

Письма редактору

Спонтанная несоразмерная кристаллическая фаза в ян-теллеровском кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$?

Н. Ф. Харченко, Ю. Н. Харченко

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

Р. Шимчак, М. Баран

Institute of Physics, Pol. Acad. Sci., Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 14 мая 1998 г.

При исследованиях магнитных и спонтанных двулучепреломляющих свойств кристалла двойного молибдата $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ при ян-теллеровском фазовом превращении выявлены особенности, которые свидетельствуют о наличии двух спонтанных фазовых переходов при температурах близких к 14,3 и 11,0 К. Характерные изменения двулучепреломления света при этих переходах позволили сделать вывод, что кристалл калий-диспрозиевого молибдата в интервале температур от 11,0 до 14,3 К имеет модулированную несоразмерную структуру решетки.

При дослідженнях магнітних та спонтанних двозаломлюючих властивостей кристала подвійного молибдату $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ при ян-теллерівському фазовому перетворенні було виявлено особливості, які свідчать про існування двох спонтанних фазових переходів при температурах близьких до 14,3 та 11,0 К. Характерні зміни двозаломлення світла при цих переходах дозволили зробити висновок, що кристал калій-диспрозиевого молибдату в інтервалі температур від 11,0 до 14,3 К має модульовану неспіввимірну структуру ґратки.

PACS: 64.70.Rh; 75.20.Ck; 78.20.Fm

Орторомбический при комнатных температурах кристалл $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ (федоровская группа симметрии $D_{2h}^{14}(Pbcn)$ [1,2]) принадлежит к семейству слоистых кристаллов двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, многие из которых проявляют при низких температурах спонтанную неустойчивость, вызванную кооперативным эффектом Яна–Теллера. Отличительной чертой кооперативного эффекта Яна–Теллера в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ есть неферродисторсионное упорядочение его ян-теллеровских дисторсий [3–6]. Для парамагнитных соединений редкоземельных ян-теллеровских ионов характерна высокая чувствительность их кристаллических решеточных структур к магнитному полю при низких температурах [7–9].

В работе [5] обнаружено, что в парамагнитном кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ магнитное поле,

ориентированное вдоль направления, близкого к направлению оси наибольшего значения g -фактора спектроскопического расщепления для одной половины ионов Dy^{3+} (и вдоль оси наименьшего значения — для второй половины ионов), приводит к структурному фазовому переходу, аналогичному метамагнитному переходу в сильно анизотропных антиферромагнетиках. При исследовании оптическими и магнитными методами этого перехода было выявлено, что превращение из низкополевой в высокополевую кристаллическую фазу происходит не путем одного фазового перехода, а путем двух фазовых переходов с образованием промежуточной фазы [10,11]. Экстраполяция температурных зависимостей двух критических полей привела к заключению, что промежуточное кристаллическое состояние

должно существовать и при отсутствии магнитного поля.

Целью настоящей работы была экспериментальная проверка выводов о спонтанном образовании промежуточной кристаллической фазы в кристалле $KDy(MoO_4)_2$.

Исследовались температурные зависимости спонтанного линейного двулучепреломления и намагниченности. Намагниченность измерялась в магнитных полях напряженностью до 10 кЭ. Метод линейного двулучепреломления широко используется для исследования магнитных и структурных фазовых превращений [12,13]. Привлечение магнитного метода связано с тем, что при интересующем нас структурном превращении существенно изменяются параметры и ориентации главных осей g -тензоров магнитных узлов Dy^{3+} [4,14].

Для исследований использовались образцы размерами около $4 \times 3 \times 0,2$ мм. Качество образцов проверялось обычными оптико-поляризационными методами. Образцы имели плоскопараллельные участки с размерами $\sim 0,5 \times 1$ мм, в которых погасание света было равномерным. На этих участках в областях диаметром около 200 мкм и проводилось изучение двулучепреломления. Направление распространения света всегда совпадало с осью c ($a = 5,07 \text{ \AA}$, $b = 7,95 \text{ \AA}$, $c = 18,23 \text{ \AA}$), перпендикулярной плоскости скола. Измерения фазового сдвига между выходящими из кристалла нормальными световыми модами проводилось с помощью модуляционной методики [13].

