

Низкотемпературный структурный фазовый переход в моноклинном кристалле $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$

© В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович,
М. Боровец*, А. Енджейчак*, Г. Шимчак*

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

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

(Поступила в Редакцию 17 июля 1997 г.
В окончательной редакции 4 ноября 1997 г.)

Представлены результаты исследования тепловых и магниторезонансных свойств моноклинного монокристалла $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ при низких температурах. Установлено, что при $T_c = 6.38$ К имеет место структурный фазовый переход (СФП). Найдены полевые зависимости критической температуры при ориентации магнитного поля вдоль кристаллографических осей a и c . Построен начальный участок $H-T$ -фазовой диаграммы для $H \parallel a$. Особенности структурного фазового перехода характерны для ян-теллеровского перехода второго рода, который не сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки в низкотемпературной фазе. Поведение $C(T)$ в магнитном поле показывает, что переход происходит в антиферродисторсионную фазу. Обнаружено аномальное (почти на порядок) увеличение времени релаксации системы после теплового импульса при $T > T_c(H)$, связанное со структурной неустойчивостью кристаллической решетки. Предложена теоретическая модель СФП в магнитном поле, изучена зависимость изменения T_c от магнитного поля для разных направлений поля.

Фазовые переходы, в том числе структурные фазовые переходы (СФП), составляют круг явлений, наиболее распространенных в природе. Интерес к изучению СФП обусловлен тем, что при СФП проявляются связи и взаимодействия в веществе, которые определяют структуру и свойства его устойчивых состояний. СФП, как спонтанные, так и индуцированные, могут быть использованы для установления основных закономерностей формирования фазовых состояний и симметрии в реальных кристаллах.

В связи с этим исследование структурных фазовых переходов, обусловленных кооперативным эффектом Яна-Теллера (КЭЯТ), представляет значительный интерес. Известно, что СФП ян-теллеровского типа, как правило, имеют место в высокосимметричных кристаллах. В редкоземельных (РЗ) соединениях сильная спин-орбитальная связь стабилизирует симметричную конфигурацию. Если энергия взаимодействия ян-теллеровских центров меньше или сравнима с величиной расщепления энергетических уровней основного состояния РЗ-иона, СФП ян-теллеровского типа не реализуется.

Детальное изучение СФП, обусловленных КЭЯТ, показывает, что они происходят в соединениях таких РЗ-ионов, основной терм которых представляет собой систему близко расположенных энергетических уровней [1]. Поэтому даже в случае низкой симметрии локального окружения ян-теллеровских центров СФП может реализоваться вследствие снятия псевдовырождения низколежащих электронных уровней. Например, в редкоземельных двойных молибдатах $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$, где $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{Re} =$ редкоземельный ион [2–7], СФП обнаружен только в соединениях с Dy^{3+} . Температуры СФП в кристаллах $\text{MDy}(\text{MoO}_4)_2$ равны 38, 20, 14 К для $M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ соответственно. При этом происходит

переход из высокотемпературной фазы D_{2h}^3 в фазу с пониженной симметрией C_{2h}^3 .

Если кооперативные эффекты в двойных редкоземельных молибдатах достаточно хорошо изучены, то в родственных соединениях — двойных вольфраматах — они практически не исследованы. К настоящему времени известны исследования оптических и рамановских спектров, а также диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{KRe}(\text{WO}_4)_2$, где $\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}$. В $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ наблюдались сдвиги максимумов полос поглощения и увеличение энергетического состояния между низшими дублетами основного терма ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} вблизи $T = 10$ К. Изменения в энергетическом спектре характерны для ян-теллеровского механизма фазового перехода и свидетельствуют о сильной электрон-фононной связи [8,9]. Обнаружены особенности рамановского спектра, связанные с электронными переходами в ионе Dy^{3+} , и аномальное возрастание диэлектрической проницаемости [10,11] в монокристалле $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ при низких температурах ($T \approx 10$ К). Авторы интерпретировали наблюдаемые эффекты как проявление ян-теллеровского фазового перехода. В соединениях $\text{KRe}(\text{WO}_4)_2$, где $\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}$, аномалий, связанных с СФП, не обнаружено.

В данной работе выполнены исследования моноклинного кристалла $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ с целью комплексного изучения особенностей СФП и основного состояния иона Dy^{3+} при фазовом переходе.

Исследование этого соединения в магнитном поле важно для понимания природы фазовых переходов в кристаллах с ян-теллеровскими ионами с низкой симметрией кристаллической решетки и дает возможность построения фазовой диаграммы и получения информации о магнитной анизотропии.

Интерес к изучению двойных вольфраматов стимулируется также возможностью применения их в качестве активных элементов для твердотельных лазеров [12,13].

1. Образцы и методика эксперимента

Калий-диспрозиевый вольфрамат $KDy(WO_4)_2$ принадлежит к классу двойных вольфраматов щелочных и редкоземельных элементов $MRe(WO_4)_2$ [14,15]. Исследованный кристалл $KDy(WO_4)_2$ относится к моноклинной сингонии, пространственная группа C_{2h}^6 ($C2/c$). Основное состояние иона диспрозия — ${}^6H_{15/2}$. В кристалле $KDy(WO_4)_2$ ион диспрозия Dy^{3+} окружен восьмивершинником из ионов кислорода, при этом локальная симметрия — C_2 . В кристаллическом поле моноклинной симметрии мультиплет расщепляется на восемь крамеровских дублетов. Исследования спектров полос поглощения [8,9] и комбинационного рассеяния [10] дают значения оценки энергетических интервалов между квазивырожденными низшими дублетами терма ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} $W_1 \approx 10.5 \text{ cm}^{-1}$ в высокотемпературной фазе и $W_2 \approx 18 \text{ cm}^{-1}$ в низкотемпературной фазе. Элементарная ячейка $KDy(WO_4)_2$ содержит четыре формульные единицы. Параметры решетки: $a = 8.05 \text{ \AA}$, $b = 10.32 \text{ \AA}$, $c = 7.52 \text{ \AA}$, угол моноклинности $\beta = 94^\circ 13'$ [9,10]. Катионы Dy^{3+} расположены на двойных осях ($L2$) симметрии (совпадающих с кристаллографическими направлениями $[010]$) внутри искаженных восьмивершинников из атомов кислорода, в которых два расстояния DyO превышают шесть остальных, близких друг другу.

