Физика низких температур. 1996, т. 22, № 9, с. 1042–1046

# ЭПР в $CsDy(MoO_4)_2$ и особенности структуры магнитоупорядоченной фазы этого кристалла

А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко

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

А. Фегер, А. Орендачева

*Faculty of Science P. J. Safarik University, Park Angelinum, 9, 04154 Kosice, Slovakia*

*Статья поступила в редакцию 29 января 1996 г.*

Исследованы угловые зависимости спектра ЭПР иона $Dy^{3+}$ в монокристалле $CsDy(MoO_4)_2$ при $T = 4{,}2$ К. Обнаружено, что в низкотемпературной фазе этого соединения спектр соответствует двум содержащимся в ячейке магнитонеэквивалентным центрам с совпадающими экстремальными значениями тензора эффективного $g$-фактора ($g_{a'} = 3{,}7 \pm 0{,}2$; $g_{b'} = 1 \pm 0{,}5$; $g_{c'} = 13{,}4 \pm 0{,}5$), но развернутыми в пространстве осями тензоров. На основании оценки энергии диполь-дипольного взаимодействия в системе сделан вывод о возможной структуре магнитоупорядоченного состояния, которая должна содержать ферромагнитные цепочки моментов редкоземельных ионов, ориентированные вдоль оси $c$ и связанные между собой антиферромагнитно.

Досліджено кутові залежності спектра ЕПР іона $Dy^{3+}$ в монокристалі $CsDy(MoO_4)_2$ при $T = 4{,}2$ К. Виявлено, що в низькотемпературній фазі цієї сполуки спектр відповідає двум магнітонееквівалентним центрам, які містяться в комірці з співпадаючими екстремальними значеннями тензорів ефективного $g$-фактора ($g_{a'} = 3{,}7 \pm 0{,}2$; $g_{b'} = 1 \pm 0{,}5$; $g_{c'} = 13{,}4 \pm 0{,}5$), але з розвернутими в просторі вісями тензорів. На основі оцінки енергії диполь-дипольної взаємодії в системі зроблено висновок про можливу структуру магнітоупорядкованого стану, який повинен мати феромагнітні ланцюжки моментів рідкісноземельних іонів, орієнтованих уздовж вісі $c$ і зв'язаних між собою антиферомагнітно.

Кристаллы $CsDy(MoO_4)_2$ при охлаждении от комнатных до низких температур испытывают ряд структурных фазовых переходов [1], причем их природа и симметрия решетки в соответствующих фазах продолжают оставаться дискуссионными. Кроме того, магнитные [2], оптические [3] и резонансные [4] исследования цезиево-редкоземельных молибдатов, в том числе и $CsDy(MoO_4)_2$, демонстрируют эффекты низкой размерности магнитной структуры и низкой симметрии пространственного окружения магнитного иона. Наконец, низкие температуры магнитного упорядочения ($\approx 1$ К) и довольно высокие значения индивидуального магнитного момента редкоземельных (РЗ) ионов ($\approx 10\,\mu_B$) могут свидетествовать о доминирующих диполь-дипольных вкладах в общую картину спин-спиновых взаимодействий в этих системах. Все это делает актуальным изучение электронного парамагнитного резонанса в щелочно-редкоземельных молибдатах, поскольку именно из резонансных исследований может быть непосредственно получена информация о симметрии внутрикристаллического поля и значениях эффективных $g$-факторов магнитных ионов, определяющих их взаимодействие с магнитным полем.

Кристалл $CsDy(MoO_4)_2$ принадлежит к изоструктурному ряду цезиево-редкоземельных молибдатов [5] с пространственной группой $D^3_{2h}$ (при комнатной температуре) и параметрами ячейки $a = 9{,}51$ Å, $b = 7{,}97$ Å, $c = 5{,}05$ Å, содержащей две формульные единицы этого соединения. Расположение РЗ узлов в ячейке схематически изображено на рис. 1, их координаты в единицах решеточных параметров составляют $x = 0$, $y = 0$, $z = 0{,}25$. Два РЗ узла, расположенные на ребре ячейки на расстоянии $b/2$, связаны центром инверсии и, следовательно, магнитно эквивалентны.

