

Влияние магнитного поля на ян–теллеровское упорядочение в моноклинном монокристалле $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$

© 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

E-mail: markov@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 12 мая 1998 г.)

Представлены результаты исследования тепловых свойств моноклинного монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ при температурах 2–15 К и в магнитных полях до 6 Т. По результатам измерений теплоемкости и термограмм обнаружены два структурных фазовых перехода: при $T_{c1} = 4.9$ К и при $T_{c2} = 9.0$ К. Превращение из высокотемпературной фазы в низкотемпературную происходит через промежуточную фазу. Найдены полевые зависимости критических температур при различной ориентации магнитного поля. Построены H – T -фазовые диаграммы для $H \parallel a$ и $H \parallel c$. Обнаружено аномальное (почти на порядок) увеличение времени релаксации системы в области структурных фазовых переходов, связанное со структурной неустойчивостью кристаллической решетки. Проведен симметричный анализ и указаны возможные кристаллические структуры низкотемпературной фазы.

Структурные фазовые переходы (СФП), обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера, могут происходить в кристаллах, имеющих подрешетку ионов, у которых основное электронное состояние вырождено или псевдовырождено [1]. Такие переходы для подрешетки ионов диспрозия действительно реализуются в целом ряде соединений: молибдатах, ванадатах, арсенатах [1–4]. При таком переходе обычно происходят понижение симметрии и перестройка энергетического спектра иона Dy^{3+} .

Тестом, характеризующим ян–теллеровскую природу структурных фазовых переходов, является зависимость температуры перехода от магнитного поля. Особый интерес представляет случай антиферродисторсионного упорядочения искажений в низкосимметричных соединениях диспрозия. Так, в калий-диспрозиевом вольфрамите $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$, имеющем моноклинную структуру в высокотемпературной фазе, СФП ян–теллеровского типа с $T_c = 6.38$ К проявляет антиферродисторсионное поведение и характеризуется сильной анизотропией в зависимости температуры перехода от магнитного поля [5]. Кроме того, при проведении калориметрических исследований монокристалла $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ было обнаружено аномальное возрастание времени релаксации системы после теплового импульса в области температур выше T_c , что свидетельствовало о неустойчивости кристаллической решетки и являлось аргументом в пользу существования несоизмерной фазы при $T > T_c$.

Теоретическое рассмотрение [3] показывает, что в случае разрушения антиферродисторсионной структуры магнитным полем в области малых полей температура перехода уменьшается пропорционально четвертой степени величины магнитного поля, а при приближении к критическому значению H_{cr} уменьшается быстро до нуля.

Целью данной работы является проведение калориметрических исследований моноклинного монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в области низких температур 2–15 К и магнитных полей до 6 Т для обнаружения и изучения особенностей и природы структурных фазовых переходов.

1. Образцы и методика эксперимента

Рубидий-диспрозиевый вольфрамат $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ принадлежит к классу вольфраматов щелочных и редкоземельных элементов [6,7]. Структура $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ при низких температурах к настоящему времени не изучена (известны лишь данные для комнатных температур). Низкотемпературная фаза рубидий-диспрозиевого вольфрамата подвергается полиморфному переходу в высокотемпературную фазу при температуре 1098 К. Поэтому монокристаллы $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ были выращены с применением модифицированного метода Чохральского на ориентированную затравку [110]. Скорость роста составляла около 0.05 мм/ч [8].