Монокристаллы $KDy(WO_4)_2$ были выращены двумя способами из расплава дивольфрамата калия ($K_2W_2O_7$): модифицированным методом Чохральского на ориентированную затравку (при этом кристаллы достигали размеров $20 \times 20 \times 60 \text{ mm}$) и методом спонтанной кристаллизации путем медленного понижения температуры от 950°C со скоростью 3°C/h . Полученные вторым методом кристаллы с максимальным размером 3 mm без дополнительной обработки размещались в резонаторе спектрометра ЭПР. Плотность кристаллов $KDy(WO_4)_2$ составляет 7.47 g/cm^3 .

В данной работе приведены результаты исследования, тепловых, магнитных и резонансных свойств $KDy(WO_4)_2$, составляющего часть комплексных исследований серии двойных редкоземельных вольфраматов.

Магнитные измерения монокристаллов размером $1.5 \times 1.5 \times 5 \text{ mm}$ проведены на вибрационном магнитометре PAR Model 450 в интервале температур $T = 4.2\text{--}50 \text{ K}$ и в магнитных полях до 1 T . Тепловое расширение измерялось в магнитометре PAR Model 155 с помощью тензодатчиков с использованием четырехзондового метода. Размер образцов составлял $6 \times 5 \times 4 \text{ mm}$. Измерения теплоемкости были проведены методом квазиadiaбатической калориметрии в интервале температур $4.2\text{--}25 \text{ K}$ и магнитных полей до 3 T на образце $KDy(WO_4)_2$ размером $5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}$ и массой 0.0796 g . Магнитное поле создавалось сверхпроводящим

соленоидом. После установки близкого к нулевому температурного хода подавалась серия из трех тепловых импульсов с задаваемыми программой временами начального и конечного температурных ходов (до и после подачи теплового импульса). Затем записанные температурные ходы обрабатывались с целью определения разности температур, средней температуры и приращения тепла ΔQ , по которым рассчитывались значения теплоемкости в трех точках. Время записи конечного температурного хода зависело от характера и времени распределения тепла в калориметре после теплового импульса и в данных экспериментах изменялось от 40 до 360 s . Также нами проведена запись термограмм охлаждения и нагрева в магнитном поле в интервале температур $4\text{--}10 \text{ K}$ в окрестности структурного перехода. Скорость сканирования температуры вырывалась в пределах $0.05\text{--}0.2 \text{ K/min}$. Спектры ЭПР изучались на 3 cm -спектре с высокочастотной модуляцией. Магнитная компонента высокочастотного поля была перпендикулярной внешнему магнитному полю. Вращение образца осуществлялось в резонаторе в одной плоскости. Изменение температуры проводилось путем продувки охлажденного газообразного гелия, что позволяло изменять температуру в широких пределах ($T = 4.2\text{--}300 \text{ K}$).

Измерения магниторезонансных и тепловых свойств проведены вдоль главных кристаллографических осей. Ориентация образцов проводилась как по внешней огранке кристаллов, так и рентгенографическим методом.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан внешний вид кристалла $KDy(WO_4)_2$ с кристаллографическими (a, b, c) и магнитными (x, y, z) осями. Кристаллическая структура состоит из слоев $Dy(WO_4)_2$, перпендикулярных оси b . Связь между

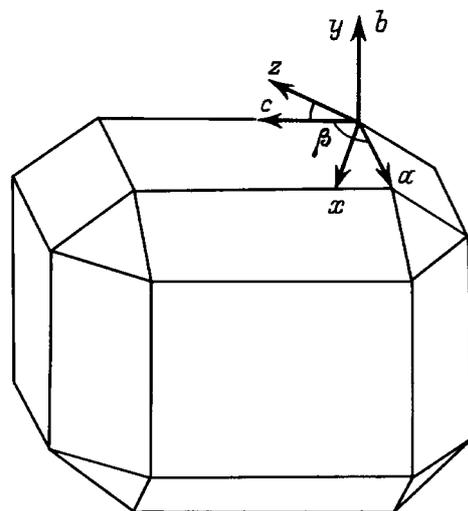


Рис. 1. Кристалл $KDy(WO_4)_2$. a, b, c — кристаллографические оси, x, y, z — магнитные оси.

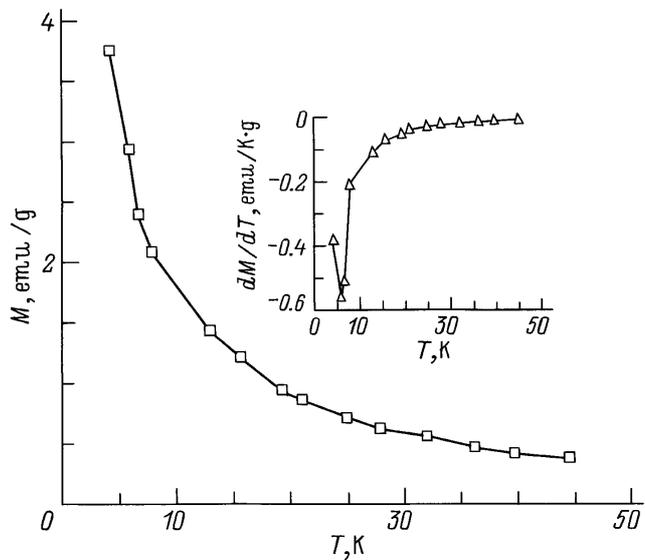


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности $KDy(WO_4)_2$ вдоль оси c .

