

# ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ МЕТАБОРАТА МЕДИ $\text{CuV}_2\text{O}_4$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА

А. Е. Петрова<sup>a\*</sup>, А. И. Панкрац<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
108840, Троицк, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт физики им. Л. В. Киренского,  
ФИЦ «Красноярский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 22 октября 2017 г.

Представлены результаты исследований магнитных фазовых переходов и фазовые диаграммы мультиферроика  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . На основании измерений магнитного момента построены фазовые диаграммы метабората меди в магнитном поле, направленном вдоль осей [100] и [001]. Получены доказательства существования поликритических точек.

DOI: 10.7868/S0044451018040090

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Активный интерес к исследованию мультиферроиков обусловлен многообразием магнитных и электрических взаимодействий, которые приводят к появлению сложных магнитных структур и богатству и разнообразию фазовых диаграмм. К этому классу соединений принадлежит метаборат меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , который кристаллизуется в тетрагональной нецентросимметричной пространственной группе  $D_{2d}^{12}$ , способствующей образованию хиральной магнитной структуры. Особенностью данной структуры является неэквивалентное положение ионов меди Cu(A) и Cu(B) [1–3]. В результате взаимодействия между двумя медными подрешетками (Cu(A) и Cu(B)) возникают соизмеримая и несоизмеримая магнитные структуры [3, 4]. Существование двух магнитных подрешеток и нецентросимметричная кристаллическая структура приводят к возможности образования сложных магнитных структур и каскадов магнитных фазовых переходов. При низких температурах в нулевом магнитном поле обнаружены магнитные фазовые переходы при температурах  $T \approx 2, 10, 21$  К [5–7]. При температуре  $T \approx 20$  К происходит фазовый переход из парамагнитного состояния предпо-

жительно в длиннопериодическую геликоидальную структуру [6]. При дальнейшем понижении температуры при  $T \approx 10$  К длиннопериодическая геликоидальная фаза превращается в несоизмеримую фазу с хиральной магнитной структурой и направлением спирали вдоль оси [001] [2, 3]. При температуре ниже 2 К последовательность двух фазовых переходов первого рода, по-видимому, соответствует переходам в модулированные состояния с волновыми векторами, соизмеримыми с периодом решетки [6]. Кроме того, оптические исследования указывают на существование в несоизмеримой фазе двух фазовых переходов второго рода при  $T = 8.5$  К и первого рода при  $T = 8$  К предположительно с эллиптической спиновой структурой [8]. Методом упругого рассеяния нейтронов [7] обнаружено, что в магнитном поле при температуре ниже 10 К существуют две несоизмеримые фазы, при этом в магнитных полях  $H = 1.0\text{--}1.5$  Тл и температуре ниже 4 К образуется фаза с магнитным упорядочением, соответствующим солитонной решетке.

По результатам предыдущих исследований известны контуры фазовой диаграммы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в магнитном поле, тем не менее границы линии фазовых переходов, полученные в разных работах разными методами, сложно согласовать, учитывая экспериментальные погрешности и противоречивость некоторых опубликованных результатов. В настоящей работе проведены прецизионные исследования фазовых переходов в метаборате меди в диапазоне тем-

\* E-mail: apetrova@hppi.troitsk.ru

ператур 2–300 К и магнитных полей до 9 Тл на основании измерений магнитного момента.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы выращены методом Киропуло-са из расплава  $B_2O_3-CuO-Li_2O-MoO_3$  [9, 10]. Исследования фазовой диаграммы в магнитном поле  $CuB_2O_4$  проводились на монокристаллах, ориентированных вдоль кристаллографических осей [100] ( $2.9 \times 2.5 \times 2.2 \text{ мм}^3$ ), [001] ( $2 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ ) и [110] ( $4 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ ). Магнитный момент измерялся с помощью вибрационного магнитометра на установке PPMS Quantum Design в диапазоне температур 2–300 К и магнитных полях до 9 Тл.

Магнитное поле во всех экспериментах создавалось сверхпроводящим магнитом, поэтому из-за замороженного магнитного поля при малых значениях магнитного поля относительная погрешность определения магнитного поля оказывается высокой. В данной работе всюду, где указана величина магнитного поля  $H \approx 4 \times 10^{-4}$  Тл, значение последнего вычислено из предположения, что магнитная восприимчивость  $\chi$  в парамагнитной области температур не зависит от магнитного поля в слабых полях. Параметры решетки кристалла  $CuB_2O_4$  измерялись методом порошковой рентгеновской дифракции. Полученные результаты ( $a = 11.4919(5) \text{ \AA}$  и  $c = 5.6224(4) \text{ \AA}$ ) согласуются с литературными данными [1].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В тексте и на рисунках будут использованы следующие обозначения магнитных фаз: РМ — парамагнитная фаза, АF с индексами — модулированные магнитные фазы в интервале температур 9.4–20 К, Р с индексами — несоизмеримые магнитные фазы в интервале температур 2–9.4 К. Обозначения, связанные с магнитными превращениями вдоль тетрагональной оси, помечены верхним индексом с.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль кристаллографических осей [100] и [001] в магнитном поле 0.03 Тл изображены на рис. 1. В целом представленные результаты совпадают с данными, полученными в работах [5, 7, 11]. Наблюдается явная анизотропия магнитного момента при ориентациях магнитного поля вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси. На первый взгляд, магнитная восприимчивость вдоль тетрагональной оси монотонно растет при понижении температуры