Рубидий-диспрозиевый вольфрамат кристаллизуется в моноклинную α - $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ -структуру ($C_{2h}^6 - C2/c$), характерную для ряда двойных редкоземельных вольфраматов при комнатной температуре. Параметры решетки составляют: $a = 10.66$ Å, $b = 10.45$ Å, $c = 7.569$ Å. Моноклинный угол равен $\beta = 94.5^\circ$. Элементарная ячейка $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ содержит четыре формульные единицы. Ион Dy^{3+} окружен восьмью атомами кислорода и имеет локальную симметрию C_2 . Катионы Dy^{3+} расположены на двойных осях ($L2$)-симметрии (совпадающих с кристаллографическими направлениями [010]) внутри искаженных восьмивершинников из атомов кислорода, в которых два расстояния $\text{Dy}-\text{O}$ превышают шесть остальных, близких друг другу. Плотность монокристаллов $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ составляет около 7.79 г/см³. Основное

состояние иона диспрозия — ${}^6H_{15/2}$. В кристаллическом поле моноклинной симметрии мультиплет расщепляется на восемь крамеровских дублетов.

Детали экспериментальной установки измерения теплоемкости и методические особенности измерения подробно описаны ранее [8,9]. Кроме измерений теплоемкости на этой же установке проводились измерения квазистатических термограмм, при этом скорость сканирования температуры варьировалась при увеличении температуры в широких пределах (0.1–1 K/min), а при понижении температуры не регулировалась и составляла приблизительно 0.2 K/min.

Измерения проводились на образце $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ размером около $4 \times 3 \times 0.5$ mm и массой 0.0493 g. Образец был смонтирован на сапфировой подложке диаметром 20 mm и толщиной 0.3 mm с использованием вакуумной смазки "Arieson N" в количестве 0.2 mg. Измерения проведены при ориентации магнитного поля вдоль a - и c -осей монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$.

2. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ имеет особенности в окрестностях температур 4.9, 9.0 K. Аномалии $C(T)$, по-видимому, связаны со структурными переходами, так как магнитное упорядочение редкоземельной подрешетки происходит при более низких температурах ($T_N = 0.818$ K) [9]. Они имеют различный характер: первая типа δ -функции при $T_{c1} = 4.9$ K характерна для фазовых переходов первого рода; вторая — широкая λ -аномалия с пиком при $T_{c2} = 9.0$ K — характерна для фазовых переходов второго рода. Особенности переходов удалось уточнить при использовании метода квазистатических термограмм. Действительно, термограмма показывает

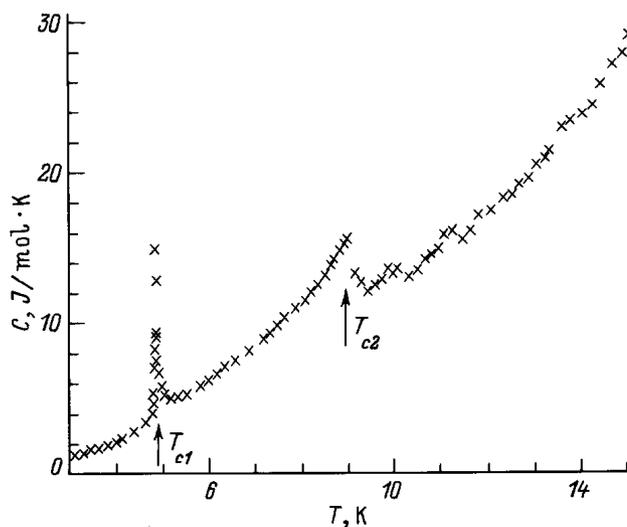


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. Стрелками показано положение температур фазовых переходов.

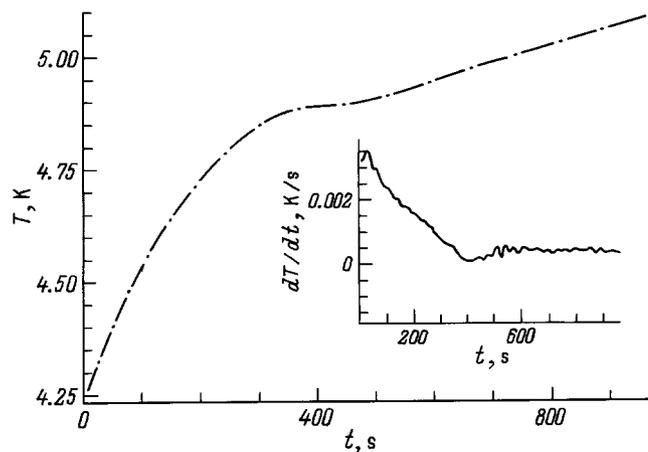


Рис. 2. Термограмма $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в области фазового перехода первого рода. На вставке представлена производная температуры dT/dt от времени.

