Физика низких температур, 1996, т. 22, № 4, с. 394–399 УДК 539.2

Разрушение антиферродисторсионного ян-теллеровского упорядочения в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ в магнитном поле: образование промежуточной фазы

Ю. Н. Харченко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:ykharchenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 25 октября 1995 г. , после переработки 20 ноября 1995 г.

Методами поляризационной оптики в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм были проведены исследования слоистого кристалла $KDy(MoO_4)_2$ во внешнем магнитном поле, приложенном вдоль направления максимального g-фактора узлов одной из подрешеток. При температуре 7 К в поле $H_1 = 32$ кЭ был обнаружен новый индуцированный полем структурный фазовый переход. Превращение высокотемпературной и низкотемпературной фаз друг в друга происходит путем образования промежуточной фазы. Сделано предположение, что промежуточная фаза может иметь модулированную структуру. Экстраполяция температурных зависимостей полей перехода H_1 и H_2 показывает, что промежуточная кристаллическая фаза должна существовать и при $H = 0$ в интервале температур от $T_1 = 11,5$ К до $T_2 = 14,3$ К.

Методами поляризаційної оптики в діапазоні довжин хвиль від 400 до 800 нм було проведено дослідження шаруватого кристалу $KDy(MoO_4)_2$ в зовнішньому магнітному полі, яке було прикладено вздовж напрямку максимального g-фактора вузлів однієї з підграток. При температурі 7 К в полі $H_1 = 32$ кЕ було виявлено новий індукований полем структурний фазовий перехід. Перетворення високотемпературної та низькотемпературної фаз одна в одну проходить шляхом утворення проміжної фази. Зроблено допущення, що проміжна фаза може мати модульовану структуру. Екстраполяція температурних залежностей полів переходів H_1 и H_2 показує, що проміжна кристалічна фаза повинна бути і при $H = 0$ в інтервалі температур від $T_1 = 11,5$ К до $T_2 = 14,3$ К.

Слоистый кристалл $KDy(MoO_4)_2$ принадлежит семейству щелочно-редкоземельных молибдатов, в которых возможны фазовые переходы, обусловленные кооперативным эффектом Яна-Теллера [1–3]. Эти кристаллы интересны тем, что в них может устанавливаться антиферродисторсионное упорядочение ян-теллеровских искажений, которое может существенно изменяться под действием магнитного поля [4].

Структурный фазовый переход в $KDy(MoO_4)_2$ наблюдался при $T_{cr} \sim 14,3$ К [1,3]. Он связывался с кооперативным эффектом Яна-Теллера. При температурах выше температуры перехода симметрия структуры кристалла определена как орторомбическая, описывающаяся пространственной группой D_{2h}^{14} [5]. Постоянные решетки равны $a = 0,507$ нм, $b = 0,795$ нм, $c = 1,8023$ нм, и в примитивной ячейке кристалла содержится четыре формульные единицы. В высокотемпературной фазе ориентации осей тензоров g-фактора иона Dy^{3+} в обоих узлах одинаковы, а $g_a \geq g_c >> g_b$. Проведенные ранее исследования [2–4] свойств этого кристалла выявили наличие в низкотемпературной фазе двух трансляционно неэквивалентных узлов для ионов Dy^{3+}. В двухподрешеточной модели локальные оси максимального g-фактора x и x' лежат в плоскости ac под углами $\pm$ 45° к оси c. Ось z совпадает с осью b. Главные значения тензора g-фактора иона Dy^{3+} в каждом узле близки к значениям $g_x \sim 17$, $g_y < 2$, $g_z < 1$. Исследования эффекта Зеемана [4] на электронных переходах в ионах Dy^{3+} показали, что в магнитном поле, ориентированном не вдоль кристаллографических осей, при гелиевой температуре происходит структурная перестройка кристалла. При этом переходе разрушается антиферродисторсионное состояние кристалла и узлы с ионами Dy^{3+} становятся эквивалентными.

Задачей настоящей работы было изучить этот переход методами поляризационной оптики и определить зависимость от температуры величины магнитного поля, индуцирующего фазовый переход.

Проведенные исследования показали, что разрушение антиферродисторсионного состояния кристалла $KDy(MoO_4)_2$ в магнитном поле происходит в результате по крайней мере двух фазовых переходов с образованием промежуточной кристаллической фазы.

