

Симметричный анализ возможных низкотемпературных фаз в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$

© Н.М. Нестеренко

Физико-технический институт низких температур академии наук Украины
310164 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 21 января 1999 г.
В окончательной редакции 21 июня 1999 г.)

Проведен анализ возможных диссимметричных фаз в ян-теллеровском кристалле $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$. Рассмотрены фазы, которые возникают при фазовых переходах 2-го рода из ромбической группы D_{2h}^{14} в случае удвоения объема элементарной ячейки. Показано, что в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ имеет место псевдоэффект Яна–Теллера, вызванный взаимодействием электронных состояний ионов диспрозия с деформациями сжатия (растяжения) и деформациями сдвига.

Впервые низкотемпературный фазовый переход второго рода в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ был обнаружен по спектрам поглощения [1]. Увеличение энергетического интервала между основным и первым возбужденным уровнями основного мультиплета ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} при понижении температуры от $T \sim 15$ К до гелиевой объяснялось упорядочением типа кооперативного эффекта Яна–Теллера (КЭЯТ) [1,2]. Исследования двулучепреломления и магнитных свойств $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ [3,4] показали, однако, что КЭЯТ происходит путем последовательности фазовых переходов, с которыми связываются две температуры: $T_1^{cr} \sim 14.5$ К и $T_2^{cr} \sim 11.5$ К. В [3,4] предполагается, что в интервале температур 14.5–11.5 К реализуется несоизмерная кристаллическая структура.

Рентгеновские данные о симметрии низкотемпературных фаз в диспрозиевых молибдатах в настоящее время отсутствуют. Симметричный анализ, проведенный в [5], описывает изолированный фазовый переход 2-го рода в моноклинную фазу и базируется на характере аномалий поперечного звука при 12 К [6].

В данной работе проведен анализ возможных фазовых переходов второго рода для точек зоны Бриллюэна, фазовые переходы в которых сопровождаются удвоением объема элементарной ячейки. При сравнении анализа с экспериментом использованы данные по ЭПР исходной (пр. гр. D_{2h}^{14} , $T = 300$ К [7]) и низкотемпературной фаз, а также данные по ультразвуковым измерениям [6].

1. Симметричный анализ и обсуждение

Рассмотрим возможные варианты понижения симметрии в рамках теории Ландау. В таблице (второй столбец) перечислены неприводимые представления, связанные с граничными точками зоны Бриллюэна группы $G_0 = D_{2h}^{14}$, в которых объем элементарной ячейки будет удваиваться, и с точкой $\mathbf{k} = 0$ [7] (здесь и ниже сохраняются обозначения осей, принятые в таблицах Ковалева [8]). Все активные представления допускают фазовые переходы 2-го рода в фазы с более низкой симметрией. Для векторов \mathbf{k}_{20} , \mathbf{k}_{21} и \mathbf{k}_{22} фазовые переходы

в соразмерные фазы происходят через промежуточные несоизмерные фазы.

Всем перечисленным двумерным представлениям соответствует одна плоская группа $L = C_{4v}$ [9], поэтому термодинамический потенциал как функция (η, ξ) содержит одинаковый набор инвариантов $(\eta^2 + \xi^2)$, $(\eta^4 + \xi^4)$, $\eta^2\xi^2$ и может быть записан до членов шестого порядка (без учета градиентных инвариантов) в виде

$$\Phi(\eta, \xi) = 1/2\alpha(T)(\eta^2 + \xi^2) + 1/4\beta_1(\eta^4 + \xi^4) + 1/2\beta_2(T)\eta^2\xi^2 + 1/6\beta_3(\eta^2 + \xi^2)^3 \dots \quad (1)$$

Каждое двумерное представление может индуцировать три соразмерные диссимметричные фазы G_1 , G_2 и G_3 . Стационарные решения для (1) возможны для ненулевых значений параметра порядка $(\eta, 0)$, $(0, \eta)$ и (η, η) , т.е. для фаз G_1 и G_2 [9,10].

