

Возвратный низкотемпературный фазовый переход в «орбитальном нематике»

М.П. Колодяжная, К.Р. Жеков, И.В. Билыч, Г.А. Звягина, А.А. Звягин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 мая 2017 г., опубликована онлайн 25 сентября 2017 г.

В монокристалле $\text{KDu}(\text{MoO}_4)_2$ изучено влияние внешнего магнитного поля на ян-теллеровский фазовый переход при $T_c \approx 14$ К. При температурах ниже T_c обнаружено существенное изменение скорости и поглощения акустических мод кристалла в магнитном поле, ориентированном вдоль направления [110]. Такое поведение упругих характеристик обусловлено разрушением антиферродисторсионного упорядочения, связанного, в свою очередь, с упорядочением квадрупольных орбитальных моментов, характерным для «орбитального нематика». Восстановлен низкотемпературный участок фазовой H - T -диаграммы для этого направления поля. Обнаружено, что зависимость критической температуры от поля немонотонна, т.е. фазовый переход носит возвратный характер. Дано теоретическое описание наблюдаемых аномалий температурного и магнитопольевого поведения акустических характеристик.

В монокристалі $\text{KDu}(\text{MoO}_4)_2$ вивчено вплив зовнішнього магнітного поля на ян-теллерівський фазовий перехід при $T_c \approx 14$ К. При температурах нижчих за T_c виявлено суттєві змінення швидкості та поглинання акустичних мод кристала в магнітному полі, яке орієнтовано вздовж напрямку [110]. Така поведінка пружних характеристик обумовлена руйнуванням антиферродисторсійного впорядкування, яке пов'язано, в свою чергу, з впорядкуванням квадрупольних орбітальних моментів, яке характерно для «орбітального нематика». Відновлено низькотемпературну ділянку фазової H - T -діаграми для цього напрямку поля. Виявлено, що залежність критичної температури від поля немонотонна, тобто фазовий перехід носить зворотний характер. Дано теоретичний опис аномалій температурної та магнітопольової поведінки досліджених акустичних характеристик.

PACS: **62.65.+k** Акустические свойства твердых тел;
63.20.-e Фононы в кристаллических решетках;
71.70.Ej Спин-орбитальная связь, зеemanовское и штарковское расщепление, эффект Яна–Теллера.

Ключевые слова: магнитоакустические явления, кооперативный эффект Яна–Теллера, «орбитальный нематик», возвратный фазовый переход.

Изучение структурных фазовых переходов (ФП), вызванных кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ), — актуальная задача физики твердого тела вообще и физики магнитных явлений в частности. Структурные фазовые переходы, обусловленные КЭЯТ, обычно происходят в кристаллах, имеющих подрешетку ионов, основное электронное состояние которых вырождено или «квазивырождено» [1]. Взаимодействие таких состояний с низкочастотными колебаниями решетки может привести к снятию «квазивырождения» электронных уровней и одновременному понижению симметрии окружения ян-теллеровского иона с последующим кооперативным упорядочением кристалла в целом. Сильная

электрон-фононная связь, существующая в ян-теллеровских кристаллах, обуславливает возможность эффективного управления их физическими свойствами с помощью внешнего магнитного поля, температуры и разнообразных замещений в подсистеме, что особенно важно для решения проблемы создания магнитных материалов с заданными свойствами.

Двойные молибдаты редкоземельных (РЗ) элементов характеризуются наличием низкотемпературных ФП, многообразие которых определяется, в первую очередь, сильной анизотропией химических связей, обусловленной слоисто-цепочечной структурой кристаллов. Соединения таких РЗ ионов, основной терм которых представ-

ляет собой систему близко расположенных энергетических уровней, например ионов Dy^{3+} , демонстрируют и структурные ФП типа КЭЯТ [2,3].

В кристалле $KDy(MoO_4)_2$, согласно данным оптических и магнитных измерений [2,4], при $T_c \approx 14$ К реализуется структурный ФП, обусловленный КЭЯТ, протекающий как ФП второго рода и сопровождающийся антиферродисторсионным упорядочением ян-теллеровских смещений [4].

