возможен.

Мы обнаружили также, что аномальное возрастание скорости  $S_{44}$ -моды  $(\mathbf{q}||\mathbf{c}, \mathbf{u}||\mathbf{a})$  сопровождается температурным гистерезисом, рис. 5, рис. 7(a). Величина петли гистерезиса, как и в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , зависела от формы и размеров образца, а также от локальных напряжений, неизбежно вносимых склейкой (рис. 7(a), случай  $H = 0$ ). Это может быть обусловлено образованием антиферромагнитной доменной структуры, неоднородной по

объему образца. Не исключена также возможность появления еще и сегнетоэлектрических доменов, как, например, в мультиферроике  $\text{MnWO}_4$  [18], поскольку в ферроборате неодима, как было показано в [15], возникновение спиральной магнитной структуры и электрической поляризации взаимосвязаны.

Удивительным оказалось то, что магнитное поле  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$  усиливало гистерезис, наблюдаемый для моды  $S_{44}(\mathbf{q}||\mathbf{c}, \mathbf{u}||\mathbf{a})$ , рис. 7(a). В то же время в «чистом»  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  мы не обнаружили никакого влияния поля  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$  на размер гистерезисной петли у моды такой же конфигурации, рис. 7(б). Напомним, что несоразмерная структура, возникающая в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , представляет собой длиннопериодическую антиферромагнитную спираль, магнитные моменты железа и неодима которой лежат в базисной плоскости кристалла. Поэтому отсутствие «реакции» на поле ( $\leq 50$  кЭ), направленное перпендикулярно этой плоскости, может означать, что его энергии не достаточно для преодоления энергии легкоплоскостной магнитной анизотропии и

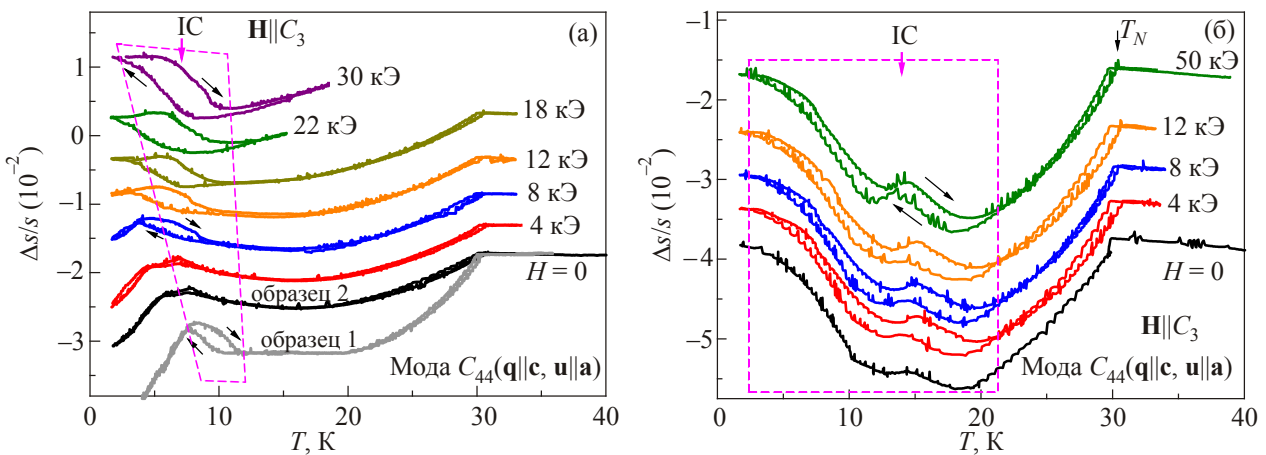


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости скорости акустической моды  $S_{44}(\mathbf{q}||\mathbf{c}, \mathbf{u}||\mathbf{a})$ , измеренные при различных значениях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}||\mathbf{C}_3$  в кристаллах  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б). Область предполагаемого существования несоразмерной спиральной фазы (IC) обозначена пунктиром.

изменения сложившейся в кристалле магнитной конфигурации, а также перестройки образовавшейся доменной структуры.