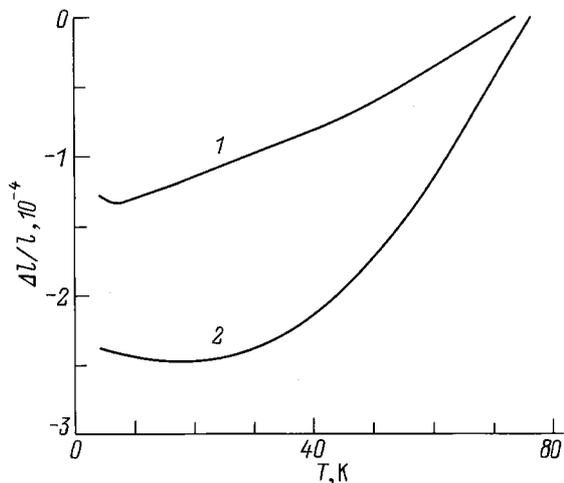


Рис. 3. Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения $KDy(WO_4)_2$ вдоль осей a (1) и c (2).

ними осуществляется только ионами К, что объясняет совершенную спайность по плоскости ac .

На рис. 2 представлена температурная зависимость намагниченности $KDy(WO_4)_2$ в области температур 4.2–45 К, измеренная вдоль c -оси. В районе $T = 7$ К наблюдается излом на кривой $M(T)$, связанный со СФП в $KDy(WO_4)_2$. Представленная на вставке зависимость dM/dT от температуры это подтверждает. Намагниченность вдоль осей b и c при низких температурах почти на порядок больше намагниченности вдоль оси a , которая при температурах ниже T_c практически не зависит от температуры. Такое различие намагниченностей свидетельствует о большой анизотропии магнитных свойств вдоль разных кристаллографических направлений, которая обусловлена низкой симметрией кристаллографиче-

ского поля лигандов. Магнитное поле $H = 1$ Т усиливает излом на зависимости $M(T)$, но практически не влияет на его температуру.

Изменение теплового расширения монокристалла $KDy(WO_4)_2$ при низких температурах показано на рис. 3, где приведены температурные зависимости относительного удлинения вдоль осей a и c . Относительное изменение длины образца $\Delta l/l$ в интервале температур 4.2–80 К составляет $(1.5-2.5) \cdot 10^{-4}$. Зависимость $\Delta l(T)/l$ вдоль оси a имеет минимум при $T \approx 7$ К, когда коэффициент теплового расширения меняет знак. Температурная зависимость $\Delta l(T)/l$ вдоль оси c имеет широкий максимум и слабую аномалию ниже $T \approx 7$ К. Отсутствие резких аномалий теплового расширения указывает на то, что симметрия решетки при СФП не изменяется, а изменяется соотношение параметров решетки. Это согласуется с результатами работы [10]. Наблюдаемые аномалии $\Delta l(T)/l$ и изменение знака коэффициента теплового расширения, по-видимому, возникают из-за увеличения магнитоупругих взаимодействий при низких температурах ($T < 12$ К), которое в свою очередь происходит вследствие изменения спектра иона в низкотемпературной фазе.

Спектр ЭПР, состоящий из одной линии, наблюдался между компонентами низшего кramerсового дублета. Линия поглощения наблюдалась как выше, так и ниже T_c . Из угловых зависимостей линий ЭПР определено, что в высокотемпературной фазе ($T > 12$ К) значения g -факторов равны $g_{\min} \approx 0$, $g_b = 0.82$ и $g_{\max} = 3.13$. Направление, в котором g -фактор максимален, лежит в плоскости ac и отклонено от оси c на 20° . В низкотемпературной фазе ($T = 4.2$ К) направление главных осей тензора g совпадает с направлением в высокотемпературной фазе. Однако их значения различаются: $g_{\min} \approx 0$, $g_b = 1.19$ и $g_{\max} = 1.98$. Переходная область в окрестности T_c имеет широкий температурный интервал ~ 8 К, в пределах которого наблюдается плавное уменьшение величины g_{\max} . Представляет интерес изменение ширины линии поглощения с температурой. Согласно рис. 4, ширина линии, равная 0.17 Т вдали

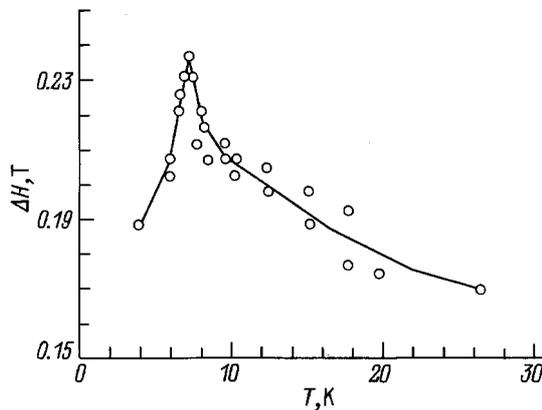


Рис. 4. Зависимость ширины линий поглощения от температуры. Постоянное магнитное поле направлено вдоль g_{\max} .

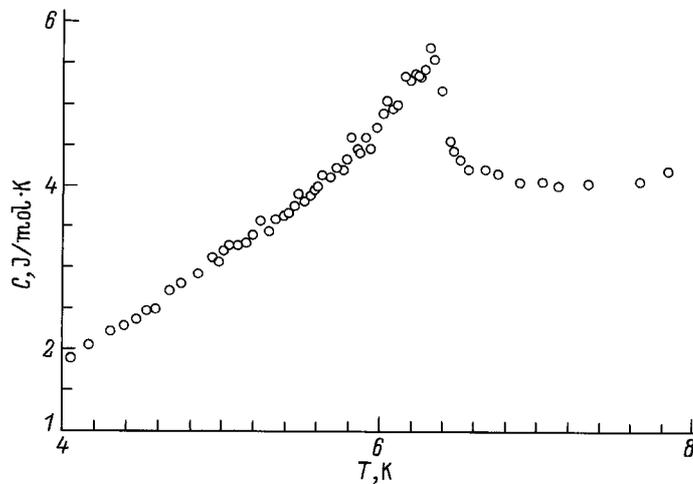


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости $KDy(WO_4)_2$ в окрестности структурного фазового перехода.

от перехода, с понижением температуры возрастает и достигает максимального значения ~ 0.24 Т при температуре ~ 7 К. Уширение линии поглощения, вероятно, связано с изменением параметров кристаллического поля, действующего на ион диспрозия. При дальнейшем уменьшении температуры происходит сужение линии до 0.19 Т. Как видно, λ -образная зависимость ширины линии поглощения от температуры достаточно точно фиксирует температуру СФП в $KDy(WO_4)_2$. Наблюдаемое плавное изменение ширины линии поглощения с пиком в точке фазового перехода обусловлено особенностями СФП в $KDy(WO_4)_2$.