Антиферродисторсионное упорядочение характеризуется, кроме спонтанных искажений кристаллической решетки, также и появлением спонтанного антиферроквадрупольного момента ионов Dy^{3+} . Спиновые системы со спонтанным антиферроквадрупольным упорядочением принято называть спиновыми немагнетиками. В $KDy(MoO_4)_2$ упорядочиваются квадрупольные моменты ионов диспрозия, связанные с орбитальной частью полного момента. Поэтому систему с упорядочением такого сорта, по аналогии, называем «орбитальным немагнетиком».

При комнатной температуре соединение имеет орторомбическую симметрию кристаллической решетки (пространственная группа D_{2h}^{14} , $Z=4$) с параметрами $a = 5,084 \text{ \AA}$, $b = 18,18 \text{ \AA}$, $c = 7,97 \text{ \AA}$ [5]. Рентгеновские данные о симметрии низкотемпературной фазы в $KDy(MoO_4)_2$ в настоящее время отсутствуют.

Исследования двулучепреломления и магнитных свойств $KDy(MoO_4)_2$ показали, что ян-теллеровское упорядочение в нем носит более сложный характер [6], чем считалось ранее. В соответствии с [6], оно происходит путем последовательности двух ФП при $T_{c1} \approx 14,5$ К и $T_{c2} \approx 11,5$ К через промежуточную фазу (ПФ), в которой, по мнению авторов, реализуется несоразмерная кристаллическая структура. Фазовые переходы при T_{c1} и T_{c2} классифицированы как переходы 2-го и 1-го рода соответственно.

ФП при 14 К характеризуется сильной анизотропией зависимости критической температуры T_c от магнитного поля [4]. Оказалось, что при 4,2 К магнитное поле $H_c \approx 40$ кЭ, ориентированное вдоль направления $[110]^*$, близкого к направлению одной из локальных осей g -тензора ионов Dy^{3+} (с максимальным значением g -фактора), приводит к структурной перестройке кристалла, аналогичной метамагнитному ФП в сильно анизотропных антиферромагнетиках. В результате этого ФП антиферродисторсионное состояние кристалла разрушается. Согласно данным [7], трансформация кристаллической структуры при такой ориентации магнитного поля происходит в результате не одного [4], а двух ФП с образованием ПФ.

Упругие свойства кристалла изучались в [8]. На основании особенностей поведения продольных и попереч-

ных скоростей акустических мод при низких температурах ФП при $T_c \approx 14$ К был классифицирован как несобственный ферроэластический, происходящий с мультипликацией элементарной ячейки. На основании симметричного анализа [9] сделан вывод о том, что пространственной группой диссимметричной фазы является C_{2h}^5 . Предсказано, что под действием электрического поля в окрестности T_c должна индуцироваться длиннопериодическая несоразмерная структура, а внешнее магнитное поле может привести к расщеплению критической точки ФП. Экспериментально изучено влияние внешнего магнитного поля различных ориентаций на ФП [9]. Отмечался сдвиг акустических аномалий, связанных с ФП, в поле, приложенном вдоль основных кристаллографических направлений (a , b и c). Для случая $\mathbf{H} \parallel [101]$ (поле направлено в плоскости ac) обнаружено уширение особенности в поперечном звуке с одновременным смещением вниз по температуре в полях до 15 кЭ и вверх по температуре в более сильных полях (до 35 кЭ). По мнению авторов, такое поведение могло быть связано с расщеплением критической точки перехода во внешнем магнитном поле этой ориентации.

Цель настоящей работы — исследование поведения упругих характеристик кристалла во внешнем магнитном поле, ориентированном вдоль направления $[110]$, ранее не проводившееся. При температурах ниже $T_c \approx 14$ К поле такой ориентации, согласно [4], разрушает антиферродисторсионное упорядочение кристалла, что должно ярко проявляться в поведении скорости и поглощения акустических мод кристалла. Такие исследования важны для выяснения механизмов ян-теллеровских ФП в кристаллах с низкой симметрией решетки, дают возможность построения фазовых диаграмм и получения информации о магнитной анизотропии.

