

ПОДАВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЕ PrB₆

© 2012 г. М.А. АНИСИМОВ¹, А.В. КУЗНЕЦОВ², А.В. БОГАЧ¹,
В.В. ГЛУШКОВ¹, С.В. ДЕМИШЕВ¹, Н.А. САМАРИН¹, Н.Ю. ШИЦЕВАЛОВА³,
А.В. ЛЕВЧЕНКО³, В.Б. ФИЛИПОВ³, Н.Е. СЛУЧАНКО¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва,

²Московский инженерно-физический институт, г. Москва,

³Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАНУ,
e-mail: anisimov.m.a@gmail.com

Гексаборид празеодима (PrB₆) привлекает внимание исследователей в связи с необычными магнитными свойствами [1-10]. Так, в отсутствие магнитного поля в системе PrB₆ наблюдается два последовательных перехода в антиферромагнитную (АФМ) несоразмерную (НС1) фазу при $T < T_{N1} \approx 6.7-7\text{K}$, а затем в соразмерную (С) фазу ниже $T_{N2} \approx 4.2-4.6\text{K}$ (см. Рис. 1). Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов позволяют установить неколлинеарный тип магнитной структуры с волновыми векторами $\mathbf{k}_{\text{НС}^{(1,2)}} = (1/4 - \delta; \pm 1/4; 1/2)$ с $\delta = 0.05$ и $\mathbf{k}_{\text{С}^{(1,2)}} = (1/4; \pm 1/4; 1/2)$ в НС1 и С фазах соответственно PrB₆ [1-2]. Заметим, что в парамагнитной (ПМ) фазе PrB₆ в широкой окрестности температуры Нееля T_{N1} также наблюдается ряд особенностей. В частности, результаты исследований коэффициента теплопроводности [8] и скорости спин-решеточной релаксации [9] приводят к выводу о наличии ближних магнитных корреляций в интервале $T_{N1} < T < 3T_{N1}$. Кроме того, авторы [7] зарегистрировали появление спонтанной намагниченности в указанной области температур. Полученный результат они интерпретировали в терминах перехода к новой спин-стеклоподобной фазе, которая предшествует АФМ упорядочению в PrB₆ (см. заштрихованную область на Рис. 1). Такое спин-стеклоподобное состояние существует в малом интервале магнитных полей до $H = 5\text{Э}$. Согласно [7], новая фаза формируется из-за локальных динамических структурных искажений, вызванных эффектом Яна-Теллера.

Магнитная H-T фазовая диаграмма PrB₆ оказывается сильно анизотропной, см. [4-5]. Далее мы рассмотрим ее особенности для ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$. В данном случае регистрируется положительный наклон фазовой границы $T_{N2}(H)$ и дополнительный фазовый переход в окрестности T_{N1} . В поле $H_{\text{С}} \sim 70\text{кЭ}$ происходит раздвоение ветви $T_{N1}(H)$ с формированием магнитной фазы (НС2). В [6] было доказано, что НС2 отвечает несоразмерной магнитной структуре с волновым вектором $\mathbf{k}_{\text{НС}2} = (1/4 - \delta'; 1/4 - \delta'; 1/2)$.

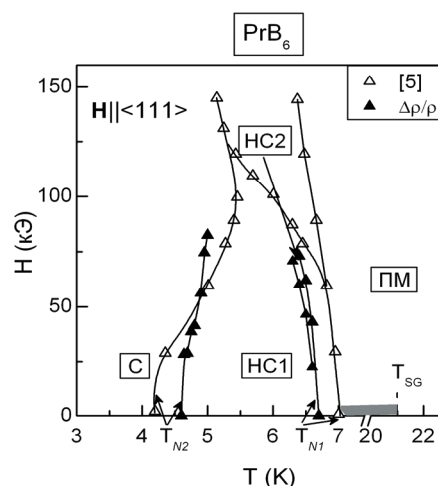


Рис. 1. Магнитная H-T фазовая диаграмма PrB₆ для ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$. Символы \blacktriangle и \triangle отображают наши данные и результаты, взятые из [5] соответственно. Область существования фазы спинового стекла заштрихована (см. текст).

