

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА**

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЖЕКОВ Костянтин Ростиславович

УДК 534.6.08: 534.08: 534-8: 534-16

ДИСЕРТАЦІЯ

**«МАГНІТОПРУЖНІ ЕФЕКТИ В РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ
БОРОКАРБИДАХ ТА ФЕРОБОРАТАХ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Податься на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

К.Р. Жеков

(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Звягіна Галина Анатоліївна**,
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків - 2020

АНОТАЦІЯ

Жеков К. Р. Магнітопружні ефекти в рідкісноземельних борокарбідах та фероборатах.– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

В дисертаційній роботі виявлені та проаналізовані особливості пружних властивостей, а також магнітопружні ефекти, що проявляються в сполуках нікелевих борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) і фероборатів $NdFe_3(BO_3)_4$ та $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) при низьких температурах.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими темами. Визначено мету та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію роботи та публікації за темою дисертації. Також наведено інформацію про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** дисертації **«Кристалічна структура і магнітні властивості рідкісноземельних нікелевих борокарбідів і фероборатів (Огляд літератури)»** проведено аналіз літературних даних щодо структури та основних фізичних властивостей інтенсивно досліджуваних останнім часом сполук на основі бору, які містять у своєму складі рідкісноземельні (РЗ) елементи та іони групи заліза. Це - нікелеві борокарбіди типу RNi_2B_2C ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Gd, Lu,$) та фероборати $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr - Yb$). Відомо, що сполуки на основі перехідних металів виявляють низку унікальних властивостей, досить важливих для вирішення проблем сучасної фізики твердого тіла та створення новітніх технологій. Зокрема, кристали з сімейств рідкісноземельних нікелевих борокарбідів та фероборатів характеризуються можливим співіснуванням декількох типів упорядкування, певним чином пов'язаних між собою, що відкриває можливості ефективного керування властивостями цих сполук за

допомогою зовнішніх впливів, і тому робить їх перспективними об'єктами для можливого практичного застосування. Аналіз літературних джерел виявив суттєву нестачу систематичних даних стосовно стану фононної підсистеми означених кристалів та її взаємодії з магнітною та електронною підсистемами. Саме тому дослідження пружних властивостей та магнітопружних ефектів в сполуках рідкісноземельних нікелевих борокарбідів та фероборатів є актуальним.

У другому розділі **«Методика і техніка експериментальних досліджень»** розглянуто використовуваний в роботі метод одночасного вимірювання швидкості і поглинання звуку та принцип роботи експериментальної установки. У рамках реалізації методу розроблені: а) нова процедура одночасного визначення фази і амплітуди високочастотних імпульсних сигналів («120 - градусна векторна схема») і б) електронно-керований фазообертач з практично необмеженим діапазоном перебудови. Детально описано **вперше** запропоновану і реалізовану на практиці «ноніусну» методику вимірювання та розрахунку абсолютної швидкості звуку в зразках субміліметрової довжини. Дано опис конструкції кріостата, а також процедури підготовки зразків до акустичних досліджень.

У третьому розділі **«Пружні і магнітопружні характеристики рідкісноземельних нікелевих борокарбідів»** наведено результати досліджень пружних та магнітопружних характеристик кристалів сімейства RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) при низьких температурах.

Вперше з високою точністю (похибка не перевищує 1 %) експериментально отримані значення швидкостей звуку в монокристалічних зразках борокарбідів (RNi_2B_2C , $R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$). Розраховані компоненти тензорів модулів пружності для ($R = Y, Lu, Ho$).

Досліджено особливості поведінки швидкості і поглинання звуку в монокристалі гадолінієвого борокарбіда ($GdNi_2B_2C$) при зміні температури і під впливом зовнішнього магнітного поля. Експериментально виявлено високу чутливість пружних модулів $GdNi_2B_2C$ до магнітних фазових перетворень, а також значну акустичну «невзаємність». Ефекти пов'язуються з істотним впливом взаємодії звукових хвиль з антиферомагнітною доменною структурою на

характеристики їх поширення. Побудовано фазові $H-T$ діаграми сполуки для декількох напрямків зовнішнього магнітного поля.

У четвертому розділі «Магнітні фазові переходи у мультифероїку $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ » досліджено поведінку магнітопружних характеристик феробората неодиму в температурному інтервалі, що містить область магнітного впорядкування. Виявлено значні аномалії в поведінці швидкостей і поглинання акустичних мод, які супроводжують спонтанні й індуковані магнітним полем фазові перетворення в монокристалі $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Визначено критичні параметри (температуру та величину магнітного поля), а також характер фазових перетворень у магнітній підсистемі кристала.

Аналіз поведінки пружних і магнітопружних характеристик $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ дозволив ствердно відповісти на дискусійне питання щодо реалізації в кристалі спонтанного (при зміні температури) переходу з колінеарної антиферомагнітної фази в неспівмірну спіральну. Перехід у спіральну фазу класифіковано як фазовий перехід першого роду.

Вперше побудовано і проаналізовано фазові $H-T$ діаграми кристала для випадків $H \parallel a$ і $H \parallel b$, з яких визначено межі колінеарної антиферомагнітної і неспівмірної спіральної магнітних фаз.

У п'ятому розділі «Низькотемпературні фазові переходи в рідкісноземельних фероборатах $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$)» досліджені магнітопружні властивості фероборатів, до складу яких одночасно входять РЗ іони, що стабілізують як легковісну (іони Dy), так і легкоплощинну (іони Nd) магнітні конфігурації. У кристалах цього сімейства очікувалася можливість реалізації спонтанних (між легковісним і легкоплощинним станами) та індукованих магнітним полем орієнтаційних фазових переходів.

За допомогою ультразвукових досліджень вперше виявлені та проаналізовані фазові переходи в магнітній підсистемі монокристалів фероборатів $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$). Показано, що вид і характер цих перетворень залежать від напрямку магнітного поля через внаслідок досить сильної магнітної анізотропії, зумовленої, насамперед, РЗ іонами.

Показано, що в сполучі $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спонтанна перебудова легкоплосинної магнітної структури, яка формується в кристалі нижче точки антиферомагнітного упорядкування, в легковісну, що існує до найнижчих температур експерименту, відбувається в результаті двох фазових переходів - через проміжну магнітну фазу.

Вперше побудовано та проаналізовано фазові $H-T$ діаграми $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для випадків, коли магнітне поле орієнтоване уздовж основних кристалографічних напрямків ($H \parallel a$, $H \parallel b$ та $H \parallel c$). Діаграми мають складну структуру і містять кілька ліній фазових переходів (і, відповідно, декілька магнітних фаз), що характерно для багатопідґраткових антиферомагнетиків.

Показано, що виявлені в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ реорієнтаційні фазові переходи можуть реалізуватися при досить великих значеннях кута відхилення зовнішнього магнітного поля від осей c , a і b , в площинах (ac) , (bc) та (ab) в кожній з магнітних фаз. Побудовано відповідні кутові магнітні фазові діаграми.

Визначено температуру Нееля для кристала $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що в ньому відсутні спонтанні спін-переорієнтаційні переходи - система, ймовірно, знаходиться в «легковісному» магнітному стані. Побудовано і проаналізовано фазову $H-T$ діаграму цієї сполуки для випадку $H \parallel L^3$. Діаграма, як і для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, характеризується наявністю декількох ліній фазових переходів.

Ключові слова: швидкість і поглинання звуку, пружні характеристики, магнітопружні ефекти, антиферомагнетики, фазові переходи, рідкісноземельні нікелеві борокарбіди, рідкісноземельні фероборати.

ABSTRACT

Zhekov K. R. Magneto-elastic effects in rare-earth borocarbides and ferroborates.
– Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

In the thesis features of elastic properties as well as the magnetoelastic effects that are manifested in compounds of nickel borocarbides RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) and $NdFe_3(BO_3)_4$ and $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) ferrobates at low temperatures, have been discovered and analyzed.

The introduction briefly explains the relevance of the topic of the thesis and its relation to scientific topics. The purpose and main tasks of researches, objects, subject and methods of research are determined. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated; data on applicant's personal contribution, the dissertation approbation and publication on the topic of the thesis are given. Information is also provided about the structure and volume of dissertation work.

In **the first chapter of the thesis "The Crystal Structure and Magnetic Properties of Rare Earth Nickel Borocarbides and Ferrobates** (The review of literature data)" the analysis of the literature data on the basic physical properties of boron compounds containing rare earth elements and iron group ions, which have been intensively studied recently, has been carried out. These are nickel borocarbides RNi_2B_2C ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Gd, Lu,$) and ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr - Yb$). Crystals of both groups are characterized by the possible coexistence of several types of ordering. It has been emphasized that at the beginning of the present research systematic data on the elastic and magnetoelastic properties of the indicated compounds were practically absent, therefore the study of their acoustic properties is relevant. Based on the analysis of literature data, the main tasks of the work are formulated.

In **the second chapter "Methods and Techniques of Experimental Studies"** the method of the simultaneous measurement of the velocity and attenuation of sound used in the work, and the principle of the work of the experimental installation have been considered. As part of the implementation of the method, two improvements have been developed: a) the new procedure for the simultaneous determination of the phase and amplitude of high-frequency pulse signals ("120° vector scheme") and

b) electronically controlled (linear) phase shifter with practically unlimited turning range.

The detailed description of the "nonius" method of measuring and calculating the absolute velocity of sound in samples of a submillimeter length has been described and implemented in practice for the first time. The description of the construction of the cryostat, as well as the procedures for preparing samples for acoustic studies, is given.

In the third chapter, "**Elastic and magnetoelastic characteristics of rare-earth nickel borocarbides**" the results of low-temperature studies of elastic and magnetoelastic characteristics of the family crystals are given.

For the first time, sound velocities in single-crystal samples of rare-earth nickel borocarbides RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$) have been measured with the accuracy of more than 1 %. The components of the elastic moduli tensors have been calculated.

The features of the behavior of the velocity and attenuation of sound in a $GdNi_2B_2C$ single crystal with the temperature changes and under the influence of an external magnetic field have been investigated.

The high sensitivity of the gadolinium borocarbide elastic modules to phase transformations of magnetic nature, as well as significant acoustic "non-reciprocity" has been experimentally detected. The effects are associated with the significant contribution of its interaction with the antiferromagnetic domain structure to the characteristics of the propagation of the sound. Phase $H - T$ diagrams were constructed for several directions of the external magnetic field.

In the fourth chapter, "**Magnetic Phase Transitions in the $NdFe_3(BO_3)_4$ Multiferroic**", the behavior of the magnetoelastic characteristics of neodymium ferroborate at temperatures including the region of magnetic ordering has been studied.

Significant anomalies have been found in the behavior of the velocities and attenuation of acoustic modes, accompanying spontaneous and magnetic field-induced phase transformations in the $NdFe_3(BO_3)_4$ single crystal. The critical parameters (the temperature and magnitude of the magnetic field), as well as the nature of phase transformations in the magnetic subsystem of the crystal, have been determined.

The analysis of the behavior of the elastic and magnetoelastic characteristics of the crystal has allowed giving the affirmative answer to the debatable question of whether the transition from the collinear antiferromagnetic phase to the incommensurate spiral phase occurs with a decrease in temperature in neodymium ferroborate.

For the first time, the phase $H - T$ diagrams of the crystal have been constructed and analyzed for the cases of $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ and $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, for which the boundaries of collinear and incommensurate magnetic phases have been determined. Transition to the incommensurate phase has been classified as a first-order phase transition.

In the fifth chapter, “**Low-temperature phase transitions in rare-earth ferrobates $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$)**” the magnetoelastic properties of ferrobates, which include rare-earth ions stabilizing both easy-axis (Dy ions) and easy-plane (ions Nd) magnetic configurations have been investigated. The possibility of the realization of the spontaneous (between the easy-axis and the easy-plane states) and orientational phase transitions induced by a magnetic field was expected in crystals of this family.

Using ultrasound studies, phase transitions in the magnetic subsystem of single crystals of rare-earth ferrobates $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) have been detected and analyzed. It has been found that the type and the nature of those transformations depend on the direction of the magnetic field due to a sufficiently strong magnetic anisotropy, primarily caused by rare-earth ions.

It has been shown that in the compound $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, the spontaneous reorganization of the easy-plane magnetic structure, which forms in the crystal below the antiferromagnetic ordering temperature, into the easy-axis one, existing to the lowest temperatures, occurs as a result of two phase transitions - via an intermediate magnetic phase.

The phase $H - T$ diagrams of $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ have been constructed and analyzed in cases when the magnetic field is oriented along the main crystallographic directions ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$). The diagrams have a complex structure and contain

several phase transition lines separating different magnetic phases, typical for multi-sublattice antiferromagnets.

It has been shown that the reorientation phase transitions found in $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ can be realized at sufficiently large values of the angle of deviation of the external magnetic field from the axes c , a and b , in the (ac) , (bc) and (ab) planes for each of the magnetic phases. The corresponding magnetic angular phase diagrams have been constructed.

The Néel temperature for the $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal has been determined. It has been shown that there are no spontaneous spin-reorientation transitions in it — the system is probably exists in the easy-axis magnetic state.

The phase $H - T$ diagram of that compound has been constructed and analyzed for the case of $H \parallel c$. The diagram, as for $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, is characterized by the presence of several phase transition lines.

Keywords: sound velocity and absorption, elastic characteristics, magneto-elastic effects, antiferromagnets, phase transitions, rare earth nickel borocarbides, rare earth ferrobates.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Масалитин Е. А., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Игнатова Т. В., Lee S.-I., ФНТ. **29** (1), 93 (2003).
2. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Филь В. Д., Sung-Ik Lee, Вісник ХНУ. **739** (9), 81 (2006).
3. Звягина Г. А., Чупис И. Е., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Авраменко Ю. А., Sung-Ik Lee, ФНТ. **33** (11), 1253 (2007).
4. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Безматерных Л. Н., Гудим И. А., ФНТ. **36** (3), 352 (2010).
5. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., and Temerov V. L., Low Temp. Phys. **37** (12), 1010 (2011).
6. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Звягин А. А., Гудим И. А., Билыч И. В., ФНТ. **38** (5), 571 (2012).

7. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., Temerov V. L., Eremin E. V., *Low Temp. Phys.* **39** (11), 936 (2013).
8. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., *Low Temp. Phys.* **40** (2) 187 (2014).

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

9. Г. А. Звягина, **К. Р. Жеков**, В. Д. Филь, в: «*Фізичні явища в твердих тілах*»: Збірник тез 7-ї Міжнародної конференції (ХНУ, Харків, 2005), с. 100.
10. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Темеров В. Л., в: «*Low temperature physics - 2010*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2010), p. 85.
11. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Еврика-2011*»: Збірник тез Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЛНУ, Львів, 2011), А6.
12. **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and V. L. Temerov, in: «*Low temperature physics - 2011*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists*, (ILT, Kharkiv, 2011), с. 84.
13. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим, в: „*Актуальні проблеми прикладної фізики*”: Збірник тез IV Всеукраїнської науково-практичної конференції (Севастополь, 2011), с. 142.
14. Zvyagina G., **Zhekov K.**, Zvyagin A., Bilych I., Gudim I., Temerov V. and Volkov N. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism*, (Moscow, 2011), 23PO-K-27.
15. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Фізичні явища в твердих тілах*»: Збірник тез 10-ї Міжнародної конференції (ХНУ, Харків, 2011) с. 28.
16. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Еврика-2012*»: Збірник тез Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (ЛНУ, Львів, 2012) D56.

17. Zvyagina G. A, **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bilych I. V., Gudim I. A. in: *"Critical Phenomena under Extreme Impact": Збірник праць* (Харків, 2012).
18. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Гудим И. А., Еремин Е. В. в: *"36 совещание по физике низких температур": Збірник праць* (Санкт-Петербург, 2012)с. 96.
19. V. Bilych, **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and E. V. Eremin in: *«Low temperature physics - 2013»: Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2013) с. 58.
20. І. В. Білич, **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягіна, А. А. Звягін, І. А. Гудим, Є. В. Єрьомін в: *«Еврика-2013»: Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013) А1.
21. Zvyagina G. A., Bilych I. V, **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., Eremin E. V. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism* (Moscow, 2014) 30PO-M-16.
22. T. N. Gaydamak, I. V. Bilych, G. A. Zvyagina, **K. R. Zhekov**, I. A. Gudim in: *«Low temperature physics - 2015»: Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2015) с. 47.

ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	12
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	15
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ	
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ НІКЕЛЕВИХ БОРОКАРБІДІВ ТА ФЕРОБОРАТІВ	
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	
25	
1.1. Кристалічна структура, магнітні та провідні властивості нікелевих борокарбідів	25
1.1.1. Кристалічна структура.....	25
1.1.2. Магнітні і провідні властивості	27
1.1.3. Магнітні фазові переходи і структури, що формуються в RNi_2B_2C при відсутності зовнішнього магнітного поля	29
1.1.4. Магнітні фазові переходи і структури, що формуються в RNi_2B_2C в зовнішньому магнітному полі	32
1.2. Кристалічна структура і магнітні властивості рідкісноземельних фероборатів	37
1.2.1. Кристалічна структура.....	38
1.2.2. Магнітні властивості та фазові переходи в магнітній підсистемі фероборатів	39
1.3. Фероборати бінарного хімічного складу $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$. Базові сполуки $DyFe_3(BO_3)_4$ та $NdFe_3(BO_3)_4$	43
1.3.1. $DyFe_3(BO_3)_4$	45
1.3.2. $NdFe_3(BO_3)_4$	47
Постановка задач дисертаційної роботи.....	50
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	
52	
2.1. Метод одночасного вимірювання швидкості і поглинання звуку	53

	13
2.2. "Ноніусна" методика визначення швидкості звуку	56
2.3. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія	61
2.4. Підготовка зразків для акустичних досліджень	64
2.4.1. Борокарбіди RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$)	66
2.4.2. Фероборати $NdFe_3(BO_3)_4$, та $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x=0.25, 0.4$)... ..	66
Висновки	69
РОЗДІЛ 3 ПРУЖНІ ТА МАГНІТОПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ НІКЕЛЕВИХ БОРОКАРБІДІВ	70
3.1. Абсолютні швидкості звуку в монокристалах RNi_2B_2C ($R = Y, Lu,$ Ho, Gd, Er)	70
3.2. Магнітопружна взаємодія і акустична невзаємність в $GdNi_2B_2C$	74
3.2.1. q і H в базисній площині	76
3.2.2. q в базисній площині, $H \parallel c$	81
3.2.3. Акустична невзаємність	84
Висновки	89
РОЗДІЛ 4 МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У МУЛЬТІФЕРОЇКУ $NdFe_3(BO_3)_4$	90
4.1. Температурні залежності швидкості та поглинання звуку	91
4.2. Магнітопольові залежності швидкості та поглинання звуку	98
4.3. Фазові $H - T$ діаграми	101
4.4. Феноменологічний опис	106
Висновки	107
РОЗДІЛ 5 НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ФЕРОБОРАТАХ $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.25,$ 0.4).....	108
5.1. Фазові переходи в антиферомагнетику $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$	109
5.1.1. Поведінка акустичних характеристик в магнітному полі $H \parallel L^3$	109

5.1.2. Поведінка акустичних характеристик у магнітному полі, прикладеному в базисній площині	113
5.1.3. Феноменологічний підхід.....	117
5.1.4. Кореляція результатів ультразвукових вимірювань з даними досліджень магнітних і теплових характеристик $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.	119
5.1.5. Поведінка в магнітному полі, відхиленому від кристалографічних осей.....	121
5.2. Фазові переходи, індуковані магнітним полем в антиферомагнетику $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	131
5.2.1. Температурна поведінка акустичних характеристик під час відсутності зовнішнього магнітного поля	132
5.2.2. Поле уздовж тригональної осі ($H \parallel c$)	134
5.2.3. Поле в базисній площині (ab) ($H \parallel a$, $H \parallel b$)	137
Висновки	140
ВИСНОВКИ	142
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	144
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	153
ДОДАТОК Б. ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.	156

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

- \mathbf{q} – хвильовий вектор акустичної хвилі;
- \mathbf{u} – вектор поляризації акустичної хвилі, для поперечної хвилі - перпендикулярний \mathbf{q} , для повздовжньої - паралельний \mathbf{q} ;
- v_l – фазова швидкість повздовжньої акустичної моди;
- v_t – фазова швидкість поперечної акустичної моди;
- C_{ik} – модулі пружності кристала;
- Θ_D – температура Дебая;
- QL – квазіповздовжня мода пружних коливань;
- QT – квазіпоперечна мода пружних коливань;
- B – модуль всебічного стиску;
- a – параметр елементарної комірки уздовж осі другого порядку.
- c – параметр елементарної комірки уздовж осі третього або четвертого порядку.
- \mathbf{a} – напрямок декартової системи координат уздовж осі другого порядку;
- \mathbf{b} – напрямок декартової системи координат перпендикулярно осям другого та третього порядку.
- \mathbf{c} – напрямок декартової системи координат уздовж осі третього або четвертого порядку;
- \mathbf{a}^* – вектор оберненої ґратки;
- L^n – ($n = 2, 3, 4$) вісь симетрії n -го порядку;
- T – температура
- T_C – температура надпровідного переходу;
- T_N – температура Нееля - температура переходу в антиферромагнітний стан;
- T_{WF} – температура переходу в стан зі слабким ферромагнетизмом;
- T_R – температура спін-реорієнтаційного переходу;
- T_S – температура структурного переходу;

T_n – ($n = CR1, CR2$) критична температура, при якій зареєстровані спонтанні фазові перетворення;

H – вектор напруженості магнітного поля;

H_n – ($n = sf, D, on, off, CR1, CR2, CR3, CR3'$) значення напруженості магнітного поля, при якому зареєстровані фазові перетворення;

H_n^m – ($n = a, b, c$), ($m = cr1, cr2, cr3, cr3'$) значення напруженості магнітного поля, при якому зареєстровані фазові перетворення m при відхиленні від осей n ;

α – кут відхилення магнітного поля від осі c в площині (ac) або (bc) ;

β – кут відхилення магнітного поля від осі a в площині (ab) ;

$\Delta s/s$ – відносна швидкість акустичної хвилі;

$\Delta\alpha$ – поглинання акустичної хвилі;

РККІ – непряма взаємодія Рудермана — Кіттеля — Касуя — Іосіди;

РЗ – рідкісноземельний;

ЛП – легка площина, тип магнітного упорядкування, при якому всі магнітні моменти лежать у площині, перпендикулярній певному виділенному напрямку;

ЛВ – легка вісь, тип магнітного упорядкування, при якому всі магнітні моменти є паралельними певному виділенному напрямку;

ФП – фазовий перехід;

ФЧХ – фазочастотна характеристика;

ІС – неспівмірна;

S – тангенс кута нахилу фазочастотної характеристики.

ВСТУП

Актуальність теми. Зусилля світової наукової спільноти останнім часом зосереджені на проблемах пошуку та синтезу нових класів структур, які б мали необхідні фізичні та прикладні характеристики, а також на розумінні фундаментальних процесів та явищ, що зумовлюють їх природу.

Сполуки на основі перехідних металів виявляють низку унікальних властивостей, досить важливих для вирішення проблем сучасної фізики твердого тіла та створення новітніх технологій. Це - і колосальний негативний магнітоопір, і високотемпературна надпровідність, і зворотна надпровідність, і магнітоелектричний та магнітоп'єзоелектричний ефекти, магнітоємність і т. ін.

Особливий інтерес представляють дві групи сполук на основі бору, що містять рідкісноземельні елементи та іони групи заліза, які інтенсивно досліджуються в останні роки. Це - нікелеві борокарбіди типу RNi_2B_2C і фероборати $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr - Yb$). Кристали обох груп характеризуються можливим співіснуванням декількох типів упорядкування. Більшість сполук RNi_2B_2C є магнітними надпровідниками з порівнянними температурами переходів у надпровідний і магнітовпорядкований стан. Діелектричні фероборати - мультифероїки, що демонструють сегнетоелектричний, магнітний та/або сегнетоеластичний типи впорядкування.

Наявність різних типів упорядкування в кристалах обох груп відкриває можливість ефективного керування властивостями цих об'єктів за допомогою зовнішніх впливів. Зокрема, магнітоелектричний ефект, що спостерігається в фероборатах, дає можливість змінювати електричну поляризацію під впливом магнітного поля, і, навпаки, змінювати намагніченість матеріалу під впливом електричного поля. Це робить фероборати перспективними об'єктами для можливого практичного застосування при створенні пристроїв мікроелектроніки, зокрема, спінтроніки, пристроїв незалежної пам'яті і т.д.

Співіснування надпровідності й магнетизму, що спостерігається борокарбідах, - явище досить рідкісне, оскільки, як відомо, в звичайних надпровідниках магнітне поле руйнує надпровідність. Отже, ці сполуки є важливими з точки зору дослідження фундаментальних аспектів надпровідності та її взаємодії з магнітним порядком. До них відносяться, зокрема, проблеми виникнення магнітного порядку при наявності надпровідності, умов сумісності та конкуренції цих явищ, природи обмінної взаємодії між магнітними іонами і електронами провідності, роль спін-орбітальної взаємодії та ін.

Слід відзначити, що магнітні властивості кристалів RNi_2B_2C и $RFe_3(BO_3)_4$ - багаті та різноманітні. Вони обумовлені наявністю в сполуках магнітних іонів з недозаповненими d- і f-оболонками, тобто іонів групи заліза та рідкісноземельних (РЗ) іонів. Магнітні іони в кристалах взаємодіють за допомогою непрямого обміну - локалізованих електронів у разі фероборатів, або через електрони провідності в разі борокарбідів. Магнітні структури, що реалізуються в цих сполуках при низьких температурах, демонструють широкий спектр конфігурацій: колінеарні антиферомагнітні фази, неспівмірні спіральні структури, слабкий феромагнетизм і т.д. Особливий інтерес представляють фазові переходи (ФП), що реалізуються в сполуках як спонтанно, при зміні температури, так і в присутності магнітного поля.

Широке розмаїття ефектів, притаманних кристалам обох груп, зумовлене сильним зв'язком між спіновою, зарядовою та пружною підсистемами цих сполук, і тому з'ясування ролі кожної підсистеми, а також механізмів взаємодії між ними є важливим для фізики твердого тіла.

До теперішнього часу накопичено значний обсяг інформації про магнітні та електронні властивості речовин цих класів. Проте відомості про поведінку фононної підсистеми обох груп сполук в літературі практично не представлені. Саме тому дослідження пружних властивостей та магнітопружних ефектів в РЗ борокарбідах та фероборатах, безсумнівно, є **актуальними** та визначають тему дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем: «Електронна фізика сучасних провідних систем» (номер держреєстрації 0101U006271, термін виконання 2001-2003 рр.), «Низькотемпературні властивості фероїків із сильно взаємодіючими підсистемами» (номер держреєстрації 0101U006270, термін виконання 2001-2003 рр.), «Дослідження фундаментальних транспортних, магнітних та пружних властивостей нових провідних та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0102U003101, термін виконання 2002-2006 рр.), «Фізика квантових електронних явищ в провідних системах» (номер держреєстрації 0104U003036, термін виконання 2004-2006 рр.), «Квантові електронні явища у нових провідних системах» (номер держреєстрації 0107U000945, термін виконання 2007-20011 рр.), «Структурні, транспортні та магнітні дослідження низьковимірних провідників та мезоскопічних композитних структур при низьких температурах» (номер держреєстрації 0107U0009501, термін виконання 2007-2011 рр.), «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні дослідження новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер держреєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.).

Мета та задачі дослідження. Основною *метою* даної роботи є виявлення і аналіз особливостей пружних властивостей та магнітопружних ефектів, що проявляються в монокристалах РЗ нікелевих борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) і фероборатів $NdFe_3(BO_3)_4$, $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,25; 0,4$) при низьких температурах, в тому числі поблизу фазових перетворень магнітної природи.

Об'єкт дослідження – механізми взаємодії фононної та магнітної підсистем в деяких представниках сімейств РЗ нікелевих борокарбідів і фероборатів при низьких температурах.

Предмет дослідження – пружні характеристики борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) та особливості їх низькотемпературної поведінки в борокарбіді $GdNi_2B_2C$ та фероборатах $NdFe_3(BO_3)_4$ і $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x=0.25, 0.4$) поблизу фазових перетворень магнітної природи.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні завдання дослідження:

1. Розробити методику вимірювань швидкості звуку, що дозволяє з високою точністю отримувати значення швидкості в сильно поглинаючих зразках міліметрового і, навіть, субміліметрового розміру.

2. Виміряти швидкості звуку у зразках монокристалів нікелевих борокарбідів (RNi_2B_2C , де $R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$) міліметрового та субміліметрового розміру. Визначити компоненти тензору модулів пружності.

3. Експериментально дослідити температурну та магнітопольову поведінку швидкості та поглинання звуку в $GdNi_2B_2C$, особливо поблизу точок ФП.

4. Вивчити та проаналізувати магнітопружні ефекти в монокристалі фероборату $NdFe_3(BO_3)_4$.

5. Дослідити низькотемпературну поведінку швидкості та поглинання звуку в монокристалах фероборатів з двома типами РЗ іонів $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,4; 0,25$). Проаналізувати особливості пружних характеристик цих сполук при реалізації в них спонтанних та індукованих зовнішнім магнітним полем ФП.

Методи дослідження. Пружні характеристики сполук, що вивчалися у роботі, досліджувалися з використанням імпульсного ультразвукового методу одночасного вимірювання швидкості та поглинання звукової хвилі, яка поширюється в кристалі. Обраний акустичний метод дозволяє вивчати вплив температури (в діапазоні 1.7 - 300 К) та зовнішнього магнітного поля (до 50 кЕ) на вказані характеристики досліджуваних кристалів. Температурні та магнітопольові залежності пружних характеристик записуються в режимі реального часу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. **Вперше** запропоновано нову експериментальну методику високоточного визначення абсолютної швидкості звуку, яка на відміну від існуючих дозволяє працювати зі зразками субміліметрових розмірів, що сильно поглинають. Завдяки цьому **вперше** з похибкою менше 1 % отримано значення швидкостей звуку в субміліметрових монокристалах нікелевих борокарбідів (RNi_2B_2C , де $R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$).

2. **Вперше** експериментально виявлено високу чутливість пружних модулів гадолінієвого борокарбіда до фазових перетворень магнітної природи, а також значну акустичну „невзаємність”. Ефекти пов’язуються зі значним внеском в характеристики поширення звуку його взаємодії з антиферомагнітною доменною структурою.

3. **Вперше** виявлено суттєві аномалії пружних характеристик феробората неодиму, які обумовлені реалізацією в сполучі переходу в антиферомагнітний впорядкований стан (колінеарна фаза) та в неспівмірну спіральну фазу. Перехід в неспівмірну фазу класифіковано як фазовий перехід першого роду. **Вперше** побудовано температурно-польові фазові діаграми $NdFe_3(BO_3)_4$ для двох напрямків магнітного поля, орієнтованого в базисній площині кристалу, на яких встановлено границі існування колінеарної та неспівмірної антиферомагнітних фаз.

4. За допомогою акустичних досліджень **виявлено нові** ФП в магнітній підсистемі фероборатів з двома типами РЗ іонів $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.4, 0.25$). Встановлено, що спонтанна та індукована магнітним полем, орієнтованим уздовж тригональної осі, перебудова магнітної структури в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ проходить шляхом двох ФП. Визначено температуру Нееля $T_N = 31.4$ К для кристалу $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$. Показано, що в ньому відсутні спонтанні спін-реорієнтаційні переходи - система знаходиться в легковісному магнітному стані.

5. **Вперше** побудовано фазові $H - T$ діаграми сполук $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.4, 0.25$) для різних напрямків зовнішнього магнітного поля. Діаграми мають

складну структуру та містять кілька ліній ФП (і, відповідно, магнітних фаз), що характеризує досліджувані кристали як багатопідграткові антиферомагнетики.

Наукове та практичне значення отриманих результатів. Отримані в ході виконання дисертаційної роботи результати носять фундаментальний характер і поширюють уявлення про природу магнітопружних ефектів у системах із сильним зв'язком між електронною, магнітною та пружною підсистемами. Дослідження дозволяють проводити аналогії стосовно механізмів магнітопружної взаємодії в сполуках, які містять в своєму складі два сорти магнітних іонів (d - і f - елементи), а розуміння природи знайдених в роботі ефектів дають можливість прогнозувати деякі фізичні властивості кристалів таких сімейств як РЗ нікелевих борокарбідів та фероборатів.

Запропонована в роботі «ноніусна» методика високоточного визначення абсолютних значень швидкостей звуку може бути використана для характеристики нових, перспективних для застосування в широкому інтервалі температур, твердотільних зразків міліметрового та субміліметрового розміру. Вперше отримані значення швидкостей звуку та модулів пружності досліджуваних борокарбідів являють собою довідкову інформацію щодо фізичних властивостей монокристалів ряду RNi_2B_2C , де $R = Y$, та РЗ іони. Оригінальна процедура одночасного визначення фази та амплітуди високочастотних імпульсних сигналів, а також електроннокерований фазообертач з практично необмеженим діапазоном перебудови можуть бути використані при створенні пристроїв для фізичного експерименту.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті [1-8], де представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Дисертант приймав активну участь у плануванні, підготовці та проведенні експериментів, систематизації експериментальних даних. Обговорення, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, формулювання основних наукових висновків, написання статей здійснювалося разом із науковим керівником та іншими співавторами. Усі основні результати були представлені дисертантом у

вигляді доповідей на наукових семінарах, радах та конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях:

- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 1-4 грудня 2005).
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2010) (Kharkiv, June 6-10, 2010).
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2011» (Львів, 18-20 травня 2011).
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2011) (Kharkiv, June 6-10, 2011).
- IV Всеукраїнська науково-практична конференція „Актуальні проблеми прикладної фізики” (Севастополь, Україна, 18-22 жовтня 2011).
- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 6-9 грудня 2011).
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, Russia, 21-25 August, 2011).
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2012» (Львів, 19-22 квітня 2012).
- "36 совещание по физике низких температур" (Санкт-Петербург, Россия, 2 -6 липня 2012).
- "Critical Phenomena under Extreme Impact" (Kharkiv, September 10-13, 2012).
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2013» (Львів, 15-17 травня 2013).
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2013) (Kharkiv, June 3-7, 2013).
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, Russia, 29 June -3 July, 2014).
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2015) (Kharkiv, June 2-5, 2015).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 8 статтях [1-8], які опубліковано у провідних наукових журналах, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus та 14 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних і вітчизняних конференцій [9-22].

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ НІКЕЛЕВИХ БОРОКАРБІДІВ ТА ФЕРОБОРАТІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Кристалічна структура, магнітні та провідні властивості нікелевих борокарбідів

За період, що минув з початку інтенсивних досліджень борокарбідів, був накопичений значний обсяг інформації про фізико-хімічні властивості даної групи сполук. Наявні відомості відрізняються значною неоднорідністю. Зокрема найбільш детально вивчені їх низькотемпературні електрофізичні та магнітні властивості. У той же час, більшість питань, що стосуються особливостей надпровідних і магнітних властивостей рідкісноземельних борокарбідів, на цей момент до кінця не з'ясовані. До них відносяться, зокрема, проблеми виникнення магнітного порядку при наявності надпровідності, умов сумісності та конкуренції цих явищ, природи обмінної взаємодії між магнітними іонами і електронами провідності, роль спин-орбітальної взаємодії та ін.

Пружні властивості борокарбідів практично не вивчені. До моменту початку наших досліджень була відома лише одна "акустична" робота, присвячена $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [23], в якій швидкість звуку була виміряна часопролітним методом.

1.1.1. Кристалічна структура

Рідкісноземельні борокарбіди із загальною формулою $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$ (де R = рідкісноземельний (РЗ) іон, M = Ni, Pd) привернули до себе увагу дослідників відразу ж після відкриття в 1994 році надпровідного переходу в $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ при $T_c = 16 \text{ K}$ [24] і виявилися першими з відомих надпровідних чотирьохкомпонентних інтерметалевих систем, що не містять іонів міді і кисню. Тим часом, було добре відомо, що присутність феромагнітного нікелю в складі

сполук призводить до придушення їх надпровідних властивостей. Однак шляхом заміни Lu в $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ на магнітні іони рідкісноземельних металів було синтезовано цілий ряд надпровідних сполук з різними температурами надпровідного переходу.

Вивчення кристалічної структури борокарбіда $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ вперше було проведено в роботі [25]. Її фрагмент і деякі кристалографічні параметри представлені на Рис. 1.1.

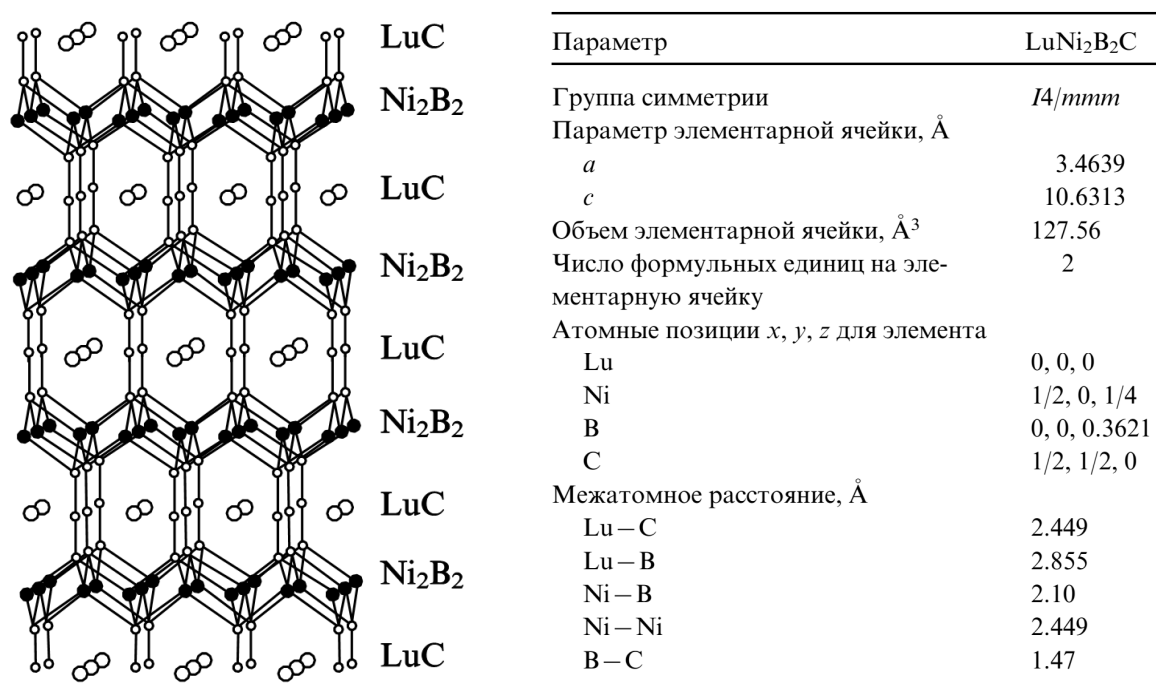


Рис. 1.1 Кристалічна структура і кристалографічні параметри монокристалу $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. [25]

Структуру $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ можна розглядати як модифікований «заповнений» варіант об'ємноцентрованої тетрагональної структури типу ThCr_2Si_2 [26] з просторовою групою $I4/mmm$, утвореної шарами Ni_2B_2 , що чергуються (де атоми Ni мають тетраедричну координацію) і плоскими сітками LuC з атомним упорядкуванням за типом упорядкування кам'яної солі.

Найбільш докладне дослідження кристалохімічних властивостей фаз $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$) виконано методом нейтронної дифракції. [27] Було показано, що всі сполуки цього ряду, аналогічно $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, мають об'ємноцентровану тетрагональну структуру з просторовою групою

$I4/mmm$. З ростом радіуса лантаноїду міжатомні відстані R – C і R – B помітно збільшуються. В результаті товщина шару Ni_2B_2 зменшується, а тетраедри NiB_4 , що його утворюють, спотворюються. Параметри елементарної комірки a і c в залежності від типу рідкісноземельного іона наведені на Рис. 1.2.

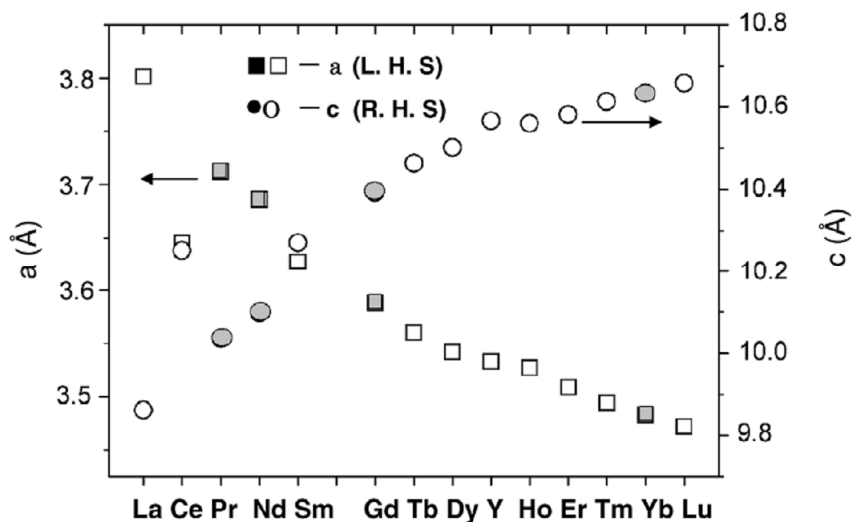


Рис. 1.2 Параметри a і c тетрагональної кристалічної ґратки RNi_2B_2C .

1.1.2. Магнітні і провідні властивості

Вже в перших роботах, присвячених вивченню властивостей рідкісноземельних борокарбідів, було відзначено, що більшість сполук RNi_2B_2C є магнітними надпровідниками. Тому при постановці значного числа експериментальних досліджень в першу чергу розглядалися питання умов співіснування та взаємного впливу магнетизму і надпровідності [28], [29].

При вивченні магнітних властивостей борокарбідів, що містять Pr, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, та ін. було встановлено, що дані сполуки є унікальним класом магнітних надпровідних матеріалів з близькими за величиною температурами магнітного впорядкування (температурами Неєля) і надпровідного переходу T_C . В цьому відношенні сполук, аналогічних рідкісноземельним борокарбідам, в даний час не існує.

Відомо, що виникнення магнітного порядку призводить до різкого придушення надпровідності, а в разі їх співіснування дані ефекти виявляються значно розділеними за температурою (енергією). При цьому для всіх відомих груп

магнітних надпровідників температура магнітного впорядкування (температура Нееля), як правило, набагато менша за температуру надпровідного переходу. Так, для фаз Шевреля T_C на порядок перевершує $T_N \approx 1$ К [30]. Ще більш значні відмінності між T_C і T_N для ВТНП купратів, що містять іони РЗ елементів [31].

Але для рідкісноземельних борокарбідів магнітний і надпровідний стан реалізуються в одному температурному діапазоні, при цьому T_C може бути як вище, так і нижче T_N (Рис. 1.3). У міру посилення "магнітності" рідкісноземельного іона (зростання фактора Де - Жена) в ряду для $R = \text{Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd}$ температура надпровідного переходу падає від 16 К для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ до 0 К для $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, в той час як температура антиферомагнітного переходу зростає від 0 К для $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ до 15 К для $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і до 20 К для $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, (Рис. 1.3).

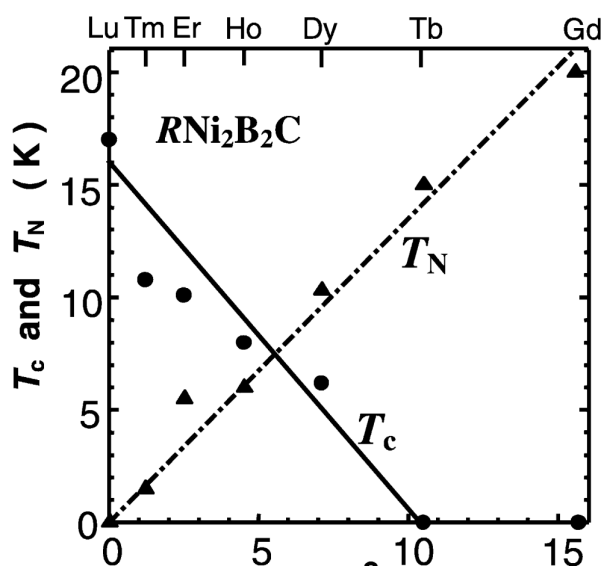


Рис. 1.3 Критичні температури надпровідного переходу T_C і температури антиферомагнітного упорядкування T_N сполук $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Якщо T_C і T_N є одного порядку, близькими будуть енергетичні ефекти магнітного впорядкування і електрон-електронної взаємодії через фонони ґратки (створення куперівських пар). Це означає, що можна порівняти за величиною енергію формування магнітних структур і енергію створення надпровідного стану. Настільки унікальна ситуація зумовила значне число публікацій,

присвячених вивченню надпровідних і магнітних властивостей рідкісноземельних борокарбідів, а також взаємозв'язку магнетизму і надпровідності в них [28].