В результате экспериментального исследования температурной зависимости теплоемкости монокристалла $KDy(WO_4)_2$ в интервале температур 4.2–20 К обнаружена аномалия с пиком при $T_c = 6.38$ К, которая связана со структурным фазовым переходом. На рис. 5 показан участок аномалии теплоемкости в окрестности СФП. Заметим, что температурные зависимости теплоемкости и ширины линии поглощения в спектре ЭПР в области СФП в $KDy(WO_4)_2$ качественно похожи.

В пользу того что наблюдаемый СФП в $KDy(WO_4)_2$ является переходом ян-теллеровского типа, может свидетельствовать существенное уменьшение энергии низшего дублета вследствие увеличения расщепления между основным и первым возбужденным электронными состояниями в низкотемпературной фазе ($T < T_c$). Большая температурная ширина перехода, отсутствие скачков параметров спектров ЭПР в области перехода, отсутствие площадок на термограммах нагрева и охлаждения, отклонение от кубической зависимости в далекой от перехода области ($T > 15$ К), излом на зависимости $M(T)$ свидетельствуют о втором роде структурного фазового перехода. Согласно измерениям ЭПР спектра, показывающим отсутствие неэквивалентных позиций и сохранение направлений главных осей g -тензора, при СФП не изменяется симметрия исходной высокотемпературной фазы, а происходит плавное искажение

решетки. Различие значений T_c , определенных из измерений теплоемкости и спектроскопическими методами (≈ 10 К), может быть связано с тем, что в последних за температуру СФП принималось начало появления особенностей на температурной зависимости положений линий в спектре, что может не соответствовать установлению низкотемпературной фазы. Экспериментальным доказательством активной роли электронной системы в СФП ян-теллеровского типа является зависимость температуры СФП от магнитного поля, данные о которой впервые получены в настоящей работе.

На рис. 6 и 7 представлены температурные зависимости теплоемкости монокристалла $KDy(WO_4)_2$ в области температур 4–10 К в магнитных полях, параллельных осям a и c . При ориентации магнитного поля вдоль оси a положение пика при T_c с ростом поля сдвигается в сторону низких температур, при этом с ростом поля аномалия сглаживается и в поле $H = 1.3$ Т едва заметна. При ориентации поля вдоль оси c аномалия теплоемкости также с увеличением поля движется в сторону низких температур и постепенно сглаживается, а при $H = 3$ Т она уже незаметна на кривой $C(T)$. Имеется сильная анизотропия изменения T_c вдоль осей a и c ; так, поле $H = 1$ Т вдоль оси c практически не изменяет положение и величину пика при T_c (рис. 7), тогда как такое же поле в направлении оси a сдвигает пик при T_c (рис. 6) приблизительно на 1.5 К. По результатам измерения $C(T)$ в магнитном поле $H \parallel a$ построен начальный участок H – T -фазовой диаграммы. Термограммы нагрева и охлаждения показывают монотонную зависимость $T(t)$ без проявления площадки, характерной для наличия скрытой теплоты перехода. Температура перехода при записи термограммы проявляется лишь в изменении кривизны кривой $T(t)$ в области T_c . Это фактически свидетельствует о том, что и в магнитном поле СФП реализуется как переход второго рода. Высокая чувствительность T_c к магнитному полю в малых полях (рис. 8), вероятно, связана с более низкой по

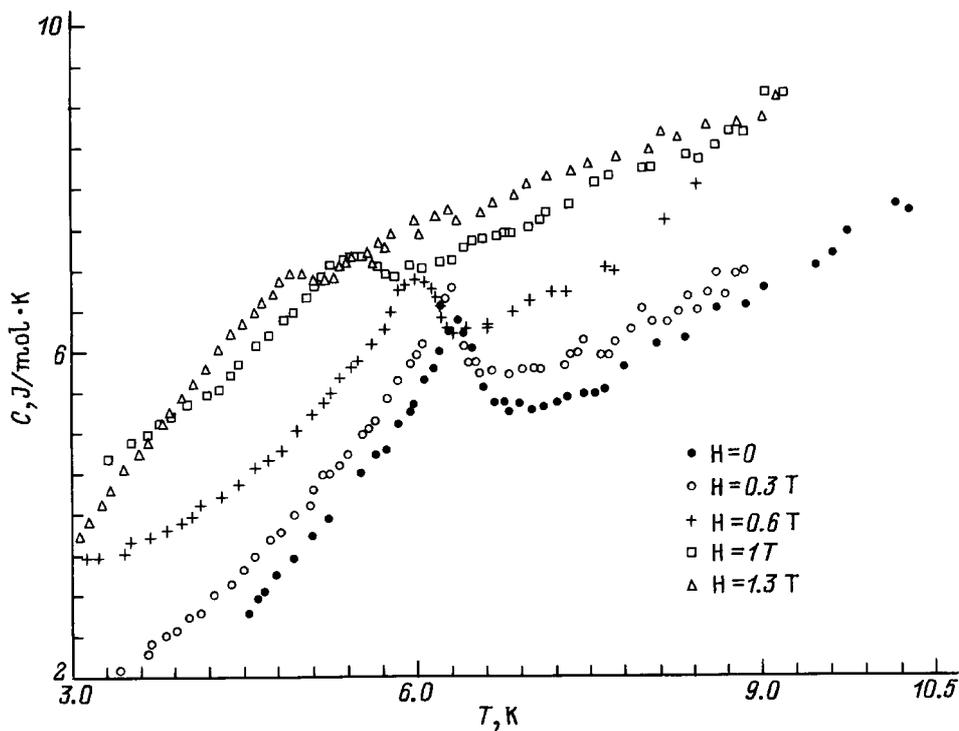


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ при различных значениях магнитного поля $H \parallel a$.