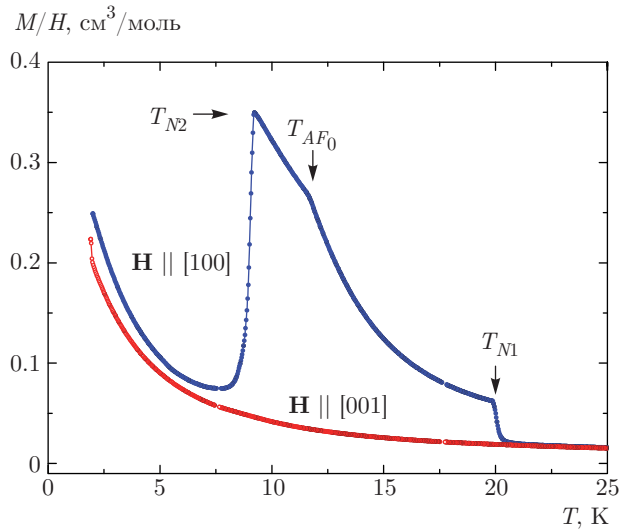


Рис. 1. (В цвете онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль кристаллографических осей [100] и [001] в магнитном поле 0.03 Тл

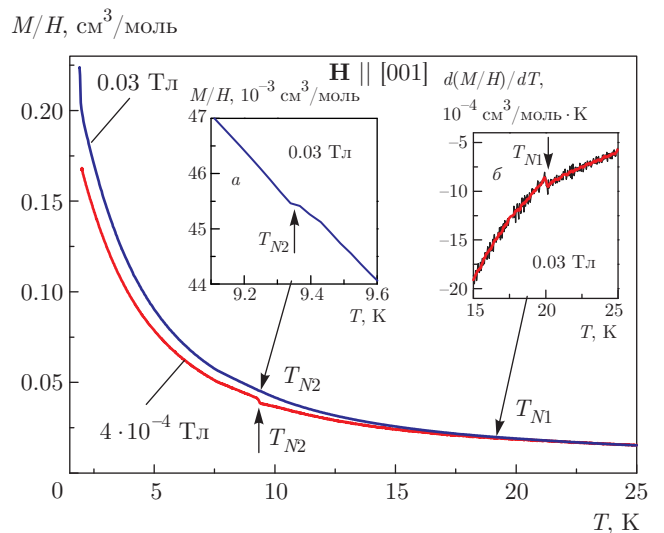


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях. Магнитное поле параллельно тетрагональной оси кристалла

почти по закону Кюри–Вейса, немного отклоняясь от него при низких температурах. Однако при внимательном рассмотрении можно заметить слабо выраженные признаки фазовых превращений: скачок магнитной восприимчивости из несоизмеримой фазы в модулированную при температуре  $T_{N2} = 9.4$  К и магнитном поле  $H \approx 4 \cdot 10^{-4}$  Тл (рис. 2) и скачок производной в точке фазового перехода из упорядоченного в парамагнитное состояние при  $T_{N1} = 20$  К (рис. 2б). Кроме того, можно видеть вырождение

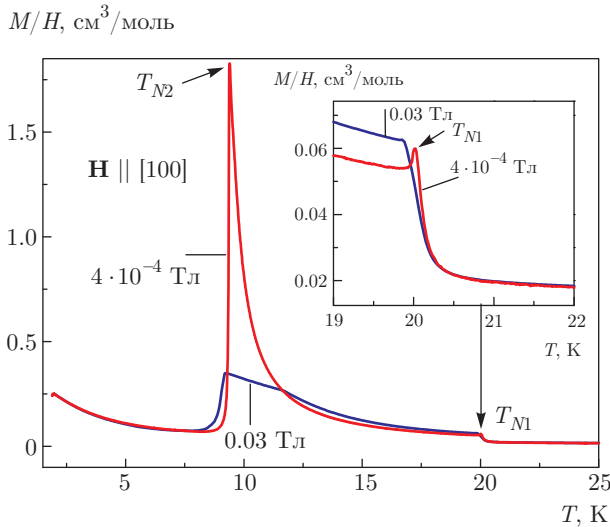


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимости магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях. Магнитное поле параллельно оси [100]

скачкообразного поведения при температуре  $T_{N2}$  с увеличением магнитного поля до  $0.03 \text{ Тл}$  (рис. 2 и вставка *a*).

Аналогичная ситуация наблюдается в магнитном поле, направленном вдоль оси [100]: уже при незначительном увеличении магнитного поля происходит резкое изменение признаков фазового перехода. На рис. 3 изображена зависимость магнитной восприимчивости от температуры в магнитных полях  $H \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$  и  $H = 0.03 \text{ Тл}$ . Как видно из рис. 3, при переходе из несоизмеримой фазы в модулированную при температуре  $T_{N2}$  функция  $\chi(T)$ , стремящаяся к бесконечности в точке перехода в поле  $H \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$ , вырождается в конечный скачок уже в относительно небольшом поле  $0.03 \text{ Тл}$ . Менее заметный пик магнитной восприимчивости при переходе из модулированной фазы в парамагнитное состояние при температуре  $T_{N1}$  размывается в почти простую ступеньку при  $0.03 \text{ Тл}$  (см. вставку на рис. 3). Здесь стоит упомянуть работу Ненерта [12], в которой представленные результаты измерений магнитного момента кардинально отличаются от результатов наших измерений и данных, приведенных в работах [5, 11], что, по всей вероятности, связано с ошибкой в ориентации кристалла и некорректными расчетами при вычислении магнитной восприимчивости.

Далее рассмотрим полевые зависимости магнитного момента при низких температурах. На рис. 4 изображены кривые насыщения магнитного момента при температуре  $2 \text{ К}$ . Наблюдается слабая ани-

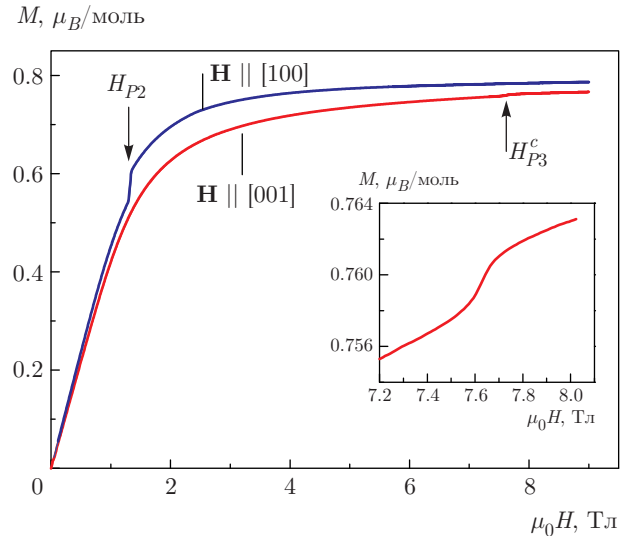


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полевые зависимости магнитного момента при температуре  $2 \text{ К}$ . Магнитное поле направлено параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси кристалла

