

Магнитоотрицательные исследования магнитных фазовых переходов в метаборате меди CuB_2O_4

© А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, Г. Шимчак*, А. Набиалек*, Б. Кундыс*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

E-mail: pank@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2005 г.)

При различных температурах ниже температуры Нееля измерены полевые зависимости продольной и поперечной магнитоотрицательности метабората меди CuB_2O_4 в магнитном поле вдоль тетрагональной оси и в базисной плоскости. Обнаружены скачки магнитоотрицательности при индуцированных магнитным полем фазовых переходах в соизмеримое слабоферромагнитное состояние, а также плавный рост магнитоотрицательности в полях выше и ниже критического. Показано, что в магнитном поле вдоль тетрагональной оси магнитоотрицательность обусловлена главным образом объемным расширением кристалла. По экспериментальным данным построена магнитная фазовая диаграмма состояний метабората меди, намагниченного вдоль тетрагональной оси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16701).

PACS: 75.30.Kz, 75.80.+q

1. Введение

Оксидные соединения меди характеризуются большим разнообразием типов магнитного порядка. Среди исследованных кристаллов этой группы можно встретить коллинеарный трехмерный антиферромагнетик Bi_2CuO_4 [1], цепочечный спин-пайерлсовский магнетик CuGeO_3 [2,3], спиновое стекло CuGa_2O_4 [4], антиферромагнетик с нарушенной ладдерной структурой LiCu_2O_2 [5], триклинный ферромагнетик $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ [6] и другие магнитные структуры.

Среди этого многообразия структур тетрагональный кристалл метабората меди CuB_2O_4 занимает особое место. Исследование магнитных свойств этого соединения, обладающего сложной магнитной структурой, проводилось различными экспериментальными методами, включая рассеяние нейтронов [7,8], μSR [9,10], магнитный резонанс [11] и магнитные измерения [12]. Нейтронные исследования показали, что при $T < T_{\text{spont}} = 9.5 \text{ K}$ (где T_{spont} — температура спонтанного перехода) магнитное состояние кристалла является несоизмеримым с волновым вектором модуляции структуры, направленным вдоль тетрагональной оси. В интервале температур от 1.8 до 0.9 K кристалл испытывает серию из трех фазовых переходов в новые состояния, которые также являются модулированными [8,13]. Резонансные и магнитные измерения [13] позволили предположить, что и при температурах выше 9.5 K вплоть до температуры Нееля $T_N = 20 \text{ K}$ основное состояние также является модулированным и длиннопериодическим. В магнитном поле, перпендикулярном тетрагональной оси, модулированные состояния переходят в индуцированное полем слабоферромагнитное состояние, в котором спонтанный магнитный момент лежит в базисной плоскости кристалла.

Магнитная фазовая диаграмма метабората меди в перпендикулярном поле приведена в работе [13]. В то же время фазовые переходы в магнитном поле, приложенном вдоль тетрагональной оси кристалла, изучены мало. При исследовании магнитного резонанса для такой ориентации магнитного поля [11] были обнаружены аномалии резонансных свойств, свидетельствующие о переходе из несоизмеримого в соизмеримое слабоферромагнитное состояние. Причем температура такого перехода тем ниже температуры T_{spont} , чем выше частота магнитного резонанса. Это означает, что магнитное поле, приложенное вдоль тетрагональной оси, также приводит к фазовому переходу между несоизмеримым и соизмеримым состояниями и критическое поле перехода зависит от температуры. Недавно этот факт подтвержден с помощью исследования генерации второй оптической гармоники в CuB_2O_4 [14].

Целью настоящей работы является продолжение изучения фазовой диаграммы метабората меди CuB_2O_4 с помощью магнитоотрицательности, которая является одним из традиционных методов изучения магнитных фазовых переходов. Особое внимание уделено измерению магнитоотрицательности при намагничивании вдоль тетрагональной оси кристалла.