© А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко, А. Фегер, А. Орендачева, 1996

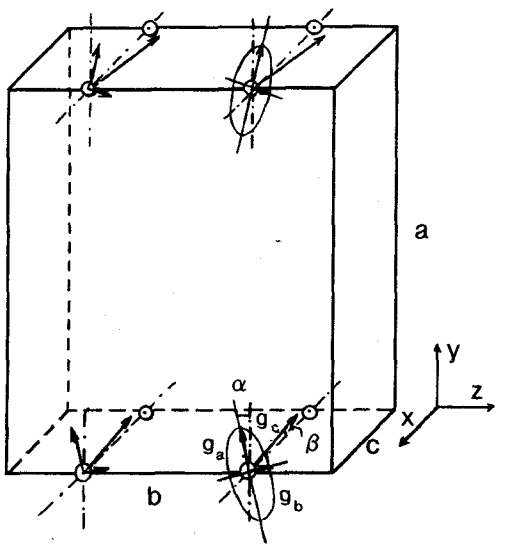


*Рис. 1.* Схема расположения редкоземельных ионов в ячейке $CsDy(MoO_4)_2$.

Оновное состояние трехвалентного иона диспрозия $^6H_{15/2}$ в кристаллическом поле низкой симметрии расщепляется на восемь крамерсовых дублетов, дальнейшее энергетическое расщепление которых происходит в магнитном поле. Спектр электронного парамагнитного резонанса в кристалле $CsDy(MoO_4)_2$ связан только с переходами между компонентами нижайшего из них, поскольку расстояние до следующего дублета составляет $\approx 110$ см$^{-1}$ [3,6], и наблюдению резонансных переходов на нем препятствуют процессы спин-решеточной релаксации, весьма короткие при температурах, соответствующих термическому заселению этого уровня. Таким образом, спектр ЭПР иона $Dy^{3+}$ при низких температурах должен состоять из одиночной линии с эффективным спином $S = 1/2$, но сильно анизотропным эффективным $g$-фактором, а ориентация осей тензора $g$-фактора будет соответствовать симметрии локального кристаллического поля в месте расположения РЗ иона.

Действительно, в эксперименте [7] по ЭПР на диамагнитном аналоге исследуемого кристалла $CsEu(MoO_4)_2$ с малой примесью диспрозия, замещающего европий, при гелиевых температурах наблюдается спектр трехвалентных ионов $Dy^{3+}$ в виде одиночной линии с диагональными компонентами тензора эффективного $g$-фактора $g_a = 18{,}0$; $g_b = 0{,}47$; $g_c = 1{,}54$, ориентированными вдоль осей ромбической ячейки. Еще ранее предпринимались попытки наблюдения ЭПР непосредственно на $CsDy(MoO_4)_2$ с целью изучения особенностей структурного фазового перехода первого рода в районе $T \approx 40$ K, но они оказались безуспешными по причине значительной ширины резонансной линии и ограниченного диапазона имевшихся магнитных полей, что препятствовало исследованию угловой анизотропии спектра. Эти исследования пришлось проводить на системе $CsDy(MoO_4)_2 + 2\%Gd^{3+}$ [4], где ион $Gd^{3+}$, замещающий ион $Dy^{3+}$, использовался в качестве парамагнитного зонда, поскольку его основное состояние $^8S_{7/2}$ испытывает слабое температурное уширение резонансной линии. Было установлено, что для высокотемпературной фазы кристалла наблюдается одиночный спектр примесного иона с экстремумами тонкой структуры при ориентациях поля вдоль ромбических осей, а в низкотемпературной фазе происходит симметричное удвоение спектра в плоскости $ab$, которое может свидетельствовать о мультипликации ячейки и образовании неэквивалентных центров РЗ ионов [8].

Настоящее исследование проведено с целью изучения спектра ЭПР иона $Dy^{3+}$ в низкотемпературной фазе кристалла $CsDy(MoO_4)_2$. Поскольку ожидались существенная анизотропия эффективного $g$-фактора этого иона и, следовательно, широкий диапазон резонансных полей $H_r$ при анализе угловых зависимостей спектра, а также повышенные значения ширины резонансной линии $\Delta H$, то для реализации условия $H_r >> \Delta H$ даже в случае большого $g$-фактора был выбран диапазон рабочих частот $\nu \approx 75$ ГГц. Эксперименты проводились при температуре 4,2 K, поскольку при повышении температуры происходит уширение линии за счет упоминавшихся выше процессов спин-решеточной релаксации. Понижение же температуры эксперимента приводит к попаданию в критическую область, предшествующую точке Нееля этого кристалла ($T_N = 1{,}294$ K) [8] и, как обычно, критическому уширению линии ЭПР.