зотропия насыщения магнитного момента в магнитном поле, направленном вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси. Ближе к области насыщения происходит фазовый переход в поле  $H_{P2}$ , который сопровождается ярко выраженным скачком магнитного момента в магнитном поле, параллельном направлению [100], тогда как в магнитном поле, направленном вдоль тетрагональной оси кристалла, скачок магнитного момента слабо выражен и происходит при значительно больших значениях магнитного поля  $H_{P3}^c$  практически в области насыщения магнитного момента. Эффективные магнитные моменты, определенные из высокотемпературной части магнитной восприимчивости в направлениях [001] и [100], равны соответственно  $\mu_{eff} = 1.86\mu_B$  и  $\mu_{eff} = 1.83\mu_B$ . В целом эти величины близки к значению  $\mu_{eff} = 1.77\mu_B$ , полученному в работе [13]. Незначительная разница, по-видимому, связана с погрешностью определения магнитного поля и разной геометрией образцов. Оценка магнитного момента насыщения дает значение  $\mu_s \approx 0.79\mu_B$ . Таким образом, эффективный магнитный момент без учета орбитального момента дает значение спина  $0.54$ , близкое к значению спина  $S = 1/2$  для  $\text{Cu}^{2+}$ ; при этом из величины магнитного момента насыщения получается несколько заниженное значение. Грубая оценка в линейном приближении дает значение магнитного поля, при котором может наступить насыщение магнитного момента, равное приблизительно  $100 \text{ Тл}$ .

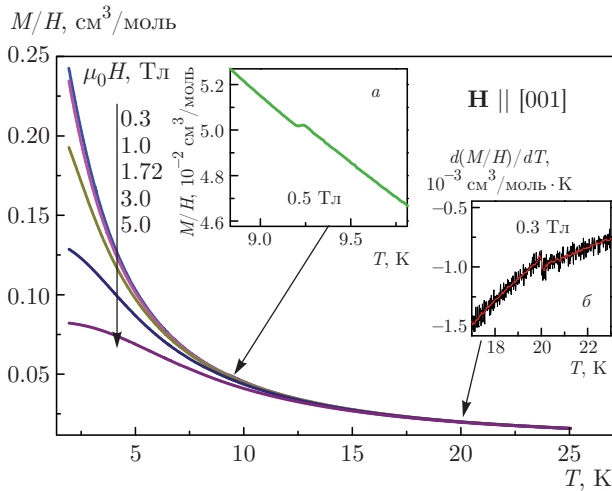


Рис. 5. (В цвете онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  для различных величин внешнего поля ( $\mu_0 H = 0.3, 0.5, 1, 1.72, 3, 5$  Тл), приложенного вдоль тетрагональной оси кристалла

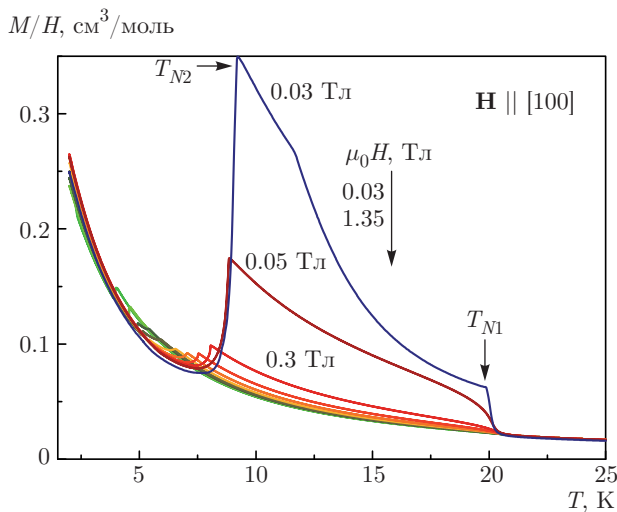


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в магнитных полях ( $\mu_0 H = 0.03, 0.08, 0.3, 0.5, 0.7, 0.88, 1.05, 1.15, 1.25, 1.35$  Тл), приложенных вдоль оси [100]

