

Прямое наблюдение проявления магнитоупругой связи в низкоразмерном виртуальном сегнетоэластике

Г. А. Звягина, А. А. Звягин

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 16 ноября 1999 г., после переработки 10 декабря 1999 г.

Измерены значения скоростей звуковых колебаний для различных направлений распространения и поляризаций в слоистых щелочных молибдатах при низких температурах. Проведено сравнение экспериментально найденных абсолютных скоростей звука в виртуальных сегнетоэластиках и в системах с кооперативным эффектом типа Яна–Теллера. Экспериментально исследованы температурные зависимости скоростей звука в этих системах. Изменение скоростей звука во внешнем магнитном поле впервые прямо доказывает наличие взаимодействия между магнитной и упругой подсистемами виртуального сегнетоэластика. Сравнение с теоретическими расчетами свидетельствует о наличии нелинейной связи электронной подсистемы с оптическими фононами.

Виміряно значення швидкостей звукових коливань для різних напрямів розповсюдження та поляризації у шарових лужних молибдатах при низьких температурах. Проведено порівняння експериментально знайдених абсолютних швидкостей звуку у віртуальних сегнетоеластиках та в системах з кооперативним ефектом Яна–Теллера. Експериментально досліджено температурні залежності швидкостей звуку у цих системах. Зміна швидкостей звуку у зовнішньому магнітному полі вперше прямо доводить наявність взаємодії між магнітною та пружною підсистемами віртуального сегнетоеластика. Порівняння з теоретичними розрахунками свідчить про наявність нелінійного зв'язку електронної підсистеми з оптичними фононами.

PACS: 62.65.+k, 72.55.+s, 63.20.Kr

1. Введение

В настоящее время возрос интерес как к экспериментальному, так и к теоретическому исследованию низкоразмерных магнитных систем с сильной связью с решеткой, т.е. с упругой подсистемой кристалла. Это обусловлено тем, что в последние годы был синтезирован ряд низкоразмерных соединений, в которых имеют место фазовые переходы, индуцированные связью электронов с решеткой, такие как спин-пайерлсовские системы [1], в которых вследствие взаимодействия спинов локализованных электронов с продольными фононами происходит удвоение элементарной магнитной ячейки, а также системы с орбитально-решеточной связью, которая проявляется в кооперативных фазовых переходах типа Яна–Теллера [2–4]. Фазовые переходы такого типа обусловлены тем, что вырождение электронных

уровней (например по орбитальным квантовым числам) снимается вследствие понижения симметрии кристаллической решетки. Такое поведение обычно проявляется в системах с сильной электрон-решеточной связью.

Одним из наиболее ярких представителей низкоразмерных систем со стандартно сильным электрон-решеточным взаимодействием является класс двойных щелочно-редкоземельных молибдатов. Эти вещества проявляют и существенную анизотропию их упругих свойств, и типично низкоразмерное поведение их магнитных характеристик, а в некоторых из соединений, принадлежащих к этому классу веществ, наблюдались фазовые переходы, подобные кооперативным переходам типа Яна–Теллера. Магнитный ион в этих системах — обычно ион редкоземельной группы, поэтому в них (в отличие от соединений группы железа, где стандартно магнетизм и эффект

Яна–Теллера взаимно исключены) вследствие сильной спин-орбитальной связи могут наблюдаться и ян-теллеровское упорядочение, и магнитный порядок [4].

Двойные щелочно-редкоземельные молибдаты $M\text{Re}(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \dots, \text{Re} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}, \dots$) принадлежат, согласно данным рентгеноструктурного анализа, к пространственной группе D_{2h}^{14} ($Z = 4$) ромбической сингонии [5]. Характерной структурной особенностью двойных щелочно-редкоземельных молибдатов является их слоистость с плоскостью спайности (010). Слои щелочного металла (M) чередуются со слоями $\{\text{Re}(\text{MoO}_4)_2\}_\infty$ вдоль кристаллографической оси с максимальным параметром решетки. Низкосимметричное кристаллическое электрическое поле лигандов снимает вырождение основного уровня редкоземельного иона (эффект Штарка), в результате чего этот уровень расщепляется на двукратно вырожденные (по Крамерсу) состояния с энергией расщепления Δ . Первое возбужденное электронное состояние расположено в этих системах достаточно близко к основному уровню (порядка $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$). Слабое расщепление основного состояния редкоземельных ионов имеет место вследствие сильной локализации f -электронов, ответственных за магнитные свойства изучаемых веществ. Сильная локализация и экранировка f -электронов электронами внешних оболочек редкоземельных ионов обуславливает то, что f -электроны практически не принимают участия в образовании химических связей кристалла. В результате даже при низкой симметрии локального окружения редкоземельных ионов (C_2) (квази)вырождение низколежащих электронных уровней может сниматься за счет взаимодействия с упругой подсистемой, которое может иметь достаточную величину для снятия вырождения, аналогично эффекту Яна–Теллера [2] (см., также обзоры [3,4]). Во многих соединениях двойных щелочно-редкоземельных молибдатов происходит низкотемпературный структурный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна–Теллера [3,6,7]. Особенность кооперативного эффекта Яна–Теллера в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах состоит в антиферродисторсионном типе упорядочения ян-теллеровских подрешеток [8].

Термическое заселение электронных состояний приводит к аномальному температурному поведению ряда макроскопических свойств этих соединений. В частности, при исследовании температурной зависимости электронной теплоемкости таких кристаллов проявляется аномалия Шоттки [9,10]. В системах, в которых происходит коопе-

ративный эффект типа Яна–Теллера, например в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, фазовый переход проявляется в особенности низкотемпературной зависимости теплоемкости [9].