Спектры ЭПР $CsDy(MoO_4)_2$ исследовались во всех трех кристаллографических плоскостях в полях до 60 кЭ. Для неискаженного воспроизведения полос поглощения нерегулярной формы была использована схема радиоспектрометра прямого усиления сигнала. Для эксперимента выбирались образцы с минимальной шириной резонансной линии, они имели объем 1–2 мм$^3$ и вырезались из ростовой пластины в виде параллелепипедов со сторонами, ориентированными вдоль направлений $a$, $b$ и $c$. Поскольку образцы рентгенографически ориентировались при комнатной температуре, соответствующей высокотемпературной орторомбической фа-

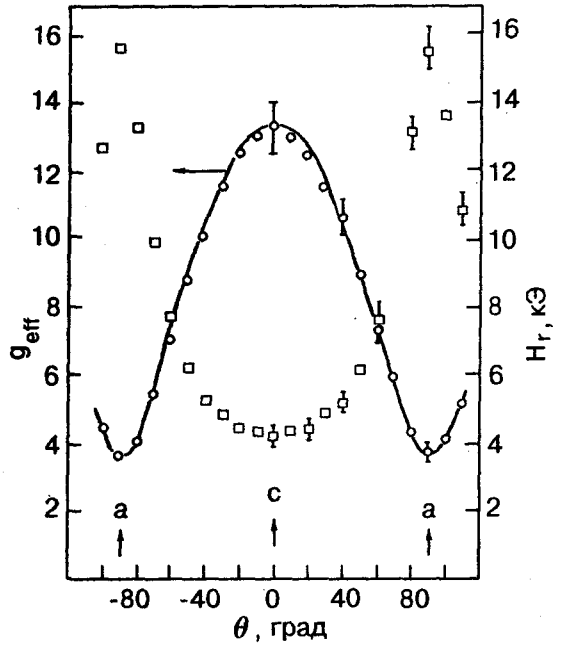


*Рис. 2.* Угловые зависимости резонансного поля $H_r$ и $g$-фактора в $ac$ плоскости $CsDy(MoO_4)_2$. Сплошная кривая соответствует выражению (1) при значениях параметров, указанных в тексте. Размер вертикальных линий I соответствует величине 0,1 $\Delta H$. Рабочая частота $\nu$ = 75,15 ГГц.

зе кристалла, мы сохраняем обозначения ее плоскостей и направлений при интерпретации результатов для низкотемпературной фазы.

Результаты эксперимента сводятся к следующему:

1. Для кристаллографической плоскости $ac$ угловые зависимости положения резонансной линии и соответствующего ей эффективного $g$-фактора изображены на рис. 2. Эти величины связаны известным соотношением $h\nu = g\mu_B H_r$, где $h$ — постоянная Планка; $\mu_B$ — магнетон Бора. Сплошная кривая на рисунке соответствует выражению

$$g = \left(g_c^2 \cos^2\theta + g_a^2 \sin^2\theta\right)^{1/2} \qquad (1)$$

($\theta$ — угол между направлением поля и осью $c$) при $g_a = 3{,}6$ и $g_c = 13{,}4$. Обозначенные на рисунке «усы» соответствуют стандартной погрешности в определении положения резонансной линии $H_r$, равной 0,1 $\Delta H$. В свою очередь, ширина линии $\Delta H$ в этой плоскости довольно анизотропна и изменяется в пределах от 4 кЭ при H|| c до 10,5 кЭ при H|| a. Линия практически симметрична при всех ориентациях поля, признаков удвоения спектра, свидетельствующих о появлении неэквивалентных центров, в этой плоскости не наблюдается.