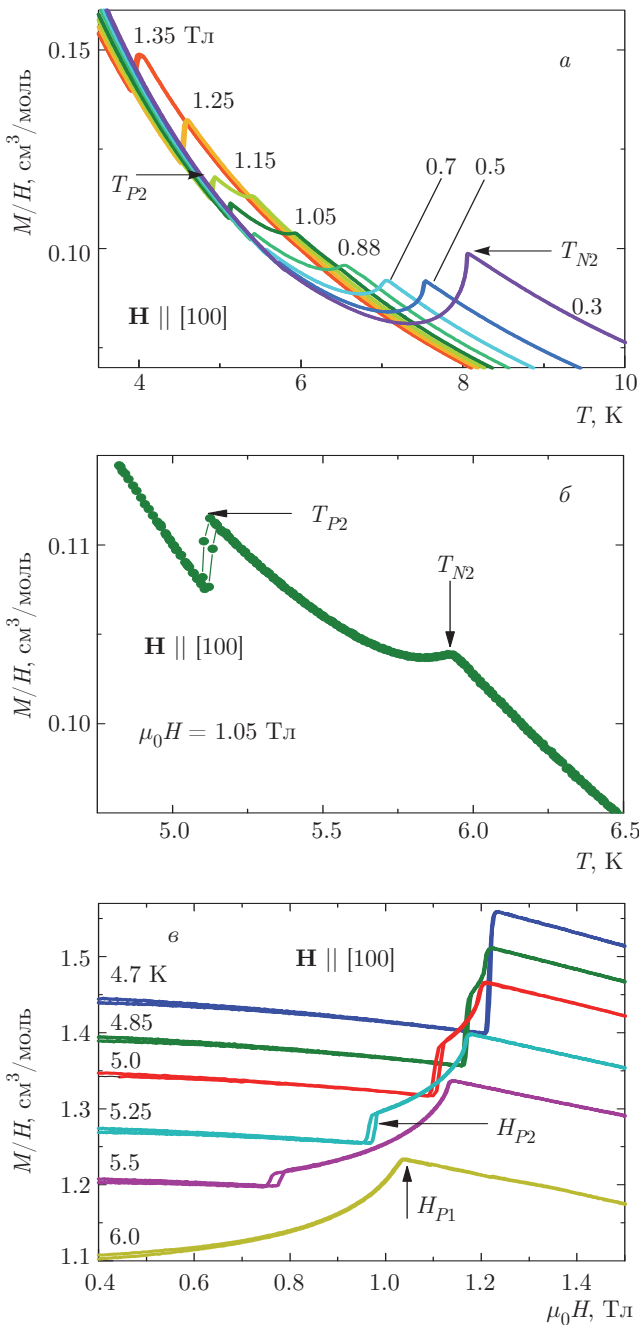
Перейдем к рассмотрению поведения магнитных свойств в сильных магнитных полях. На рис. 5 и 6 изображены зависимости магнитной восприимчивости от температуры при постоянных магнитных полях, направленных вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси<sup>1)</sup>. Как видно на рис. 5 и 6, поведение

<sup>1)</sup> На большинстве рисунков представлена магнитная восприимчивость, так как изменение магнитного момента при значительной разнице магнитных полей не позволяет наглядно представить динамику фазовых переходов.

магнитной восприимчивости фактически отражает почти линейный характер магнитного момента (при постоянной температуре) при относительно высоких температурах и слабых магнитных полях. При температуре ниже 10 К магнитный момент начинает стремиться к насыщению уже при  $H = 3$  Тл (рис. 5). Удивительно, но слабо выраженные в малых полях изменения магнитной восприимчивости, указывающие на фазовый переход из несоизмеримой фазы в модулированную при температуре  $T_{N2}$  (рис. 5а), незначительно меняются по амплитуде даже близко к области перехода в индуцированный ферромагнетик. Это дает возможность проследить зависимость критической температуры  $T_{N2}$  от магнитного поля вплоть до поля насыщения. Заметим, что точка перехода  $T_{N1}$  из слабоферромагнитной фазы в парамагнитное состояние практически не определяется в полях выше 5 Тл при существующей погрешности эксперимента. Последнее, возможно, связано с тем, что при увеличении магнитного поля граница между парамагнитной и слабоферромагнитной фазами размывается из-за постепенного перехода парамагнитной фазы в индуцированную ферромагнитную.

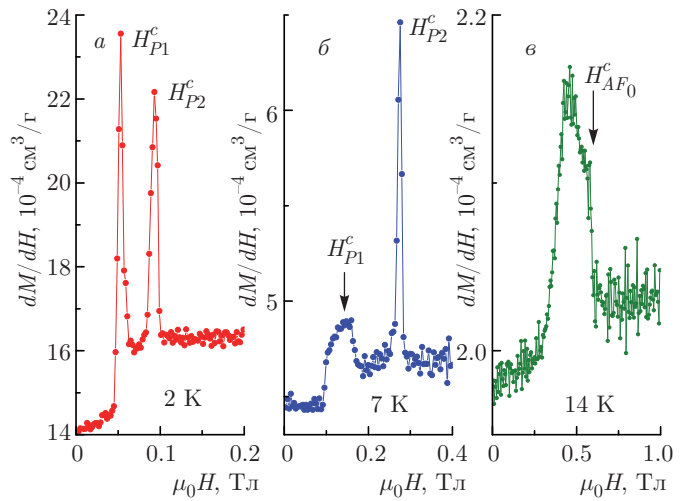
На рис. 6 можно проследить эволюцию упомянутых выше фазовых переходов при изменении магнитного поля, направленного вдоль оси [100]. Как и следовало ожидать (см. рис. 1, 3, 4), переход из несоизмеримой фазы в модулированную при температуре  $T_{N2}$  и из модулированной в парафазу при  $T = T_{N1}$  сопровождается резко выраженными аномалиями, деградирующими по мере увеличения магнитного поля (рис. 6). Скачок магнитной восприимчивости при температуре  $T_{N1}$  на границе парамагнитной и модулированной фаз размывается при увеличении магнитного поля. Резкая аномалия при  $T = T_{N2}$ , связанная с переходом между модулированной и несоизмеримой фазами, сдвигается в сторону низких температур, уменьшаясь по амплитуде.

Рассмотрим внимательно сечения магнитной восприимчивости вдоль кривых при постоянном магнитном поле и температуре в магнитном поле, направленном вдоль оси [100] (рис. 7). Фазовый переход в диапазоне магнитных полей 0.3–1.25 Тл (рис. 7а) и температур 4.85–5.5 К (рис. 7б) расщепляется на два перехода, один из которых происходит с явными гистерезисами температуры (рис. 7б) и магнитного поля. Последнее, очевидно, свидетельствует в пользу классического перехода первого рода; при этом чем меньше амплитуда изменения магнитной восприимчивости, тем больше величина гистерезиса.