Для измерений двулучепреломления при низких температурах использовался оптический криостат без «холодных» окон. Образец находился в вакууме и крепился к хладопроводу «свободно», описанным ранее способом [10]. Температура образца могла плавно изменяться со скоростью $\sim 0,25$ К/мин. Измерение температуры проводилось с помощью угольного термометра. Ошибка определения разностей температур образца была порядка 0,02 К, а ошибка измерения абсолютного значения температуры образца оценивается нами в 0,3 К.

Исследования магнитных свойств кристалла проводились на СКВИД-магнитометре MPMS-5. Чтобы избежать появления в образце при охлаждении механических напряжений, которые могли повлиять на фазовый переход, образец помещался в специальную ячейку. Она состояла из двух кварцевых пластинок и трех кварцевых пластинок-опор, толщина которых была близка к

толщине образца. Кварцевые детали склеивались между собой клеем, не содержащим магнитных примесей. Сам образец не приклеивался. Ошибка ориентации образца относительно направления магнитного поля не превышала 2 градусов.

Прежде всего было исследовано погасание света в образце в интервале температур, перекрывающем температуру фазового превращения. Визуальные наблюдения показали, что погасание в скрещенных поляризаторах при всех температурах было полным и происходило равномерно по всему полю изображения образца. Погасание при раскрещенных на 45° поляризаторах изучалось в квазимонохроматическом свете. Каких-либо изменений картины погасания и его глубины при фазовом превращении кристалла не обнаружено. Неизменность условий погасания говорит о том, что макроскопическая симметрия оптических свойств образца при фазовом превращении не изменилась. Такое свойство может свидетельствовать о том, что, если точечная симметрия кристалла при переходе и понижается, то образующиеся при переходе двойники должны иметь стенки, параллельные плоскости сколотой поверхности образца, а сами домены должны иметь толщину, меньшую, чем та, которую можно было бы визуально заметить в поляризованном свете на ступенчатых краях образца.

На рис. 1 представлены температурные зависимости фазового сдвига δ между нормальными световыми модами с длиной волны 550,5 нм в температурном диапазоне фазового превращения. Для иллюстрации хорошей повторяемости экспериментальных значений приведены зависимости, полученные при двух

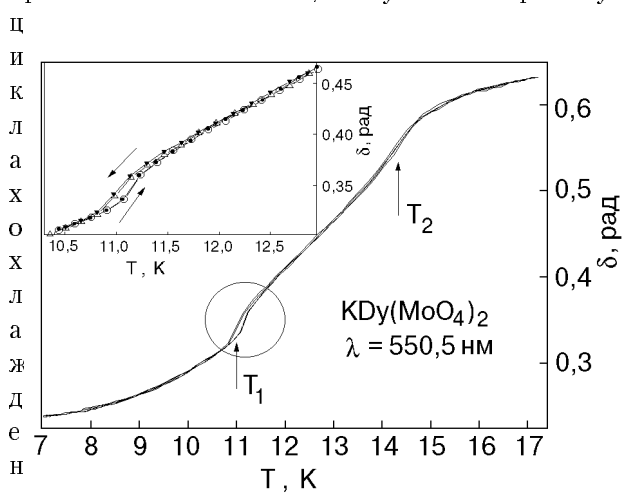
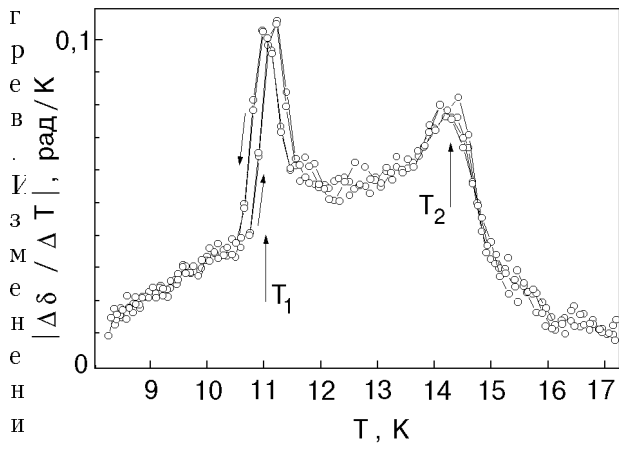


Рис. 1. Изменения фазового сдвига между световыми модами, распространяющимися в кристалле $KDy(MoO_4)_2$ перпендикулярно плоскости скола, при структурном фазовом превращении.