Класс веществ, в которых энергия взаимодействия ян-теллеровских ионов A меньше или порядка величины расщепления электронных уровней редкоземельных ионов ($A \leq \Delta$), и поэтому отсутствует спонтанный структурный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна–Теллера (нет ни ферро- ни антиферродисторсионного упорядочения), называют виртуальными сегнетоэластиками [11]. Изменения соотношения между A и Δ могут возникнуть вследствие корреляций ян-теллеровских искажений. Это может реализовываться, например, при включении внешнего магнитного поля. Поле расщепляет крамерсовы дублеты, на которые обычно расщепляются электронные уровни в электрическом кристаллическом поле лигандов, и может увеличить соотношение A/Δ так, что при некотором критическом значении магнитного поля в системе происходит структурный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна–Теллера. В работе [12] при изучении магнитных свойств виртуальных сегнетоэластиков (особенностей в поведении магнитного резонанса) получены фазовые диаграммы «магнитное поле–температура» кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. Были определены критические значения температуры, внешнего магнитного поля и направления поля относительно кристаллографических осей, при которых род фазового перехода изменялся с первого на второй. В работе [13] отмечены особенности на кривых СВЧ поглощения в таких кристаллах при переходе внешнего постоянного магнитного поля через некоторые критические величины на линиях фазовых переходов. Эти особенности трактовались как проявление кооперативного фазового перехода типа Яна–Теллера, индуцированного внешним магнитным полем. Авторы этих работ приводили следующие объяснения: поскольку изменение положения разных уровней (крамерсовых дублетов) редкоземельных ионов во внешнем магнитном поле различно из-за разных величин эффективных g -факторов, при определенных условиях основной и первый возбужденный уровни могут пересекаться (кроссовер), что может стимулировать структурный фазовый переход. Однако природа особенностей, которые наблюдались в виртуальных сегнетоэластиках, осталась не ясной, поскольку в экспериментах, проведенных в работах [12,13], не менялись и не измерялись параметры упругой подсистемы кристалла, и поэтому наблюдаемые

особенности могли иметь и чисто электронную природу.

Другой возможностью вызвать структурный фазовый переход в виртуальных сегнетоэластиках является замена редкоземельного иона на другой ион близкого размера. Так, в работе [14] показано, что замена иона Er^{3+} на немагнитный ион Y^{3+} может привести к немонотонной по концентрации иттрия зависимости спектров поглощения таких двойных щелочных молибдатов и к появлению температурных особенностей, прежде всего, в их электронных характеристиках. Это, по предположению, может привести к кроссовому расщеплению акустических ветвей спектра за счет динамического характера электрон-решеточного взаимодействия слоистых систем с возможными ян-теллеровскими свойствами.

Кристалл $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к классу виртуальных сегнетоэластиков, так как у него $A \sim 4 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta \sim 15 \text{ см}^{-1}$ [15], т.е. $A < \Delta$. В работах [12,15] изучались его магнитные свойства, а в работах [13,16–18] — особенности СВЧ поглощения в нем. Было показано, что g -фактор иона Er^{3+} существенно анизотропен (анизотропия изинговского типа). В небольших магнитных полях ЭПР указывает на наличие двух неэквивалентных магнитных центров, тогда как в более сильных полях видна лишь одна линия ЭПР. В работе [19] были изучены спектры поглощения $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в длинноволновом ИК диапазоне ($14\text{--}40 \text{ см}^{-1}$) во внешнем магнитном поле. Авторы полагали, что в этом соединении при включении внешнего магнитного поля не реализуется структурный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна–Теллера. В работе [20] при исследовании температурных зависимостей магнитной восприимчивости был обнаружен низкотемпературный магнитный фазовый переход в упорядоченное состояние.

Однако во всех упомянутых работах исследовались только электронные характеристики такой системы, тогда как свойства упругой подсистемы изучены не были. Целью настоящей работы является изучение свойств решетки (фононов) в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. В частности, необходимо понять, как изменяются упругие свойства такого соединения под воздействием приложенного внешнего магнитного поля. Для этого мы исследовали пове-

дение скоростей звука в данном виртуальном сегнетоэластике. Во-первых, были определены абсолютные значения скоростей звука при различных направлениях распространения звуковой волны и разных ее поляризациях в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, а также в его изоструктурных модификациях: $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, в котором магнитный редкоземельный ион заменен на немагнитный, и $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, в котором ранее наблюдался структурный фазовый переход типа Яна–Теллера [21]*. Во-вторых, обнаружен ряд аномалий в температурных зависимостях относительных изменений скоростей звука различных поляризаций в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в отсутствие внешнего магнитного поля. Изучив воздействие внешнего магнитного поля на температурные зависимости скоростей звука в этом соединении, мы обнаружили сильное влияние поля на упругие характеристики кристалла. Таким образом, впервые получено прямое доказательство существования сильной спин-решеточной связи в этом виртуальном сегнетоэластике. Результаты наших исследований наглядно доказывают, что ранее обнаруженные фазовые переходы [12,13] не связаны с изменениями параметров упругой подсистемы, а, скорее всего, имеют чисто электронное происхождение.

Статья организована следующим образом: характеристики образцов и описание экспериментальной техники представлены в разд. 2. Раздел 3 содержит описание основных экспериментальных результатов и их сравнение с результатами теоретических расчетов, моделирующих структурный фазовый переход в такой слоистой системе с возможным электрон-решеточным взаимодействием, а также обсуждение результатов. Наконец, в Заключении сформулированы выводы.

2. Образцы и экспериментальная техника

Мы предприняли изучение акустических свойств ряда щелочно-редкоземельных двойных молибдатов: главным образом, виртуального сегнетоэластика $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, ян-теллеровской системы $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ и немагнитного $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ** . Структурные параметры кристаллов с ионами Er^{3+} , Dy^{3+} и Y^{3+} похожи, поэтому мы ожидали и подобия их упругих характеристик. Возможные различия в поведении кристаллов с ионами Er^{3+} и

* В работе [21] приведены оценки абсолютных значений скоростей звука в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$, однако использованная нами методика измерений позволила получить более точные данные.

** Ион иттрия немагнитный, поэтому приложение внешнего магнитного поля не должно влиять на характеристики такого кристалла, в отличие от соединений с редкоземельными ионами эрбия и диспрозия.

Y^{3+} должны быть объяснены именно наличием электронных (магнитных) степеней свободы в $KEr(MoO_4)_2$. Все эти кристаллы принадлежат к изоструктурному ряду двойных щелочных молибдатов с пространственной группой D_{2h}^{14} , $Z = 4$ и имеют следующие параметры элементарной ячейки: для кристалла $KEr(MoO_4)_2$ $a = 5,063 \text{ \AA}$, $b = 18,25 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$; для $KDy(MoO_4)_2$ $a = 5,07 \text{ \AA}$, $b = 18,02 \text{ \AA}$, $c = 7,95 \text{ \AA}$ и для $KY(MoO_4)_2$ $a = 5,07 \text{ \AA}$, $b = 18,23 \text{ \AA}$, $c = 7,95 \text{ \AA}$. Эти монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Кристаллы представляли собой тонкие прозрачные пластины толщиной порядка 1 мм в направлении плоскости совершенной спайности ac , из которых были вырезаны образцы с геометрическими размерами $\sim 3 \times 1 \times 3$ мм. Образцы не имели видимых дефектов (трещин или расслоений). Грани образцов, перпендикулярные оси b кристаллов, представляли собой естественные сколы и специальной обработке не подвергались. Направления осей a и c определялись с помощью интерференционного микроскопа с последующим контролем ориентации методом Лауэ. Грани образцов, содержащие плоскости bc и ab , притирались «насухо» на мелкой шлифовальной бумаге. Плоскопараллельность рабочих граней контролировалась только визуально и находилась в пределах 10–20 мкм.