Слід підкреслити, що магнітні властивості борокарбідів визначаються, в основному, підсистемою рідкісноземельних іонів (f-елементи). Магнітного впорядкування в підсистемі іонів Ni (d-елементи) не спостерігалось у жодній зі сполук сімейства, включаючи $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

1.1.3. Магнітні фазові переходи і структури, що формуються в $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ при відсутності зовнішнього магнітного поля

Найбільший прогрес був досягнутий у вивченні магнітних структур, що реалізуються в рідкісноземельних борокарбідах (див. Таблиця 1.1 та Рис. 1.3). Магнітовпорядковані фази, що формуються в першу чергу непрямою взаємодією Рудермана — Кіттеля — Касуя — Іосіди (РККІ), представлені, як правило, неспівмірними модульованими структурами обмінної природи (аналог хвилі спінової густини).

Таблиця 1.1

Типи магнітних структур для деяких рідкісноземельних борокарбідів: проста антиферромагнітна (comm AF), неспівмірні антиферромагнітні структури (Incomm AF - хвиля спінової густини, спіраль), слабкий ферромагнетизм (WF), а також магнітні моменти (μ , μ_g), температури Нееля (T_N , K), надпровідного переходу (T_C , K) і магнітні хвильові вектори \mathbf{q} [27] [33].

R	T_N	T_C	Structure	\mathbf{q}	$\mu(\mu_g)$	Direction
Pr	4.0		Comm AF	0, 0, 1	0.81(9)	a - b
Nd	4.8		Comm AF	1/2, 0, 1/2	2..10(7)	a
Gd	19		Incomm AF	0.55, 0, 0	7	a (b)
	14		Incomm AF			a (b)-c
Tb	15		Incomm AF, (WF)	0.555, 0, 0	7.78(28)	a
Dy	10.6	6	Comm AF	0, 0, 1	8.47(9)	[110]
Ho	8.5	8	Incomm AF	0, 0, 0.91	6.7	[110]
	6.5		Incomm AF	0.55, 0, 0	?	?
	5	5	Comm AF	0, 0, 1	8.62(6)	a - b
Er	6.8	11	Incomm AF, (WF)	0.5526, 0, 0	7.19(10)	b
Tm, Yb, Ce	1.53	11	Incomm AF	0.093, 0, 0.093	3.78(14)	c

Визначення типу магнітних структур проводилося переважно з використанням техніки розсіювання рентгенівських променів або нейтронів [29], [32].

У сполуках RNi_2B_2C ($R = Pr, Nd, Dy$) при низьких температурах утворюється антиферомагнітна структура при чергуванні (уздовж осі $c \parallel L^4$) антиферомагнітно орієнтованих шарів рідкісноземельних іонів з феромагнітним впорядкуванням всередині шару (Рис. 1.4).

У складах RNi_2B_2C ($R = Er, Tb$) (Рис. 1.4) магнітні фази є неспівмірними антиферомагнітними структурами з хвильовим вектором модуляції $\mathbf{q} \approx 0.55\mathbf{a}^*$ (\mathbf{a}^* - вектор оберненої ґратки), спрямованим уздовж осі \mathbf{a} (\mathbf{b}) і вектором антиферомагнетизму, перпендикулярним \mathbf{q} для Er (Рис. 1.5) і паралельним \mathbf{q} для Tb.

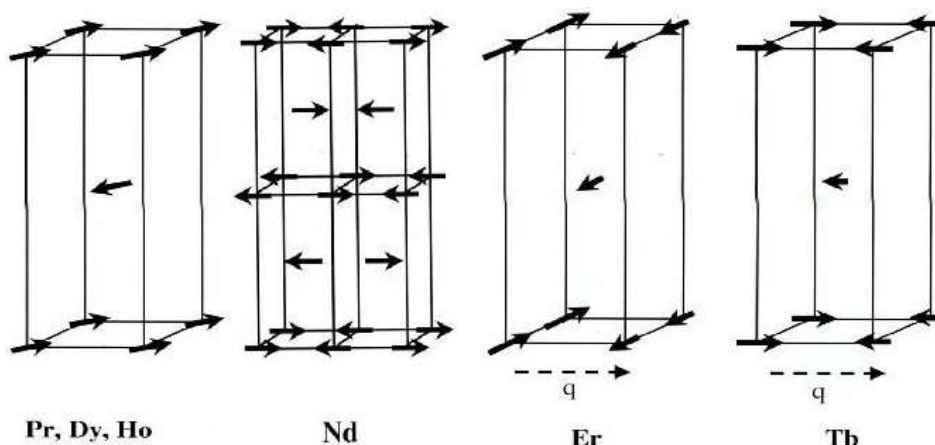


Рис. 1.4 Магнітні структури, які спостерігаються в RNi_2B_2C при низьких температурах, [27]: $R = Pr, Dy, Ho, Nd$ - феромагнітні шари спінів, що лежать в площині (\mathbf{ab}) і антиферомагнітно пов'язані уздовж осі c ; $R = Er$ - поперечно-поляризована хвиля спінової густини з $\mathbf{q}_m \parallel [100]$; $R = Tb$ - поздовжньо поляризована хвиля.

Нижче $T_{WF} \approx 2.5\text{K}$ для Er і $T_{WF} \approx 8\text{K}$ для Tb обидві системи демонструють слабкий феромагнетизм, пов'язаний з «lock-in» переходом до співмірної структури [28].

В [34] температура антиферомагнітного упорядкування $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ визначена як $T_N \approx 19\text{K}$, нижче якої в кристалі реалізується неспівмірна спіральна структура. Згідно з даними магнітних вимірювань [34] антиферомагнітний порядок в сполуці виникає при $T_N \approx 20\text{K}$, а при $T_R \approx 14\text{K}$ відбувається спінова переорієнтація. Типи магнітних структур кристала $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ проаналізовані в [33]. За допомогою магніточутливого розсіювання рентгенівських променів було встановлено, що в інтервалі $T_R < T < T_N$ в ньому реалізується неспівмірна модульована структура з хвильовим вектором $\mathbf{q}_m \approx 0.5\mathbf{a}^*$ (\mathbf{a}^* - вектор оберненої ґратки), спрямованим уздовж осі \mathbf{a} (\mathbf{b}) і вектором антиферомагнетизму, паралельним осі \mathbf{b} (\mathbf{a}). При $T < T_R$ спіни виходять з базової площини зі збереженням неспівмірної модульованої структури.

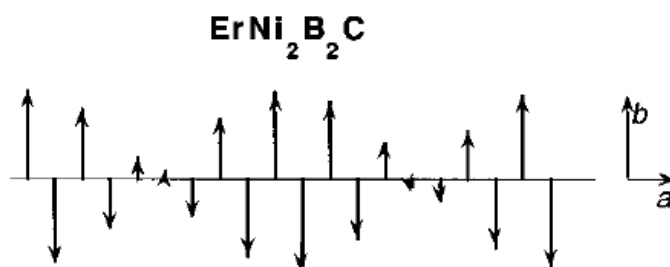


Рис. 1.5 Поперечно-поляризована хвиля спінової густини з модуляцією уздовж осі \mathbf{a} в $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$, показана на кількох елементарних комірках. [27]

Існування кількох типів магнітних структур встановлено також і для $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_C \approx 8\text{K}$). При $T_N \approx 8.5\text{K}$ виникає неспівмірна спіральна антиферомагнітна структура: плоскі сітки векторів феромагнітно орієнтованих магнітних моментів повернені щодо початкового антипаралельного розташування на кут $\approx 17^\circ$. Хвильовий вектор даної неспівмірної структури – $\mathbf{q}_m(0, 0, 0.91)$. При $T_N \approx 6.5\text{K}$ реалізується інший тип такої структури, модульованої уздовж осі $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$ вектором $\mathbf{q}_m \approx 0.55\mathbf{a}^*$. При подальшому зниженні температури в області зворотнього надпровідного переходу $T_C \approx 5\text{K}$ спіральна структура руйнується і утворюється простий антиферомагнітний порядок.

Таким чином, в сполуках борокарбідів в залежності від типу РЗ іона для кожного з кристалів спостерігається своя симетрія магнітного порядку, температура антиферомагнітного переходу, а також температура переходу в слабоферомагнітний стан (стан зі скошеним антиферомагнетизмом).

Як видно, магнітні структури рідкісноземельних борокарбідів дуже різноманітні і включають різні (часто екзотичні) види магнітних станів.

1.1.4. Магнітні фазові переходи і структури, що формуються в RNi_2B_2C в зовнішньому магнітному полі

Зовнішнє магнітне поле індукує в борокарбідах широкий спектр орієнтаційних магнітних фазових переходів. Вид та характер цих перетворень залежить від напрямку магнітного поля через досить сильну магнітну анізотропію, зумовлену, насамперед, РЗ іонами. У більшості сполук низькотемпературні фазові $H-T$ діаграми (H – магнітне поле, T – температура), завдяки каскадам спонтанних і стимульованих магнітним полем спінопереорієнтаційних перетворень досить складні і вимагають ретельного дослідження.

Так, в ербієвому борокарбіді, на підставі експериментів з дифракції нейтронів і поведінки намагніченості в магнітному полі, прикладеному вздовж кристалографічних напрямків $[010]$ та $[110]$ були відновлені фрагменти фазових $H-T$ діаграм [35] (Рис. 1.6). Як видно з рисунка, діаграми характеризуються значною кількістю магнітних фаз. Для випадку $H \parallel [010]$, автори припускають реалізацію в кристалі чотирьох подібних фаз, що розрізняються значенням хвильового вектора модуляції \mathbf{q}_m . При $H \parallel [110]$ - картина більш складна. Магнітні фази, що характеризуються певним значенням хвильового вектора \mathbf{q}_m (білі і сірі області на діаграмі), розділені між собою областями співіснування двох фаз (заштриховані ділянки діаграми).

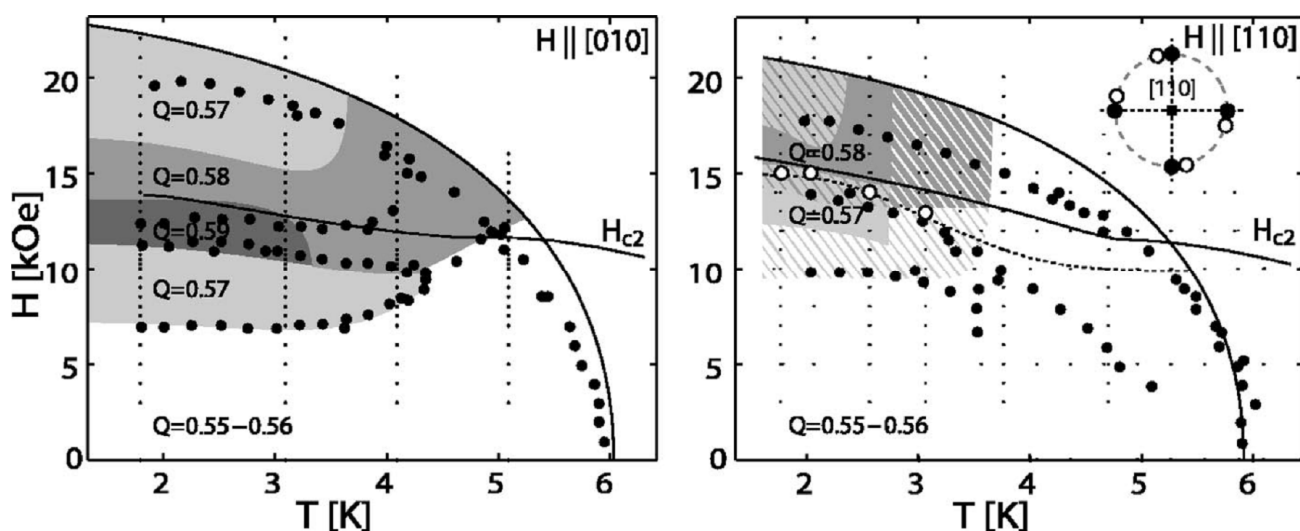


Рис. 1.6. Магнітні фазові діаграми $ErNi_2B_2C$ для напрямків поля уздовж $[010]$ (зліва), $[110]$ (справа), (рисунок взято з [35]).

Магнітні структури, що спонтанно виникають в $HoNi_2B_2C$ при зміні температури, відрізняються, мабуть, найбільшою різноманітністю у всьому сімействі РЗ борокарбідів - це і неспівмірні спіральні структури, і колінеарна антиферомагнітна конфігурація [28]. У зовнішньому полі кожна з цих структур зазнає змін, що призводить до виникнення нових магнітних фаз. Спроби побудувати фазові $H-T$ діаграми цієї сполуки робилися в роботах [36], [37].

На Рис. 1.7 представлена схематична $H-T$ діаграма полікристалічного зразка $HoNi_2B_2C$, побудована на підставі аналізу поведінки намагніченості і магнітоопору в магнітному полі. Нижче 5 K зі збільшенням магнітного поля в сполуці спостерігається каскад орієнтаційних фазових перетворень, в результаті чого відбувається зміна магнітних конфігурацій. На думку авторів, зовнішнє поле, досягаючи певного значення, трансформує просту антиферомагнітну структуру (надпровідну) в спотворену спіральну (не надпровідну). При подальшому збільшенні поля така перекручена спіральна структура перетворюється в феромагнітну шляхом зміни двох типів віялоподібних спінових структур, (схеми передбачуваних магнітних конфігурацій приведені на Рис. 1.7 справа) [37].

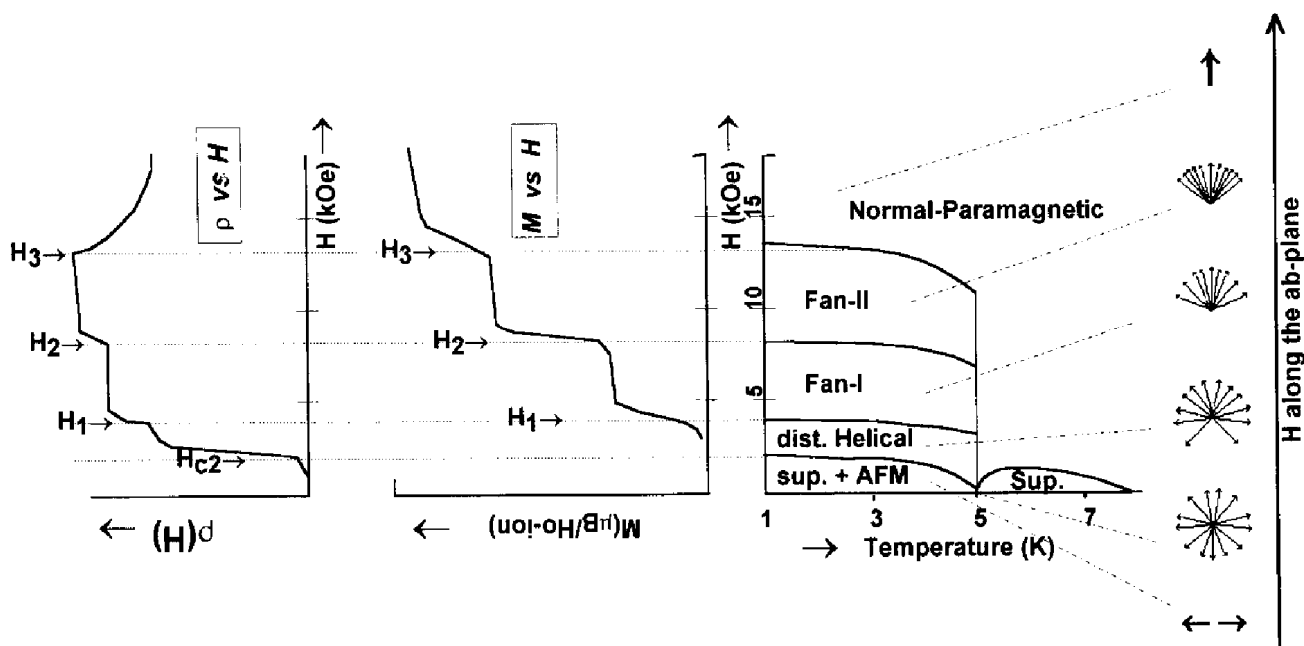


Рис. 1.7 Магнітопольові залежності опору і намагніченості (зліва) і схематична фазова $H-T$ діаграма $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, малюнок взятий з [37]. Типи магнітних конфігурацій: «*sup. + AFM*» - надпровідна співмірна антиферромагнітна фаза, «*dist. Helical*» - спотворена спіральна структура, «*Fan I (Fan II)*» - віялоподібні спінові структури. H_n - n -е критичне поле, яке викликає n -й стрибок намагніченості.

$H-T$ діаграми монокристала $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ представлені в огляді [28] (Рис. 1.8). Як бачимо, вони мають досить складну структуру і характеризуються наявністю декількох ліній фазових переходів (zareestrovanih в експериментах з вимірювання намагніченості і пружної дифракції нейтронів), що розділяють стани з різними типами магнітних конфігурацій.

Був зроблений висновок, що крім парамагнітної фази при високих температурах і простої антиферромагнітної фази ($\uparrow\downarrow$) при низьких температурах і малих полях, існують додаткові низькотемпературні фази при досить високих значеннях поля. Ці метамагнітні фази позначені комбінаціями ($\uparrow\uparrow\downarrow$) та ($\uparrow\uparrow\rightarrow$) на Рис. 1.8. Передбачається, що у всіх магнітовпорядкованих фазах локальні магнітні моменти спрямовані уздовж осі [110], і або майже паралельні (\uparrow)

(антипаралельні (\downarrow)) або майже перпендикулярні (\rightarrow) прикладеному полю. Було показано, що метамагнітна фаза ($\uparrow\uparrow\rightarrow$) має вектор модуляції $\mathbf{q}_m \approx (4/7, 0, 0)$.

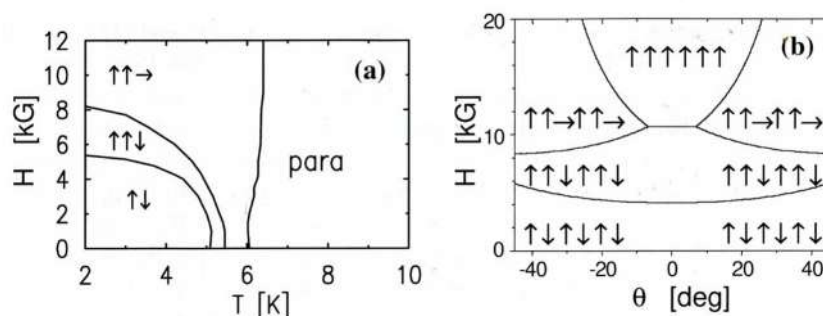


Рис. 1.8. Фазові діаграми монокристала $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$: для поля, орієнтованого вздовж кристалографічного напрямку $[100]$ (a), і кутова $H - \Theta$ діаграма при $T=2\text{K}$ (Θ - кут відхилення магнітного поля від напрямку $[110]$). Рисунок взятий з [28].

Складність фазових діаграм борокарбідів обумовлена тим, що в сполуках взаємодіють декілька підсистем - електронна, магнітна і пружна. Ця обставина, поряд із сильною магнітною анізотропією, призводить до різноманітності фаз і, відповідно, до великої кількості фазових перетворень. Оскільки взаємодія з пружною підсистемою проявляється в більшості фазових переходів, які, як правило, супроводжуються яскраво вираженими аномаліями пружних властивостей, то їх вивчення магнітоакустичними методами вкрай важливе і інформативне.

Акустичні дослідження виявили, зокрема в $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, нові фазові переходи, в тому числі і магнітної природи. Їх аналіз дозволив доповнити вже відомі і побудувати нові (для інших напрямків поля) фазові $H - T$ діаграми цього монокристалу [38] (Рис. 1.9).

Слід зазначити, що експерименти з вивчення магнітопружних характеристик кристалів не можуть однозначно відповісти на питання про можливу магнітну конфігурацію в кожній фазі. Тим не менш, у багатьох випадках вони дозволяють дуже точно визначити лінії фазових переходів, що важливо для

відновлення фазових $H-T$ діаграм і, відповідно, з'ясування природи і механізмів фазових перетворень.

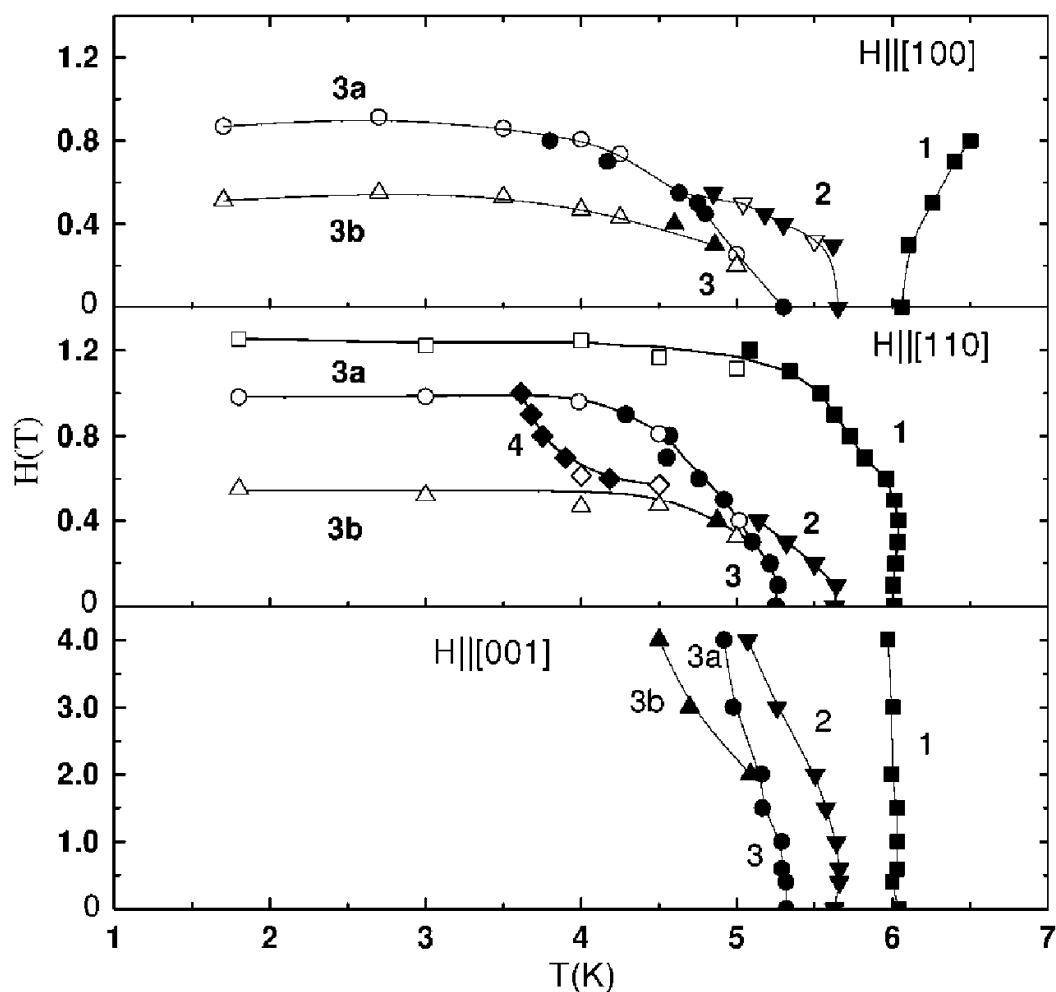


Рис. 1.9. Фазові діаграми монокристала $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, отримані за допомогою даних магнітоакустичних досліджень. Рисунок взятий з [38].

На жаль, пружні і магнітопружні властивості рідкісноземельних борокарбідів вивчені дуже мало. Саме тому в дисертаційній роботі здійснено певні зусилля щодо отримання цих характеристик для деяких рідкісноземельних борокарбідів. Зокрема, з високою точністю виміряно абсолютні значення швидкостей звуку в монокристалах $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Er}, \text{Gd}$), на підставі яких отримані величини основних компонент тензорів модулів пружності і температур Дебая сполук з $R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}$. Також досліджена температурна і магнітопольова поведінка швидкості та поглинання звуку в гадолінієвому

борокарбіді поблизу спонтанних та індукованих магнітним полем фазових переходів, що дало можливість відновити фазові $H - T$ діаграми цієї сполуки.

1.2. Кристалічна структура і магнітні властивості рідкісноземельних фероборатів

Сімейство кристалів $RM_3(BO_3)_4$, де $R = Y$ або рідкісноземельний іон, $M = Al, Ga, Sc, Cr, Fe$ в даний час привертає увагу дослідників з низки причин. Різні комбінації R і M призводять до широкої різноманітності фізичних властивостей, які, в поєднанні з термічною і хімічною стабільністю, роблять ці кристали надзвичайно цікавими як для фундаментальної фізики, так і для їх практичного застосування. Так, наприклад, завдяки своїм специфічним оптичними властивостями, кристали $Y(Gd)Al_3(BO_3)_4$, доповані Nd , застосовуються в лазерній техніці для генерації випромінювання на основній та подвоєній частоті [39], [40].

Рідкісноземельні борати, що містять магнітний іон заліза, демонструють цікаві магнітні властивості завдяки присутності двох різних типів магнітних іонів ($3d$ і $4f$ - елементів) [41], [42]. Ці властивості обумовлені, по-перше, специфікою поведінки магнітної підсистеми заліза, по-друге, характерними особливостями електронної структури рідкісноземельного іона, яка формується кристалічним полем, і, звичайно, $f - d$ взаємодією. Конкуренція вкладів цих двох підсистем в формування магнітної структури передбачає існування фазових переходів, що відбуваються як при зміні температури, так і в магнітному полі. Дослідження магнітних структур в кристалах цієї групи виявили широкий діапазон можливих станів: в залежності від типу рідкісноземельного іона ці сполуки можуть бути легковісними або легкоплощинними антиферомагнетиками, спіральними магнетиками, або утворюють кутові магнітні структури.

Для деяких фероборатів ($R = Gd, Nd$), була встановлена кореляція магнітопружних і магнітоелектричних властивостей [43], [44], що дозволило авторам згаданих робіт віднести ці сполуки до класу мультіфероїків, тобто матеріалів, де співіснують хоча б два з трьох параметрів порядку: пружного,

електричного або магнітного. Фероборати - мультифероїки другого роду (невласні сегнетоелектрики), тобто сегнетоелектричне впорядкування в них виникає в магнітовпорядкованому стані [45]. Найбільш яскраво мультифероелектричні ефекти проявляються при спонтанних і індукованих магнітним полем фазових переходах.

Саме тому, вивчення пружних властивостей цих сполук поблизу як структурних, так і магнітних фазових переходів, представляє безперечний інтерес.

1.2.1. Кристалічна структура

При високих температурах всі кристали сімейства фероборатів мають тригональну (ромбоєдричну) симетрію кристалічної ґратки (просторова група $R32$ (D_3^7)), структура мінералу хантіта $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [46] (Рис. 1.10, а). Елементарна комірка містить одну формульну одиницю. Характерною особливістю структури є спрямовані уздовж тригональної осі c гелікоїдальні ланцюжки, що з'єднані по ребру октаєдрів FeO_6 . Три такі ланцюжки пов'язані між собою трикутними призмами RO_6 , а рівносторонні трикутники BO_3 об'єднують ланцюжки заліза в єдину тривимірну структуру. Крім того, призми RO_6 і два октаєдра FeO_6 , що належать різним ланцюжкам, пов'язані рівнобокими трикутниками BO_3 . Октаєдри FeO_6 в площині (ab) знаходяться у вершинах рівностороннього трикутника. При зниженні температури (за даними, наведеними в [47]) в деяких кристалах цього сімейства реалізується структурний фазовий перехід першого роду (з критичною температурою T_S) (Рис. 1.10, б). В результаті один з ланцюжків зміщується вздовж осі c по відношенню до двох інших ланцюжків, що призводить до появи двох нееквівалентних положень заліза. Перехід супроводжується зниженням локальної симетрії рідкісноземельного іона від D^3 при $T > T_S$ до C^2 ($T < T_S$). Таким чином, після структурного переходу елементарна комірка сполуки залишається тригональною (просторова група симетрії $R32$ при $T > T_S$ і $R3_121$ при $T < T_S$ [48]), а елементарна комірка низькотемпературної фази містить три формульні одиниці.



а)

R	$R_{\text{ion}},$ А	$T_S,$ К	$T_N,$ К	$\Delta,$ см^{-1}	анизотропия $g_{\parallel}/g_{\perp}, T_{sr}$
Pr	0,99	–	32		↑
Nd	0,98	–	31	8,8	→ 1,4/2,4
Sm		–	31		→
Eu	0,95	88	34		→
Gd	0,94	174	37	6,9	↑→ 10 К
Tb	0,92	241	41	32	↑ 18/0
Dy	0,91	340	39	16,7	↑ 15/7
Ho	0,89	427	39		↑→ 5 К
Er		450?	39	7,3	→ 1,3/9
Y	0,89	445	38		–

б)

Рис. 1.10 Кристалічна структура і основні властивості сімейства рідкісноземельних фероборатів. [47], [49]

1.2.2. Магнітні властивості та фазові переходи в магнітній підсистемі фероборатів

Рідкісноземельні фероборати антиферромагнітно упорядковуються при температурах Нееля $T_N = 20 - 40$ К. Близькість температур Нееля для фероборатів з різним типом рідкісноземельного іону говорить про домінування прямого обміну в підсистемі іонів заліза в порівнянні з непрямим обміном в рідкісноземельній підсистемі. Передбачається, що непрямий обмін здійснюється шляхом $R - O - B - O - R$ [50]. Вважається, що рідкісноземельні іони відчувають, в основному, дію обмінного поля підсистеми Fe і зовнішнього магнітного поля, які індукують магнітний порядок в підсистемі R, що підтверджується даними вимірів намагніченості і температурних залежностей магнітної сприйнятливості для фероборатів [43], [49].

Залежно від РЗ іона нижче точки Нееля речовини цього класу можуть проявляти магнітну анізотропію типу «легка площина» (ЛП), наприклад

фероборати Sm, Er, або «легка вісь» (ЛВ) - фероборати Pr, Tb, Dy. Деякі сполуки спонтанним чином переходять від ЛП до ЛВ стану (фероборати Gd, Ho) або з ЛП стану в неспівмірну спіральну фазу (фероборати Nd, Ho) (Рис. 1.10). Подібна різноманітність магнітної поведінки пов'язана з різницею основних станів РЗ іонів в цих сполуках. Певно, РЗ іони вносять основний вклад в магнітну анізотропію фероборатів. Іони заліза в цих речовинах знаходяться в S - стані (орбітальний синглет), і їх магнітна анізотропія при низьких температурах може бути викликана лише слабкою магнітодипольною взаємодією.

Таким чином, специфіка магнітних і магнітоелектричних властивостей рідкісноземельних фероборатів обумовлена обмінною взаємодією між магнітними підсистемами іонів заліза і рідкісної землі [42], [43], [49].

Зовнішнє магнітне поле індукуює в кристалах цього сімейства спіно-реорієнтаційні фазові переходи, в результаті яких змінюється конфігурація магнітних станів. Так, наприклад, в магнітному полі, спрямованому уздовж осі легкого намагнічування, спостерігаються переорієнтаційні переходи типу спінофлоп або метамагнітні ФП. У сполуках з іонами Tb, Dy, Pr напрямом «легкої осі» є близьким до кристалографічної осі симетрії L^3 . У кристалах з легкоплощинним типом магнітної анізотропії спінову переорієнтацію можливо індукувати магнітним полем, прикладеним в базисній площині (ab) («легка площина», як правило, перпендикулярна осі L^3).

Реорієнтаційні ФП виявляються, зазвичай, у вигляді аномалій в поведінці магнітних характеристик, здебільшого намагніченості (сприйнятливості) і найчастіше супроводжуються особливостями в поведінці магнітоелектричної поляризації, магнітоємності, магнітострикції, що дає можливість відновити фрагменти фазових $H-T$ діаграм (Рис. 1.11, Рис. 1.12).

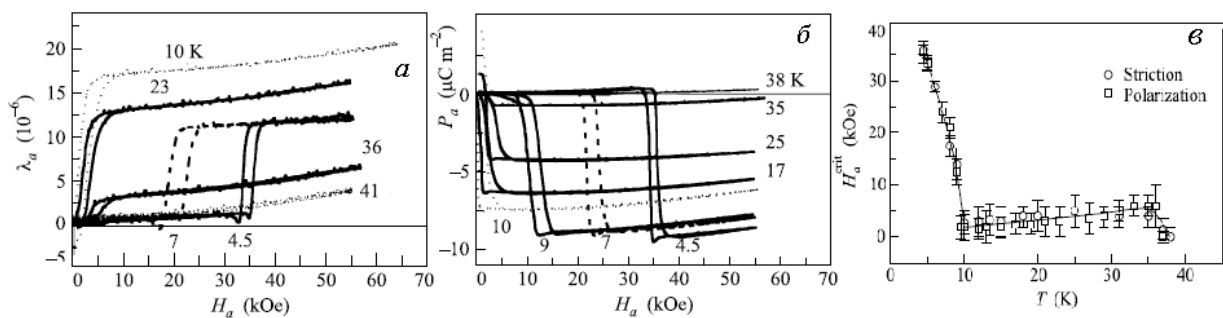


Рис. 1.11. Польові залежності магнітострикції (а) і поляризації (б) для феробората гадолінію $GdFe_3(BO_3)_4$, виміряні вздовж осі a кристала при різних температурах; фазова $H-T$ діаграма для $H \parallel a$ (в). [43]

У разі «легковісних» кристалів особливості поведінки магнітних і магнітоелектричних характеристик поблизу фазових переходів досить гострі [51], [52], [53], тому значення критичних температур і полів ФП можна визначити досить точно (Рис. 1.12).

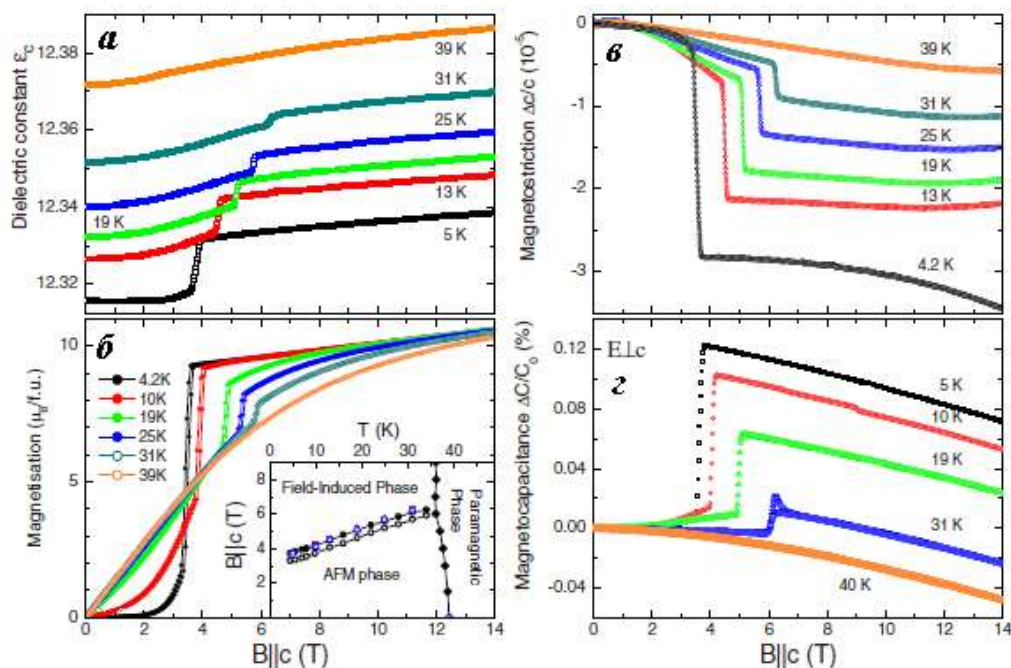


Рис. 1.12 Залежність діелектричної проникності від магнітного поля в феробораті $TbFe_3(BO_3)_4$ для $E \parallel c$ та $B \parallel c$ – (а), намагніченість – (б), магнітострикція осі c – (в) і ємність для $E \perp c$ і $B \parallel c$ – (г). На вставці показана фазова $H-T$ діаграма ($B \parallel c$), отримана з даних по дослідженню діелектричної проникності, намагніченості, магнітострикції і теплового розширення. (г). [51]

У «легкоплощинних» кристалах аномалії цих же характеристик, які пов'язані з переорієнтацією магнітних моментів, найчастіше сильно розмиті навіть при найнижчих температурах експериментів ($1.5 \div 2$ К) (Рис. 1.13). А при температурах, що перевищують $4 \div 5$ К, визначення не тільки критичних полів, але і роду ФП стає практично неможливим.

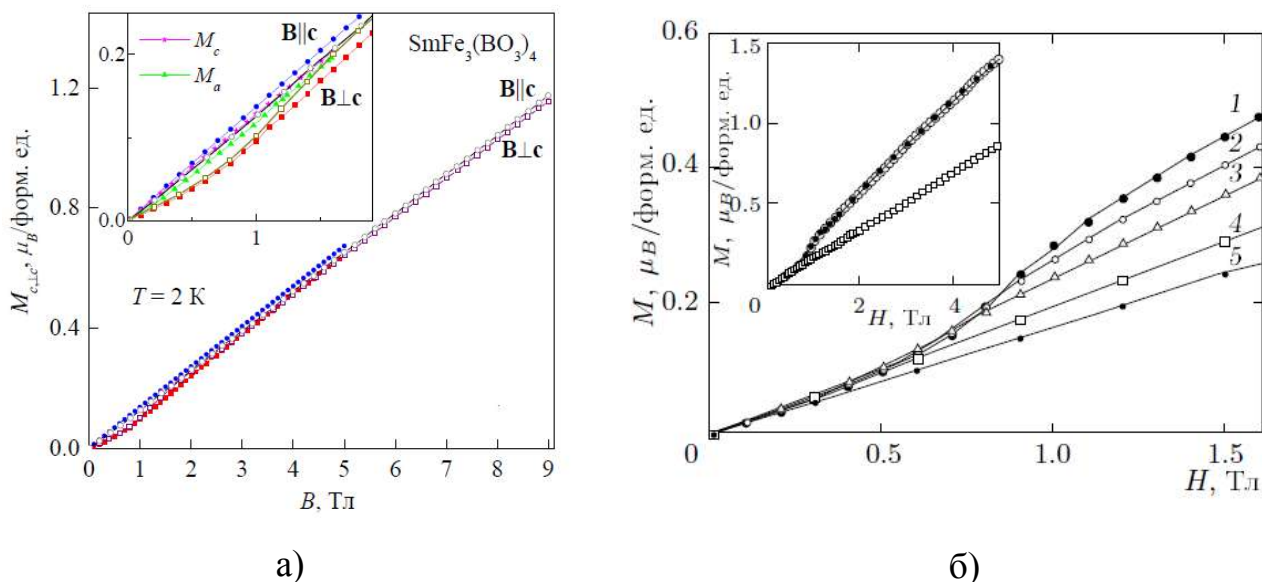


Рис. 1.13 Експериментальні криві намагнічування:

а) $SmFe_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ та $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при $T = 2$ К. На вставці - криві $M_{c, \perp c}(B)$ в полях до 20 кЕ [54], [55].

б) $NdFe_3(BO_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ при $T = 2$ К (1), 6 К (2), 10 К (3), 28 К (4), 70 К (5) На вставці - криві $M_{c, \perp c}(H)$ $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. [56]

У цих випадках дуже корисними виявилися експерименти з вивчення магнітопружних властивостей фероборатів. Акустичні дослідження показали [57], [58], що і спонтанні, і індуковані фазові перетворення в магнітній підсистемі кристалів супроводжуються добре помітними аномаліями пружних характеристик (швидкості і поглинання акустичних мод). Це, можливо, обумовлено сильною магнітопружною взаємодією в кристалах. Вид і масштаб аномалій дав можливість при проведенні даної роботи досить надійно ідентифікувати фазові переходи і визначити їх критичні параметри (температуру і значення поля), що дозволило вперше побудувати фазові $H - T$ діаграми деяких фероборатів.

1.3. Фероборати бінарного хімічного складу $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Базові сполуки $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Однією з актуальних задач фізики твердого тіла і, зокрема, фізики магнітних явищ, є вивчення можливості управління фазовими переходами в кристалах шляхом впливу на них зовнішнім магнітним або електричним полем, а також шляхом легування домішками.

Так, наприклад, вивчення багатокомпонентних фероборатів типу $\text{R}^1_{1-x}\text{R}^2_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спрямовано на визначення оптимальних співвідношень магнітних катіонів, які входять до сполуки, з метою з'ясування характеру і ступеня взаємного впливу електричних, магнітних і пружних взаємодій в цих мультифероїках, а також для отримання значного магнітоелектричного ефекту.

Наявність в сполуках $\text{R}^1_{1-x}\text{R}^2_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обмінних взаємодій типу $\text{R}^1 - \text{Fe}$ і $\text{R}^2 - \text{Fe}$ може призвести до ефектів, обумовлених конкуренцією цих вкладів. Зокрема, можна очікувати прояву спонтанних і стимульованих магнітним полем орієнтаційних фазових переходів в магнітній підсистемі, поблизу яких, як відомо, відносно невеликі зміни зовнішніх (керуючих) параметрів призводять до істотної зміни властивостей сполук.

Перші результати з вивчення фероборатів заміщених складів з'явилися в 2008-2009 рр. [59], [60], [61]. Були синтезовані кристали, до складу яких входили РЗ іони, стабілізуючі як легковісну (Tb або Dy), так і легкоплощинну (Er або Nd) магнітні структури, в яких очікувалася можливість реалізації спонтанних переорієнтаційних переходів між ЛВ та ЛП станами.

В [59] повідомлялося, що в $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спонтанної переорієнтації від ЛП до ЛВ стану виявити не вдалося. Було показано, що сполука з конкуруючими обмінними взаємодіями $\text{Tb} - \text{Fe}$ та $\text{Er} - \text{Fe}$ є легковісною при $T < T_N \approx 40$ К внаслідок переважання вкладу іона Tb в повну магнітну анізотропію кристала (стабілізуючого легковісну структуру) над внеском від Er і Fe (стабілізуючих легкоплощинну магнітну структуру). В [59] виявлено стрибки намагніченості, магнітострикції і електричної поляризації в $\text{Tb}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при спін-флоп переході для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

У той же час, у $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ - представника синтезованого ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, була виявлена аномалія в поведінці магнітної сприйнятливості при $T_R = 25$ К [60], що відповідає, на думку авторів, спін-переорієнтаційному переходу від легкоплощинної колінеарної антиферомагнітної структури, що виникає нижче $T_N = 32$ К, до легковісної конфігурації (аналогічно точці Моріна в гематиті [62]). Були виявлені також аномалії в поведінці намагніченості, спонтанної електричної поляризації і магнітострикції при спін-флоп переході, індукованому магнітним полем, паралельним до тригональної осі ($\mathbf{H} \parallel L^3$), і побудована $H - T$ діаграма можливих магнітних фаз, що реалізуються в кристалі. В роботі [61] вивчалася поведінка намагніченості і теплоємності цієї сполуки. Автори [61] вказали на наявність трьох особливостей при $T_1 \approx 24$ К, $T_2 \approx 22$ К і $T_3 \approx 16$ К, які, крім T_N , виявлені в температурній залежності намагніченості. При цих же температурах спостерігалися максимуми в поведінці теплоємності. Крім того, для кожної з температур (2 К, 4 К та 8 К) зареєстровано щонайменше дві особливості при H_1 та H_2 в магнітопольових залежностях намагніченості поблизу спін-флоп переходу ($\mathbf{H} \parallel L^3$), в той час як в аналогічних залежностях [60] спостерігається лише одна аномалія. Відзначимо, що в роботі [63] температура спін-переорієнтаційного переходу в легковісний стан сполуки $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ визначена як $T_R = 16$ К.

У згаданих вище роботах досліджувалися властивості $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітному полі, паралельному осі L^3 . Поведінка кристала в полі інших орієнтацій (в першу чергу, спрямованому в базисній площині) практично не вивчалася. Лише в роботі [60] повідомлялося про спостереження слабких аномалій поздовжньої електричної поляризації в досить слабких магнітних полях ($H_{CR} \approx 5$ кЕ), прикладених в базисній площині, при температурах вище 25 К. Відзначимо, що дослідження поведінки намагніченості цієї сполуки при низьких температурах в магнітному полі, спрямованому в базисній площині, не виявили аномалій, пов'язаних з фазовими переходами в магнітній підсистемі кристала [64].

Таким чином, питання про кількість і характер фазових перетворень, а також про можливі магнітні конфігурації, що реалізуються в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

як при зміні температури у відсутності магнітного поля, так і в магнітному полі різних орієнтацій, залишалися відкритими. Ця обставина послужила мотивацією до проведення досліджень магнітопружних характеристик деяких представників ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а саме, сполук з $x = 0.25, 0.4$) результати яких висвітлені в дисертаційній роботі.

