

Магнитная структура монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$

© В.П. Дьяконов, Э.Е. Зубов, А.А. Павлюк*, М. Боровец**, Г. Шимчак**

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

* Институт неорганической химии Российской академии наук,
630095 Новосибирск, Россия

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

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

(Поступила в Редакцию 29 июня 1998 г.

В окончательной редакции 28 сентября 1998 г.)

Представлены результаты измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$, измеренные в температурном интервале от 4.2 до 50 К и в магнитных полях вплоть до 1.6 Т. Оценена энергия обменных и диполь-дипольных взаимодействий. Определена магнитная структура основного состояния.

Рубидий-диспрозиевый вольфрамат $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ является представителем семейства щелочных (M) и редкоземельных (R) двойных вольфраматов $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{WO}_4)_2$. В настоящее время известна только одна работа, посвященная исследованию $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. На основе измерений теплоемкости установлен антиферромагнитный (АФМ) фазовый переход с температурой Нееля $T_N = 0.818 \text{ К}$ [1]. Низкая симметрия кристаллического окружения иона Dy^{3+} предопределяет достаточно сильную анизотропию магнитных свойств $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. Принимая во внимание низкую температуру магнитного упорядочения, можно предположить, что роль диполь-дипольных взаимодействий будет весьма существенной в установлении дальнего порядка. Магнитные исследования $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ также стимулируются желанием установить магнитную структуру основного состояния.

В данной работе представлены результаты измерений намагниченности как функции температуры и величины магнитного поля в монокристалле $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$.

1. Образцы и эксперимент

Внешний вид кристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ показан на рис. 1. Кристаллографические (a , b и c) и зафиксированные магнитные (x , y и z) оси указаны на рисунке.

Кристаллы рубидий-диспрозиевого вольфрамата имеют при комнатной температуре моноклинную $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ структуру C_{2h}^6 [2,3]. Параметры решетки равны $a = 8.14 \text{ \AA}$, $b = 10.45 \text{ \AA}$ и $c = 7.57 \text{ \AA}$ с моноклинным углом $\beta = 94^\circ$. Ион Dy^{3+} имеет локальную симметрию C_2 . Элементарная ячейка содержит ионы диспрозия в двух цепочках, параллельных оси a . Цепочки сдвинуты относительно друг друга на половину периода вдоль осей b и c .

Магнитные измерения монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ проводились на вибрационном магнитометре (PAR Model 450) в температурном интервале 4.2–50 К и в

магнитных полях до 1.6 Т. Направление приложенного поля выбиралось в ab , bc и ac плоскостях. Размеры образцов имели величины около $1.2 \times 1.4 \times 5 \text{ мм}$. Образцы ориентировались вдоль одного из кристаллографических направлений.

2. Экспериментальные результаты

Угловая зависимость намагниченности монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ показывает, что только кристаллографическая ось b совпадает с одним из главных направлений тензора восприимчивости (ось y). Два других направления (оси z и x) лежат в плоскости ac и отклонены на угол $\varphi = 12^\circ$ от кристаллографических осей c и a соответственно (рис. 1).

Зависимости намагниченности M от магнитного поля и температуры показаны на рис. 2, a, b . Магнитное насыщение при 4.2 К не достигнуто вплоть до $H = 1.6 \text{ Т}$. Как видно из рис. 2, a , отличие намагниченностей вдоль направлений c и b в плоскости bc несущественно. Сильная анизотропия намагниченности наблюдалась в

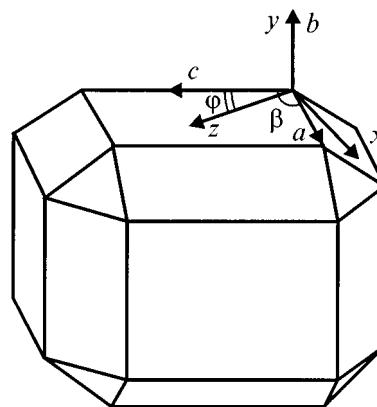


Рис. 1. Внешний вид кристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$: a , b , c — кристаллографические оси; x , y , z — магнитные оси, $\beta = 94^\circ$ и $\varphi = 12^\circ$.