Измерения относительных изменений скоростей звука с изменением температуры проводились в импульсном режиме фазовым методом на частоте 54,3 МГц. Диапазон частот определялся из требования, чтобы длина волны зондирующих колебаний была меньше линейных размеров образцов и пьезопреобразователей. При измерении относительных изменений скоростей звука использовались германиевые линии задержки. Изменение размеров образцов с изменением температуры не учитывалось. Техника акустических исследований в тонких непроводящих образцах описана, например, в работе [21] (см. также [22], где описана установка для изучения изменения скорости ультразвука при низких температурах). Изменение температуры осуществлялось со скоростью $\sim 10 \text{ K/ч}$ в интервале температур 2–65 К. Температура измерялась угольным термометром сопротивлений, не имеющим непосредственного контакта с образцом, точность измерений абсолютных величин не хуже 0,5 К, а относительных — не хуже 0,05 К. Для измерений относительных изменений скоростей звука во внешнем магнитном поле использовался сверхпроводящий соленоид с максимальным значением магнитного поля $\sim 40 \text{ кЭ}$.

Измерение абсолютных значений скоростей звука проводилось по фазовому методу, разработанному ранее и подробно описанному в [23]. Значение абсолютной скорости звука вычислялось по формуле

$$S = L \frac{\Delta \bar{f}_2}{1 - \Delta \bar{f}_2 / \Delta \bar{f}_1}, \quad (1)$$

где $\Delta \bar{f}_1$ — среднее приращение частоты, отвечающее последовательным балансировкам высокочастотного моста в отсутствие образца в акустическом плече; $\Delta \bar{f}_2$ — среднее приращение частоты при наличии образца в акустическом плече, а L — длина образца. Высокочастотный мост работал в импульсном режиме. Образец помещался между пьезопреобразователями в акустическом плече моста, которое содержало две линии задержки. Во втором, чисто электромагнитном, плече имелся плавный аттенюатор, с помощью которого регулировалась амплитуда сигнала сравнения. Предполагалось, что изменение фазы, вносимое пьезопреобразователями и фидерами, при перестройке частоты в заданном диапазоне можно аппроксимировать линейной функцией. Линии задержки, с одной стороны, позволяли фиксировать амплитудно-фазовую характеристику преобразователей при замене или удалении образца, с другой стороны, использовались для разделения во времени сигналов различной поляризации. Погрешность использованного метода составляла 0,5% для образцов длиной порядка 3–4 мм, 1% для образцов длиной ~ 1 мм и 3% для образцов менее 1 мм длиной.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Проведены измерения абсолютных величин скоростей звука в щелочных двойных молибдатах различного состава: в виртуальном сегнетоэластике $KEr(MoO_4)_2$, его немагнитной изоструктурной модификации $KY(MoO_4)_2$ и в $KDy(MoO_4)_2$, в котором имеет место спонтанный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна–Теллера. Результаты измерений для различных поляризаций звуковых волн и разных направлений их распространения представлены в таблице (\mathbf{u} — вектор поляризации звуковой волны). Знание абсолютных значений скоростей звука необходимо, например, для расчетов решеточного вклада в низкотемпературную теплоемкость кристаллов.

Таблица

Абсолютные величины скоростей звука ($S \cdot 10^5$ см/с), измеренные вдоль главных осей кристаллов при $T \sim 77$ К. Здесь \mathbf{q} — волновой вектор; \mathbf{u} — поляризация. Ошибки измерений для величин скоростей продольного звука были 2–3%, а поперечного звука — 1%.

Кристалл	$\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$					$\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$		$\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$
	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ расчет	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ расчет	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$
KEr(MoO ₄) ₂	2,93	2,00	1,94	1,55	1,38	4,25	2,40	4,92
KY(MoO ₄) ₂	3,50	2,16	2,24	1,75	1,5	4,36	2,67	5,40
KDy(MoO ₄) ₂	3,40	2,04	1,95	1,70	1,3	4,00	2,46	4,57

Из сравнения абсолютных величин скоростей звука в виртуальном сегнетоэластике, системе с немагнитными ионами и в ян-теллеровском кристалле с редкоземельными ионами Dy³⁺ видно, что существенных различий между характеристиками упомянутых кристаллов нет. Как правило, величины скоростей звука в KDy(MoO₄)₂ лежат между соответствующими значениями для KEr(MoO₄)₂ и KY(MoO₄)₂. Поэтому можно сделать вывод о том, что, по крайней мере, в высокосимметричной фазе параметры дисперсионных кривых акустических фононов виртуального сегнетоэластика и системы с проявлением спонтанного кооперативного эффекта Яна–Теллера близки.

Проведем сравнение полученных экспериментально значений абсолютных скоростей звука с результатами теоретических расчетов. Известно, что для направления распространения звуковой волны с волновым вектором \mathbf{q} вдоль оси, перпендикулярной слоям, все частоты колебательных мод данной решетки, как акустические, так и оптические, пропорциональны константе межслоевого взаимодействия. Таким образом, при слабом взаимодействии между слоями их частоты остаются малыми по сравнению с колебаниями в слое вплоть до границы первой зоны Бриллюэна (см., например, теоретическое исследование динамических характеристик слоистых кристаллов, проведенное в работе [24]). Поскольку для скоростей звуковых длинноволновых колебаний влиянием нецентральных взаимодействий, существенных, например, для исследования изгибных колебаний слоистых кристаллов, можно пренебречь, законы дисперсии низкочастотных звуковых мод для произвольного направления в базисной плоскости $\mathbf{q} = (q_1, 0, q_3)$ имеют вид

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \alpha \frac{m+M}{mM} \pm$$

$$\pm \alpha \frac{\sqrt{(M-m)^2 + 4mM \cos^2(aq_1/2) \cos^2(cq_3/2)}}{mM}. \quad (2)$$

Для направления, перпендикулярного базисной плоскости $\mathbf{q} = (0, q_2, 0)$, имеем закон дисперсии, аналогичный закону дисперсии двухподрешеточной линейной цепочки (см., например, монографию [25]):

$$\omega^2(q_2) = \frac{\alpha(m+M)}{mM} \times$$

$$\times \left[1 \pm \sqrt{1 - 4[mM/(m+M)]^2 \sin^2(bq_2/2)} \right]. \quad (3)$$

