

## Особенности магнитных свойств квазиодномерного магнетика $\beta\text{-TeVO}_4$ при низких температурах

Ю.А. Савина, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко

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

P. Lemmens

*Institute for Condensed Matter Physics, TU Braunschweig, Braunschweig D-38106, Germany*

H. Berger

*Institute for Condensed Matter and Complex Systems, EPFL, Lausanne CH-1015, Switzerland*

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2014 г., опубликована онлайн 23 февраля 2015 г.

Исследовано влияние магнитного поля на магнитную восприимчивость  $\chi(T)$  и температуру трех магнитных фазовых переходов в монокристалле  $\beta\text{-TeVO}_4$  при низких температурах. Восстановлена фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма для  $H \parallel b$  и  $H \perp b$ . Обнаружена трикритическая точка с координатами  $H^* = (3,2 \pm 0,1)$  Тл и  $T^* = (3,0 \pm 0,1)$  К для  $H \parallel b$ .

Досліджено вплив магнітного поля на магнітну сприйнятливність  $\chi(T)$  та температуру трьох магнітних фазових переходів у монокристалі  $\beta\text{-TeVO}_4$  при низьких температурах. Побудовано фазову  $H$ - $T$ -діаграму для  $H \parallel b$  та  $H \perp b$ . Виявлено трикритичну точку з координатами  $H^* = (3,2 \pm 0,1)$  Тл та  $T^* = (3,0 \pm 0,1)$  К для  $H \parallel b$ .

PACS: 73.30.Cg Моменты насыщения и магнитная восприимчивость;  
75.30.Kz Магнитные фазовые границы;  
75.50.Ee Антиферромагнетики;  
75.40.Cx Статические свойства.

Ключевые слова: квазиодномерный магнетик, магнитная  $H$ - $T$ -фазовая диаграмма, трикритическая точка, магнитная восприимчивость.

В последнее время изучение одномерных (1D) магнетиков привлекает повышенное внимание исследователей. Это связано с нетривиальностью физических свойств таких объектов, особенно при низких температурах, и возможностью тестирования различных теоретических моделей. Как известно, в изолированной 1D гейзенберговской цепочке спинов  $S = 1/2$  переход в магнитноупорядоченное состояние невозможен [1]. Однако в реальных объектах всегда существуют слабые обменные взаимодействия, которые в большинстве случаев приводят к трехмерному упорядочению. По этой причине многие одномерные магнетики называются квазиодномерными. При низких температурах в квазиодномерных магнетиках может реализовываться

большое многообразие различных состояний: неупорядоченное щелевое состояние (немагнитное при  $T = 0$ ), коллинеарное неелевское состояние, геликоидальный порядок, а также хиральный порядок с нарушенной симметрией левой/правой спирали и несоразмерные геликоидальные корреляции без установления магнитного порядка [2–5]. Таким образом, определение основного состояния, которое реализуется в квазиодномерной системе, и/или изучение ее низкотемпературных свойств является актуальной научной задачей.

Соединение  $\beta\text{-TeVO}_4$  — типичный квазиодномерный магнетик [6]. Кристаллическая структура состоит из зигзагообразных цепочек спинов  $S = 1/2$  ( $V^{4+}$ ), образованных из слегка искаженных квадратных пирамид

$\text{VO}_5$ , соединенных между собой через вершины базисной плоскости [7]. Магнитная восприимчивость характеризуется наличием максимума при 14 К, положение и амплитуда которого не зависят от величины приложенного магнитного поля ( $H \leq 0,1$  Тл). Как показано в работе [6], магнитные свойства  $\beta\text{-TeVO}_4$  могут быть хорошо описаны в рамках модели для одномерной гейзенберговской цепочки спинов  $S = 1/2$  с одной константой антиферромагнитного обменного взаимодействия  $J/k_B = 21,4$  К. Следует отметить, что в зигзагообразной спиновой цепочке существенную роль в формировании основного состояния может играть не только обменное взаимодействие между ближайшими соседями в цепочке, но и взаимодействие между следующими за ближайшими соседями ( $J_1\text{--}J_2$  модель). Конкуренция  $J_1/J_2$  способствует образованию сложных спиновых состояний, упомянутых ранее. При  $T < 5$  К на температурных зависимостях магнитной восприимчивости также были обнаружены три особенности при температурах 4,65, 3,28 и 2,32 К. Переход в упорядоченное антиферромагнитное состояние соединения  $\beta\text{-TeVO}_4$  происходит при  $T_N = 4,65$  К [6].