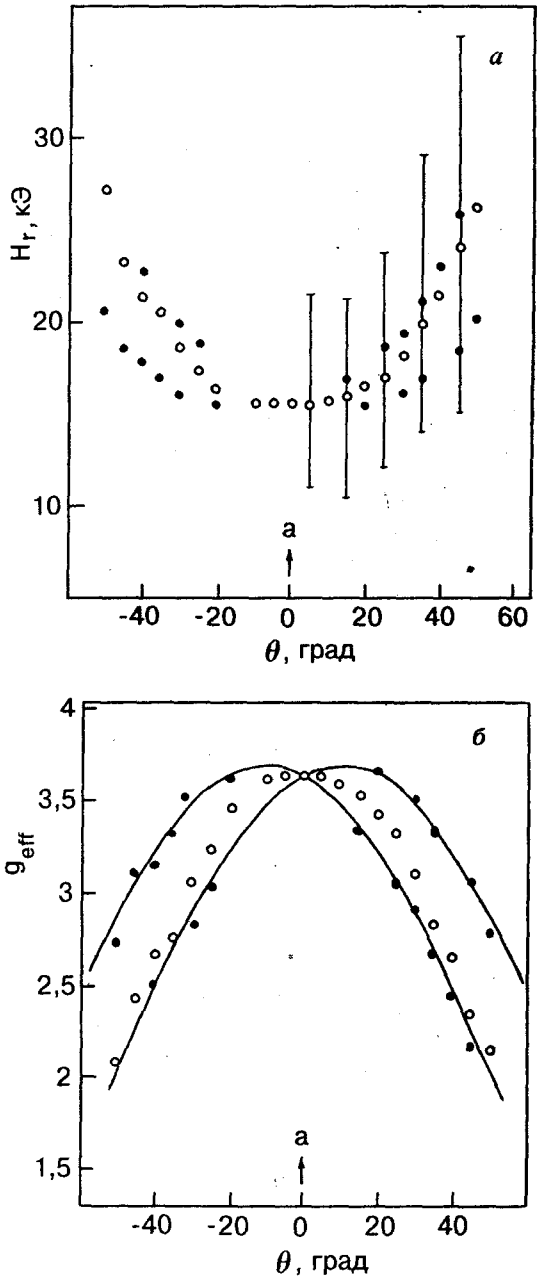


*Рис. 3.* Угловая зависимость положения максимума полосы поглощения (○) и дополнительных аномалий на контуре полосы (●) в плоскости $ab$ кристалла $CsDy(MoO_4)_2$. Вертикальные линии I обозначают ширину полосы поглощения на половине ее интенсивности (*а*); угловая зависимость эффективных $g$-факторов в плоскости $ab$ для частоты $\nu$ = 78,95 ГГц. Сплошные кривые соответствуют выражению (1) (*б*).

2. Плоскость $ab$ характеризуется существенно большей шириной резонансной линии, причем при отклонениях поля от направления H|| a линия становится явно асимметричной. Более того, при углах отклонения поля от направления H|| a на угол $\theta > 20°$ на контуре полосы поглощения появляются дополнительные аномалии, положение которых

отмечено на рис. 3,*а* наряду с положением максимума этой полосы. Эта дополнительная структура находится в пределах ширины общего контура поглощения и в некоторых случаях приводит к почти прямоугольной форме этого контура, хотя полностью разрешить ее пики не удается.

Угловая зависимость эффективных *g*-факторов, соответствующих положениям максимума общего контура линии поглощения, и этих дополнительных аномалий представлена на рис. 3,*б*. Сплошные линии соответствуют выражению (1) при значениях параметров $g_{a'} = 3{,}7 \pm 0{,}2$ и $g_{b'} = 1 \pm 0{,}5$ и условии, что угол $\theta$ отсчитывается от оси *a* при начальном сдвиге $\pm\alpha$. Таким образом, наличие указанной дополнительной структуры можно связать с появлением двух неэквивалентных резонансных центров, для которых экстремальные оси *a'* и *b'* тензоров эффективного *g*-фактора развернуты симметрично относительно ромбических направлений *a* и *b* на углы $\alpha = \pm 10°$.

Угловую зависимость спектра в этой плоскости удается исследовать лишь при углах $\theta < 50°$ в связи с резким уширением полосы поглощения, что при одновременном уменьшении *g*-фактора при приближении к H|| b не позволяет воспроизвести контур полосы в рабочем диапазоне магнитных полей.

3. В плоскости *bc* также наблюдается сильная анизотропия *g*-фактора. Сплошная кривая на рис. 4,*а* соответствует выражению (1) при значениях параметров $g_{c'} = 13{,}4 \pm 0{,}5$ и $g_{b'} = 1 \pm 0{,}5$. К сожалению, сильное уширение резонансной линии и высокие значения $H_r$ при ориентациях поля, близких к H|| b (рис. 4,*б*), не позволяют определить значение $g_b$ с более высокой точностью. Попытки определить эту величину расчетным путем оказались также безуспешны, поскольку зависимость (1) при столь малых значениях $g_b$ мало чувствительна к величине этого параметра, и различия в расчетных кривых проявляются лишь при углах, близких к $\theta = 90°$. Они обозначены на рис. 4,*а* штриховыми линиями.