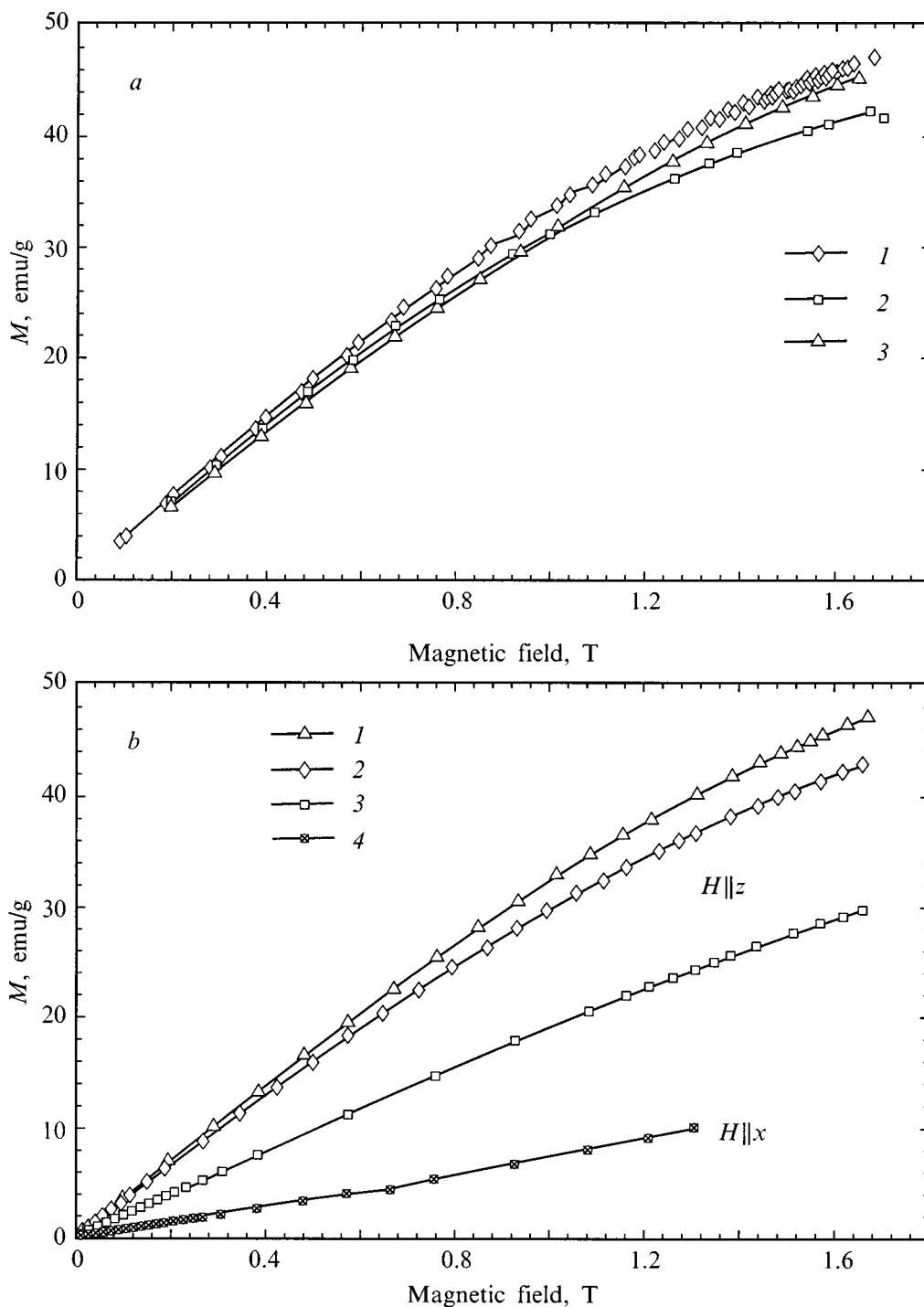


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности как функция (а) угла φ между осью c и направлением H в плоскости bc при $T = 4.2$ К: $\varphi = 0^\circ$ — (1); 45° — (2); 90° — (3) (b) температуры (поле в xz плоскости): $H \parallel z$ — 4.2 К — (1); 4.9 К — (2); 9.5 К — (3); $H \parallel x$ — 4.2 К — (4).

