

Особенности магнитного упорядочения ионов Dy^{3+} в моноклинном монокристалле $RbDy(WO_4)_2$

© В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец*, А. Енджейчак*, Г. Шимчак*

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

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

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

(Поступила в Редакцию 9 июня 1998 г.

В окончательной редакции 14 сентября 1998 г.)

Представлены результаты исследования теплоемкости монокристалла $RbDy(WO_4)_2$ при температурах 0.2–2.5 К и в магнитных полях до 2 Т. Проведено сравнение температурной зависимости теплоемкости вблизи $T_N = 0.818$ К с предсказаниями для различных моделей. Зависимость $C(T)$ ниже T_N удовлетворительно описывается 2D моделью Изинга, а при $T > T_N$ поведение $C(T)$ $RbDy(WO_4)_2$ не согласуется ни с одной из теоретических моделей. Фазовая $H-T$ диаграмма при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ имеет сложную форму с тройной точкой, в которой сходятся области существования трех магнитных фаз. Проведен анализ магнитного упорядочения с точки зрения ян-теллеровской природы структурных фазовых переходов, реализующихся в $RbDy(WO_4)_2$ при более высоких температурах. Показано, что вид фазовой диаграммы зависит от направления вектора \mathbf{H} , а в общем случае произвольного направления \mathbf{H} возможна реализация двух фазовых переходов при увеличении поля.

Исследования щелочно-галлоидных двойных вольфраматов $MRe(WO_4)_2$ (M — щелочной ион, Re — редкоземельный элемент) представляет особый интерес из-за возможности реализации в этих материалах магнитных и структурных фазовых переходов (МФП и СФП). В этих низкосимметричных соединениях имеются Re -ионы с близко расположенными энергетическими уровнями, что приводит к СФП, связанным с проявлением эффекта Яна–Теллера (ЯТ). Действительно, такой переход был зафиксирован в моноклинном монокристалле $KDy(WO_4)_2$ ($T_c = 6.38$ К) [1]. В $KDy(WO_4)_2$ также обнаружен переход в антиферромагнитное (АФМ) состояние при $T_N = 0.6$ К [2]. Однако в $KDy(WO_4)_2$ авторам не удалось подробно исследовать характер и особенности магнитного упорядочения (МУ) подрешетки ионов Dy^{3+} из-за низкого значения T_N . Мы сообщали об обнаружении МФП в АФМ состоянии с $T_N = 0.818$ К в соединении $RbDy(WO_4)_2$ [3]. Представленные результаты являются продолжением исследования МУ подрешетки ионов Dy^{3+} в $RbDy(WO_4)_2$. Существование и взаимное влияние ЯТ и магнитных взаимодействий может приводить к интересным особенностям МУ в кристаллах с ян-теллеровскими ионами [4]. В данной работе сообщаются результаты измерения теплоемкости монокристалла $RbDy(WO_4)_2$ в окрестности T_N при двух ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$.

1. Образцы и методика эксперимента

Двойной рубидий-диспрозиевый вольфрамат имеет моноклинную α - $KY(WO_4)_2$ структуру ($C_{2h}^0 - C2/c$), характерную для ряда двойных редкоземельных вольфраматов

при комнатной температуре. Параметры решетки составляют: $a = 10.66$ Å, $b = 10.45$ Å, $c = 7.569$ Å [5,6]. Образцы и ряд методических особенностей измерения теплоемкости описаны в предыдущих публикациях [2,3,7,8].

Использование He^3 криостата позволяло получать стандартным образом минимальную температуру калориметра с образцом около 0.5 К. В данных измерениях для дальнейшего охлаждения использовался метод адиабатического размагничивания. Для этого образец $RbDy(WO_4)_2$ охлаждали в магнитном поле 1.5–2.0 Т до температуры 0.55–1.0 К как парамагнитную соль. Затем медленно уменьшали величину напряженности H . При этом происходило охлаждение образца и адденды. Таким способом удалось достичь минимальной температуры калориметра с образцом $RbDy(WO_4)_2$ — 0.2 К для случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и около 0.3 К при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Наименьшая температура в каждом эксперименте с использованием адиабатического размагничивания (при определенном значении H) соответствовала МФП в МУ, после чего дальнейшее уменьшение H приводило к быстрому росту температуры образца. Фиксация температуры и величины магнитного поля в момент начала нагрева давала значение точки на фазовой линии $H-T$ магнитной фазовой диаграммы.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость теплоемкости кристалла $RbDy(WO_4)_2$ в окрестности T_N представлена на рис. 1. Видно, что зависимость $C(T)$ имеет пик при $T_N = 0.818$ К, связанный с МУ редкоземельной под-