наличие площадки, связанной со скрытой теплотой перехода, в области T_{c1} (рис. 2) и отсутствие таковой в окрестности T_{c2} . На рис. 2 также показана зависимость производной температуры dT/dt от времени, по которой температуру перехода определяли точнее, чем по термограмме, особенно при измерении в магнитных полях. В области T_{c2} производная dT/dt также позволяла надежно фиксировать температуру перехода по точке перегиба. С использованием метода термограмм определены термодинамические характеристики фазового перехода первого рода: интервал перехода ≈ 1 K, температурный гистерезис ≈ 0.4 K, изменение энтальпии $\Delta H \approx 0.15$ J/mol и соответствующее ей изменение энтропии $\Delta S/R \approx 0.02$.

Ранее нами при исследовании теплоемкости $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ было обнаружено резкое (практически на порядок) увеличение времени релаксации температуры образца после приложения теплового импульса при $T > T_c = 6.38$ K. При этом время релаксации τ при $T < T_c$ составляло около 20–30 s, а при $T > T_c$ около 150–200 s. Подобная ситуация реализуется и в $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. В области T_{c1} τ резко возрастает с 10–20 s до 250–300 s и затем уже очень слабо увеличивается с ростом температуры.

Существование двух фазовых переходов первого и второго рода, а также аномальное возрастание τ при $T > T_c$ позволяют предположить возможность существования в этой области температур модулированной структуры. В близких по составу соединениях $\text{MDy}(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{Cs}, \text{K}$), как следует из исследования тепловых [10,11] и оптических свойств [4], такая фаза с модулированным порядком, не соразмерным с параметром решетки, действительно реализуется. В этих соединениях также имеют место фазовый переход первого рода ($T_{c1} = 42$ K для $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $T_{c1} = 11.5$ K для $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$) и фазовый переход второго рода ($T_{c2} = 59.4$ K для $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $T_{c1} = 14.3$ K для

KDy(MoO₄)₂), а промежуточная фаза представляет собой несоразмерную сверхструктуру. При образовании несоразмерной фазы происходит дополнительное рассеяние фононов на пространственных структурных неоднородностях. Размеры этих неоднородностей сравнимы с длиной свободного пробега фононов. Оценки эффективной средней длины свободного пробега фононов в CsDy(MoO₄)₂ в области существования несоразмерной фазы дают значение около 80 Å [11]. Появление несоразмерной фазы в CsDy(MoO₄)₂ сопровождается резким скачкообразным (приблизительно в 2.5 раза) уменьшением коэффициента теплопроводности в области T_{c1}. Вероятно, в RbDy(WO₄)₂ и KDy(WO₄)₂ резкое увеличение τ в области T_{c1} также связано со скачком коэффициента теплопроводности, вызванным образованием несоразмерной фазы.

Еще одна особенность зависимости C(T) в RbDy(WO₄)₂ заключается в следующем. Сравнение величин теплоемкости RbDy(WO₄)₂ (рис. 1) и KDy(WO₄)₂ [8] показывает, что при T = 15 K теплоемкость первого соединения приблизительно в 5 раз больше, чем второго. Поскольку эти соединения имеют близкий состав и структуру (по крайней мере в высокотемпературной фазе), такое различие, на наш взгляд, может быть обусловлено наличием у RbDy(WO₄)₂ дополнительных особенностей на кривой C(T), связанных со структурными переходами при T > 15 K.