Техника эксперимента и образцы

Монокристалл $KDy(MoO_4)_2$ выращен методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Он представлял собой прозрачную пластину неправильной формы толщиной ~ 1 мм в направлении оси b кристалла. Грани образца, содержащие плоскости совершенной спайности (ac), представляли собой естественные сколы и специальной обработке не подвергались. Направления осей a и c определялись с помощью рентгеновского метода обратной съемки (метод Лауэ).

Измерения относительных изменений скорости и поглощения звука проведены в импульсном режиме фазовым методом на частоте 54,3 МГц [10]. Использование автоматизированной системы сбора и обработки информации позволило получать непрерывные записи изменения исследуемых акустических характеристик от

* Оси декартовой системы координат ориентированы вдоль основных кристаллографических направлений a , b , c таким образом, что $x//a$, $y//b$, $z//c$.

внешних параметров в режиме реального времени, что особенно важно в окрестности фазовых переходов, где скорость и поглощение звука могут значительно изменяться в малой области температур или внешних магнитных полей. Точность этих измерений при толщине образцов $\sim 0,5$ мм составляла величину $\sim 10^{-4}$ по скорости и $\sim 0,05$ дБ по затуханию. Изучалось поведение скорости и поглощения акустических мод в зависимости от температуры в диапазоне 1,7–120 К и магнитного поля до 55 кЭ. Держатель образца предусматривал возможность поворота образца относительно направления поля, создаваемого соленоидом, в одной плоскости.

Результаты и обсуждение

Поведение относительных изменений скорости и поглощения трех акустических мод — продольной $q \parallel u \parallel b$ и двух поперечных $q \parallel b, u \parallel a$ и $q \parallel b, u \parallel c$ (q — волновой вектор, u — поляризация) — изучалось в двух режимах: при изменении температуры в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле определенной ориентации; при изменении магнитного поля до 55 кЭ и фиксированном значении температуры в диапазоне 1,7–21 К.

Поведение акустических характеристик кристалла при изменении температуры в отсутствие магнитного поля иллюстрирует рис. 1. Видно, что в температурных зависимостях скорости и поглощения каждой из исследованных акустических мод наблюдается только одна аномалия в окрестности 14 К. Температура наблюдения аномалии не зависит от направления температурной развертки. Наши измерения подтверждают результаты, полученные в работе [8]. Значение критической температуры наблюдения аномалий в упругих характеристиках $T_c \approx 14$ К, отсутствие какого-либо гистерезиса при понижении и повышении температуры в окрестности T_c , а также определенный характер поведения модулей (аргументация приведена в [8]) свидетельствуют о том, что в кристалле реализуется несобственный ферроэластический ФП второго рода, обусловленный КЭЯТ.

Никаких дополнительных особенностей или гистерезисных явлений ниже $T_c \approx 14$ К, которые могли бы отвечать обнаруженному в [6] ФП первого рода при $T_{c2} \approx 11,5$ К, ни в поведении скоростей звука, ни в поглощении зарегистрировать не удалось. На зависимостях скоростей других акустических мод, не исследованных в настоящей работе, но изученных в [8], такая критическая температура также не проявлялась. Это означает, что ФП при $T_{c2} \approx 11,5$ К [8] обусловлен взаимодействием электронных степеней свободы не с акустическими, а, скорее всего, с оптическими фононами.