2. Экспериментальные результаты

Магнитоотрицательность измерена емкостным методом. В эксперименте для измерения поперечной и продольной магнитоотрицательности использованы две медные емкостные ячейки. Каждая ячейка состоит из экранированного плоского конденсатора, в котором один электрод неподвижен, а перемещение второго происходит из-за магни-

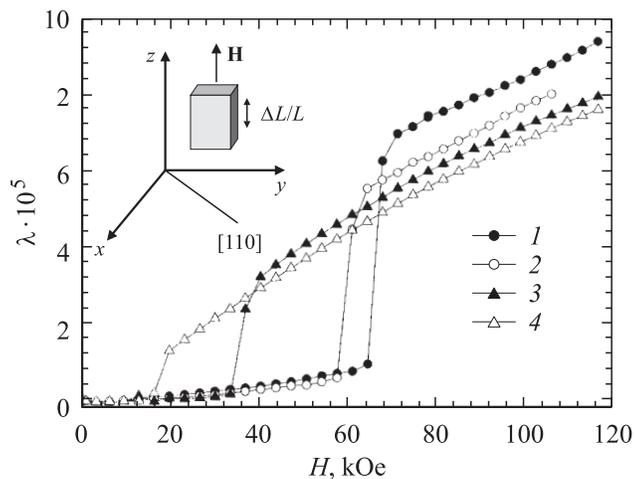


Рис. 1. Полевые зависимости продольной магнитострикции вдоль тетрагональной оси метабората меди при различных температурах. T, K : 1 — 5.5, 2 — 6.5, 3 — 8.5, 4 — 9.5. На вставке — геометрия эксперимента.

тострикции образца. Изменение емкости конденсаторов вследствие магнитострикции измерялось сверхточным мостом Andeen–Hagerling AX 2550A. Емкостная ячейка помещалась в сверхпроводящий соленоид Cryogenic Ltd. с магнитным полем до 12 Т. Температура ячейки с образцом регулировалась потоком газообразного гелия в интервале 5–15 К и во время измерения полевых зависимостей магнитострикции поддерживалась постоянной. При этом для увеличения точности измерений внешнее магнитное поле изменялось ступенчато, перед измерением образец выдерживался в каждой точке в течение нескольких секунд.

Образцы представляли собой пластинки с линейными размерами до 7 мм и толщиной около 2 мм, вырезанные в плоскостях [100] и [110]. Все измерения проводились в следующем режиме: охлаждение до заданной температуры без магнитного поля, а затем — измерение полевой зависимости магнитострикции при этой температуре.

На рис. 1 показаны полевые зависимости продольной магнитострикции, измеренные вдоль тетрагональной оси при нескольких температурах. Все зависимости имеют характерный вид: резкий скачок магнитострикции при некотором критическом поле и плавный монотонный рост с увеличением поля выше и ниже критического значения. Причем крутизна этих зависимостей в полях ниже и выше скачка различается в несколько раз. Кроме того, из сравнения полевых зависимостей для различных температур в области полей выше критических видно, что магнитострикция убывает при нагревании кристалла. Отметим также, что и величина скачка магнитострикции, и соответствующее значение критического поля уменьшаются с ростом температуры и стремятся к нулю с приближением к температуре T_{spont} .

Похожий вид имеют полевые зависимости поперечной магнитострикции, измеренные в направлении [110]

базисной плоскости при намагничивании также вдоль тетрагональной оси. Результаты измерений полевых зависимостей для трех температур показаны на рис. 2. Зависимости имеют те же характерные черты, что и для продольной магнитострикции при той же ориентации магнитного поля.

На рис. 3 показаны полевые зависимости продольной магнитострикции, измеренные в направлении [110] базисной плоскости при нескольких температурах, в том числе и выше T_{spont} . В этом случае критические поля при $T < T_{\text{spont}}$ значительно меньше, чем при намагничивании вдоль тетрагональной оси для тех же температур. Кроме того, и величина скачков магнитострикции на порядок меньше, чем в двух предыдущих случаях. Отметим также еще одну особенность: в этом случае магнитострикция при одном и том же значении поля увеличивается с ростом температуры.