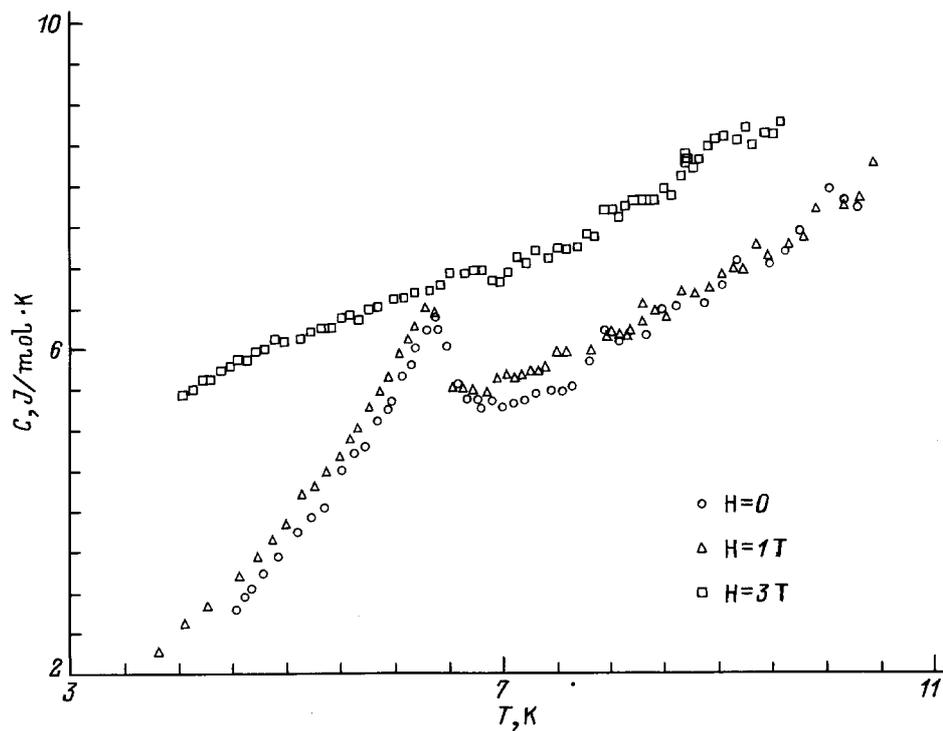


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ при различных значениях магнитного поля $H \parallel c$.

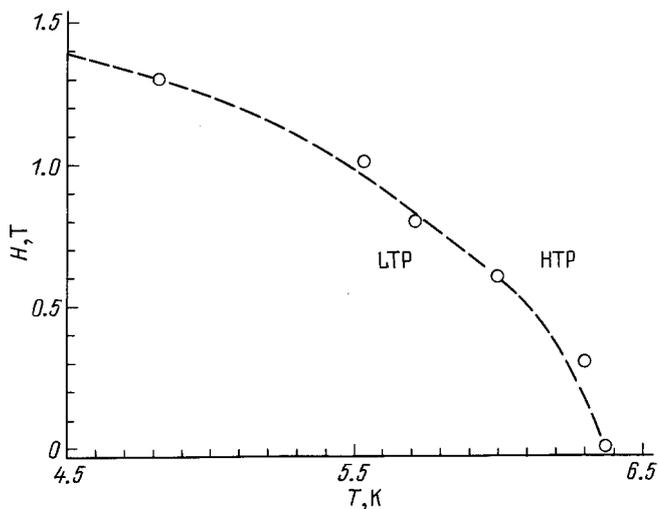


Рис. 8. Фазовая $H-T$ -диаграмма для $H \parallel a$.

сравнению с молибдатами симметрией кристаллического поля. В близком по составу соединении $KDy(MoO_4)_2$ имеет место антиферродисторсионный тип упорядочения. При этом для существенного сдвига температуры структурного перехода в магнитном поле необходимо приложить поле в несколько Т [15,16,17].

Теоретический анализ [16] показал слабую зависимость T_c от магнитного поля в случае антиферродисторсионного упорядочивающегося кристалла. Анизотропные антиферроэластики имеют слабую зависимость от магнитного поля в небольших полях, и только по мере приближения к H_c начинается существенное изменение T_c с полем и возникает срыв T_c при $H \approx H_c(0)$. Экспериментальная фазовая диаграмма для $KDy(MoO_4)_2$ подтверждает такую зависимость [17]. Обычно антиферродисторсионное упорядочение реализуется в соединениях, у которых g -факторы ян-теллеровских редкоземельных ионов велики ($g_{max} \sim 10$). В $KDy(WO_4)_2$ максимальное значение g -фактора в высокотемпературной фазе $g_{max} \approx 3.13$ находится в плоскости ac , а в низкотемпературной фазе $g_{max} \approx 1.98$ [18].

Следует отметить, что при измерении теплоемкости $KDy(WO_4)_2$ выше температуры структурного перехода $T_c(H)$ значительно увеличился разброс экспериментальных значений. Это связано с многократным (почти на порядок) увеличением времени τ релаксации системы к равновесию при $T > T_c(H)$ после теплового импульса. Так, при $T < T_c(H)$ время установления теплового равновесия (и соответственно выхода на линейный температурный ход) после импульса составляло 5–15 с, а при $T > T_c(H)$ оно возрастало до 150–200 с. Соответственно температурный ход после теплового импульса измерялся при $T < T_c(H)$ в течение 40–60 с, а при $T > T_c(H)$ — в течение 300–360 с.