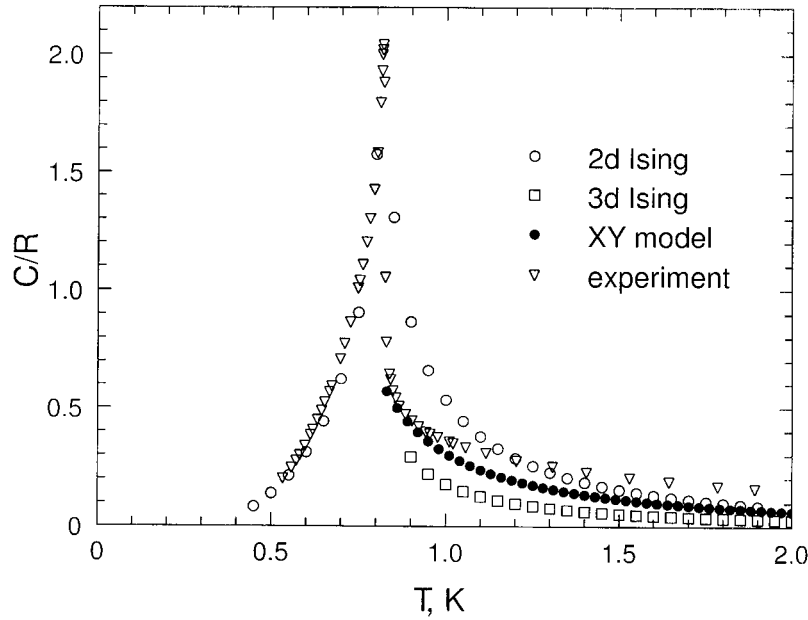


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в окрестности магнитного перехода.

решетки. Несимметричная форма пика теплоемкости свидетельствует о различном характере изменения $C(T)$ при приближении к T_N со стороны высоких и низких температур.

Заметим, что зависимость $C(T)$ при $T < 2.5$ К фактически характеризует магнитный вклад в полную теплоемкость, так как $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ — диэлектрик и вклад в теплоемкость от электронов проводимости отсутствует, а решеточная теплоемкость при этих температурах пренебрежимо мала. Это подтверждается результатами измерений $C(T)$ у близкого по составу и структуре соединения $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$, также имеющего моноклинную структуру [1,7]. Действительно, температура Дебая в $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ составляет около 280 К [7] и вклад фононов в теплоемкость при $T < 2.5$ К очень мал. Известно, что присутствие сколь угодно малой анизотропии ведет к тому, что система, в основе своей гейзенберговского типа, вблизи критической температуры проявляет изинговское поведение [9]. Наличие анизотропии в кристалле $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ подтверждается результатами измерения намагниченности в парамагнитной (ПМ) фазе. Это дает основание для сравнения поведения теплоемкости $C(T)$ вблизи температуры Нееля с зависимостями для 2D и 3D моделей Изинга (рис. 1). На рис. 1 также представлена теоретическая зависимость для XY-модели. Известно, что поведения $C(T)$ для XY-модели и модели Гейзенберга в окрестности T_N практически совпадают [10]. Как можно видеть из рис. 1, поведение теплоемкости в окрестности T_N хорошо согласуется с теоретической зависимостью для 2D модели Изинга при $T < T_N$, тогда как при $T > T_N$ ни одна из представленных моделей не описывает экспериментальную зависимость теплоемкости.