Фиг. 2. Особенности поведения первой производной двулучепреломления света по температуре в окрестности температур T_1 и T_2 .

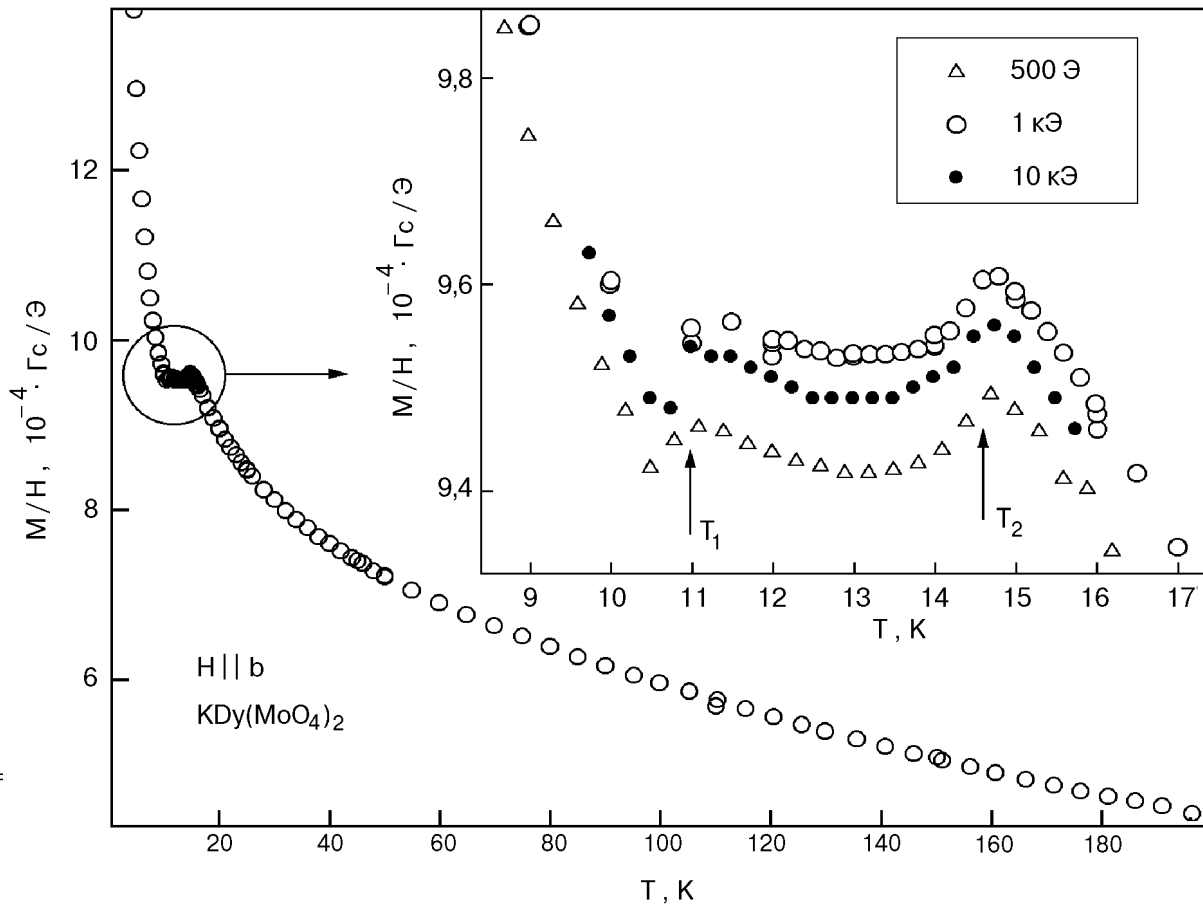
вого сдвига δ во всем диапазоне структурного превращения составляет около $0,35$ рад. Если не учитывать изменение размеров кристалла, то этому значению δ соответствует изменение двулучепреломления на величину около $1,2 \cdot 10^{-4}$.

На зависимостях $\delta(T)$ достаточно отчетливо

$= 14,3$ К, при которых наблюдаются особенности: скачок (вблизи T_1) и перегиб с изломом (T_2). Различный характер особенностей лучше проявляется на зависимостях производной двулучепреломления по температуре, которая вблизи фазового перехода в известной мере отражает температурный ход теплоемкости [12, 13].