Магнитное поле, направленное в плоскости кристалла (ab) под углом 45° к оси b (направление $[110]$), смещает особенности в поведении акустических характеристик, отвечающие ФП при $T_c \approx 14$ К, в сторону низких температур, изменяя при этом масштаб аномалий (рис. 2). Кроме того, в полях, значения которых на-

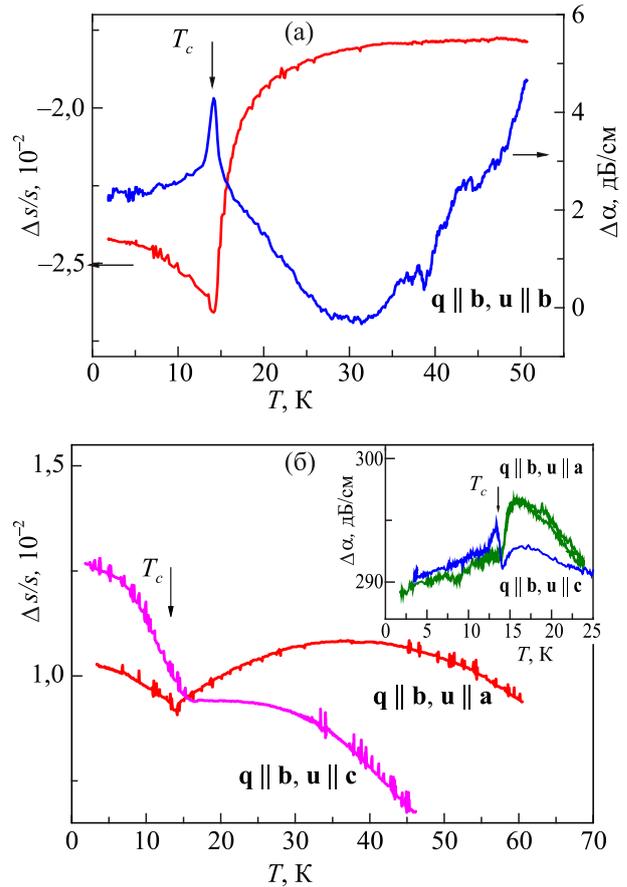


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительных изменений скорости и поглощения продольной $q \parallel u \parallel b$ (а) и поперечных $q \parallel b, u \parallel a$ и $q \parallel b, u \parallel c$ (б) мод кристалла $KDu(MoO_4)_2$ (зависимость поглощения представлена на вставке).

ходятся в интервале 20–43 кЭ, возникают дополнительные особенности в скорости и поглощении звука (на рис. 2 они обозначены T_{c2}). Заметим, что никаких гистерезисных явлений в окрестности T_{c2} не наблюдается. При дальнейшем увеличении поля до 50 кЭ остается только одна особенность, признаки которой практически исчезают при максимально достижимом в нашем эксперименте значении поля 55 кЭ.

Такие существенные изменения температурных зависимостей скорости и поглощения акустических мод при воздействии внешнего магнитного поля, по-видимому, являются следствием изменения фазовых состояний кристалла. Чтобы выяснить, связаны ли особенности, наблюдаемые при T_{c2} , с еще одним ФП (возможно, с тем, о котором сообщалось в [7]), обратимся к полевым зависимостям упругих характеристик.

Магнитное поле поведения скоростей и поглощения поперечной $q \parallel b, u \parallel a$ и продольной $q \parallel u \parallel b$ акустических мод в поле $H \parallel [110]$ и различных температурах представлено на рис. 3, 4. Как видно, в диапазоне температур 1,7–14 К продольная и поперечная скорости,

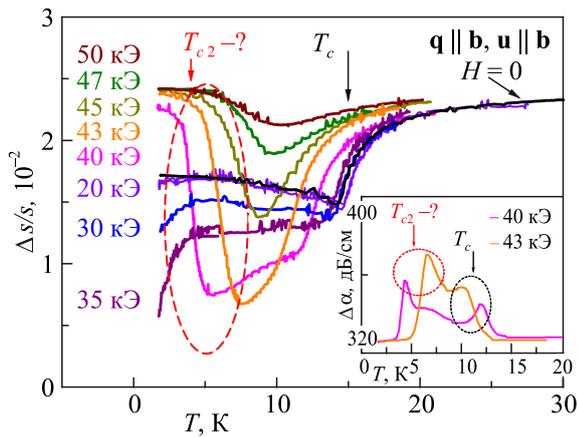


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости относительных изменений скорости продольной $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{b}$ моды кристалла $\text{KDu}(\text{MoO}_4)_2$ при $\mathbf{H} \parallel [110]$. Значение T_c указано для $H = 0$. На вставке — зависимости поглощения в полях 40 и 43 кЭ.