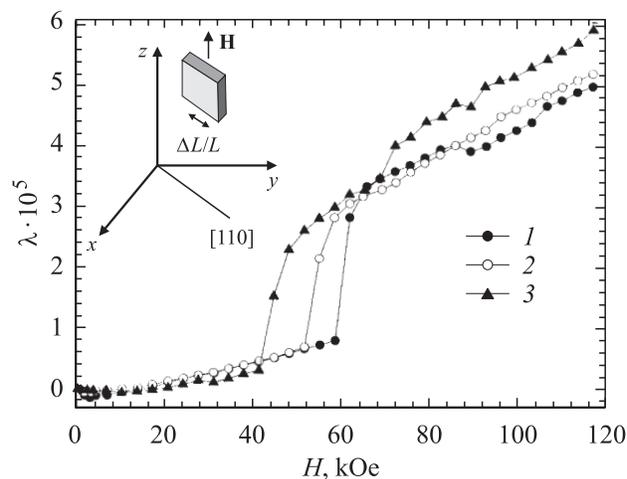


Рис. 2. Полевые зависимости поперечной магнитострикции при $\mathbf{H} \parallel c$ и различных температурах. T, K : 1 — 5.5, 2 — 6.5, 3 — 7.5. На вставке — геометрия эксперимента.

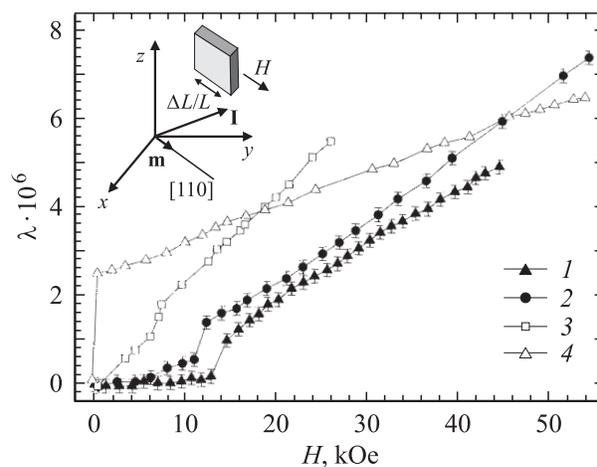


Рис. 3. Полевые зависимости продольной магнитострикции в базисной плоскости при различных температурах. T, K : 1 — 5.0, 2 — 5.8, 3 — 7.1, 4 — 12.8. На вставке — геометрия эксперимента.

3. Обсуждение результатов

Суммируя экспериментальные результаты, можно отметить две характерные черты полевых зависимостей магнитострикции: скачок (или иная особенность) в некотором критическом поле и плавное увеличение магнитострикции с ростом поля выше и ниже критического значения.

Критические поля, при которых наблюдаются скачки продольной магнитострикции в базисной плоскости при температурах ниже 10 К, соответствуют индуцированному магнитным полем фазовому переходу метабората меди из несоизмеримого в соизмеримое слабоферромагнитное состояние. Такие переходы регистрировались с помощью резонансных [11,13], магнитных [12] и нейтронографических [15] измерений. В частности, в работе [13] показано, что переходы в соизмеримое слабоферромагнитное состояние при температурах выше 9.5 К являются переходами второго рода. В критических полях при этих температурах на полевых зависимостях намагниченности наблюдаются резкие изломы.

Естественно предположить, что скачки магнитострикции, наблюдаемые при намагничивании вдоль тетрагональной оси кристалла, также соответствуют фазовым переходам между несоизмеримым и соизмеримым состояниями. Причем при температурах ниже $T_{\text{spont}} = 9.5$ К этот переход также является переходом первого рода. На рис. 4 показана температурная зависимость критических полей фазового перехода, полученная из измерений продольной и поперечной магнитострикции для $\mathbf{H} \parallel c$. Сравнение с аналогичной зависимостью для намагничивания в базисной плоскости показывает, что в обоих случаях критические поля уменьшаются при нагревании кристалла, стремясь к нулю при температуре спонтанного перехода T_{spont} . Однако абсолютные