Обсудим возможные причины такого поведения. Структурные фазовые переходы в щелочно-редкоземельных двойных молибдатах $KDy(MoO_4)_2$ и $CsDy(MoO_4)_2$

имеют сложный характер и сопровождаются специфическими особенностями. Переход из высокотемпературной фазы (ВТФ) в низкотемпературную фазу (НТФ) в $KDy(MoO_4)_2$ и $CsDy(MoO_4)_2$ происходит через промежуточную фазу (ПФ) [17,19,20]. Предполагается, что ПФ представляет собой несоразмерную сверхструктуру. Область существования несоразмерной сверхструктуры в $CsDy(MoO_4)_2$ составляет около 20 К, а измерения теплоемкости в широком интервале температур (40–100 К) выявляют аномальность смещения $C(T)$ в разных сериях экспериментов, что связывается со структурной неустойчивостью кристаллической решетки [21]. СФП в $CsDy(MoO_4)_2$ при $T_c = 42$ К сопровождается скачком теплопроводности, причем теплопроводность высокотемпературной фазы в несколько раз меньше, чем низкотемпературной [20]. Такое поведение теплопроводности, возможно вызванное существенным изменением фононного спектра при фазовом переходе, не может не вызывать сильного увеличения времени релаксации при $T > T_c(H)$. Существование модулированной структуры подтверждается поведением целого ряда характеристик, о чем свидетельствуют результаты измерений теплоемкости, диэлектрической проницаемости, ЭПР. Оценка эффективной длины свободного пробега фононов для $CsDy(MoO_4)_2$ дает значение ~ 80 Å при $T \approx 40$ К [19]. Эта величина связывается с размерами микронеоднородностей, которые возникают в окрестности фазового перехода и образуют дополнительный источник рассеяния фононов [19,20]. Не исключено, что специфические особенности поведения тепловых свойств в двойных редкоземельных молибдатах $KDy(MoO_4)_2$ и $CsDy(MoO_4)_2$ и в $KDy(WO_4)_2$ имеют близкую природу и структурный переход при $T_c(H)$ в $KDy(WO_4)_2$ также сопровождается скачком теплопроводности, что и приводит к многократному увеличению τ при $T > T_c(H)$.

В двойных молибдатах $KDy(MoO_4)_2$ и $CsDy(MoO_4)_2$ несоразмерная фаза реализуется как ПФ между двумя фазовыми переходами: фазовым переходом первого рода с T_{c1} и фазовым переходом второго рода с T_{c2} , где $T_{c1} = 11.5$ и 42 К, $T_{c2} = 14.5$ и 59 К для $KDy(MoO_4)_2$ и $CsDy(MoO_4)_2$ соответственно. Условия реализации несоразмерной фазы, а также ряд примеров проявления ее в кристаллах с различной симметрией кристаллической решетки и, в частности, в кристаллах моноклинной системы приведены в монографии [22].

Наши измерения теплоемкости, проведенные в области температур 4.2–25 К, дают лишь одну аномалию теплоемкости с пиком при $T_c \approx 6.38$ К (рис. 5). Необходимо отметить, что в спектре комбинационного рассеяния света ниже 78 К появляются и при дальнейшем понижении температуры обостряются две добавочные линии с частотами 10 и 135 cm^{-1} [10]. Сравнительные исследования спектра комбинационного рассеяния света изоструктурного соединения $KY(WO_4)_2$, имеющего при комнатной температуре спектр, подобный спектру $KDy(WO_4)_2$, не выявили дополнительных линий при охлаждении до 4.2 К [10]. Возможно, что в $KDy(WO_4)_2$

переход от ВТФ к НТФ реализуется через промежуточную несоразмерную фазу, а появление дополнительных линий в спектре комбинационного рассеяния соответствует второму СФП. Для дальнейших исследований представляются необходимыми тщательный рентгеноструктурный анализ в широком интервале температур, а также измерения теплопроводности $KDu(WO_4)_2$ в окрестности T_c и при $T > T_c$.

В рамках теории молекулярного поля, описывающей фазовые переходы, обусловленные КЭЯТ, для случая двух невырожденных электронных состояний, взаимодействующих с одномерным искажением, получена зависимость $W_1/W_2 = \text{th}(W_1/2kT_c)$ [4]. Использование этой формулы и вышесприведенных значений W_i дает величину температуры структурного перехода ≈ 11.5 К. Факт, что экспериментальная величина значительно меньше расчетной, указывает на то, что предложенная модель лишь очень грубо описывает СФП в низкоразмерном кристалле $KDu(WO_4)_2$. Авторы работы [9] использовали данные по спектрам поглощения в $KDu(WO_4)_2$ и предполагали ферродисторсионный характер упорядочения. Было показано, что СФП можно описать моделью Изинга в поперечном поле. Изинговские переменные σ_x, σ_z при этом описывают соответственно воздействие кристаллического поля и ян-теллеровские деформации диспрозиевых комплексов. Магнитное поле, вообще говоря, вызывает вынужденную деформацию ян-теллеровской моды и разрушает структурно-разупорядоченное состояние [23]. Поэтому наличие СФП в магнитном поле свидетельствует о неферродисторсионном характере НТФ и требует соответствующей модификации модели.

Как было показано ранее [23,24], необходимо учитывать лишь два низших крамерсовых дублета в энергетической структуре иона Dy^{3+} . Тогда модельный гамильтониан записывается в виде

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\sigma}_{iz} \hat{\sigma}_{jz} - \frac{1}{2} \Delta \sum_i \hat{\sigma}_{ix}, \quad (1)$$

где Δ — параметр кристаллического поля, J_{ij} — константы парного квазивзаимодействия крамерсовых дублетов в узлах i и j . Предполагая простейший тип неферродисторсионного упорядочения, рассмотрим модель двух подрешеток. В приближении молекулярного поля свободная энергия на одну элементарную ячейку в такой модели дается выражением

$$\begin{aligned} f = & -\frac{1}{2} J_s (\sigma_{1z}^2 + \sigma_{2z}^2) - J_i \sigma_{1z} \sigma_{2z} - \frac{1}{2} \Delta (\sigma_{1x} + \sigma_{2x}) \\ & + \frac{1}{2} kT [\varphi(1 + \sigma_1) + \varphi(1 - \sigma_1) \\ & + \varphi(1 + \sigma_2) + \varphi(1 - \sigma_2)] - 2kT \ln 2, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\varphi(x) = x \ln x, \quad \sigma_{1,2}^2 = \sigma_{1,2x}^2 + \sigma_{1,2z}^2, \quad (3)$$

J_s, J_i — константы соответственно внутри- и межподрешеточного парного взаимодействия комплексов,

σ_{ix}, σ_{iz} — средние значения операторов $\hat{\sigma}_{ix}, \hat{\sigma}_{iz}$. Одноузельные эффективные гамильтонианы в узлах типа 1 и 2 соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = & - (J_s \sigma_{1z} + J_i \sigma_{2z}) \hat{\sigma}_{1z} - \frac{1}{2} \Delta \hat{\sigma}_{1x}, \\ \hat{H}_2 = & - (J_i \sigma_{1z} + J_s \sigma_{2z}) \hat{\sigma}_{2z} - \frac{1}{2} \Delta \hat{\sigma}_{2x}, \end{aligned} \quad (4)$$