Редкоземельные (РЗ) гексабориды кристаллизуются в простую ОЦК-структуру типа CsCl (пространственная группа $Pm\bar{3}m-O_h^1$), в которой РЗ атомы расположены в вершинах куба, а октаэдр из атомов бора (B_6) – его центре. Одной из особенностей строения всех каркасных борных систем является наличие вакансий по бору [11]. Поэтому с целью изучения влияния вакансий на формирование основного состояния PrB_6 в работе выполнено исследование намагниченности и поперечного магнитосопротивления на обычном и отожженном образцах PrB_6 . Также мы проанализируем особенности магнитной H-T фазовой диаграммы.

В работе использованы высококачественные монокристаллы PrB_6 двух типов: 1) исходный кристалл, синтезированный методом бестигельной зонной плавки и 2) отожженный образец гексаборида празеодима. Отжиг производился при постоянной температуре $T_{ан} \approx 1700^\circ C$ в течение 10 часов. Контроль качества образцов осуществлялся при помощи рентгеноструктурного и микронзондового анализа. Эксперименты по измерению намагниченности и поперечного магнитосопротивления были выполнены на ориентированных монокристаллах PrB_6 (конфигурация $H \parallel \langle 111 \rangle$, $I \parallel \langle 110 \rangle$) в широкой области температур 2-40K, в магнитном поле до 80кЭ.

Представленная на Рис. 2а температурная зависимость удельного сопротивления PrB_6 в интервале 21-300K демонстрирует падение, типичное для систем с металлической проводимостью. В спин-стекольной фазе, ниже 21K, на кривой $\rho(T)$ регистрируется участок роста ($\Delta\rho \approx 0.03 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$) для каждого из исследуемых образцов (см. верхнюю вставку к Рис. 2а и статью [10]). Последующее понижение температуры сопровождается фазовыми переходами при $T_{N1} \approx 6.7K$ и $T_{N2} \approx 4.6K$.

На нижней вставке к Рис. 2б показана температурная зависимость магнитосопротивления для исходного (\bullet) и отожженного (\blacktriangle) состояний PrB_6 в постоянном магнитном поле $H=80\text{кЭ}$. В АФМ фазах кривые $\Delta\rho(T)/\rho$ характеризуются схожим поведением с разницей только в амплитуде магниторезистивного эффекта. Так, при $T=2.3K$ магнитосопротивление оказывается положительным (ПМС) и достигает значений 105% и 51% для обычного и отожженного образцов PrB_6 соответственно. С переходом в ПМ фазу данные $\Delta\rho(\bullet)/\rho$ и $\Delta\rho(\blacktriangle)/\rho$ совпадают.