значения полей для $\mathbf{H} \parallel c$ значительно больше, чем при намагничивании в базисной плоскости. Кроме того, для этой ориентации наблюдается заметное различие в величинах критических полей, полученных из продольной и поперечной магнитострикции при одних и тех же температурах. Мы предполагаем, что это различие связано с некоторой неточностью в ориентации образцов относительно магнитного поля.¹ Критические поля, при которых происходят скачки магнитострикции, близки к значениям полей фазовых переходов, найденным из оптических измерений [14] (рис. 4). На рис. 4 отмечено также значение температуры спонтанного перехода T_{spont} , полученное из измерений теплоемкости в отсутствие магнитного поля [10].

Температурная зависимость критического поля фазового перехода при $\mathbf{H} \parallel c$ представляет собой магнитную фазовую диаграмму кристалла для этой ориентации магнитного поля. Ниже фазовой границы располагается спиральная фаза, выше — соизмеримая слабоферромагнитная фаза. Следует отметить, что существование фазового перехода по магнитному полю при ориентации его в базисной плоскости, в которой лежат магнитные моменты при образовании спиральной структуры, не вызывает удивления. Магнитное поле искажает спиральную структуру, превращая ее сначала в веерную, а затем — в соизмеримую. В то же время фазовый переход в магнитном поле, ориентированном вдоль волнового вектора структуры, кажется на первый взгляд удивительным, поскольку при такой ориентации энергии спиральной и соизмеримой структур в магнитном поле одинаковы. На наш взгляд, причина фазового перехода в этом случае связана с существованием двух подсистем ионов меди в CuV_2O_4 . Известно [8,16], что двенадцать ионов меди в элементарной ячейке CuV_2O_4 занимают две неэквивалентные позиции, образуя упорядоченную подсистему с температурой Нееля $T_N = 20$ К (подсистема *A* — четыре иона Cu^{2+}) и слабоупорядоченную подсистему, частично поляризованную обменным взаимодействием с сильной подсистемой (подсистема *B* — восемь ионов Cu^{2+}). Несмотря на то что подсистема *B* является слабоупорядоченной, она играет важную роль в образовании модулированного состояния, образуя вместе с подсистемой *A* спиральную магнитную структуру. При намагничивании вдоль тетрагональной оси, как показывают магнитные измерения в сильных полях [17], подсистема *B* при низких температурах насыщается в полях порядка нескольких десятков кОе, выстраиваясь преимущественно вдоль направления магнитного поля. Таким образом, вклад этой подсистемы в образование спиральной структуры изменяется, в результате чего при достижении некоторого критического значения поля происходит переход в соизмеримое состояние.

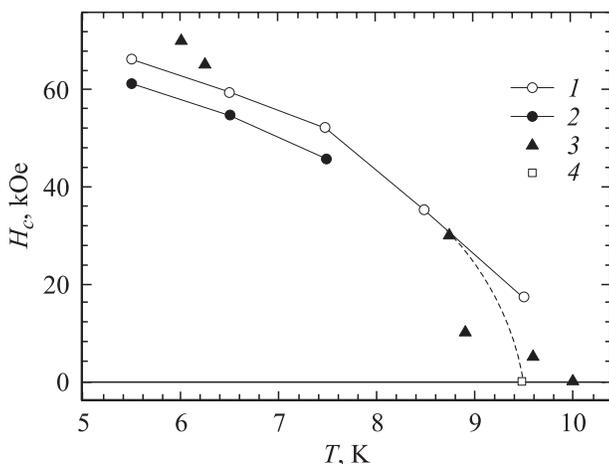


Рис. 4. Температурная зависимость критического поля фазового перехода из несоизмеримого в соизмеримое состояние по данным продольной магнитострикции (1), поперечной магнитострикции (2), оптических измерений [14] (3) и теплоемкости [10] (4).

¹ По предварительным данным магнитных измерений, наиболее резкая угловая зависимость критического поля перехода действительно наблюдается вблизи ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси. Данные измерения угловой зависимости будут опубликованы позже.