начиная с $H \approx 15$ кЭ, испытывают заметное смягчение. Они монотонно, без каких-либо изломов и скачков достигают минимума при характерном значении поля H_c . При дальнейшем увеличении поля поперечный модуль практически восстанавливается до своего значения при $H = 0$, а продольный ужесточается, достигая при этом значения, которое он имел в симметричной фазе, т.е. при температуре выше T_c .

Характер особенностей в поглощении несколько различается для поперечной и продольной мод. В случае поперечной моды в магнитопольевой зависимости поглощения наблюдаются два максимума — широкий и узкий, но более интенсивный, в полях $H_{c'}$ и H_c соответственно (рис. 3(б)). Узкий максимум отвечает минимуму магнитопольевой зависимости скорости, а широкий — участку с максимальной крутизной ее левого «смягчающегося» крыла (рис. 3(а)). Отметим, что рост поглощения наблюдается с тех же значений поля $H \approx 15$ кЭ, где скорости начинают испытывать смягчение. При повышении температуры максимумы сближаются, а при $T = 13,7$ К их уже невозможно разрешить — остается только одна особенность (вставка на рис. 3(б)). В магнитопольевых зависимостях поглощения продольной моды наблюдается лишь один ярко выраженный максимум в поле H_c . Следует отметить, что в окрестности $H_{c'}$ на кривых при 1,7 и 4 К наблюдается немонотонное поведение поглощения. Но и здесь, как в случае поперечной моды, область вблизи $H_{c'}$ отвечает участку с максимальной крутизной на «смягчающемся» левом крыле зависимости скорости звука. Подобное усиление поглощения вблизи точки перехода характерно для фазового превращения второго рода и связано с увеличением времени релаксации или (и) уровня тепловых флуктуаций параметра перехода.

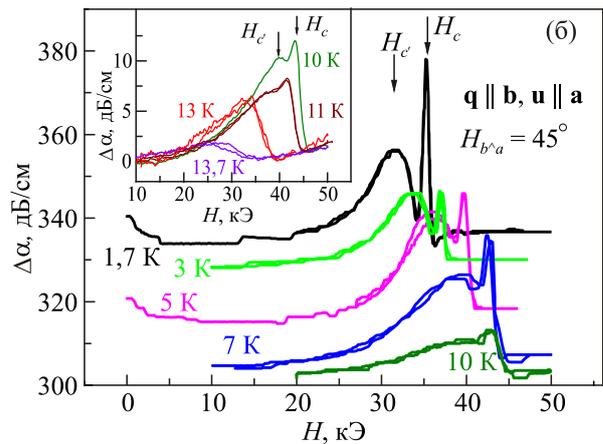
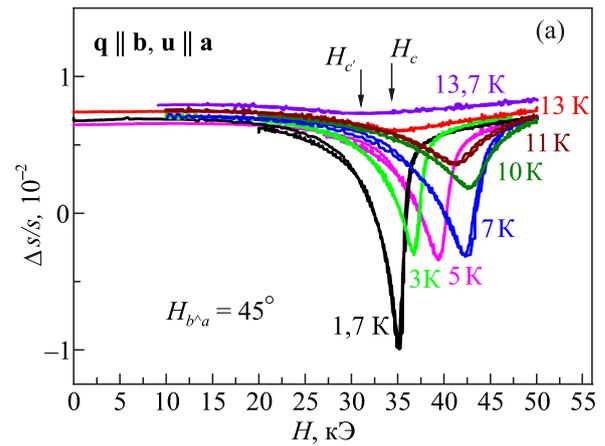


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Магнитопольевые зависимости относительных изменений скорости (а) и поглощения (б) поперечной $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ моды кристалла $\text{KDu}(\text{MoO}_4)_2$. Значения H_c и $H_{c'}$ указаны для температуры 1,7 К. На вставке — зависимости поглощения при температурах 10, 11, 13, 13,7 К.