Здесь m и M — эффективные массы слоев (в данном случае слоев щелочных ионов M⁺ и Re(MoO₄)₂⁻ соответственно), а α — силовая константа, характеризующая межслоевое взаимодействие, т.е. упругая сдвиговая постоянная. Знак (+) перед радикалами соответствует оптической, а (–) — акустической моде. В длинноволновом пределе можно получить законы дисперсии акустических мод для колебаний в базисной плоскости

$$\omega^2(\mathbf{q}) \approx \frac{\alpha[(aq_1)^2 + (cq_3)^2]}{2(m+M)} \quad (4)$$

и перпендикулярно слоям

$$\omega(q_2) \approx bq_2 \left[\frac{\alpha m M}{2(m+M)^3} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

При выводе формул для законов дисперсии предполагалось, что поляризация звуковых колебаний коллинеарна направлению, перпендикулярному слоям. Для смещений, лежащих в слое, секулярное уравнение получается четвертого порядка, поэтому в явном виде аналитические формулы для законов дисперсии выписать не удастся. Можно, однако, записать уравнения законов дисперсии для таких колебаний в упрощенной одноатомной (скалярной) модели, поскольку нас интересуют прежде всего акустические моды. В этом случае роль массы играет суммарная масса ячейки, т.е. $m+M$. Таким образом, для первой ветви (поляризация в плоскости ac) имеем [26]

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \frac{4\alpha_1}{m+M} \sin^2\left(\frac{aq_1}{2}\right) \quad (6)$$

и для поперечных колебаний ($\parallel \mathbf{b}$)

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \frac{8\alpha b^2}{ac(M+m)} \times \left[1 - \cos\left(\frac{aq_1}{2}\right) \cos\left(\frac{bq_2}{2}\right) \cos\left(\frac{cq_3}{2}\right) \right], \quad (7)$$

где α_1 — силовая константа взаимодействия в плоскости.

В таблице представлены результаты расчетов скоростей звука в рамках такой упрощенной модели слоистого кристалла. Для оценки величин упругих сдвиговых постоянных мы воспользовались данными измерений оптических упругих колебаний, полученными в работе [4]. Заметим, что эти упругие константы оказались различными для разных кристаллографических направлений. Напомним, что частоты оптических ветвей упругих колебаний пропорциональны при $\mathbf{q} = 0$ величинам тех же упругих сдвиговых постоянных и обратно пропорциональны приведенной массе элементарной ячейки. Таким образом, скорости акустических колебаний можно найти, зная величины суммарной и приведенной масс, межатомное расстояние и значения частот оптических упругих мод. Полученные расчетные значения достаточно хорошо совпадают с данными измерений абсолютных величин скоростей звука.

Как следует из вышесказанного, измерения только абсолютных величин скоростей звука раз-

ных поляризации и направлений не могут свидетельствовать о наличии в системе структурного фазового перехода. Структурный фазовый переход в кристалле обычно проявляется в аномальном поведении относительных изменений скоростей звука с температурой. Кроме того, если особенности звуковых характеристик связаны с электронной (магнитной) подсистемой кристалла, то приложение внешнего магнитного поля должно оказывать существенное влияние на характер этих особенностей, хотя абсолютные значения изменений скоростей звука во внешнем магнитном поле обычно невелики. Поэтому мы исследовали поведение относительных изменений скоростей звука различных поляризации вдоль основных кристаллографических направлений в виртуальном сегнетоэластике $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ при низких температурах, т.е. при температурах возможного перехода в низкосимметричную фазу. Отметим, что в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ предполагалось отсутствие спонтанного кооперативного эффекта типа Яна-Теллера лишь на основе данных экспериментов по изучению оптических и магнитных, т.е. чисто электронных, свойств этого кристалла [12–15,19]. На рис. 1, 2 представлены результаты измерений относительных температурных изменений скоростей звука различных поляризации. Здесь уместно напомнить об основных характеристиках исследуемых структурных фазовых переходов, основанных на феноменологическом анализе теории Ландау (см., например, монографию [27] и обзор [28]). В акустическом спектре ромбического кристалла при несегнетоэластическом фазовом переходе температурная зависи-

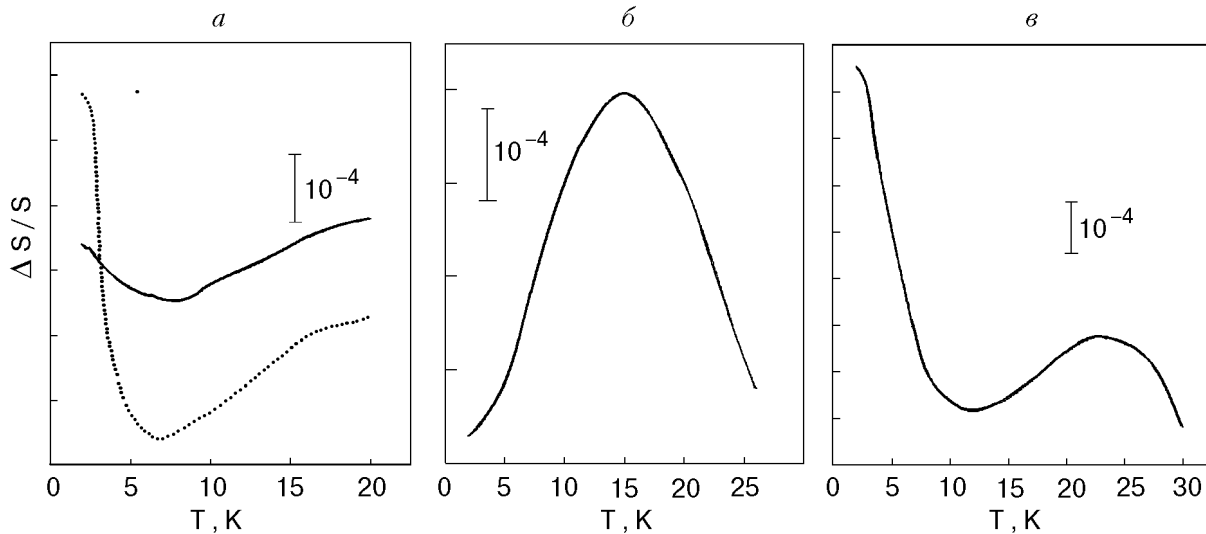


Рис. 1. Температурные зависимости относительных изменений скоростей поперечного звука в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$: $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$, сплошная линия — случай нулевого внешнего поля, штриховая — внешнее магнитное поле величиной 35 кЭ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$) (а); $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$ (б); $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$ (в).