В данной работе также исследовано влияние магнитного поля на температуры структурных переходов. Вектор намагниченности магнитного поля был параллельным a- и c-кристаллографическим осям. Результаты полевой зависимости T_{c1} и T_{c2} представлены на рис. 3 и 4. Само существование структурных фазовых переходов в магнитном поле свидетельствует об антиферродисторсионном упорядочении искажений. В направлении оси c

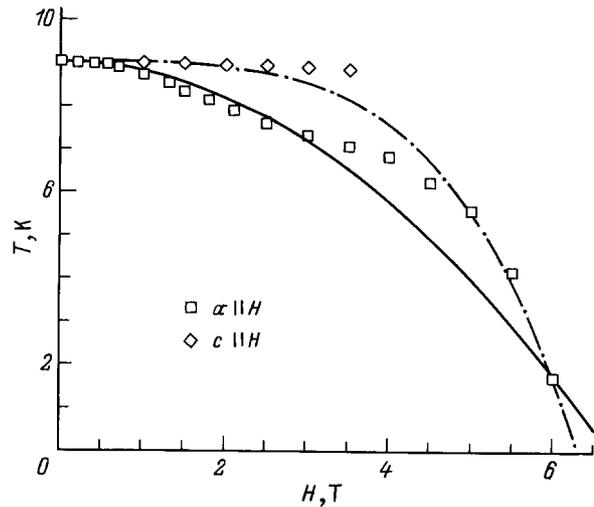


Рис. 4. Зависимость температуры перехода T_{c2} от магнитного поля вдоль двух кристаллографических направлений. Подгонка под уравнение (1). n = 2 (сплошная линия), n = 4 (штриховая линия).

измерения проведены в полях до 3.5 T. Это связано с тем, что приложение больших полей H || c приводит к разрушению образца. По-видимому, это явление связано с реализацией в RbDy(WO₄)₂ метамagnитоупругого эффекта, при котором резко возрастает деформация кристалла при достижении критических значений магнитного поля определенной ориентации относительно кристаллографических осей [3,12]. При этом магнитное поле может индуцировать деформацию той же симметрии, что и деформации подрешеток. Поэтому при данном эффекте магнитное поле при достижении величины, сравнимой с параметрами межподрешеточного взаимодействия, может перевести кристалл в ферродисторсионную фазу. Ранее была предсказана возможность реализации метамagnитоупругого эффекта в кристаллах двойных редкоземельных вольфрамов и молибдатов и были получены оценки критического магнитного поля, вызывающего метамagnитоупругое поведение [12]. Эти оценки дали значение H ~ 3–10 T, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами.

Отметим, что в RbDy(WO₄)₂, так же как и в KDy(WO₄)₂, наблюдается сильная анизотропия зависимостей T_{c1} и T_{c2} от магнитного поля. Что касается низкотемпературного структурного перехода первого рода, следует отметить, что величина площадки на термограмме с ростом магнитного поля уменьшается, а величина гистерезиса возрастает. В магнитных полях, больших чем 3 T, фиксировать температуру перехода T_{c1} по dT/dt не удастся. Точки на рис. 4 для термограмм охлаждения и нагрева совпадают, что свидетельствует о сохранении перехода второго рода при T_{c2}(H) и в магнитном поле.

Представляет интерес изучение характера изменения критической температуры от магнитного поля. Проводилось сравнение экспериментальных зависимостей