Специфическая же, отличная от  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , реакция упругих характеристик на внешнее магнитное поле  $\mathbf{H} \parallel C_3$ , наблюдаемая в соединении  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , скорее всего, обусловлена присутствием ионов диспрозия, имеющих легкоосную одноионную анизотропию. Наличие еще одной пары магнитных подрешеток усложняет механизм взаимодействия между подрешетками кристалла и, соответственно, приводит к возникновению новых магнитных (возможно, сегнетоэлектрических) фаз. Об этом свидетельствует и то обстоятельство, что гистерезисное поведение, даже в отсутствие поля, демонстрирует только лишь мода  $C_{44}$  ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ ), рис. 5, рис. 8, в то время как в ферроборате неодима мы наблюдали гистерезис и на других модах.

Можно предложить несколько возможных сценариев перестройки магнитной структуры. Например, ниже  $T \leq 20$  К магнитные моменты неодима и железа образуют плоскую спираль. Магнитные моменты диспрозия (которые, в принципе, могут составлять некоторый угол с магнитными моментами железа и неодима) не меняют своего положения в плоскости. Затем при температурах ниже  $T_{CR1}$  и  $T_{CR2}$  соответственно диспрозиевые, а потом неодимовые моменты выходят из плоскости. Поле  $H \geq H_{CR2}$ , ориентированное вдоль оси  $C_3$ , возвращает магнитные моменты неодима в плоскость (сохраняя спиральную конфигурацию), а магнитные моменты диспрозия подворачивает в направлении поля.

Не исключено также, что спираль в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel C_3$  из плоской может стать конической, как, например, в  $\text{Eu}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{MnO}_3$  [19]. Отметим, что деформация

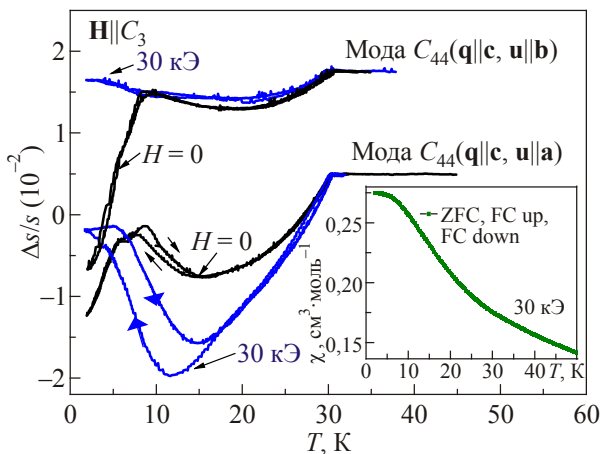


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости скорости акустической моды  $C_{44}$ , возбуждаемой волнами ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ ) и ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$ ), измеренные в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле  $H = 30$  кЭ ( $\mathbf{H} \parallel C_3$ ) в кристалле  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Вставка: температурная зависимость восприимчивости  $\chi_c$  в магнитном поле  $H = 30$  кЭ.

неколлинеарных магнитных структур посредством магнитного поля может сопровождаться также появлением, исчезновением или изменением величины и направления электрической поляризации, например, вследствие возникновения магнитоэлектрических доменов.

Еще одним аргументом в пользу гипотезы о возникновении в исследуемом кристалле спиральной структуры может быть и тот факт, что гистерезис подавляется полем  $H \geq 8$  кЭ, приложенным в базисной плоскости кристалла, рис. 9. Это может быть связано с переходом магнитной подсистемы кристалла из спиральной фазы во флоп-фазу, аналогично тому, что наблюдалось в  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [15].

Отметим, что измерения магнитной восприимчивости, проведенные в очень малом магнитном поле (10 Э) и в поле  $\mathbf{H} \parallel C_3 = 30$  кЭ, при охлаждении и нагреве не обнаруживают каких-либо аномалий в температурной зависимости  $\chi_c(T)$  в интервале предполагаемого существования спиральной фазы, см. вставки на рис. 4, рис. 8. Это неудивительно, поскольку переход в спиральную фазу не проявлялся и в поведении соответствующей восприимчивости для «чистого» кристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [20].