что приводит к соответствующим выражениям для расщепления между крамерсовыми дублетами в узлах 1 и 2

$$\begin{aligned} W_1 = & \sqrt{4(J_s \sigma_{1z} + J_i \sigma_{2z})^2 + \Delta^2}, \\ W_2 = & \sqrt{4(J_i \sigma_{1z} + J_s \sigma_{2z})^2 + \Delta^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Условия минимизации свободной энергии (2) относительно переменных $\sigma_{1x}, \sigma_{2x}, \sigma_{1z}, \sigma_{2z}$ удовлетворяются, в частности, ненулевым решением антиферродисторсионного типа $\sigma_{1z} = -\sigma_{2z}, \sigma_{1x} = \sigma_{2x}$. Уравнения состояния для σ_{1z}, σ_{1x} при этом в точности совпадают с соответствующими результатами работы [9]. Расщепления крамерсовых дублетов (5) в этом случае также совпадают и ведут себя аналогично случаю ферродисторсионной структуры. В том числе остается верным и известное соотношение

$$W_\infty = W_0 \text{th} \frac{W_\infty}{2kT_c}, \quad (6)$$

связывающее расщепления дублетов W_0 при $T = 0$ и $W_\infty = \Delta$ при $T > T_c$ с термодинамикой СФП T_c . Таким образом, антиферродисторсионная структура неотличима термодинамически и спектроскопически от ферродисторсионной структуры, и наше предположение о структуре низкотемпературной фазы не противоречит известным результатам [9].

В магнитном поле ситуация существенно изменяется, поскольку расщепляется каждый крамерсов дублет. В этом случае одноузельное состояние иона Dy^{3+} описывается матрицами 4×4 . Ян-теллеровские деформации теперь представляются матрицами $\hat{1} \otimes \hat{\sigma}_z, \hat{1} \otimes \sigma_x$, а магнитный момент [23] записывается в виде

$$\hat{m}_{xy} = \hat{\sigma}_{xy} \otimes \frac{\hat{1} \pm \hat{\sigma}_z}{2}. \quad (7)$$

К гамильтониану (1) теперь следует добавить магнитный член

$$\hat{H}_m = -\Lambda J \mu_0 \mathbf{B} m, \quad (8)$$

где $J = 15/2$ — максимальное значение полного магнитного момента, $\Lambda = 4/3$ — множитель Ланде, \mathbf{B} — вектор индукции магнитного поля. Вектор \mathbf{B} лежит в плоскости ac кристалла, а декартовы координатные оси x, y этой плоскости являются осями симметрии неискаженного локального окружения иона Dy^{3+} . СФП в подобных системах под влиянием магнитного поля изучался ранее для ферро- [23] и антиферродисторсионного [5,16] упорядочения. Однако интересующая нас зависимость от

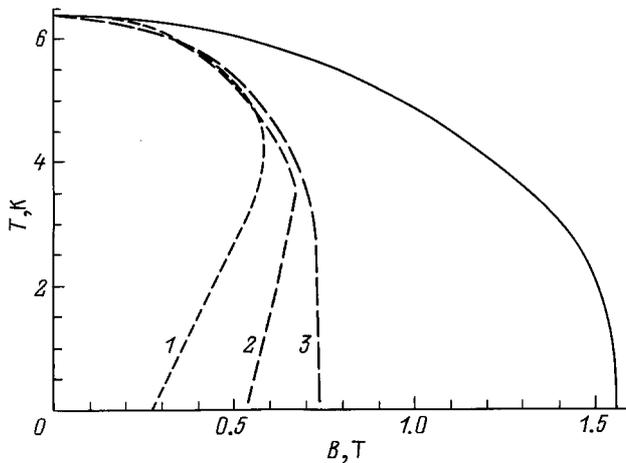


Рис. 9. Граница устойчивости высокотемпературной фазы. Сплошная линия — $\mathbf{B} = B(\pm 1/\sqrt{2}; \pm 1/\sqrt{2})$, штриховые линии — $\mathbf{B} = B(\pm 1; 0)$ (или $\mathbf{B} = B(0; \pm 1)$). $J_s + J_i = 5.5$ (1), 4.5 (2) и 3.5 К (3).

направления \mathbf{B} подробно не рассматривалась. Пользуясь методом неравновесной матрицы плотности [24,25], в мультипликативном приближении в модели двух подрешеток находим свободную энергию на элементарную ячейку

$$f = \frac{1}{2}J_s(\sigma_{1z}^2 + \sigma_{2z}^2) - J_i\sigma_{1z}\sigma_{2z} - \frac{1}{2}\Delta(\sigma_{1x} + \sigma_{2x}) - \frac{1}{2}J\mu_0\mathbf{B}(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2) + kT \sum_{\alpha=1}^4 \sum_{i=1}^2 \varphi(1 + \lambda_{i\alpha}) - 2kT \ln 4, \quad (9)$$

где $\lambda_{i\alpha}$ — корни уравнения

$$(\sigma_{ix}^2 + \sigma_{iz}^2 - \lambda^2)^2 - m_x^2(\sigma_z + \lambda)^2 - m_y^2(\sigma_z - \lambda)^2 + m_x^2 m_y^2 = 0. \quad (10)$$

Минимум свободной энергии (9) соответствует решению ферродисторсионного типа $\sigma_{1z} = \sigma_{2z} \neq 0$, отвечающему ВТФ, и решению общего типа $\sigma_{1z} \neq \pm\sigma_{2z}$, отвечающему НТФ. СФП происходит по антиферродисторсионному параметру порядка $\sigma_{z-} = \sigma_{1z} - \sigma_{2z}$ и определяется потерей устойчивости решений относительно второй производной $\partial^2 f / \partial \sigma_{z-}^2$. На рис. 9 приведены линии потери устойчивости ферродисперсионной фазы

$$\partial^2 f / \partial \sigma_{z-}^2 \Big|_{\sigma_{1z}=\sigma_{2z}} = 0.$$

Значение $T_c = 6.38$ К взято из эксперимента по теплоемкости, $\Delta = W_\infty = 14.4$ К — из спектроскопических данных [9], после чего по формуле (6) вычислено $2(J_s - J_i) = W_0 = W_\infty \operatorname{cth}(W_\infty/2kT) = 17.76$ К. Можно отметить качественное соответствие результатов теории