Дополнительные аномалии контура линии поглощения, подобные наблюдаемым в плоскости *ab*, в этой плоскости не реализуются. Однако явная асимметрия формы линии с затягиванием ее высокополевого склона позволяет предположить удвоение спектра и в этой плоскости. Исходя из погрешности в определении значений эффективного *g*-фактора можно оценить возможный угол разворота $\beta$ осей *b'* и *c'* неэквивалентных центров, он не превышает величину $\pm 5°$. Один из возможных вариантов расположения неэквивалентных центров

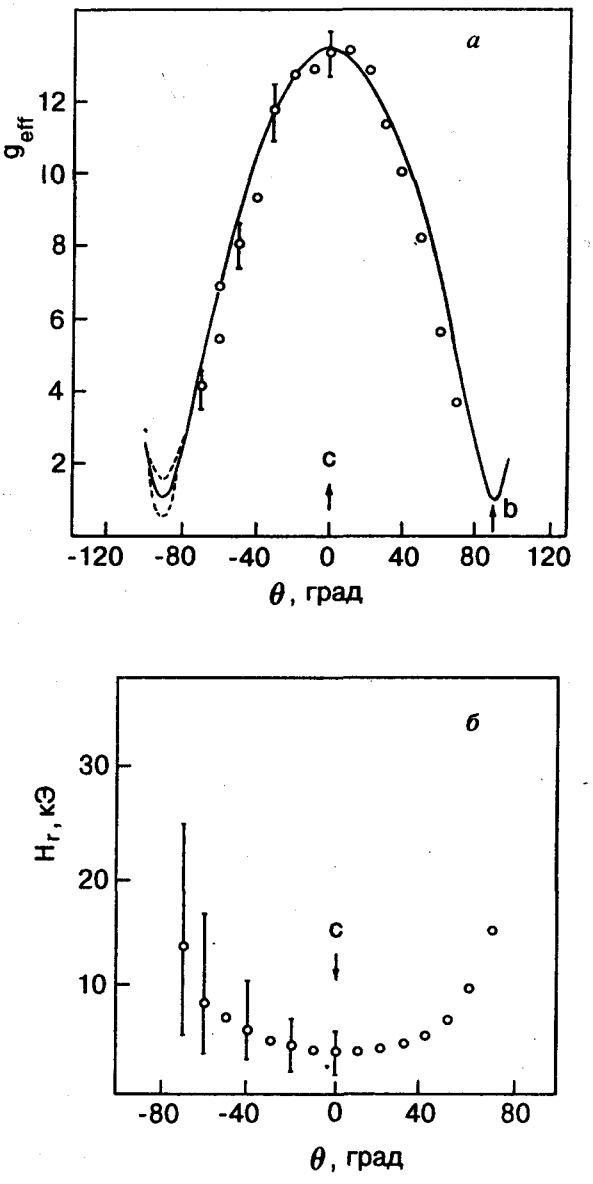


*Рис. 4.* Угловые зависимости *g*-фактора (а) и резонансного поля (б) в плоскости *bc* на частоте $\nu = 77{,}05$ ГГц. Вертикальные линии I обозначают ширину полосы поглощения на половине ее интенсивности.

и ориентация осей их *g*-тензоров изображены на рис. 1.

Естественно, при таких малых и симметричных углах разворота в случае исследования интегральных характеристик $CsDy(MoO_4)_2$ РЗ магнитные центры могут с хорошим приближением считаться эквивалентными, при этом ориентация их осей может полагаться совпадающей с осями ячейки ромбической фазы. Действительно, в работах [7,9,10] было установлено, что направления экстремумов магнитной восприимчивости $CsDy(MoO_4)_2$ совпадают с направлениями ромбических осей кристалла. Однако значения эффективных *g*-факторов,

полученные в этих экспериментах ($g_a = 14{,}2$, $g_c = 12{,}4$ и $g_b \ll g_a, g_c$), заметно отличаются от приведенных выше. Причина подобных расхождений не вполне ясна, она может быть связана как с особенностями доменной структуры $CsDy(MoO_4)_2$ [6], так и с возможным «затягиванием» доменов высокотемпературной фазы в область гелиевых температур. В случае образцов большого объема, использовавшихся в этих экспериментах, к наблюдаемым различиям может привести неконтролируемая неоднородность состояния образца.