Основная цель данной работы — исследование влияния магнитного поля (до 5 Тл) на магнитную восприимчивость  $\chi(T)$  и температуру трех магнитных фазовых переходов в монокристаллическом образце  $\beta\text{-TeVO}_4$  в температурном диапазоне  $1,9 \text{ К} \leq T \leq 10 \text{ К}$ . Эксперименты проводились на SQUID магнитометре MPMS-XL5 (Quantum Design) в магнитных полях 0–5 Тл, направленных вдоль трех кристаллографических осей. Измерения  $\chi(T)$  выполнялись в режиме медленного изменения температуры со скоростью 0,01 К/мин, что позволило определить положение аномалий с точностью 0,02 К. Было обнаружено, что в режимах возрастания и убывания температуры кривые  $\chi(T)$  полностью совпадают, при этом фазовые переходы не демонстрируют гистерезисного поведения. Также выявлено, что вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  магнитное поведение исследуемого кристалла идентично в рамках экспериментальной ошибки, поэтому в дальнейшем результаты экспериментов будут приведены только для двух направлений магнитного поля  $H \perp b$  ( $H \parallel a, c$ ) и  $H \parallel b$ .

Две серии температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , измеренных в нескольких фиксированных магнитных полях в диапазоне 0–5 Тл, представлены на рис. 1(а) ( $H \parallel b$ ) и рис. 1(б) ( $H \perp b$ ). На рисунках показаны экспериментальные данные в температурном интервале 1,9–6 К. Нетрудно заметить, что для всех приложенных полей при  $T > 5$  К магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  имеет одинаковый характер монотонного роста при увеличении температуры, однако наблюдается слабая зависимость величины магнитной восприимчивости от величины магнитного поля. Так, увеличение измерительного поля на 1 Тл приводит к возрастанию амплитуды магнитной восприимчивости

приблизительно на 1%. По-видимому, это связано с тем, что магнитный момент  $M(T, H)$  образца  $\beta\text{-TeVO}_4$  является функцией двух параметров: температуры  $T$  и магнитного поля  $H$ . Как было отмечено в работе [6], для магнитных полей ниже 0,1 Тл такой полевой зависимости не наблюдалось.

В температурной области ниже 5 К на зависимостях  $\chi(T)$  хорошо наблюдаются три аномалии при температурах  $(4,65 \pm 0,02)$ ,  $(3,28 \pm 0,02)$  и  $(2,32 \pm 0,02)$  К ( $H = 0,005$  Тл), которые могут быть интерпретированы как магнитные фазовые переходы. Первые две аномалии выглядят как излом на кривой  $\chi(T)$ , в то время как третья особенность имеет форму резкого скачка (ступеньки) с шириной  $\Delta T \approx 0,10$  К. На рис. 1 звездочками обозначены температурные положения особенностей