С повышением температуры аномалии в скорости и поглощении становятся более размытыми, а их масштаб уменьшается. Однако характер особенностей не меняется во всем диапазоне температур ниже $T_c \approx 14$ К.

Как правило, поведение скорости и поглощения вблизи H_c и $H_{c'}$ не зависит от направления развертки магнитного поля. Но на некоторых кривых, в частности на зависимостях скорости и поглощения моды $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ при 5 и 7 К, зарегистрирован небольшой (≤ 1 кЭ) гистерезис (рис. 3). Для продольной моды такое гистерезисное поведение отмечается при 1,7; 4 и 8 К только в окрестности $H_{c'}$ (рис. 4).

Наблюдаемые аномалии в поведении акустических характеристик мы связываем с реализацией в кристалле индуцированного магнитным полем фазового перехода. Практически отсутствующий гистерезис указывает на то, что он протекает как ФП 2-го рода.

По данным измерений построена фазовая H - T -диаграмма для $\mathbf{H} \parallel [110]$ (рис. 5). Точки, отвечающие положению особенностей на температурных и магнитопо-

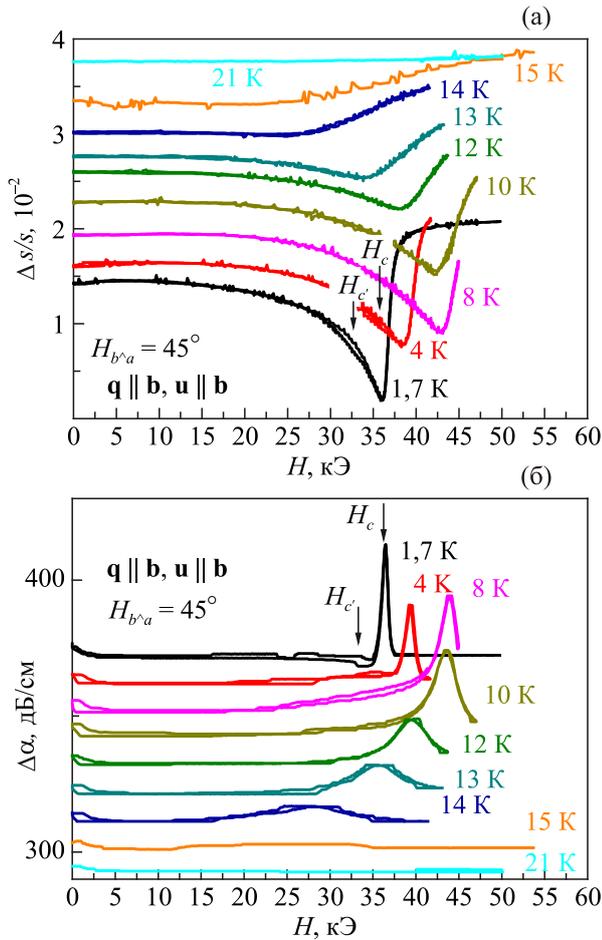


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Магнитополевые зависимости относительных изменений скорости (а) и поглощения (б) продольной $q \parallel u \parallel b$ моды кристалла $KDy(MoO_4)_2$. Значения H_c и $H_{c'}$ указаны для температуры 1,7 К.

левых зависимостях скорости и поглощения акустических мод, образуют на диаграмме только одну линию ФП, по-видимому, разделяющую неискаженную симметричную и диссимметричную (антиферродисторсионную [4]) фазы. Спонтанный (при $H = 0$ и $T_c \approx 14$ К) и индуцированные магнитным полем фазовые переходы протекают как ФП второго рода. Отметим, что наши данные находятся в хорошем соответствии с результатами работы [7], в которой эта линия построена в интервале 6,7–14,3 К.