Зависимость $\Delta\delta/\Delta T$ от температуры представлена на рис. 2. Особое поведение двулучепреломления при T_1 и T_2 может быть обусловлено фазовыми переходами, которые претерпевает кристалл. Как это видно на рис. 1, в окрестности температуры 11 К отчетливо наблюдается температурный гистерезис величиной около $0,1$ К. Гистерезис несколько асимметричен — его ветвь, соответствующая охлаждению образца, менее крутая, чем ветвь, соответствующая нагреву. Гистерезис имеет хвосты, простирающиеся в области соседних фаз. Вид гистерезиса слабо зависит от скорости изменения температуры и от температуры отогрева.

Наблюдающиеся особенности дают основания считать температуры T_1 и T_2 температурами двух



Фиг. 3. Поведение намагниченности кристалла $KDy(MoO_4)_2$ в слабых магнитных полях, ориентированных в плоскости скола параллельно кристаллографической оси b ($b = 7,97$ Å), при спонтанном структурном фазовом превращении.

фазовых переходов. Скачкообразные изменения δ и гистерезис свидетельствуют о том, что переход при T_1 является фазовым переходом первого рода. Но этот переход должен быть близким к фазовому переходу второго рода, так как скачкообразное изменение δ составляет не более 20% от всего изменения δ , считая от значения вблизи 11 К со стороны высоких температур и до насыщения, которое уже почти достигается при наиболее низкой температуре эксперимента 6,7 К.

О наличии фазового перехода вблизи 14,3 К говорит характер температурного поведения двулучепреломления. Зависимость $\delta(T)$ близка к линейной в интервале от 11,5 до 13,5 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдаются чуть более быстрые изменения, а затем зависимость $\delta(T)$ выходит на насыщение. Отсутствие гистерезиса и скачкообразное изменение производной $\Delta\delta/\Delta T$ вблизи T_2 со стороны высоких температур позволяют считать фазовый переход при T_2 фазовым переходом второго рода.

Температурные зависимости намагниченности кристалла, полученные для разных образцов, при ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографической оси b и под углами к оси c имеют явные особенности в окрестностях этих же значений температур T_1 и T_2 . Рисунок 3 иллюстрирует температурное поведение намагниченности при ориентации магнитного поля вдоль кристаллографической оси b . При других ориентациях поля выявить особенности удастся в координатах $(M/H) \times T = f(T)$ и на зависимостях производных $\Delta((M/H) \times T)/\Delta T = f'(T)$. Наблюдающиеся особенности указывают на то, что в температурном интервале $T_1 < T < T_2$ происходят изменения положений ионов O^{2-} , окружающих ион Dy^{3+} и определяющих ориентацию осей g -тензора спектроскопического расщепления.

Приведенные температурные особенности поведения двулучепреломления и намагниченности говорят о том, что в $KDy(MoO_4)_2$ процесс фазового превращения происходит посредством двух фазовых переходов. Характерное поведение двулучепреломления — непрерывность при переходе в T_2 , плавное и монотонное изменение при понижении температуры до T_1 , скачок и наличие слабого, характерного вида гистерезиса при низкотемпературном переходе в T_1 — позволяет высказать предположение о том, что в температурном интервале $T_1 < T < T_2$ образуется

модулированная кристаллическая структура. В этом случае фазовый переход при T_2 должен быть переходом типа нормальная — модулированная структура, а переход в T_1 — переходом с захватом фазы модуляции (*lock-in* переход). Отсутствие ступенеподобных изменений в интервале от T_1 до T_2 и гистерезис в окрестности T_1 говорят о том, что высшие гармоники модуляции становятся существенными только вблизи T_1 , где происходит пиннинг образующихся несоизмерностей. Подобное температурное поведение линейного двулучепреломления и теплоемкости обычно наблюдается при превращении нормальная — модулированная — соразмерная фаза во многих кристаллах [15–19].

Отсутствие видимых кристаллических доменов при температурах ниже T_2 находит простое объяснение — симметрия линейных кристаллооптических свойств несоизмерной фазы такая же, как и высокотемпературной нормальной фазы [20].