Методика и экспериментальные результаты

Образцы представляли собой сколотые с монокристалла пластинки различной толщины. Поверхности сколов и торцов не обрабатывались. Кристалл $KDy(MoO_4)_2$ чувствителен к прикладываемым механическим напряжениям, что усложняет их крепление. Образец приклеивался в одной «точке» к клиновидной шайбе и фиксировался в капсуле хладопровода прижимной шайбой, на которую крепился угольный термометр. Диаметр отверстия шайбы хладопровода равен 3 мм. Для контроля условий скрещивания поляризатора с анализатором часть отверстия шайбы оставлялась открытой. Ориентация образца проводилась по линиям спайности, направленным вдоль оси b кристалла. Плоскость скола ориентировалась под углом φ к оптической оси установки в плоскости ac кристалла, а ось b кристалла была перпендикулярна этой оси.

Вектор напряженности магнитного поля был параллелен оси распространения света ($\mathbf{k} \parallel z$). Величина z-проекции внешнего магнитного поля изменялась в пределах от 0 до 70 кЭ. Угол φ между направлением вектора напряженности магнитного поля и осью c составлял 30 и 45°.

Медный хладопровод с образцом крепился к стенке гелиевой емкости и находился в вакууме внутри сверхпроводящего соленоида. Кристалл охлаждался до минимальной температуры 6,7 K и мог нагреваться до температуры 20 K. Измерения температуры проводились угольным термометром сопротивления с точностью до 0,1 K.

Предварительно были проведены спектроскопические измерения зеемановского расщепления полос поглощения (см. рис. 1) электронного перехода в ионе Dy^{3+} с основного терма ${}^6H_{15/2}$ на возбужденный ${}^6F_{3/2}$ при температуре образца $T = 6{,}8$ K и при угле $\varphi = 30°$. Каждая электронная линия поглощения расщеплялась на две с почти линейной зависимостью их частот максимального поглощения от напряженности поля вплоть до $H_1 \approx 40$ кЭ. После того как напряженность поля достигала значения $H_2 \approx 50$ кЭ, снова наблюдался близкий к линейному ход зависимости частот зеемановских компонент от магнитного поля. Величина поля H_2 для $\varphi = 30°$ хорошо согласуется со значением критического магнитного поля $H_2 = 50$ кЭ, приведенным в работе [4].

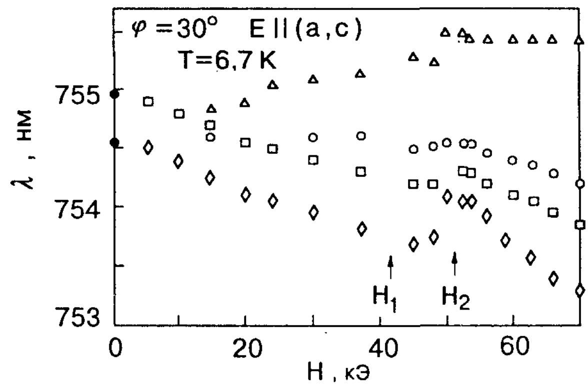

Рис. 1. Зеемановское расщепление полос поглощения электронного перехода в ионе Dy^{3+} с основного терма ${}^6H_{15/2}$ на возбужденный ${}^6F_{3/2}$ при $E \parallel ac$ и ориентации магнитного поля к оси c под углом $\varphi = 30°$. Погрешности определения максимумов поглощения составляют $\pm$ 2 см$^{-1}$.

Чтобы уточнить поведение кристалла в интервале полей от H_1 до H_2 в последующих исследованиях была использована методика, в которой интенсивность монохроматического света, прошедшего через кристалл и поляризаторы, была пропорциональна изменению величины линейного двупреломления в кристалле. Кристалл в условиях эксперимента становится эллиптически двупреломляющим. Его двупреломляющие свойства определяются суперпозицией спонтанного линейного двупреломления, квадратичного по H линейного двупреломления (эффект Фойгта) и магнитного циркулярного двупреломления, линейного по H (эффект Фарадея). При фазовом переходе эти вклады могут изменяться. Чувствительность интенсивности света, прошедшего через систему поляризатор — образец — анализатор, к двупреломляющим свойствам определяется формулой [6]

$$I = \frac{1}{2} I_0 \left\{ 1 - \cos 2\lambda_0 \left[\frac{\delta^2 + 4\rho^2 \cos \Delta}{\Delta^2} \cos 2(\lambda_0 + \alpha) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{2\rho \sin \Delta}{\Delta} \sin 2(\lambda_0 + \alpha) \right] + \sin 2\lambda_0 \left[\frac{2\rho \sin \Delta}{\Delta} \cos 2(\lambda_0 + \alpha) - \cos \Delta \sin 2(\lambda_0 + \alpha) \right] \right\} , \qquad (1)$$