Наиболее интересным нам представляется немонотонный вид зависимости $T_c(H_c)$ — с уменьшением температуры значение критического поля H_c сначала возрастает, достигая максимума вблизи $T \approx 8$ К, а затем падает, что может свидетельствовать о возвратном характере фазового превращения. Особенности, наблюдаемые в температурном поведении акустических характеристик при T_{c2} (рис. 2, $H = 40$ и 43 кЭ), соответствуют именно этому ФП — скорость и поглощение ниже T_{c2} практически возвращаются к значениям, которые они имели в симметричной фазе.

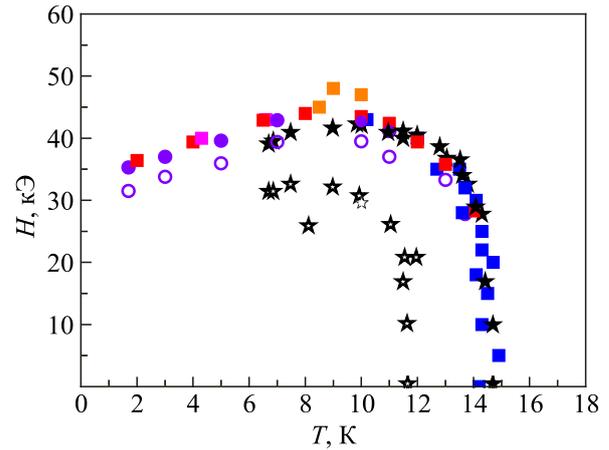


Рис. 5. Фазовая диаграмма $H_c(T_c)$ кристалла $KDy(MoO_4)_2$ в температурном диапазоне 1,7–15 К. Квадраты — значения H_c и T_c , определенные из температурных и магнитополевых зависимостей изменений скорости и поглощения продольной $q \parallel u \parallel b$ и поперечной $q \parallel b, u \parallel a$ мод. Закрытые и открытые кружки — значения H_c и $H_{c'}$, определенные из магнитополевых зависимостей поглощения поперечной $q \parallel b, u \parallel a$ моды (рис. 3). Закрытые и открытые звездочки — данные о критических значениях H_{c1}, T_{c1} , а также H_{c2}, T_{c2} соответственно, взятые из работ [6,7].

Возвратный ян-теллеровский переход экспериментально наблюдался в соединении $Tb_{0,365}Gd_{0,635}VO_4$ при $H = 0$ — с понижением температуры кристалл сначала (при $T_{c1} = 8,2$ К) переходил из тетрагональной в орторомбическую фазу, а затем (при $T_{c2} = 3,3$ К) возвращался в тетрагональную [11].

Возможность возвратного ФП в магнитном поле на примере этих разбавленных систем $Tb_xGd_{1-x}VO_4$ теоретически рассмотрена в работе [12]. Было показано, что при некотором соотношении между энергией взаимодействия ян-теллеровских ионов (A) и величиной расщепления электронных уровней РЗ ионов (Δ) магнитное поле определенной ориентации и величины может так переопределить электронную структуру вибранных уровней кристаллов, что в нем может реализоваться не один ($A/\Delta > 1$), а два ($0,83 < A/\Delta < 1$) ФП (случай с так называемой «внутренней фазой»). «Внутренняя фаза» существует в температурном интервале между двумя ФП, и симметрия кристалла в ней ниже (орторомбическая), чем вне этого интервала.

Подчеркнем, что в указанных кристаллах реализуется ферродисторсионное упорядочение ян-теллеровских смещений, в то время как в $KDy(MoO_4)_2$ тип упорядочения — антиферродисторсионный.

Линия фазовой диаграммы, соответствующая разрушению антиферродисторсионной структуры магнитным полем, получена на основании численных расчетов решений уравнений типа среднего поля в работе [13]. Согласно [13], почти во всей исследованной области зна-

чений магнитного поля критическая температура изменяется слабо и только по мере приближения к $H_c(0)$ начинается существенное ее изменение с последующим резким срывом T_c в нуль при $H \approx H_c(0)$.