Результаты проведенного симметричного анализа сведены в таблицу, где перечислены фазы, в которые возможны фазовые переходы 2-го рода из исходной ромбической фазы, а также фазовые переходы первого рода, близкие ко второму. В таблице указаны факторгруппы G_1/G_1^Γ и G_2/G_2^Γ , изоморфные точечным группам наиболее симметричных фаз G_1 и G_2 , где G_1^Γ и G_2^Γ — подгруппы трансляций для G_1 и G_2 . Симметрия фаз G_3 с произвольными значениями (η, ξ) параметра порядка в каждом случае определяется как пересечение групп, порождаемых $(\eta, 0)$ и (η, η) . Индексы пространственных групп для фаз, индуцируемых компонентами $\{\eta, 0\}$ и $\{0, \eta\}$ параметра порядка, совпадают для всех перечисленных представлений. В таблице также указана локальная симметрия ЯТ центров в диссимметричных фазах. Отметим, что локальная симметрия ионов диспрозия в $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ при $T = 4.2$ К — C_1 [11].

Для сравнения с экспериментом рассмотрим смешанные инварианты, которые включают нижайшие степени компонент параметра порядка и тензора напряжений. Они отличаются для переходов в моноклинные и ромбические фазы. В первом случае можно составить два типа смешанных инвариантов компонент параметра порядка и компонент тензора деформации: $(\eta^2 - \xi^2)u_{ij}$, $\eta\xi u_{ij}$ где

Активные точки зоны Бриллюэна группы D_{2h}^{14} , приводящие к моноклинным и ромбическим фазам

Вектор зоны	Представление	G_d/G_d^Γ	Симметрия в позиции R^{3+}
$\mathbf{k}_{19} = 0$ $\mathbf{x} \parallel \mathbf{c}$ $\mathbf{y} \parallel \mathbf{a}$ $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$	$\tau_2(A_{1u})$	D_2	C_2
	$\tau_3(B_{1g})$	$C_{2h}, 2_1 \parallel x$	C_1
	$\tau_4(B_{1u})$	$C_{2v}, 2_1 \parallel x$	C_1
	$\tau_5(B_{2g})$	$C_{2h}, 2 \parallel z$	C_2
	$\tau_6(B_{2u})$	$C_{2v}, 2 \parallel z$	C_2
	$\tau_7(B_{3u})$	$C_{2h}, 2_1 \parallel y$	C_1
	$\tau_8(B_{3g})$	$C_{2v}, 2_1 \parallel y$	C_1
	$\mathbf{k}_{20} = 1/2\mathbf{b}_1$ $\mathbf{b}_1 \parallel x$	$\tau_{69}(\eta, 0)$	$C_{2h}, 2_1 \parallel y$
(η, η)		$C_{2h}, 2_1 \parallel y$	C_1
$\tau_{70}(\eta, 0)$		$C_{2h}, 2_1 \parallel y$	C_1
(η, η)		$C_{2h}, 2_1 \parallel y$	C_1
$\mathbf{k}_{21} = 1/2\mathbf{b}_2$ $\mathbf{b}_2 \parallel y$	$\tau_{61}(\eta, 0)$	$C_{2v}, 2_1 \parallel x$	C_1
	(η, η)	$C_{2h}, 2_1 \parallel z$	C_1
	$\tau_{62}(\eta, 0)$	$C_{2v}, 2_1 \parallel x$	C_1
	(η, η)	$C_{2h}, 2_1 \parallel z$	C_1
$\mathbf{k}_{22} = 1/2\mathbf{b}_3$ $\mathbf{b}_3 \parallel z$	$\tau_{47}(\eta, 0)$	D_2	C_2
	(η, η)	$C_{2v}, 2 \parallel z$	C_2
	$\tau_{48}(\eta, 0)$	D_2	C_1
	(η, η)	$C_{2v}, 2_1 \parallel z$	C_1
$\mathbf{k}_{23} = 1/2(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$	$\tau_{78}(\eta, 0)$	$C_{2h}, 2_1 \parallel x$	C_2
	(η, η)	$C_{2h}, 2 \parallel z$	C_2
	$\tau_{79}(\eta, 0)$	$C_{2h}, 2_1 \parallel y$	C_1
	(η, η)	$C_{2h}, 2 \parallel z$	C_1

Примечание. Параметры ромбической ячейки $\mathbf{a} = 5.084 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 18.18 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 7.97 \text{ \AA}$; G_d/G_d^Γ — фактор-группа, изоморфная точечным группам $G_d = G_1, G_2$.