где λ_0 и $\lambda_a = \lambda_0 + \alpha$ — азимуты осей поляризатора и анализатора, которые отсчитываются от направления поляризации одной из нормальных световых мод, распространяющихся в кристалле; $\Delta = (\delta^2 + 4\rho^2)^{1/2}$ — фазовый сдвиг между нормальными эллиптически поляризованными модами на выходе из образца; $\delta = \delta_0 + \eta$ — фазовый сдвиг, обусловленный спонтанным (δ_0) и магнитным (η) линейным двупреломлением; 2ρ — фазовый сдвиг, обусловленный эффектом Фарадея. В нашем случае, когда поляризатор и анализатор скрещены, $\alpha = 0$ и азимут оси поляризатора $\lambda_0 = 45°$, выражение для интенсивности принимает простой вид

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 - \cos \Delta) . \qquad (2)$$

Направление распространение света не совпадает с оптической осью кристалла, и сдвиг фаз δ_0, определяемый спонтанным двупреломлением, будет гораздо больше ожидаемых сдвигов фаз, вызванных магнитным полем и фазовым превращением. Тогда с точностью до членов второго порядка малости интенсивность прошедшего света равна

$$I = \frac{1}{2} I_0 \left[1 - \cos \delta_0 + \left(\eta + \frac{\eta^2}{2\delta_0} + \frac{2\rho^2}{\delta_0} \right) \sin \delta_0 \right] . \qquad (3)$$

Если в (3) опустить члены второго порядка, то изменение интенсивности в данной схеме измерений будет определяться изменением только линейного двупреломления. Из выражения (3) видно, что максимальная чувствительность интенсивности прошедшего света к изменениям фазового сдвига η между световыми модами будет наблюдаться, когда $\delta_0 = (2k + 1)\frac{\pi}{2}$.

На рис. 2 показана оптическая схема эксперимента. Система линз $L1$ и $L2$ (рис. 2,*а*) фокусирует изображение щели s монохроматора на образец Sm в виде прямоугольника размером ~1 × 0,2 мм (рис. 2,*б*). Поляризатор P ориентировался так, что угол между направлением электрического поля световой волны и осью b кристалла составлял 45°. Анализатор A ставился в положение скрещивания с поляризатором P. Контроль осуществлялся наблюдением области d (рис. 2,*б*). В этих условиях с помощью линзы $L3$ наблюдали часть коноскопической картины. Прямоугольной диафрагмой f (рис. 2,*в*), расположенной перед линзой $L2$, уменьшали апертурный угол конуса лучей β, фокусирующихся на кристалле. Диафрагма f устанавливалась параллельно изохромате. Наименьший апертурный угол, который определялся этой диафрагмой, не превышал 2° и примерно составлял пятую часть углового расстояния между изохроматами.

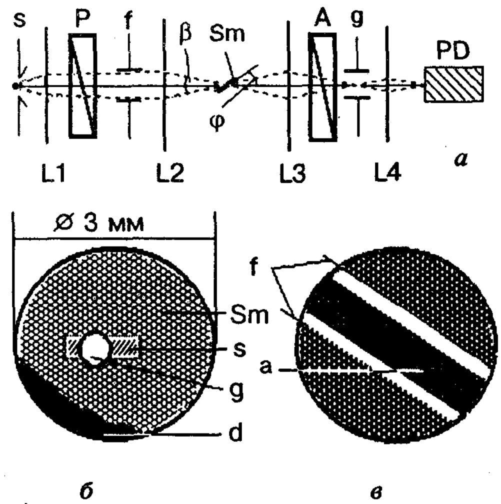

Рис. 2. Оптическая схема эксперимента: расположение элементов схемы (*а*); диафрагмирование образца (*б*); часть коноскопической картинки, полученной от освещенной области s образца и ограниченной апертурной диафрагмой f (*в*). Здесь s — выходная щель монохроматора; P — поляризатор; f — прямоугольная апертурная диафграма; Sm — изображение образца в ячейке криостата; d — область, не занятая образцом; A — анализатор; a — изображение изохроматы коноскопической картины; g — диафрагма в плоскости изображения образца, вырезающая область около 0,3 мм в диаметре; β — апертурный угол; φ — угол между осью c кристалла и направлением магнитого поля в плоскости ac.