Обратим внимание еще и на то, что в магнитоупорядоченной фазе снимается вырождение моды  $C_{44}$  (рис. 8,  $H = 0$ ). Это означает, что в магнитной группе кристалла теряется ось симметрии третьего порядка, и возникающая ниже  $T_N$  магнитная структура не может быть легкоосной (с направлением легкой оси, совпадающим с осью  $C_3$ ).

Основываясь на данных магнитных и акустических экспериментов, мы построили низкотемпературный участок фазовой  $H$ - $T$  диаграммы кристалла  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  для  $\mathbf{H} \parallel C_3$ , рис. 10. Диаграмма, как и в случае  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , характеризуется на-

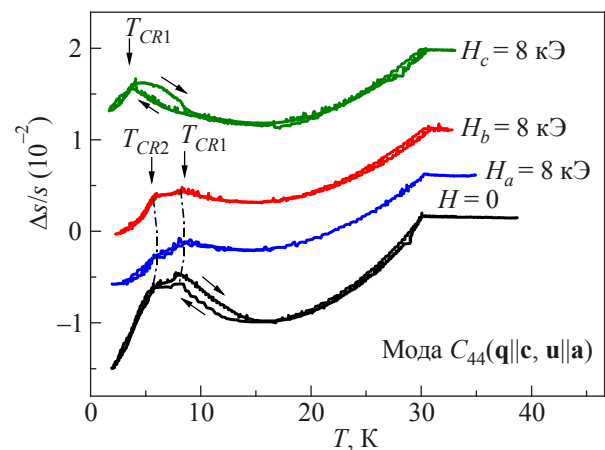


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости скорости акустической моды  $C_{44}$  ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ ), измеренные в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле  $H = 8$  кЭ ( $\mathbf{H} \parallel C_3$ ), ( $\mathbf{H} \parallel C_2$ ) и ( $\mathbf{H} \perp C_3 \perp C_2$ ) в кристалле  $\text{Nd}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

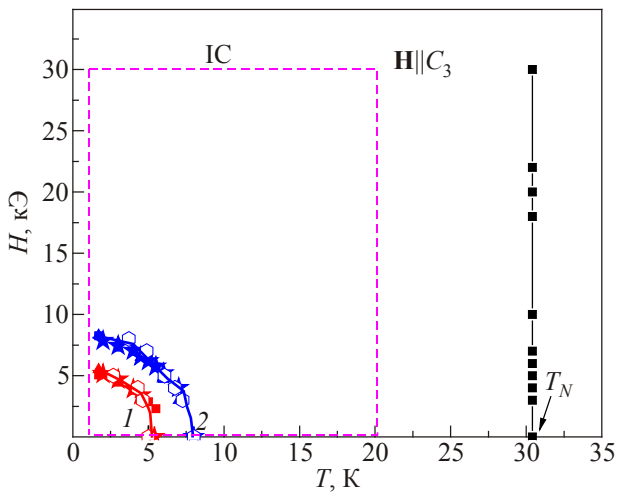


Рис. 10. Низкотемпературный фрагмент фазовой  $H$ - $T$  диаграммы кристалла  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , ( $\mathbf{H}||C_3$ ). Область предполагаемой реализации несоразмерной спиральной структуры обозначена пунктиром. Кривые 1, 2 обозначают границы магнитных фаз.

личием нескольких линий ФП и, соответственно, нескольких магнитных фаз. Фазовые диаграммы этих соединений, в принципе, имеют сходное строение, что обусловлено близостью их химических составов. Отличия заключаются в координатах границ магнитных фаз, определяемых, естественно, концентрацией ионов диспрозия. Кроме того, большое, по сравнению с  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , содержание неодима расширяет область существования легкоплоскостной коллинеарной фазы и, по-видимому, дает возможность realizоваться переходу к спиральной структуре.