$i, j = x, y, z$. В случае фазовых переходов в ромбические фазы инварианты вида $(\eta^2 - \xi^2)u_{ij}$ отсутствуют, поскольку для соответствующих представлений комбинация $(\eta^2 - \xi^2)$ преобразуется по нечетным представлениям ромбической группы.

Для выбранных в таблице направлений x, y и z запишем упругую энергию ромбического кристалла в виде

$$E_{e1} = c_{11}u_{xx}^2 + c_{22}u_{yy}^2 + c_{33}u_{zz}^2 + c_{44}u_{yz}^2 + c_{55}u_{xz}^2 + c_{66}u_{xy}^2. \quad (2)$$

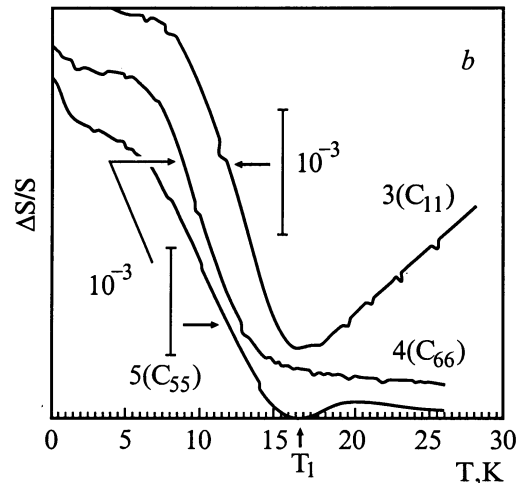
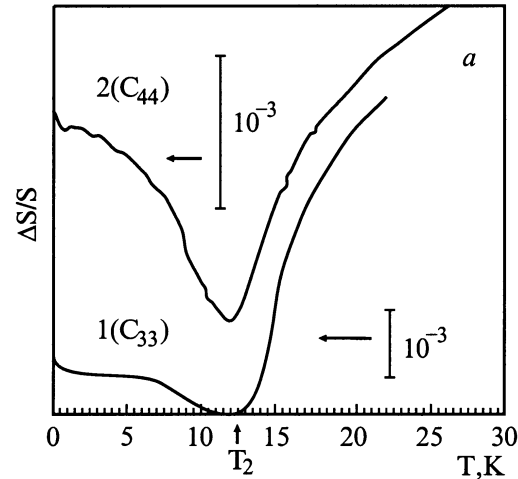
Типы аномалий продольного звука для перехода в граничных точках зоны известны и в простейшем случае перехода $G_0 - G_1$ имеют вид [10]

$$c_{ii} = c_{ii}^0 - \alpha_i^2/2\beta_1, \quad (3)$$

$i = 1, 2, 3$, c_{ii}^0 — модули упругости при $T > T^{cr}$, α_i^2 — коэффициент при смешанном инварианте вида $(\eta^2 + \xi^2)u_{ii}$, константа $\beta_1 > 0$ — коэффициент при четвертой степени параметра порядка. Вблизи трикритической точки скачок остается. Один из поперечных модулей при переходе в моноклинную фазу имеет скачок того же знака, что и продольные модули, два других модуля испытывают излом в T^{cr} и линейно возрастают при $T < T^{cr}$. При фазовых переходах в ромбические фазы скачки испытывают

лишь продольные модули. Для цепочки $G_0 - G_2$ аномалии имеют место при других температурах, поскольку вместо $\alpha(T)$ в формулу входит $\beta_2(T)$.