При дослідженні змішаних кристалів типу $\text{R}^{1-x}\text{R}^x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ вкрай важлива інформація про властивості базових («батьківських») сполук $\text{R}^1\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{R}^2\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. У разі кристалів ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ – це фероборати диспрозію і неодиму.

1.3.1. $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Згідно з даними по теплоємності, намагніченості [52] і дифракції нейтронів [65] $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі має симетрію кристалічної ґратки, що відноситься до просторової групи P3_121 . Кристал стає антиферомагнітним нижче $T_N = 39$ К. І рідкісноземельна і залізна підґратки можуть бути описані магнітним трансляційним вектором $\boldsymbol{\tau} = [0, 0, 1/2]$, що відповідає подвоєнню кристалографічної елементарної комірки в напрямку осі c . Легковісна анізотропія рідкісноземельного іона Dy^{3+} визначає орієнтацію магнітних моментів переважно вздовж кристалографічної осі c . Спінова переорієнтація між T_N та 1.5 К виявлена не була. Але були виявлені аномалії в поведінці теплоємності і магнітної сприйнятливості нижче T_N , пов'язані з перерозподілом заселеності двох найнижчих крамерсових дублетів іонів Dy^{3+} (аномалії Шотткі).

У всьому температурному інтервалі $T < T_N$ спостерігалися стрибки на магнітопольових залежностях намагніченості при $\mathbf{H} \parallel c$ (Рис. 1.14, а). Особливості пов'язуються зі спін-флоп переходом в підсистемі іонів заліза. Магнітні моменти іонів диспрозію шикуються по полю.

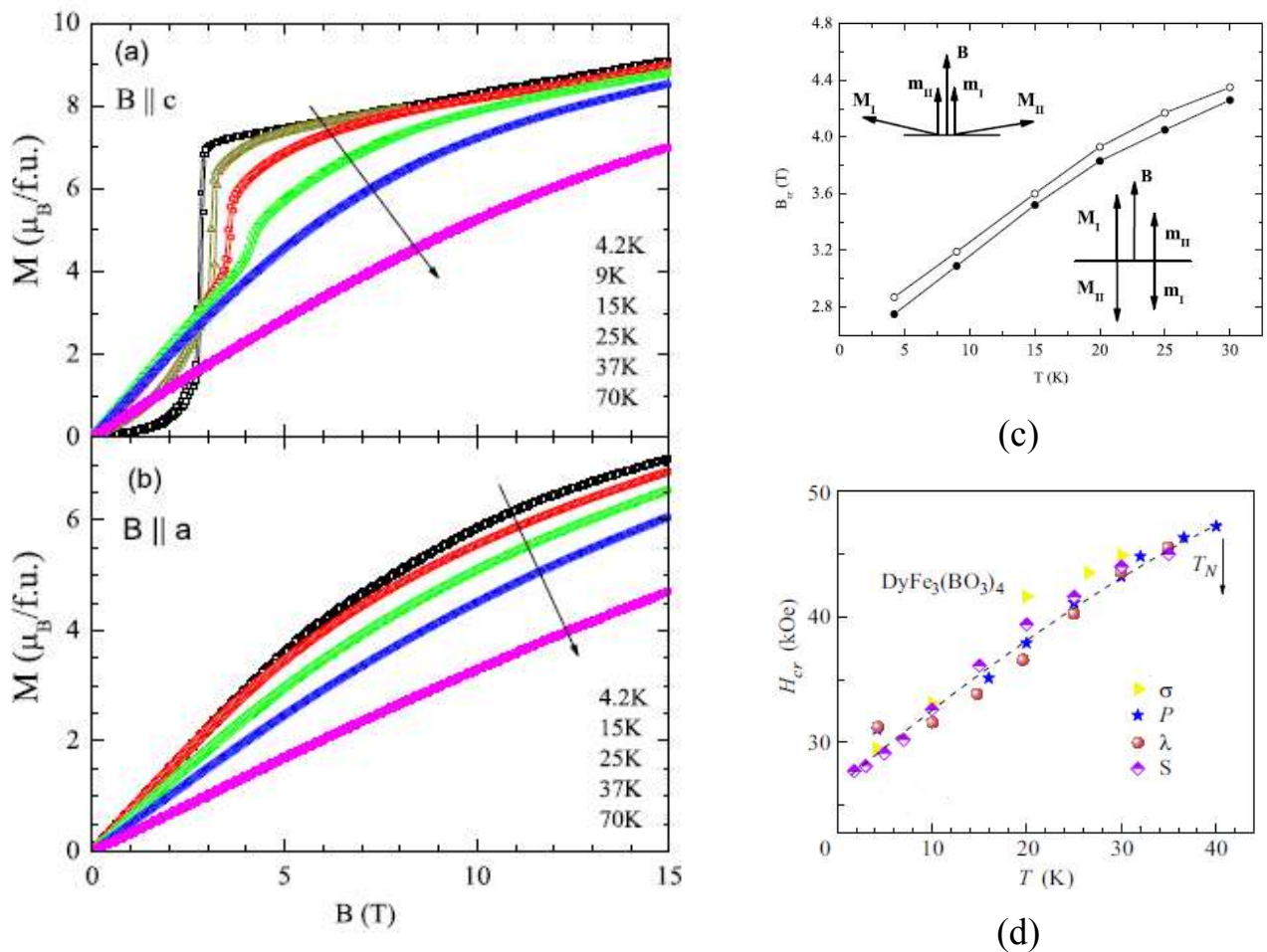


Рис. 1.14 Магнітні характеристики $DyFe_3(BO_3)_4$:

Експериментальні криві намагнічування: $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ (a); $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ при різних температурах (b), [52]. Фазові $H-T$ діаграми, відновлені з вимірів намагніченості [52] (c); Σ намагніченості (σ), магнітострикції (λ) і електричної поляризації (P) в імпульсних магнітних полях і намагніченості в статичному полі (S) [60], (d).

У зовнішньому полі, спрямованому в базисній площині, ніяких особливостей, які могли б свідчити про спінові переорієнтації, не з'являлося (Рис. 1.14, b). Фазова $H-T$ діаграма ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) і схеми можливих магнітних конфігурацій представлені на Рис. 1.14, c. Відзначимо, що $H-T$ діаграма $DyFe_3(BO_3)_4$ отримана також авторами [60] на підставі аномалій в поведінці намагніченості, магнітострикції і магнітоелектричної поляризації (Рис. 1.14, d).

Діаграми, представлені в обох роботах [52] і [52], практично збігаються. Вони містять всього одну лінію, що розділяє колінеарну і спін-флоп фази. Залежність критичних значень поля від температури має вигляд, характерний для простої моделі двопідграткового антиферромагнетика, – з підвищенням температури значення критичного поля переходу зростає.

Таким чином, магнітні властивості феробората диспрозю досить добре вивчені. Результати вимірювань, проведених різними методами і декількома групами дослідників, знаходяться у відповідності один до одного.

1.3.2. $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Ситуація з фероборатом неодиму виявилася складнішою. Незважаючи на численні дані про особливості низькотемпературної поведінки різних фізичних властивостей кристала, на момент початку досліджень даної роботи все ще не було однозначного розуміння, які саме магнітні структури реалізуються в ньому при зміні температури у відсутності магнітного поля, та у зовнішньому магнітному полі. Відповідно не була побудована фазова $H - T$ діаграма.

Згідно з даними [66] $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ зберігає кристалографічну симетрію, яка відповідає просторовій групі $R32$, аж до 2 К.

Дослідження магнітних властивостей і теплоємності $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вказують на те, що нижче температури $T_N \approx 30$ К магнітні моменти заліза упорядковуються в колінеарну антиферромагнітну структуру в базисній (ab) площині. $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ вважається магнетиком з «легкоплощинною» анізотропією [56], [67]. На думку авторів цих робіт, підсистема Nd залишається парамагнітною. Магнітні моменти неодиму, які підмагнічені ефективним полем, що створено впорядкованою підсистемою іонів заліза, також лежать в площині (ab) . Висловлювалося припущення про існування трьох типів доменів з векторами антиферромагнетизму, орієнтованими в нульовому магнітному полі уздовж осей другого порядку L^2 (вісь a).

Зареєстровані невеликі стрибки намагніченості в магнітному полі, прикладеному в базисній площині [56] (при $T = 2$ К, $H_{sf} = 10$ кЕ), пояснювалися

спін-флоп переходом (Рис. 1.15, а). В результаті ФП моменти Fe і Nd повертаються перпендикулярно напрямку зовнішнього поля в базисній площині [68]. Той же висновок був зроблений і в [66].

Важливо підкреслити, що найбільш виражений стрибок, а також невеликий гістерезис в магнітопольовій залежності намагніченості спостерігалися тільки для найнижчої температури експерименту 2 К (Рис. 1.15, а). При підвищенні температури до 6 К, як впливає з Рис. 1.15, б, стрибок «розмивається», гістерезис зменшується. При подальшому підвищенні температури особливість стає практично непомітною. Визначити критичне значення поля переходу вкрай важко вже при 6 К, не кажучи вже про більш високі температури. Фазовий перехід проявляється також у вигляді аномалій в поведінці магнітострикції та електричної поляризації [69]. Як і на кривій намагніченості, особливості поведінки поляризації при 4 К досить «розмиті», і їх масштаб швидко спадає з ростом температури. Все це робить побудову фазової $H-T$ діаграми практично неможливим.

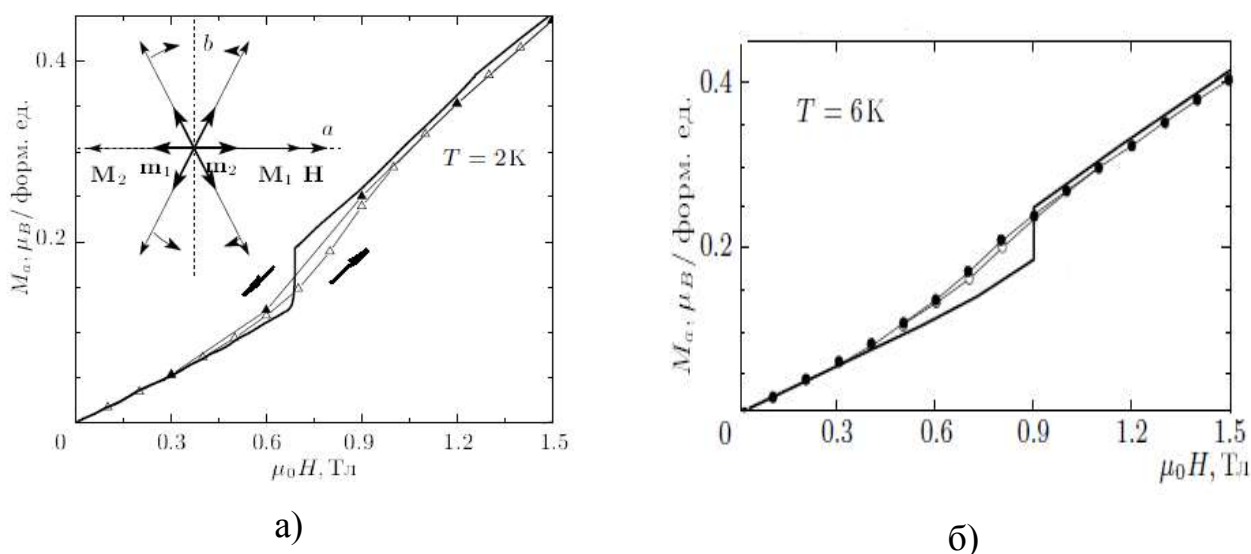


Рис. 1.15 Залежності намагніченості $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ від величини зовнішнього магнітного поля, спрямованого в базисній площині кристала при 2 К (а) та при 6 К (б). [68]

З приводу магнітних структур, які формуються в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нижче точки упорядкування, в літературі існували дві точки зору. У ряді робіт [68], [69]

висловлювалося припущення, що нижче $T_N \approx 30$ К в системі виникає колінеарна антиферомагнітна структура з анізотропією типу «легка площина» - магнітні моменти іонів заліза лежать в базисній площині кристала. Ця конфігурація зберігається аж до 2 К. Така ж думка була і у авторів роботи [66], в якій представлені результати аналізу дифракційних інтенсивностей в залежності від магнітного поля і азимутального кута в експериментах по жорсткому рентгенівському розсіюванню в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Було висловлено припущення, що магнітні моменти іонів Fe упорядковуються вздовж кристалографічної осі a , що призводить до формування доменної структури, оскільки в базисній площині є три еквівалентних напрямки.

З іншого боку, результати нейтронографічного дослідження [70] показали, що дальній магнітний порядок, виявлений в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нижче $T_N \approx 30$ К, утворюється феромагнітними шарами, в яких магнітні моменти всіх трьох підґраток Fe^{3+} та підґратка Nd^{3+} впорядковані і лежать в базисній площині. Шари пов'язані антиферомагнітно уздовж осі c . Згідно [70], три магнітних моменти Fe мають однакові величини, а кут між магнітними моментами Fe і Nd дорівнює нулю. Крім того, автори вважають, що колінеарна антиферомагнітна структура, яка спостерігається в співмірній фазі, можливо, нижче $T_{IC} = 13.5$ К трансформується в антиферомагнітну довгоперіодичну спіральну структуру, (неспівмірну фазу (IC)). Антиферомагнітна спіраль поширюється вздовж кристалографічної осі c . Магнітні моменти лежать в перпендикулярній до неї площині (ab), обертаючись в кожній сусідній площині навколо осі c на кут $180^\circ + \gamma$. Повний період спіралі становить приблизно 1140 Å.

Слід зазначити, що $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ проявляє значний магнітоелектричний зв'язок в зовнішньому магнітному полі [69]. В інтервалі температур 4.2 К – 25 К було виявлено зростання магнітоіндукованої електричної поляризації в магнітному полі, паралельному осі a . Однак, навіть за відсутності зовнішнього магнітного поля в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, нижче температури Неєля спостерігалася відмінна від нуля електрична поляризація [71]. Зв'язок між магнітоелектричними властивостями і зміною параметрів кристалічної ґратки показана у вимірах

магнітострикції [69]. Подібні стрибкам особливості магнітострикції були виявлені в тому ж діапазоні температур і магнітного поля, де були зареєстровані особливості електричної поляризації.

Постановка задач дисертаційної роботи

Таким чином, наведений вище аналіз літературних даних показав явний недолік відомостей про пружні та магнітопружні властивості сполук двох сімейств - рідкісноземельних борокарбідів і фероборатів, які інтенсивно вивчаються в даний час. Зокрема, були відсутні довідкові дані про абсолютні швидкості звуку і модулі пружності рідкісноземельних борокарбідів. Не проводились низькотемпературні магнітоакустичні дослідження поведінки гадолінієвого борокарбіда поблизу фазових переходів магнітної природи. Що стосується фероборатів ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)$, включаючи $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)$, то представлена про них в літературі інформація не дає чіткого уявлення про кількість і тип магнітних фаз, що реалізуються в цих сполуках як спонтанно, при зміні температури, так і в зовнішньому магнітному полі. Внаслідок чого не були відновлені фазові $H-T$ діаграми для цих систем. Фероборат $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)$ практично не досліджувався, немає даних про температуру магнітного впорядкування і стосовно фазових переходів, що реалізуються в ньому.

У зв'язку з викладеним вище, **метою** дисертаційної роботи є виявлення та аналіз особливостей пружних властивостей та магнітопружних ефектів, що проявляються в сполуках рідкісноземельних нікелевих борокарбідів $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Er}, \text{Gd}$) і фероборатів $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) при низьких температурах, в тому числі поблизу фазових перетворень магнітної природи.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі конкретні **завдання**:

1. Розробити методіку вимірювань швидкості звуку, що дозволяє з високою точністю отримувати значення швидкості в сильно поглинаючих зразках міліметрового і, навіть, субміліметрового розміру.

2. Виміряти швидкості звуку у зразках монокристалів нікелевих борокарбідів (RNi_2B_2C , де $R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$) міліметрового та субміліметрового розміру. Визначити компоненти тензору модулів пружності.
3. Експериментально дослідити температурну та магнітопольову поведінку швидкості та поглинання звуку в $GdNi_2B_2C$, особливо поблизу точок ФП.
4. Вивчити та проаналізувати магнітопружні ефекти в монокристалі фероборату $NdFe_3(BO_3)_4$.
5. Дослідити низькотемпературну поведінку швидкості та поглинання звуку в монокристалах фероборатів з двома типами РЗ іонів $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0.4, 0.25$). Проаналізувати особливості пружних характеристик цих сполук при реалізації в них спонтанних та індукованих зовнішнім магнітним полем ФП.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як правило, нові синтезовані матеріали доступні або у вигляді продуктів твердофазного синтезу (тобто пористих в тій чи іншій мірі керамік), або у вигляді дрібних монокристалів. Об'єкти першої групи характеризуються значним розсіюванням пружних коливань, що фактично унеможлиблює використання різних варіантів резонансних (або квазірезонансних: типу методу довгого імпульсу) методів для визначення абсолютних значень швидкості звуку в них. Монокристали найчастіше мають міліметрові і субміліметрові розміри; в шаруватих же кристалах, крім того, характерний розмір в напрямку, перпендикулярному шарам, часто знаходиться на рівні 100 – 200 мкм або ще менше. Для визначення модулів пружності таких об'єктів був розвинений метод ультразвукової резонансної спектроскопії [23], що полягає у вимірюванні спектру резонансних частот досліджуваного зразка з подальшим розв'язанням зворотної задачі відновлення всіх компонент тензора модулів пружності. По суті метод суто резонансний, тобто також може бути застосований тільки до об'єктів з малим розсіюванням (поглинанням), чому не завжди можливо задовольнити навіть в невеликих монокристалах, наприклад, поблизу точок фазових перетворень. Крім того, його можна реалізувати тільки в зразках строго певної простої геометричної форми (прямокутний паралелепіпед). Складність математичної обробки в значній мірі позбавляє метод наочності, ускладнюючи контроль можливих помилок. Тому питання надійного визначення абсолютних швидкостей звуку в цих об'єктах все ще залишалося не розв'язаним.

Для вирішення цієї проблеми в ході виконання даної роботи була вперше запропонована «ноніусна» методика визначення абсолютних швидкостей. Це, у свою чергу, вимагало розширення можливостей експериментальної установки. Тому був запропонований та реалізований новий варіант фазового методу одночасного вимірювання швидкостей і поглинання звуку, який можна

застосовувати як в керамічних зразках з сильним розсіюванням, так і в монокристалах субміліметрових розмірів. Він представляє собою модернізовану мостову (або компенсаційну) схему, що працює в імпульсному режимі [1], [72], [73], [74], і однаково добре задовольняє вимогам як «ноніусної» методики, так і експериментів з вимірювання відносних змін швидкості і поглинання звуку. При проведенні експериментів з вимірювання відносних змін за допомогою автоматизованої системи збору та обробки інформації на базі персонального комп'ютера в режимі реального часу записувалися безперервні експериментальні залежності $\Delta s/s(T, H)$ та $\Delta\alpha(T, H)$ (де s та α - швидкість і поглинання звуку відповідно). В експериментах по визначенню абсолютних швидкостей залежності $\Phi(f)$ та $\Delta\alpha(f)$ реєструвалися по точках для частот f з діапазону 53 – 55 МГц.

Зовнішнє магнітне поле, величина якого могла варіюватися від 0 до 60 кЕ, створювалося надпровідним соленоїдом.

Зміна і підтримання температури зразка в діапазоні $1.7 \div 300$ К здійснювалася в кріостаті, конструкція якого допускала можливість зміни зразка без отеплення всього кріостата і надпровідного соленоїда.

Нижче дається опис методів вимірювання відносних змін швидкості і поглинання звуку, визначення абсолютних значень швидкості звуку, конструкції кріостата, термометрії та процедури підготовки зразків до експерименту.

2.1. Метод одночасного вимірювання швидкості і поглинання звуку

Блок-схема установки, що використовувалася при проведенні експериментів, представлена на Рис. 2.1. По суті вона являє собою стандартну компенсаційну, або мостову схему, в залежності від алгоритму обробки імпульсних сигналів, що задається блоком імпульсно-кодової модуляції. У режимі моста сигнал, що пройшов канал зразка, складається в протифазі з рівним йому по амплітуді сигналом порівняння. Амплітуду і фазу останнього регулює приймач, що використовується в якості нуля-органу. Поділ сигналу розбалансу на амплітудну і фазову компоненти здійснюється високочастотними синхронними детекторами [73]. В компенсаційному режимі за допомогою пристроїв вибірки -

зберігання приймач вирівнює амплітуди сигналів, які надійшли на його вхід в різні моменти часу. У цьому випадку сигнали розкомпенсації за амплітудою і фазою виробляються за рахунок спеціальної кодової модуляції імпульсних послідовностей сигналів в обох каналах. У будь-якому варіанті величинами, що реєструються та вводяться в комп'ютер, є показання атенюатора (амплітуда сигналу порівняння) і фазометра (різниця фаз аналізованого сигналу і сигналу порівняння).

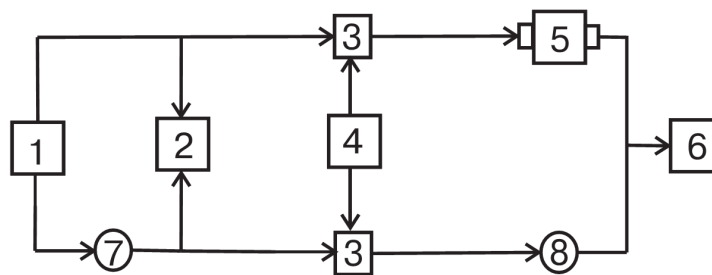


Рис. 2.1 Блок-схема вимірювальної установки. 1 - синтезатор частоти, 2 - фазометр, 3 - ключі, 4 - блок імпульсно-кової модуляції, 5 - зразок з n резопретворювачами, 6 - приймач, 7 – фазообертач, що електронно перебудовується, 8 - плавний атенюатор.

Раніше в якості фазообертача, що перебудовується [73], [74] використовувалася механічна довга лінія з ємнісним зв'язком, що значно обмежувало область застосування установки для дослідження сигналів, які швидко змінюються. Крім того, була відсутня можливість перебудови робочої частоти – вимірювання проводилися на фіксованій частоті 54.3 МГц.

Представлений вище мостовий метод фазових вимірювань швидкості та поглинання звуку був удосконалений двома нововведеннями, що дозволили істотно розширити експлуатаційні характеристики установки [1], [72]. Це - електроннокерований (лінійний) фазообертач, з практично необмеженим діапазоном перебудови і новий алгоритм обробки інформації, що підтримує зсув фаз між аналізованими сигналами 120° (або 240°).

Переваги електроннокерованого фазообертача досить очевидні. Зокрема, при відносних вимірах він забезпечує практично необмежений динамічний

діапазон, та зберігає гранично високу точність вимірювань, яка визначається фактично роздільною здатністю фазометра (при відношенні сигнал/шум ≥ 5).

На другому нововведенні зупинимося більш докладно. В мостовому режимі алгоритм роботи схеми полягає в підтримці на вході приймача нульового сигналу при зміні в зразку швидкості звуку і поглинання. У неоднорідних зразках (наприклад, полікристалах) внутрішні перевідбиття і взаємна конверсія різних мод на неоднорідностях призводять до непостійності фази сигналу на тривалості обвідної радіоімпульсу. Така ж ситуація має місце і в коротких монокристалах внаслідок накладення вторинних відбиттів. У цьому випадку тривалість часового інтервалу, протягом якого сума двох сигналів має нульову амплітуду, виявляється малою ($\leq 10^{-7}$ сек). Для аналізу настільки вузьких особливостей приймальна система повинна мати досить широку смугу пропускання і не допускати будь-яких викидів при відтворенні крутих сигнальних фронтів.

При 120° алгоритмі сума двох рівних за амплітудою сигналів (ця рівність підтримується незалежним каналом) дорівнює амплітуді кожного з сигналів (рівносторонній трикутник). При цьому на вході приймача в моменти вибірки-запам'ятовування відсутні різкі перепади амплітуди, що істотно покращує роботу системи в цілому. Помітною перевагою 120° алгоритму є відсутність необхідності частотної (фазової) модуляції генератора, що задає, для отримання різнополярних сигналів розбалансу при переході через точку компенсації, необхідних для самобалансування схеми. Крім того, звичайне амплітудне детектування, що застосовується в 120° алгоритмі дозволяє використовувати в якості сигналів обох каналів будь-які два відбиття, що пройшли в зразку різні відстані.

Дослідження поведінки відносних змін швидкості і поглинання звуку за допомогою описаної вище методики проводилися на фіксованій частоті з діапазону 53 – 55 МГц. Точність відносних вимірювань при товщині зразків ~ 0.5 мм становила $\sim 10^{-4}$ по швидкості і ~ 0.05 дБ по поглинанню.

2.2. "Ноніусна" методика визначення швидкості звуку

Алгоритм визначення швидкості складався з наступних етапів [75]. У фіксованому інтервалі частот вимірюється фазочастотна характеристика (ФЧХ)¹ акустичного тракту, який складається з двох ліній затримки (крок 1). Далі при тій же температурі вимірюється ФЧХ сандвіча (крок 2), складеного з тих же ліній затримки зі зразком між ними (Рис. 2.2).

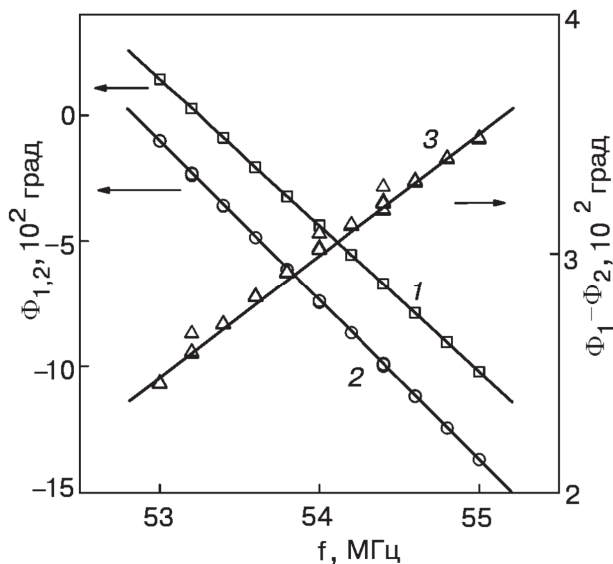


Рис. 2.2 Фазочастотні характеристики ліній затримки (1), ліній затримки зі зразком $LuNi_2B_2C$ (2) ($L = 0.8\text{мм}$) та різницевої характеристики (3). Зверніть увагу на відмінність в масштабах на лівій і правій осях.

Кожна з цих характеристик через наявність в сигнальних трактах здатних резонувати елементів (п'єзоперетворювачів, в повному обсязі неузгоджених фідерів) не обов'язково представляє пряму лінію. Однак їх різниця, тобто ФЧХ зразка, при відсутності в останньому інтерференційних спотворень, з необхідністю повинна зображуватися строго прямою лінією, нахил якої визначає фазову швидкість звуку

¹ При використаних нами частотах масштаб змін фази сигналу набагато перевищує 360° . Фазометр, звичайно ж, вимірює різницю фаз в інтервалі $0 - 360^\circ$, і відсутність на Рис. 2.2 розривів (стрибків на 360°) досягається програмно.

$$v = \frac{360L}{S} \quad (2.1)$$

В (2.1) v – швидкість звуку (см/сек), L – товщина зразка (см), S – нахил ФЧХ зразка (град/Гц).

Прямим розрахунком неважко також переконатися, що при апроксимації ФЧХ 1 і 2 прямими лініями методом найменших квадратів (нахили відповідно S_1 і S_2)

$$S = S_2 - S_1 \quad (2.2)$$

при будь-якому відхиленні ФЧХ 1, 2 від прямих ліній. Останнє справедливо тільки в разі збігу частотних інтервалів вимірювання ФЧХ 1 і 2. В [75] по суті використовувалася саме така процедура визначення S , але оскільки застосована в [75] методика принципово не забезпечувала рівності інтервалів вимірювань, то могли вноситися додаткові похибки.

Якщо S порівняно з S_1 (0.3 і більше), то в однорідних матеріалах вимірювання можуть бути обмежені цим етапом, забезпечуючи цілком прийнятну точність (0.3 % і краще).

Однак, вже в однорідних, але досить тонких зразках накладення вторинних відбиттів спотворює основну частину вимірювального сигналу. Внаслідок цього для вимірювань доводиться використовувати ділянки імпульсу, що збігаються з переднім фронтом. Аналогічну процедуру, як правило, слід застосовувати зі вже згадуваних причин і в неоднорідних матеріалах, незважаючи на те, що довжина акустичного шляху в них може бути порівняно великою.

В результаті протікання різного роду перехідних процесів, швидкість яких залежить від частоти заповнення імпульсів, нахили ФЧХ 1 і 2 стають функціями від часового положення строб-імпульсу зчитування на передньому фронті вимірювального сигналу. Зміна $S_{1,2}$ в залежності від типу п'єзоперетворювачів становить 2 – 4 %. (Для порівняння - в протяжних зразках на сталій частині імпульсу варіації $S_{1,2}$ знаходилися на рівні 0.1 %). Це означає, що при переході від кроку 1 до кроку 2 імпульс зчитування повинен бути пересунутий в точності на

час звукової затримки в зразку τ_0 . Оскільки значення τ_0 спочатку невідомо, а також через дискретність кроку часового пересування строб-сигналу (в наших експериментах $5 \cdot 10^{-8}$ сек), задовольнити цій умові було практично неможливо. Для знаходження τ_0 (а, значить, і швидкості звуку) застосовувалася проста інтерполяційна процедура, яка полягала в наступному.

Для кожної серії вимірювань з певною модою (поздовжньою або поперечною) калібрується залежність S_1 від часового положення строб-імпульсу зчитування t_x . Потім для певного зразка вимірюється S_2 при якомусь відомому положенні імпульсу зчитування t_c на передньому фронті сигналу. З (2.1) та (2.2) неважко переконатись, що τ_0 є розв'язком рівняння $S(x) = 360 \cdot x$, де $x \equiv t_c - t_x$ – часовий зсув імпульсу зчитування між набором калібрувальних вимірювань S_1 та вимірювання зі зразком S_2 . Приклад графічного розв'язання інтерполяційного рівняння для декількох значень t_c наведено на Рис. 2.3. Незалежно від вибору t_c результати інтерполяції (значення τ_0) збігаються.

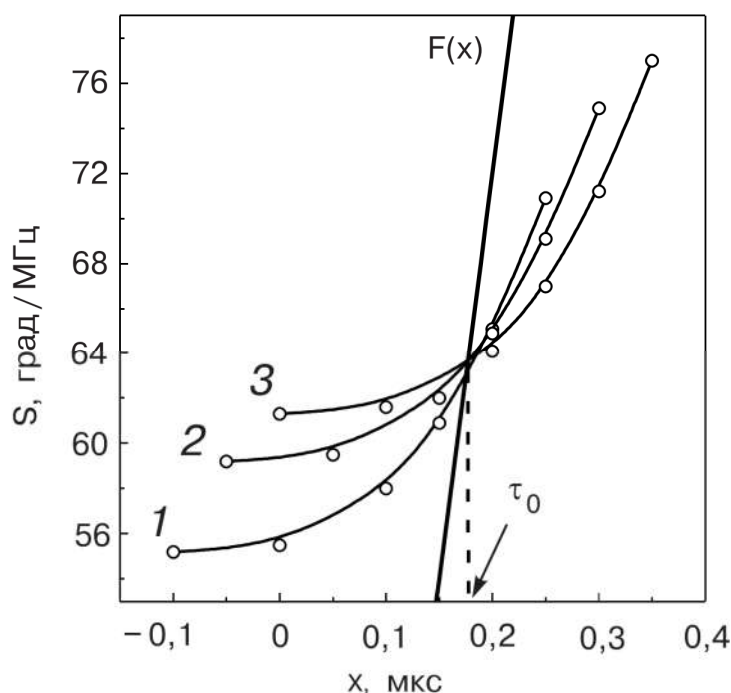


Рис. 2.3 Приклад інтерполяційної процедури знаходження затримки звуку в зразку τ_0 для YNi_2B_2C ($L = 0.885$ мм.) При декількох значеннях t_c . (Див. текст) Знизу вгору t_c збільшується з кроком $5 \cdot 10^{-8}$ сек.

На цьому етапі процедура "грубого" визначення швидкості звуку закінчується. Для уточнення її величини використовується "ноніусний" прийом. Нехай фаза сигналу, що реєструється на якійсь певній частоті f_0 фазометром на кроці 1 є Φ_1 . На кроці 2 на тій же частоті фаза сигналу буде Φ_2 . Повний зсув фаз, що вноситься зразком $\Phi_0 = n \cdot 360 + (\Phi_2 - \Phi_1)$. ($n = 0, 1, 2, \dots$). Оскільки $\Phi_0 = 360 \cdot f_0 \cdot L / v$, то, перебираючи значення n , знаходимо уточнене значення v , яке є найближчим до "грубої" оцінки.

У викладених вище міркуваннях за умовчанням передбачалося, що при переході від кроку 1 до кроку 2 фаза сигналу змінюється тільки за рахунок додавання зразка. Насправді крім зразка на кроці 2 у нас з'являється також додатковий шар замазки. При вимірах в дуже тонких зразках його внесок може стати помітним. У наших експериментах в якості сполучного середовища використовувалося силіконове масло ГКЖ - 94, яке утворює між притертими поверхнями шар $\sim 1 \div 2$ мкм. Проходження пружної хвилі через настільки тонкий шар описується сумою нескінченної геометричної прогресії зі знаменником $q = k^2 e^{-2L(\alpha+iq)}$, де k – коефіцієнт відбиття на межі поділу (ми вважаємо близькими хвильові опори лінії затримки і зразка), L – товщина шару замазки, α – коефіцієнт поглинання, q – хвильове число.

Оцінка швидкості поширення звуку в замазці дала $v_{ГКЖ} \sim 2.1 \cdot 10^5$ см/сек, $v_{ГКЖ} \sim 1.2 \cdot 10^5$ см/сек, що відповідає коефіцієнтам відбиття $k \sim 0.85$ для наших зразків. На Рис. 2.4 представлена розрахункова залежність фази звукової хвилі, яка проходить через шар замазки, від товщини для різних коефіцієнтів поглинання.

Області qL , що відповідають умовам експерименту, також відзначені на Рис. 2.4. При малому поглинанні поправка може бути досить значною. Ми не змогли оцінити величину поглинання звуку в замазці - воно в товстих шарах (~ 0.5 мм) було дуже великим, ймовірно, через розтріскування – але вважаємо, що воно знаходиться на рівні 20 дБ/см або більше, тобто грубо фаза, яку вносить шар замазки, близька до qL . При обробці результатів вимірювань ми вводили

поправку на додатковий шар замазки, яка дорівнює 10° для поздовжнього звуку і 20° для поперечного. Її вплив у тонких зразках не перевищував 1%. Ми вважаємо, що виключити цю поправку можна, проводячи порівняльні вимірювання на двох зразках різної товщини [76]. В цьому випадку різниця довжин δL повинна бути порівнянна з L , інакше внесок можливих неоднорідностей швидкості звуку на всій довжині зразка буде повністю віднесений до малої різниці δL .

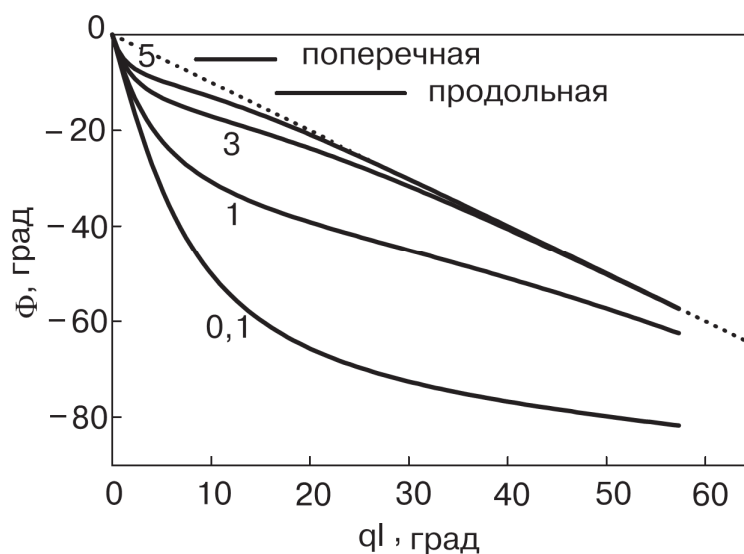


Рис. 2.4 До розрахунку додаткового фазового зсуву, що вноситься шаром замазки. Коефіцієнт відбиття на межі замазка-зразок $k = 0.85$, цифри біля кривих — коефіцієнт поглинання звуку в шарі замазки (n п/см). Пунктир $\Phi = -qL$. Жирні горизонтальні лінії — області реального значення параметра qL для відповідної моди.

Оцінимо потенційну точність одноразового вимірювання. Спеціальними дослідженнями було встановлено, що невідтворюваність фази при перемонтуванні (переклеюванні) акустичного тракту знаходиться на рівні 20° . Невизначеність корекції на додатковий шар замазки ми оцінюємо в 10° . Вважаючи, що точність "грубої" оцінки достатня для визначення потрібного значення n , для похибки вимірювань маємо (при $f_0 \sim 50$ МГц)

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \frac{30}{\Phi_0} \approx 2 \cdot 10^{-9} \frac{\nu}{L}$$

2.3. Конструкція низькотемпературної частини вимірювальної установки. Термометрія

Вимірювання проводились в кріостаті УГО-8 виробництва ФТІНТ, схематичне зображення якого представлено на Рис. 2.5. Ємність з рідким гелієм (1) оточена мідним екраном (2), який закріплений на ємності з рідким азотом (3), розташованій вище. Обидві ємності і екран покриті шаруватою майларовою ізоляцією і знаходяться в корпусі кріостату, з якого відкачано повітря до середнього вакууму.

Після охолодження кріостату за допомогою рідких азоту і гелію, залитих в відповідні ємності, його робота в діапазоні температур $300 \div 1.7$ К здійснюється прокачуванням He^4 з використанням «холодної» камери.

Центральна частина («начинка») кріостату була сконструйована М. Г. Бурмою й А. М. Жолобенко. У стакані з неіржавійної сталі (4) коаксіально розміщені тонкий мідний екран (5), «холодна» камера (6) і камера зразка (7). Стакан (4) виконує функцію зовнішньої стінки вакуумної ізоляції «холодної» камери. Таким чином, і «холодна» камера і камера зразка теплоізовані від основного об'єму гелію. Така конструкція дає можливість робити заміну зразків, не отеплюючи весь кріостат.

Для зниження температури рідкий гелій прокачується через фільтр зі спечених мідних ошурок (8) і капіляр (9). Потрапляючи в «холодну» камеру, він випаровується й охолоджує мідну стінку камери зразка, куди для теплообміну напущено газоподібний He^4 . Через деякий час у холодній камері встановлюється теплова рівновага, яка визначається теплопідводом та швидкістю відкачування рідкого гелію. В описуваному кріостаті така рівновага настає при $T \approx 1.7$ К.

Надпровідний соленоїд (10) закріплений на стакані (4). Досліджуваний зразок (11) розміщується в тримачі (на схемі не показаний). Довжина тримача

підібрана так, щоб зразок знаходився в центрі соленоїда, де магнітне поле найбільш однорідне.

Підвищення температури здійснювалося за допомогою нагрівача з константанового дроту, розміщеного на тримачі зразка. Опір нагрівача ≈ 200 Ом.

Витрати рідкого гелію за такої конструкції кріостату були досить значними і становили близько 100 літрів на тиждень. Зменшити витрати гелію дозволило впровадження ряду удосконалень.

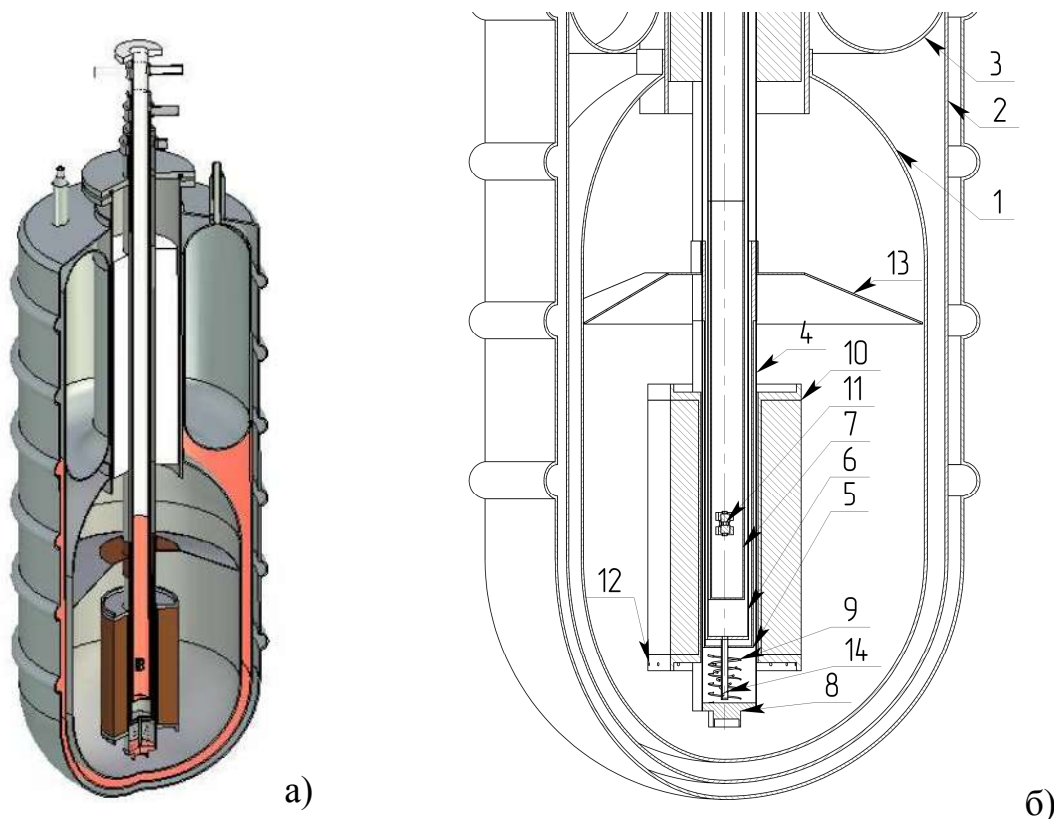


Рис. 2.5 Схематичне зображення кріостата УГО – 8 (а) і конструкція низькотемпературної частини (б)

(1) – ємність з гелієм; (2) – мідний екран; (3) – ємність з азотом; (4) – стакан з неіржавійної сталі, в якому коаксиально розміщені: (5) – тонкий мідний екран, (6) – «холодна» камера і (7) – камера зразка; (8) – фільтр зі спечених мідних ошурок; (9) – капіляр; (10) – надпровідний соленоїд; (11) – досліджуваний зразок; (12) – отвори для випуску газоподібного He^4 з порожнини під соленоїдом; (13) – теплозахисний екран; (14) – тонка трубка з неіржавійної сталі для запобігання кипіння гелію в капілярі .

Приблизно третина об'єму рідкого гелію випаровувалася при його заливанні в кріостат через недосконалість конструкції переливалки. Була виготовлена переливалка, що забезпечує надійну теплоізоляцію як місця її з'єднання з переливалкою транспортного дьюара, так і всієї її частини, що знаходиться всередині кріостату. Таким чином, втрати гелію при заливці були зведені до мінімуму.

Конструкція соленоїда така, що його алюмінієва основа має циліндричну порожнину. Після заливки гелію в кріостат в порожнині під соленоїдом залишалася деяка кількість газоподібного гелію, в якому виникали пульсації. Це призводило до інтенсивного випаровування рідкого гелію в об'ємі (1). Проблема була вирішена за допомогою отворів (12) в основі надпровідного соленоїда, що забезпечують вихід газоподібного гелію з циліндричної порожнини.

Для захисту об'єму (1) від надходження тепла через горловину кріостату і погашення пульсацій газоподібного гелію над поверхнею рідкого гелію було розроблено захисний екран (13), що складається з мідної дискової основи і приєднаного до неї на плоских бронзових пружинах шаруватого «сендвіча» з синтепону та металізованого майлару.

Втрати гелію через теплоприплив за рахунок випромінювання через стінки холодної камери та теплопередачу молекулами залишкового газу були зменшені приблизно в 5 разів завдяки тому, що вакуумна ізоляція «холодної» камери (6) була посилена 50 шарами металізованого майлару, а на дно був доданий гранульований адсорбент, після чого цей об'єм був відкачаний до середнього вакууму.