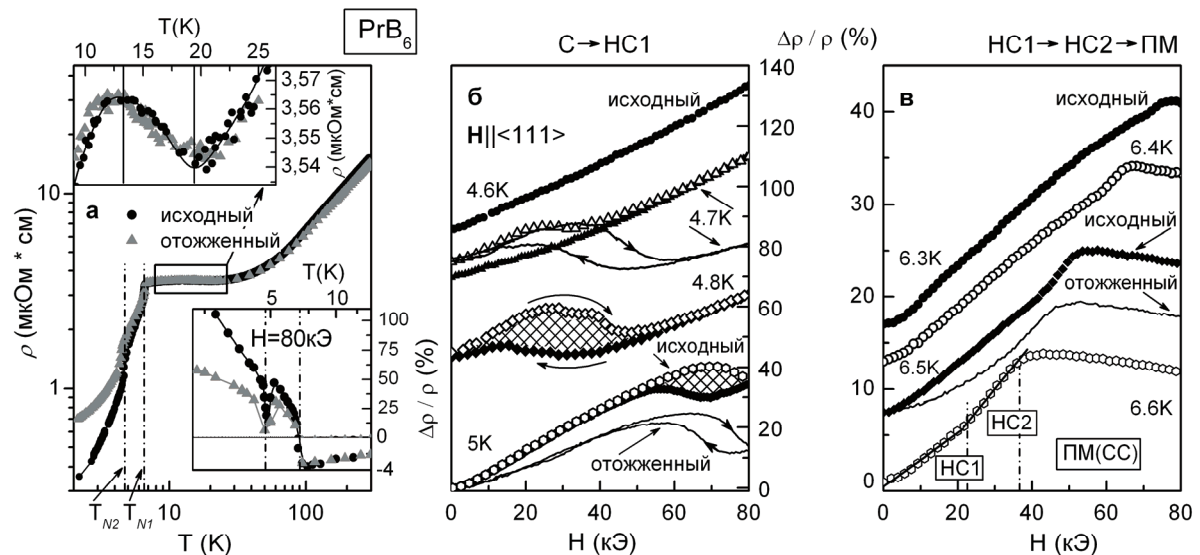


Рис. 2а. Температурная зависимость удельного сопротивления для исходного (\bullet) и отожженного (\blacktriangle) образцов PrB_6 . На верхней вставке в увеличенном масштабе показана окрестность перехода в ПМ фазу. На нижней вставке представлена температурная зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho(T)/\rho$ в постоянном магнитном поле $H=80\text{кЭ}$. (б-в) Полевые зависимости поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho(H)/\rho$ для различных температур вблизи магнитных фазовых переходов (б) С – HC1 и (в) HC1 – HC2 – ПМ (спин-стекольный) для исходного (символы) и отожженного (линии) образцов PrB_6 (см. текст).

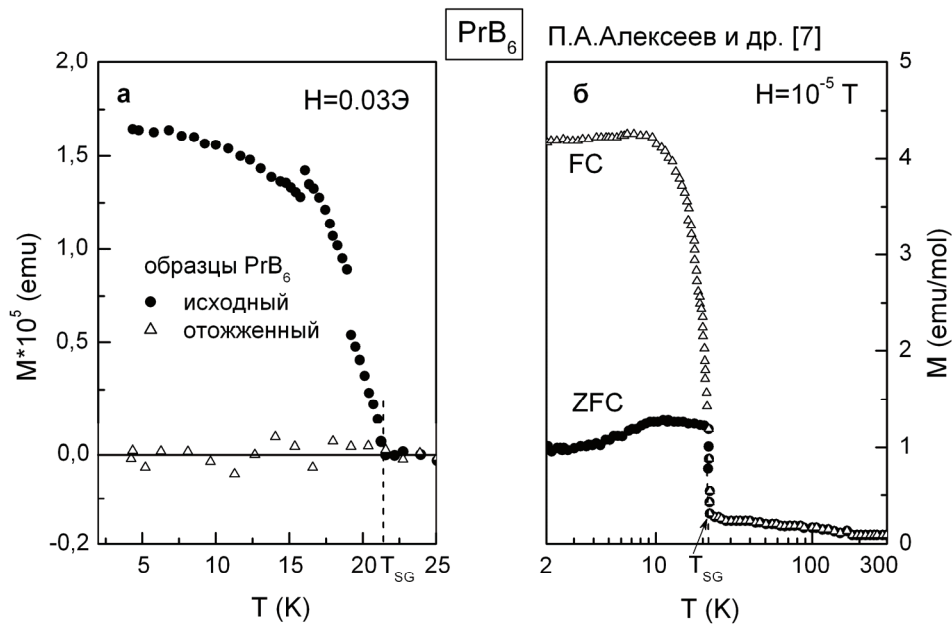


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности PrB₆ в постоянном магнитном поле, полученная в (а) настоящей работе и (б) по данным [7] (см. текст и [12]). Светлые и темные символы на панели б – результаты измерений на образце, охлаждаемом в магнитном поле (FC) и без него (ZFC).