Обратимся к данным по измерениям ультразвуковых аномалий в $KDy(MoO_4)_2$ в области температур 1.5–30 К [6] (рисунки *a* и *b*). Вблизи температуры $T_2 \sim 12$ К аномалии в поведении скорости распространения продольной c_{33} (1) и поперечной c_{44} (3) волн (рисунок *a*) подобны и имеют v -образный вид. Поскольку при гелиевой температуре скорости ниже, чем при высоких температурах (выше 17 К), их изменение Δc_{ij} связано с фазовым переходом в граничной точке зоны [5]. Можно предположить, что ниже $T_2 \sim 12$ К сохраняется ось $C_2 \parallel y$. Такая ось сохраняется при фазовом переходе в моноклинную фазу, которая индуцируется представлениями τ_{78}, τ_{79} точки \mathbf{k}_{23} зоны Бриллюэна исходной фазы (см. таблицу). Выбор centrosymmetric группы кри-



Температурные зависимости относительных изменений скоростей продольного и поперечного звука вдоль главных осей ромбического кристалла: 1 — $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{z}$; 2 — $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{z}$; $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a} \parallel \mathbf{y}$; 3 — $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c} \parallel \mathbf{x}$; 4 — $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a} \parallel \mathbf{y}$; $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c} \parallel \mathbf{x}$; 5 — $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{z}$; $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c} \parallel \mathbf{x}$; [6]. Масштаб изменения модуля c_{66} такой же, как и для модуля c_{55} .

сталла при низких температурах согласуется с данными, полученными по спектрам комбинационного рассеяния света и ИК спектрам [12,13].

Однако, как видно из рисунков *a* и *b*, упругие модули претерпевают изменения в широкой области температур. Авторы [6] связывают их размытие с флуктуационными вкладами. Отметим те особенности поведения упругих модулей, которые, по-видимому, не связаны с флуктуациями и авторами работы [5] не обсуждаются.

Модули c_{11} (4) и c_{55} (6) испытывают излом при более высоких температурах (17 К), чем модуль c_{33} и c_{44} (12 К). Из рисунков видно, что существуют две температуры ($T_1 \sim 17$ К и $T_2 \sim 12$ К), вблизи которых модули испытывают противоположные изменения.

Допустим, что разное при T_1 и T_2 поведение модулей вызвано последовательно происходящими фазовыми переходами. Если аномалии вблизи 17 К индуцируются фазовым переходом по параметру (η, η) в той же точке зоны k_{23} в фазу G_2 , т.е. во вторую моноклинную фазу ($C_2 \parallel z$), то скачок должен испытывать поперечный звук c_{66} . Однако более выражена слабая аномалия вблизи 17 К (рисунок *a*) для поперечного модуля c_{55} , которая характерна для фазового перехода в моноклинную фазу с осью $C_2 \parallel y$.

Для выяснения причин такого поведения рассмотрим дополнительный параметр порядка ξ , который связан с представлениями $\tau_2 - \tau_8$ ($k_{19} = 0$). Путем несложных рассуждений можно показать, что учет взаимодействия параметра порядка ξ с деформациями не позволяет объяснить возрастание модуля c_{11} вблизи температуры фазового перехода 2-го рода, как и в случае потенциала (1). Для дальнейшего анализа рассмотрим взаимодействие деформации и электронной подсистемы, связанной с ЯТ ионами.

Основной мультиплет ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} характеризуется полувещным полным моментом $J = 15/2$. В кристаллическом поле вырожденное по J состояние расщеплено на 8 крамерсовых уровней. Их волновым функциям соответствуют двузначные представления $E'_{1/2}$ ромбической группы D_{2h}^{14} . Поскольку прямое произведение $E'_{1/2} \cdot E'_{1/2}$ самого на себя содержит A - и B -представления локальной группы C_2 , возможно взаимодействие электронных состояний ЯТ иона как с полносимметричными компонентами тензора деформации, так и с деформациями, изменяющими локальную симметрию ЯТ центров. Поскольку именно модуль c_{11} испытывает аномальный излом выше температуры T_2^{cr} , учтем лишь взаимодействие с деформацией u_{xx} типа. Связь редкоземельных ионов с деформацией может быть выражена [14] в виде

$$E_{str} = -\tau u_{xx} \sigma^x, \quad (4)$$

где σ^x — энергия расщепления между крамерсовыми дублетами 0 и 1 выше T_1 . Тогда полная упругая энергия

кристалла может быть представлена в виде

$$E_{eff} = E_{el} + E_{str},$$

где E_{el} — упругая энергия ромбического кристалла без учета взаимодействия с электронной подсистемой выше T_2 .