Однозначно ответить на вопрос о существовании в  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  перехода в несоразмерную магнитную фазу, а также точно определить магнитную конфигурацию каждой фазы, реализующейся в этом кристалле, могут, например, эксперименты по нейтронному рассеянию, аналогичные [16]. Кроме того, не менее важными, на наш взгляд, являются исследования поведения магнитоэлектрической поляризации этого соединения, а также магнитооптические исследования, подобные [18], которые могли бы визуализировать возникающую в кристалле доменную структуру.

В заключение отметим, что сравнительный анализ поведения магнитных и упругих характеристик кристаллов  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при изменении температуры и во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}||C_3$  дает основания предполагать с большой долей вероятности, что в родственном соединении  $\text{Nd}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  спонтанная переориентация ЛП→ЛО происходит в результате двух ФП через промежуточную магнитную фазу.

Таким образом, в работе исследовано поведение упругих и магнитных характеристик монокристалла

$\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах и во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}||C_3$ . Показано, что при температурах  $T \leq 6 \text{ K}$  ( $T_{CR2}$ ) магнитное поле, направленное вдоль оси тригональной симметрии, индуцирует два следующих друг за другом ФП, а в диапазоне температур  $6 \text{ K} (T_{CR2}) \leq T \leq 8 \text{ K} (T_{CR1})$  — только один ФП. В температурном поведении скоростей акустических мод и магнитной восприимчивости проявляется переход магнитной подсистемы в магнитоупорядоченное состояние. Обнаружено, что спонтанная переориентация ЛП→ЛО происходит в кристалле в результате двух спин-реориентационных фазовых превращений. Впервые построена фазовая  $H$ - $T$  диаграмма соединения ( $\mathbf{H}||C_3$ ). Она характеризуется наличием нескольких линий ФП и, соответственно, нескольких магнитных фаз, что может быть обусловлено взаимодействием между несколькими магнитными подрешетками кристалла. Обсуждается возможность реализации в соединении спонтанного перехода в несоразмерную (спиральную) магнитную фазу.

1. А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
2. 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)].
3. R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **80**, 104424 (2009).
4. R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, and C.W. Chu, *J. Appl. Phys.* **107**, 09D913 (2010).
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. 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)].
8. 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)].
9. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and E.V. Eremin, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 1202 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 936 (2013)].
10. 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)].
11. А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, *ЖЭТФ* **141**, 294 (2012).



12. A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, *Physica B* **407**, 393 (2012).
13. Г.А. Звягина, *ФНТ* **40**, 585 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 454 (2014)].
14. 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)].
15. G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *ФНТ* **37**, 1269 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1010 (2011)].
16. M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V.M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. B* **81**, 094429 (2010).
17. 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).
18. 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)].
19. H. Murakawa, Y. Onose, F. Kagawa, S. Ishiwata, Y. Kaneko, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 197207 (2008).
20. N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess, B. Buchner, E. Popova, I.A. Gudim, and L.N. Bezmaternykh, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e621 (2007).

Low-temperature magnetic phase transitions in the  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic. Part 1. Transitions induced by the magnetic field directed along the axis of the trigonal symmetry. Spontaneous transitions taking place with the changes of temperature

G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, M.P. Kolodyazhnaya, A.A. Zvyagin, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, and I.A. Gudim

The behavior of elastic and magnetic properties of the single crystal  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  at low temperatures in the absence of a magnetic field and in the external field  $\mathbf{H}||C_3$  have been studied. The transition to the magnetic ordered state of the magnetic subsystem and two following one after another spontaneous spin-reorientation phase transitions manifested themselves in the temperature behavior of the velocity of acoustic modes and the magnetic susceptibility. The possibility of realization of the spontaneous transition to an incommensurate (spiral) magnetic phase has discussed. It was shown that an external magnetic field directed along the trigonal axis of the crystal has induced the sequence of spin-reorientation phase transitions. The phase  $H$ - $T$  diagram ( $\mathbf{H}||C_3$ ) was constructed.

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

Keywords: rare earth ferrobates, magneto-elastic coupling, magnetic phase transitions.