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе показан график зависимости приведенной теплоемкости C/R (R — газовая постоянная) от приведенной температуры T^* ($T^* = 1 - T_N/T$ для $T > T_N$ и $T^* = 1 - T/T_N$ для $T < T_N$). Как известно, критическое поведение теплоемкости при $T \rightarrow T_N$ сверху и снизу характеризуется критическими индексами α и α' в следующих уравнениях:

$$C/R \propto A'(1 - T/T_N)^{-\alpha'} \quad \text{при } T < T_N, \quad (1)$$

$$C/R \propto A(1 - T_N/T)^\alpha \quad \text{при } T > T_N. \quad (2)$$

Наклоны кривых $\log(C/R)$ от $\log T^*$ при приближении к T_N со стороны высоких и низких температур (рис. 2) непосредственно дают значения критических индексов α

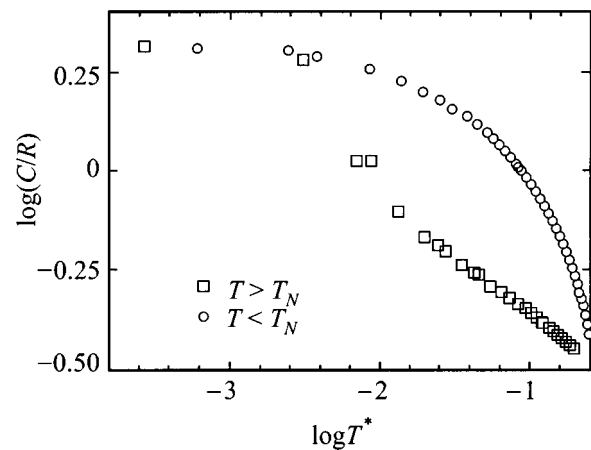


Рис. 2. Log-log график теплоемкости монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в зависимости от приведенной температуры T^* ($T^* = 1 - T_N/T$ для $T > T_N$ и $T^* = 1 - T/T_N$ для $T < T_N$).

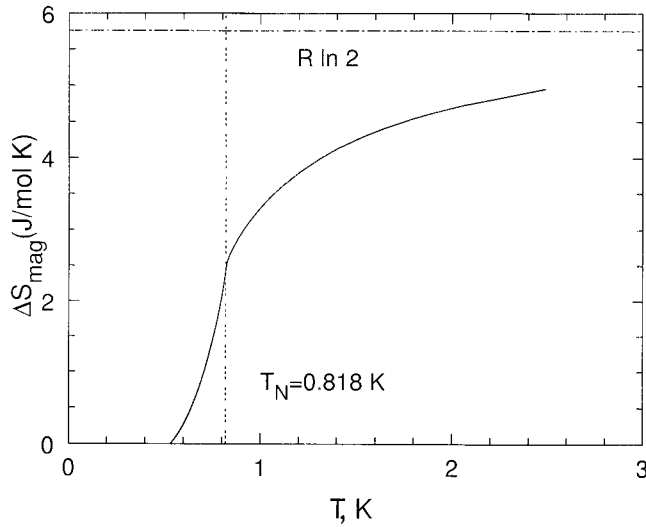


Рис. 3. Приращение энтропии, связанное с магнитным упорядочением ионов Dy^{3+} с монокристалле $RbDy(WO_4)_2$.

и α' . Известно, что для 3D модели Изинга $\alpha = \alpha' = 1/8$, а для 2D модели Изинга критические индексы близки к нулю. Как видно из рис. 2, значения критических индексов для $RbDy(WO_4)_2$ близки к значениям для 2D модели Изинга.

Температурная зависимость магнитной энтропии $RbDy(WO_4)_2$ вблизи T_N показана на рис. 3. График получен интегрированием теплоемкости

$$\Delta S(T) = \int_0^T \frac{c(T)dT}{T}. \quad (3)$$

Выше T_N значение энтропии должно приближаться к значению $R \ln 2$ в соответствии с молярной энтропией электронного дублета основного состояния иона Dy^{3+} . Как видно из рис. 3, это не происходит. Действительно, при T_N энтропия составляет лишь 40% от $R \ln 2$ и намного меньше этого значения даже при $T \sim 2.5$ K. Отметим, что при $T > 2$ K появляются вклады в $C(T)$ и, соответственно, в $S(T)$ от решетки и от СФП. Действительно, измерения $C(T)$ показывают, что в $RbDy(WO_4)_2$ реализуются два СФП с $T_{C1} = 4.9$ K и $T_{C2} = 9.0$ K [8]. Однако учет вкладов в $S(T)$ от решетки и СФП может только уменьшить значение ΔS_{mag} . Наблюдаемое поведение ΔS_{mag} может быть связано с особенностями МУ ионов Dy^{3+} . При СФП в антиферродисторсионную фазу (как в низкосимметричных соединениях диспрозия $KDy(MoO_4)_2$ [4], $KDy(WO_4)_2$ [11] и, по-видимому, реализуется в $RbDy(WO_4)_2$ [8]) происходит разбиение кристалла на две или больше кристаллографических подрешетки. А при АФМ упорядочении ниже температуры Нееля происходит дополнительное разбиение на две и больше магнитные подрешетки в каждой из кристаллографических подрешеток. В самом деле, например в случае $KDy(MoO_4)_2$ возникает сложная магнитная