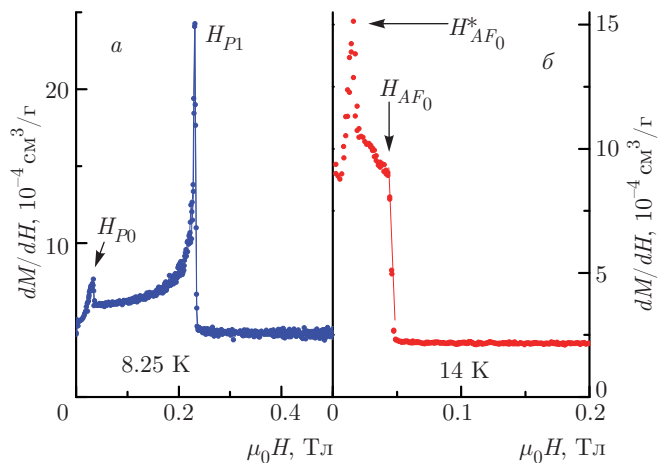


**Рис. 7.** (В цвете онлайн) Температурные зависимости  $M/H$  в магнитных полях  $\mu_0 H = 0.3, 0.5, 0.7, 0.88, 1.05, 1.15, 1.25, 1.35$  Тл (а) и  $1.05$  Тл (б), а также зависимость  $M/H$  от магнитного поля при постоянной температуре (в). Магнитное поле направлено вдоль оси [100]

Учитывая значительное изменение магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях (см. рис. 2 и 3), стоит обратить внимание на область магнитных полей  $H < 0.5$  Тл. На рис. 8 и 9 изображено характерное поведение магнитной восприимчиво-



**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от магнитного поля, направленного вдоль оси [001], при температурах 2 К (а), 7 К (б) и 14 К (в)



**Рис. 9.** (В цвете онлайн) Зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от магнитного поля, направленного вдоль оси [100], при температурах 8.25 К (а) и 14 К (б)

сти в модулированной и несоизмеримой фазах. На рис. 10 показаны начальные участки полевых зависимостей, измеренных при  $T = 10$  К для направлений поля вдоль осей [100] и [110] и при  $T = 13$  К для направления [100]. Как видно из рис. 8а, б, в слабых магнитных полях наблюдаются две особые точки,  $H_{P1}^c$  и  $H_{P2}^c$ , в несоизмеримой фазе, и характерная точка  $H_{AF0}^c$  (рис. 8в) в модулированной фазе; магнитное поле направлено вдоль оси [001]. Похожая картина наблюдается в магнитном поле, направленном вдоль оси [100], только в диапазоне температур 10–20 К существуют две явно выраженные характерные особенности,  $H_{AF0}^*$  и  $H_{AF0}$ , при

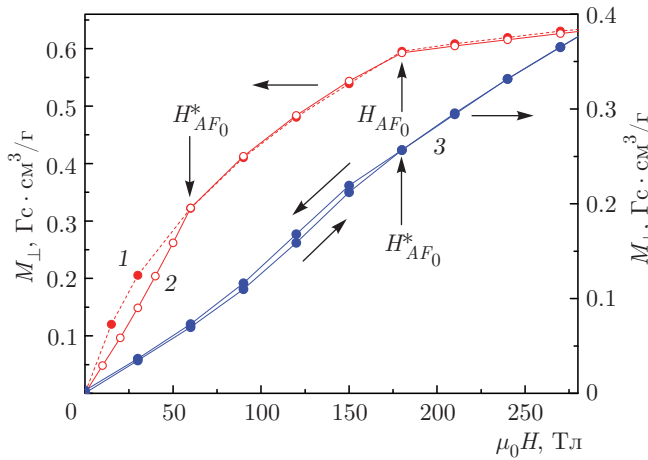


Рис. 10. (В цвете онлайн) Полевые зависимости магнитного момента: кривая 1 —  $T = 10$  К,  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ; 2 —  $T = 10$  К,  $\mathbf{H} \parallel [100]$ ; 3 —  $T = 13$  К,  $\mathbf{H} \parallel [100]$

меньших значениях магнитного поля (рис. 9б). При температурах ниже фазового перехода в несоизмеримую фазу явно прослеживается только один пик  $H_{P0}$  (помимо пика, соответствующего фазовому переходу  $AF_1-P_1$ ), который практически исчезает при температуре ниже 8 К (рис. 9а). Можно предположить, что отсутствие низкотемпературного дублета в направлении  $[100]$  связано с очень малым значением поля и просто находится вне пределов погрешности данных измерений, что не исключает, конечно же, возможности существования единственного фазового превращения в узком диапазоне температур.

#### 4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ МЕТАБОРАТА МЕДИ. ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных измерений представлены на фазовых диаграммах. Предлагаемые фазовые диаграммы метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в диапазоне температур 2–25 К и магнитных полей до 9 Тл приведены на рис. 11 и 12. Детальные исследования фазовых диаграмм в сравнении с опубликованными ранее фазовыми диаграммами в магнитном поле [6, 14, 15] показывают, что в метаборате меди существуют магнитные фазовые переходы, не выявленные в предыдущих экспериментах. Рассмотрим подробнее полученные результаты.

По результатам исследований спектра магнитного резонанса [6] сделано предположение, что в интервале температур  $T_{N1}-T_{N2}$  в отсутствие магнитного поля реализуется геликоидальное магнитное состояние с большим периодом. Косвенным подтверждением этого предположения может служить

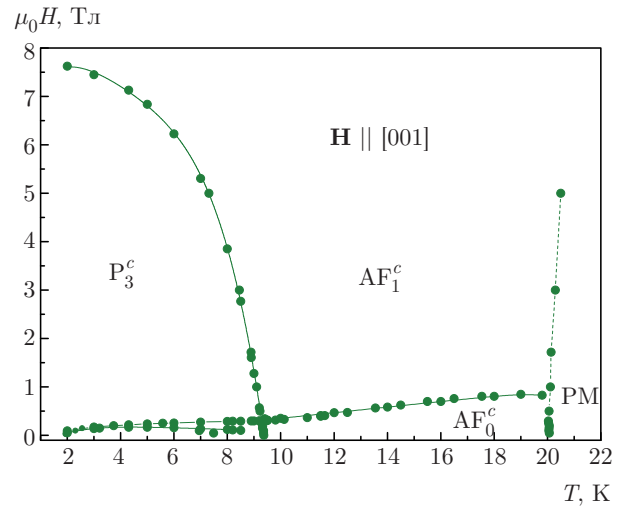


Рис. 11. (В цвете онлайн) Магнитная фазовая диаграмма метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Направление магнитного поля вдоль оси  $[001]$