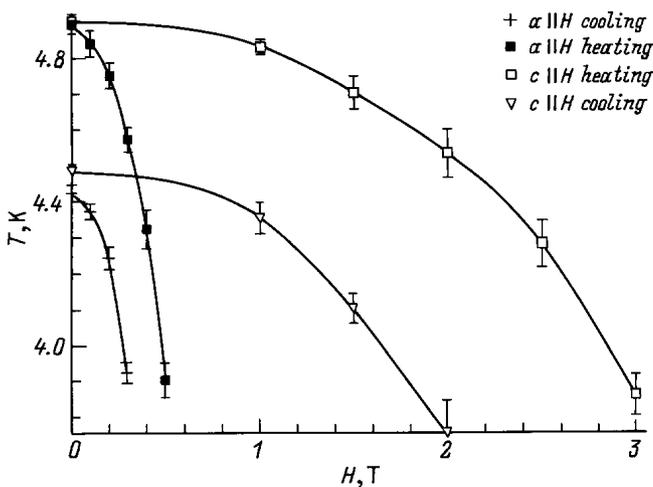


Рис. 3. Зависимость температуры перехода T_{c1} от магнитного поля при нагреве и охлаждении вдоль двух кристаллографических направлений.

Звезды волнового вектора, отвечающие фазовому переходу с удвоением элементарной ячейки

Симметричная точка	Номер звезды волнового вектора	Лучи звезды волнового вектора
<i>V</i>	4	(1/2; 0; 1/2); (1/2; 0; -1/2)
<i>L</i>	5	(1/2; 1/2; 1/2); (1/2; 1/2; -1/2)
<i>A</i>	7	(0; 1/2; 0)
<i>Y</i>	8	(1; 0; 0)
<i>M</i>	9	(1; 1/2; 0)

$T_{c1,2}(H)$ с расчетными вида

$$T_c(H) = T_c(O) - \alpha H^n, \quad (1)$$

где $n = 2, 4$. Лучшее согласие с экспериментальными точками наблюдается для линий $T_{c1}(H)$ и $T_{c2}(H)$ при $n = 2$. Действительно, на рис. 4 приведены расчетные зависимости для $n = 2$ (сплошная кривая) и $n = 4$ (штриховая кривая). Как видно из этого рисунка, при направлении магнитного поля вдоль оси a в области малых полей (до 3 Т) экспериментальные точки лучше описываются кривой с $n = 2$. При $H \parallel c$ в полях до 3.5 Т температура перехода T_{c2} практически не изменяется, поэтому в данном случае такое сравнение не проводилось. Полевая зависимость $T_{c1}(H)$ в области малых полей также лучше описывается выражением (1) при $n = 2$. Необходимо отметить, что в кристалле $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ полевая зависимость температуры перехода при $H \parallel a$ также лучше описывается зависимостью вида (1) с $n = 2$. Следует заметить, что для линии фазовой диаграммы, соответствующей разрушению антиферроэластической структуры магнитным полем в области относительно слабых полей, получено аналитическое выражение вида (1) с $n = 4$ [3]. Такая зависимость действительно подтверждается в случае кристалла $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ [4], в котором при переходе в антиферродисторсионное состояние возникают магнитно-неэквивалентные центры Dy^{3+} . В случае $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$, как следует из результатов измерений ЭПР, магнитно-неэквивалентные центры Dy^{3+} не возникают [13], и, возможно, в этом заключается причина различного поведения зависимостей $T_c(H)$ в кристаллах редкоземельных вольфраматов и молибдатов. Также на поведении $T_{c1,2}(H)$ может сказаться более низкая симметрия кристаллической решетки вольфраматов относительно молибдатов.

Как уже указывалось, низкотемпературные структурные измерения для монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в настоящее время отсутствуют, поэтому в данной работе проведен симметричный анализ с целью определения возможных типов низкотемпературной фазы и симметричных свойств параметра порядка.