кристаллографических плоскостях ac и ab . Температурные зависимости намагниченности вдоль осей z и x в плоскости ac , измеренные в магнитном поле, представлены на рис. 3, a, b . Функция $M(T)$ зависит от ориентации и величины магнитного поля. Компонента M_x намагниченности более чем на порядок меньше

величины M_z (рис. 3, a). Как видно из вставки к рис. 3, a , вблизи температур 6 и 16 К зависимость $1/M(T)$ имеет точки перегиба. На кривых $M(T)$ точки перегиба менее выражены. Зависимости $1/M(T)$ линейны по температуре и имеют различные наклоны выше и ниже точек перегиба.

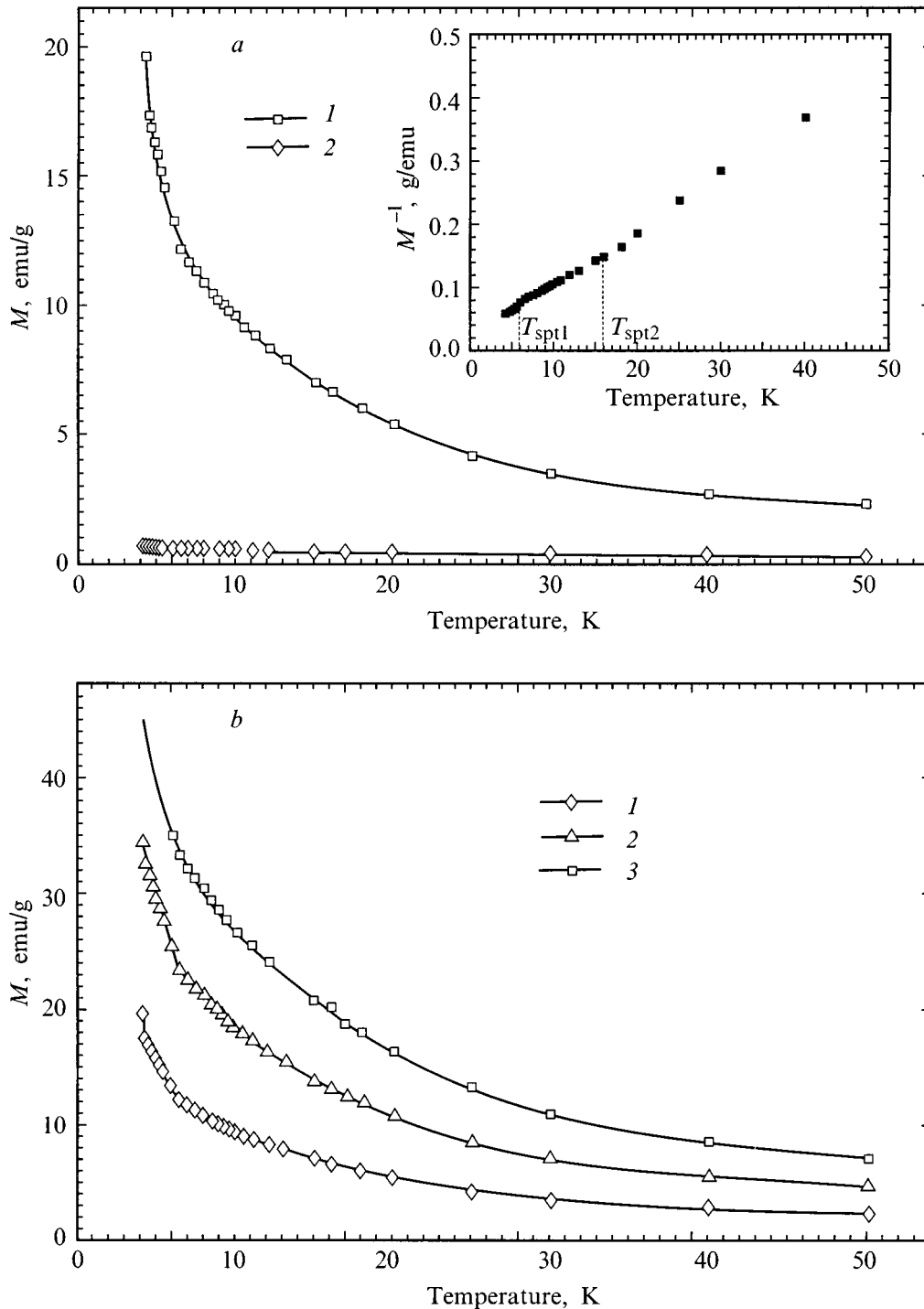


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности (а) — измеренные при ориентации поля вдоль осей z — (1) и x — (2) в магнитном поле $H = 0.5 \text{ T}$. (На вставке — температурная зависимость обратной величины намагниченности вдоль оси z). (б) — измеренные при ориентации поля вдоль оси z в различных магнитных полях: $H = 0.5 \text{ T}$ — (1), 1.0 T — (2), 1.5 T — (3).

Поскольку измерения выполнены на длинных и тонких образцах с малым размагничивающим фактором, точка пересечения $1/M_i(T)$ зависимости с температурной осью определяет температуру Кюри-Вейсса ϑ_i . По аналогии с $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ [4], предполагается, что установленные особенности зависимостей $1/M(T)$ монокристалла

$\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ связаны со структурным фазовым переходом (СФТ).