Для наглядности на Рис. 2б и 2в показаны полевые зависимости магнитосопротивления в окрестности фазовых переходов. Вблизи T_{N2} на кривых $\Delta\rho(H)/\rho$ наблюдается полевой гистерезис (Рис. 2б), существующий в узкой области температур 4.64-5К. При этом характер данных $\Delta\rho(H)/\rho$ для исходного и отожженного образцов PrB₆ оказывается схожим (см. $T=4.7К$, 5К на Рис. 2б). Другая фазовая граница отображена на Рис. 2в. Для ориентации $\mathbf{H}||\langle 111 \rangle$ обнаруживается два последовательных фазовых перехода в поле (см. Рис. 1). Наряду с высокополевым максимумом, связанным с переходом в парамагнитное состояние, на кривой $\Delta\rho(H)/\rho$ в малом поле отчетливо видна точка перегиба (см. $T=6.6К$, Рис. 2в). Указанная особенность, очевидно, вызвана упорядочением в промежуточную HC2 фазу при $H_C \sim 30кЭ$. Примечательно, что найденное в работе значение H_C оказывается примерно в два раза меньше по сравнению с величиной $H_C \sim 70кЭ$, полученной в [4-5], см. Рис. 1. Кроме того, кривые $\Delta\rho(H)/\rho$ для исходного и отожженного образцов PrB₆ снова близки по форме (см. $T=6.5К$, Рис. 2в). Таким образом, комплексное исследование магнитосопротивления не выявило каких-либо дополнительных особенностей, вызванных отжигом, кроме разницы по амплитуде $\Delta\rho/\rho$ в АФМ состоянии PrB₆.

На Рис. 3 представлено сравнение температурных зависимостей намагниченности наших данных (Рис. 3а) с результатами [7] (Рис. 3б). Установлено, что для исходного состояния PrB₆ наблюдается появление спонтанной намагниченности с относительно малым магнитным моментом ниже $T_{SG} \approx 21.3К$ (см. символы ●, Рис. 3а). Однако, при отжиге образца этот эффект пропадает (см. символы △, Рис. 3а). Этот результат является новым и противоречит выводам статьи [7]. В качестве альтернативного подхода, с учетом ранее описанной схожести данных транспортных исследований для исходного и отожженного состояний PrB₆, можно предположить, что появление спонтанной намагниченности ниже T_{SG} вызвано вкладом бивакансий, которые устраняются при гомогенном отжиге при $T_{an} \approx 1700^\circ C$.

Заметим, что авторы [7] предположили, что новое состояние является спин-стекольной фазой, формируемой в области $T_{N1} < T < T_{SG}$ вследствие локальных динамических структурных искажений за счет эффекта Яна – Теллера. В частности, ниже T_{SG} возникает динамический эффект Яна – Теллера вследствие т.н. электрон - колеба-

тельного взаимодействия. По мнению авторов [7], он приводит к динамическим тетрагональным искажениям решетки, сопровождающимся образованием локальных областей с ненулевой намагниченностью. Примечательно, что в экспериментах по изучению коэффициента теплопроводности [8] и спин-решеточной релаксации [9] гексаборида празеодима наблюдаются эффекты ближнего магнитного порядка, вызванные ростом амплитуды спиновых флуктуаций в области температур $T_{N1} < T < 20\text{K}$. Наша интерпретация учитывает вклад бивакансий. Действительно, данные рентгеновских экспериментов указывают на наличие примерно 1-9% вакансий по бору в монокристаллах PrB_6 [11]. Поскольку качество образцов PrB_6 , изучаемых в настоящей работе, отвечает лучшим мировым аналогам (например, [4, 8]), мы предполагаем, что реальная концентрация вакансий в исходном состоянии PrB_6 не превышает 1%. В таком случае можно показать, что верхний предел концентрации бивакансий составляет примерно $9 \cdot 10^{-4}$. Наличие бивакансии вызывает смещение редкоземельного иона R^{3+} из centrosymmetric position в кубоктаэдре B_{24} . Таким образом, происходит формирование магнитного кластера из смещенных Pr^{3+} ионов в исходном состоянии PrB_6 . При длительном отжиге эти области разрушаются.