Тонкий капіляр (9), що з'єднує основний об'єм кріостату і «холодну» камеру, раніше був припаяний безпосередньо до її дна. У разі, коли температура тримача зі зразком була досить високою, рідкий гелій кипів у капілярі, різко скорочуючи його пропускну здатність і, відповідно, зменшуючи швидкість охолодження зразка. Час експерименту при цьому значно подовжувався. Вирішити цю проблему вдалося, розмістивши тонку трубку з неіржавійної сталі

(14) між дном «холодної» камери і капіляром. Це дозволило захистити кінець капіляра від теплового випромінювання, що виходить з дна камери зразка.

Температура, яка отримувалася в експерименті, визначалася за допомогою двох термометрів опору з діапазонами вимірювань, що перекриваються: платиновим (використовувався в інтервалі $350 \text{ K} \div 13.81 \text{ K}$) і вугільним (для інтервалу $120 \text{ K} \div 1.7 \text{ K}$). Термометри закріплювалися на тримачі поблизу зразка. Виміри проводилися при постійному струмі, що не призводить до перегріву термометра, – 100 мкА для платинового і 20 мкА для вугільного. При цьому реєструвалося падіння напруги на термометрі, яке подавалось на комп'ютер і за калібрувальною таблицею перераховувалося в дійсне значення температури.

Можливість стабілізації певного значення температури здійснювалося з використанням програмно керованого ПІД-регулятора. Точність підтримки температури в гелієвій області $\sim 0.05 \text{ K}$.

Магнітне поле створювалося надпровідним соленоїдом з ніобій-титанового дроту, покритого шаром міді. Живлення соленоїда здійснювалося від керованого комп'ютером джерела струму. Величина струму реєструвалася на опорному манганіновому шунті і також автоматично заводилася в комп'ютер, де перераховувалася в напруженість магнітного поля.

Таким чином, описуваний кріостат дозволяє проводити вимірювання в діапазоні температур від 1.7 K до 300 K в магнітному полі до 60 кЕ в режимах з безперервною зміною температури (магнітного поля) або зі стабілізацією певного значення температури (магнітного поля). Конструкція вимірювальної частини також дає можливість робити заміну зразків, не отеплюючи весь кріостат і надпровідний соленоїд. Проведені роботи зі зниження теплопритоку і придушення пульсацій газоподібного гелію дозволили знизити споживання рідкого гелію при роботі кріостату від 100 л до 35 л на тиждень.

2.4. Підготовка зразків для акустичних досліджень

Досліджувані зразки вирізалися з монокристалів за допомогою високооборотної алмазної дискової пили з наступним шліфуванням робочих

поверхонь алмазним порошком з розміром зерна 10 мкм. Плоскопаралельність граней зразків контролювалася за допомогою оптиметра і відхилення від паралельності було не більше 0.3° . Орієнтування зразків здійснювалося рентгенівським методом зворотної зйомки (метод Лауе).

Схема встановлення зразка представлена на Рис. 2.6. Зразок (1) розміщувався між двома лініями затримки з монокристалічного молібдену (2), що використовувались для додаткового поділу звукових мод. Для зручності встановлення в тримач лінії затримки поміщалися в бронзові обойми (3). До кожної лінії затримки кріпилися п'єзоперетворювачі з ніобата літію (4).

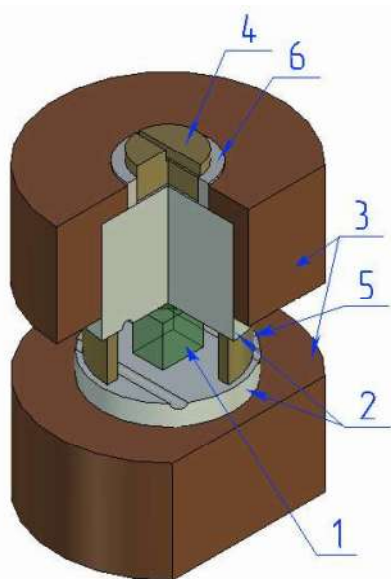


Рис. 2.6 Схема монтажу зразка.

- 1 - зразок,*
- 2 - лінії затримки,*
- 3 - бронзові обойми,*
- 4 - п'єзоперетворювачі (другий на малюнку не видно),*
- 5 - підтримуюче латунне кільце,*
- 6 - ізолююча трубка з ПВХ.*

Разом зі зразком між лініями затримки встановлювалося латунне кільце (5), яке виготовлялося одночасно зі зразком і мало таку ж висоту. Кільце забезпечувало стійкість конструкції, а також дозволяло мінімізувати тиск з боку ліній затримки на зразок і уникнути його руйнування. Діаметр кільця перевищував діаметр п'єзоперетворювачів для виключення появи хибних сигналів.

Для забезпечення надійного акустичного контакту в температурному інтервалі $120\text{ К} \div 1.7\text{ К}$ між зразком та лініями затримки і п'єзоперетворювачем використовувалося силіконове масло ГКЖ – 94.

Тримач зразка був оснащений поворотним пристроєм, що дозволяв обертати зразок в процесі вимірювань у вертикальній площині.

2.4.1. Борокарбіди RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$)

Досліджувані монокристали із загальною формулою RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$) належать до сімейства рідкісноземельних нікелевих борокарбідів. Просторова група при кімнатній температурі - $I4/mmm$ з 2 формульними одиницями в елементарній комірці, $Z = 2$. Параметри тетрагональної елементарної комірки відповідних сполук наведені у пункті 1.1.1 (Рис. 1.1, Рис. 1.2).

Монокристали RNi_2B_2C були виготовлені Sung-Ik Lee - дослідником з Кореї, (Department of Physics, Pohang University of Science and Technology) методом флюсового розчину-розплаву на основі Ni_2B , подробиці якого описані, наприклад, в [77]. Вони являли собою пластинки з характерним металевим блиском розмірами $\approx 2\text{мм} \times 3\text{мм}$, поверхню яких утворювали досить великі фрагменти площин спайності (001). Товщина пластинок була не більше 1 мм.

З них були приготовлені експериментальні зразки, робочі поверхні яких були перпендикулярні основним кристалографічним напрямкам. Через високу крихкість і схильність цих монокристалів до розшарування характерні розміри виготовлених механічно стабільних зразків не перевищували 1 мм. Розміри зразків уздовж цих напрямків наведено в Розділі 3 (Таблиця 3.1).

2.4.2. Фероборати $NdFe_3(BO_3)_4$, та $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x=0.25, 0.4$)

При високих температурах всі кристали сімейства $RFe_3(BO_3)_4$ ($R - P3$ елемент) мають тригональну структуру мінералу хангіта $CaMg_3(CO_3)_4$, яка належить до нецентросиметричної просторової групи D_3^7 (R32) ($Pm3m$) з трьома формульними одиницями в елементарній комірці, $Z = 3$ [41].

У сполуках з «легкими» P3 іонами від La до Sm ця структура зберігається до низьких температур. У кристалах з Y і «важкими» P3 іонами від Eu до Yb має місце структурний фазовий перехід (ФП), значення критичної температури T_S якого зростає зі зменшенням іонного радіусу P3 іона. В результаті ФП елементарна комірка залишається тригональною: просторова група симетрії R32 при $T > T_S$ та $P3_121$ при $T < T_S$. [78].

У кристалі $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ просторова група $R32$ зберігається до низьких температур – щонайменше до $T \approx 2\text{K}$ структурний фазовий перехід не спостерігається. Параметри елементарної комірки $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі – $a = 9.578 \text{ \AA}$ та $c = 7.605 \text{ \AA}$ [41].

У $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структурний фазовий перехід, в результаті якого група симетрії кристала змінюється від $R32$ до $R3_121$, відбувається при 280 K (340 K – за іншими даними). Параметри елементарної комірки кристала при кімнатній температурі – $a = 9.5439 \text{ \AA}$ та $c = 7.5676 \text{ \AA}$ [65].

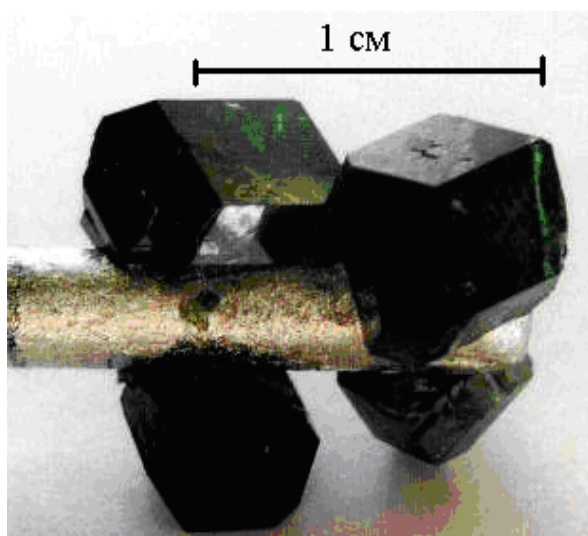
Ізометричні монокристали $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, та $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) були вирощені І. А. Гудим та Л. М. Безматерних в Інституті фізики імені Л. В. Киренського Сибірського відделення РАН з флюсового розчину-розплаву на основі тримолібдата вісмуту $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ з використанням затравок за методикою, детально описаною в [64], і досягали розмірів $10 - 12 \text{ мм}$ (Рис. 2.7, а).

Кристали $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, що формують систему $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, мають при $T \approx 300 \text{ K}$ близькі значення параметрів комірок. Близькими є також іонні радіуси рідкісноземельних елементів. Тому передбачалося, що легування призводить до ізоструктурного заміщення іонів Nd^{3+} іонами Dy^{3+} . Припускалось, що концентрація домішки при вирощуванні кристалів збігається з відносним вмістом диспрозію в шихті і становила для досліджених систем $x = 0.25, 0.4$.

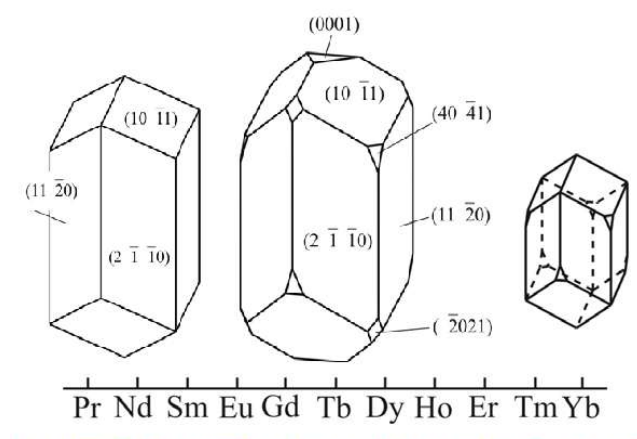
Відзначимо, що рентгенофлюоресцентний аналіз на вміст елементів проводився тільки для складу $x = 0.25$. У розчині-розплаві задавалося співвідношення $x = 0.25$. Аналіз показав вміст Dy в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, що дорівнює $x = 0.26 \pm 0.01$.

Монокристали $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – різних відтінків зеленого кольору, прозорі, і, як правило, мають високі оптичні характеристики. Вони являють собою гексагональні призми з верхівкою у вигляді тригранної піраміди, іноді усіченої, висотою $4 - 5 \text{ мм}$ в напрямку, близькому до осі симетрії третього порядку (Рис. 2.7). З них були виготовлені експериментальні зразки, робочі поверхні яких

були перпендикулярні основним кристалографічним напрямкам у тригональному кристалі (габітус кристалів представлений на Рис. 2.7, б).



а)



б)

Рис. 2.7 Монокристали $ReFe_3(BO_3)_4$: а) монокристали $NdFe_3(BO_3)_4$ вирощені на затравках; б) габітус кристалів $RFe_3(BO_3)_4$, малюнок взятий з [79].

Висновки

1. Реалізовано новий метод автоматичних компенсаційних вимірювань амплітуди і фази імпульсних радіочастотних сигналів – метод «рівностороннього трикутника».
2. Розроблено електрично-керований широкосмуговий фазообертач з практично необмеженим динамічним діапазоном.
3. Запропонована і вперше реалізована «ноніусна» методика високоточного визначення швидкостей звуку в зразках субміліметрового розміру.
4. Проведена модернізація вимірювального кріостату, що дозволила значно скоротити споживання рідкого гелію.

РОЗДІЛ 3

ПРУЖНІ ТА МАГНІТОПРУЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ НІКЕЛЕВИХ БОРОКАРБІДІВ

3.1. Абсолютні швидкості звуку в монокристалах RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$)

Для налагодження і перевірки можливостей методики визначення абсолютних значень швидкостей звуку, описаної в попередньому розділі, було вибрано сімейство кристалів рідкісноземельних борокарбідів. Монокристали, що являють собою тонкі пластинки (товщиною ≤ 1 мм в напрямку тетрагональної осі), незважаючи на високу крихкість, відрізнялися достатньою міцністю. Це дозволило виготовляти експериментальні зразки з прийнятними для вимірювань розмірами. Належність кристалів до тетрагональної сингонії давала можливість отримання додаткових («надлишкових») даних про швидкості звуку, необхідних для перевірки методики. Висока міцність монокристалів і, як наслідок, мале поглинання ультразвуку, дозволяли отримувати прийнятний рівень акустичного сигналу при дуже малих площинах контакту зразка з лініями затримки ($\approx 0.2\text{мм}^2$).

Були проведені вимірювання абсолютних значень швидкостей поздовжнього та поперечного звуку, що розповсюджуються вздовж різних кристалографічних напрямків в монокристалах борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$). Всі вимірювання проводилися при температурі рідкого азоту $T \approx 77$ К. Результати наведені в Таблиця 3.1. (В дужках вказана довжина акустичного шляху.) Вона містить «надлишкові» для розрахунку дані, відмічені символом (*). Наприклад, для визначення швидкості моди C_{44} , досить було б єдиного виміру швидкості хвилі з $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$ (\mathbf{q} – хвильовий вектор, \mathbf{u} – вектор поляризації пружної хвилі). «Надлишковими» в даному випадку були вимірювання швидкості хвилі з $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$. Порівняння значень, отриманих з двох експериментів, дозволяє отримати уявлення про точність вимірювань.

Таблиця 3.1

Швидкості звуку в монокристалах борокарбідів ($T = 77\text{ K}$) QL – квазіповздовжня мода, QT – квазіпоперечна мода.

У дужках – товщина зразка в мм. "Надлишкові" дані відзначені символом *.

Поляризація		$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$
$\mathbf{q}\parallel$	$\mathbf{u}\parallel$	$\text{V} \cdot 10^5 \text{ см/с}$	$\text{V} \cdot 10^5 \text{ см/с}$	$\text{V} \cdot 10^5 \text{ см/с}$	$\text{V} \cdot 10^5 \text{ см/с}$	$\text{V} \cdot 10^5 \text{ см/с}$
[100]	[100]	6.78 (0.885)	5.88 (0.8)	6.04 (0.606)	5.65	6.07
	[001]	3.25 (0.885)	2.65 (0.8)	2.73 (0.606)	2.63	2.62
	[010]	4.80 (0.885)	4.30 (0.8)	4.33 (0.606)	3.42	3.48
[110]	[110]*	7.55 (0.59)	6.64 (0.988)	6.86 (0.525)	5.73	6.58
	[001]*	3.26 (0.59)	2.64 (0.988)	-		
	[110]	3.34 (0.59)	2.77 (0.988)	2.83 (0.525)	3.37	2.87
[001]	[001]	6.49 (0.84)	6.01 (0.4)	5.91 (0.23)	5.64	6.09
	[100]*	3.26 (0.84)	2.70 (0.4)	2.81 (0.23)	2.63	2.74
	[010]*	3.28 (0.84)	2.70 (0.4)	2.83 (0.23)	2.63	2.74
$45^\circ \wedge [001]$ в (110)	QL*	7.28 (0.303)	-	-		
	QT	3.18 (0.465)	-	-		
	[110]*	3.31 (0.303)	-	-		
$45^\circ \wedge [001]$	QT	-	2.01(0.27)	-		

Можна також переконатися в хорошому виконанні деяких співвідношень, що впливають з загальної теорії пружності [80]. Наприклад, в тетрагональному кристалі сума квадратів швидкостей трьох мод при повороті хвильового вектора \mathbf{q} в площині (001) залишається сталою.

Як видно з таблиці, для всіх досліджуваних сполук $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Er}$) характерна близькість значень відповідних абсолютних швидкостей. Це може бути пов'язано з тим, що зміна параметрів ґратки кристалів компенсується збільшенням маси рідкісноземельного іона. Досить високі значення швидкості для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ можуть бути пов'язані з невеликою атомною вагою іона Y^{3+} в порівнянні з іншими рідкісноземельними іонами. Зокрема, при приблизно однакових параметрах ґратки борокарбідів, що містять «легкий» ітрієвий і «важкий» гольмієвий іони (Рис. 1.2), швидкості в них істотно розрізняються.

Відзначимо, що на відміну від інших представників сімейства борокарбідів, швидкості мод C_{66} ($\mathbf{q} \parallel [100], \mathbf{u} \parallel [010]$) та $C_{11} - C_{12}$ ($\mathbf{q} \parallel [110], \mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$) в $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ практично збігаються.

Таким чином, вперше з відносно малою похибкою $< 0.5\%$ були отримані дані про абсолютні швидкості звуку в монокристалах $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Gd}$).

На підставі виміряних швидкостей звуку в досліджуваних борокарбідах були розраховані компоненти тензорів модулів пружності, отримані значення температур Дебая та значення модулів всебічного стиснення.

Модулі пружності монокристалів $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ho}$) наведені в Таблиця 3.2. Для кристалів тетрагональної сингонії тензор модулів пружності містить шість незалежних компонент: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ та C_{66} .

1. Модуль C_{11} визначався за формулою $C_{11} = \rho v_{xx}^2$, v_{xx} - швидкість повздовжньої хвилі з $\mathbf{q} \parallel [100], \mathbf{u} \parallel [100]$.

2. Модуль C_{33} визначався за формулою $C_{33} = \rho v_{zz}^2$, v_{zz} - швидкість повздовжньої хвилі з $\mathbf{q} \parallel [001], \mathbf{u} \parallel [001]$.

3. Модуль C_{44} визначався за формулою $C_{44} = \rho v_{zx}^2$, v_{zx} - швидкість поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [001]$, $\mathbf{u} \parallel [100]$, або $C_{44} = \rho v_{xz}^2$, v_{xz} - швидкість поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$.

4. Модуль визначався за формулою $C_{66} = \rho v_{xy}^2$, v_{xy} - швидкість поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$.

5. Модуль C_{12} визначався зі швидкості поперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [110]$, $\mathbf{u} \parallel [1\bar{1}0]$ за формулою $C_{12} = C_{11} - 2\rho v^2$.

6. Модуль C_{13} визначався шляхом розв'язання рівняння:

$$(C_{13} + C_{44})^2 = (C_{44} + 2C_{33} - 4\rho v^2) * ((C_{11} + C_{12} + 2C_{66} + 2C_{44})/4 - \rho v^2),$$

де v - швидкість квазіповздовжньої та квазіпоперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel 45^\circ [001]$ в (110).

$$\text{Або } (C_{13} + C_{44})^2 = (C_{11} + C_{44} - 2\rho v^2) * (C_{44} + C_{33} - 2\rho v^2),$$

де v - швидкість квазіповздовжньої та квазіпоперечної хвилі з $\mathbf{q} \parallel [101]$ в (101).

У формулах для розрахунку модулів використовувалися відомі рентгенівські щільності ρ . Порівняння з результатами [23] для $R = Y$ незадовільне, хоча загальна тенденція співвідношень між різними модулями збігається.

Модуль всебічного стиснення був розрахований за формулою:

$$B = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} \quad (3.1)$$

Температура Дебая розраховувалася за формулою [80]

$$\Theta_D = 1146.8 \left(\frac{\rho s}{AI} \right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

де A – молекулярна вага, s – число атомів у молекулі, ρ – масова густина, I – усереднена за всіма напрямками хвильової нормалі сума зворотних кубів фазових швидкостей пружних хвиль.

Для $R = \text{No}$ через труднощі виготовлення зразка потрібної орієнтації модуль C_{13} не виміряно, і при розрахунку об'ємного модуля і температури Дебая (Θ_D) він вважався рівним C_{13} для лютецієвого борокарбиду. Для $R = Y$ розрахункове

значення Θ_D близьке до термодинамічної оцінки [81]. Для $R = Lu$ відхилення розрахункової Θ_D від термодинамічної, взагалі кажучи, перевищує допустимі похибки. Можливо, це вказує на існування в лютецієвому борокарбіді низькотемпературного фероеластичного структурного переходу, що супроводжується значним пом'якшенням модуля C_{66} . Аналогічна поведінка спостерігалася в гольмієвому борокарбіді, який зазнає переходу типу Яна-Теллера при $T \approx 6$ К, що призводить до сильного пом'якшення модуля C_{66} . З урахуванням такого пом'якшення для $R = Ho$ $\Theta_D = 383$ К.

Таблиця 3.2

C_{ik} – модулі пружності (в одиницях 10^{11} дин/см²) деяких монокристалів борокарбідів. Θ_D – температура Дебая, B – модуль всебічного стиску. Для сполуки з Ho модуль C_{13} не вимірювався і при розрахунку Θ_D та B він покладался 23.15 (див. текст).

Параметри	YNi ₂ B ₂ C		LuNi ₂ B ₂ C	HoNi ₂ B ₂ C
C_{11}	27.94	22 [23]	29.39	29.47
C_{12}	14.39	9.84 [23]	16.34	16.53
C_{13}	17.81		23.15	
C_{33}	25.61	21.1 [23]	30.68	28.20
C_{44}	6.43	5.42 [23]	5.97	6.02
C_{66}	14.00	13.1 [23]	15.71	15.15
B	20.16		20.27	23
Θ_D , К	501	490 [81]	409 (360 [81])	404
ρ , г/см ³	6.08	6.05 [23]	8.5	8.08

3.2. Магнітопружна взаємодія і акустична невзаємність в GdNi₂B₂C

Вибір GdNi₂B₂C в якості одного з об'єктів дослідження в даній роботі визначався рядом причин. По-перше, його відносною «простотою» з точки зору вивчення механізмів магнітопружної взаємодії і магнітних фазових переходів. Відомо, що в надпровідних борокарбідах ($R = Er - Dy$) спостерігається структурний тетра-орто фазовий перехід (кооперативний ефект Яна-Теллера [38]),

обумовлений взаємодією пружної підсистеми з кристалічним полем, який змінює також і магнітну структуру. У сполуці $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, згідно з літературними даними, відсутні як перехід в надпровідний стан, так і спонтанні структурні перетворення. Рідкісноземельний іон Gd^{3+} знаходиться в S-стані, що теоретично виключає взаємодію електронної f - оболонки з кристалічним полем.

По-друге, до моменту початку досліджень була накопичена деяка інформація про магнітні характеристики сполуки: встановлені температури переходу в антиферромагнітну фазу та спонтанного спінреорієнтаційного переходу, а також проаналізовані можливі варіанти магнітних структур, що реалізуються. Це давало можливість оцінити критичні значення температур і полів очікуваних аномалій в температурній та магнітопольовій поведінці швидкостей і поглинання звуку, обумовлених взаємодією лише пружної та магнітної підсистем кристалу.

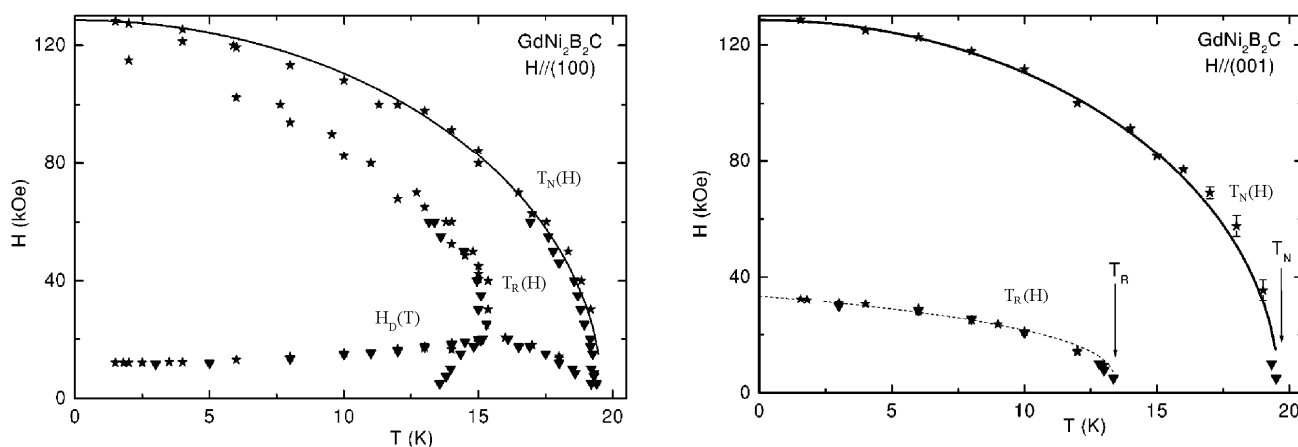


Рис. 3.1. Фазові діаграми монокристала $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, побудовані за даними з магнітострікції (▼) і намагніченості (*). Рисунок взятий з [82].

Згідно [33], при охолодженні в нульовому магнітному полі монокристал демонструє перехід в упорядкований стан при $T_N \approx 19$ К. Тут основним мотивом магнітної структури є неспівмірний антиферромагнітний стан з хвильовим вектором \mathbf{q}_m близьким до \mathbf{q}_n – вектору нестінга Фермі-поверхні: утворюється неспівмірна синусоїдальна модульована структура з хвильовим вектором $\mathbf{q}_m \approx 0.551\mathbf{a}^*$ (\mathbf{a}^* – вектор оберненої ґратки), спрямованим уздовж осі \mathbf{a} (\mathbf{b}) і

вектором антиферомагнетизму, паралельним осі \mathbf{b} (\mathbf{a}). При зниженні температури \mathbf{q}_m лінійно зменшується до $0.550\mathbf{a}^*$ при $T_R \approx 13.5$ К і в кристалі відбувається спонтанний спін-реорієнтаційний ФП, в результаті якого при $T < T_R$ спіни виходять з базисної площини, і неспівмірна модульована структура отримує додатковий компонент уздовж осі \mathbf{c} . При подальшому охолодженні вектор \mathbf{q} монотонно збільшується до $0.553\mathbf{a}^*$ при $T_R \approx 3.5$ К [82]. Типи магнітних структур в $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ проаналізовані, наприклад, в [33].

Антиферомагнітне впорядкування при $T_N \approx 19$ К, згідно [82], супроводжується деформацією кристалічної ґратки, в результаті чого втрачається вісь симетрії 4 порядку. Кристал розбивається на антиферомагнітні домени з взаємно ортогональними векторами антиферомагнетизму, що лежать в базисній площині.

Як видно з фазових $H-T$ діаграм, отриманих на підставі даних магнітострикції і магнітної сприйнятливості [82] (Рис. 3.1), зовнішнє магнітне поле, прикладене як в базисній площині кристала ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$), так і перпендикулярно до неї ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$), індукує зміну магнітних конфігурацій, що відбувається в результаті реорієнтаційних фазових переходів. Діаграма в разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ містить тільки дві лінії фазових переходів - $T_N(H)$ та $T_R(H)$. При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ на фазовій діаграмі, крім згаданих ліній $T_N(H)$ та $T_R(H)$, в ненульовому магнітному полі присутня також лінія $H_D(T)$, яку автори асоціюють з перебудовою доменної структури зразка.

Слід вказати, що до моменту початку наших досліджень питання про магнітні структури фаз, що реалізуються і про характер магнітних фазових переходів все ще залишалися дискусійними.

У цьому розділі викладені результати магнітоакустичних досліджень монокристалу $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

3.2.1. \mathbf{q} і \mathbf{H} в базисній площині

З п'яти «чистих» (тобто чисто поздовжніх або чисто поперечних) мод, які можуть бути збуджені в тетрагональному кристалі з хвильовим вектором \mathbf{q} в базисній площині, лише C_{11} мода не має якихось помітних особливостей на

температурних і польових залежностях швидкості і поглинання звуку. Решта чотири моди зазнають якісно подібних змін. При $H = 0$ їх швидкість при температурах T_N і T_R практично стрибкоподібно і безгістерезисно змінюється на величину $\approx 1\%$. Приклад подібних залежностей представлено на Рис. 3.2¹. При накладенні магнітного поля $H < H_D$ в базисній площині (незалежно від взаємної орієнтації векторів \mathbf{q} і \mathbf{H}) характер і масштаб аномалій поблизу T_N і T_R залишається незмінним. При значеннях зовнішнього поля $H \approx H_D$ на низькотемпературному крилі залежностей з'являються додаткові особливості (критична температура їх спостереження позначена на Рис. 3.2 як T_D). Відзначимо, що при перевищенні поля H_D характер залежностей різко змінюється – зниження температури нижче T_N супроводжується незначною зміною швидкостей відповідних мод при збереженні слабких особливостей, що відповідають температурам T_N і T_R (Рис. 3.2).

¹ Тут і далі за початок відліку змін швидкості і поглинання звуку прийняті рівні, що відповідають температурі, що передує T_N та $H = 0$.

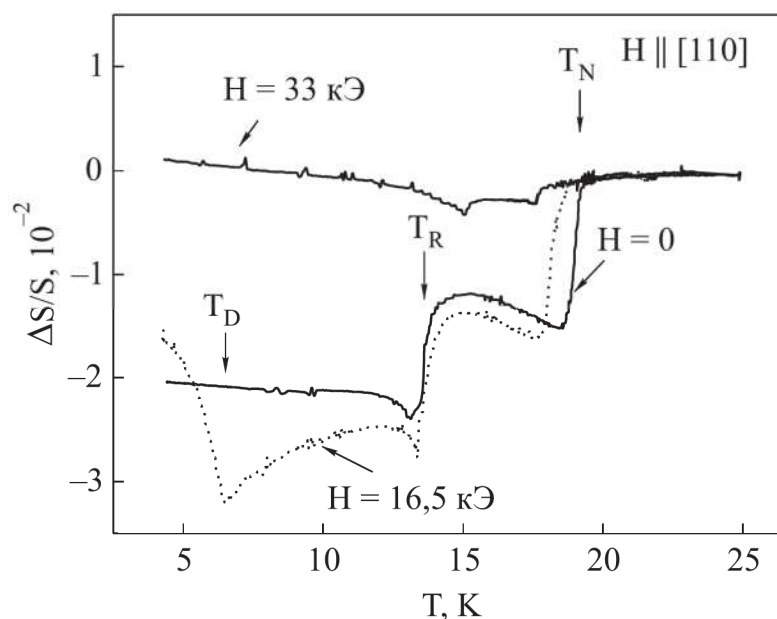


Рис. 3.2 Температурні залежності відносних змін швидкості $C_{11} - C_{12}$ моди ($\mathbf{q} \parallel [110]$, $\mathbf{u} \parallel [1-10]$) при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, $\mathbf{H} \parallel [110]$. Температури T_N і T_R вказані при $H = 0$, T_D – при $H = 16.5$ кЕ.

Хоча характер змін швидкості звуку для всіх активних мод при $H = 0$ збігається, поведінка їх поглинання дещо відрізняється. У C_{66} моди при зниженні температури поглинання нижче T_N і T_R сходинкоподібно зростає, проходячи до того ж через гострий максимум в T_R (Рис. 3.3). Подібний максимум (без сходинкоподібних приростів) іноді спостерігається і у C_{44} моди. Поглинання інших мод практично нечутливе до T_N та T_R . Схожа поведінка поглинання звуку при спін-флоп переході, який супроводжується утворенням антиферромагнітних доменів, спостерігалася в MnF_2 [83].

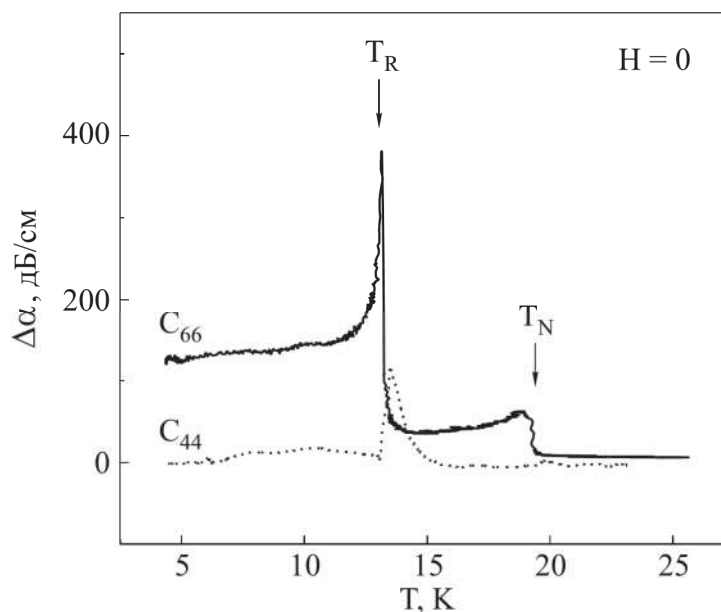


Рис. 3.3 Температурні залежності змін поглинання C_{66} моди ($\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$) – суцільна крива і C_{44} моди ($\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$) – пунктир.

Таким чином, вже на цьому етапі викладу можна зробити важливі висновки:

1) Практична незалежність масштабу і характеру аномалій в швидкості пружних хвиль в T_N і T_R при $H < H_D$ і майже повне зникнення вже при невеликому перевищенні H_D приводять до висновку, що найбільш імовірною причиною їх появи є взаємодія звуку з полідоменною структурою, а не надмірно велика величина магнітопружних констант. Останні визначають масштаб впливу магнітного впорядкування при $H > H_D$.

2) Прийняття такої концепції передбачає, що спінова переорієнтація в T_R , яка призводить до додаткового стрибка швидкості при $T \approx T_R$, не зводиться до простого повороту спінів в кожному домені, але і супроводжується перебудовою самої доменної структури.

3) Повне зникнення доменної структури з розгорнутими в протилежних напрямках спінами (180° - домени) при $H > H_D$ можливо тільки в тому випадку, якщо в системі є слабкий феромагнетизм, принаймні при $T < T_R$. Такого типу магнітна структура реалізується в ербієвому і тербієвому борокарбідах [28].

Зважаючи на малий нахил лінії $H_D(T)$ відносно температурної осі, сценарій спінової переорієнтації в цьому випадку зручніше вивчати при скануванні

магнітного поля. Характер ізотемпературних польових залежностей при різних температурах на прикладі C_{44} моди продемонстрований на Рис. 3.4, Рис. 3.5 (тут і далі верхній індекс вказує напрямок хвильового вектора звуку \mathbf{q} , при якому ця мода вивчалася). Відразу ж відзначимо повну відтворюваність (безгістерезисність) результатів при зміні напрямку сканування. З Рис. 3.4 видно, для $T < T_R$ перебудова доменної структури не зводиться до простого витіснення енергетично не вигідних доменів, що призвело б до плавного або стрибкоподібного (при малій коерцитивності) переходу до монодоменого стану, а визначається, певно, внутрішньодоменною спіноюю переорієнтацією. Початок її (H_{on}), що відповідає виходу спінів в енергетично не вигідному домені з площини симетрії, йде по типу фазового переходу другого роду, на що вказує характерне пом'якшення модуля перед переходом. Закінчення ж спінової перебудови (H_{off}), більш схоже на стрибок, є не що інше, як зникнення доменної структури. Фазовий перехід 2-го роду тут вже неможливий через завжди існуючий підгин спінів в напрямку поля. В інтервалі $T_R < T < T_N$ еволюція швидкості звуку не має тонкої структури (Рис. 3.5) і, можливо, тут монодоменізація управляється вже міждоменною взаємодією. Відзначимо також, що зростання поля $H_D(T)$ з підвищенням температури на більшій частині температурного інтервалу (див. $H - T$ діаграму на Рис. 3.8) характерний саме для спін-флоп процесів [84].

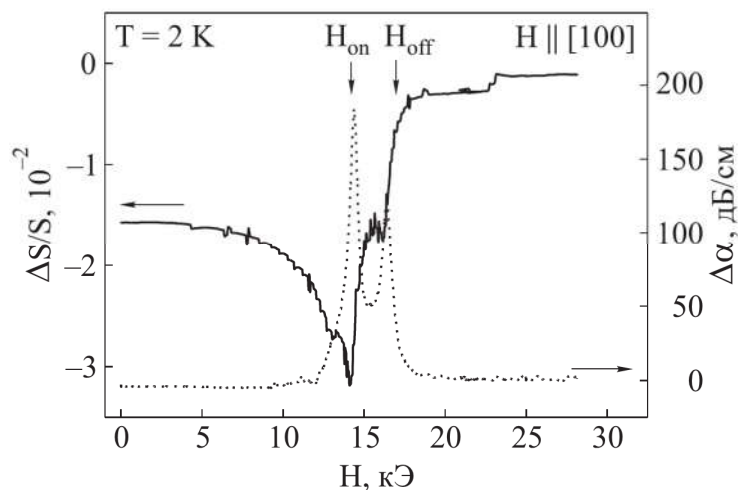


Рис. 3.4 Магнітопольова залежність відносних змін швидкості (суцільна крива) і поглинання (пунктир) C_{44}^a моди ($\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$), отримані при температурі $T = 2$ K, $\mathbf{H} \parallel [100]$.

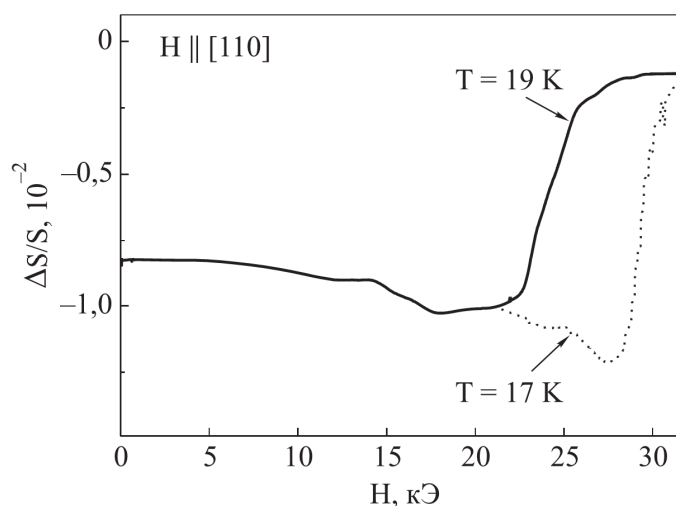


Рис. 3.5 Магнітопольові залежності відносних змін швидкості $C_{44}^{[110]}$ моди ($\mathbf{q} \parallel [110]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$) при температурах з інтервалу $T_R < T < T_N$: $T = 19$ K (суцільна крива) і $T = 17$ K (пунктир), $\mathbf{H} \parallel [110]$.

3.2.2. \mathbf{q} в базисній площині, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$

Магнітне поле, ортогональне базисній площині, перешкоджає виходу з неї векторів антиферомагнетизму, тому лінія ($T_R(H)$) при зростанні H відхиляється у бік низьких температур. Її положення легко реєструється на ізотемпературних або

ізопольових залежностях. Приклад ізопольової залежності наведено на Рис. 3.6. Однак поле такої орієнтації, якщо воно менше поля схлопування підґраток, не може перешкодити виникненню доменної структури в точці T_N . Згідно прийнятої нами концепції це означає, що стрибок швидкості звуку в T_N повинен зберегтися, що і демонструє Рис. 3.7.

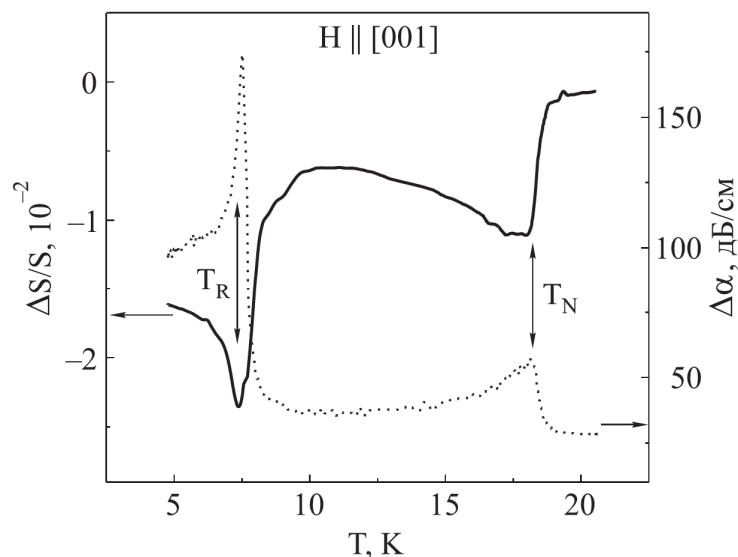


Рис. 3.6 Температурні залежності відносних змін швидкості (суцільна крива) і поглинання (пунктир) C_{66} моди ($\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [010]$) в магнітному полі $H = 25 \text{ кЕ}$, $\mathbf{H} \parallel [001]$.

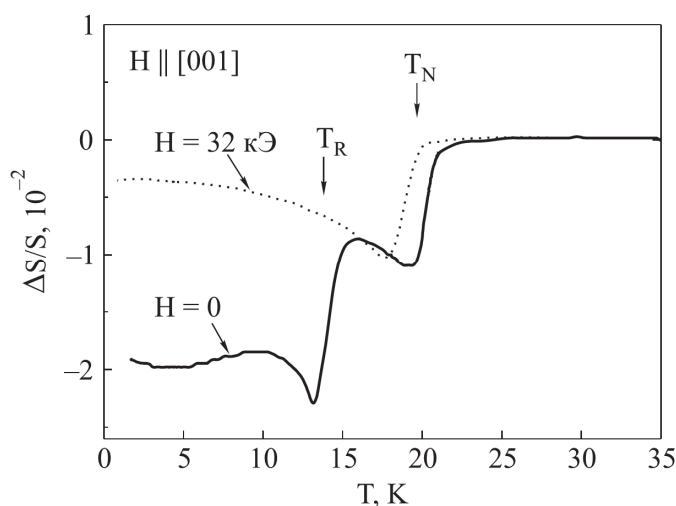


Рис. 3.7 Температурні залежності відносних змін швидкості $C_{11} - C_{12}$ моди ($\mathbf{q} \parallel [110]$, $\mathbf{u} \parallel [1-10]$) в нульовому магнітному полі (суцільна крива) і при $H = 32$ кЕ, $\mathbf{H} \parallel [001]$ (пунктир). Звертаємо увагу на збереження особливості в T_N і повне її зникнення в T_R на залежності при $H = 32$ кЕ.

Побудовані на підставі наведених експериментальних даних фазові $H - T$ діаграми представлені на Рис. 3.8. У цілому вигляд $H - T$ діаграм для випадків $\mathbf{H} \parallel [100]$ або $\mathbf{H} \parallel [110]$ близький до результатів, представлених в [82]. У той же час, є деякі відмінності. На діаграмах $\mathbf{H} \parallel [100]$ та $\mathbf{H} \parallel [110]$ було виявлено розщеплення ліній $H_D(T)$ при $T < T_R$. Ми вважаємо, що фазовий перехід в критичному полі H_D ($T < T_R$) супроводжується перебудовою доменної структури, яка не зводиться до простого витіснення енергетично не вигідних доменів, а, швидше за все, визначається внутрішньодоменною спіною переорієнтацією. Відсутність розщеплення лінії $H_D(T)$ в полях у інтервалі $T_R < T < T_N$, можливо, обумовлено тим, що монодомінізація в цьому випадку керується вже міждоміною взаємодією. Відмінність в положенні ліній $H_D(T)$ на діаграмах, що спостерігається при різних напрямках поля в базисній площині ($[100]$ або $[110]$), може побічно свідчити про напрямки магнітних векторів у низькотемпературній фазі.

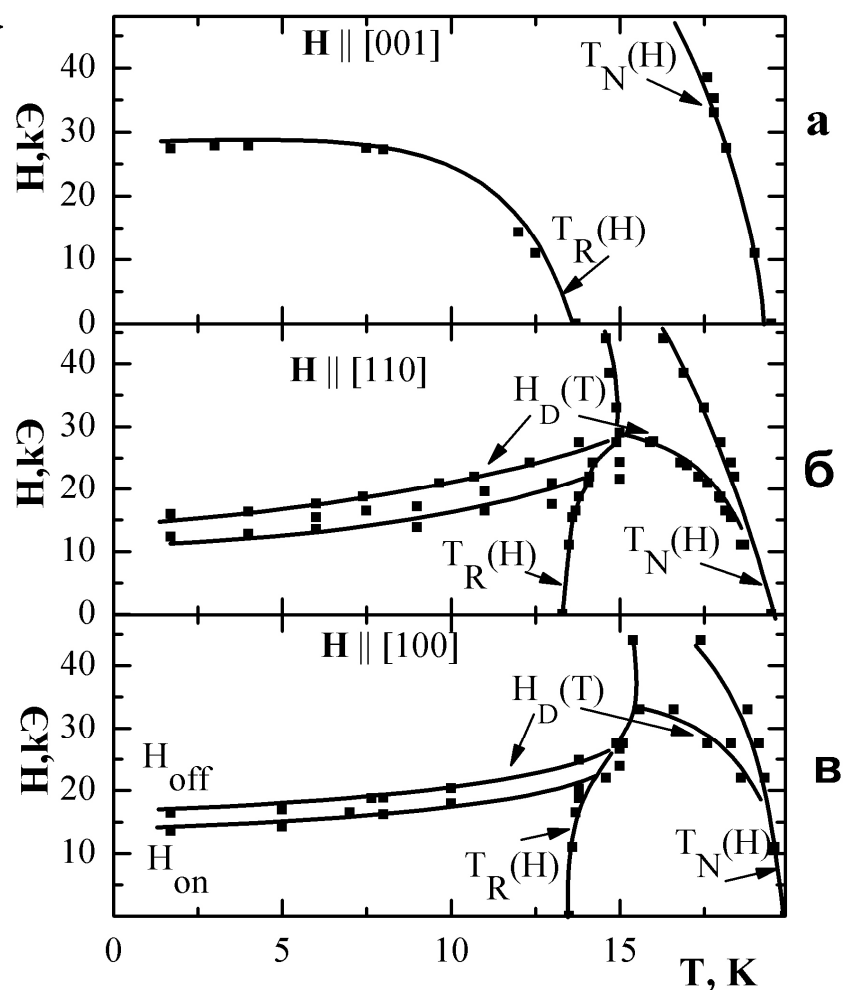


Рис. 3.8. Фрагменти фазових діаграм монокристалу $GdNi_2B_2C$ для $\mathbf{H} \parallel [001]$ (а), $\mathbf{H} \parallel [110]$ (б), $\mathbf{H} \parallel [100]$ (в).