конфигурация с АФМ взаимодействиями вдоль кристаллографической c -оси и ФМ взаимодействиями вдоль a -оси. При этом кристалл $KDy(MoO_4)_2$ ниже температуры Нееля действительно разбивается на четыре магнитные подрешетки [4,12]. В монокристалле $RbDy(WO_4)_2$ магнитная структура может быть еще сложнее по сравнению с $KDy(MoO_4)_2$ с учетом более низкой, чем в молибдатах кристаллической симметрии. В итоге кристалл может разделиться на большое число подрешеток, фактически на кластеры. А в случае кластеров, особенно с небольшим числом магнитных ионов, значение ΔS_{mag} и не должно достигать значения $R \ln 2$ [13]. Таким образом, однозначно определить причину такого поведения ΔS_{mag} довольно сложно, и оно может быть связано с различными факторами, и в первую очередь со сложной магнитной структурой, реализующейся при $T < T_N$.

Результаты измерения теплоемкости монокристалла $RbDy(WO_4)_2$ в магнитных полях, приложенных вдоль кристаллографической a -оси, сообщались ранее [3]. С ростом поля пик теплоемкости, соответствующий переходу в АФМ фазу, сдвигается в сторону низких температур, а его амплитуда уменьшается [3]. Это означает, что взаимодействия вдоль a -оси носят АФМ характер. Зависимость $T_N(H)$, построенная по положениям пиков теплоемкости в магнитном поле, представляет собой линию метамагнитного перехода между АФМ и ПМ фазами (рис. 4).

Проведено сравнение экспериментальной фазовой линии с теоретическими, рассчитанными для изинговского АФМ методом высокотемпературного разложения по сдвигу аномалии магнитной восприимчивости в магнитном поле [14]

$$T_N(H) = T_N(0) \{1 - (H/H_{cr})^2\}^\xi, \quad (4)$$

где $\xi = 0.87$, $\xi = 0.35$ для квадратной и простой кубической решетки соответственно, H_{cr} — поле метамагнит-

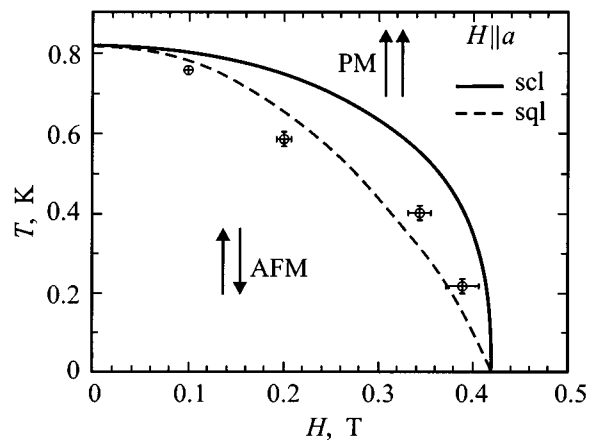


Рис. 4. Магнитная фазовая $H-T$ диаграмма $RbDy(WO_4)_2$ для $H \parallel a$. Сплошной линией обозначена теоретическая кривая для простой кубической решетки (scl) — соответствует 3D Изингу, штриховая линия — теоретическая зависимость для простой квадратной решетки (sql) — соответствует 2D Изингу.