Очевидно, что скачок магнитострикции связан с изменением магнитного состояния метабората меди при фазовом переходе. Похожие полевые зависимости магнитострикции наблюдались в монокристаллах диспрозия и гольмия [18,19], в которых магнитострикция пренебрежимо мала в спиральном состоянии и скачком увеличивается при переходе из спирального в ферромагнитное состояние. Анализ полевых зависимостей продольной и поперечной магнитострикции при намагничивании вдоль тетрагональной оси позволяет предположить, что в нашем случае магнитострикция в спиральном состоянии также близка к нулю. Небольшая магнитострикция, наблюдаемая в полях меньше критических, может быть связана с участками кристалла, остающимися в соизмеримом состоянии. В работе [15] сообщается, что при приложении магнитного поля в базисной плоскости слабая интенсивность нейтронного пика (002), характерного для соизмеримой фазы, наблюдается в несоизмеримом состоянии. Интенсивность этого пика медленно нарастает с увеличением поля, затем скачком достигает максимального значения при фазовом переходе.

Следует обратить внимание на то, что при намагничивании вдоль тетрагональной оси кристалла и скачки магнитострикции, и плавное удлинение кристалла выше и ниже критического поля имеют одинаковые знаки как вдоль оси, так и в плоскости. Это означает, что магнитострикция, наблюдаемая при такой ориентации поля, представляет собой главным образом объемное расширение кристалла и обусловлена деформационной зависимостью обменной энергии. В таком случае магнитострикция определяется только величиной намагниченности кристалла и не зависит от ее направления. Поэтому, следуя работам [19,20], можно записать магнитострикционное удлинение в следующем виде:

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right) = [\lambda_1 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + \lambda_2 \alpha_z^2] m^2. \quad (1)$$

Как обычно в одноосных кристаллах, константы магнитострикции λ_1 и λ_2 отвечают за удлинение в базисной плоскости и вдоль тетрагональной оси; α_i — направляющие косинусы направления измерения магнитострикции, m — модуль полной намагниченности кристалла, нормированной на намагниченность насыщения. На рис. 5 приведены начальные участки полевых зависимостей продольной и поперечной магнитострикции, измеренные при температурах 5.5 и 6.5 К в магнитном поле вдоль тетрагональной оси. Экспериментальные данные для обеих магнитострикций при температуре 6.5 К хорошо описываются зависимостями (1), при построении которых использована экспериментальная полевая зависимость намагниченности [17], измеренная при этой температуре в магнитном поле вдоль тетрагональной оси.

Если принять во внимание тот факт, что магнитострикция в спиральном состоянии близка к нулю, то скачок магнитострикции при фазовом переходе для каждой температуры должен определяться значением

квадрата намагниченности в магнитном поле, равном критическому значению. На рис. 6 показана температурная зависимость скачков продольной магнитострикции при фазовом переходе вдоль тетрагональной оси. На этом же рисунке приведены нормированные температурные зависимости $m_c^2(T)$ и $m_c(T)$, построенные с использованием экспериментальных полевых зависимостей продольной намагниченности [17], измеренных при различных температурах в магнитном поле вдоль тетрагональной оси. Величина $m_c(T)$ представляет собой значение намагниченности в точке фазового перехода при температуре T . Вопреки предсказаниям формулы (1) поведение скачков магнитострикции лучше описывается температурной зависимостью $m_c(T)$. Из полевых зависимостей [17] также следует, что основной вклад в намагниченность m при низких температурах вносит слабая подсистема, поэтому и скачок магнитострикции,