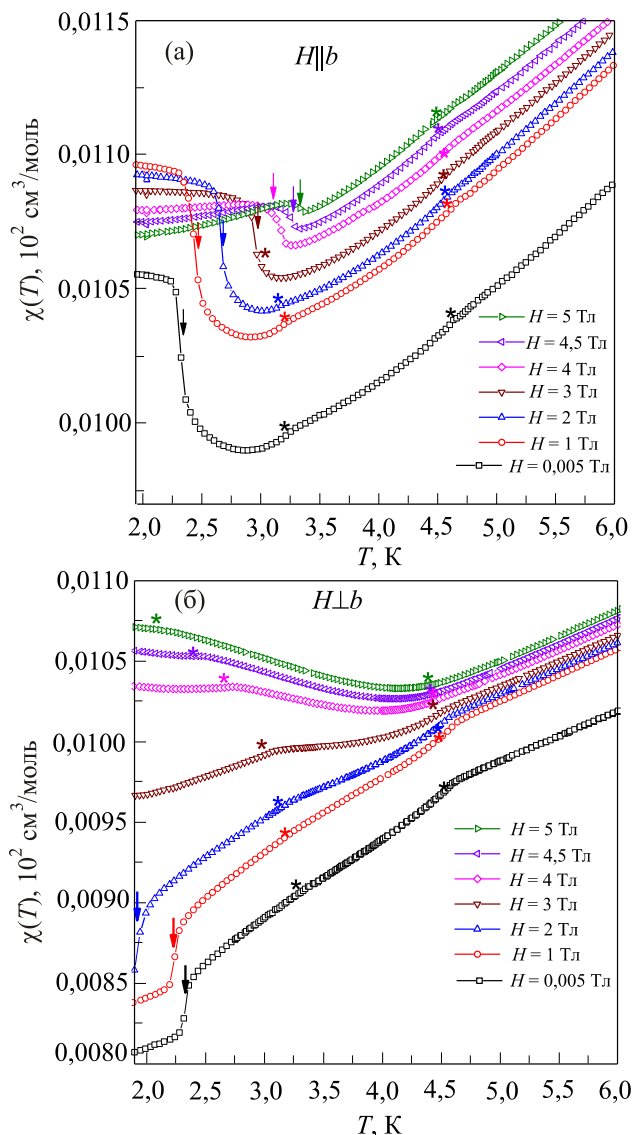


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Низкотемпературная часть магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\beta\text{-TeVO}_4$  в фиксированных магнитных полях  $H \parallel b$  (а) и  $H \perp b$  (б). (\*) — две аномалии типа «излом», (↓) — «ступенька»

типа «излом», стрелками — аномалии типа «ступенька». Следует отметить, что поведение этих особенностей зависит от направления приложенного магнитного поля. Так, например, с ростом температуры в точке  $T^{III}(0) = 2,32$  К происходит резкое изменение магнитной восприимчивости вверх для  $H \parallel b$  и вниз для  $H \perp b$ . Кроме того, для  $H \perp b$  более ярко выражена особенность в  $T_N = 4,65$  К, тогда как для  $H \parallel b$  более четко выражен излом кривой  $\chi(T)$  в  $T^{II}(0) = 3,28$  К.

При  $H \geq 1$  Тл обнаружено заметное влияние магнитного поля на температуру трех фазовых переходов. Как для ориентации  $H \parallel b$ , так и для  $H \perp b$ , температурное положение первого перехода типа «излом» монотонно смещается в сторону низких температур при возрастании поля до 5 Тл. Аналогичное движение в сторону низких температур претерпевает и вторая особенность типа «излом». Однако следует подчеркнуть, что это смещение гораздо больше, чем для первого перехода. Кроме того, для  $H \parallel b$  аномалия наблюдается только в магнитных полях до 3 Тл. Характер полевой зависимости температуры перехода типа «ступенька» сильно зависит от направления магнитного поля. Так, для  $H \parallel b$  с увеличением поля эта особенность смещается в сторону высоких температур, одновременно уменьшаясь по амплитуде. Для  $H \perp b$  эта аномалия быстро уходит из экспериментального диапазона (в сторону низких температур) и уже не наблюдается в полях выше 2 Тл.

Используя температурные положения трех аномалий магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в различных полях, была восстановлена фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма монокристалла  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> для ориентаций  $H \parallel b$  и  $H \perp b$  (рис. 2). На рис. 2 различными символами показаны три фазовые границы, которые разделяют все пространство диаграммы на четыре области: PM — парамагнитная фаза и три фазы, которые обозначены как AF<sup>I</sup>, AF<sup>II</sup> и AF<sup>III</sup>. Фазы AF<sup>I</sup>, AF<sup>II</sup> и AF<sup>III</sup> являются магнитоупорядоченными фазами антиферромагнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

### Первая фазовая граница

Как видно на рис. 2, при увеличении внешнего магнитного поля температура фазового перехода PM–AF<sup>I</sup> незначительно смещается в сторону низких температур от 4,65 К ( $H = 0,005$  Тл) до  $\sim 4,5$  К ( $H = 5$  Тл). Поскольку в работе [6]  $T_N = 4,65$  К была определена как температура Нееля, то мы считаем, что наблюдаемая фазовая граница является границей раздела парамагнитного и магнитоупорядоченного состояний антиферромагнетика.