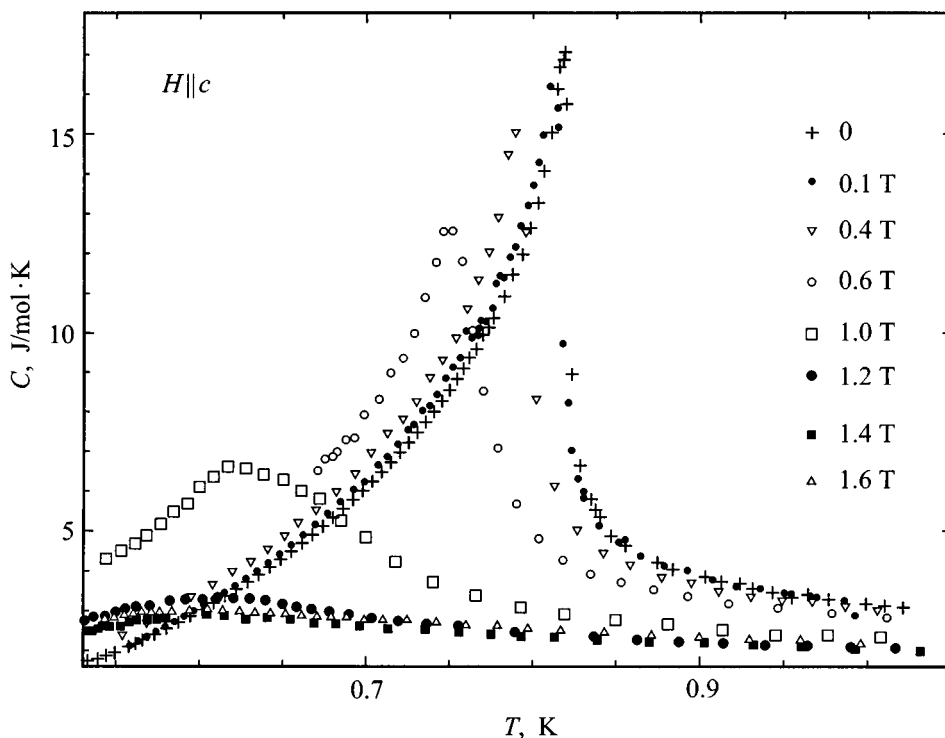


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

ного перехода при $T = 0$. Для кристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ экспериментальная зависимость $H(T)$ в поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ удовлетворительно согласуется с кривой, рассчитанной по выражению (4) с $\xi = 0.87$ и $H_{cr} = 0.45$ Т. Это указывает на то, что упорядочение подрешетки Dy^{3+} имеет двумерный характер.

Зависимость теплоемкости $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ в магнитном поле, приложенном вдоль оси \mathbf{c} представлена на рис. 5. Поведение $C(T)$ при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ оказалось сложнее, чем при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. Так, при увеличении магнитного поля до 1.4 Т пик теплоемкости сдвигается в сторону низких температур, а его амплитуда уменьшается. При дальнейшем увеличении поля до 2 Т положение максимума теплоемкости практически не изменяется.

Мы построили магнитную фазовую $H-T$ диаграмму для магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ по положениям пиков $C(T)$ в магнитном поле и точкам, полученным методом адиабатического размагничивания (рис. 6). Точки, соединенные штриховой линией, получены из кривых теплоемкости, сплошной линией — методом адиабатического размагничивания. Особенность $H-T$ диаграммы для случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ состоит в существовании тройной точки с координатами $H_{cr} \approx 1.9$ Т и $T_{cr} \approx 0.6$ К. Видно, что три различные фазы сосуществуют в этой точке. К сожалению, максимальное магнитное поле составляло лишь 2 Т. Это связано с тем, что в отличие от случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ приложение магнитного поля $H > 2$ Т, вызывает сильные напряжения в кристалле и отрыв образца от сапфировой подложки [8].

В случае монокристалла $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ нельзя не учитывать влияние взаимодействия ЯТ-искажений на особенности МУ. Действительно, в этом случае взаимодействия ЯТ-искажений B больше J (J — магнитные взаимодействия), и СФП имеет более высокую температуру [11], чем МФП. Как известно, корреляции ЯТ-искажений существенно влияют на значение температуры МФП [4]. Кроме того, ЯТ-взаимодействия могут играть решающую роль в формировании магнитной структуры при $T < T_N$. При

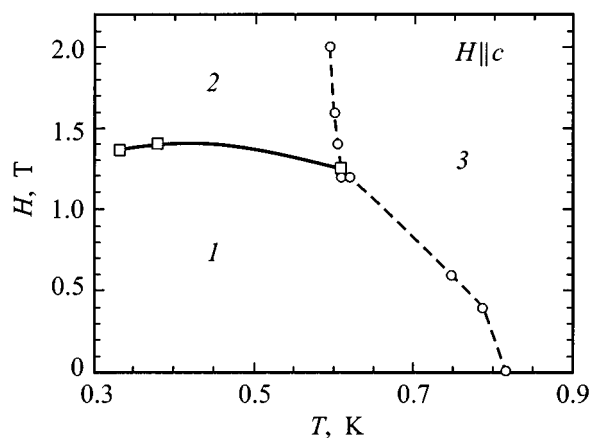


Рис. 6. Магнитная фазовая $H-T$ диаграмма $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$: 1 — область АФМ фазы; 2 — область "промежуточной" фазы; 3 — область парамагнитной фазы.