В плоскости изображения линзы $L3$ диафрагмой g вырезалась из изображения образца часть освещенной области диаметром около 0,3 мм. Такая схема освещения и система диафрагм позволяли повысить степень затемнения образца при скрещенных поляризаторах для определенных длин волн. Она дала возможность провести измерения различных участков кристалла.

Интенсивность светового сигнала детектировалась фотоэлектронным умножителем и регистрировалась с помощью цифрового вольтметра. Регистрация одного цикла изменения поля длилась примерно 30 мин.

Для определения рабочей точки по шкале длин волн были измерены канавчатые спектры — зависимости интенсивности света $I(\lambda)$, прошедшего через систему поляризатор — образец — скрещенный с поляризатором анализатор, от длины волны света. Вид спектра при температуре 6,7 К и $H = 0$ представлен на рис. 3. Эти данные позволяют оценить величину фазового сдвига линейного двупреломления. Если предположить, что величина Δn между соседними экстремумами λ_{min} и λ_{max} остается неизменной, то можно вычислить $\delta_0(\lambda)$. Исходя из условий экстремумов в канавчатом спектре

$$\delta_0(\lambda_{min}) = 2\pi k , \quad \delta_0(\lambda_{max}) = (2\pi + 1)k ,$$

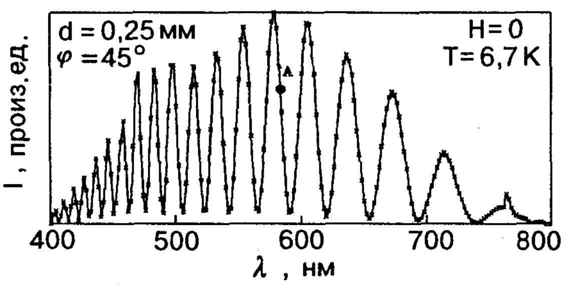

Рис. 3. Канавчатый спектр $I(\lambda)$. Показана рабочая точка A (λ = 583 нм), в которой сдвиг фаз $\delta_0 = (20 \pm 1)2\pi + 3/2\pi$.

и определения

$$\delta_0(\lambda) = \frac{\Delta n d}{\lambda} 2\pi ,$$

где d — расстояние, пройденное светом в образце; λ — длина волны света; Δn — двупреломление света в кристалле, можно определить k. Тогда определенный при этих условиях фазовый сдвиг для λ = = 605 нм и T = 6,8 K оказался равным δ_0 = = $(20 \pm 1)2\pi$.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности прошедшего света от величины магнитного поля, полученные при длинах волн, когда δ_0 = = $(20 \pm 1)2\pi + n\pi/2$ и φ = 30 , 45° при температурах 6,7, 12,7 и 16 K. Зависимость при 16 K имеет монотонный пароболический вид для полей H_z от 0 до 55 кЭ. Монотонность этой линии говорит о том, что кристалл при такой ориентации во всех полях должен находиться в одной и той же высокотемпературной фазе D_{2h}^{14} . Кривую $I(H)$ для 6,7 K (рис. 4,*б*) можно разделить на три части, выделив на ней критические поля H_{cr}^1 = 31 кЭ и H_{cr}^2 = 40 кЭ. Как видно из рис 4,*б*, для полей больших H_{cr}^2 кривые $I(H)$ ведут себя одинаково. Такое подобие свидетельствует о том, что высокополевая фаза $I(H, T$ = 6,8 и 12,7 K) представляет собой высокотемпературную фазу. Величина $H_{cr}^2 \sim$ 40 кЭ для φ = 45° примерно соответствует ранее определенному в работе [4] полю фазового перехода (H_c = = 40 кЭ при T = 4,2 K). Плавная часть кривой, полученная в полях меньших H_{cr}^1 , отражает поведение магнитного линейного двупреломления кристалла в низкотемпературной фазе. Зависимость $I(H)$ в окрестности поля H_{cr}^1 имеет явный гистерезис с размахом около 3 кЭ (рис. 4,*а*). Для температур больших 9 K кривая становится более пологой и гистерезис трудно определим. При температурах больших 11,5 K, например кривая $I(H, T$ = 12,7 K), удается выделить только одно пороговое поле H_{cr}^2 . Значения H_{cr}^1 определялись по точке пересечения экстрополированных кривых $I(H)$ для низкотемпературной и промежуточной фаз. Такие зависимости $I(H)$ были изучены в области температур от 6,7 до 15 K с шагом около 0,5 K. В окрестности