Для антиферромагнетика полевую зависимость температуры перехода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу вблизи  $T_N$  можно получить из теории фазовых переходов II рода, используя разложение термодинамического потенциала. В этом случае смещение температуры перехода должно быть

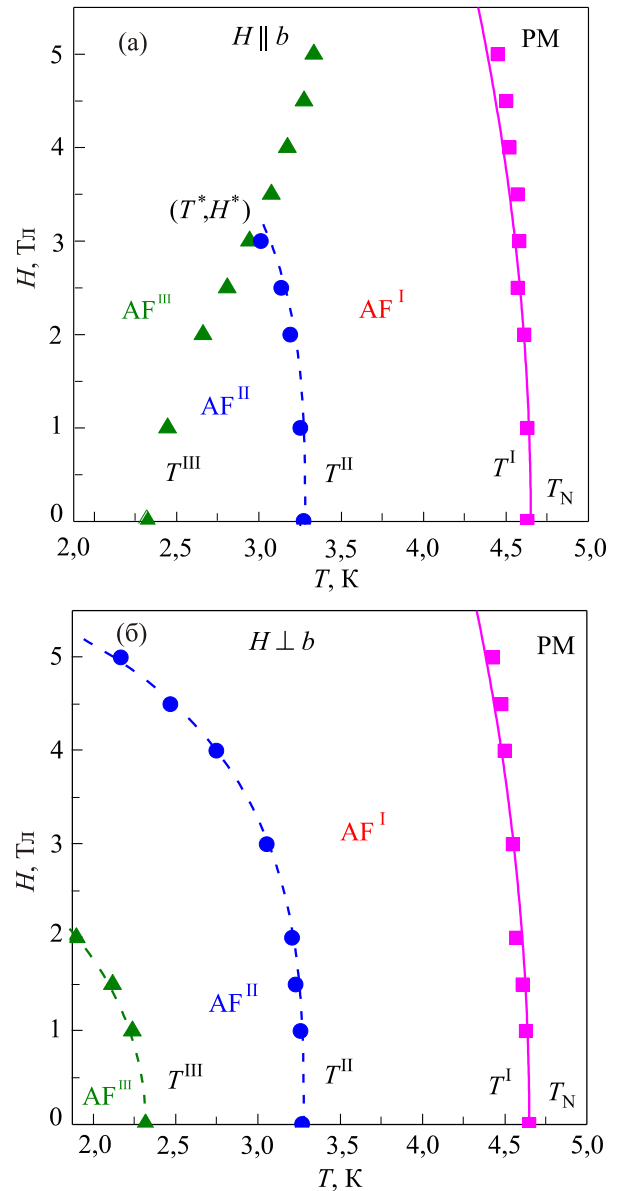


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма монокристалла  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> для  $H \parallel b$  (а) и  $H \perp b$  (б).

пропорционально квадрату приложенного поля  $H$ . Для описания границы PM–AF<sup>I</sup> использовано следующее выражение из работы [8]:

$$T^I(H) = T_N \left( 1 - \left( \frac{H}{2H_e} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где  $T_N = 4,65$  К — температура фазового перехода в нулевом магнитном поле,  $2H_e$  — эффективное поле обменного взаимодействия спиновой системы. Сплошной линией на рис. 2 показан результат расчета, полученный с использованием выражения (1) для  $2H_e = (21 \pm 0,5)$  Тл. Наблюдается вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Параметр  $2H_e$  определяет магнитное поле полного насыщения намагничен-

ности антиферромагнетика  $\beta\text{-TeVO}_4$  и согласуется с оценкой константы обменного взаимодействия. Следует отметить, что температурное положение перехода  $T(H)$  не зависит от направления приложенного поля.