Было установлено, что магнитное поле сильно влияет на зависимость $1/M(T)$. Это, естественно, отражается на величине парамагнитной температуры ϑ . Известно, что температура Кюри-Вейсса не зависит от магнитного

Таблица 1. Температура Кюри ϑ , g -фактор и константа Кюри C , полученные из экспериментальных данных, при приложении поля вдоль основных кристаллографических направлений

Направление	$T_{spr2} > T > T_{spr1}$			$T < T_{spr1}$		
	ϑ_2 , К	C , cm ³ /mole	g_i	ϑ_1 , К	C , cm ³ /mole	g_i
Вдоль оси a (плоскость ab)				-2	1.5	4
Вдоль оси c (плоскость bc)	-4.7	19.4	14.4	-1.7	14.1	12.3
Вдоль оси b (плоскость bc)	-4.3	19.3	14.4	-1.5	14.1	12.2
Вдоль оси z (плоскость ac)	-4.7	20.6	14.8	-0.7	13.4	11.9

поля. В данном случае влияние магнитного поля на зависимость $1/M(T)$ и значение величины ϑ , очевидно, отражает изменения в электронном спектре основного состояния ионов Dy^{3+} при СПТ в магнитном поле.

Восприимчивость может быть приближенно описана законом Кюри-Вейсса

$$M_i/H = \chi_i = \frac{C_i}{T - \vartheta_i},$$

где $C_i = N_A(\mu_B g_i)^2 S(S+1)/3k$, N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, S — эффективный спин, равный $1/2$, k — постоянная Больцмана.

Из анализа экспериментальных данных вычислены параметры C_i , ϑ_i и g_i для $RbDy(WO_4)_2$ (табл. 1). При анализе рассматривался температурный интервал, в котором влиянием возбужденных уровней можно пренебречь. Согласно табл. 1, g -факторы вдоль главных кристаллографических направлений выше и ниже T_{spr1} отличаются меньше, чем парамагнитные температуры ϑ_2 и ϑ_1 , что, по-видимому, обусловлено изменением параметров обмена при структурных переходах.