Рассмотрим далее упругую энергию E_{eff} кристалла в области температур $T > T_2$, т.е. считая, что $\langle \eta \rangle = 0$. Поскольку $E_{eff} > 0$ и должно выполняться условие $dE_{eff}/du_{ii} = 0$, то

$$\tau \sigma^x \sim c_{11} u_{xx} + c_{22} u_{yy} + c_{33} u_{zz},$$

т.е. электрон-деформационное взаимодействие компенсирует изменение упругой энергии в области температур $T > T_2$, приводя к температурному расщеплению уровней 0–1. Учтем далее, что $u_{ii} \sim \delta l_i / l_i$, где l_i — размер кристалла вдоль соответствующего направления, и вблизи температуры фазового перехода должно соблюдаться условие минимума энергии $dE_{eff}/dT = 0$. Тогда расщепление $\langle \sigma^x(t) \rangle$ в электронном спектре, которое связывается с КЭЯТ, зависит от величины модулей и их производных, а также может определяться изменением формы образца. Отметим, что с этим может быть связано расхождение в температурах T_1 и T_2 и T_1^{cr} и T_2^{cr} .

Наиболее интересным является вопрос о симметрии фазы в промежуточной области температур. Вернемся к рисунку *b*. Поскольку аномальный рост модуля c_{11} начинается при температуре, когда излом испытывает продольный модуль c_{55} , следует предположить, что его поведение также связано с электронной подсистемой. Однако, как было отмечено, связь с деформацией не может быть линейной, как в этом случае $1/c_{ij} \sim 1/(T - T^{cr})$.

Из всего вышеизложенного следует, что фазовый переход в $KDy(MoO_4)_2$ описывается как фазовый переход типа смещения, при котором смягчается низкоэнергетическое колебание в граничной точке зоны Бриллюэна. Аномалии в спектрах поглощения типа КЭЯТ, которые возникают при резком изменении продольных модулей в предпереходной области, по-видимому, в основном определяются упругим электрон-деформационным взаимодействием. Если электрон-деформационное взаимодействие связано только с A_{1g} -компонентой деформации, расщепление уровней ЯТ центров выше T_2 может не сопровождаться понижением локальной симметрии ЯТ ионов в $KDy(MoO_4)_2$ [15].

Отметим далее особенности превращения в $KDy(MoO_4)_2$, которые присущи фазовым переходам типа порядок–беспорядок. Если симметрия низкотемпературной фазы не выше моноклинной и фазовый переход сопровождается удвоением количества неэквивалентных ЯТ центров (их становится 8), то отношение N количества позиций, которые занимают ЯТ центры в низкосимметричной фазе, к порядку группы n равно 2. Следовательно, в моноклинной фазе в одной элементарной ячейке имеются не только ориентационно-неэквивалентные центры, но и энергетически-неэквивалентные ЯТ центры, которые никакими элементами

симметрии не связаны. В области температур, в которой происходит перераспределение ЯТ центров по типам неэквивалентных позиций, свойства фазы могут быть близки к свойствам несоизмерных фаз.

Кроме того, адиабатический потенциал для каждого ЯТ центра в ромбической фазе имеет несколько минимумов в силу наличия двух слоев $\{R^{3+}(MoO_4)_2\}^-$ в элементарной ячейке. Это связано с тем, что каждый ион участвует в двух типах смещения слоев как целого, отличающихся поляризацией. Когда температура достаточно низка, ось симметрии C_2 в позиции ЯТ иона теряется, минимумы становятся неэквивалентными и возникает моноклинное искажение ячейки.