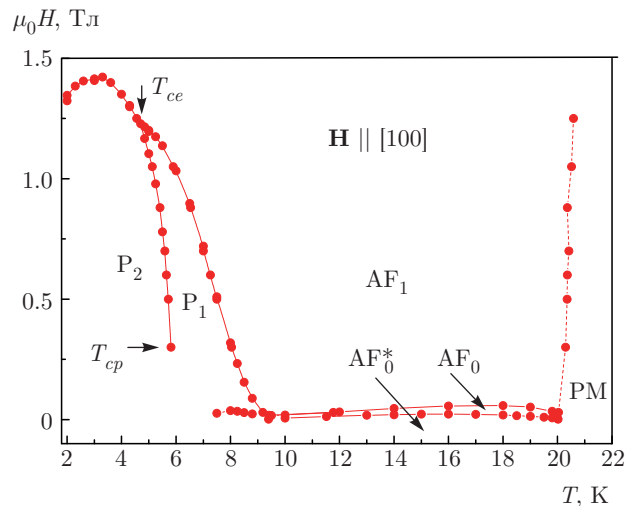


Рис. 12. (В цвете онлайн) Магнитная фазовая диаграмма метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Направление магнитного поля вдоль оси  $[100]$

существование пика магнитной восприимчивости в почти нулевом поле (см. вставку на рис. 3). Магнитный момент ионов меди  $\text{Cu(B)}$  в соизмеримой фазе направлен вдоль тетрагональной оси, тогда как ионы меди  $\text{Cu(A)}$  образуют антиферромагнитную сетку в базисной плоскости [3]. Фазовый переход при  $T = 20$  К в магнитном поле  $H \approx 4 \cdot 10^{-4}$  Тл, направленном вдоль оси  $[100]$ , сопровождается небольшим пиком магнитной восприимчивости (см. вставку на рис. 3). В случае  $H \parallel [001]$  о фазовом переходе свидетельствует едва заметный скачок производной при температуре  $T_{N1}$  (см. рис. 2б).

В магнитном поле, направленном вдоль оси [100], в интервале температур  $T_{N1}-T_{N2}$  слабоферромагнитное состояние является индуцированным и возникает в магнитном поле, превышающем некоторое критическое значение  $H_{AF_0}$ . В магнитном поле меньше  $H_{AF_0}$  магнитная структура метабората меди предполагается модулированной [6], что приводит к отсутствию спонтанного магнитного момента. В этом состоянии полевые зависимости намагниченности в направлениях [100] и [110] различаются в малых полях. Выше на рис. 10 показаны начальные участки полевых зависимостей, измеренных при  $T = 10$  К в магнитных полях, направленных вдоль осей [100] и [110]. В направлении [110] зависимость 1 является гладкой, без точек перегиба, тогда как для направления [100] полевая зависимость намагниченности 2 сначала идет ниже зависимости для оси [110], а затем, начиная с поля  $H = H_{AF_0}^*$ , обе зависимости совпадают. Для направления [100] дифференциальная восприимчивость в поле  $H_{AF_0}^*$  меняется скачком. Различие полевых зависимостей связано с магнитной анизотропией в базисной плоскости  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ .

В работе [16] теоретически и экспериментально на примере  $\text{FeGe}_2$  показано, что в легкоплоскостных антиферромагнетиках тетрагональной симметрии при намагничивании в базисной плоскости в легком направлении магнитный момент линейно увеличивается с полем, а спин-переориентационный переход в базисной плоскости происходит при ориентации магнитного поля в трудном направлении, расположенном под углом  $\pi/4$  к легкому. Следовательно, в базисной плоскости  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  направление [110] является легким, а поле  $H_{AF_0}^*$  является полем спиновой переориентации, в котором заканчивается процесс вращения магнитных моментов от легкого направления [110] к трудному [100]. Из нейтронных данных [3] также следует, что направление [110] является легким направлением в базисной плоскости. В  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , в отличие от коллинеарного соединения  $\text{FeGe}_2$ , полевые зависимости как в легком [110], так и в трудном [100] направлениях нелинейны вплоть до поля  $H_{AF_0}$ . Скорее всего, это связано с модулированным характером структуры в этом состоянии. В магнитном поле модулированная структура превращается в веерную, и из-за тетрагональной анизотропии в плоскости поведение намагниченности будет зависеть от того, в каком из этих двух направлений складывается веерная структура.

При прямом и обратном ходе магнитного поля (см. рис. 10,  $T = 13$  К) при  $H < H_{AF_0}^*$  наблюдается магнитный гистерезис, что говорит о том, что пе-

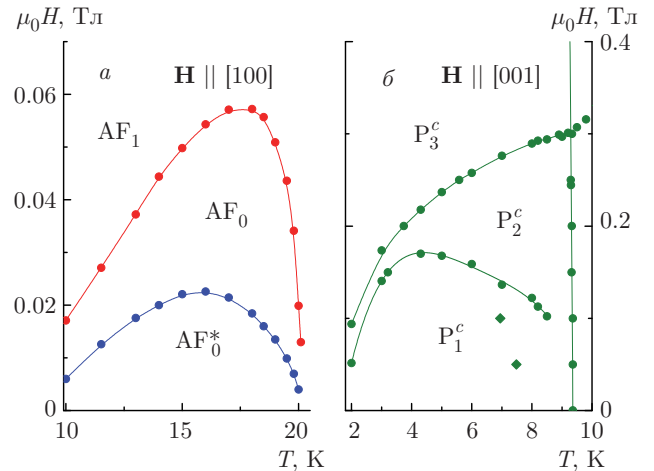


Рис. 13. (В цвете онлайн) Фазовые диаграммы в диапазонах температур 10–20 К (*а*,  $\mu_0 H < 0.07$  Тл,  $\mathbf{H} \parallel [100]$ ) и 2–10 К (*б*,  $\mu_0 H < 0.4$  Тл,  $\mathbf{H} \parallel [001]$ )