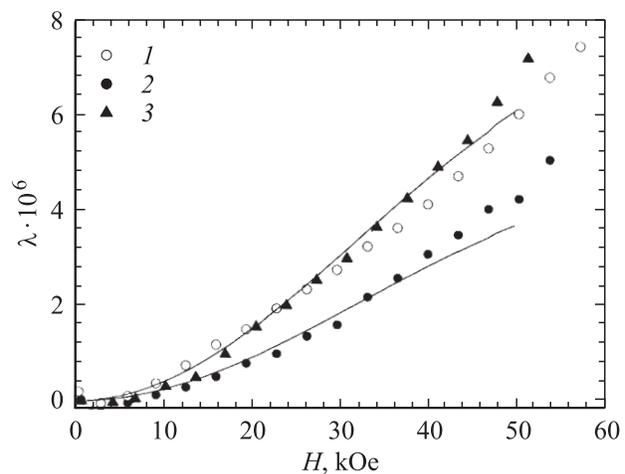


Рис. 5. Начальные участки полевых зависимостей продольной (1, 2) и поперечной (3) магнитострикции, измеренных при 5.5 (1) и 6.5 К (2, 3) для $\mathbf{H} \parallel c$. Сплошные линии построены по уравнению (1).

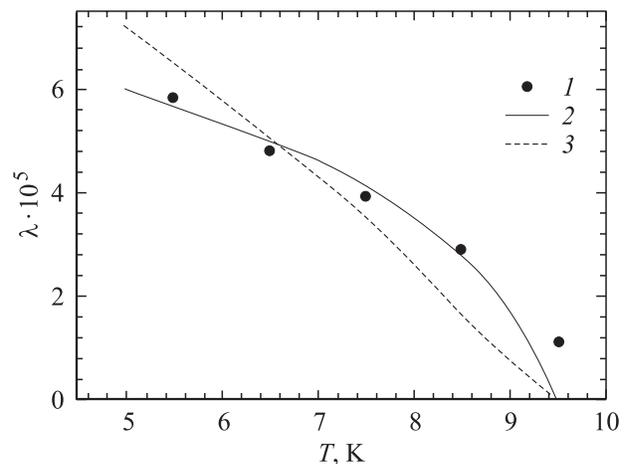


Рис. 6. Температурная зависимость скачка продольной магнитострикции при $\mathbf{H} \parallel c$ (1). Нормированные температурные зависимости: 2 — $m_c(T)$, 3 — $m_c^2(T)$.

и плавный ее рост выше критического поля при таком намагничивании обусловлены в основном слабой подсистемой ионов меди.

При намагничивании в базисной плоскости измерена только продольная магнитострикция, это не дает возможности установить, является ли магнитострикция в этом случае только объемной, или она включает также вклад линейной магнитострикции. Отметим, однако, что при $\mathbf{H} \perp c$ и скачки магнитострикции при фазовых переходах, и ее значения в обоих состояниях на порядок меньше, чем для $\mathbf{H} \parallel c$. Кроме того, выше уже отмечалась аномальная температурная зависимость магнитострикции для этого случая: магнитострикция увеличивается с ростом температуры. Можно предположить, что при намагничивании в базисной плоскости в магнитострикции присутствует также и линейный вклад, имеющий противоположный знак. И если эти вклады имеют различные температурные зависимости (например, линейный вклад уменьшается при нагревании быстрее, чем объемный), то такое сочетание вкладов могло бы объяснить и малую величину суммарной магнитострикции, и ее необычную температурную зависимость. Отметим еще одну особенность продольной магнитострикции в базисной плоскости: практически линейная зависимость от приложенного поля при всех температурах (как выше, так и ниже фазового перехода).

Полевая зависимость магнитострикции, измеренная при $T = 12.8$ К, характеризуется очень низким (менее 0.4 кОе) значением критического поля перехода в слабоферромагнитное состояние. В этой области полей разрешающей способности сверхпроводящего соленоида недостаточно для того, чтобы установить, является ли наблюдаемая в данном случае аномалия магнитострикции скачком или резким изломом полевой зависимости. Однако из резонансных и магнитных исследований [13] известно, что при $T > T_{\text{spont}}$ фазовый переход в слабоферромагнитное состояние под действием магнитного поля в базисной плоскости является переходом второго рода. Поэтому и магнитострикция в данном случае, по видимому, также меняется при переходе не скачком, а непрерывно.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведены измерения продольной и поперечной магнитострикции метабората меди CuV_2O_4 при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси кристалла и в базисной плоскости. Установлено, что для обеих ориентаций магнитного поля полевые зависимости магнитострикции имеют аномалии при фазовых переходах из несоизмеримого в индуцированное магнитом полем соизмеримое слабоферромагнитное состояние. Причем при температурах ниже температуры спонтанного перехода $T_{\text{spont}} = 9.5$ К фазовый переход в магнитном поле является переходом первого рода. В магнитном поле, ориентированном