этом молекулярное ЯТ-поле действует как часть магнитной анизотропии, определяя ориентацию магнитных моментов [4]. Эта анизотропия ЯТ-природы может вызывать разделение "легких" магнитных осей в каждой из подрешеток, на которые разбивается кристалл. Все это должно приводить к сложной магнитной структуре и, соответственно, сложной фазовой диаграмме.

Магнитная фазовая диаграмма может быть объяснена с помощью четырехкомпонентной псевдоспиновой модели [15]. В рамках этой модели рассматриваются два ближайших крамеровских дублета электронной оболочки иона Dy^{3+} . Один из них содержит волновые функции $|\pm J_x\rangle$ и обладает магнитными свойствами вдоль оси Ox , другой — содержит состояния $|\pm J_y\rangle$ и проявляет магнитные свойства в направлении оси Oy (x, y, z — оси "магнитной" системы координат). Туннельное расщепление ведет к суперпозиции состояний на разных дублетах, но это не оказывает существенного влияния на качественную картину, поэтому в дальнейшем полагаем, что туннельное расщепление отсутствует: $\Delta = 0$.

Как известно [16], магнитное поле, если оно не направлено по биссектрисе координатного угла xOy , нарушает равновесие между нижайшими крамеровскими дублетами и создает различие в заселенности этих дублетов. Это означает возникновение ЯТ-искажений [15,16]. Другими словами, магнитное поле вызывает индуцированные ЯТ-искажения. Поэтому магнитное поле должно разрушать СФП, если низкотемпературная фаза является ферродисторсионной. Эксперимент обнаруживает, что в образцах $RbDy(WO_4)_2$ СФП существует в широком интервале величин и направлений магнитного поля [8], поэтому низкотемпературная структурно-упорядоченная фаза не должна быть ферродисторсионной. Предположим антиферродисторсионный характер низкотемпературной структуры. Это означает, что она состоит из двух подрешеток, в каждой из которых преобладают магнитные свойства соответственно вдоль x - и y -направлений.

При температуре МФП заселенность возбужденного крамеровского дублета экспоненциально мала, то есть можно рассматривать только $|\pm J_x\rangle$ -дублет в одной подрешетке и $|\pm J_y\rangle$ -дублет — в другой подрешетке. В магнитно-упорядоченном состоянии каждая структурная подрешетка разбивается на две (или, возможно, большее число) магнитные подрешетки с векторами антиферромагнетизма, направленными вдоль осей Ox и Oy . Внешнее магнитное поле благоприятствует однородной парамагнитной фазе, поэтому температура МФП понижается с ростом H . Существует критическое значение H_{cr} , выше которого АФМ фаза разрушается даже при нулевой температуре.

Если магнитное поле направлено по биссектрисе координатного угла xOy , то оно оказывает одинаковое влияние на магнитные свойства обеих структурных подрешеток, и следовательно, АФМ упорядочение разрушается одновременно в этих подрешетках, т.е. в этом случае

имеем один МФП. Если магнитное поле параллельно оси Ox или Oy , то оно воздействует лишь на магнитные моменты одной из структурных подрешеток, и мы снова имеем один МФП. В промежуточном случае вектор \mathbf{H} имеет ненулевые и неравные между собой компоненты $H_x \neq H_y$, которые разрушают антиферромагнетизм в структурных подрешетках при разных температурах. В этом случае имеем два МФП в разных полях. Следует отметить, что данные результаты не совпадают с соответствующими результатами для анизотропных метамагнетиков, поскольку в нашей модели анизотропия негомогенная и в разных структурных подрешетках имеет различный характер.