Что касается возможной структуры модулированной фазы и механизма ее возникновения, то надо отметить следующее. Наблюдавшиеся спектроскопическими методами закономерности смещений нижайших электронных энергетических зон при фазовом переходе говорят о ян-теллеровском механизме этого структурного превращения [3,4,6]. Мягкой модой перехода к модулированной структуре может быть комбинированная мода, образованная из взаимодействующих ян-теллеровских вибронных колебаний лигандного полиэдра, окружающего ион Dy^{+3} , поперечной и продольной фононных мод, а также вращательных колебаний комплексов $(MoO_4)^{2-}$. Вектор волны модуляции определяется зависимостью величин взаимодействия между модами внутри зоны Бриллюэна от направления и величины волнового вектора. Можно ожидать, что его направление будет определяться направлением совпадающих волновых векторов наиболее низкоэнергетических оптического и акустического фононов. Как следует из [21,22], эти колебания распространяются вдоль оси c . Конечно, только с помощью прямых методов, использующих дифракцию рентгеновских лучей, нейтронов или электронов, можно получить однозначный ответ о том, является ли структура $KDy(MoO_4)_2$ в этом интервале температур модулированной, и определить ее волновой вектор.

Авторы выражают благодарность В. И. Кутько, Н. М. Нестеренко и В. И. Фомину за обсуждение полученных результатов и дискуссии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда INTAS (грант No 94–935) и Международной соросовской программы поддержки образования в области точных наук (грант ISSEP SPU 062067).

1. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
2. И. Спицын, В. К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
3. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшпорас, *Письма в ЖЭТФ*, **17**, 190 (1973).
4. А. Н. Cooke, М. М. Davidsen, N. J. England, M. J. Leask, J. B. Lowry, A. C. Tropper, and M. R. Wells, *J. Phys.* **C9**, L573 (1976).
5. M. J. Leask, A. C. Tropper, and M. R. Wells, *J. Phys.* **C14**, 3481 (1981).
6. D. Michalović, J. F. Ryan, and M. C. K. Wiltshire, *J. Phys.* **C20**, 3047 (1987).
7. G. A. Gehring and K. A. Gehring, *Rept. Progr. Phys.* **38**, 1 (1975).
8. M. D. Kaplan and G. O. Zimmermann, *Phys. Rev. B*, III ser., **52**, 1 (1995).
9. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пашенко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
10. Ю. Н. Харченко, *ФНТ* **22**, 394 (1996).
11. N. Kharchenko, Yu. Kharchenko, R. Szymczak, and M. Baran, *Czech. J. Phys.* **46**, S4, 2141 (1996).
12. G. A. Gehring, *J. Phys.* **C10**, 531 (1977).
13. J. Ferre and G. A. Gehring, *Rept. Progr. Phys.* **47**, 513 (1984).
14. В. А. Багуля, А. И. Звягин, А. А. Степанов, А. С. Заика, *ФНТ* **14**, 493 (1988).
15. H. Z. Gummins, *Phys. Rep.* **185**, 211 (1990).
16. С. В. Мельникова, А. Т. Анистратов, *ФТТ* **25**, 848 (1983).
17. А. В. Кітик, В. П. Супрунюк, *УФЖ* **38**, 147 (1993).
18. I. Polovinko, S. Sveleba, V. Kapustianyk, V. Zhmurko, and M. Bublyk, *Ferroelectrics* **153**, 327 (1994).
19. D. -Y. Kim, Y. S. Cho, and S.-I. Kwun, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3926 (1996).
20. В. А. Головки, А. П. Леванюк, *ЖЭТФ* **77**, 1556 (1979).
21. В. А. Багуля, А. И. Звягин, В. И. Кутько, А. А. Мильнер, И. В. Скоробогатова, *ФНТ* **14**, 1215 (1988).
22. В. И. Кутько *ФНТ* **24**, 383 (1998).

Spontaneous incommensurate crystal phase in the Jahn-Teller KDy(MoO₄)₂ crystal?

N. F. Kharchenko, Yu. N. Kharchenko, R. Szymczak, and M. Baran

Investigation of magnetic and spontaneous birefringent properties of the KDy(MoO₄)₂ crystal under the Jahn-Teller phase transformation has revealed some features which testify to the existence of two spontaneous phase transitions at temperatures close to 14.3 K and 11.0 K. The characteristic changes of the birefringence at these transitions suggest that the crystal of KDy-molybdate has a modulated incommensurate structure of the lattice in the interval of temperatures from 11.0 K up to 14.3 K.