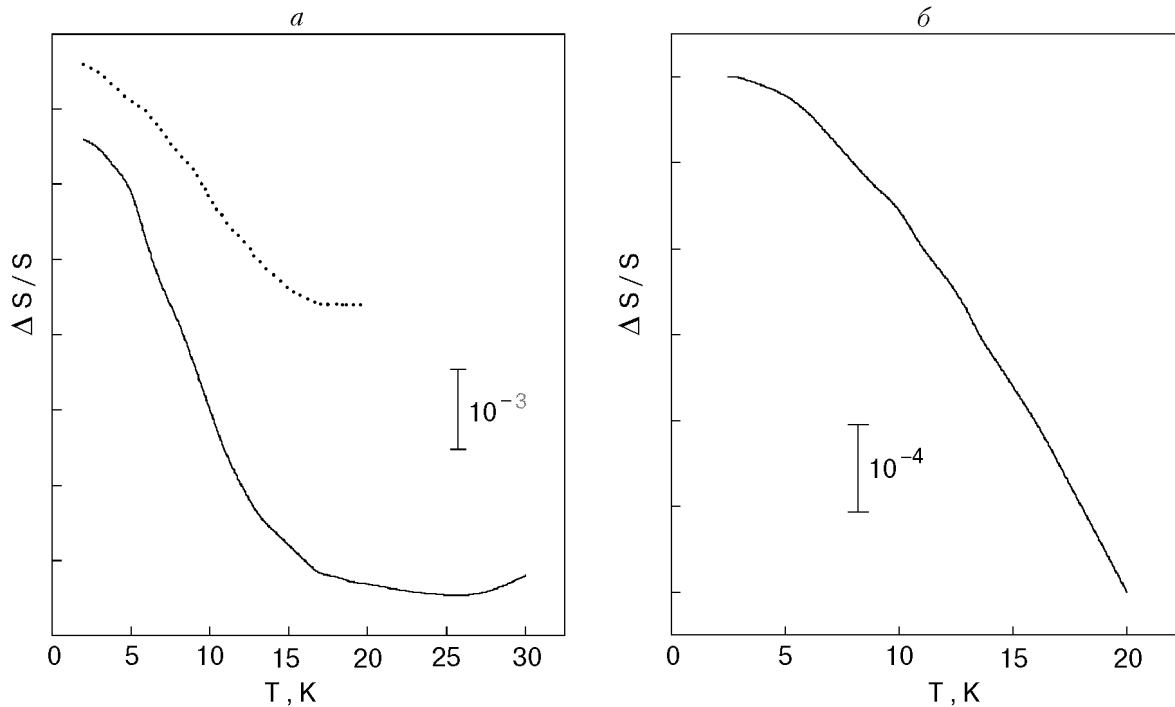


Рис. 2. Температурные зависимости относительных изменений скоростей продольного звука в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$: $q \parallel a, u \parallel a$, сплошная кривая обозначает случай нулевого магнитного поля; штриховая — внешнее магнитное поле величиной 35 кЭ ($H \parallel c$) (а); $q \parallel c, u \parallel c$ (б).

мость скорости поперечного звука должна иметь излом. Знак скачка производной при этом может быть произвольным. Что же касается скорости продольного звука, то в ее температурной зависимости в критической точке должен иметь место скачок. Мы построили стандартную теорию описания связи магнитной (псевдоспиновой в случае фазового перехода типа Яна–Теллера) изингоподобной и упругой подсистем ромбического кристалла в приближении среднего поля, (см., например, аналогичные теоретические рассмотрения кооперативного эффекта Яна–Теллера [29–31]). Учет линейной связи спиновой (псевдоспиновой) и упругой подсистем кристалла приводит к перенормировке соответствующих скоростей поперечного звука, которые принимают вид

$$\frac{S^t}{S_0^t} = \left(1 + \frac{\eta^2 \chi(T)}{S_0^t V} \right)^{-1/2}, \quad (8)$$

где S_0^t — скорость звука в системе в отсутствие (псевдо)спин-решеточной связи (в высокотемпературной высокосимметричной фазе); η — параметр линейного электрон-решеточного взаимодействия; V — объем элементарной ячейки и $\chi(T)$ — однородная восприимчивость (псевдо)спиновой подсистемы, которая определяется самосогласованно в высокосимметричной и низкосимметрич-

ной фазах [29–31]. Такая теория в приближении среднего поля дает температурную зависимость скоростей звука, которая качественно совпадает с результатом феноменологической теории типа теории Ландау [4,28] в окрестности температуры фазового перехода

$$\frac{S^t}{S_0^t} = \left(1 - \frac{\eta^2}{S_0^t a (T - T_0)} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где T — температура; T_0 — температура перехода и a — коэффициент при квадратичном слагаемом в разложении свободной энергии Ландау по параметру порядка. Если принять во внимание нелинейную связь (псевдо)намагниченности редкоземельных ионов, например с оптическими фононами [30], тогда уравнение (8) преобразуется следующим образом [28]:

$$\frac{S^t}{S_0^t} = \left\{ \left[1 + \chi(T) \left(\frac{\eta^2}{S_0^t V} + g \right) \right] (1 - g\chi(T)) \right\}^{-1/2}, \quad (10)$$

где g — константа упомянутой нелинейной связи.

Ненулевое значение измеренной скорости поперечного звука для температур ниже критической (температуры излома) доказывает существование нелинейной связи между (псевдо)спиновой и упругой подсистемами [30]. Это, в свою оче-

редь, строго указывает на то, что род возможного фазового перехода является первым [30]. Однако нужно подчеркнуть, что температурная зависимость скорости продольного звука проявляет аномальное поведение только для одного направления распространения звуковой волны в кристалле (см. ниже). Анализируя рис. 1, 2, отметим, что только звуковые колебания с волновым вектором, направленным в плоскости ac , проявляют аномальное поведение. Это свидетельствует о том, что электронные магнитные (орбитальные) моды могут быть связаны только с этими звуковыми колебаниями взаимодействием, возможно, типа Яна–Теллера. На рис. 1 видно, что вблизи 12 К температурная зависимость скоростей поперечного звука для всех ориентаций имеет аномалии. Можно интерпретировать эти особенности в температурном поведении как изломы. Но для случая $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 1, a , \mathbf{q} — волновой вектор и \mathbf{u} — поляризация акустического фонона) особенность слабая ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$) и смещена в область более низких температур. Температурные зависимости относительных изменений скоростей продольных звуковых колебаний приведены на рис. 2. Нужно отметить наличие аномального температурного поведения только в случае $\mathbf{q} \parallel \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 2, a). Особенность около $T = 12$ К подобна скачку, размытому в небольшом температурном диапазоне. Величина относительного изменения скорости звука в этом случае значительна ($5 \cdot 10^{-3}$). Для сравнения отметим, что в кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ (виртуальном сегнетоэластике) изменения соответствующей скорости продольного звука даже больше, чем в системе с ионами диспрозия, в которой спонтанный структурный фазовый переход проявляется как в свойствах электронной подсистемы, так и в упругих характеристиках [21]. Мы не зарегистрировали никаких аномалий в поведении двух других скоростей продольного звука (см., например, рис. 2, b). Таким образом, анализ температурных изменений скоростей звука в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ не позволяет строго определить аномалии в поведении его упругих характеристик как структурный фазовый переход. Однако, сравнивая поведение некоторых скоростей звука в этом соединении с поведением соответствующих скоростей звука в системах с ян-теллеровским фазовым переходом первого рода [29], можно найти много общего.