реориентация является фазовым переходом первого рода. При намагничивании в базисной плоскости в трудном направлении [100] в малых полях появляется дополнительная фазовая граница, обусловленная спиновой переориентацией в базисной плоскости. С этой переориентацией связано появление пика дифференциальной восприимчивости (см. рис. 9б) в магнитном поле 0.016 Тл при температуре 14 К. С ростом температуры поле спиновой переориентации  $H_{AF_0}^*$  сначала увеличивается, выходя на максимум в области 16 К, затем с приближением к температуре Нееля начинает уменьшаться (рис. 13а). Похожую зависимость от температуры имеет критическое поле фазового перехода  $\text{AF}_0\text{--AF}_1$  в индуцированное слабоферромагнитное состояние (рис. 13а). Границы фаз  $\text{AF}_0$  и  $\text{AF}_1$  проведены по характерным точкам, изображенным на рис. 1 ( $T_{AF_0}$ ) и 9б ( $H_{AF_0}$ ).

При дальнейшем понижении температуры происходит фазовый переход в другую магнитную структуру, которая, по данным работы [3], является несоизмеримой, и картина магнитной фазовой диаграммы заметно усложняется. На рис. 13б представлен фрагмент фазовой диаграммы в магнитном поле до 0.4 Тл, направленном вдоль оси [001], в интервале температур 2–10 К. В малых магнитных полях существуют по меньшей мере два разных магнитных состояния, ограниченных линиями  $P_1^c$ ,  $P_2^c$ . В магнитном поле наблюдаются два отчетливых пика дифференциальной восприимчивости (см. рис. 8а,б —  $H_{P_1}^c$ ,  $H_{P_2}^c$ ). Такое поведение можно интерпретировать как переориентацию спинов в В-подсистеме. В отсутствие магнитного по-

ля В-подсистема имеет антиферромагнитную компоненту вдоль тетрагональной оси [3], которая может являться причиной магнитного перехода.

Таким образом, в спиральном состоянии в малых полях антиферромагнитные векторы В-подсистемы образуют конус. Мы предполагаем, что в области полей  $H_{P1}-H_{P2}$ , направленных вдоль оси [001], происходит магнитный переход, в результате которого конус антиферромагнитных векторов плавно распрямляется, превращаясь в плоскую спираль, лежащую в базисной плоскости. В слабом магнитном поле, направленном вдоль оси [100], в интервале температур 2–9.4 К обнаружен только один магнитный переход (см. рис. 9а —  $H_{P0}$  и рис. 12) и только в диапазоне температур 7.5–8.8 К. Пока не ясно, связан ли этот переход с обнаруженной недавно фазой с эллиптической спиновой структурой [8]. Можно только отметить, что фаза  $P_0$  ограничена близким температурным диапазоном.

Перейдем к рассмотрению характера фазового перехода из соизмеримой фазы в несоизмеримую. В магнитном поле, приложенном вдоль тетрагональной оси, фазовый переход сопровождается едва заметным размытым скачком (см. рис. 2а и вставку на рис. 4). На фазовой диаграмме, изображенной выше на рис. 11, соответствующая граница разделяет фазы  $AF_1^c$  и  $P_3^c$ . Фазовый переход  $AF_1^c-P_3^c$  сопровождается скачком поперечной намагниченности с гистерезисом [17] и скачком магнитострикции [15], что однозначно указывает на существование перехода первого рода. Скачок поперечной намагниченности [17] близок к величине слабоферромагнитного момента в базисной плоскости. Это доказывает, что при температуре ниже  $T_{N2}$  при достижении критического поля происходит переход в индуцированное слабоферромагнитное состояние. Фазовый переход  $AF_1^c-P_3^c$  при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси связан с тем, что спиральное магнитное состояние является коллективным магнитным состоянием метабората меди, в формировании которого важную роль играют обе подсистемы ионов меди. Намагничивание вдоль тетрагональной оси при низких температурах насыщает слабую В-подсистему, выстраивая ее вдоль направления поля. Спиральное состояние существует до тех пор, пока поперечные компоненты магнитных моментов этой подсистемы отличны от нуля [4]. Скачок продольной намагниченности связан со слабой подсистемой. Последнее объясняется тем, что поперечные компоненты намагниченности В-подсистемы при переходе скачком обращаются в нуль. Это приводит к небольшому скачку продольной намагниченности в

направлении тетрагональной оси и к разрушению спирального состояния.

Ситуация в магнитном поле, приложенном вдоль оси [100], несколько иная. Фазовый переход  $AF_1-P_1$  (см. рис. 7 —  $T_{N2}, H_{P1}$ ), возможно, соответствует фазовому переходу второго рода и определяет границу соизмеримой и несоизмеримой фаз в магнитном поле. При увеличении магнитного поля в направлении [100] фазовый переход неожиданно расщепляется на два (см. рис. 7) и появляется новая фаза  $P_2$ . Фазовый переход  $P_1-P_2$  (см. рис. 12) без сомнений является переходом первого рода с заметным гистерезисом (см. рис. 7 —  $H_{P2}, T_{P2}$ ). Судя по характерному поведению магнитного момента (см. рис. 4 —  $H_{P2}$ ), магнитный переход в фазу  $P_2$  (см. рис. 12) имеет признаки спин-флоп-перехода. Можно предположить, что фазовый переход с границами  $P_1-P_2$  и  $AF_1-P_2$  является спин-флоп-переходом, связанным со слабой анизотропией в базисной плоскости (см. рис. 12). Как видно из фазовой диаграммы (рис. 12), линия фазового перехода второго рода  $AF_1-P_1$  оканчивается на линии перехода первого рода типа спин-флоп в точке  $T_{ce}$ , которая, скорее всего, является конечной критической точкой.