эксперименту: уменьшение T_c с ростом B , существование критического значения B_c , при котором $T_c = 0$, различное поведение кривых при разных ориентациях вектора \mathbf{B} . Загиб кривых 1 и 2 означает, скорее всего, наличие критической точки и возможность переходов первого рода. Такой загиб, равно как и фазовый переход первого рода, не наблюдался, что позволяет наложить ограничения на значения $J_s + J_i$

$$0 \leq J_s + J_i \leq 3 \text{ К},$$

откуда можно получить оценки

$$4.5 \leq J_s \text{ (К)} \leq 6 \text{ К}, \quad -4.5 \leq J_i \text{ (К)} \leq -3 \text{ К}. \quad (11)$$

Сравнение рис. 9 и экспериментальных результатов (рис. 6–8) позволяет предположить, что кристаллографическая ось c ближе к биссектрисе угла xOy , а кристаллографическая ось a ближе к оси x или y .

На основании изложенных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Посредством четырех независимых экспериментальных методов показано, что в моноклинном кристалле $KDy(WO_4)_2$ имеет место СФП ($T_c = 6.38$ К).

2) Низкотемпературный фазовый переход проявляет особенности, типичные для ян-теллеровского перехода.

3) Исследованный переход является фазовым переходом второго рода. Магнитное поле не изменяет род перехода.

4) Полученные экспериментальные данные не дают возможности сделать однозначный вывод о симметрии кристаллической решетки в низкотемпературной фазе, но позволяет предположить, что при СФП симметрия исходной высокотемпературной фазы не изменяется, а происходит плавное искажение решетки в плоскости ac .

5) Замещение в $KDy(MoO_4)_2$ комплекса $(MoO_4)_2^{2-}$ комплексом $(WO_4)_2^{2-}$ приводит к существенному уменьшению температуры СФП.

6) Обнаружено резкое возрастание времени релаксации системы после теплового импульса при $T > T_c(H)$, что может быть связано со структурной неустойчивостью системы и существованием несоизмерной фазы.

7) Построена часть $H-T$ -фазовой диаграммы для $H \parallel a$.

8) Предложена теоретическая модель СФП в магнитном поле, изучена зависимость температуры перехода от направления и модуля вектора \mathbf{B} .

Показано, что антиферродисторсионная модель НТФ согласуется с поведением термодинамических и спектроскопических свойств.

Авторы благодарны А.А.Павлюку за выращивание высококачественных кристаллов $KDy(WO_4)_2$, В.И.Камневу за ориентирование кристаллов, Б.Я.Сухаревскому за полезное обсуждение результатов работы.

Работа авторов М. Боровца, А. Енджейчака, Г. Шимчака частично поддержана Государственным комитетом по науке (КВН) Польши (контракт N 2 РОЗВ 071 08).

Список литературы

- [1] G.A. Gehring, K.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **38**, 1, 5 (1975).
- [2] А.И. Звягин, Е.Д. Ельчанинова, Т.С. Стеценко, Л.Н. Пелих, Е.Н. Хацько. ФНТ **1**, 1, 79 (1975).
- [3] А.Н. Cooke, M.M. Davidson, N.J. England, M.J.M. Leask, J.B. Lewry, A.C. Tropper, M.R. Wells. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **9**, 2, 573 (1976).
- [4] И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко. ФНТ **6**, 1, 112 (1980).
- [5] M.J.M. Leask, A.C. Tropper, M.R. Wolls. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **13**, 3481 (1981).
- [6] Е.Н. Хацько, А.С. Черный, А.И. Каплиенко. ФНТ **7**, 8, 1048 (1981).
- [7] D. Mihailovic, J.F. Ryan, M.C.K. Wiltshire. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **20**, 3047 (1987).
- [8] И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин. ФНТ **4**, 6, 800 (1978).
- [9] И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко. ФНТ **6**, 2, 240 (1980).
- [10] Ю.А. Попков, В.И. Фомин, Л.Н. Пелих. ФНТ **8**, 11, 1210 (1982).
- [11] Л.Н. Пелих, А.А. Гуркас. ФТТ **21**, 7, 2136 (1979).
- [12] А.А. Kaminskii, P.V. Klevtsov, L. Li, A.A. Pavluyk. Phys. Stat. Sol. (a) **5**, K79 (1971).
- [13] А.А. Каминский, Г.Р. Вердун, В. Коешнер, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк. Квантовая электрон. **19**, 10, 941 (1992).
- [14] С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. Кристаллография **13**, 3, 517 (1968).
- [15] П.В. Клевцов, Л.П. Козеева. ДАН СССР **185**, 3, 571 (1969).
- [16] М.Д. Каплан. ФТТ **26**, 1, 89 (1984).
- [17] Ю.Н. Харченко. ФНТ **22**, 4, 394 (1996).
- [18] M. Borowicz, V.P. Dyakonov, A. Nabialek, A. Prokhorov, S. Piechota, H. Szymczak. Physica B, in press.
- [19] Е.Е. Андерс, И.В. Волчок, А.И. Звягин, В.Б. Кокшенев, С.В. Старцев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 2, 369 (1986).
- [20] Е.Е. Андерс, С.В. Старцев. ФТТ **34**, 3, 812 (1992).
- [21] Е.Е. Андерс, С.В. Старцев. ФНТ **18**, 7, 774 (1992).
- [22] J. Kosinski. Commensurate and incommensurate phase transitions. Elsevier science publishers. Amsterdam (1990).
- [23] E. Pytte. Phys. Rev. **9**, 3, 932 (1974).
- [24] C.J. Elliot. Proc. Roy. Soc. **A 328**, 1573, 217 (1972).
- [25] В.Л. Коварский, Б.Я. Сухаревский. УФЖ **36**, 2, 266 (1991).