В соответствии с анализом, изложенным выше, необходимо было изучить поведение относительных изменений скоростей звука во внешнем магнитном поле, которое должно расщепить крамерсовы дублеты электронных уровней редкоземельного иона

Er^{3+} . Если в системе действительно есть связь между магнитной и упругой подсистемами, то такое взаимодействие должно проявиться качественно именно в окрестности структурных превращений, где изменения акустических характеристик, вызванные даже слабыми изменениями внешнего магнитного поля, должны быть наиболее значительными. На рис. 1, a и 2, a представлены результаты измерений относительных температурных изменений скоростей поперечного и продольного звука во внешнем магнитном поле величиной 35 кЭ, параллельном направлению распространения звука (штриховые кривые). Видно, что магнитное поле действительно существенно изменяет поведение акустических характеристик системы. Это прямо свидетельствует о наличии сильного магнитоупругого взаимодействия в этом кристалле. На рис. 1, a видно, что излом в температурной зависимости скорости поперечного звука в присутствии внешнего магнитного поля становится значительно более выраженным, тогда как характерная температура излома смещается в сторону более низких температур (как это и должно быть в соответствии с теоретическими предсказаниями поведения магнитных характеристик [32,33]). Что же касается продольного звука, то как видно на рис. 2, a , во внешнем магнитном поле величина особенности уменьшается и температурная зависимость скорости звука становится более пологой.

Мы изучили поведение скорости поперечного звука, волновой вектор и вектор поляризации которого лежат в плоскости ac кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$, в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Результаты измерений представлены на рис. 3, 4. В случае, когда магнитное поле направлено вдоль оси c кристалла, скорость звука ведет себя следующим образом (см. рис. 3, a): для температур ниже 7 К на кривых $\Delta S/S(H)$ в окрестности 25 кЭ виден широкий максимум, а вблизи $H \sim 4$ кЭ — излом (или слабый скачок). Аномалия при $H \sim 4$ кЭ с понижением температуры становится более острой. Рисунок 3, b демонстрирует эволюцию этой аномалии в более крупном масштабе, видно, что при температурах ниже 0,9 К в районе 7 кЭ в магнитолевой зависимости скорости звука появляется дополнительный скачок, который с понижением температуры становится более ярко выраженным. На рис. 4 представлены данные относительных изменений скорости поперечного звука как функции приложенного магнитного поля, направленного вдоль оси a . Полевая зависимость в больших полях монотонная (см. рис. 4, a),

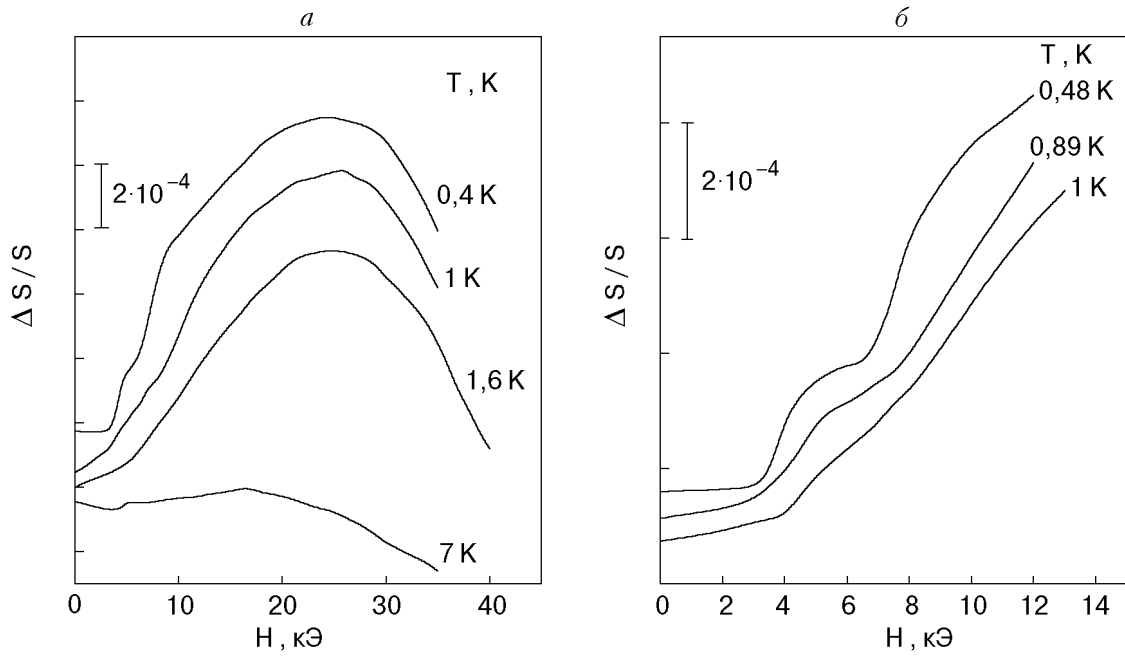


Рис. 3. Зависимости относительных изменений скоростей поперечного звука в кристалле $\text{KCr}(\text{MoO}_4)_2$ для $q \parallel c$, $u \parallel a$ от величины внешнего магнитного поля $H \parallel c$ при различных температурах в диапазоне $0 < H < 40$ кЭ (а) и в диапазоне $0 < H < 15$ кЭ (б).

при $H \sim 20\text{--}25$ кЭ отсутствует максимум, который проявлялся в другом направлении магнитного поля. Однако в магнитных полях $H \sim 1$ кЭ видна слабо выраженная аномалия в полевой зависимости скорости звука. Заметим, что при величинах магнитного поля, меньших критических значений, скорости звука практически не зависят

от изменения амплитуды поля. На рис. 4,б приведено поведение этой аномалии при более низких температурах. Сравнение рис. 3 и 4 ясно показывает, что изменение направления магнитного поля в плоскости ac принципиально изменяет характер зависимости поведения скоростей поперечного звука от величины магнитного поля.