Стоит отметить еще одну любопытную особенность, которая хорошо видна на рис. 12. Линия фазового перехода  $P_1-P_2$ , соответствующая направлению магнитного поля [100], как будто бы заканчивается в точке  $T_{cp}$  с координатами около 5.8 К и 0.3 Тл. Простое окончание фазового перехода первого рода невозможно, поэтому следует думать, что здесь мы имеем дело с критическим или поликритическим явлением. Нужно подчеркнуть, что экспериментально не удалось обнаружить признаков каких-либо превращений в магнитных полях при  $T < 0.3$  Тл вблизи  $T_{cp}$  в пределах погрешности эксперимента. Очевидно, что необходимо провести детальные исследования поведения термодинамических параметров, по крайней мере теплоемкости и теплового расширения, в окрестностях точек  $T_{ce}$  и  $T_{cp}$ .

Обобщим изложенное выше. Эволюция аномалий магнитной восприимчивости в несоизмеримой фазе позволяет утверждать, что при температуре  $T \approx 4.7$  К и магнитном поле  $H \approx 1.2$  Тл, направленном вдоль оси [100], существует конечная критическая точка  $T_{ce}$ , в которой линия непрерывного фазового перехода пересекается с линией фазового перехода первого рода [18]. Ориентационный магнитный фазовый спин-флоп-переход  $P_1-P_2$  сопровождается гистерезисами по температуре и магнитному полю и является фазовым переходом первого рода. Линия фазового перехода  $P_1-P_2$  заканчивается в точ-



ке  $T_{cp}$ , возможно, являющейся критической точкой. Фазовый переход из несоизмеримой фазы в соизмеримую в магнитном поле вдоль оси [001] является переходом первого рода [15, 17]. Магнитные переходы в слабых магнитных полях, вероятней всего, имеют характер первого рода.

Представленные фазовые диаграммы в общем согласуются с ранее опубликованными результатами [5–7]. В интервале температур 2–10 К в магнитном поле обнаружены не выявленные ранее магнитные фазы, приводящие к существованию по меньшей мере одной поликритической точки. Можно также отметить, что в результате исследования магнитного момента не удалось выявить явных признаков двух фазовых переходов при температурах 8.5 К и 8 К в несоизмеримой фазе, которые найдены в работе [8] оптическими методами, а также «кармана» солитонной решетки в магнитных полях  $H \approx 1\text{--}1.5$  Тл и температуре ниже 4 К [7].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам измерений магнитного момента в диапазонах температур 2–300 К и магнитных полей до 9 Тл построены магнитные фазовые диаграммы метабората меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . В интервале температур 2–9.4 К обнаружены новые магнитные фазовые состояния, для выяснения природы которых необходимы дополнительные, в первую очередь нейтронографические, исследования. Поведение аномалий магнитной восприимчивости в несоизмеримой фазе позволяет утверждать, что на фазовой диаграмме в магнитном поле, приложенном вдоль оси [100], при температуре  $T \approx 4.7$  К и магнитном поле  $H \approx 1.2$  Тл существует конечная критическая точка, а при температуре  $T \approx 5.8$  К и магнитном поле  $H \approx 0.3$  Тл — возможно, критическая точка. Ориентационный типа спин-флоп фазовый переход в фазу  $P_2$  сопровождается гистерезисами по температуре и магнитному полю и является фазовым переходом первого рода. Магнитные переходы в слабых магнитных полях, вероятней всего, имеют характер первого рода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 18-02-00183-а) и Программы президиума РАН «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения». Авторы благодарны И. П. Зиброву за измерения параметров решетки и К. Н. Болдыреву за привлечение внимания к данной теме. К. Н. Болдырев также поделился с нами име-

ющимися образцами. Авторы весьма признательны С. С. Хасанову за изготовление ориентированных образцов. Особую благодарность хотелось бы выразить С. М. Стишову за всестороннюю поддержку работы и плодотворное обсуждение результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, and S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27**, 677 (1971).
2. B. Roessli, J. Schefer, G. A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, and L. Bezmaternikh, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1885 (2001).
3. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub, and G. A. Petrakovskii, *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
4. С. Н. Мартынов, А. Д. Балаев, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 785 (2007).
5. G. A. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinaov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, and U. Staub, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 105 (1999).
6. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, М. А. Попов, К. А. Саблина, Л. А. Прозорова, С. С. Социн, Г. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 1058 (2003).
7. Y. Kousaka, S. Yano, M. Nishi, K. Hirota, and J. Akimitsu, *J. Phys. Chem. Sol.* **68**, 2170 (2007).
8. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247210 (2015).
9. Г. А. Петраковский, К. А. Саблина, Д. А. Великанов, А. М. Воротынов, Н. В. Волков, А. Ф. Бовина, *Кристаллография* **45**, 926 (2000).
10. K. S. Aleksandrov, B. P. Sorokin, D. A. Glushkov, L. N. Bezmaternykh, S. I. Burkov, and S. V. Belushchenko, *Phys. Sol. St.* **45**, 41 (2003).
11. Г. А. Петраковский, А. Д. Балаев, А. М. Воротынов, *ФТТ* **42**, 313 (2000).
12. G. Nénert, L. N. Bezmaternykh, A. N. Vasiliev, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **76**, 144401 (2007).
13. G. A. Petrakovskii, A. I. Pankrats, M. A. Popov, A. D. Balaev, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, K. A. Sablina, B. Roessli, J. Schefer, A. Amato, U. Staub, M. Boehm, and B. Ouladdiaf, *Low Temp. Phys.* **28**, 606 (2002).

14. M. Fiebig, I. Sanger, and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 6960 (2003).
15. А. И. Панкрац, Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Г. Шимчак, А. Набиалек, Б. Кундыс, *ФТТ* **48**, 312 (2006).
16. К. Б. Власов, Р. И. Зайнуллина, М. А. Миляев, *ЖЭТФ* **99**, 300 (1991).
17. A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Tugarinov, K. Sablina, L. Bezmaternykh, R. Szymczak, M. Baran, B. Kundys, and A. Nabialek, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e388 (2006).
18. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1999).