Также установлена зависимость температуры Кюри-Вейсса от магнитного поля. С ростом магнитного поля парамагнитная температура ϑ_2 увеличивается. По-видимому, причиной изменения ϑ_2 являются магнитоэлектрические эффекты в исследуемом редкоземельном магнетике.

Проведем оценку параметров обменного взаимодействия вдоль трех различных направлений. Так, выражение для парамагнитной температуры ϑ_α в произвольном направлении α имеет вид

$$\vartheta_\alpha = -\frac{-2S(S+1)}{3k} (J_\alpha^0 + E_\alpha^0), \quad (1)$$

где $J_\alpha^0/k = zJ_\alpha/k$, $z = 6$ — число ближайших соседей, J_α — параметр обменного взаимодействия между парой магнитных ионов в направлении α ; $E_\alpha^0 = L_{\alpha 1}/k + L_{\alpha 2}/k$ — вклад диполь-дипольного взаимодействия, $L_{\alpha 1}/k$ — вклад магнитного дипольного взаимодействия внутри сферы Лоренца радиусом $R = 200$ А.

Решеточные суммы $L_{\alpha 1}$ имеют следующие величины:

$$L_{a1}/k = -0.209 \text{ К}, L_{b1}/k = 0.192 \text{ К}, L_{c1}/k = 1.47 \text{ К} (T > T_{spr1});$$

$$L_{a1}/k = -0.128 \text{ К}, L_{b1}/k = 0.138 \text{ К}, L_{c1}/k = 1.07 \text{ К} (T < T_{spr1}).$$

$L_{\alpha 2}$ есть вклад магнитного дипольного взаимодействия, связанный с лоренцевским членом и размагничивающим полем

$$L_{\alpha 2}/k = (-4\pi/3 + 4\pi N)C_{\alpha N}, \quad (2)$$

где $C_{\alpha N} = 4(m_B g_\alpha)^2/kabc$, $N = 0.079$ — размагничивающий фактор.

Выполняя суммирование, получаем следующие значения констант вдоль основных кристаллографических направлений:

$$L_{a2}/k = -0.335 \text{ К}, L_{b2}/k = -2.67 \text{ К}, L_{c2}/k = -2.67 \text{ К} (T > T_{spr1});$$

$$L_{a1}/k = -0.206 \text{ К}, L_{b1}/k = -1.92 \text{ К}, L_{c1}/k = -1.95 \text{ К} (T < T_{spr1}).$$

Суммарный вклад E_α^0 диполь-дипольного взаимодействия в значение величины парамагнитной температуры ϑ_α имеет вид

$$E_a^0/k = -0.54 \text{ К}, E_b^0/k = -2.48 \text{ К}, E_c^0/k = -1.2 \text{ К} (T > T_{spr1});$$

$$E_a^0/k = -0.33 \text{ К}, E_b^0/k = -1.78 \text{ К}, E_c^0/k = -0.87 \text{ К} (T < T_{spr1}).$$

Считая, что параметры обмена для всех ближайших соседей равны по величине, на основе уравнения (1) и данных ϑ_α из эксперимента вычисляем обменный параметр J_α^0 . Результаты представлены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что вклад диполь-дипольных взаимодействий в спин-спиновые при $T > T_{spr1}$ незначителен. При $T < T_{spr1}$ величина диполь-дипольной энергии максимальна вдоль b -направления (перпендикулярно плоскостям DyW_2O_8) и минимальна вдоль a -направления (вдоль цепочек ионов Dy^{3+}). Несмотря на то, что при $T > T_{spr1}$ обмен вдоль оси a максимален, его роль в формировании дальнего порядка снижается при $T < T_{spr1}$, поскольку в этом случае вклад диполь-дипольных взаимодействий становится существенным.

На основании данных табл. 2 можно сказать, что обмен при $T < T_{spr1}$ практически изотропен.