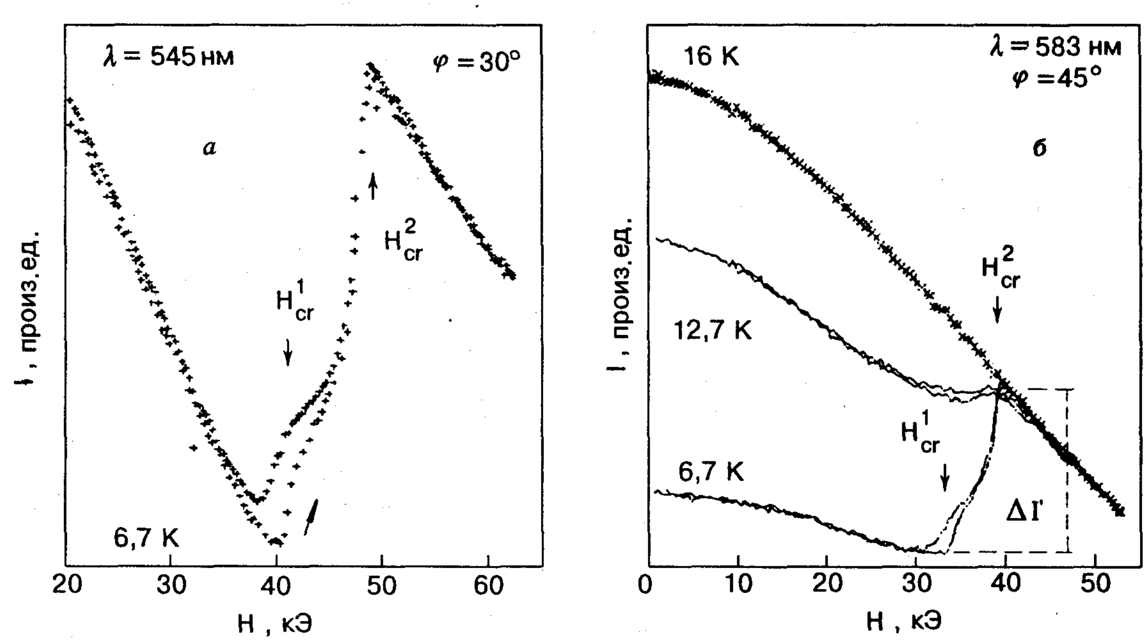

Рис. 4. Зависимости интенсивности прошедшего света от величины магнитного поля, приложенного под углом 30° (*а*) и под углом 45° (*б*) к оси c в плоскости ac кристалла. $\Delta I'$ соответствует набегу фазы в 8°.

поля H^1_{cr} оценка величины скачкообразного изменения фазового сдвига, обусловленного изменением величины линейного двупреломления в магнитном поле при структурном превращении, дает величину примерно равную $\Delta I' = 8°$.

Измерения, проводившиеся на различных участках образца при ориентации $\varphi = 30$ и 45° и различных направлениях магнитного поля и на двух образцах разной толщины (0,15 и 0,25 мм), также показали наличие двух критических полей и магнитного гистерезиса в температурном интервале 6,7–9 К.

Существование напряжений в кристалле, закрепленном в ячейке криостата, проверялось при наблюдении образца при скрещенных поляризаторах, оси которых ориентировались вдоль осей кристалла. Были замечены слабо напряженные участки образца. Из них более напряженными местами оказались области, прилегающие к краям отверстия. В центральной части образца напряжения не были замечены. Влияние существовавших в кристалле деформаций вблизи края отверстия на температуры и величины полей переходов не было зафиксировано.

Были измерены также зависимости интенсивности прошедшего света от температуры в нулевом магнитном поле. На зависимостях $I(T)$ имелись две особенности при температурах около $T^1_{cr} = 11,5$ К и $T^2_{cr} = 14,3$ К. Величина T^2_{cr} совпадает с определенным ранее значением температуры фазового перехода [1].