вдоль тетрагональной оси, и плавный рост магнитострикции с полем, и ее скачки при фазовых переходах обусловлены в основном объемной магнитострикцией, связанной со слабоупорядоченной подсистемой ионов меди. По экспериментальным данным построена магнитная фазовая диаграмма состояний метабората меди, намагниченного вдоль тетрагональной оси.

Список литературы

- [1] G. Petrakovskii, K. Sablina, A. Pankrats, A. Vorotinov, A. Furrer, B. Roessli, P. Fischer. *J. Mang. Magn. Mater.* **140–144**, 1991 (1995).
- [2] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик, А.Г. Клименко, А.Д. Балаев, С.С. Аплеснин. *ЖЭТФ* **98**, 4, 1382 (1990).
- [3] Г.А. Петраковский. *Изв. вузов. Физика* **1**, 91 (1998).
- [4] G.A. Petrakovskii, K.S. Aleksandrov, L.N. Bezmaternikh, S.S. Aplesnin, B. Roessli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, M. Evangelisti. *Phys. Rev. B* **63**, 18, 184 425 (2001).
- [5] А.М. Воротынов, А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **113**, 5, 1866 (1998).
- [6] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.И. Панкрац, Л.А. Великанов, А.Д. Балаев, О.А. Баюков, В.И. Тугаринов, А.М. Воротынов, А.Д. Васильев, Г.В. Романенко, Ю.Г. Шведенков. *ФТТ* **44**, 7, 1280 (2002).
- [7] B. Roessli, J. Schefer, G.A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 9, 1885 (2001).
- [8] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A.S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub, G.A. Petrakovskii. *Phys. Rev. B* **68**, 2, 024 405-1 (2003).
- [9] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, B. Ouladdiaf, A.A. Amato, C. Baines, U. Staub, G. Petrakovskii. *Physica B* **318**, 1, 277 (2002).
- [10] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, U. Staub. *J. Magn. Magn. Mater* **205**, 1, 105 (1999).
- [11] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Н.В. Волков. *ФТТ* **42**, 1, 96 (2000).
- [12] Г.А. Петраковский, А.Д. Балаев, А.М. Воротынов. *ФТТ* **42**, 2, 313 (2000).
- [13] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, М.А. Попов, К.А. Саблина, Л.А. Прозорова, С.С. Сосин, Г. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран. Письма в *ЖЭТФ* **78**, 9, 1058 (2003).
- [14] R.V. Pisarev, I. Sanger, G.A. Petrakovskii, M. Fiebig. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 3, 037 204-1 (2004).
- [15] J. Schefer, M. Boehm, B. Roessli, G.A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, U. Staub. *Appl. Phys. A* **74**, 6, 1740 (2002).
- [16] Г.А. Петраковский, М.А. Попов, Б. Россли, Б. Уладиаф. *ЖЭТФ* **120**, 4, 926 (2001).
- [17] Г.А. Петраковский, А.И. Панкрац, В.И. Тугаринов, К.А. Саблина, Л.Н. Безматерных, Г. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран, А. Набиалек, Б. Кундыс. *УФЖ* **50**, в печати (2005).
- [18] S. Legvold, J. Alstad, J. Rhyne. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 2, 509 (1963).
- [19] A.E. Clark, B.F. DeSavage, R. Bozorth. *Phys. Rev.* **138**, 1A, A 216 (1965).
- [20] E. Callen, H. Callen. *Phys. Rev.* **139**, 2A, A 455 (1965).