Таблица 2. Параметр обменного взаимодействия J_α вдоль основных кристаллографических направлений

	$-J_a^0/k$	$-J_b^0/k$	$-J_c^0/k$
$T > T_{spr1}$	17.7	11.1	10.6
$T < T_{spr1}$	4.3	4.8	4.3

Теперь определим магнитную структуру основного состояния в соединении $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ при низких температурах ($T < T_{\text{сп1}}$). Энергия основного состояния различных магнитных структур решеток Браве с одним магнитоактивным ионом была оценена с помощью методики, развитой в работе [5].

Для расчета использовалось обычное выражение для дипольной энергии

$$E_{\text{dip}} = \sum_{ij} \left[\frac{\mathbf{m}_i \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right],$$

где m_i — магнитный момент, который выражается через спиновые компоненты S_i^α посредством соотношения

$$m_i^\alpha = \mu_B g_\alpha S_i^\alpha \quad (\alpha = x, y, z),$$

\mathbf{r}_{ij} — радиус-вектор, соединяющий i -й и j -й узлы.

При вычислениях использовались значения g -факторов, приведенные в табл. 1 при $T < T_{\text{сп1}}$.

Установление основного состояния предполагает поиск магнитной структуры, имеющей минимальную энергию для момента \mathbf{m}_i в поле окружающих моментов, связанных диполь-дипольными и обменными взаимодействиями.

Численный анализ решеточных сумм на основе теории [5] проведен для сферы радиусом $R = 200 \text{ \AA}$. Получено, что минимальную энергию имеет АФМ структура с шахматным порядком. Для трех направлений вектора антиферромагнетизма имеем следующие значения энергии E_α^0 : $E_a^0 = -4.1 \text{ K}$, $E_b^0 = -5.9 \text{ K}$, $E_c^0 = -5 \text{ K}$. Таким образом, магнитная структура кристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ представляет 3D систему антиферромагнитно упорядоченных магнитных моментов ионов Dy^{3+} , направленных коллинеарно оси b .

Таким образом, в работе исследованы температурная и полевая зависимости намагниченности монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в широком интервале температур ($T = 4.2 - 50 \text{ K}$) и магнитных полей (до 1.6 Т). Установлена сильная анизотропия намагниченности в ac - и ab -плоскостях. Используя угловые зависимости $M(H)$, определены магнитные оси. Точки перегиба на зависимости $1/M(T)$ связаны с наличием двух структурных фазовых переходов в исследуемом кристалле. Изменение температуры Кюри, а также g -факторов при структурных фазовых переходах указывает на сильную корреляцию магнитных свойств с кристаллической и электронной структурами. Оценены обменная и диполь-дипольная энергии. Показано, что обменные взаимодействия между ионами Dy^{3+} вдоль основных кристаллографических направлений являются антиферромагнитными и практически изотропны. Диполь-дипольные взаимодействия вдоль оси b вносят максимальный вклад в суммарную энергию спин-спиновых взаимодействий. На основе анализа экспериментальных данных и результатов расчета диполь-дипольных взаимодействий установлена магнитная структура основного состояния монокристалла

$\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$. Она представляет собой систему АФМ упорядоченных ионов Dy^{3+} с вектором антиферромагнетизма вдоль оси b .

Авторы М.Т. Borowiec и Н. Szymczak благодарят Польский государственный комитет по науке (KBN) за частичную поддержку данной работы (project N 2PO3807108).

Список литературы

- [1] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V. Markovich, A. Pavlyuk, H. Szymczak, E. Zubov, M. Zaleski. *J. Low Temp. Phys.* **110**, 1003 (1998).
- [2] V.K. Trunov, V.K. Rybakov. *J. Inorg. Chem.* **19**, 636 (1974).
- [3] P.V. Klevtsov, R.F. Klevtsova. *J. Struct. Chem.* **18**, 339 (1978).
- [4] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, E. Zubov, E. Khatsko, H. Szymczak. *J. Physique I* **7**, 1, (1997).
- [5] T.H. Niemeyer. *Physica* **57**, 281 (1972).