Обсуждение результатов

На основании полученных зависимостей была построена фазовая диаграмма (рис. 5) в области температур 6–15 К. Выделены области существования трех фаз: низкотемпературная (НТФ), промежуточная (ПФ) и высокотемпературная (ВТФ). Линия фазового перехода из ВТФ в ПФ, насколько

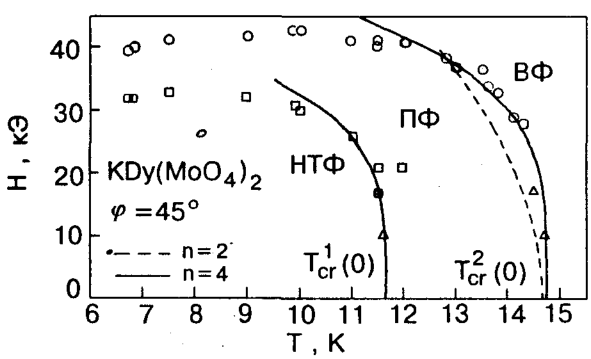

Рис. 5. Фазовая диаграмма $H(T)$. Линиями показаны расчетные зависимости $H^i_{cr} \sim (T^i_{cr}(0) - T^i_{cr}(H))^{1/n}$. Погрешность составляет ± 0,5 кЭ.

нам известно, получена впервые, хотя сам фазовый переход в магнитном поле при 4,2 К обсуждался в работе [4]. Вторая линия, как и сам переход, получены впервые в этой работе.

Интерес представляют закономерности изменений критических полей от температуры вблизи $T^1_{cr}(0)$ и $T^2_{cr}(0)$. На рис. 5 приведены расчетные зависимости $H^i_{cr} \sim (T^i_{cr}(0) - T^i_{cr}(H))^{1/n}$ при $n = 2$ и 4. Лучшее согласие с экспериментальными точками наблюдается для линии с $n = 4$. Такая зависимость характерна для линии фазовой диаграммы, соответствующей разрушению антиферроэластической структуры магнитным полем [7].

Поскольку при фазовом превращении по линии $H^1_{cr}(T)$ наблюдается гистерезис, заходящий глубоко в промежуточную фазу, то этот переход можно определить как фазовый переход первого рода. Отсутствие гистерезиса при переходе по линии $H^2_{cr}(T)$ и результаты работы [4] позволяют считать его фазовым переходом второго рода. Кроме того, в низкотемпературной фазе элементарная ячейка удваивается по сравнению с высокотемпературной фазой [8].

В результате фазовых превращений симметрия низкотемпературной фазы понижается, а промежуточная фаза ограничивается фазовыми переходами I и II-го рода. Это позволяет предположить, что в этом кристалле промежуточная фаза может представлять собой несоразмерную сверхструктуру [9].

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (грант N 94-935).

Автор благодарит Н. Ф. Харченко, В. И. Кутько, Н. М. Нестеренко, О. В. Милославскую, В. И. Фомина за полезные советы при обсуждении работы.

1. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* 17, 190 (1973).
2. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный, *ФНТ* 2, 37 (1976).
3. A. H. Cooke, M. M. Davidson, N. J. England, M. J. M, Leask, J. B. Lowry, A. C. Tropper, and M. R. Wells, *J. Phys.* C9, L573 (1976).
4. M. J. M Leask, A. C. Tropper, and M. R. Wells, *J. Phys.* C14, 3481 (1981).
5. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* 177, 1333 (1967).
6. V. V. Eremenko, N. F. Kharchenko, Yu. G. Litvinenko, and V. M. Naumenko, *Magneto-optics and Spectroscopy of Antiferromagnets*, Springer-Verlag, New York, (1992), p. 100.
7. М. Д. Каплан, *ФТТ* 26, 89 (1984).
8. Б. А. Багуля, А. И. Звягин, В. И. Кутько, И. В. Скоробогатова, *ФНТ* 14, 1219 (1988).
9. K. Parlinski, *Condens. Matter News* 4, 1,15 (1995).

Breakdown of the antiferrodistorsion Jahn-Teller ordering in $KDy(MoO_4)_2$ crystal in magnetic field: the intermediate phase formation

Yu. N. Kharchenko

The layered crystal $KDy(MoO_4)_2$ has been investigated by means of polarization optics in the wavelength region 400–800 nm and in the external magnetic field applied along the direction of the maximum g-factor of the sites of one of the sublattices. A new field-induced structural phase transition was revealed at the temperature 7 K in the field H_1 = 32 kOe. The mutual transformations between low- and high-temperature phases occur through a formation of the intermediate phase. It is supposed that intermediate phase has a modulated structure. The extrapolated temperature dependences of the transition fields H_1 and H_2 shown that the intermediate crystal phase has to exist at $H = 0$ in the temperature range from T_1 = 11.5 K to T_2 =14.3 K as well.