Согласно приведенным выше значениям параметров ячейки и межионным расстояниям, РЗ ионы кристалла $CsDy(MoO_4)_2$ образуют в базисной плоскости *bc* почти квадратную решетку. При этом, согласно нашим результатам, в направлении $c = 5{,}05$ Å реализуется максимальное значение эффективного *g*-фактора и, следовательно, максимальный магнитный момент индивидуального иона $\mu_{Dy} = g_c \mu_B S$. Если, как и для других двойных молибдатов с тяжелыми РЗ ионами, основным видом спин-спиновых взаимодействий в системе является диполь-дипольное, то такое сочетание малого межионного расстояния с максимальной величиной узельного момента должно формировать магнитную структуру в виде ферромагнитных цепочек, ориентированных вдоль направления *c*, причем моменты соседних (в направлении *b*) цепочек направлены навстречу друг другу. Энергия диполь-дипольного взаимодействия, приходящаяся на один узел такой изолированной цепочки,

$$E = 2g_c^2 \mu_B^2 S^2 \xi(3) / c^3 k_B \qquad (9)$$

составляет величину 1,09 К. Здесь $k_B$ — постоянная Больцмана; $\xi(3) = 1{,}2$ — значение функции Римана при $x = 3$. При учете соседней цепочки со встречной ориентацией моментов энергия узла составит 1,7 К. Эти оценки, несомненно, близки к значению точки Нееля $T_N = 1{,}294$ К, являющейся мерой внутренних взаимодействий в системе. Более того, согласно данным низкотемпературных магнитных измерений [9], магнитоупорядоченной фазе $CsDy(MoO_4)_2$ действительно соответствует ориентация магнитных моментов вдоль оси *c*, а характер температурной динамики магнитной теплоемкости в критической области соответствует динамике двумерной изинговской системы. Последнее обстоятельство согласуется с полученной нами заметной анизотропией эффективного *g*-фактора.

Таким образом, можно утверждать, что основу магнитной структуры $CsDy(MoO_4)_2$ должны составлять плоскости РЗ ионов, совпадающие с плоскостями *bc* кристалла, в которых магнитные моменты образуют систему ферромагнитных цепочек, расположенных и ориентированных вдоль оси *c* и связанных между собой антиферромагнитно. Такая структура формируется в основном за счет магнитодипольных взаимодействий.


1. Э. Е. Андерс, С. В. Старцев, *ФНТ* **18**, 774 (1992).
2. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, И. И. Кобец, В. А. Пащенко, А. И. Каплиенко, А. А. Гурскас, В. В. Миткевич, С. М. Третьяк, *ФНТ* **20**, 1022 (1994).
3. Н. М. Нестеренко, В. И. Фомин, В. И. Кутько, А. И. Звягин, *Препринт 26-82*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1982).
4. С. Д. Ельчанинова, А. Г. Андерс, А. И. Звягин, М. И. Кобец, Ю. Г. Литвиненко, *ФНТ* **7**, 187 (1981).
5. В. А. Винокуров, В. П. Клевцов, *Кристаллография*, **17**, 127 (1972).
6. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, *ФНТ* **7**,1048 (1981).
7. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, *ФНТ* **11**, 540 (1985).
8. Н. М. Нестеренко, В. И. Кутько, А. И. Звягин, *ФНТ* **5**, 1192 (1978).
9. П. Штефани, А. Фегер, А. Орендачева, А. С. Черный, *ФНТ* **16**, 224 (1990).
10. А. С. Черный, *Магнитные свойства двойных молибдатов диспрозия и эрбия*, *Дисс. канд. физ. -мат. наук*, ФТИНТ НАНУ, Харьков (1994).


## EPR spectrum of $CsDy(MoO_4)_2$ and structural peculiarities of magnetically-ordered phase of the crystal

A. G. Anders, V. S. Bondarenko, A. Feher, and A. Orendacheva

The angular dependences of the EPR spectrum of $Dy^{3+}$ in the single crystal $CsDy(MoO_4)_2$ have been investigated at $T = 4{,}2$ K. It is found that the unit cell contains two magnetic unequivalent centers with coincident extremal values of the *g*-factor effective tensor ($g_{a'} = 3{,}7 \pm 0{,}2$; $g_{b'} = 1 \pm 0{,}5$; $g_{c'} = 13{,}4 \pm 0{,}5$) but tensor axes are turned in space. Based on the energy estimation of dipole-dipole interactions in the system, the conclusion about possible structure of the magnetically ordered state is made. The structure must contain chains of rare-earth ions oriented along c-axis and connected antiferromagnetically one to another.