### Вторая фазовая граница

В отличие от рассмотренного выше фазового превращения  $\text{PM}-\text{AF}^{\text{I}}$ , наблюдается существенное изменение температуры фазового перехода  $\text{AF}^{\text{I}}-\text{AF}^{\text{II}}$ . При увеличении магнитного поля от 0 до 5 Тл температура перехода смещается от 3,28 до 2,17 К ( $H \perp b$ ). В то время как для ориентации  $H \parallel b$  мы наблюдаем этот фазовый переход только до температур порядка 3 К. При анализе полевой зависимости было обнаружено, что смещение температуры перехода не следует квадратичному по  $H$  закону. Поэтому для описания полученных экспериментальных данных было использовано следующее эмпирическое выражение:

$$T^{\text{II}}(H) = T^{\text{II}}(0) \sqrt{1 - \left( \frac{H}{H_{\text{cr}}^{\text{II}}} \right)^2}, \quad (2)$$

где  $T^{\text{II}}(0) = 3,28$  К — температура фазового перехода в  $H = 0$ ,  $H_{\text{cr}}^{\text{II}}$  — критическое магнитное поле  $\text{AF}^{\text{II}}$  фазы. Пунктирной линией на рис. 2 показан результат расчета по формуле (2) с параметром  $H_{\text{cr}}^{\text{II}} = (6 \pm 0,5)$  Тл. Как видно на рисунке, выражение (2) вполне удовлетворительно описывает полевую зависимость температуры второго фазового перехода. Таким образом, была сделана оценка области полей ( $0 \leq H \leq H_{\text{cr}}^{\text{II}}$ ), в которых существует магнитная фаза  $\text{AF}^{\text{II}}$  при  $T \rightarrow 0$ . Отметим, что в температурном интервале 3,00–3,28 К поведение фазовой границы не зависит от направления магнитного поля.

### Третья фазовая граница

Влияние внешнего магнитного поля на температуру перехода  $\text{AF}^{\text{II}}-\text{AF}^{\text{III}}$  фаз сильно различается для ориентаций магнитного поля  $H \parallel b$  и  $H \perp b$  (см. рис. 2). Для  $H \perp b$  с увеличением магнитного поля температура фазового перехода быстро смещается в сторону низких температур (от 2,28 до 2 К) и в полях выше 2 Тл выходит за пределы доступного экспериментального диапазона. В то время как для  $H \parallel b$  эта граница фаз движется в сторону высоких температур от 2,28 приблизительно до 3,3 К. Как видно на рис. 2(а), существует точка сосуществования трех фаз  $\{\text{AF}^{\text{I}}, \text{AF}^{\text{II}}, \text{AF}^{\text{III}}\}$  с координатами  $H^* = (3,2 \pm 0,1)$  Тл и  $T^* = (3,0 \pm 0,1)$  К. При  $T < T^*$  фазовая граница является линией раздела  $\text{AF}^{\text{II}}-\text{AF}^{\text{III}}$  фаз, а при  $T > T^*$  —  $\text{AF}^{\text{I}}-\text{AF}^{\text{III}}$  фаз. Для описания полевой зависимости температуры фазового перехода  $\text{AF}^{\text{II}}-\text{AF}^{\text{III}}$  для  $H \parallel b$  использовалось следующее эмпирическое выражение:

$$T^{\text{III}}(H) = T^{\text{III}}(0) \sqrt{1 - \left( \frac{H}{H_{\text{cr}}^{\text{III}}} \right)^2}, \quad (3)$$

где  $T^{\text{III}}(0) = 2,32$  К — температура фазового перехода в  $H = 0$ ,  $H_{\text{cr}}^{\text{III}}$  — критическое магнитное поле  $\text{AF}^{\text{III}}$  фазы. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными получено для критического поля  $H_{\text{cr}}^{\text{III}}$ , равного  $(3,5 \pm 0,2)$  Тл. Уточнение вида эмпирических выражений (2) и (3) требует дальнейших теоретических обоснований. Попыток описать фазовую границу  $\text{AF}^{\text{II}}-\text{AF}^{\text{III}}$  для  $H \parallel b$  не предпринималось.

Таким образом, восстановленная фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма явно демонстрирует наличие нескольких фаз упорядоченного антиферромагнитного состояния в монокристалле  $\beta\text{-TeVO}_4$ .