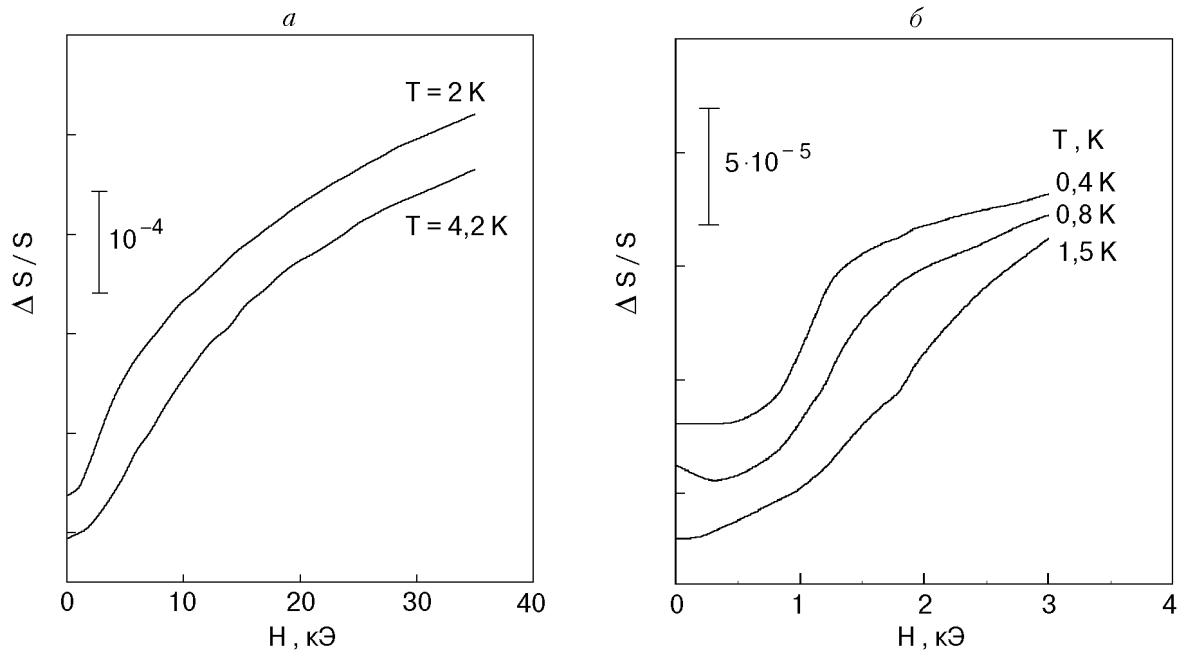


Рис. 4. Зависимости от внешнего магнитного поля $H \parallel a$ относительных изменений скоростей поперечного звука в кристалле $\text{KCr}(\text{MoO}_4)_2$ для $q \parallel c$, $u \parallel a$ при различных температурах в диапазоне $0 < H < 35$ кЭ (а), в диапазоне $0 < H < 3,5$ кЭ (б).

Полученные данные не могут строго подтвердить наличие структурного фазового перехода типа Яна–Теллера в этом виртуальном сегнетоэластике, однако, безусловно, некоторые особенности температурного поведения скоростей звука аналогичны тем, которые ожидаются при фазовом переходе типа Яна–Теллера первого рода. При температурах ~ 12 К в упругой подсистеме происходит фазовая трансформация, связанная со смещением в плоскости ac , что выражается в аномальном температурном поведении упругих характеристик соответствующих акустических мод (это согласуется с гистерезисным характером зависимости динамической магнитной восприимчивости [34]). Заметим, что характер температурной зависимости скоростей звука свидетельствует также о нелинейной связи электронных степеней свободы кристалла с оптическими ветвями фононных колебаний, что согласуется с результатами исследований ИК поглощения в этом соединении [14]. Результаты исследования поведения акустических характеристик виртуального сегнетоэластика во внешнем магнитном поле, безусловно, прямо указывают на наличие в системе взаимодействия между магнитной и упругой подсистемами. Однако проведенные исследования не выявили в поведении упругой подсистемы никаких аномалий, указывающих на наличие в кристалле структурного фазового превращения в диапазоне температур и полей, в котором наблюдались особенности магнитного поведения [12,13]. Особенности в поведении упругих характеристик в малых магнитных полях ~ 4 кЭ и при низких температурах ~ 1 К, по-видимому, связаны с переходом электронной подсистемы в магнитоупорядоченное состояние и метамагнитными фазовыми переходами в нем (что коррелирует с результатами измерений восприимчивости [20]). Заметим, что существование двух критических точек в магнитополевых зависимостях скорости звука при низких температурах в поле, направленном вдоль одной оси, и одной критической точки в аналогичных зависимостях, когда поле ориентировано вдоль другой оси в плоскости ac , согласуется с результатами работы [20] и свидетельствует о наличии по крайней мере двух магнитных подрешеток в магнитоупорядоченной фазе (аналогично двум неэквивалентным магнитным центрам в парамагнитной фазе). Альтернативными структурному фазовому переходу в упругой подсистеме объяснениями аномалий в температурном поведении скоростей звука при температурах ~ 12 К могут быть либо изменение температурной заселенности двух нижайших электронных дуб-

летов (типа эффекта Шоттки), либо аномально сильная связь между электронными состояниями с полностью симметричной деформационной модой, которая может привести систему к существенным изменениям параметров кристаллической решетки, но без понижения ее симметрии. Что же касается фазового перехода, который проявлялся в магнитных характеристиках виртуального сегнетоэластика в полях ~ 30 – 40 кЭ [12,13], то, по-видимому, его можно объяснить как переход в спиновой и орбитальной электронных подсистемах редкоземельных ионов, который слабо затрагивает упругую подсистему кристалла. Этот переход, скорее всего, связан с (квази)упорядочением в орбитальной подсистеме, что, возможно, приводит к появлению удвоения магнитных подрешеток (двух магнитных центров с разными существенно анизотропными g -факторами) в (неупорядоченной) магнитной подсистеме кристалла [17]. Сильное магнитное поле, естественно, приводит к эффективному схлопыванию магнитных подрешеток, с характерными особенностями в спектрах ЭПР [18], причем анизотропия g -факторов приводит к существенной ориентационной зависимости величины критического магнитного поля [12].

Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведено низкотемпературное ультразвуковое исследование щелочных молибдатов: виртуального сегнетоэластика $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и его изоструктурных аналогов — $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ с немагнитным ионом, замещающим редкоземельный ион эрбия, и $\text{KDu}(\text{MoO}_4)_2$, в котором ранее наблюдался спонтанный кооперативный эффект типа Яна–Теллера. Для этих кристаллов измерены абсолютные значения скоростей звука при различных направлениях его распространения и поляризации. Проведено сравнение (с хорошим качественным согласием) данных эксперимента с расчетами скоростей звука в низкоразмерной модели двухподрешеточного кристалла в отсутствие нецентральных взаимодействий между атомами. Анализ данных показал, что эти характеристики упомянутых разных типов кристаллов не имеют принципиального качественного различия.

Экспериментально определены температурные зависимости скоростей звука в виртуальном сегнетоэластике $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ для разных направлений поляризации и волновых векторов звука. Данные эксперимента выявили аномальное температурное поведение характеристик упругой подсистемы, связанное со смещениями в плоскости ac кристалла, что, по-видимому, свидетельствует о

существовании нелинейной связи оптических фоновых мод кристалла с колебаниями электронной подсистемы. Наличие такой нелинейной связи приведет к тому, что если в системе есть спонтанный структурный фазовый переход, то он должен быть переходом первого рода. Однако строго утверждать о наличии структурного фазового перехода на основании имеющихся данных мы не можем, так как условие существования нелинейной связи необходимое, но не достаточное.

Исследование температурного поведения скоростей звука в виртуальном сегнетоэластике во внешнем магнитном поле впервые строго доказало существенность взаимодействия магнитной и упругой подсистем в этом типе кристаллов. Изучение низкотемпературных магнитополевых зависимостей скоростей звука показало, что переход магнитной подсистемы кристалла в упорядоченное состояние проявляется в аномальном поведении упругих характеристик системы. Однако отсутствие аномалий в поведении скоростей звука в полях $\sim 30\text{--}40$ кЭ свидетельствует о том, что ранее обнаруженный оптическими и магнитными методами фазовый переход обусловлен, скорее всего, особенностями в поведении сильно связанных спиновой и орбитальной подсистем кристалла. Возможное орбитальное квазиупорядочение, приводящее к появлению в низкосимметричной фазе даже парамагнитного кристалла по крайней мере двух магнитных центров с сильно анизотропными g -факторами, не влияет существенно на упругую подсистему виртуального сегнетоэластика, что является новой разновидностью проявления кооперативного эффекта типа Яна–Теллера в системах с сильной спин-орбитальной связью.

Авторы выражают искреннюю благодарность С. В. Жерлицыну, В. И. Кутько, И. Г. Колобову, С. Б. Феодосьеву и В. Д. Филью за помощь на разных стадиях работы и плодотворные дискуссии. А. А. З. благодарен Deutsche Forschungsgemeinschaft за поддержку и Институту Теоретической Физики университета Кельна за гостеприимство во время выполнения части этой работы.

1. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993); M. Isobe and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1178 (1996); M. Isobe and Y. Ueda, *Techn. Rept. ISSP A3253*, (1997).
2. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220 (1937).

3. G. A. Gehring and K. A. Gehring, *Rep. Progr. Phys.* **38**, 1 (1975).
4. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
5. П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, *Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы*, **4**, 336 (1980).
6. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
7. И. В. Скоробогатова, А. И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978).
8. M. J. M. Leask, O. C. Tropper, and M. L. J. Wells, *J. Phys.* **C24**, 3481 (1981).
9. Г. И. Фролова, Л. Е. Резник, И. Е. Пауков, *ФТТ* **23**, 2160 (1981).
10. И. Е. Пауков, Л. Е. Резник, Г. И. Фролова, *ФТТ* **24**, 3473 (1982).
11. М. Д. Каплан, *Дисс.... докт. физ.-мат. наук*, Кишинев (1984).
12. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пашенко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
13. В. И. Кутько, М. И. Кобец, *ФНТ* **22**, 1447 (1996).
14. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гуркас, *ФНТ* **22**, 785 (1996).
15. В. И. Кутько, В. А. Пашенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
16. А. М. Пшисуха, А. С. Черный, А. И. Звягин, *ФНТ* **1**, 473 (1975).
17. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный, *ФНТ* **2**, 339 (1976).
18. А. Г. Андерс, С. В. Волоцкий, О. Э. Зубков, *ФНТ* **19**, 731 (1993).
19. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, А. А. Степанов, Н. М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
20. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, А. И. Каплиенко, *ФНТ* **19**, 1217 (1993).
21. И. М. Витебский, С. В. Жерлицын, А. И. Звягин, А. А. Степанов, В. Д. Филь, *ФНТ* **12**, 1108 (1986).
22. В. Д. Филь, П. А. Безуглый, Е. А. Масалитин, В. И. Денисенко, *ПТЭ* **3**, 210 (1973).
23. Н. Г. Бурма, А. Л. Гайдук, С. В. Жерлицын, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, А. С. Панфилов, И. В. Свечкарев, А. П. Гесь, С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, *ФНТ* **18**, 247 (1992).
24. Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, О. Я. Шамфарова, *ФНТ* **17**, 746 (1991).
25. А. М. Косевич, *Теория кристаллической решетки. Физическая механика кристаллов*, Вища школа, Харьков (1988).
26. А. М. Kosevich, E. S. Syrkin, and S. V. Feodosyev, *Phys. Low-Dim. Struct.* **3**, 47 (1994).
27. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
28. *Structural Phase Transitions*, K. A. Müller and H. Thomas (Eds.) Springer-Verlag, New York (1981).
29. J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, 145 (1960); *ibid.* **39**, 688 (1968).
30. E. Pytte, *Phys. Rev.* **B3**, 3503 (1971); *ibid.* **8**, 3954 (1973).
31. J. Feder and E. Pytte, *Phys. Rev.* **B8**, 3978 (1973).
32. Б. Г. Вехтер, М. Д. Каплан, *ФТТ* **16**, 1630 (1974).
33. Б. Г. Вехтер, М. Д. Каплан, *ЖЭТФ* **87**, 1774 (1984).
34. А. С. Черный, *Автор. дисс.... канд. физ.-мат. наук*, Харьков (1994).

**Direct observation of the manifestation of the
magnetoelastic interaction in low-dimensional
virtual ferroelastics**

G. A. Zvyagina and A. A. Zvyagin

The velocities of sounds of various directions and polarizations are measured in layered alkaline molybdates at low temperatures. The experimental abso-

lute sound velocities of virtual ferroelastics and of systems with the co-operative Jahn-Teller-type effect are compared. The temperature changes in the sound velocities are studied. The measured sound velocities in an external magnetic field for the first time prove directly the interaction between the magnetic and elastic subsystems of the virtual ferroelastic. The comparison with theoretical calculations proves the nonlinear connection of the electron subsystem with the optical phonons.