В работе выполнено исследование поперечного магнитосопротивления и магнитной восприимчивости на обычном и отожженном монокристаллах PrB_6 высокого качества. Полученные результаты приводят к выводу о существовании вакансий бора, которые вносят вклад в эффекты ближнего магнитного порядка в PrB_6 ниже $T_{SG} \approx 21.3\text{K}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCarthy C.M., Tompson C.W., Graves R.J., White H.W., Fisk Z., Ott H.R. Low temperature phase transitions and magnetic structure of PrB_6 // Sol. St. Commun. – 1980, v. 36, p. 861-868.
2. Burlet P., Effantin J.M., Rossat-Mignod J., Kunii S., Kasuya T. Single crystal neutron scattering study of the magnetic ordering in praseodymium hexaboride // J. Phys. Colloq – 1988, v. 8, p. 459 - 460.
3. Walker H.C., McEven K.A., McMorro D.F., Bleckmann M., Park J-G., Lee S., Iga F., Mannix D. X-ray resonant scattering study of the structure and magnetic transitions in PrB_6 // Phys. Rev. B -2009, v. 79, p. 054402.
4. Sera M., Kim M-S., Tou H., Kunii S. Crystal structure and magnetic anisotropy in the magnetic ordered phases of PrB_6 // J. Phys. Soc. Jpn.- 2004, v. 73, p. 3422-3428.
5. Kobayashi S., Sera M., Hiroi M., Nishizaki T., Kobayashi N., Kunii S. Anisotropic magnetic phase diagram of PrB_6 dominated by the O_{xy} antiferro-quadrupolar interaction // J. Phys. Soc. Jpn.- 2001, v. 70, p. 1721-1730.
6. Iwakubo H., Ikeda S., Kishino Y., Tanida H., Sera M., Iga F. Pressure-induced phase transitions in PrB_6 // Phys. Rev. B - 2008, v. 78, p. 012409.
7. Алексеев П.А., Flachbart K., Gabani S., Лазуков В.Н., Припутен П., Reiffers M., Sebek J., Santava E., Духненко А.В., Филлипов В.Б., Шицевалова Н.Ю. Особенности формирования основного состояния в PrB_6 // ФТТ – 2010, т. 52, с. 858-860.
8. Sera M., Kobayashi S., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S. Thermal conductivity of RB_6 (R- Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) single crystals // Phys. Rev. B - 1996, v. 54, p. R5207.
9. Takagi S., Itabashi S., Kunii S., Kasuya T. ^{11}B nuclear relaxation studies of PrB_6 and NdB_6 // J. Magn. Mater. – 1985, v. 52, p. 267-270.
10. Анисимов М.А., Богач А.В., Глушков В.В., Демисhev С.В., Самарин Н.А., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., Случанко Н.Е. Магнитосопротивление и магнитное упорядочение в гексаборидах празеодима и неодима // ЖЭТФ - 2009, т. 136, с. 943-961.
11. Korsukova M. Vacancies and thermal vibrations of atoms in crystal structure of rare-earth hexaborides // Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, JJAP Ser. – 1994, v. 10, p. 15-18.
12. Anisimov M.A., Bogach A.V., Glushkov V.V., Demishev S.V., Samarin N.A., Shitsevalova N.Yu., Levchenko A.V., Filipov V.B., Kuznetsov A.V., Sluchanko N.E. Suppression of spin-glass state in PrB_6 // Sol. St. Phenom. – 2012, v. 190, p. 221 - 224.