Наблюдение подобных особенностей магнитных свойств ниже температуры упорядочения может говорить о переходе системы либо в несоразмерную фазу, либо об образовании геликоидальной магнитной структуры. Заметим, что каскады фазовых переходов ниже  $T_N$  наблюдались в квазиодномерных магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , в которых устанавливается геликоидальный тип антиферромагнитной структуры [9,10]. Мы предполагаем, что образование спиральной магнитной структуры происходит и в соединении  $\beta\text{-TeVO}_4$ .

В данной работе в диапазоне полей 0–5 Тл проведено детальное исследование низкотемпературного участка (1,9–10 К) магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристалла  $\beta\text{-TeVO}_4$  вдоль трех кристаллографических осей. Выявлено, что низкотемпературные магнитные свойства  $\beta\text{-TeVO}_4$  имеют ярко выраженную аксиальную симметрию по отношению к направлению кристаллографической оси  $b$ . Обнаружен эффект заметного влияния величины магнитного поля как на амплитуду магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , так и на температуру наблюдаемых трех фазовых переходов. Это позволило изучить поведение фазовых границ и восстановить фазовую  $H$ - $T$ -диаграмму исследуемого квазиодномерного антиферромагнетика. Показано, что антиферромагнитное состояние ниже  $T_N = 4,65$  К имеет три различающиеся по своим свойствам магнитоупорядоченные фазы. Для  $H \parallel b$  наблюдается трикритическая точка. Выяснение природы основного состояния и наблюдаемых переходов в монокристалле  $\beta\text{-TeVO}_4$  требует дополнительных исследований.

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Степанову и А.А. Звягину за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов и полезные советы.

1. H. Bethe, *Z. Phys.* **71**, 205 (1931).
2. A. Möller, M. Schmitt, W. Schnelle, T. Förster, and H. Rosner, *Phys. Rev. B* **80**, 125106 (2009).
3. O. Janson, W. Schelle, M. Schmidt, Yu. Prots, S.-L. Drechsler, S.K. Filatov and H. Rosner, *New J. Phys.* **11**, 113034 (2009).

4. B.J. Gibson, R.K. Kremer, A.V. Prokofiev, and W. Assmus, *Physica B* **350**, e253 (2004).
5. M. Enderle, C. Mukherjee, B. Fåk, R.K. Kremer, J.-M. Broto, H. Rosner, S.-L. Drechsler, J. Richter, J. Malek, A. Prokofiev, W. Assmus, S. Pujol, J.-L. Raggazzoni, H. Rakoto, M. Rheinstäädter, and H.M. Ronnow, *Europhys. Lett.* **70**, 237 (2005).
6. Yu. Savina, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, P. Lemmens, and H. Berger, *Phys. Rev. B* **84**, 104447 (2011).
7. G. Meunier, J. Darriet, and J. Galy, *J. Solid State Chem.* **6**, 67 (1973).
8. А.С. Боровик-Романов, *Антиферромагнетизм*, Серия «Итоги науки», Изд-во АН СССР, Москва (1962).
9. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R.K. Kremer, M. Soffin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **71**, 140402R (2005).
10. A.A. Gippiusa, E.N. Morozovaa, A.S. Moskvinc, S.-L. Drechslerd, and M. Baenitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e335 (2006).

### Specific features of magnetic properties of the $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> quasi-one-dimensional magnet at low temperatures

Yu.O. Savina, O.M. Bludov, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, P. Lemmens, and H. Berger

The influence of the magnetic field on magnetic susceptibility  $\chi(T)$  and the temperature of three magnetic phase transitions in the  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> single crystal has been investigated at low temperatures. The phase  $H$ - $T$  diagram for  $H \parallel b$  and  $H \perp b$  has been restored. The tricritical point with coordinates  $H^* = (3.2 \pm 0.1)$  T and  $T^* = (3.0 \pm 0.1)$  K for  $H \parallel b$  has been found.

PACS: 73.30.Cr Saturation moments and magnetic susceptibilities;  
75.30.Kz Magnetic phase boundaries;  
75.50.Ee Antiferromagnetics;  
75.40.Cx Static properties.

Keywords: quasi-one dimensional magnet, magnetic  $H$ - $T$  phase diagram, tricritical point, magnetic susceptibility.