3.2.3. Акустична невзаємність

При $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ обидві «чисті» моди (C_{33} і C_{44}^c) не виявляють більш-менш значних особливостей в T_N і T_R (Рис. 3.9 демонструє поведінку моди C_{44}^c). Відзначимо лише невелике сходинкоподібне збільшення швидкості при $T \approx 7.5$ К, представлене на Рис. 3.9 для моди C_{44}^c . Схожа особливість реєструється також і в швидкості поздовжнього звуку. Походження цієї особливості невідомо.

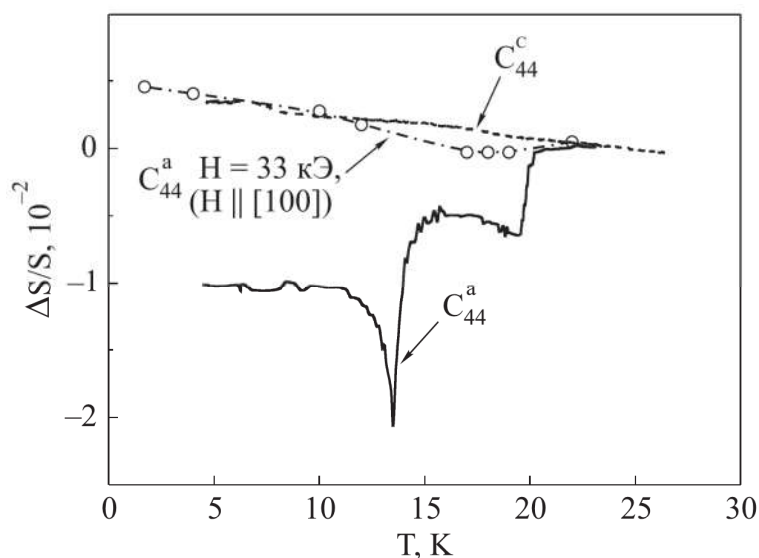


Рис. 3.9 Температурні залежності відносних змін швидкості C_{44} моди при різних напрямках хвильового вектора звуку \mathbf{q} : C_{44}^a ($\mathbf{q} \parallel [100]$, $\mathbf{u} \parallel [001]$) – суцільна крива, C_{44}^c ($\mathbf{q} \parallel [001]$, $\mathbf{u} \parallel [100]$) – пунктир. Підкреслимо, що в полі $H = 33$ кЕ «невзаємність» фактично відсутня.

Але, як випливає з Рис. 3.9, ми тут стикаємося з т. зв. акустичною «невзаємністю» - розщепленням в магнітовпорядкованій фазі швидкості C_{44} моди при взаємозаміні напрямів поширення (\mathbf{q}) і поляризації (\mathbf{u}). Походження терміна «невзаємність» випливає з наступного. Стандартна теорія пружності [80] нехтує взаємодією акустичних хвиль з іншими підсистемами кристала. У цьому разі швидкість будь-якої власної поперечної моди, що поширюється уздовж парної осі симетрії, збігається зі швидкістю хвилі з взаємно переставленими векторами \mathbf{q} і \mathbf{u} , і також є власною модою. Це твердження є наслідком високої симетрії тензора 4-го рангу, що описує модулі пружності кристала, і може бути кваліфіковано як акустична взаємність. Включення в розгляд взаємодії звуку з іншими підсистемами (електронна, магнітна і т.п.) в результаті призводить до появи в рівнянні динаміки ґратки додаткових силових складових. І якщо симетрія цих сил виявиться нижчою, взаємність вже не матиме місця. Очевидний приклад - взаємодія звуку з електронами в металі, що описується тензором 2-го рангу, які представляють якість середнє за ортогональними \mathbf{q} перетинами поверхні Фермі [85]. Для тетрагональної, наприклад, системи при переході від $\mathbf{q} \parallel L^4$ до $\mathbf{q} \parallel L^2$ ці

середні не зобов'язані збігатися і взаємність порушується. Навіть в повністю виродженої ситуації ізотропного металу зі сферичною поверхнею Фермі в присутності магнітного поля поперечна хвиля, що поширюється уздовж \mathbf{H} , набуває квадратично залежні від поля поправки до швидкості та поглинання звуку, а при $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$ такі вклади відсутні – ефект Альфера-Рубіна [86]. Як правило, «невзаємність» у швидкості звуку, що спостерігається в металах, дуже мала ($10^{-4} \div 10^{-6}$).

У кристалах з магнітними іонами магнітопружна взаємодія у присутності магнітного поля також призводить до «невзаємності». Такі ефекти спостерігалися як в магнітовпорядкованій [87], так і в парамагнітній [88] фазах. Теоретичний опис їх проводиться в рамках обертально-інваріантної теорії [89], яка враховує взаємодію спінів з локальними поворотами ґратки, які супроводжують поперечну хвилю.

Таким чином, акустична «невзаємність» є наслідком взаємодії звуку з іншими підсистемами кристала, що характеризується зниженою (у порівнянні з кристалічною ґраткою) симетрією. У будь-якому разі, реєстрація в експерименті «невзаємності» є приводом для пошуку відповідальних за неї специфічних механізмів, що, по суті, і призвело до викладеної вище «доменної» концепції. Особливостями даного випадку є значна величина ефекту, його існування за відсутності магнітного поля і зникнення в полях, що перевищують поле спінової переорієнтації.

Можливою причиною виявленого ефекту «невзаємності» може бути взаємодія звуку з модульованою магнітною структурою [2]. При цьому вектор модуляції неспівмірної фази вносить додаткову асиметрію, подібну до дії магнітного поля, а взаємодія звуку з характерною для модульованих структур фазонною гілкою спектра може призвести до пом'якшення пружних модулів. Розрахунки, виконані в рамках обертально-інваріантної теорії, якісно підтвердили ці припущення, проте оцінка величини ефекту «невзаємності» показала, що він не може перевищувати значень $\sim 10^{-6}$. Такою малою ця оцінка є завдяки значній

відмінності звукової ($\omega \sim 10^8 \text{c}^{-1}$) та антиферромагнітної ($\omega_A \sim 10^{12} \text{c}^{-1}$) частот, що не допускає їх ефективного зв'язування.

Вихід з ситуації, що склалася, можливий, якщо припустити існування в $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ більш-менш регулярної антиферромагнітної доменної структури. Існуючі в таких структурах т. зв. трансляційні моди [90] мають квазіакустичний спектр з характерними частотами коливань, які наближені до звукових, що і забезпечує ефективну взаємодію з ними звуку. Непрямим підтвердженням «регулярності» доменної структури, що реалізується в ненапружених зразках, є і такий факт - після декількох циклів охолодження всі описані вище ефекти значного акустичного відгуку в T_N та T_R , так само як і «невзаємність», зникали, і відновлювалися лише після тривалого (кілька місяців) «відпалу» при кімнатній температурі. Можливо, високотемпературний відпал прискорив би процес релаксації, однак такі експерименти не проводилися.

Джерелом «невзаємності» може слугувати також і кристалічне поле. На Рис. 3.10 наведені результати вимірювання швидкості C_{44} моди при різних орієнтаціях хвильового вектора звуку в ербієвому та гольмієвому борокарбідах. Якісно подібна для обох кристалів «невзаємність» з'являється набагато раніше, ніж встановлюється магнітний порядок. Обидві сполуки відчувають структурне тетра-орто перетворення внаслідок кооперативного ефекту Яна-Теллера. Активними модами, котрі відчувають сильне пом'якшення швидкості, є $C_{11} - C_{12}$ мода для ербієвого складу і C_{66} мода – для гольмієвого. І хоча C_{44} мода не активна при такому перетворенні, її взаємодія з ян-теллерівськими флуктуаціями залежить від орієнтації \mathbf{q} , призводячи до ефекту «невзаємності».

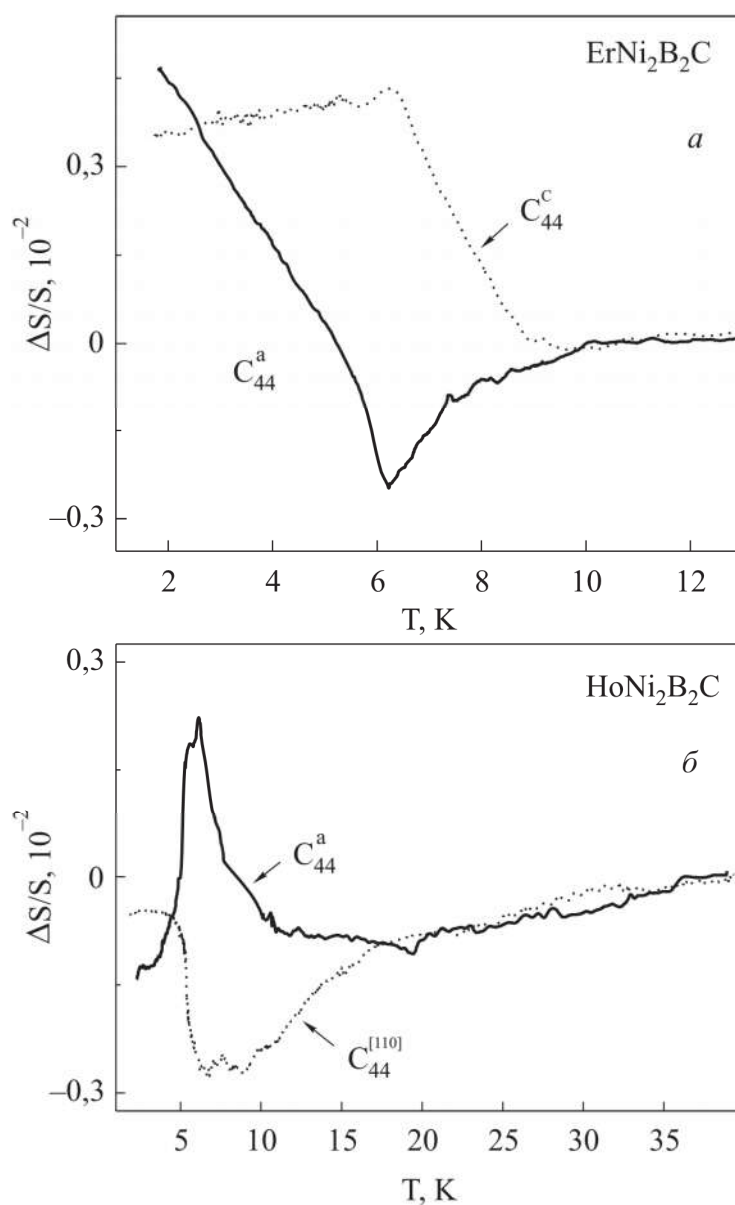


Рис. 3.10 Температурні залежності відносних змін швидкості C_{44} моди при різних напрямках хвильового вектора звуку \mathbf{q} :

а) в сполуці $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$: $C_{44}^a(\mathbf{q} \parallel [100], \mathbf{u} \parallel [001])$ – суцільна крива, $C_{44}^c(\mathbf{q} \parallel [001], \mathbf{u} \parallel [100])$ – пунктир.

б) в сполуці $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$: $C_{44}^a(\mathbf{q} \parallel [100], \mathbf{u} \parallel [001])$ – суцільна крива, $C_{44}^{[110]}(\mathbf{q} \parallel [110], \mathbf{u} \parallel [001])$ – пунктир.

Висновки

1. Вперше з високою точністю (похибка не перевищує 1 %) виміряно швидкості звуку в монокристалічних зразках рідкісноземельних нікелевих борокарбідів (RNi_2B_2C , $R = Y, Lu, Ho, Gd, Er$). Розраховано пружні модулі.

2. Експериментально виявлена висока чутливість пружних модулів гадолінієвого борокарбиду ($GdNi_2B_2C$) до магнітних фазових перетворень, а також значна акустична «невзаємність». Ефекти пов'язуються з істотним впливом взаємодії звукових хвиль з антиферомагнітною доменною структурою на характеристики їх поширення.

РОЗДІЛ 4

МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У МУЛЬТІФЕРОЇКУ $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Інтерес до фероборату неодиму обумовлений широким розмаїттям спостережуваних в ньому спінзалежних ефектів. Це – гігантський електромагнітний ефект, магнітодіелектричні (магнітоємність) і магнітоп'єзоелектричні ефекти [91], [92].

$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ належить до нецентросиметричного кристалографічного класу R32. Кристалічна симетрія зберігається аж до гелієвих температур і структурний фазовий перехід в цьому кристалі не спостерігається [47]. Останні нейтронно-дифракційні дослідження [70] показали, що дальній магнітний порядок, що спостерігається в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нижче $T_N \approx 30$ К, складається з шарів у яких магнітні моменти всіх трьох підґраток Fe^{3+} і підґратка Nd^{3+} впорядковані феромагнітно і лежать в базисній площині (001), а між шарами, вздовж осі c , впорядкування антиферомагнітне. Згідно [70], три магнітних моменти Fe мають однакові величини, а кут між магнітними моментами Fe і Nd дорівнює нулю. Магнітне впорядкування супроводжується появою трьох типів антиферомагнітних доменів, у кожному з яких вектор антиферомагнетизму орієнтований уздовж відповідної осі другого порядку a (L^2) [70]. Далі, при температурі T_{IC} (13 – 20 К, в залежності від зразка), згідно з нейтронними даними [70] [93], в результаті фазового переходу першого роду співмірна колінеарна структура трансформується в неспівмірну, яка являє собою довгоперіодичну антиферомагнітну спіраль з хвильовим вектором, паралельним осі c (L^3).

Крім того, магнітне впорядкування супроводжується виникненням в кристалі спонтанної електричної поляризації [78].

У магнітному полі, прикладеному в базисній площині, при температурах < 10 К зареєстровані невеликі стрибки намагніченості. Ці особливості (при $H_{sf} = 10$ кЕ і $T = 2$ К) були пов'язані зі спін-флоп переходом. В результаті обидва

моменти Fe і Nd орієнтуються перпендикулярно напрямку зовнішнього поля в базисній площині [68]. Такий самий висновок був зроблений в [66].

4.1. Температурні залежності швидкості та поглинання звуку

Експерименти даної роботи показали, що в діапазоні температур 300 К – 30 К усі поздовжні і поперечні акустичні моди досліджуваних монокристалів демонструють стандартну монотонну поведінку без будь-яких особливостей, що підтверджує висновок [66] про збереження симетрії групи R32.

Нижче температури магнітного впорядкування $T_N \approx 30.6$ К швидкість і поглинання всіх вивчених мод поведуться аномально. Поведінку поперечних мод в цьому температурному діапазоні можна охарактеризувати наступним чином. При T_N спостерігається стрибкоподібне зменшення швидкості. При подальшому охолодженні зразка швидкість звуку продовжує зменшуватися, досягаючи мінімального значення поблизу $T \approx 25$ К. Приблизно до 20 К значення швидкості істотно не змінюється. Потім спостерігається значне зростання швидкості – поблизу 10 К вона практично повертається до свого значення при T_N (Рис. 4.1, а). У разі поперечної моди C_{44} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$) зростання швидкості починається з $T \approx 14$ К, і закінчується при $T \approx 7$ К, $H = 0$ (Рис. 4.3, а).

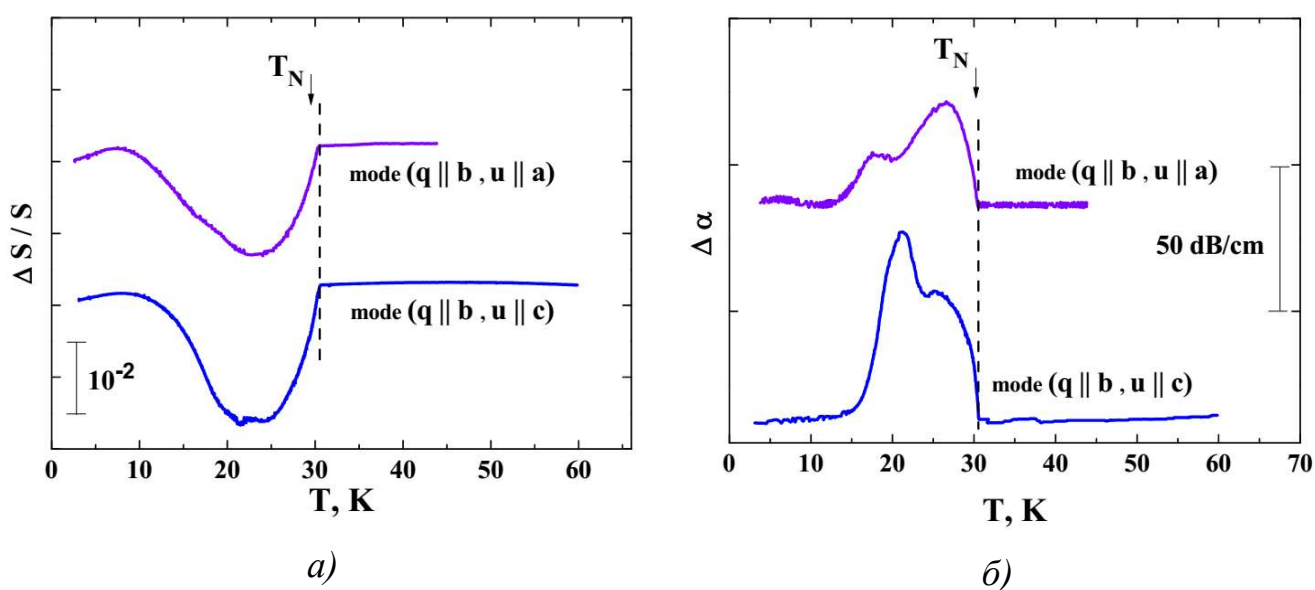


Рис. 4.1 Температурні залежності поведінки швидкості звуку (а) і поглинання (б) різних поперечних акустичних мод.

На малюнках використані наступні позначення: $\Delta s/s$ та $\Delta\alpha$ – відносні зміни швидкості і поглинання звукових хвиль з хвильовим вектором \mathbf{q} і поляризацією \mathbf{u} , які поширюються уздовж кристалографічних напрямків \mathbf{a} , \mathbf{b} і \mathbf{c} ($\mathbf{a} \parallel L^2$, $\mathbf{c} \parallel L^3$).

На Рис. 4.1 - Рис. 4.4 залежності $\Delta s/s$ та $\Delta\alpha$, зняті при різних значеннях магнітного поля, для наочності зміщені відносно один одного по осі ординат.

Поведінку поглинання в цій області температур представлено на Рис. 4.1, б - Рис. 4.2, б, ($H=0$). Видно, що особливості, які спостерігаються нижче T_N в поглинанні, корелюють з аномаліями в поведінці швидкості акустичних мод.

Положення особливостей швидкості і поглинання звуку поблизу T_N однакові при нагріванні і охолодженні, тоді як поведінка звукових характеристик в діапазоні $10\text{ K} < T < 25\text{ K}$ має гістерезисний характер.

Аналогічним чином поведуться і поздовжні моди в діапазоні $10\text{ K} < T < 30.6\text{ K}$, хоча масштаб виявлених в них особливостей на порядок менше.

Починаючи з 10 K і аж до найнижчої температури експерименту 1.7 K не відбувається істотних змін акустичних характеристик кристала.

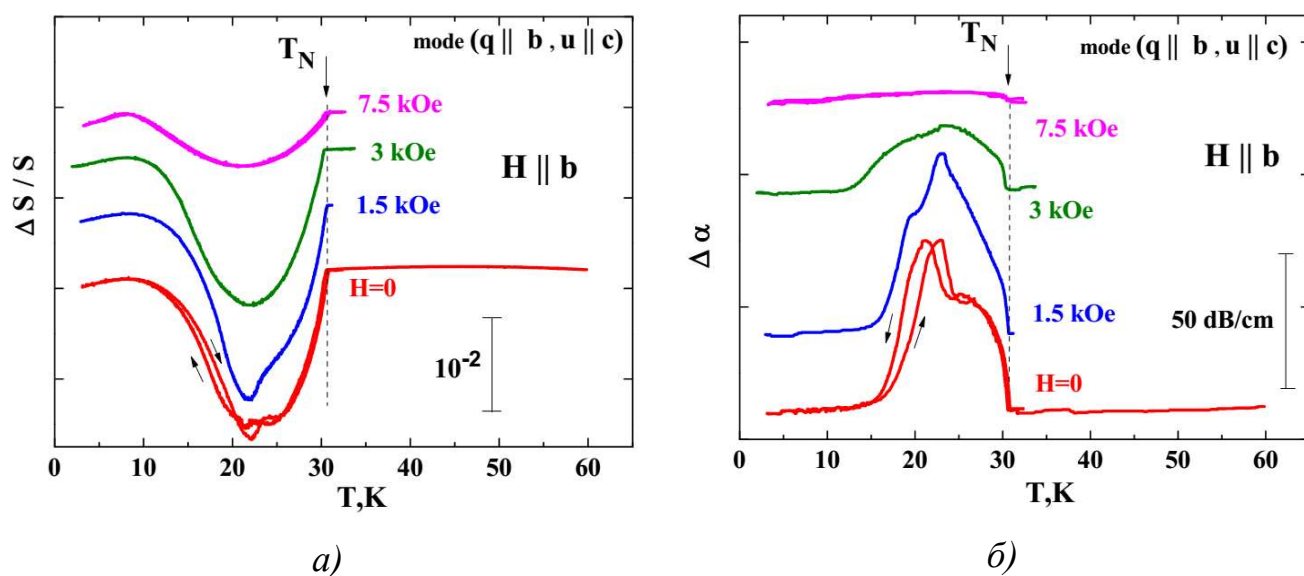


Рис. 4.2. Температурна залежність поведінки швидкості звуку (а) і поглинання (б) поперечної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$) в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

При проведенні експериментів було виявлено, що в обговорюваному діапазоні температур $10\text{ K} < T < 30.6\text{ K}$ зразок знаходиться в неоднорідному

(з точки зору поширення звуку) стані. Мода C_{44} «відчуває» цю неоднорідність найбільш гостро. Звуковий сигнал нижче T_N стає багатозначним, а температурні залежності $\Delta s/s$ – порізаними (Рис. 4.4, а зразок 1). У поведінці поглинання з'являються максимуми (Рис. 4.4, б зразок 1). Ці максимуми, швидше за все, носять інтерференційний характер, оскільки зміна робочої частоти на ± 1 МГц призводить до перерозподілу їх інтенсивностей і зміни їх температурного положення на 1 – 2 К (Рис. 4.4, б).

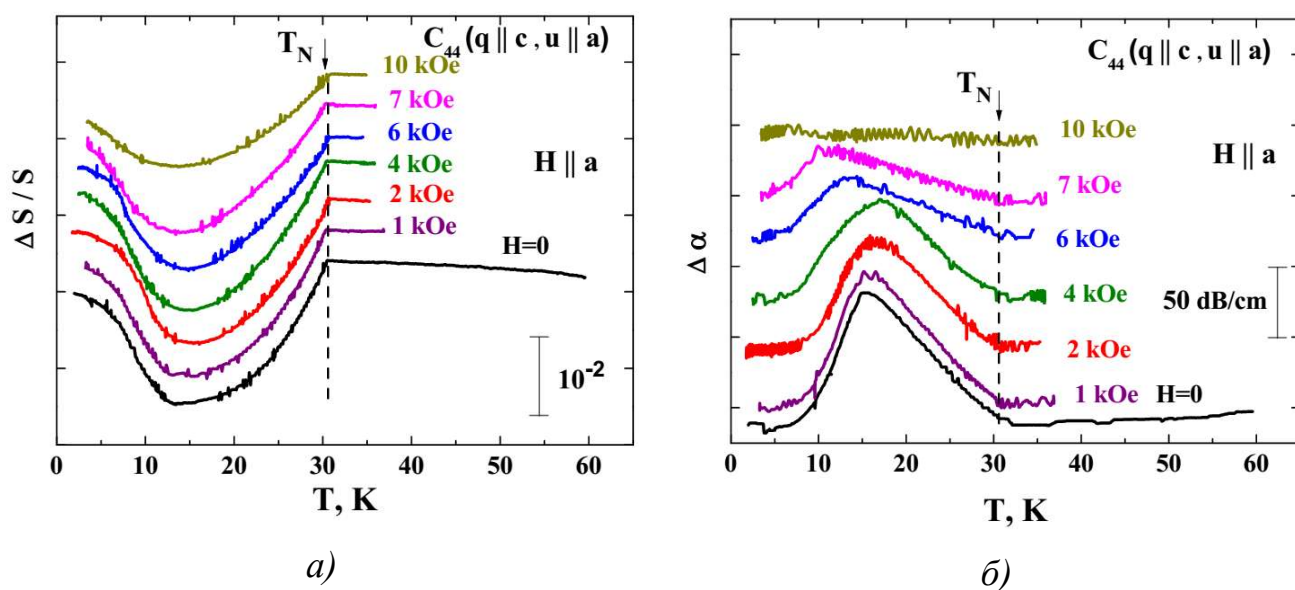


Рис. 4.3 Температурна залежність поведінки швидкості звуку (а) і поглинання (б) поперечної моди C_{44} ($q \parallel c, u \parallel a$) в магнітному полі $H \parallel a$.

Досягти кращого результату (виключити вплив інтерференції) нам вдалося при значній зміні розмірів і, в деякій мірі, форми зразка. Відзначимо, що перший експериментальний зразок (№1) був досить масивним, його характерні розміри $\sim 1.9 \times 2.6 \times 3.6$ мм. Потім був виготовлений більш тонкий зразок (№2) – з розмірами $0.8 \times 1.2 \times 1.2$ мм.

У зразку №2 звуковий сигнал був практично однофазним у всьому діапазоні температур, включаючи область неоднорідності $10 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$. Залежності швидкості і поглинання звуку виявилися плавними (Рис. 4.4 зразок №2).

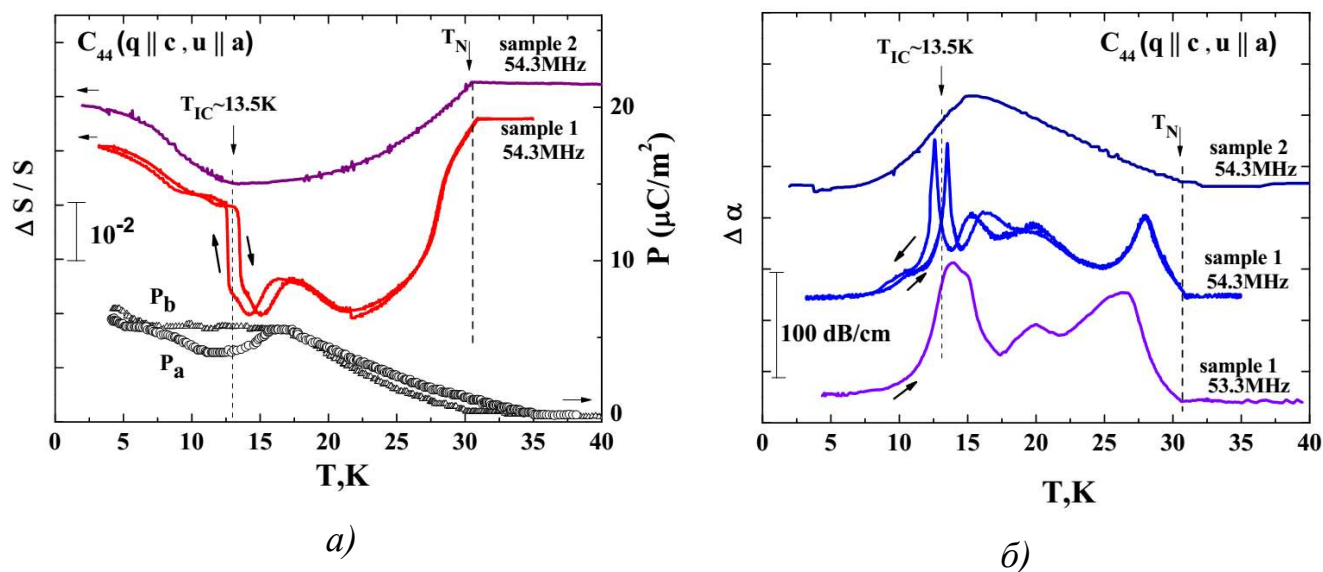


Рис. 4.4 Температурна залежність поведінки швидкості звуку (а) і поглинання (б) поперечної моди C_{44} ($q \parallel c, u \parallel a$), отримані для зразків 1 і 2. Наведено також температурні залежності спонтанної електричної поляризації [71]. Температурні залежності поведінки поглинання для зразка 2 виміряні на частотах 54.3 МГц і 53.3 МГц. T_{IC} – з роботи [70].

Магнітне поле $H < 10$ кЕ, прикладене в базисній площині ($H \parallel a, H \parallel b$), практично не змінює положення особливості при $T_N \approx 30.6$ К і низькотемпературного крила температурних залежностей швидкості і поглинання. Однак масштаб аномалій зменшується так, що в полях $H > 10$ кЕ можна розрізнити лише особливості при T_N (Рис. 4.2, Рис. 4.3).

Тепер порівнюємо наші результати з даними експериментів по вимірюванню питомої теплоємності, магнітної сприйнятливості, рентгенівського і нейтронного розсіювання. Як випливає з [56], [66], [67], [68], [70], $NdFe_3(BO_3)_4$ нижче температури Нееля стає антиферомагнетиком з анізотропією типу "легка площина" (співмірна магнітна фаза [70]). На цій стадії можлива поява доменної структури.

При подальшому зниженні температури, як було показано в [70], [93], сполука переходить в неспівмірну (IC) магнітну фазу. В результаті магнітна структура перетворюється в довгоперіодичну антиферомагнітну спіраль.

Температури такого фазового переходу, згідно з даними експериментів з розсіювання нейтронів, виконаних на порошкових і монокристалічних зразках, визначені як $T_{IC} \approx 19$ К та $T_{IC} \approx 13.5$ К відповідно. У той же час автори роботи по нерезонансному рентгенівському магнітному розсіюванню [66] вважають, що перехід в неспівмірну спіральну фазу не відбувається аж до 2 К, а утворюється лише антиферомагнітна доменна структура.

Відомо також [71], що нижче T_N в $NdFe_3(BO_3)_4$ виникає спонтанна електрична поляризація. Температурні залежності поляризації, зняті уздовж осей a і b , демонструють особливості поблизу 17 К (Рис. 4.4, а).

Оскільки немає даних про наявність в $NdFe_3(BO_3)_4$ будь-яких структурних перетворень, логічно пов'язати аномалії в поведінці пружних характеристик, що спостерігаються в діапазоні $10 \text{ К} < T < 30.6 \text{ К}$, зі змінами в його магнітній і електричній підсистемах. Можна стверджувати, що аномалія при 30.6 К пов'язана з переходом в магнітовпорядкований стан. Критична температура цього переходу, яку ми визначаємо в наших експериментах, близька до значення температури Нееля, яке найбільш часто зустрічається в літературі для $NdFe_3(BO_3)_4$.

Нажаль, з вигляду температурних залежностей швидкості і поглинання звуку важко однозначно відповісти на питання про реалізацію в системі фазового переходу в магнітну неспівмірну фазу. На температурних залежностях нижче T_N немає добре локалізованої особливості, яку можна було б визначити як точку такого фазового переходу. Однак для всіх мод в діапазоні $10 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ реєструється аномальне збільшення швидкості, що говорить про спотворення кристалічної ґратки. Крім того, температурні залежності акустичних характеристик моди C_{44} , які спостерігаються в масивному зразку 1, мають відносно різкий ($\sim 1.5\%$) стрибок швидкості і пов'язаний з ним максимум поглинання при 13.5 К. В тонкому зразку 2 ці аномалії стають більш плавними, «розмитими» по температурі (Рис. 4.4). Найбільш імовірною причиною такої поведінки є перехід до спірального магнітного стану.

На користь такого припущення можна навести такі аргументи. Зверніть увагу, що температура фазового переходу в неспівмірний стан сильно

розрізняється для порошкового зразка і монокристала (~ 19 К і ~ 13.5 К відповідно). Відомо, що подрібнення кристала при отриманні порошкового зразка призводить до додаткових механічних напружень. Подібні напруження можуть значно впливати на температури фазових переходів. Крім того, сам перехід може бути «розмитий» у деякому температурному діапазоні [94], [95]. Особливо чутливими до таких зовнішніх впливів є мультіфероїки, оскільки фазові переходи в них зачіпають всі їх підсистеми: магнітну, електричну і пружну.

Хоча наші вимірювання проводилися на монокристалічних зразках, але зразки не можна вважати повністю «вільними», оскільки вони розміщувалися між двома монокристалами молібдену (лініями затримки звукового сигналу), акустичний контакт з якими забезпечувався за допомогою тонкого ($\sim 1 - 2$ мкм) шару органічного силіконового полімерного масла ГКЖ 94. Різниця в коефіцієнтах лінійного розширення досліджуваного зразка і молібдену після замерзання масла при 120 К може призвести до виникнення додаткових напружень, які, в принципі, здатні змінити умови протікання фазових переходів. Крім того, напруження, що виникали на поверхні зразка, також могли бути неоднорідно розподілені за об'ємом (особливо в разі масивного зразка 1).

Перехід в магнітовпорядкований стан в феробораті неодиму, а також перехід до неспівмірної спіральної структури, ймовірно є чутливими до зовнішніх впливів (напружень). Це може бути однією з причин існування такої великої різниці між представленими в літературі значеннями температури Неєля (29 – 33 К), отриманими в різних експериментах. Необхідно також враховувати виникнення спонтанної електричної поляризації нижче T_N , яка, в свою чергу, дуже чутлива до таких ефектів. Відомі випадки, коли механічні напруги, що прикладаються до сегнетоелектриків, повністю придушували фазовий перехід [96].

У той час як перехід в магнітовпорядковану фазу для всіх акустичних мод проявлявся у вигляді схожих особливостей при одній і тій самій температурі, то перехід в неспівмірну фазу «розмивався» на деякому температурному інтервалі. Він проявився в аномальній зміні акустичних характеристик, яка починалася

нижче 20 К і закінчувалася близько 10 К. Наявність температурного гістерезису в поведінці акустичних характеристик відповідного переходу в неспівмірну фазу свідчить, що він відбувається як перехід першого роду.

Тепер розглянемо особливості поведінки поперечної моди C_{44} в інтервалі $10\text{ К} < T < 30\text{ К}$ (Рис. 4.4). Акустична «неоднорідність» зразка, яка призводить до багатофазних звукових сигналів, викликана, швидше за все, процесом доменування в антиферомагнітній фазі, що узгоджується з результатами [66], [70]. Слід також врахувати, що фероборат неодиму є невласним сегнетоелектриком [71], тобто електрична поляризація, що виникає в ньому нижче T_N , мабуть, є наслідком магнітного впорядкування (Рис. 4.4, а). В цьому випадку процес формування доменної структури може бути більш складним. Наприклад, в роботі [97] повідомлялося про спостереження в MnWO_4 сегнетоелектричних доменів з незвичайними властивостями: електрична поляризація була викликана появою магнітного спірального стану. У зразку спостерігалось широке розмаїття антиферомагнітних доменів – зареєстровано вісім типів доменів, чотири з яких мають одну хіральність, а інші – протилежну. Цікаво також, що доменна структура не була періодичною, а являла собою макроскопічні області, що відрізняються напрямком магнітного і електричного векторів. Не виключено, що подібні структури виникали і в нашому зразку, що й могло бути причиною багатофазності звукового сигналу, яку ми спостерігали.

У загальному випадку на тип магнітної (електричної) доменної структури істотно впливають анізотропія, орієнтації поверхонь зразка, відносно кристалографічних осей, форма і розмір зразка, а також можливі дефекти. Крім того, зовнішні впливи, такі як зміна температури, пружні деформації, тощо, також впливають на процеси доменування [95], [98].

Тому, змінюючи форму і розмір зразка, а також площу області склейки (тобто деформації, які вносяться неминуче), ми впливаємо на умови утворення доменів. Доменна структура, яка була сформована в зразку 2, ймовірно, була більш однорідною, ніж у зразку 1. Умови розповсюдження звуку в зразку 2 виявилися більш сприятливими, що призвело до однофазного звукового сигналу і

дозволило отримати плавні температурні залежності швидкості і поглинання звуку.

Однак, підтвердити існування доменної структури в формі антиферомагнітних і, можливо, магнітоелектричних доменів, можуть додаткові магнітооптичні дослідження, аналогічні [97].

4.2. Магнітопольові залежності швидкості та поглинання звуку

Вимірювання магнітопольових залежностей поведінки швидкості і поглинання поздовжніх і поперечних мод при фіксованих значеннях температури в діапазоні $1.7 \text{ K} \leq T \leq 32 \text{ K}$ проводилися в інтервалі магнітних полів від нуля до 55 кЕ. Поле прикладалося у двох напрямках в базисній площині: уздовж осі L^2 , $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ і перпендикулярно до неї, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Поле, яке було прикладене уздовж осі L^3 ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$), не призвело до помітних змін пружних характеристик кристала.

Слід зазначити, що найбільш яскраві особливості в магнітопольових залежностях зареєстровані для поперечних мод. Ефекти в поздовжніх модах були на порядок менше, тому далі ми будемо аналізувати поведінку тільки поперечних мод. До речі, аналогічна різниця в поведінці поперечних і поздовжніх мод спостерігалася раніше в фероборатах тербію і празеодима [57], [58], що, можливо, є спільною особливістю рідкісноземельних фероборатів.

Розглянемо випадок $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. При $T = 1.7 \text{ K}$ всі досліджені поперечні швидкості відчувають стрибок в полі $H_1 \sim 8 \text{ кЕ}$. Масштаб спостережених аномалій для різних мод становив 0.3 – 1 %. Стрибок швидкості звуку супроводжується ступінчастим збільшенням поглинання. Особливості при H_1 мають гістерезисний характер. Приклад залежності швидкості і поглинання звуку від магнітного поля для моди C_{44} при 1.7 К представлений на Рис. 4.5. Значення H_1 визначається як середнє значення між положеннями аномалій для швидкості (поглинання) при збільшенні і зменшенні значення магнітного поля. Подальше збільшення поля призводить до зростання швидкості звуку (зменшення поглинання), спочатку різкого, а потім плавного, що спостерігається до максимально досяжного в експериментах значення $H = 55 \text{ кЕ}$. Така поведінка

акустичних характеристик вище H_1 , мабуть, є наслідком якогось безперервного процесу, що відбувається в кристалі. Позначимо через H_2 значення поля, при якому починається різке збільшення швидкості після стрибка в H_1 (Рис. 4.5).

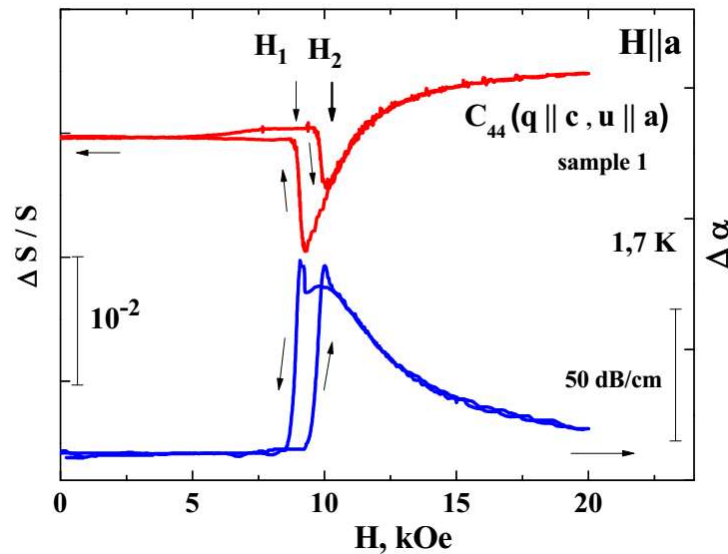


Рис. 4.5 Поведінка залежностей швидкості та поглинання акустичної моди $C_{44}(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a})$ при температурі 1.7 К в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$.

Подальше збільшення температури трохи змінює масштаб аномалій в швидкості і поглинанні всіх досліджених поперечних мод. Розглянемо характерні особливості їх магнітопольової поведінки при зміні температури на прикладі моди C_{44} (Рис. 4.6).

1. Особливість у полі H_1 надійно реєструється в діапазоні $1.7 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$, при цьому вище 13 К вона стає безгістерезисною (лінія 1).

2. Величина стрибка швидкості при H_1 зростає з ростом температури в діапазоні $1.7 \text{ К} < T < 13 \text{ К}$. В діапазоні $13 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ масштаб особливості при H_1 зменшується. Вище H_2 при збільшенні температури в діапазоні $1.7 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$ зростає крутизна залежностей швидкості звуку. Найбільш круті залежності спостерігаються в діапазоні $13 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$. Вище 20 К нахил стає меншим.

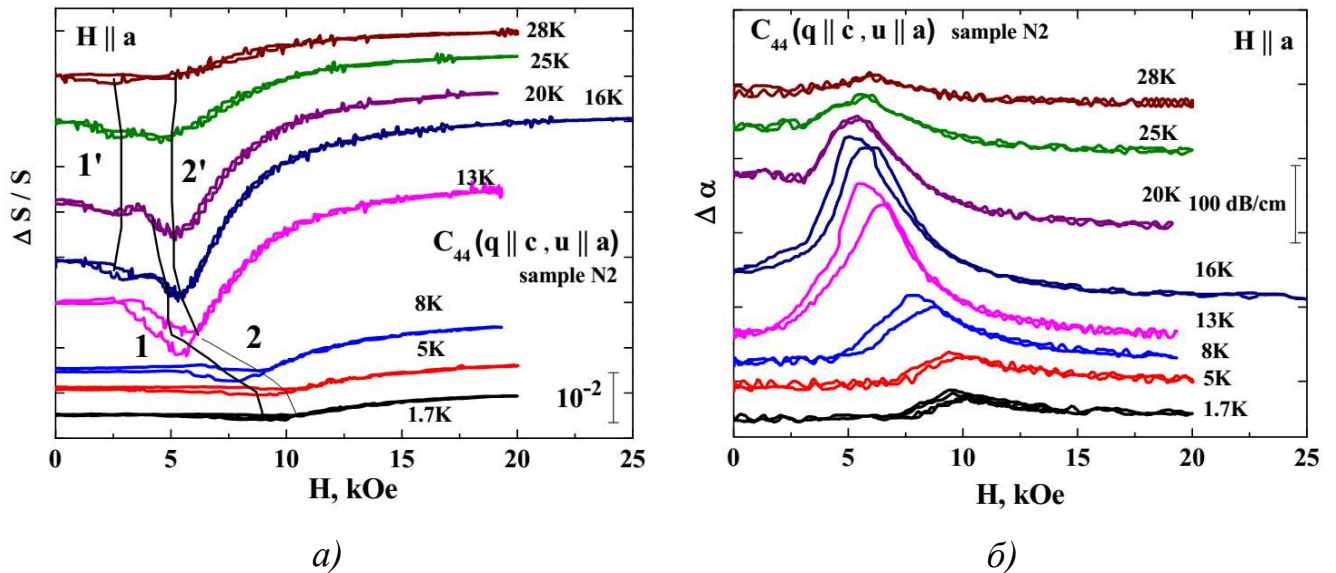


Рис. 4.6 Магнітопольова залежність швидкості (а) і поглинання (б) акустичної моди C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$) при різних температурах в магнітному полі $H \parallel a$. Залежності для різних температур зміщені відносно одна одної по осі ординат для зручності.

3. При температурах > 16 К в слабких полях (~ 2.5 кЕ) з'являється один відносно слабкий стрибок, який має гістерезисний характер та спостерігається аж до 30 К (лінія 1').