Учет туннельного расщепления $\Delta \neq 0$ может несколько изменить картину. В этом случае основное состояние электронных оболочек Dy^{3+} в структурных подрешетках представляет собой суперпозицию состояний $|\pm J_x\rangle$ и $|\pm J_y\rangle$, а именно: $C(|\pm J_x\rangle + \alpha|\pm J_y\rangle)$ в одной подрешетке и $C(|\pm J_y\rangle + \alpha|\pm J_x\rangle)$ в другой подрешетке; $|\alpha| < 1$, C — нормировочная константа. Тогда магнитоактивные направления в структурных подрешетках не будут взаимно перпендикулярны, что ведет к взаимодействию магнитных моментов в этих подрешетках. Эта ситуация соответствует случаю взаимодействующих параметров порядка и может привести к фазовой диаграмме с тройной точкой — типа фазовой диаграммы на рис. 6.

По-видимому, при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ действительно реализуется ситуация с двумя МФП (рис. 6), причем фаза 1 — это АФМ фаза, а фаза 2 — "промежуточная" фаза, которая состоит из ПМ и АФМ фаз в разных структурных подрешетках. Фаза 3 естественно представляет собой ПМ фазу. Это подтверждается тем фактом, что в фазах 2 и 3 удается использовать метод адиабатического размагничивания. Реализация в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ лишь одного фазового перехода, скорее всего, говорит о том, что направление кристаллографической a -оси близко или совпадает с x или y "магнитными" осями. Менее вероятным представляется совпадение направления оси a с направлением биссектрисы угла xOy из-за низкого значения критического поля H_{cr} при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$.

Таким образом, обнаружены особенности, характеризующие сложный характер МУ ионов Dy^{3+} в $RbDy(WO_4)_2$. Показано, что ниже T_N температурная зависимость теплоемкости удовлетворительно описывается $2D$ моделью Изинга, а при $T > T_N$ критическое поведение не описывается ни одной из известных моделей. Фазовая диаграмма для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ имеет тройную точку, в которой стыкуются три различные магнитные фазы, тогда как при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ имеется лишь одна фазовая линия. Проведен анализ топологии магнитной фазовой $H-T$ диаграммы в рамках четырехкомпонентной псевдоспиновой модели с учетом ЯТ-природы СФП. Показано, что вид магнитной фазовой диаграммы зависит от направления вектора \mathbf{H} , причем в случае произвольного направления \mathbf{H} возможны два МФП.

Список литературы

- [1] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V.I. Markovich, A. Nabialek, S. Piechota, A. Prokhorov, H. Szymczak. *Sol. Stat. Com.* **102**, 627 (1997).
- [2] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V.I. Markovich, H. Szymczak, E.E. Zubov, M. Zaleski, *Phys. Lett.* **A243**, 1/2, 85 (1998).
- [3] M. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V.I. Markovich, H. Szymczak. *J. Low Temp. Phys.* **110**, 5/6, 1103 (1998).
- [4] M.D. Kaplan, B.G. Vekhter. *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*. Plenum Press, N. Y. (1995). 427 p.
- [5] С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. *Кристаллография* **13**, 3, 517 (1968).
- [6] П.В. Клевцов, Л.П. Козеева. *ДАН СССР* **185**, 3, 571 (1969).
- [7] М. Боровец, В.П. Дьяконов, А. Енджейчак, В.И. Маркович, Г. Шимчак. *ФТТ* **38**, 7, 2232 (1996). [*Phys.: Sol. Stat.* **38**, 7, 1229 (1996)].
- [8] В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак. *ФТТ* **40**, 12, 0000 (1998).
- [9] K. Hirikawa, H. Ikeda. In: "Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds" / Ed. L.J. de Jongh. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990).
- [10] J. Bartolome, H.A. Algra, L.J. de Jongh, R.L. Carlin. *Physica* **B94**, 60 (1978).
- [11] В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, В.Л. Коварский, А.В. Маркович, М. Боровец, А. Енджейчак, Г. Шимчак. *ФТТ* **40**, 4, 750 (1998). [*Phys.: Sol. Stat.* **40**, 4, 691 (1998)].
- [12] A.H. Cooke, M.M. Davidson, N.J. England, M.J.M. Leask, J.B. Lewry, A.C. Tropper, M.R. Wells. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **9**, 2, 573 (1976).
- [13] P. Allenspach, M.B. Maple, A. Furrer. *J. Alloys and Compounds* **207/208**, 213 (1994).
- [14] A. Bienenstock. *J. Appl. Phys.* **37**, 1459 (1966).
- [15] C.J. Elliot. *Proc. Roy. Soc.* **A328**, 1573, 217 (1972).
- [16] E. Pytte. *Phys. Rev.* **9**, 3, 932 (1974).