В заключение отметим, что симметричный анализ возможных фаз может быть использован для анализа фазовой диаграммы $KEr(MoO_4)_2$ изоструктурного $KDy(MoO_4)_2$. В этом кристалле при низких температурах сдвиг электронных уровней не наблюдается, хотя в [16] сообщалось об аномалии в поведении модуля c_{22} вблизи 11 К, аналогичной аномалии в поведении модуля c_{11} (рисунок, а). Другие модули, однако, заметным образом не изменяются, и, возможно, поэтому при наличии электрон-деформационной связи КЭЯТ в этом кристалле не происходит. Аномалии в поглощении СВЧ поля, обнаруженные в $KEr(MoO_4)_2$ [17], могут быть связаны с особенностями структуры этого типа кристаллов, которые сформулированы в предыдущих абзацах.

Таким образом, проведенный анализ возможностей, которые согласуются с результатами экспериментов в $KDy(MoO_4)_2$, позволяет сделать некоторые выводы общего характера. Для описания упругих аномалий в $KDy(MoO_4)_2$ привлечение только одной точки зоны k_{23} недостаточно. Более реальным является рассмотрение каскада фазовых переходов $k_{19}-k_{23}$, происходящих в узком интервале температур. Фазовые переходы "сцеплены" в области температур, в которой происходит относительно резкое изменение продольных модулей, сопровождающее смягчение граничного низкочастотного колебания. Сочетание свойств фазового перехода типа смещения и типа порядок-беспорядок может приводить к более сложным фазовым диаграммам, которые обсуждались в [18].

Из анализа также следует вывод о том, что аномалии в $KDy(MoO_4)_2$, характерные для КЭЯТ, могут быть вызваны электрон-деформационным взаимодействием, квадратичным для сдвиговых деформаций и линейным для A_{1g} -деформаций, в результате чего вблизи критической температуры следует ожидать изменения линейных размеров образца.

Данные по ультразвуковым измерениям приводятся и анализируются в работе с согласия авторов работы [6], которые подтвердили их достоверность.

Выражаю благодарность авторам работы [6], а также Н.Ф. Харченко, Н.А. Сергиенко и Я.И. Загвоздиной за полезные консультации и дискуссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках GRANT INTAS N 94-935.

Список литературы

- [1] А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас. Письма в ЖЭТФ **17**, 4, 190 (1973).
- [2] M.J.M. Leask, O.C. Tropper, M.L. Wells. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 24, 3481 (1981).
- [3] Yu. Kharchenko. Low Temp. Phys. **22**, 4, 382 (1996).
- [4] Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко. Low Temp. Phys. **24**, 9, 915 (1998).
- [5] И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.А. Степанов, В.Д. Филь. ФНТ **16**, 8, 1064 (1990).
- [6] И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.И. Звягин, А.А. Степанов, В.Д. Филь. ФНТ **12**, 8, 1108 (1986).
- [7] V.F. Bagulya, A.I. Zvyagin, V.I. Kut'ko, A.A. Milner, I.V. Skorobogatova. Ferroelectrics **110**, 21 (1990).
- [8] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во Академии наук Украины, Киев (1961). 156 с.
- [9] Ю.М. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1980). 304 с.
- [10] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **16**, 8, 2257 (1974).
- [11] В.А. Винокуров, П.В. Клевцов. Кристаллография **17**, 21 (1990).
- [12] D. Mihailovic, J.F. Ryan, M.C.K. Wiltshire. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 20, 3047 (1987).
- [13] D. Mihailovic, J.F. Ryan, M.C.K. Wiltshire. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 20, 3063 (1987).
- [14] R.J. Elliott, R.T. Harley, W. Hayes, S.R.P. Smith. Proc. R. Soc. Lond. **A328**, 217 (1972).
- [15] D.R. Taylor. Phys. Rev. **B40**, 1, 493 (1989).
- [16] Г.А. Звягина, С.В. Жерлицын, В.Д. Филь. Всесоюзная школа-семинар по физике сегнетоэластиков. Тез. докл. Ужгород (1991). С. 93.
- [17] V.I. Kut'ko, M.I. Kobets. Low Temp. Phys. **21**, 11, 898 (1995).
- [18] В.С. Вихнин, О.А. Зайцев. ФТТ **39**, 5, 548 (1997).