4. Особливість в полі H_2 , майже такої ж форми, реєструється до 30 К. Зі збільшенням температури від 1.7 К до 13 К стрибки швидко зміщуються в більш слабкі поля (лінія 2), вище 13 К і аж до 30 К їхнє положення стабілізовано близько 6 кЕ (лінія 2').

Тепер розглянемо випадок $H \parallel b$. Особливості при H_1 і H_2 можуть бути надійно зареєстровані в температурному діапазоні $1.7 \text{ К} \leq T \leq 13 \text{ К}$ для всіх поперечних мод (лінії 1 і 2 на Рис. 4.7). Зауважимо, що в цьому діапазоні для всіх мод значення H_1 і H_2 для кожної температури приблизно на ~ 1.5 кЕ вище, ніж в разі $H \parallel a$. Для моди C_{44} ці особливості проявляються найбільш різко, див. вставку на Рис. 4.7, а. В інтервалі $13 \text{ К} \leq T \leq 20 \text{ К}$ лінії 1 і 2 сильно зближуються, а при температурах вище 20 К розрізнити їх практично неможливо. Фактично залишається лише одна лінія, позначена як 1' (Рис. 4.7), яку вдалося зареєструвати

до 30 К. Положення лінії 1' практично не залежить від температури і знаходиться поблизу ~ 3 кЕ.

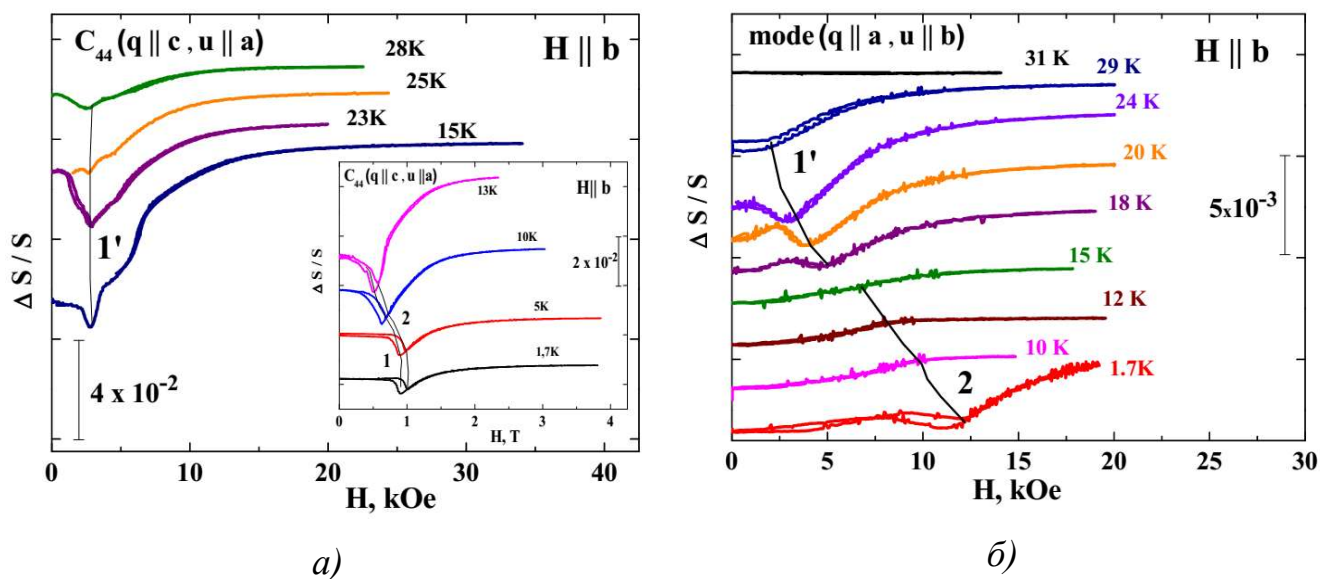


Рис. 4.7 Магнітопольові залежності швидкостей акустичних мод C_{44} ($q \parallel c$, $u \parallel a$) (а) та $q \parallel a$, $u \parallel b$ (б) при різних температурах в магнітному полі $H \parallel b$.

4.3. Фазові $H - T$ діаграми

На основі отриманих даних були побудовані фазові $H - T$ діаграми для $H \parallel a$ та $H \parallel b$ (Рис. 4.8). Точки на діаграмах відповідають положенню особливостей в поведінці швидкості і поглинання звуку всіх досліджених поперечних мод. Суцільні лінії проведені умовно.

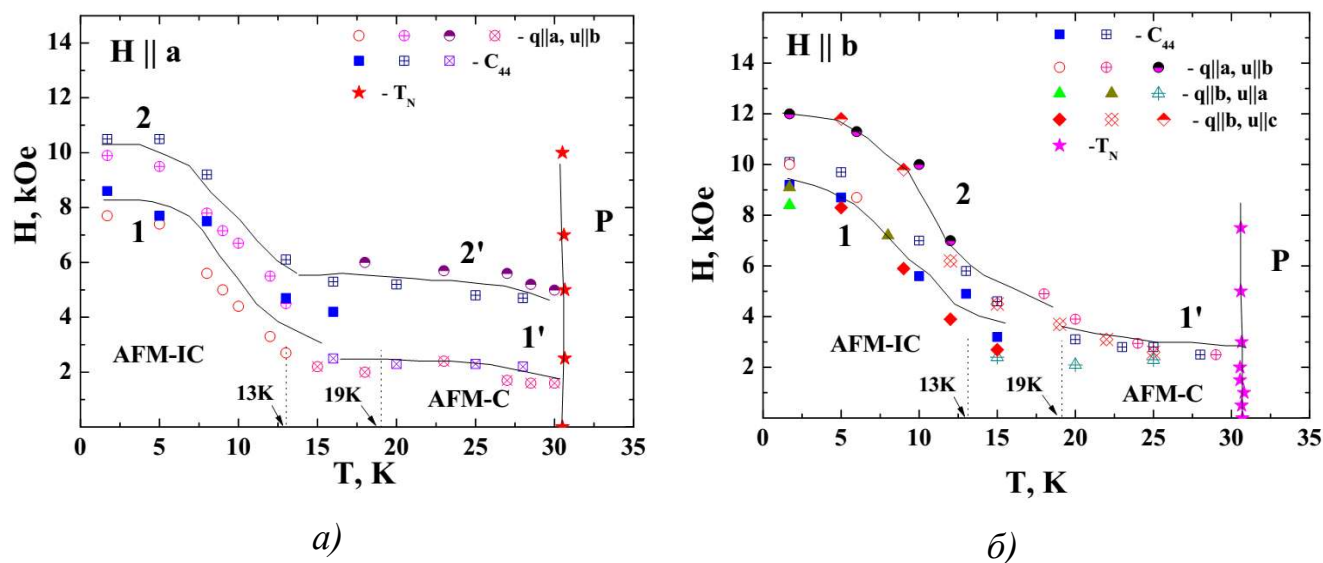


Рис. 4.8 Фазові діаграми $H - T$ для $NdFe_3(BO_3)_4$ при $H \parallel a$ (а) та $H \parallel b$ (б).

Для аналізу фазових діаграм будемо спиратися на дані вимірювань намагніченості [56], рентгенівського випромінювання [66] і дифракції нейтронів [70], [93].

Як уже згадувалося вище, питання про те, чи реалізується в неодимовому феробораті перехід з колінеарної в неспівмірну спіральну фазу при зниженні температури, було дискусійним. Аналіз поведінки пружних і магнітопружних характеристик кристала, можливо, дозволить прояснити ситуацію.

До появи нейтронних даних вважалося [56], що нижче точки Нееля в кристалі формується «легкоплощинна» антиферромагнітна колінеарна магнітна структура, яка зберігається як мінімум до 2 К. Магнітні моменти іонів заліза лежать в базисній площині і орієнтовані вздовж кристалографічної осі \mathbf{a} . Магнітні моменти іонів неодиму, підмагніченні полем заліза, також лежать в площині (\mathbf{ab}) . У цій фазі може сформуватися доменна структура, яка допускає співіснування трьох типів доменів з осями антиферромагнетизму, спрямованими під кутами $2\pi/3$ один до одного.

У низці робіт було запропоновано моделі поведінки колінеарної структури в магнітному полі, прикладеному в базисній площині. Ці моделі дуже близькі одна до одної. Розглянемо одну з них, наприклад, з [68]. Відомо, що в залежності зміни намагніченості від магнітного поля при $T = 2$ К спостерігалися слабкі гістерезисні аномалії в полі $H_{sf} \approx 10$ кЕ (для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$), які були пояснені як прояв спін-флоп переходу [56]. Згідно [68], перехід відбувається за наступним сценарієм. У разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ в полі $H_{sf} \approx 7$ кЕ (значення, отримане з розрахунків в наближенні середнього поля) в домені з віссю антиферромагнетизму вздовж напрямку поля відбувається спін-флоп перехід в стан з магнітними моментами, поверненими майже перпендикулярно полю. У двох інших доменах з осями антиферромагнетизму, спрямованими під кутом $\pi/3$ до магнітного поля, магнітні моменти в кожному домені з різною швидкістю повертаються до флоп-стану, див. Рис. 4.9. Обертання закінчується в полях ≈ 12 кЕ.

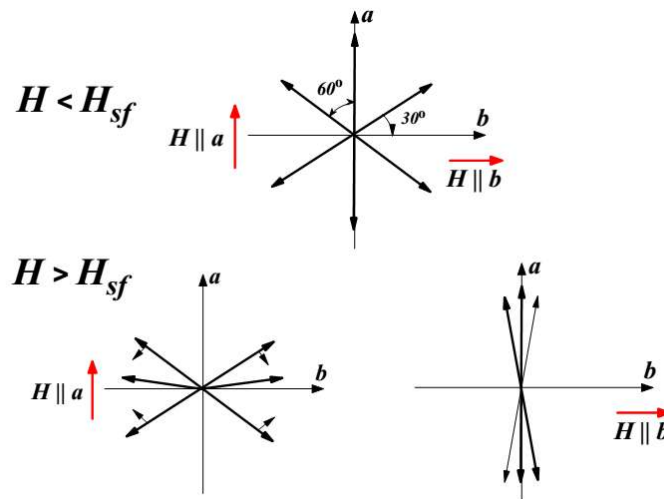


Рис. 4.9 Ілюстрація моделі спін-флоп переходу в колінеарній антиферомагнітній фазі, ідея взята з роботи [68].

В полі $H \parallel b$ домен з віссю антиферомагнетизму вздовж напрямку a вже знаходиться у флоп-фазі, і його магнітні моменти підвертаються магнітним полем (Рис. 4.9). У двох інших доменах осі антиферомагнетизму знаходяться під кутом $\pi/6$ до напрямку поля. Магнітні моменти в цих доменах з різною швидкістю також підвертаються до стану флоп-фази. В полі ≈ 7.6 кЕ система стрибком повністю переходить у флоп-фазу.

Крім того, розрахунки показали, що з підвищенням температури поля втрати стійкості доменів збільшуються, а при 13 К крива намагнічування втрачає риси, характерні для фазового переходу першого роду. Зауважимо, що гістерезис намагніченості на експериментальних кривих дуже слабкий навіть при найнижчій температурі 2 К. На кривих при 10 К він майже не виявляється. Тому з поведінки намагніченості важко визначити, яким чином критичне поле спін-флопу залежить від температури.

З іншого боку, автори експериментів з розсіювання нейтронів [70] вважають, що колінеарна антиферомагнітна структура монокристалів $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, яка спостерігається в співмірній фазі, перетворюється в антиферомагнітну довгоперіодичну спіраль нижче $T_{\text{IC}} \approx 13.5$ К ($T_{\text{IC}} \approx 19$ К для порошкового зразка [93]), і спіральна фаза зберігається аж до 2 К.

Тепер повернемося до наших результатів. Зауважимо, що в обох випадках $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, можна виділити три температурних інтервали, на межах яких магнітопружні характеристики $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ змінюють свою поведінку: $1.7 \text{ K} < T < 13 \text{ K}$ (1), $13 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ (2) і $20 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ (3).

Магнітна структура кристала в нульовому полі в інтервалі (3) не викликає сумнівів. Принаймні, автори робіт по розсіюванню нейтронів [70], опублікованих у 2010 році, і по нерезонансному рентгенівському магнітному розсіюванню [66], вважають, що $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – це колінеарний «легкоплощинний» антиферомагнетик, в якому може бути сформована доменна структура з трьома типами доменів. Тоді для опису поведінки кристала в інтервалі (3) в магнітному полі, прикладеному в базисній площині, ми можемо використовувати сценарій з [68]. Дійсно, в разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ в температурному інтервалі (3) на фазовій діаграмі є дві лінії: 1' і 2'. Лінія 1' супроводжується стрибком швидкості зі слабким гістерезисом, що, можливо, пов'язано зі спін-флоп переходом в домені з віссю антиферомагнетизму уздовж поля. Фаза між лініями 1' і 2', згідно [68], пов'язана з обертанням магнітних моментів в доменах з осями антиферомагнетизму, спрямованими під кутом $\pi/3$ до стану флопа. Над лінією 2', ймовірно, починається плавне обертання всіх магнітних моментів у напрямку поля (спін-фліп), яке зберігається до полів $\sim 1000 \text{ кЕ}$ [56]. Нагадаємо, що лінія 2' пов'язана з особливістю в H_2 . Це значення поля, в якому починається збільшення швидкості, яке триває до максимального в наших експериментах значення магнітного поля 55 кЕ .

Для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в температурному інтервалі (3) на фазовій діаграмі є тільки одна лінія 1'. Це, згідно з [68], пов'язане з втратою стійкості доменів з осями антиферомагнетизму, спрямованими під кутом $\pi/6$ до напрямку поля і переходом всієї системи в стан флопа. Над лінією 1' починається плавне обертання всіх магнітних моментів в напрямку поля (спін-фліп). У цій фазі реєструється безперервне збільшення швидкості звуку.

Порівняємо значення критичних полів переходу H_1 для випадків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ і $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ у діапазоні (3): $H_1(\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}) \approx 2.5$ кЕ, $H_1(\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}) \approx 3$ кЕ. Виконання співвідношення $H_1(\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}) / H_1(\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}) = \cos(\pi/6)$ говорить на користь запропонованої моделі.

Тепер розглянемо діапазон (1). Якби не було переходу в спіральну фазу, то поведінка пружних характеристик в магнітному полі була б аналогічна поведінці в діапазоні (3), тобто існували б відмінності в поведінці для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ і $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Однак, порівнюючи діаграми для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ і $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, бачимо, що в інтервалі (1) вони в основі збігаються.

Припустимо, що спіральна фаза реалізована. Як показано в [70], вона являє собою довгоперіодичну антиферомагнітну спіраль, що поширюється уздовж осі \mathbf{c} з перпендикулярними їй моментами. Магнітні моменти повернені на кут $\pi + \gamma$ навколо осі \mathbf{c} в сусідніх гексагональних площинах, (значення γ збільшується зі зменшенням температури, і при $T = 1.6$ К, $\gamma = 2\pi/450$). Поведінка такої спіралі в магнітному полі в [70] не вивчалась. Однак із загальних міркувань можна припустити, що в магнітному полі, прикладеному в площині обертання, може бути реалізований «spiral-plane flop» перехід (аналог спін-флопа в колінеарних антиферомагнетиках). Подібна ситуація описана в роботі [99].

Кут повороту магнітних векторів в спіралі невеликий, тому «spiral-plane flop» перехід не повинен бути критичним до напрямку поля в базовій \mathbf{ab} -площині кристала. Дійсно, порівнюючи, наприклад, залежності намагніченості від магнітного поля при 2 К для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ з [56], можна бачити, що вони однотипні.

Поведінка пружних характеристик в інтервалі (1) також практично не відрізняється для випадків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Найбільш імовірною причиною цього є реалізація спіральної фази в кристалі.

Що стосується діапазону (2), то тут, можливо, відбувається співіснування двох фаз - співмірної (колінеарної) і неспівмірної (спіральної). Ось чому на фазових діаграмах в цьому діапазоні видно лінії, характерні для низько- і

високотемпературної фаз. Співіснуванням фаз можна пояснити також гістерезис в температурній поведінці швидкості і поглинання звуку, який спостерігається від 10 К до 20 К.

4.4. Феноменологічний опис

Для опису поведінки швидкості звуку як функції температури і зовнішнього магнітного поля, експериментально спостережених нами в феробораті неодиму, в [5] була побудована модель на основі феноменологічної теорії Ландау, яка якісно описує поведінку швидкості звуку як функції температури і зовнішнього магнітного поля. Виникнення спіральної магнітної структури пов'язується з ненульовою спонтанною електричною поляризацією. Слабка анізотропія в площині модифікує спіральну структуру, що призводить до виникнення непарних гармонік для просторового розподілу вектора антиферромагнетизму.

Висновки

Проведено низькотемпературні дослідження магнітопружних характеристик фероборату неодиму, на підставі яких можна зробити наступні висновки.

1. Виявлено значні аномалії пружних характеристик, які супроводжують спонтанні (в магнітовпорядкований стан і в спіральну магнітну фазу) і індуковані магнітним полем фазові перетворення в монокристалі $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

2. На підставі аналізу поведінки пружних характеристик кристала в зовнішньому магнітному полі побудовані фазові $H-T$ діаграми кристала для випадків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ і $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. На них позначені лінії фазових переходів між колінеарною і неспівмірною магнітними фазами. Перехід в неспівмірну спіральну фазу класифікований як фазовий перехід першого роду.

3. Акустична «неоднорідність» зразка, яка викликає багатофазну поведінку сигналу, що спостерігається в для поперечної моди C_{44} в діапазоні температур $10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$, можливо, є наслідком процесу доменуутворення в кристалі.

4. Поведінка швидкості звуку як функції температури і зовнішнього магнітного поля, що спостерігається експериментально, може бути якісно описана в рамках моделі на основі феноменологічної теорії Ландау. Виникнення спіральної магнітної структури пов'язується з ненульовою спонтанною електричною поляризацією.

РОЗДІЛ 5

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ
ФЕРОБОРАТАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$)

Значні зміни магнітних властивостей фероборатів з двома типами рідкісноземельних іонів у порівнянні з базовими («батьківськими») були виявлені в сполуках ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.1, 0.25$) [60], [61], [64]. Так, в роботі [60] повідомлялося про спостереження у кристалі $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спонтанного фазового переходу, обумовленого перебудовою легкоплощинної (ЛП) магнітної структури, що виникає нижче температури Нееля $T_N \approx 32$ К, в легковісну (ЛВ). Критична температура переходу ЛП \rightarrow ЛВ визначена авторами [60] як $T_R = 25$ К. У той же час, в препринті [61] автори вказали на наявність трьох особливостей при $T_1 \approx 24$ К, $T_2 \approx 22$ К і $T_3 \approx 16$ К, які, окрім T_N , виявлені на температурних залежностях намагніченості і теплоємності кристала, але не визначили, яка з цих критичних температур відповідає переходу ЛП \rightarrow ЛВ [64].

У згаданих вище роботах досліджувалися властивості кристала $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітному полі, паралельному осі L^3 . У магнітопольових залежностях намагніченості поблизу спін-флоп переходу при $\mathbf{H} \parallel L^3$ [61], [64] при температурах 2 К, 4 К і 8 К зареєстровано щонайменше по дві особливості, а в аналогічних залежностях [60] спостерігається лише одна. Аномалії в поведінці намагніченості, описані в [60], [61], [64], асоціюються з індукованими магнітним полем фазовими переходами.

Авторами [60] була побудована фазова $H - T$ діаграма ($\mathbf{H} \parallel L^3$). Вона містить одну лінію, яка розділяє ЛП і ЛВ стани (Рис. 5.3, б).

Поведінка намагніченості цієї сполуки в магнітному полі, яке спрямовано у базисній площині, досліджувалася в [61], [64]. У роботах не вказувалося про спостереження будь-яких особливостей, які могли б свідчити про індуковані полем спін-реорієнтаційні фазові переходи.

Наші дослідження кристалів ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$) були спрямовані на з'ясування того, як зміна концентрацій рідкісноземельних іонів в бінарних сполуках, а також присутність зовнішнього магнітного поля впливає на можливість реалізації фазових перетворень в цих мультифероїках.

5.1. Фазові переходи в антиферромагнетику $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

5.1.1. Поведінка акустичних характеристик в магнітному полі $H \parallel L^3$

При зниженні температури від 120 К до 32 К за відсутності зовнішнього магнітного поля швидкість і поглинання звуку моди C_{44} демонструють монотонне зростання без будь-яких аномалій. При подальшому охолодженні в поведінці швидкості C_{44} -моди були виявлені три особливості при температурах $T_N \approx 32$ К (злам), $T_{CR1} \approx 25$ К та $T_{CR2} \approx 16$ К (стрибки $\sim 0.5\%$), що супроводжувались аномаліями в поглинанні звуку (Рис. 5.1). Аномалія при T_N відповідає переходу кристала в магнітовпорядкований стан, а особливості при T_{CR1} і T_{CR2} можуть бути пов'язаними зі спонтанними спін-реорієнтаційними фазовими переходами [60], [61].

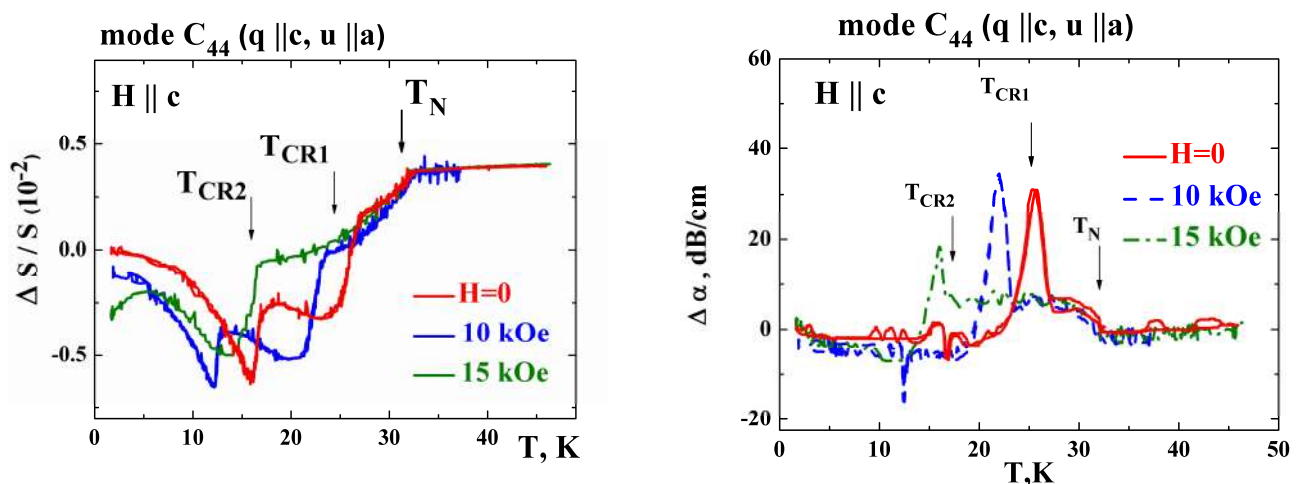


Рис. 5.1 Температурні залежності поведінки швидкості (а), і поглинання (б), акустичної C_{44} -моди ($q \parallel c$, $u \parallel a$) в зовнішньому магнітному полі, прикладеному вздовж тригональної осі: $H = 0$ (суцільні криві), $H = 10$ кЕ (пунктир), $H = 15$ кЕ (штрих-пунктир).

Тут і далі на малюнках можуть використовуватися такі символи: $\Delta s/s$ – відносні зміни швидкості акустичних хвиль (\mathbf{q} – хвильовий вектор, \mathbf{u} – поляризація), що розповсюджуються вздовж осей \mathbf{a} , \mathbf{b} і \mathbf{c} кристала ($\mathbf{a} \parallel L^2$ і $\mathbf{c} \parallel L^3$).

Зовнішнє магнітне поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ зсуває особливості при T_{CR1} і T_{CR2} у бік більш низьких температур, практично не змінюючи положення особливості при T_N (Рис. 5.1). Така реакція на дію зовнішнього поля може свідчити про магнітну природу аномалій при $T_{CR1} \approx 25$ К та $T_{CR2} \approx 16$ К.

Поведінку швидкості та поглинання S_{44} -моди в магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ було досліджено при фіксованих температурах в діапазоні 1.7 – 15 К. В магнітопольовій залежності швидкості в полях H_{CR1} і H_{CR2} виявлені дві близько розташовані особливості (стрибки ~ 0.5 %), що мають гістерезисний характер. Стрибки швидкості супроводжуються аномаліями поглинання. Критичні поля H_{CR1} і H_{CR2} визначені, як середні значення між положеннями аномалій акустичних характеристик при збільшенні і зменшенні величини магнітного поля. Приклад магнітопольової залежності швидкості і поглинання S_{44} -моди для найнижчої температури експерименту 1.7 К представлений на Рис. 5.2, а. Збільшення температури, майже не змінюючи масштабу аномалій призводить до їх зміщення у бік менших полів (Рис. 5.2, б). У діапазоні температур від 1.7 К до 16 К (T_{CR1}) спостерігалися дві особливості в полях H_{CR1} і H_{CR2} , тоді як в діапазоні від 16 К (T_{CR1}) до 25 К (T_{CR2}) була виявлена тільки одна особливість у полі H_{CR2} .

За даними проведених вимірювань побудовано низькотемпературний фрагмент фазової $H-T$ діаграми кристала $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (Рис. 5.3, а). Діаграма виявилася складнішою, у порівнянні з наведеною в [60] (Рис. 5.3, б), і відрізняється наявністю ліній 3 та 4.

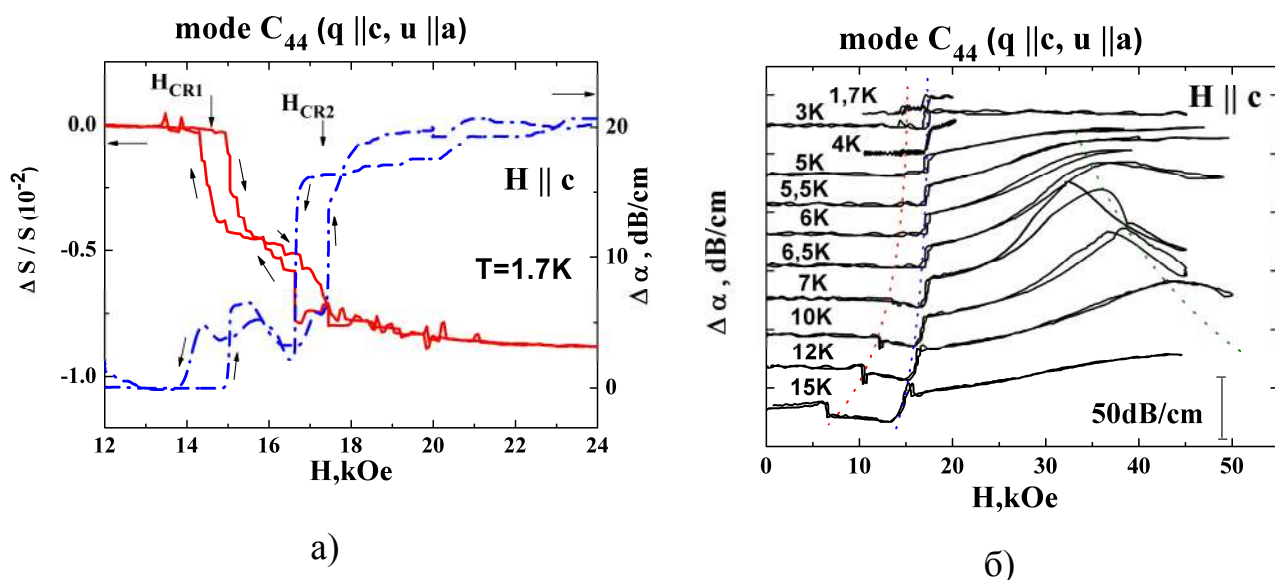


Рис. 5.2 Магнітопольові залежності характеристик акустичної C_{44} -моди ($q \parallel c$, $u \parallel a$): швидкість (суцільні криві) і поглинання (пунктир) при 1.7 K (а); поглинання при різних температурах в діапазоні 1.7 – 15 K. Залежності для різних температур для наочності зміщені по осі ординат одна відносно одної (б).

Існування лінії 3, поряд з відомими раніше лініями фазових переходів 1 і 2, може поставити під сумнів трактування магнітного структурного фазового переходу як переходу типу Моріна між легкоплощинною і легковісною фазами. (Зауважимо, що в деяких ортоферитах та ортохромітах такі орієнтаційні фазові переходи спостерігалися як два фазових переходи другого роду по температурі [100]). Наші дослідження показують, що у $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ існує ще одна низькотемпературна магнітовпорядкована фаза. Відмінності критичних полів і температур, в яких існує ця фаза, здаються занадто великими, щоб вважати її проміжним станом, пов'язаним, як відомо, з внутрішньою намагніченістю зразка і розмагнічуючими факторами (див., наприклад, [101]).

Можливим альтернативним поясненням поведінки досліджуваного кристала може бути наступне. Припустимо, що має місце антиферомагнітна взаємодія всередині магнітних підґраток, що призводить до появи не двох, а декількох магнітних підґраток. При цьому природним чином можна пояснити наявність двох подібних метамагнітним фазових переходів (які спостерігаються

не тільки в магнітопольовій поведінці пружних модулів, але і в характерній низькотемпературній польовій залежності намагніченості фероборату [61], [64]). Така поведінка властива багатьом легковісним багатопідгратковим антиферромагнетикам [102], зокрема магнетикам, що містять і магнітні іони групи заліза, і рідкісноземельні іони.

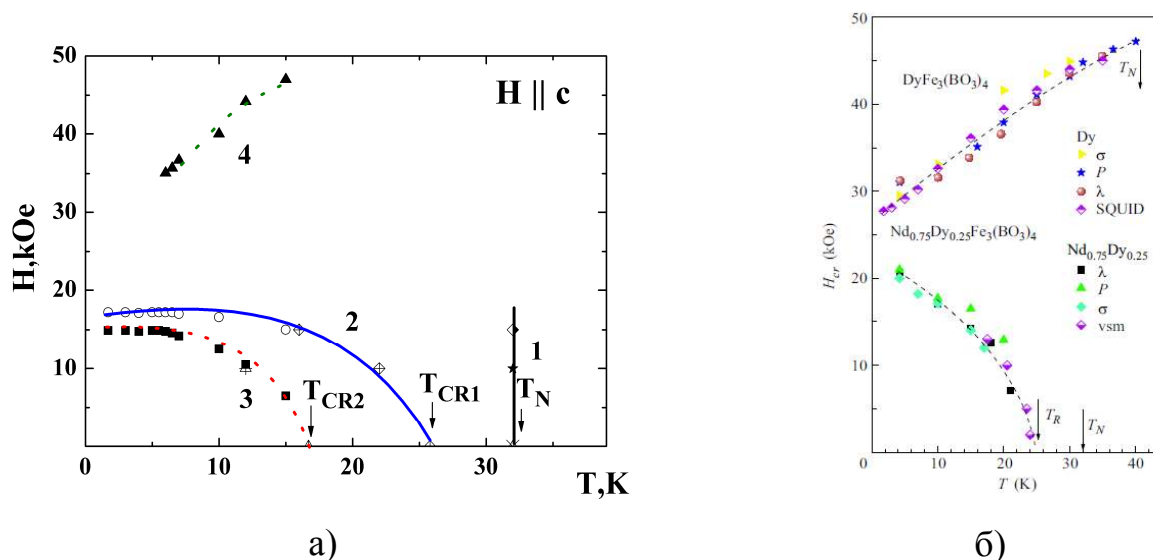


Рис. 5.3 Фрагменти фазових діаграм монокристалу $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ і $DyFe_3(BO_3)_4$, а) – дані отримані з акустичних вимірювань; б) – дані одержані з вимірювань намагніченості (σ), магнітострікції (λ) і електричної поляризації (ΔP) в імпульсних магнітних полях, а також намагніченості, яка вимірюється в статичних полях на вібраційному магнітометрі (vsm) і СКВІД-магнітометрі (SQUID) [60]. Стрілками відзначені температури магнітного впорядкування і переорієнтаційних переходів.

З іншого боку, якщо вірно припущення про те, що в системі відбувається перехід Моріна, як в ортоферітах [100], поведінка, що спостерігається нами, може бути пов'язана з наявністю в досліджуваній системі слабого феромагнетизму. При цьому намагніченість, зумовлена взаємодією Дзялошинського, повинна бути орієнтована в базисній площині кристала, оскільки ми спостерігали особливості саме в поведінці пружного модуля C_{44} . При цьому лінії фазових переходів 2 і 3 можна трактувати як лінії орієнтаційних фазових переходів між

антиферомагнітною фазою багатопідграткового магнетика (найбільш низькотемпературної) і двома слабкоферомагнітними фазами, які відрізняються одна від одної орієнтацією векторів антиферомагнетизму і намагніченості. Лінія 4 відстежує положення аномалій поглинання C_{44} -моди, виявлених нами в полях, які значно перевищують поля H_{CR2} та H_{CR1} (Рис. 5.2, б). Її вигляд і положення нагадують лінію, яка спостерігалася в феробораті $DyFe_3(VO_3)_4$ без домішки Nd, (Рис. 5.3, б) [60].

5.1.2. Поведінка акустичних характеристик у магнітному полі, прикладеному в базисній площині

Накладення зовнішнього магнітного поля в базисній площині кристала (як у випадку $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, так і для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$) незначно зсуває особливості при T_{CR1} та T_{CR2} в температурній поведінці пружних характеристик кристала у бік більш низьких температур. Положення особливості при T_N практично не змінюється під дією зовнішнього поля. Рис. 5.4 ілюструє типову температурну поведінку швидкості й поглинання поперечних мод на прикладі C_{44} -моди в магнітному полі $\mathbf{H} \perp L^3$.

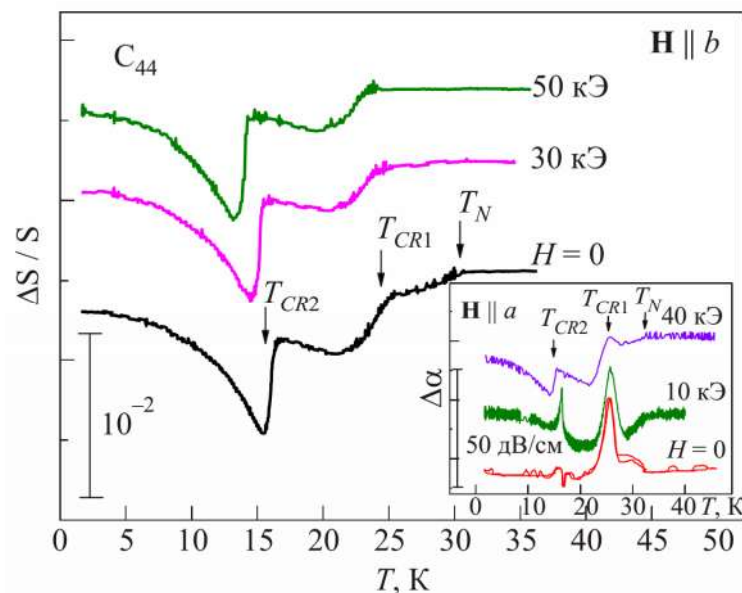


Рис. 5.4 Температурні залежності поведінки швидкості акустичної C_{44} моди в зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, при $H = 0$, $H = 30$ кЕ і $H = 50$ кЕ. На вставці – поглинання акустичної C_{44} -моди в різних магнітних полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

При вивченні поведінки швидкості і поглинання поперечних мод в залежності від магнітного поля при фіксованому значенні температури було встановлено наступне:

1. У температурному діапазоні $1.7 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ швидкість і поглинання всіх досліджених мод в магнітному полі до 55 кЕ, прикладеному в базисній площині як уздовж, так і перпендикулярно осі симетрії другого порядку, змінюються слабо, не демонструючи при цьому будь-яких аномалій (див. пункт 5.1.5).

2. В інтервалі температур 15 – 32 К характер магнітопольових залежностей акустичних характеристик залежить від напрямку магнітного поля в базисній площині. У разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ поведінка швидкості демонструє дві особливості типу стрибка в полях відповідно H_{CR3} і $H_{\text{CR3}'}$ (див. вставку на Рис. 5.5, а). У разі ж $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ в поведінці акустичних характеристик спостерігається тільки одна аномалія у полі $H_{\text{CR3}'}$, (злам або слабкий стрибок швидкості), див. вставку на Рис. 5.5, б.

Подібна анізотропія магнітопольової поведінки акустичних характеристик поперечних мод спостерігалася нами в феробораті неодиму в температурному інтервалі, де реалізується легкоплощинна антиферромагнітна співмірна структура [5]. Згідно [5], [70], [108], в базисній площині кристала існують три осі легкого намагнічування, які спрямовані уздовж осей симетрії другого порядку. У цій фазі можливе виникнення антиферромагнітної доменної структури з трьома типами доменів, вектори антиферромагнетизму яких орієнтовані уздовж кожної з кристалографічних осей симетрії L^2 . Зовнішнє поле, спрямоване вздовж та перпендикулярно до «легкої» осі в базисній площині індукує спін-реорієнтаційні фазові переходи (які протікають за кількома різними сценаріями, (див. підрозділ 4.3)) в тих доменах, магнітні моменти підґраток яких не перпендикулярні прикладеному полю.

З огляду на домінуючий (75 %) вміст неодиму в досліджуваній сполуці, можна припустити, що анізотропія поведінки акустичних характеристик в магнітному полі $\mathbf{H} \perp L^3$, яка спостерігається в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ є також наслідком існування в базисній площині кристала виділених осей легкого

намагнічування. Наявність таких «легких» осей і призводить до появи фазового переходу першого роду типу спін-флоп. Спостереження двох фазових переходів (двох стрибків у швидкості) можна пояснити можливим проявом доменної структури в досліджуваному магнетику. У разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ в одному з трьох типів доменів магнітні моменти підграток паралельні магнітному полю, і при певному значенні поля в такому домені реалізується спін-флоп перехід (стрибок швидкості в H_{CR3} див. вставку на Рис. 5.5, а). Намагніченості підграток в доменах двох інших типів нахилені відносно напрямку поля, і тому спінова переорієнтація в них відбувається при більшому значенні поля (стрибок швидкості в $H_{CR3'}$, див. вставку на Рис. 5.5, а). При подальшому збільшенні поля магнітні моменти в доменах всіх трьох типів повертаються до напрямку поля, і врешті-решт переходять у фліп-стан (плавне зростання швидкості аж до максимально досяжного в нашому експерименті значення поля 55 кЕ). Магнітопольові залежності характеристик поперечних мод в полі, перпендикулярному осі L^2 , вказують на наявність одного фазового переходу по полю. В цьому випадку магнітні підгратки двох типів магнітних доменів спрямовані під кутом в 30° до напрямку поля, а в третьому - перпендикулярні полю, і тому фазовий перехід проявляється, скоріше, як ФП другого роду.

На підставі даних магнітоакустичних вимірювань побудовані низькотемпературні ділянки фазових $H - T$ діаграм кристала $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для поля, спрямованого уздовж і перпендикулярно осі другого порядку в базисній площині кристала (Рис. 5.5, а і Рис. 5.5, б відповідно).

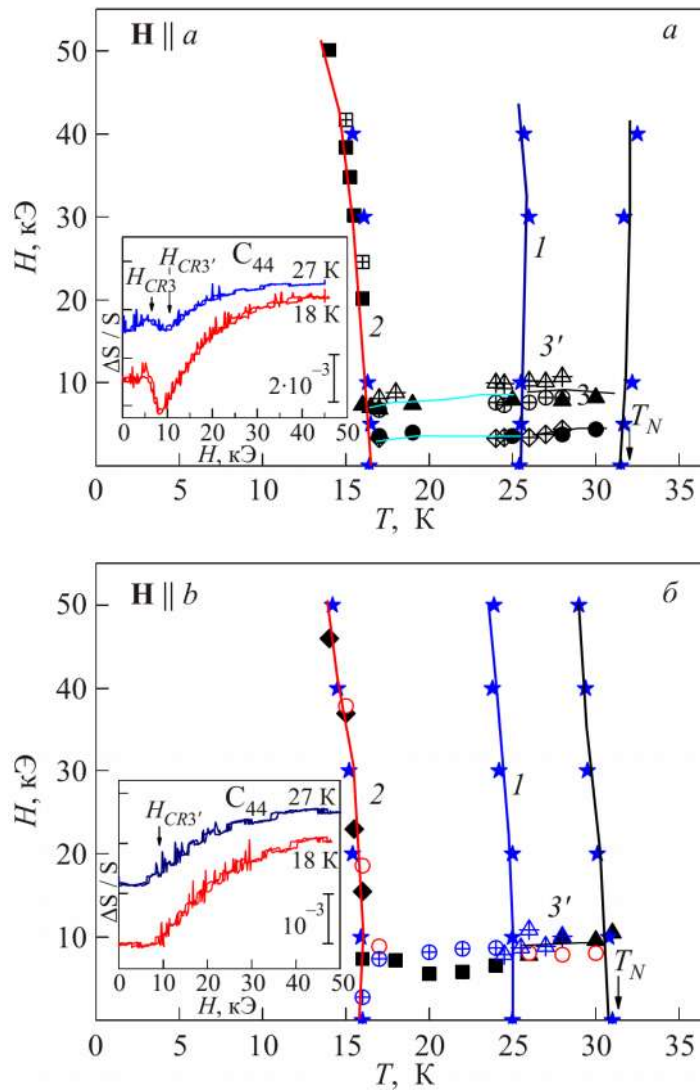


Рис. 5.5 Фрагменти фазових H – T -діаграм сполуки $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітному полі, прикладеному в базисній площині кристала. Заповнені символи відповідають положенню особливостей в магнітопольових залежностях швидкості і поглинання C_{44} -моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$), перекреслені – C_{44} -моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$), відкриті – акустичної моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$). Зірочки відповідають положенню особливостей в температурних залежностях швидкості і поглинання C_{44} -моди ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$). Лінії проведені умовно. $H \parallel a$. На вставці наведено магнітопольові залежності швидкості звукової C_{44} -моди при $T = 18$ K та $T = 27$ K (а). $H \parallel b$. На вставці наведено магнітопольові залежності швидкості звукової C_{44} -моди при $T = 18$ K та $T = 27$ K (б).

Аналізуючи поведінку магнітопружних характеристик $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, можна прийти до наступних висновків. По-перше, поведінка, що спостерігається,

є характерною для багатопідґраткових магнетиків, що підтверджує припущення, висунуте раніше [3]. По-друге, у високотемпературних магнітовпорядкованих фазах (температури вище 15 К, але нижче температури упорядкування 32 К), певно, виникає доменна структура, яка є аналогічною випадку фероборату неодиму [5]. Магнітна анізотропія типу «легка вісь» в базисній площині призводить до спін-реорієнтаційних переходів у тих доменах, магнітні моменти підґраток яких не перпендикулярні прикладеному полю.

Порівняння магнітопружних властивостей фероборату неодиму [5] і досліджуваної заміщеної сполуки дозволяє припустити, що особливості поведінки акустичних характеристик $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ високотемпературних магнітовпорядкованих фазах визначаються наявністю саме іонів неодиму. З іншого боку, присутність в заміщеному феробораті іонів диспрозію призводить до появи низькотемпературної магнітної фази (нижче 15 К), в якій магнітні моменти підґраток спрямовані уздовж осі третього порядку. Тому доволі слабке магнітне поле в базисній площині не викликає при таких температурах фазових переходів. Нарешті, в заміщеному феробораті в температурному діапазоні від 16 К до 25 К може існувати спіральна магнітна фаза (аналогічно $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$), в якій вектор антиферромагнетизму обертається в базисній площині, а (малий) вектор спіралі спрямований уздовж осі третього порядку. На користь цього припущення говорить і той факт, що в заміщеній сполуці в температурному інтервалі нижче T_N і до 20 К в базисній площині спостерігалася відмінна від нуля спонтанна електрична поляризація [60]. Зауважимо, що поява електричної поляризації в магнітовпорядкованій фазі неодимового фероборату супроводжувала формування в ньому спіральної магнітної структури [5]. Це припущення може бути перевірено при проведенні експериментів з нейтронного розсіювання в заміщеному неодим-диспрозієвому феробораті.

5.1.3. Феноменологічний підхід

Щоб пояснити експериментально спостережені нами ефекти і зрозуміти особливості магнітної структури досліджуваної системи $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, в

[7] була побудована феноменологічна теорія, в основу якої закладено розрахунки шестипідграткового антиферромагнетика, див. [3], [6], [103]. В рамках моделі вважалося, що кожен магнітний іон (Fe, Nd і Dy) знаходиться в магнітовпорядкованому стані нижче T_N (принаймні, в основному стані), і кожен з них утворює дві магнітні підгратки. Найсильнішою взаємодією вважався обмін між підгратками іонів заліза. Одноіона магнітна анізотропія враховувала лише рідкісноземельні іони. Для підграток Dy – ЛВ тип анізотропії, і ЛП – для підграток Nd. Нагадаємо, що іони заліза знаходяться в орбітальному синглетному стані. Нарешті, враховувалася слабка взаємодія між залізними і рідкісноземельними магнітними підгратками, а пряма взаємодія між рідкісноземельними підгратками вважалася дуже незначною. Не враховувалася також магнітна анізотропія в базисній площині.