Будем исходить из того, что высокотемпературная фаза имеет моноклинную базоцентрированную решетку и описывается пространственной группой симметрии C_{2h}^6 [6,7]. Имеются пять неприводимых представлений, для которых возможен фазовый переход с удвоением объема примитивной ячейки, т.е. с разбиением на две эквивалентные подрешетки. Эти представления перечислены в таблице. Для двухлучевых звезд 4 и 5 двухподрешеточная структура реализуется при фазовом переходе по однолучевому каналу. Звезды 7 и 9 допускают инварианты Лифшица вида

$$\eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial x} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial x},$$

$$\eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial y} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial y}, \quad (2)$$

где x, y — декартовы координаты в плоскости, перпендикулярной оси симметрии C_2 . Поэтому в случае звезд 7 и 9 фазовый переход идет обязательно через несоразмерную фазу. В случаях реализации фазового перехода по звездам 4, 5, 8 переход через несоразмерную фазу возможен лишь в некоторой области значений параметров, где коэффициент при квадратичных по градиенту слагаемых в функционале Ландау становится отрицательным. Кроме того, при переходе по двухлучевым звездам 4 и 5 имеется возможность образования также и четырехподрешеточных структур. Как следует из экспериментальных результатов зависимостей $T_{c1,2}$ от магнитного поля (рис. 3, 4), границы несоразмерной фазы не обнаруживают тенденции к сближению в обоих исследованных направлениях. Это позволяет предположить, что фазовый переход идет, вероятнее всего, по звезде 3 или 7, причем несоразмерная структура модулирована в плоскости, перпендикулярной оси C_2 .

Таким образом, калориметрические исследования $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ показали, что переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную происходит в результате по крайней мере двух структурных фазовых переходов: при $T_{c1} = 4.9$ К и при $T_{c2} = 9.0$ К. Этот переход, по-видимому, обусловлен антиферродисторсионным упорядочением искажений и происходит через промежуточную несоразмерную фазу. Обнаружено, что низкотемпературный фазовый переход является фазовым переходом первого рода, тогда как отсутствие гистерезиса и площадки на термограммах позволяет считать второй переход фазовым переходом второго рода. Результаты исследования влияния магнитного поля, приложенного вдоль a - и c -кристаллографических осей, на температуры структурных фазовых переходов показывают сильную анизотропию в зависимостях $T_{c1,2}(H)$ и также подтверждают антиферродисторсионный характер упорядочения искажений. В результате этих исследований построены $H-T$ -фазовые диаграммы. Проведен симметричный анализ и указаны все звезды волнового вектора, по которым возможен переход в двухподрешеточную структуру. Указаны звезды волнового

вектора, для которых существует инвариант Лифшица. Определены возможные структуры низкотемпературной фазы.

Список литературы

- [1] G.A. Gehring, K.A. Gehring. *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1, 5 (1975).
- [2] M.D. Kaplan, B.G. Vekhter. *Cooperative Phenomena in Jahn–Teller Crystals*. Plenum Press. N. Y. (1995).
- [3] М.Д. Каплан. *ФТТ* **26**, 1, 89 (1984).
- [4] Ю.Н. Харченко. *ФНТ* **22**, 4, 394 (1996).
- [5] В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак. *ФТТ* **40**, 4, 750 (1998).
- [6] С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. *Кристаллография* **13**, 3, 517 (1968).
- [7] П.В. Клевцов, Л.П. Козеева. *ДАН СССР* **185**, 3, 571 (1969).
- [8] М. Боровец, В.П. Дьяконов, А. Енджейчак, В.И. Маркович, А.А. Павлюк, Г. Шимчак. *ФТТ* **38**, 7, 2232 (1996).
- [9] M. Borowicz, V.P. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V.I. Markovich, H. Szymczak. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 5/6 (1998).
- [10] Э.Е. Андерс, С.В. Старцев. *ФТТ* **34**, 3, 812 (1992).
- [11] Е.Е. Андерс, И.В. Волчок, А.И. Звягин, В.Б. Кокшенев, С.В. Старцев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **50**, 2, 369 (1986).
- [12] М.Д. Каплан. *Письма в ЖЭТФ* **35**, 3, 89 (1982).
- [13] M. Borowicz, V.P. Dyakonov, A. Pavlyuk, A. Prokhorov, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.*, in press (1998).