В результаті аналізу властивостей цієї моделі було показано, що в зовнішньому магнітному полі, спрямованому уздовж осі c , при нульовій температурі в кристалі існує кілька стійких магнітних конфігурацій. Найпростішими з них є колінеарна АФМ структура, в якій підгратки попарно антипаралельні одна одній (випадок $H = 0$) і спін-поляризований стан (у великому полі), коли усі підгратки орієнтуються у напрямку поля (фліп-фаза). Крім цих станів у рамках цієї моделі існує ще кілька стійких магнітних конфігурацій, аналогічних спін-флоп стану кожної з пар магнітних підграток, а також низка «скошених» фаз. Аналіз дозволив знайти критичні значення полів спінових переорієнтацій з однієї фази в іншу.

Оскільки значення енергій деяких зі знайдених магнітних конфігурацій виявилися досить близькими, в наших експериментах ми, швидше за все, змогли зареєструвати переходи лише між трьома магнітними фазами.

Аналогічний феноменологічний аналіз був проведений і для поля, спрямованого в базисній площині кристала.

В рамках запропонованої моделі можна також враховувати ненульові температури, використовуючи метод, розроблений в роботі [104]. З результатів [104] випливає, що значення критичних полів залежать від T як

$H^C = H^C(T=0)a(T)$, де $a(T)$ – складова параметру порядку, характерна для даної магнітної фази, яка зменшується з ростом T від максимального значення при $T=0$ до нуля при $T=T_c$. Такий розгляд якісно описує особливості отриманих фазових $H-T$ -діаграм в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

5.1.4. Кореляція результатів ультразвукових вимірювань з даними досліджень магнітних і теплових характеристик $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

На Рис. 5.6 для порівняння наведені температурні залежності змін швидкості звуку, питомої теплоємності [64] і намагніченості [64] $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в температурному діапазоні, який відповідає магнітовпорядкованому стану. Легко помітити, що критичні температури особливостей, які спостерігаються в поведінці акустичних мод, добре корелюють зі значеннями температур, при яких були знайдені аномалії намагніченості і теплоємності. Звернемо увагу, що в поведінці теплоємності проявляється лише аномалія, яка відповідає переходу в магнітовпорядковану фазу (при T_N). У поведінці намагніченості, навпаки, її не видно, однак піки при T_{CR2} і T_{CR1} добре помітні. У той же час поведінка акустичних характеристик демонструє особливості при всіх трьох критичних температурах, пов'язаних з ФП в магнітній підсистемі кристала.

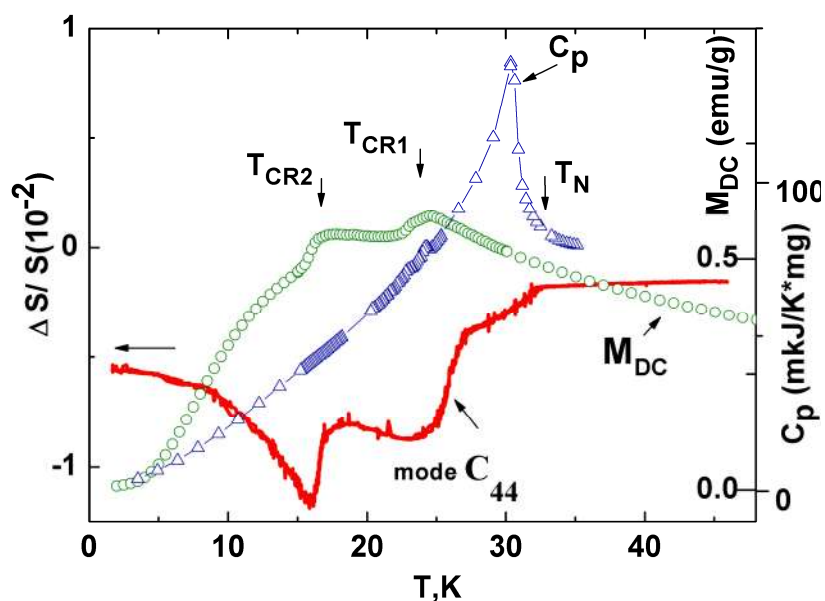


Рис. 5.6 Температурна залежність швидкості звуку акустичної моди C_{44} при $H = 0$ (червона лінія) в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$. Для порівняння наведемо температурні поведінки теплоємності (\blacktriangle) (синя лінія) і намагніченості (\circ) (зелена лінія), (див. [64]).

У магнітопольових залежностях швидкостей звуку положення стрибків збігається зі стрибками в поведінці намагніченості, Рис. 5.7.

Отже, в цієї сполучі зв'язок між магнітною і пружною підсистемами досить значний, що характерно для мультіфероїків. Це дає підстави стверджувати, що поведінка пружних характеристик досліджуваного кристала у зовнішньому магнітному полі дозволяє робити висновки про стан його магнітної підсистеми і інтерпретувати спостережені аномалії на температурних залежностях швидкостей (поглинання) звуку як прояв магнітних ФП [3].

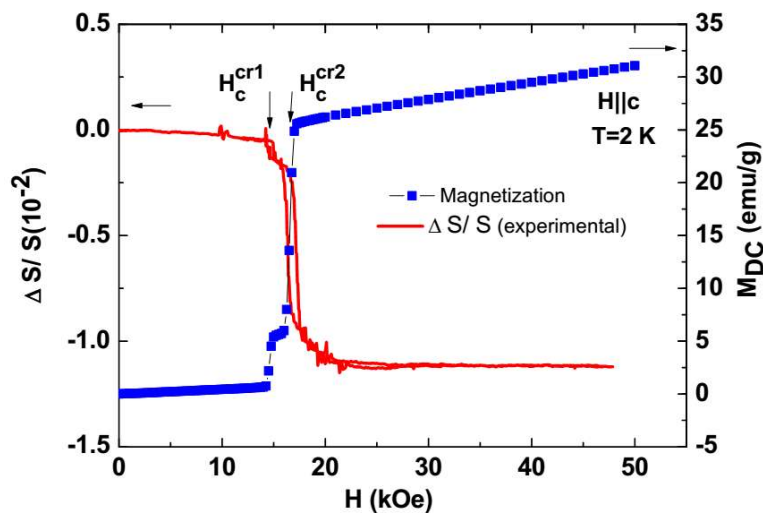


Рис. 5.7 Магнітопольова ($H \parallel c$) залежність швидкості звуку (червона лінія) акустичної моди C_{44} і намагніченості (сині символи) в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 2 K$

5.1.5. Поведінка в магнітному полі, відхиленому від кристалографічних осей

Побудовані фазові діаграми (Рис. 5.3, Рис. 5.5) вказують на існування в магнітовпорядкованому стані кристала декількох (як мінімум, трьох) магнітних фаз. Температурні межі цих фаз при $H = 0$ відповідають трьом інтервалам:

1. $1.7 K < T < 16 K$ (T_{CR2});
2. $16 K$ (T_{CR2}) $< T < 25 K$ (T_{CR1});
3. $25 K$ (T_{CR1}) $< T < 32 K$ (T_N).

Проаналізуємо поведінку акустичних характеристик кристала в кожному з цих інтервалів при відхиленні зовнішнього магнітного поля від осі c (вісь симетрії третього порядку) в площинах (ac) і (bc) , і від осі a (вісь симетрії другого порядку) в площині (ab) .

Усі магнітопольові залежності змін швидкості (поглинання) звуку записувалися в діапазоні 0 - 55кЕ при фіксованій температурі і фіксованому значенні кута відхилення зовнішнього магнітного поля у відповідній площині.

Інтервал 1 ($1.7 \text{ К} < T < 16 \text{ К}$)

На Рис. 5.8 показана еволюція магнітопольової поведінки швидкостей деяких акустичних мод при різних кутах відхилення магнітного поля α від осі c в площині (ac) при найнижчій температурі експерименту 1.7 К.

Видно, що зростання кута до 30° практично не змінює значень критичних полів ФП H_c^{cr1} та H_c^{cr2} (Рис. 5.8, а, б). Хоча, при $\alpha \geq 18^\circ$ змінюється форма аномалій при H_c^{cr1} і H_c^{cr2} , а також характер магнітопольових залежностей після фазових перетворень. Подальше збільшення кута ($\alpha \geq 30^\circ$) призводить до зсуву H_c^{cr1} та H_c^{cr2} до більш високих значень (Рис. 5.8, б).

Ми спостерігали особливості, що відповідають ФП, до кута відхилення $\alpha \cong 65^\circ$. Можливо, ці ФП реалізуються і при більших значеннях α , але їх критичні поля H_c^{cr1} та H_c^{cr2} виходять за межі максимально досяжного в наших експериментах поля 55 кЕ.

Гістерезисний характер аномалій при H_c^{cr1} і H_c^{cr2} залишається незмінним в усьому діапазоні кутів, де зареєстровано ФП ($0^\circ \leq \alpha \leq 65^\circ$). Ми виявили також, що відхилення в позитивному і негативному напрямку від осі c (в діапазоні $-13^\circ \leq \alpha \leq 13^\circ$) не призводить до суттєвих змін виду залежностей швидкості і поглинання. Форма аномалій (стрибків) також залишається незмінною (Рис. 5.8, а). Нажаль, вивчити поведінку акустичних характеристик при відхиленні магнітного поля в негативному напрямку від осі c на кут $\alpha \geq 14^\circ$ не дозволяє конструкція утримувача зразка.

При $\alpha = 90^\circ$, тобто при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, швидкість звуку практично не залежить від величини поля (Рис. 5.8, б).

Відзначимо, що поведінка акустичних характеристик кристала при відхиленні магнітного поля в площині (ac) при інших температурах з інтервалу 1 – аналогічна тій, що спостерігалася при 1.7 К.

Діаграма, що ілюструє залежність H_c^{cr1} та H_c^{cr2} від кута нахилу α від осі c в площині (ac) при 1.7 К і 10 К в полярних координатах приведена на Рис. 5.8, і Рис. 5.9, б відповідно. Значення H_c^{cr1} та H_c^{cr2} (в кЕ) для кожного значення кута відкладені на відповідних радіальних векторах.

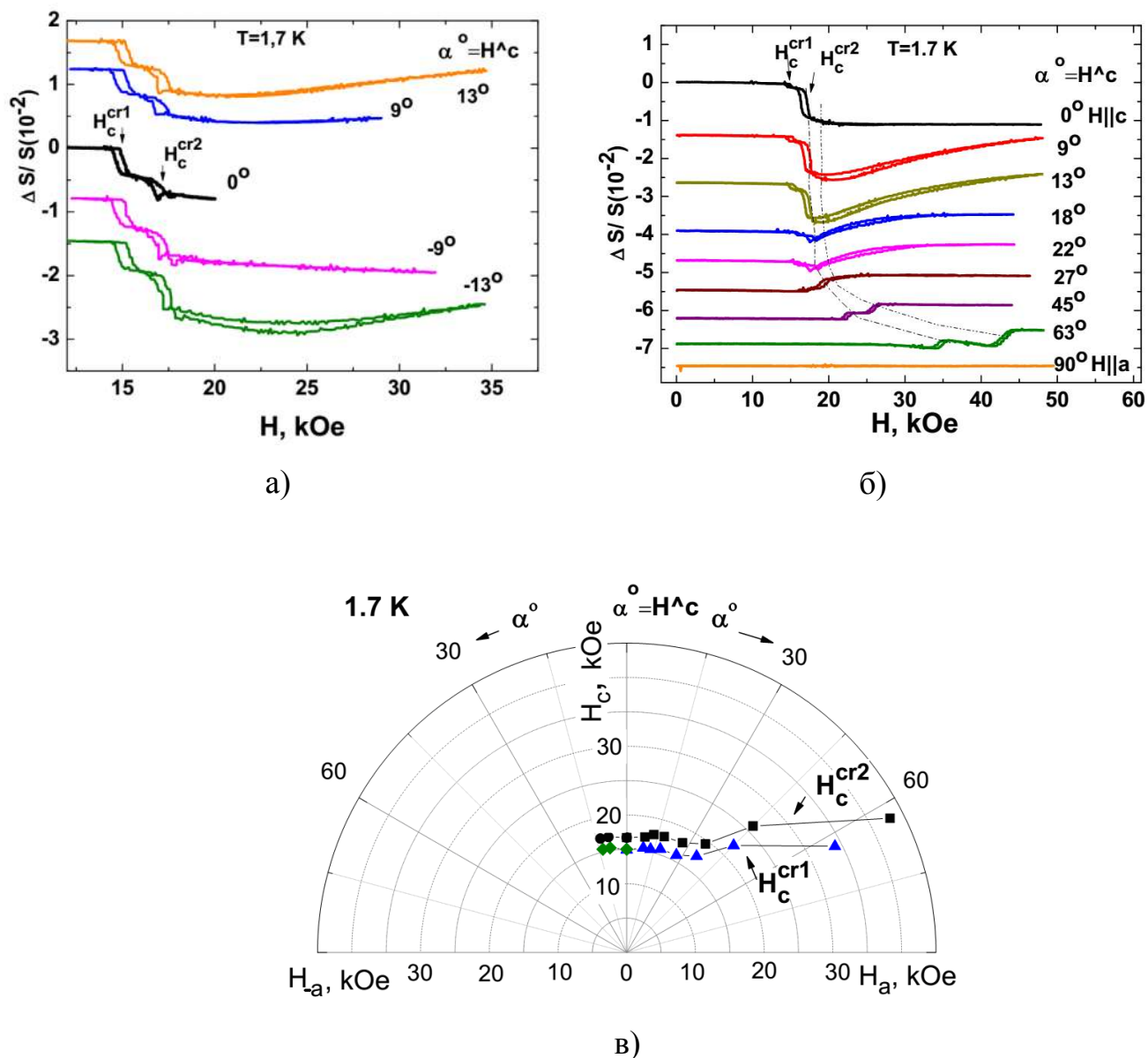


Рис. 5.8. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 1.7$ K при різних кутах відхилення магнітного поля від осі c в площині (ac) при $T = 1.7$ K: при позитивних і негативних значеннях кута відхилення ($-13^\circ \leq \alpha \leq 13^\circ$) (а), при позитивних значеннях кута відхилення ($0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$) (б). Кутова діаграма, що ілюструє залежність H_c^{cr1} та H_c^{cr2} від кута нахилу α від осі c в площині (ac) при 1.7 K (в).

Тепер розглянемо поведінку швидкості (поглинання) звуку при відхиленні магнітного поля від осі c в площині (bc) . Еволюція магнітопольових залежностей в загальних рисах подібна до описаного вище випадку відхилення поля в площині

(*ac*), з тією лише відмінністю, що при кутах $\alpha \geq 30^\circ$ для всіх досліджених температур з інтервалу 1 плавне збільшення швидкості звуку спостерігається вже в передперехідній області $H < H_c^{cr1,cr2}$. На Рис. 5.9, а показано поведінку швидкості акустичної моди $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ при великих кутах нахилу ($\alpha \geq 54^\circ$) в площині (*bc*) при 6 К. З ростом кута стрибки швидкості при H_c^{cr1} і H_c^{cr2} зсуваються в бік більш високих значень магнітного поля. При кутах $\alpha \geq 72^\circ$ аномалії, відповідні H_c^{cr1} і H_c^{cr2} , до максимально досяжного в експерименті значення поля 55 кЕ не спостерігалися, однак монотонне збільшення швидкості звуку з ростом магнітного поля залишається незмінним аж до $\alpha = 90^\circ$, тобто для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$.

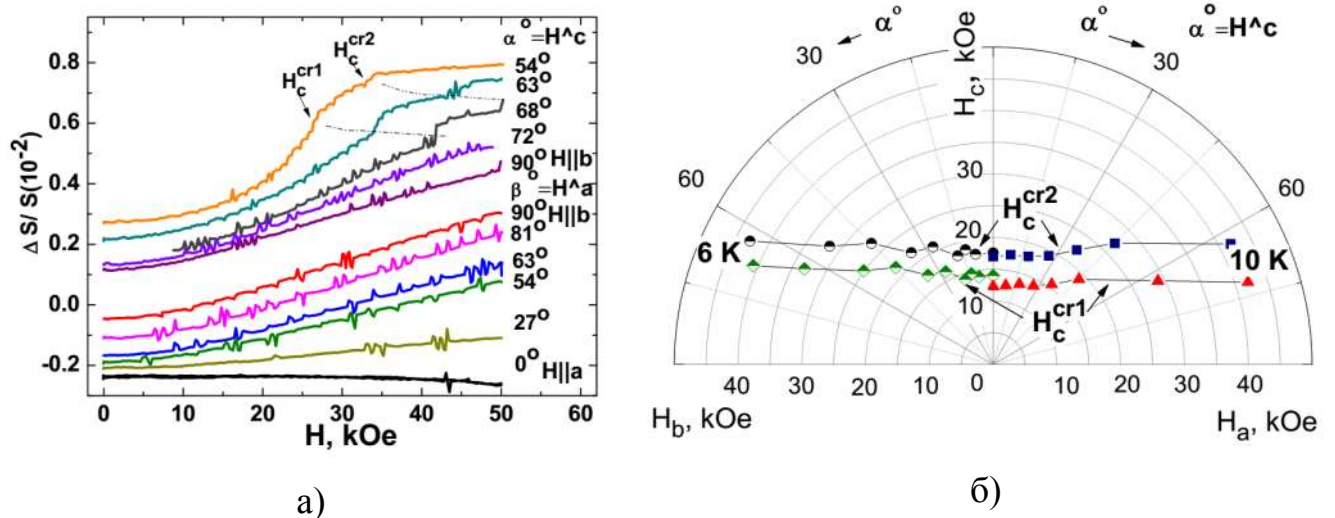


Рис. 5.9. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 6$ К при декількох значеннях кутів відхилення від осі c (L^3) (кут α) і від осі a (L^2) (кут β) в площинах (*bc*) і (*ab*) відповідно (а). Магнітна фазова діаграма $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для випадків відхилення магнітного поля від осі c в площині (*bc*) при $T = 6$ К і від осі c в площині (*ac*) при $T = 10$ К (б).

Для порівняння на Рис. 5.9, б наведено одночасно кутові фазові діаграми, відповідних відхилень магнітного поля від осі c як в площині (*ac*), так і в площині (*bc*). Як видно, діаграми схожі.

Ми не виявили ніяких аномалій, що відповідають реорієнтаційним ФП, при будь-якому значенні кута відхилення магнітного поля від осі a (L^2) в базисній площині (*ab*) кристала, (див. Рис. 5.9, а, тут β – кут відхилення поля від осі a в

площині (ab)). При малих значеннях кута $0^\circ \leq \beta \leq 20^\circ$ швидкість звуку практично не залежить від величини магнітного поля, а при $20^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ спостерігається монотонне збільшення швидкості звуку з ростом поля.

Таким чином, результати досліджень поведінки акустичних характеристик кристала в магнітному полі, орієнтованому в площинах (ac), (bc) і (ab) в температурному інтервалі 1, можуть свідчити про наступне:

1. при $H = 0$ реалізується стійка колінеарна легковісна фаза з магнітними моментами, які спрямовані вздовж осі c (Рис. 5.10, а).

2. в магнітному полі, орієнтованому строго по осі c , в системі реалізуються послідовно два спін-реорієнтаційних ФП при H_c^{cr1} та H_c^{cr2} . При $H > H_c^{cr2}$ система переходить у флоп-фазу (Рис. 5.10, б). У полях $H_c^{cr1} \leq H \leq H_c^{cr2}$ можливе існування проміжної слабоколінеарної («скошеної») фази, в якій магнітні моменти залізних і диспрозієвих підґраток відхилені (можливо, на різний кут) від осі c (Рис. 5.10, в).

3. при відхиленні магнітного поля від осі c на магнітні моменти підґраток діє проекція вектора магнітного поля на цю вісь. Спін-реорієнтаційні переходи в цьому випадку можливі, коли величина проекції досягає значень, що відповідають H_c^{cr1} та H_c^{cr2} .

4. тангенціальні складові вектора магнітного поля, що лежать в площині (ab), підвертають магнітні вектора підґраток від осі c у бік осі a (або b) (Рис. 5.10, в). Про це, зокрема, може свідчити плавне зростання швидкості, яке ми спостерігали при відхиленні поля в площині (bc) (див. Рис. 5.9, а).

5. в полі, орієнтованому в площині (ab), в принципі, можливі реорієнтаційні ФП, що переводять магнітні вектора підґраток в базисну площину (Рис. 5.10, г). Однак, критичні поля таких ФП, ймовірно, значно перевищують досяжне в нашому експерименті значення 55 кЕ.

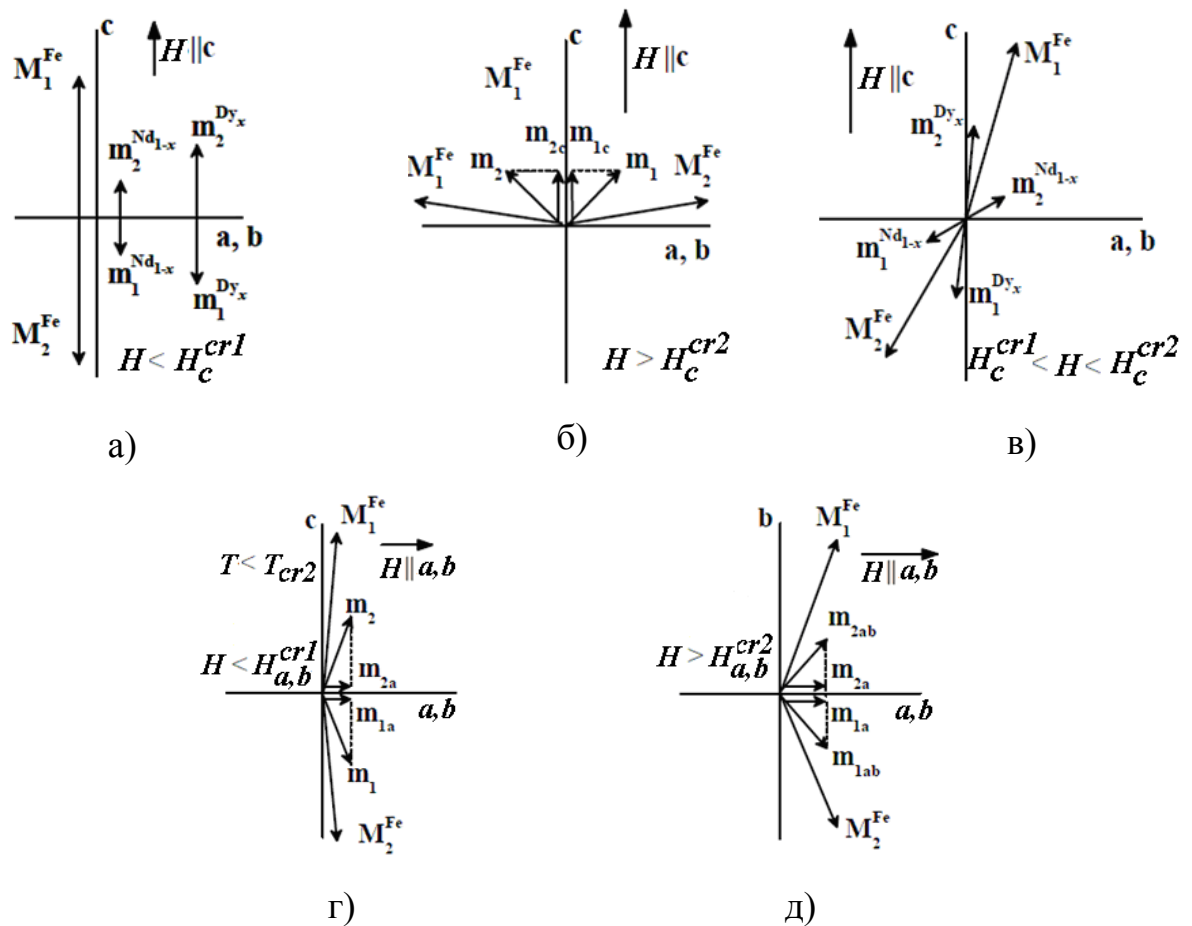


Рис. 5.10. Схеми орієнтацій магнітних моментів заліза M_i^{Fe} і рідкісноземельних іонів m_i^{Re} в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ в інтервалі 1 (ідеї схем взяті з [103]):

- а) легковісна колінеарна фаза при $H = 0$ або $H \parallel c$, $H \leq H_c^{cr1}$;
- б) флор-фаза, $H \parallel c$, $H > H_c^{cr2}$; (Легкоплощинна фаза при $H = 0$ та $T_{CR1} < T < T_N$);
- в) слабоколінеарна «скошена» фаза, $H \parallel c$, $H_c^{cr1} \leq H \leq H_c^{cr2}$; (Подібна магнітна конфігурація, мабуть, реалізується і при $H = 0$ в інтервалі 2 ($T_{CR2} < T < T_{CR1}$));
- д) H в площині (ab) , $T < T_{CR2}$ і $H \leq H_{a,b}^{cr1}$;
- е) H в площині (ab) , (флор-фаза, $H \parallel a, b$, $H > H_{a,b}^{cr2}$)

Інтервал 2 (16 К < T < 25 К)

В інтервалі 2 реорієнтаційні ФП спостерігалися при значеннях поля H_c^{cr2} ($H \parallel c$), H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ ($H \parallel a$) і $H_b^{cr3'}$ ($H \parallel b$), див. пункти 5.1.1, 5.1.2.

Визначимо діапазони кутів, у яких реалізуються ці фазові перетворення при відхиленні магнітного поля від осі c в площинах (ac) і (bc) (див. Рис. 5.11), а також від осі a в площині (ab) (Рис. 5.12). Вимірювання проводились при температурі 17 К.

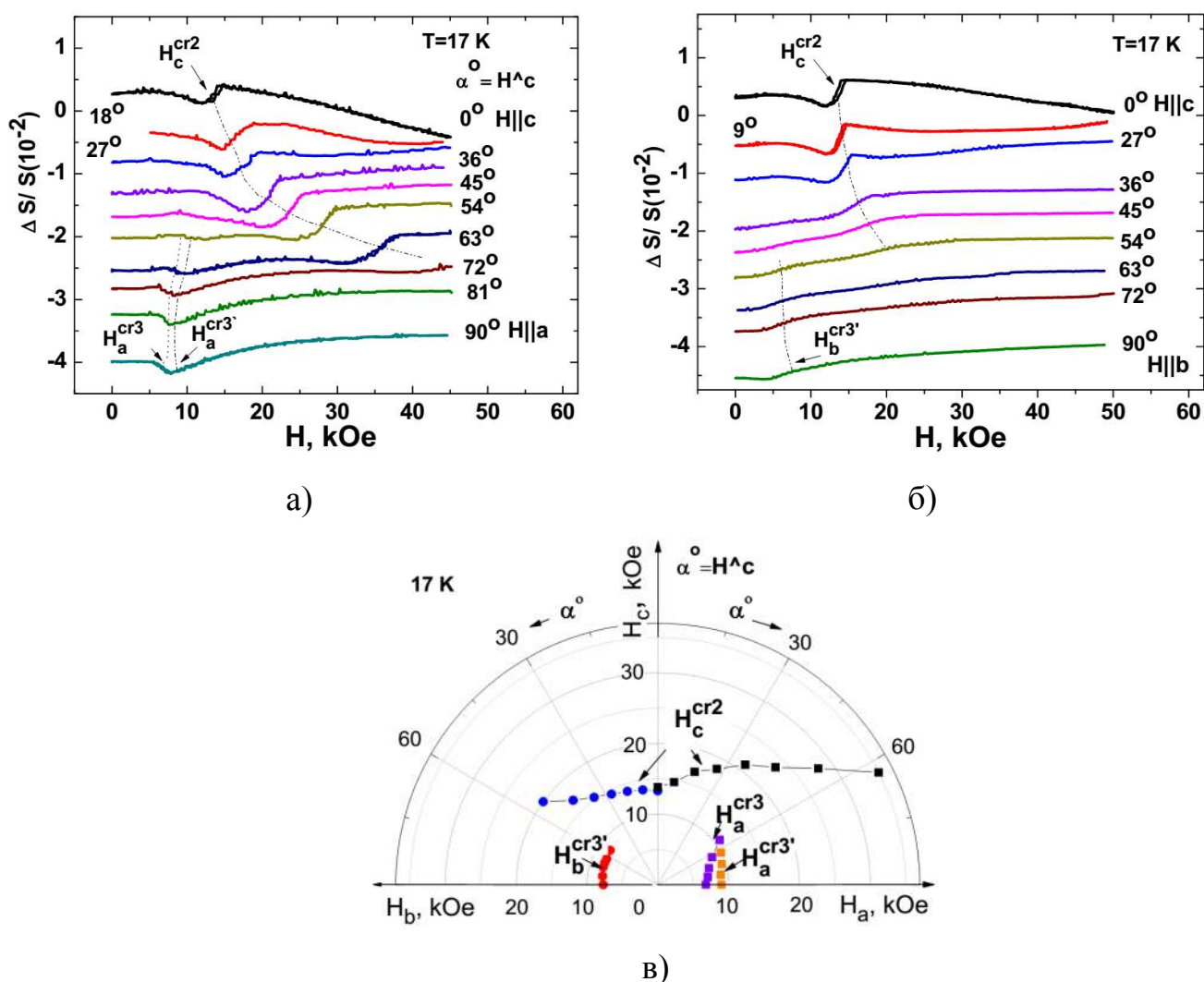


Рис. 5.11. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для кількох значень кутів відхилення від осі c (L^3) в площині (ac) (а) і площині (bc) (б), $T = 17$ К. Магнітна фазова діаграма для магнітних полів, відхилених від осі c в площинах (ac) і (bc) , $T = 17$ К (в).

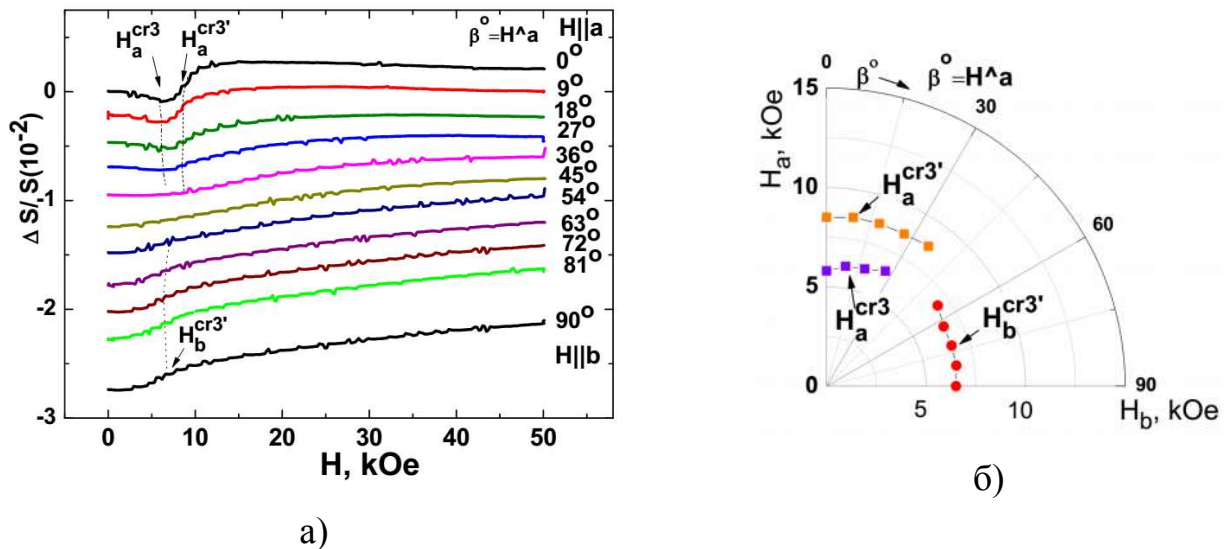


Рис. 5.12. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 17$ К для кількох значень кутів нахилу від осі a L^2 (а). Магнітна фазова діаграма $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для магнітного поля, відхиленого від осі a в площині (ab) при $T = 17$ К (б).

Аномалії при H_c^{cr2} , у випадках відхилення поля від осі c в площинах (ac) і (bc) спостерігаються в діапазонах кутів порядку $\alpha \leq 60^\circ$ (у межах досяжності магнітних полів ≤ 55 кЕ). Збільшення кута нахилу до 30° в обох випадках практично не змінює значення поля H_c^{cr2} . Подальше збільшення кута нахилу призводить до зростання H_c^{cr2} . Відхилення ж поля в площині (bc) призводить до монотонного зростання швидкості звуку в передперехідній області (Рис. 5.11).

Крім того, в цьому температурному інтервалі ми зареєстрували ФП (в полях H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$), індуковані полем, прикладеним в базисній (ab) площині кристала (Рис. 5.12). Останні, до речі, можна реалізувати при відхиленні зовнішнього магнітного поля від базисної площини в напрямку осі c , (Рис. 5.11). Особливості при H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$ спостерігаються при відхиленні поля від осей a і b в площинах (ac) і (bc) на кути, що досягають значень порядку 30° , див. Рис. 5.11.

Таким чином, виявлена поведінка акустичних характеристик в магнітному полі може свідчити про те, що в температурному інтервалі 2 в кристалі, певно, реалізується т. зв. слабкоколінеарна «скошена» фаза (Рис. 5.10, в), в якій магнітні

моменти підграток заліза відхилені від осі c , моменти диспрозю лежать майже вздовж осі c , а магнітні моменти підграток неодиму, найімовірніше, залишаються в базисній площині кристала. У цьому температурному інтервалі магнітні вектора вже не так жорстко, як в інтервалі 1, закріплені уздовж осей легкого намагнічування, і тому значення H_c^{cr2} критичних полів ФП при відповідних кутах відхилення менше, ніж в інтервалі 1. Крім того, за аналогією з фероборатом неодиму, можна припустити, що кожна з трьох осей симетрії другого порядку (a), що лежать в базисній (ab) площині кристала, є віссю легкого намагнічування.

Інтервал 3 ($25 \text{ K} < T < 32 \text{ K}$)

У цьому температурному інтервалі реалізуються реорієнтаційні ФП в полях H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$) і $H_b^{cr3'}$ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$), див. розділи 5.1.1, 5.1.2. Дослідження кутових залежностей значень H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ і $H_b^{cr3'}$ проводилися при температурі 28 К. При такій досить високій температурі (близькій до $T_N = 32 \text{ K}$) масштаб аномалій акустичних характеристик, що відповідають ФП був невеликий, а самі особливості – розмиті. У зв'язку з цим дослідження кутових залежностей H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ і $H_b^{cr3'}$ носило якісний характер. Проте, вдалося встановити, що аномалії при H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$ залишаються помітними при відхиленні від осей a і b в площинах (ac) і (bc) на кути до 45° (див. Рис. 5.13) а значення H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$ зростають зі збільшенням кутів нахилу.

Магнітопольові залежності швидкості звуку поперечної моди $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ при різних значеннях кута відхилення магнітного поля в площині (ab) представлені на Рис. 5.14. Як видно з малюнка, аномалії при H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$ можуть бути виявлені при будь-якому куті відхилення магнітного поля в площині, їх масштаб збільшується з ростом кута і досягає свого максимального значення при $\beta \approx 45^\circ$. Подібна поведінка, тільки для поздовжньої моди $\mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$, спостерігалася нами в феробораті неодиму. У цій сполуці магнітопольові залежності швидкості звуку дозволили виявити нове спін-залежне явище – пряме перенормування константи п'єзоелектричного зв'язку в магнітовпорядкованому стані [105].

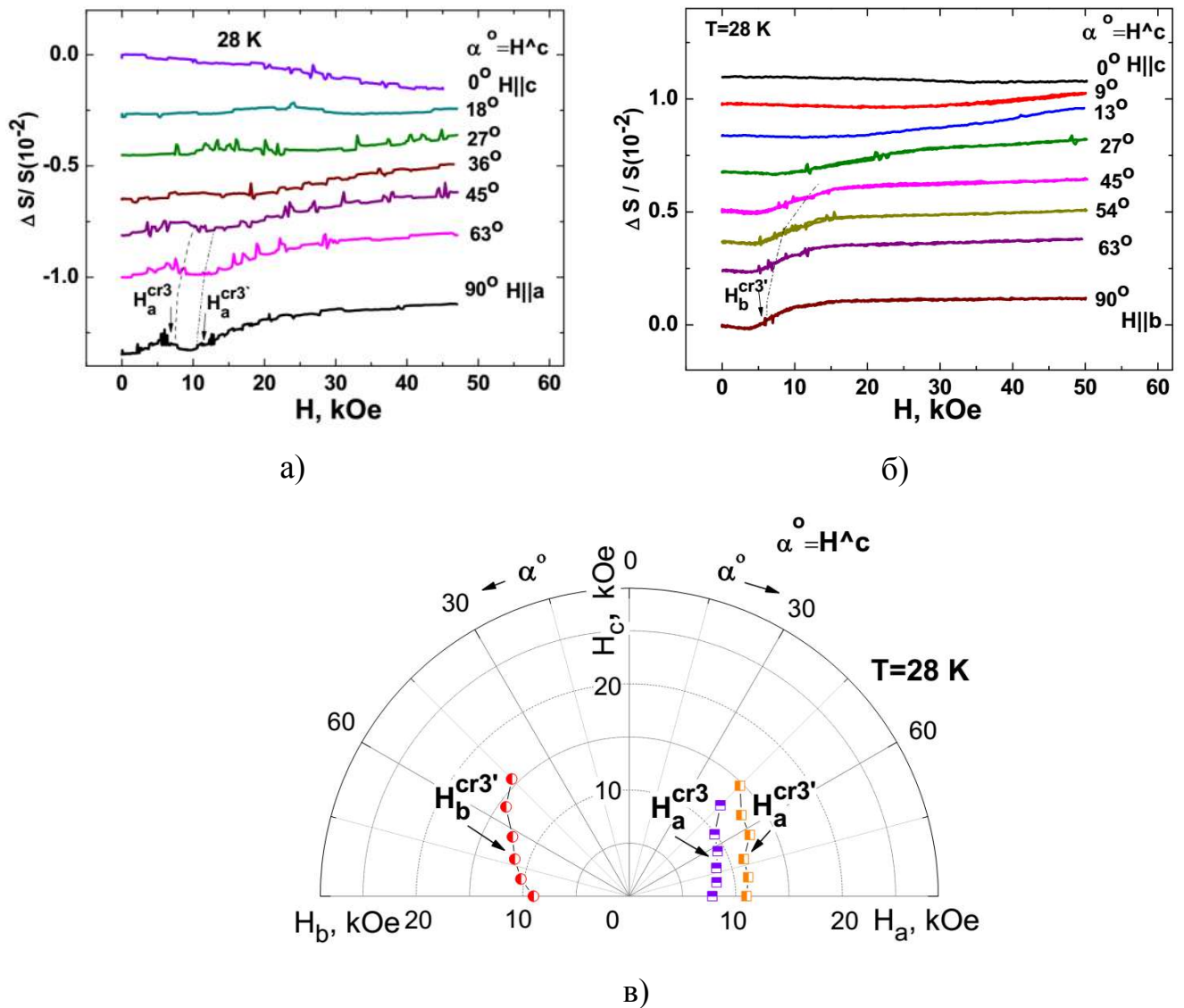


Рис. 5.13. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 28$ K для кількох значень кутів нахилу від осі L^3 : в площині (ac) (а) і площині (bc) (б). Магнітна фазова діаграма $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для магнітного поля, відхиленого від осі c в площинах (ac) і (bc) при $T = 28$ K (в).

Таким чином, у температурному інтервалі 25 K (T_{CR2}) $< T < 32$ K (T_N) ми спостерігали ФП у полях H_a^{cr3} , $H_a^{cr3'}$ та $H_b^{cr3'}$, індуковані магнітним полем, яке було спрямовано як в базисній площині (ab) кристала, так і відхилене від базисної площини в напрямку осі c .

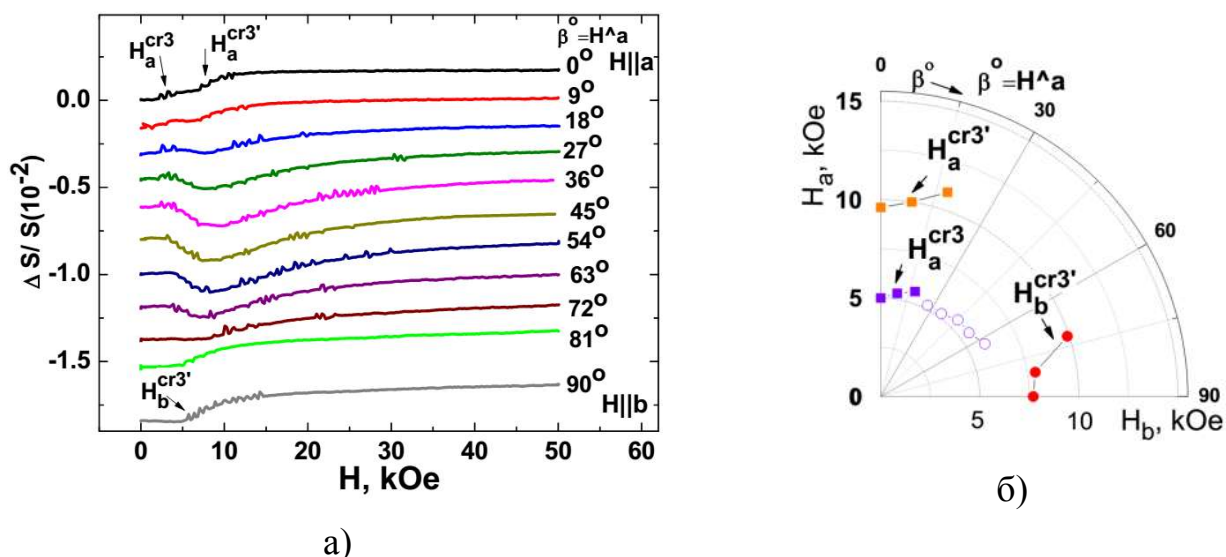


Рис. 5.14. Магнітопольові залежності швидкості звуку в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $T = 28 K$ для кількох значень кутів нахилу від осі **a** (а). Магнітна фазова діаграма $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для магнітного поля, відхиленого від осі **a** в площині (**ab**) при $T = 28 K$ (б).

5.2. Фазові переходи, індуковані магнітним полем в антиферромагнетику $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$

Розглянемо тепер, як змінюються магнітопружні характеристики кристалів, що належать до ряду $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$, при зміні співвідношення концентрацій рідкісноземельних іонів. Для дослідження було обрано сполуку з досить високим вмістом іонів диспрозю – $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$. До моменту початку наших досліджень його властивості були ще недостатньо вивчені. Результати експериментальних і теоретичних досліджень температурної і магнітопольової поведінки намагніченості (магнітної сприйнятливості) були представлені на фахових конференціях в 2011 році [106], [107]. В результаті аналізу експериментальних даних і проведених розрахунків автори дійшли до висновку, що в $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$ при низьких температурах і $H = 0$ магнітні моменти підсистем Nd, Dy і Fe орієнтовані уздовж тригональної осі L^3 (колінеарна фаза). Це означає, що при 40 % концентрації Dy внесок цієї підсистеми в магнітну анізотропію стає вирішальним і стабілізує ЛВ магнітну конфігурацію. Температура магнітного впорядкування (T_N) визначена не була. Виявлений

стрибок намагніченості в магнітному полі, прикладеному вздовж осі L^3 ($H_{sf} \approx 19$ кЕ) при температурі 2 К, інтерпретувався як прояв фазового переходу типу спін-флоп.

Нами вивчалася температурна поведінка швидкості і поглинання поперечних акустичних мод як у відсутності магнітного поля, так і при певному його значенні, а також магнітопольові залежності цих характеристик при фіксованих значеннях температури в діапазоні 1.7 – 35 К. Вимірювання проводились для трьох напрямків зовнішнього магнітного поля: $\mathbf{H} \parallel L^3$, і в базисній площині (\mathbf{ab}) – $\mathbf{H} \parallel L^2$, $\mathbf{H} \perp L^2$.

5.2.1. Температурна поведінка акустичних характеристик під час відсутності зовнішнього магнітного поля

У температурних залежностях деяких поперечних акустичних мод було виявлено кілька аномалій в інтервалі 1.7 - 120 К, див. Рис. 5.15. Розглянемо їх у порядку зниження температури.

1. Пом'якшення (зменшення швидкості) деяких мод, що починається для мод C_{44} та ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$) з температури $T^* \approx 100$ К, для інших - з температури $T^{**} \approx 60$ К.

2. Стрибок швидкості (максимум в поглинанні) всіх поперечних мод при $T = 31.4$ К.

Спочатку розглянемо аномалію при $T = 31.4$ К. Аналогічну поведінку акустичних характеристик ми спостерігали в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [5] і в бінарній сполуці $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ [6], [7] поблизу точки Нееля (T_N). Характерна форма цієї аномалії, що спостерігається в досліджуваному $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, може свідчити про те, що температура 31.4 К є температурою магнітного впорядкування для даного кристала.

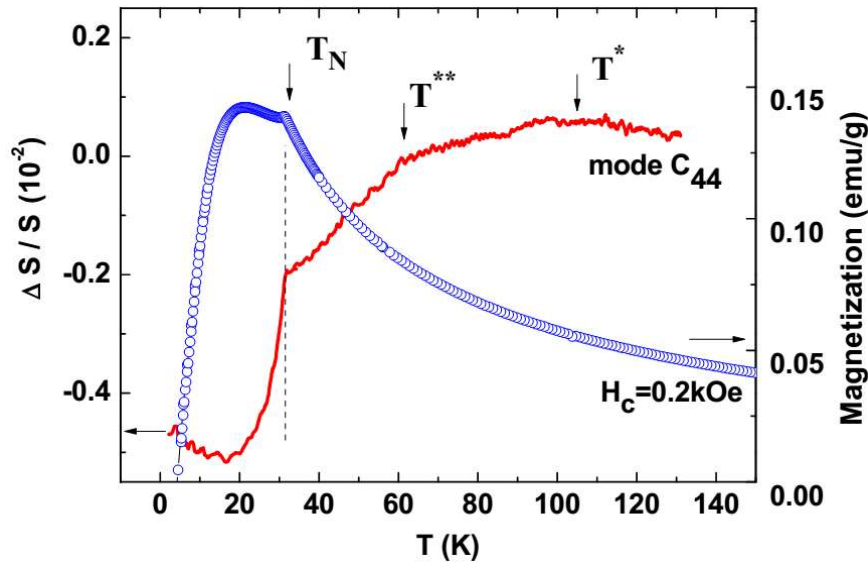


Рис. 5.15. Температурні залежності швидкості поперечної акустичної моди C_{44} ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$) і намагніченості монокристалів $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$, виміряні в магнітному полі 0.2 кЕ, ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$).

Щоб зрозуміти, які зі спостережених особливостей мають магнітну природу, була вивчена температурна поведінка намагніченості цього кристала. Залежність намагніченості вимірювалася в слабкому полі $H = 0.2$ кЕ, орієнтованому вздовж осі L^3 , Рис. 5.15. На ній помітно два максимуми при температурах 31.4 К та 19 К.

Відомо, що сполуки $NdFe_3(BO_3)_4$ [67] та $DyFe_3(BO_3)_4$ [52], які формують систему $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ демонструють максимум при T_N в температурній поведінці намагніченості (магнітної сприйнятливості). В той же час у всіх вивчених досі кристалах сімейства $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ не виявляється такої аномалії в T_N , але є максимуми, пов'язані зі спонтанними спін-переорієнтаційними переходами [60], [64], [103].

Ми вважаємо, що критична температура $T_N = 31.4$ К відповідає точці магнітного впорядкування в $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$, оскільки:

1. при цій температурі спостерігається максимум в температурній поведінці намагніченості і характерний стрибок швидкостей звуку;

2. ніяких додаткових аномалій в пружних характеристиках нижче 31.4 К не виявлено, їх наявність могла б вказувати на спонтанну спінову переорієнтацію, як, наприклад, в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Крім аномалії при 31.4 К, температурна залежність намагніченості досліджуваного кристала проявляє широкий максимум при більш низькій температурі. Аналогічні максимуми спостерігалися в температурній поведінці намагніченості фероборатів на основі диспрозію [52] і неодиму [67] нижче T_N . Автори наведених робіт [67], [52] пов'язують ці максимуми з аномаліями типу Шотткі. Якщо припустити, що це вірно, то у встановленні магнітного порядку не бере участі досить значна кількість магнітних іонів.

Як видно, температурна поведінка намагніченості не проявляє жодних особливостей при температурах $T^* \approx 100$ К і $T^{**} \approx 60$ К. Аномалії акустичних характеристик при цих температурах можуть бути пов'язані зі структурними деформаціями, викликаними досить значним вмістом диспрозію. Зауважимо, що при температурі 280 К в феробораті диспрозію реалізується структурний ФП першого роду ($R32 \rightarrow R3_121$) [52].

5.2.2. Поле уздовж тригональної осі ($H \parallel c$)

На магнітопольових залежностях швидкостей і поглинання всіх вивчених поперечних мод в полях H_{CR1} і H_{CR2} відповідно, були виявлені дві близько розташовані особливості, супроводжувані невеликим гістерезисом (0.8 кЕ). Критичні поля H_{CR1} та H_{CR2} визначалися як середнє значення між положеннями особливостей у швидкості (поглинанні) при збільшенні і зменшенні величини магнітного поля. Приклад магнітопольової залежності швидкості і поглинання моди $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ для найнижчої температури експерименту 1.7 К представлений на Рис. 5.16, а. З ростом температури масштаб і форма аномалій при H_{CR1} і H_{CR2} дещо змінюються. При цьому величина H_{CR1} зсувається в бік більш низьких значень, а H_{CR2} - залишається практично незмінною (Рис. 5.16, б). Особливості в поведінці швидкості і поглинання звуку при H_{CR1} і H_{CR2} надійно реєструються у

всьому температурному діапазоні від найнижчої температури експерименту 1.7 К до 30 К, тобто практично до T_N .

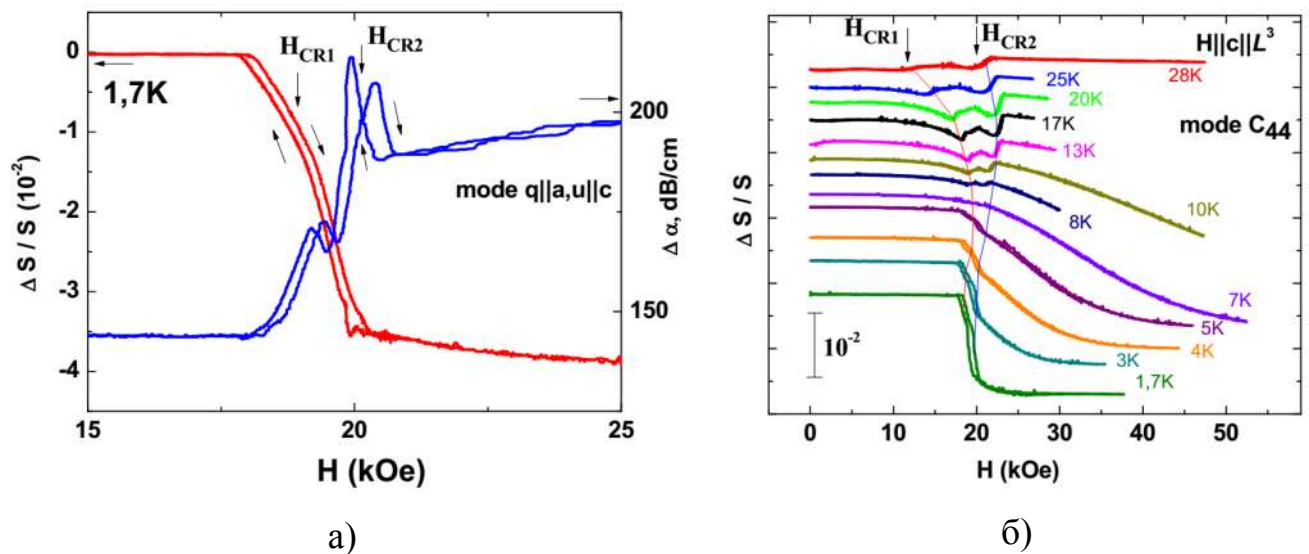


Рис. 5.16. Магнітопольова залежність поведінки акустичних характеристик $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$ в магнітному полі $H \parallel L^3$: (а) – швидкість і поглинання акустичної моди ($q \parallel L^2 \parallel a$, $u \parallel L^3 \parallel c$) при температурі 1.7 К; (б) – швидкість акустичної моди C_{44} при різних температурах в діапазоні $1.7 K \leq T \leq T_N$.

Легко припустити, що аномалії, які спостерігаються в поведінці магнітопружних характеристик кристала $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$, можуть бути викликані фазовими перетвореннями в його магнітній підсистемі. Для перевірки цього припущення було вивчено поведінку намагніченості кристала в залежності від зовнішнього магнітного поля до 50 кЕ при декількох фіксованих температурах діапазону $T \leq T_N$. На залежності намагнічування від магнітного поля при температурах 5, 7, 10 і 20 К спостерігалися ступінчасті аномалії (Рис. 5.17, а), а значення критичних полів, в яких спостерігаються особливості в акустичних і магнітних характеристиках при однакових температурах, добре корелюють одне з одним (Рис. 5.17, б). Зауважимо, що в поведінці намагніченості в полі $H \parallel c$ [106], [107] спостерігався тільки один стрибок, що інтерпретується авторами як спін-флоп перехід магнітних підґраток заліза.

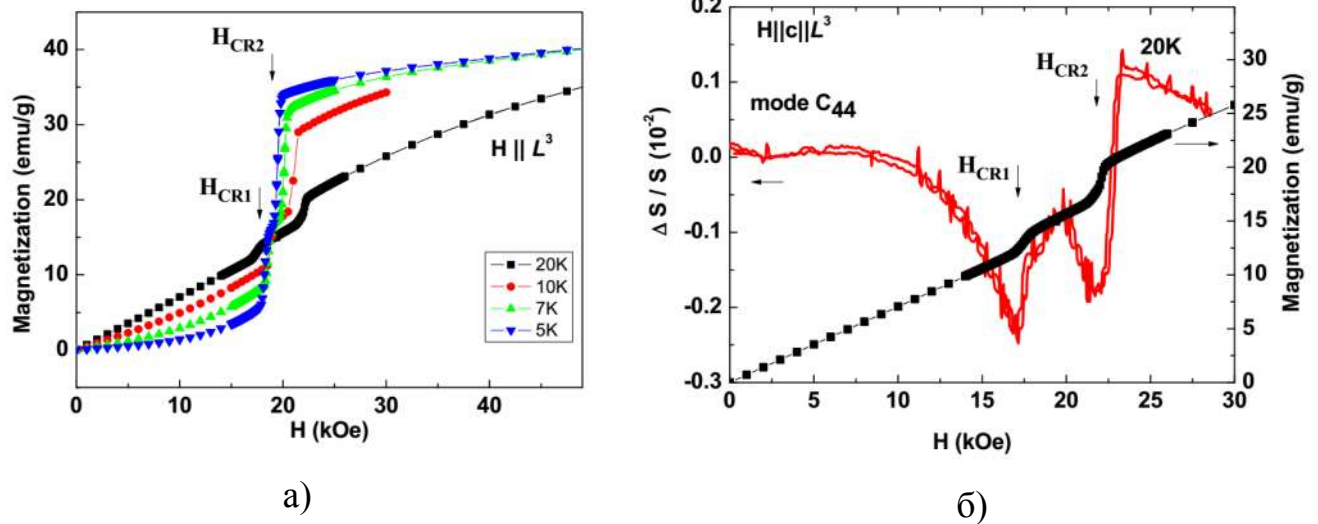


Рис. 5.17. Магнітопольові залежності намагніченості $Nd_{0.6}Dy_{0.4}Fe_3(BO_3)_4$, виміряні вздовж L^3 при різних температурах: 5, 7, 10 і 20 K (Положення H_{CR1} і H_{CR2} вказані для 5 K) (а). Залежності швидкості моди C_{44} і намагніченості при $T = 20$ K від магнітного поля $H \parallel L^3$ (б).

Таким чином, добра відповідність значень критичних полів і температур спостережуваних аномалій в магнітопольових залежностях акустичних характеристик і намагніченості вказує на те, що вони обумовлені реорієнтаційними переходами в магнітній підсистемі кристала. Такий каскад ФП, певно, свідчить про велику кількість взаємодіючих магнітних підґраток.

Виявлені магнітні ФП проявляють себе і в температурних залежностях швидкості і поглинання звуку при фіксованому значенні зовнішнього магнітного поля $H \parallel c$ як аномалії при температурах T_{CR1} і T_{CR2} (Рис. 5.18).

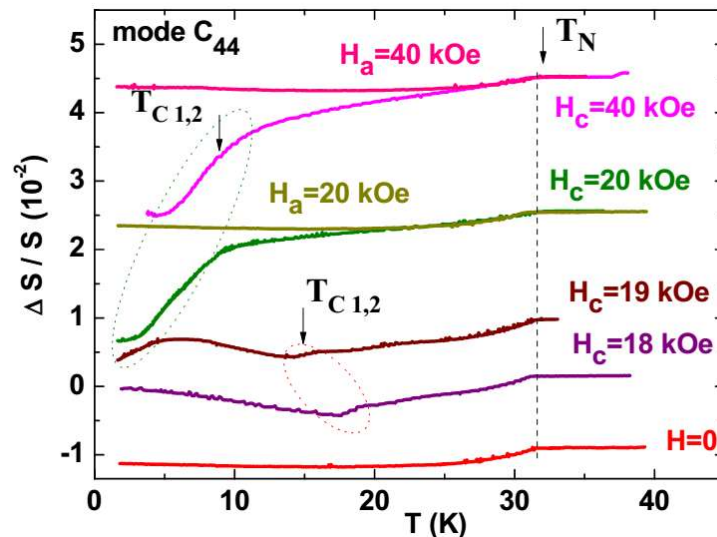


Рис. 5.18. Температурна поведінка швидкості акустичної моди C_{44} при $H = 0$ кЕ та в зовнішніх магнітних полях $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ($H = 18, 19, 20$ і 40 кЕ) та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ($H = 20$ і 40 кЕ).

5.2.3. Поле в базисній площині (ab) ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$)

Магнітне поле до 50 кЕ, що прикладене в базисній площині кристала, не змінює форми температурної залежності швидкості звуку і поглинання. Що стосується випадку $H = 0$, то на кривих можна бачити тільки одну аномалію, пов'язану з точкою магнітного впорядкування (Рис. 5.18).

Магнітопольова поведінка акустичних характеристик вивчалася при фіксованих температурах $T \leq T_N$ для випадків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a} \parallel L^2$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$. Приклади залежностей швидкості акустичної моди $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$ при $T = 5$ К для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ представлені на Рис. 5.19. Для порівняння на малюнку приведена залежність швидкості цієї моди для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c} \parallel L^3$, що демонструє скачки при H_{CR1} та H_{CR2} . Як видно з малюнка, спостерігається невелика анізотропія в поведінці швидкості для двох взаємно перпендикулярних напрямків поля в базисній площині. У разі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ швидкість зростає з ростом поля, а для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ – її значення практично не залежить від поля. Відзначимо, що в обох випадках не зареєстровано жодних аномалій, які могли б свідчити про фазові перетворення в магнітній підсистемі кристала.

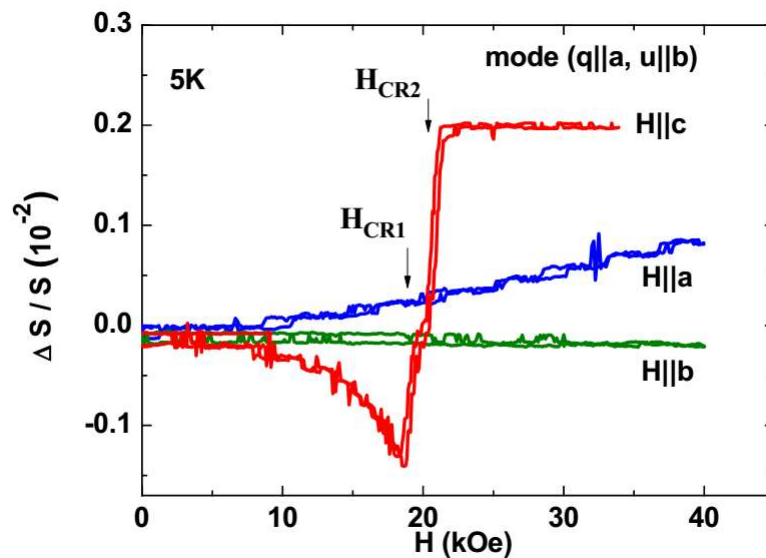


Рис. 5.19. Магнітопольові залежності швидкості акустичної моди ($q \parallel a$, $u \parallel b$) при $T = 5 \text{ K}$ в зовнішніх магнітних полях, прикладених уздовж $H \parallel L^3$, $H \parallel L^2$ та $H \perp L^2$.

Ми не проводили досліджень поведінки намагніченості сполуки в магнітному полі, прикладеному в базисній площині. Такі вимірювання для випадку $H \parallel a$ (магнітне поле до 90 кЕ) в температурному інтервалі 2 – 40 К були виконані в Інституті фізики ім. В. Л. Киренського і обговорювалися в роботах [106], [107]. Ці залежності не виявили будь-яких аномалій, які свідчили б про відсутність в кристалі індукованих магнітних фазових переходів при $H \perp c$. Для кожного значення температури реєструвалося лише монотонне зростання намагніченості від поля для кожної температури експерименту.

У разі $H \parallel c$, а також для поля, прикладеного в базисній площині (принаймні, для $H \parallel a$), спостерігається кореляція в поведінці акустичних і магнітних характеристик кристала в зовнішньому магнітному полі.

Таким чином, аналіз поведінки акустичних і магнітних характеристик фероборату $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ дозволив виявити в ньому нові фазові переходи, індуковані зовнішнім магнітним полем $H \parallel c$.

Відновлена $H - T$ фазова діаграма кристала для цього випадку (Рис. 5.20). Діаграма, як і для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, характеризується наявністю декількох ліній фазових переходів і, відповідно, кількох магнітних фаз.

В принципі, діаграми цих споріднених сполук схожі. Аналогічна низькотемпературна поведінка цих систем обумовлена, звичайно ж, близьким хімічним складом. Ця схожість проявляє себе, як було показано, в особливостях поведінки їх магнітних і акустичних характеристик в ненульовому магнітному полі.

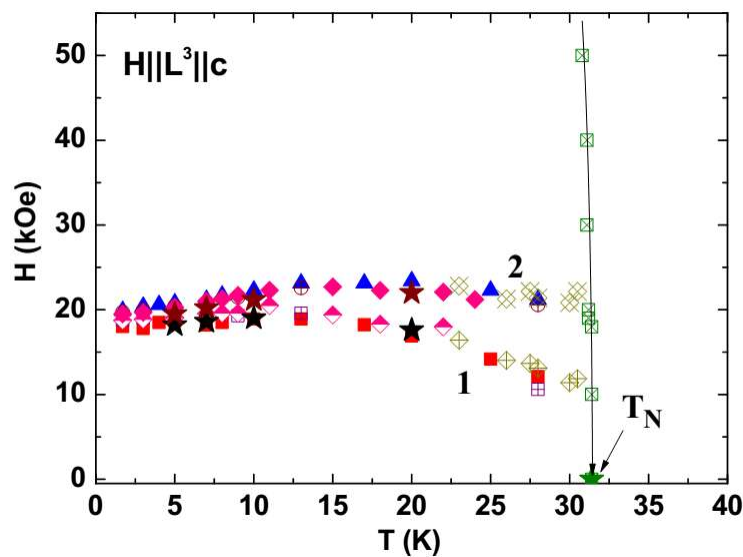


Рис. 5.20. Фрагмент $H - T$ діаграми сполуки $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітних полях, прикладених уздовж осі L^3 кристала. Прямокутники вказують на положення особливостей в температурних і магнітопольових залежностях швидкості і поглинання для різних акустичних мод. Зірочки вказують на положення особливостей на залежностях намагніченості від температури і магнітного поля.

У той же час в нульовому магнітному полі в $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ відсутні спонтанні спін-переорієнтаційні переходи. При $H = 0$ нижче температури магнітного впорядкування система, ймовірно, знаходиться в практично легковісному магнітному стані. Очевидно, велика концентрація іонів Dy пригнічує легкоплощинну анізотропію, викликану неодимом, і не дозволяє реалізувати легкоплощинну або слабоколінеарну («скошену») проміжні магнітні

фазі, які спонтанно формуються в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при зміні температури. Зовнішнє магнітне поле, яке прикладається уздовж осі тригональної симетрії, ймовірно, сприяє виникненню подібних магнітних конфігурацій.

Висновки

1. Виявлено та проаналізовано нові фазові переходи в магнітній підсистемі монокристалів рідкісноземельних фероборатів з двома типами рідкісноземельних іонів $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.25, 0.4$).

2. Показано, що в сполучі $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ спонтанна перебудова легкоплощинної магнітної структури, яка формується в кристалі нижче точки антиферомагнітного упорядкування, в легковісну, існуючу до найнижчих температур, відбувається в результаті двох фазових переходів - через проміжну слабоколінеарну («скошену») фазу.

3. Для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ побудовані фазові $H-T$ діаграми за умов, коли магнітне поле орієнтоване уздовж основних кристалографічних напрямків ($H \parallel c$, $H \parallel a$, $H \parallel b$). Діаграми характеризуються наявністю декількох ліній фазових переходів і, відповідно, кількох магнітних фаз. Температурні межі цих фаз відповідають трьом інтервалам: **1.** $1.7 \text{ K} < T < 16 \text{ K}$ (T_{CR1}); **2.** 16 K (T_{CR1}) $< T < 25 \text{ K}$ (T_{CR2}); **3.** 25 K (T_{CR2}) $< T < 32 \text{ K}$ (T_{N}).

4. Показано, що виявлені в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ магнітні фазові переходи існують при досить великих значеннях кута відхилення зовнішнього магнітного поля від осей c , a і b , в площинах (ac) , (bc) і (ab) в кожній з магнітних фаз. Побудовано магнітні кутові фазові діаграми.

5. Проведено порівняння експериментальних даних з результатами феноменологічної теорії. Розроблена теорія узгоджується з припущенням про багатопідграткову природу магнітовпорядкованих фаз в розглянутому феробораті $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

6. Побудована фазова $H-T$ діаграма феробората $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ для випадку $H \parallel L^3$. Діаграма, як і для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, характеризується

наявністю декількох ліній фазових переходів і, відповідно декількома магнітними фазами.

7. Показано, що в нульовому магнітному полі в $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ відсутні спонтанні спін-переорієнтаційні переходи, тобто при $H = 0$ нижче температури магнітного впорядкування $T_N = 31.4 \text{ K}$ система, ймовірно, знаходиться в практично «легковісному» магнітному стані.

8. Результати дослідження підтверджують, що метод вивчення низькотемпературних магнітопольових залежностей зміни швидкості і поглинання звуку дозволяє реєструвати і вивчати фазові переходи магнітної природи, отримуючи при цьому інформацію, часто більш точну, ніж дають дослідження поведінки магнітної сприйнятливості і теплоємності.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано й апаратно здійснено новий метод високоточних вимірювань абсолютної швидкості звуку, що дозволяє працювати з твердотільними зразками субміліметрового розміру, які сильно поглинають. Це дозволило вперше з високою точністю (похибка не перевищує 1%) виміряно швидкості звуку в монокристалічних зразках борокарбідів RNi_2B_2C ($R = Y, Ho, Lu, Er, Gd$). Розраховано компоненти тензорів модулів пружності.

2. Експериментально виявлено високу чутливість пружних модулів $GdNi_2B_2C$ до магнітних фазових перетворень, а також значну акустичну «невзаємність». Ефекти пов'язуються з істотним впливом взаємодії звукових хвиль з антиферромагнітною доменною структурою на характеристики їх поширення. Побудовано фазові $H - T$ діаграми сполуки для декількох напрямків зовнішнього магнітного поля.

3. Виявлено значні аномалії в поведінці швидкостей і поглинання акустичних мод, які супроводжують спонтанні й індуквані магнітним полем ФП в монокристалі $NdFe_3(BO_3)_4$. Визначено критичні параметри (температуру та величину магнітного поля), а також характер фазових перетворень в магнітній підсистемі кристала. Перехід в спіральну фазу класифіковано як фазовий перехід першого роду. Вперше побудовано та проаналізовано фазові $H - T$ діаграми кристалу $NdFe_3(BO_3)_4$ для випадків $H \parallel a$ і $H \parallel b$, на яких визначено межі колінеарної антиферромагнітної і неспівмірної спіральної магнітних фаз.

4. За допомогою ультразвукових досліджень виявлені та проаналізовані ФП в магнітній підсистемі монокристалів фероборатів $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ ($x = 0,25; 0,4$). Встановлено, що характер цих ФП залежить від напрямку магнітного поля через досить сильну магнітну анізотропію, зумовлену, насамперед, РЗ іонами.

5. Показано, що в сполуці $Nd_{0,75}Dy_{0,25}Fe_3(BO_3)_4$ спонтанна перебудова легкоплощинної магнітної структури, яка формується в кристалі нижче точки

антиферромагнітного впорядкування, в легковісну, що існує до найнижчих температур експерименту, відбувається в результаті двох ФП – через проміжну магнітну фазу.

6. Вперше побудовано та проаналізовано фазові $H-T$ діаграми $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ для випадків, коли магнітне поле орієнтоване уздовж основних кристалографічних напрямків ($H \parallel c$, $H \parallel a$ і $H \parallel b$). Діаграми мають складну структуру та містять кілька ліній ФП (і, відповідно, – магнітних фаз), що характерне для багатопідґраткових антиферромагнетиків. Також показано, що виявлені в сполуці реорієнтаційні ФП можуть реалізуватися при досить великих значеннях кута відхилення зовнішнього магнітного поля від осей c , a і b в площинах (ac) , (bc) і (ab) в кожній з магнітних фаз. Побудовано відповідні кутові магнітні фазові діаграми.

7. Визначено температуру Нееля для кристалу $\text{Nd}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. Показано, що в ньому відсутні спонтанні спін-реорієнтаційні переходи – система, ймовірно, знаходиться в легковісному магнітному стані. Вперше побудовано та проаналізовано фазову $H-T$ діаграму цієї сполуки для випадку $H \parallel c$. Діаграма, як і для $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, характеризується наявністю декількох ліній ФП.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Масалитин Е. А., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Игнатова Т. В., Lee S.-I., ФНТ. **29** (1), 93 (2003).
- [2] Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Филь В. Д., Sung-Ik Lee, Вісник ХНУ. **739** (9), 81 (2006).
- [3] Звягина Г. А., Чупис И. Е., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Авраменко Ю. А., Sung-Ik Lee, ФНТ. **33** (11), 1253 (2007).
- [4] Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Безматерных Л. Н., Гудим И. А., ФНТ. **36** (3), 352 (2010).
- [5] Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., and Temerov V. L., Low Temp. Phys. **37** (12), 1010 (2011).
- [6] Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Звягин А. А., Гудим И. А., Билыч И. В., ФНТ. **38** (5), 571 (2012).
- [7] Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., Temerov V. L., Eremin E. V., Low Temp. Phys. **39** (11), 936 (2013).
- [8] Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., Low Temp. Phys. **40** (2) 187 (2014).
- [9] Г. А. Звягина, **К. Р. Жеков**, В. Д. Филь, в: «*Фізичні явища в твердих тілах*»: Сборник тезисов 7-й Международной конференции (ХНУ, Харьков, 2005), с. 100.
- [10] Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Темеров В. Л., в: «*Low temperature physics - 2010*»: Book of abstracts of International Conference for Young Scientists (ILT, Kharkiv, 2010), p. 85.
- [11] **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Эврика-2011*»: Сборник тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике (ЛНУ, Львов, 2011), А6.

- [12] **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and V. L. Temerov, in: «*Low temperature physics - 2011*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists*, (ILT, Kharkiv, 2011), с. 84.
- [13] **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим, в: „*Актуальні проблеми прикладної фізики*”: *Сборник тезисов IV Всеукраїнської науково-практичної конф.* (Севастополь, 2011), с. 142.
- [14] Zvyagina G., **Zhekov K.**, Zvyagin A., Bilych I., Gudim I., Temerov V. and Volkov N. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism*, (Moscow, 2011), 23PO-K-27.
- [15] **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Фізичні явища в твердих тілах*»: *Сборник тезисов 10-й Международной конференции* (ХНУ, Харьков, 2011) с. 28.
- [16] **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Эврика-2012*»: *Сборник тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2012) D56.
- [17] Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bilych I. V., Gudim I. A. in: "*Critical Phenomena under Extreme Impact*": *Сборник трудов* (Харьков, 2012).
- [18] Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Гудим И. А., Еремин Е. В. в: "*36 совещание по физике низких температур*": *Сборник трудов* (Санкт-Петербург, 2012)с. 96.
- [19] I. V. Bilych, **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and E. V. Eremin in: «*Low temperature physics - 2013*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2013) с. 58.
- [20] І. В. Білич, **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягіна, А. А. Звягін, І. А. Гудим, Є. В. Єрьомін в: «*Еврика-2013*»: *Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013) А1.

- [21] Zvyagina G. A., Bilych I. V., **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., Eremin E. V. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism* (Moscow, 2014) 30PO-M-16.
- [22] T. N. Gaydamak, I. V. Bilych, G. A. Zvyagina, **K. R. Zhekov**, I. A. Gudim in: «*Low temperature physics - 2015*»: *Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2015) c. 47.
- [23] S. Isida, A. Matsushita, H. Takeya, M. Suzuki, *Physica C*. **349**, 150, (2001).
- [24] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Nossian, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, R. Vijayaraghavan. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 274 (1994).
- [25] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck. *Nature* (London). **367**, 254 (1994).
- [26] P. Vilars, L. D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Int. Mat. Park. ASM, New York, 1991.
- [27] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossian, L. C. Gupta, R. Nagarajan, C. Godart. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*. **55**, 6584 (1997).
- [28] K. J. H. Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials* (North Holland, Amsterdam, 2002), Vol. **14**, ch.3, p.199-305.
- [29] L. C. Gupta, *Advances in Physics*, **55** (7–8), 691 (2006).
- [30] M. B. Maple, O. Fischer, editors, *Superconductivity in Ternary Compounds* (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. II.
- [31] G. Oomi, editor, *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems* (Plenum, New York, 1993).
- [32] А. Л. Ивановский, *Успехи химии*. **67** (5), 403, (1998).
- [33] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, *Phys. Rev. B*. **53**, 6355, (1996).
- [34] P. C. Canfield, B. K. Cho, K. W. Dennis, *Physica B, C* **262**, 249, (1995).
- [35] A. Jensen, K. Norgaard Toft, A. B. Abrahamsen, D. F. McMorrow, M. R. Eskildsen and N. H. Andersen *Phys. Rev. B*. **69**, 104527 (2004).

- [36] A. J. Campbell, D. McK. Paul, G. J. McIntyre, *Phys. Rev. B.* **61**, 5872, (2000).
- [37] M. E. Massalami, E. M. Baggio-Saitovitch, *JMMM.* **153**, 97, (1996).
- [38] V. D. Fil, A. Knigavko, A. N. Zholobenko, E.-M. Choi, and S.-I. Lee, *Phys. Rev. B.* **70**, 220504(R), (2004).
- [39] D. Jaque, *Journal of Alloys and Compounds.* **323-324**, 204 (2001).
- [40] M. Huang, Y. Chen, X. Chen, *Optics Commun.* **208**, 163 (2002).
- [41] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, and C. Ruiz-Valero, *Chem. Mater.* **9**, 237 (1997).
- [42] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [43] A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
- [44] A.K. Zvezdin, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, E.A. Popova, *JETP Lett.* **83**, 509, (2006).
- [45] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *УФН.* **182**, (6), 593, (2012).
- [46] W.A Dollase and R.J. Reeder, *Am. Mineral.* **71**, 163 (1986).
- [47] M.N. Popova, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 716 (2009).
- [48] D. Fausti, A. A. Nugroho, P. H.M. van Loosdrecht, S. A. Klimin, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B.* **74**, 024403 (2006).
- [49] А.Н. Васильев, Е.А. Попова, *ФНТ.* **32**, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006)].
- [50] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, T.T.M. Palstra, *Acta Cryst. B.* **61**, 481 (2005).
- [51] U. Adem, L. Wang, D. Fausti, W. Schottenhamel, P. H. M. van Loosdrecht, A. Vasiliev, L. N. Bezmaternykh, B. Buchner, C. Hess, and R. Klingeler, *Phys. Rev. B.* **82**, 064406 (2010).

- [52] E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Buchner, and R. Klingeler, *Eur. Phys. J. B.* **62**, 123 – 128 (2008).
- [53] А.М.Кадомцева, Ю.Ф.Попов, Г.П.Воробьев, А.А.Мухин, В.Ю.Иванов, А.М.Кузьменко, Л.Безматерных, *Письма в ЖЭТФ.* **87**, 45 (2008).
- [54] А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, В.Л. Темеров *ЖЭТФ.* **143** (5), 922 (2013).
- [55] Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров, И.А. Гудим, А.Ф. Бовина, *ФТТ.* **57**, 566, (2015).
- [56] A.N. Vasiljev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **132**, 121 (2007) [*J. Exp. Theor. Phys.* **105**, 105 (2007)].
- [57] G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, I.V. Bilych, and A.A. Zvyagin, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1142 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 901 (2008)]
- [58] G. A. Zvyagina, K. R. Zhekov, A. A. Zvyagin, I. V. Bilych, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, *Fiz. Nizk. Temp.* **36** (4), 376 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36** (4), 296 (2010)].
- [59] А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ЖЭТФ.* **136**, 80 (2009).
- [60] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, A.M. Kuz'menko, A.S. Prokhorov, L.N. Bezmaternykh, and V.L. Temerov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **89**, 405 (2009).
- [61] I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *arXiv:0906.2250* (2009).
- [62] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 819 (1950).
- [63] А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, в: *Труды НМММ-21*, (Москва, 28 июня–4 июля 2009), с. 958.

- [64] I.A. Gudim, E.V. Eremin, and V.L. Temerov, *J. Cryst. Growth.* **312**, 2427 (2010).
- [65] Ritter C., Pankrats A., Gudim I., Vorotynov A., *J. Phys. Conf. Ser.* **340**, 012065 (2012).
- [66] J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, M. v.Zimmermann, J. Geck, R. Klingeler, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Büchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B.* **82**, 094411 (2010).
- [67] N. Tristan, R. Klingeler, C. Hess, B. Büchner, E. Popova, I.A. Gudim, and L.N. Bezmaternykh, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e661 (2007).
- [68] D.V. Volkov, A.A. Demidov, and N.P. Kolmakova, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **131**, 1030 (2007) [*J. Exp. Theor. Phys.* **104**, 897 (2007)].
- [69] A.K. Zvezdin, G.P. Vorobev, A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, A.V. Kuvardin, and E. Popova, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **83**, 600 (2006) [*JETP Lett.* **83**, 509 (2006)].
- [70] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V.M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B.* **81**, 094429 (2010).
- [71] L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
- [72] Т.В.Игнатова, Г.А.Звягина, И.Г.Колобов, Е.А.Масалитин, В.Д.Филь, Ю.Б.Падерно, А.Н.Быков, В.Н.Падерно, В.И.Ляшенко, *ФНТ.* **28**, 270, (2002).
- [73] В.Д.Филь, П.А.Безуглый, Е.А.Масалитин, В.И.Денисенко, *ПТЭ.* №3, 210 (1973)
- [74] В.Д. Филь Диссертация Докт. Физ.-мат. наук: 01.04.07. ФТИНТ, 1983.
- [75] Е.В.Безуглый, Н.Г.Бурма, И.Г.Колобов, В.Д.Филь, И.М.Витебский, А.Н.Книгавко, Н.М.Лавриненко, С.Н.Барило, Д.И.Жигунов, Л.Е.Сошников, *ФНТ.* **21**, 86 (1995).

- [76] И.А.Господарёв, А.В.Ерёменко, Т.В.Игнатова, Г.В.Камарчук, И.Г.Колобов, П.А.Минаев, Е.С.Сыркин, С.Б.Феодосьев, В.Д.Филь, A.Soreau-Leblanc, P.Molinie, E.C.Faolques, ФНТ. **29** (2), 205 (2003).
- [77] P.C. Canfield, B.K. Cho, D.C. Johnston, D.K. Finnemore, and M.F. Hundley, Physica C. **230**, 397 (1994).
- [78] А.М. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, P.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, Fiz. Nizk. Temp. **36**, 640 (2010) [Low Temp. Phys. **36**, 511 (2010)].
- [79] Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Prog. Cryst. Growth and Charact. **31** 179-278 (1995).
- [80] Ф.И.Фёдоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, ("Наука", Москва, 1965)
- [81] H.Michor, T.Holubar, C.Dusek, G.Hilscher, Phys. Rev. B. **52**, 16165 (1995)
- [82] M. E. Massalami, H. Takeya, K. Hirata, M. Amara, R.-M. Galera, D. Shmitt, Phys. Rev. B. **67**, 144421 (2003)
- [83] Y.Shapira, J.Zak, Phys. Rev. **170**, 503 (1968)
- [84] Y.Shapira, S.Foner, Phys. Rev. B. **1**, 3083 (1970)
- [85] В.М.Конторович, ЖЭТФ. **45**, 1638 (1963)
- [86] R.A.Alfer, R.J.Rubin, Journ. Acoust. Soc. Amer. **26**, 452 (1954)
- [87] R.L.Melcher, Phys. Rev. Lett. **25**, 1201 (1970)
- [88] P.S.Wang, B.Luthi, Phys. Rev. B. **15**, 2718 (1977)
- [89] В.Г.Барьяхтар, В.В.Ганн, ФТТ. **9**, 2052 (1967)
- [90] М.М. Фарзтинов *Спиновые волны в ферро- и антиферромагнетиках с доменной структурой* (Наука, Москва, 1988), с.240.
- [91] А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, Письма в ЖЭТФ. **83**, 600 (2006).

- [92] I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, I. A. Gudim, G. A. Zvyagina and V. D. Fil Low Temp. Phys. **42**, 1112 (2016).
- [93] P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternich, V. Temerov, and D. Velikanov, J. Phys.: Condensed Matter. **18**, 7975 (2006).
- [94] A.P. Levanyuk and A.G. Sigov, *Defects and Structural Phase Transitions* (Gordon and Breach, NY, 1988).
- [95] B.A. Strukov, Soros Educational Journal. **12**, 95-101 (1996) in russian.
- [96] V.V. Gladkii, S.N. Kallaev, V.A. Kirikov, E.S. Ivanova, and L.A. Shuvalov, Ferroelectrics. **125**, 171 (1992).
- [97] D. Meier, M. Maringer, Th. Lottermoser, P. Becker, I. Bohatý, and M. Fiebig, Phys. Rev Lett. **102**, 107202 (2009).
- [98] V.G. Baryakhtar and B.I. Ivanov, *Modern Magnetism* (Progress, Moscow, 1986).
- [99] H. Yamaguchi, S. Ohtomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, T. Okuda, and K. Kindo, Phys. Rev. B. **81**, 033104 (2010).
- [100] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках* (Наука, Москва, 1979).
- [101] В.В. Еременко, В.А. Сиренко, *Магнитоупругие свойства антиферромагнетиков и сверхпроводников* (Наукова думка, Киев, 2004).
- [102] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах* (Наука, Москва, 1985).
- [103] A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **141**, 294 (2012).
- [104] V.G. Baryakhtar, A.A. Galkin, A.N. Bogdanov, V.A. Galushko, and V.T. Telepa, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **83**, 1879 (1982).
- [105] И.В. Билич, К.Р. Жеков, Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, В.Д. Филь ФНТ. **41**, (12), 792 (2016).

[106] A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin in: «*Low temperature physics - 2011*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2011), p. 83.

[107] A.A. Demidov, I.A. Gudim, and E.V. Eremin in: *Abstracts of MISM-2011* (Moscow, 2011), p. 477.

[108] E.A. Popova, N. Tristan, Ch. Hess, R. Klingeler, B. Buchner, L.N. Bezmaternykh, L. Temerov, and A.N. Vasiljev, *Sov. Phys. JETP*. **132**, 121 (2007).

ДОДАТОК А.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Масалитин Е. А., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Игнатова Т. В., Lee S.-I., ФНТ. **29** (1), 93 (2003).
2. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Филь В. Д., Sung-Ik Lee, Вісник ХНУ. **739** (9), 81 (2006).
3. Звягина Г. А., Чупис И. Е., Филь В. Д., **Жеков К. Р.**, Авраменко Ю. А., Sung-Ik Lee, ФНТ. **33** (11), 1253 (2007).
4. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Безматерных Л. Н., Гудим И. А., ФНТ. **36** (3), 352 (2010).
5. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., and Temerov V. L., Low Temp. Phys. **37** (12), 1010 (2011).
6. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Звягин А. А., Гудим И. А., Билыч И. В., ФНТ. **38** (5), 571 (2012).
7. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Gudim I. A., Temerov V. L., Eremin E. V., Low Temp. Phys. **39** (11), 936 (2013).
8. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Bilych I. V., Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., Low Temp. Phys. **40** (2) 187 (2014).
9. Г. А. Звягина, **К. Р. Жеков**, В. Д. Филь, в: «Фізичні явища в твердих тілах»: *Сборник тезисов 7-й Международной конференции* (ХНУ, Харьков, 2005), с. 100 (постерна презентація).
10. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Темеров В. Л., в: «*Low temperature physics - 2010*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2010), p. 85 (доповідач).
11. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Эврика-2011*»: *Сборник тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2011), А6 (доповідач).

12. **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, I. V. Bilych, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and V. L. Temerov, in: «*Low temperature physics - 2011*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists*, (ILT, Kharkiv, 2011), с. 84 (доповідач).
13. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим, в: „*Актуальні проблеми прикладної фізики*”: *Сборник тезисов IV Всеукраїнської науково-практичної конф.* (Севастополь, 2011), с. 142 (заочна участь).
14. Zvyagina G., **Zhekov K.**, Zvyagin A., Bilych I., Gudim I., Temerov V. and Volkov N. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism*, (Moscow, 2011), 23PO-K-27 (заочна участь).
15. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Фізичні явища в твердих тілах*»: *Сборник тезисов 10-й Международной конференции* (ХНУ, Харьков, 2011) с. 28 (доповідач).
16. **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягина, А. А. Звягин, И. В. Билыч, И. А. Гудим в: «*Эврика-2012*»: *Сборник тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике* (ЛНУ, Львов, 2012) D56 (доповідач).
17. Zvyagina G. A., **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bilych I. V., Gudim I. A. in: "*Critical Phenomena under Extreme Impact*": *Сборник трудов* (Харьков, 2012) (заочна участь).
18. Звягина Г. А., **Жеков К. Р.**, Билыч И. В., Звягин А. А., Гудим И. А., Еремін Е. В. в: "*36 совещание по физике низких температур*": *Сборник трудов* (Санкт-Петербург, 2012)с. 96 (заочна участь).
19. I. V. Bilych, **K. R. Zhekov**, G. A. Zvyagina, A. A. Zvyagin, I. A. Gudim, and E. V. Eremin in: «*Low temperature physics - 2013*»: *Book of abstracts of International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2013) с. 58 (доповідач).
20. I. В. Білич, **К. Р. Жеков**, Г. А. Звягіна, А. А. Звягін, І. А. Гудим, Є. В. Єрємін в: «*Еврика-2013*»: *Збірник тез Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики* (ЛНУ, Львів, 2013) А1 (доповідач).

21. Zvyagina G. A., Bilych I. V, **Zhekov K. R.**, Zvyagin A. A., Bludov A. N., Pashchenko V. A., Gudim I. A., Eremin E. V. in: *MISM: Moscow International Symposium on Magnetism* (Moscow, 2014) 30PO-M-16 (заочна участь).

22. T. N. Gaydamak, I. V. Bilych, G. A. Zvyagina, **K. R. Zhekov**, I. A. Gudim in: «*Low temperature physics - 2015*»: *Book of abstracts of VI International Conference for Young Scientists* (ILT, Kharkiv, 2015) с. 47 (постерна презентація).

ДОДАТОК Б.**ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 1-4 грудня 2005), постерна презентація.
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2010) (Kharkiv, June 6-10, 2010), постерна презентація.
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2011» (Львів, 18-20 травня 2011), усна доповідь.
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2011) (Kharkiv, June 6-10, 2011), постерна презентація.
- IV Всеукраїнська науково-практична конференція „Актуальні проблеми прикладної фізики” (Севастополь, Україна, 18-22 жовтня 2011), заочна участь.
- Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 6-9 грудня 2011), постерна презентація.
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, Russia, 21-25 August, 2011), заочна участь.
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2012» (Львів, 19-22 квітня 2012), доповідь.
- "36 совещание по физике низких температур" (Санкт-Петербург, Россия, 2 -6 липня 2012), заочна участь.
- "Critical Phenomena under Extreme Impact" (Kharkiv, September 10-13, 2012), заочна участь.
- Міжнародна конференція «ЕВРИКА-2013» (Львів, 15-17 травня 2013), доповідь.
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2013) (Kharkiv, June 3-7, 2013), постерна презентація.

- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, Russia, 29 June -3 July, 2014), заочна участь.
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2015) (Kharkiv, June 2-5, 2015), постерна презентація.