Как видно на рис. 5, полученная в наших экспериментах для $KDu(MoO_4)_2$ зависимость $H_c(T_c)$ имеет иное поведение. Такая необычная зависимость критической температуры ФП от магнитного поля впервые экспериментально наблюдается для ян-теллеровских ферроэластиков с антиферродисторионным типом упорядочения.

Изменяя температуру кристалла, помещенного в магнитное поле соответствующей ориентации и величины, можно последовательно переводить его из симметричной в диссимметричную и снова в симметричную, неискаженную фазу. Это означает, что в исследуемом кристалле существует возможность управления ян-теллеровским фазовым переходом с помощью магнитного поля.

Теоретическое рассмотрение

Для описания температурного и магнитополевого поведения упругих модулей в $KDu(MoO_4)_2$ использована модель, предложенная в [4], модифицированная с учетом данных эксперимента.

В электрическом кристаллическом поле лигандов терм иона ^{3+}Du ($^6H_{15/2}$) расщепляется на несколько крамеровских дублетов. Первый возбужденный дублет лежит выше дублета основного состояния на 18 см^{-1} , но при охлаждении системы ниже критической температуры T_c энергетическое расстояние между этими дублетами увеличивается до 28 см^{-1} . Остальные дублеты лежат значительно выше по энергии. Поэтому при описании низкотемпературного поведения $KDu(MoO_4)_2$ можно ограничиться этими двумя дублетами. Поскольку при низких температурах $T < T_c$ магнитополевое поведение системы выявляет два сорта магнитных ионов диспрозия с эффективными g -факторами изинговского типа (при $T > T_c$ неоднородность g -факторов исчезает), можно разделить систему на две подрешетки. Заметим, что вследствие удвоенной элементарной ячейки наблюда-

лось и увеличение вдвое магнитных центров и в высокотемпературной фазе [14], но высокотемпературное удвоение рассматривать не будем. Низкотемпературный гамильтониан системы в приближении среднего поля можно записать в виде [4]

$$H = \sum_{j=A,B} [\Lambda_j \tau_j^z + (\varepsilon/2) \tau_j^x + (h/2) \sigma_j^x + (h\omega/2) \sigma_j^y] + \text{const}, \quad (1)$$

где $\tau^{x,z}$ описывает низкотемпературное поведение квадруполья, $\sigma^{x,y}$ описывает низкотемпературное поведение магнитного момента, ε — электрическое кристаллическое поле лигандов, $h = (g\mu_B H/2) |\cos(\alpha - \theta)|$, $\omega = |\cos(\alpha + \theta)| / |\cos(\alpha - \theta)|$, H — внешнее магнитное поле, g — эффективный g -фактор изинговского иона, μ_B — магнетон Бора, $\pm\alpha$ — углы между осью a и направлениями с максимальными эффективными g -факторами двух подрешеток ионов диспрозия при низких температурах, θ — угол между осью a и направлением внешнего магнитного поля (лежащего в плоскости ab), $\Lambda_{A,B} = \lambda_1 \langle \tau_{B,A}^z \rangle + \lambda_2 \langle \tau_{A,B}^z \rangle$ — эффективное поле взаимодействия между квадрупольями, принадлежащими двум подрешеткам. Это эффективное поле описывает взаимодействие изинговского типа между квадрупольями ионов диспрозия в приближении среднего поля. Эффективное взаимодействие возникает вследствие электрон-фононной связи [1]. Данные экспериментов позволяют использовать модель с параметрами $\lambda_1 = -\lambda_2 = -(\lambda/2)$. Ненулевое среднее значение $\langle \tau_j^z \rangle$ при $T < T_c$ свидетельствует о кооперативном эффекте типа Яна-Теллера [1].

Удобно перейти к новым переменным:

$$M = \frac{\langle \tau_A^z \rangle + \langle \tau_B^z \rangle}{2}, \quad L = \frac{\langle \tau_A^z \rangle - \langle \tau_B^z \rangle}{2}. \quad (2)$$

В этих переменных условие самосогласования можно записать в следующем виде:

$$L = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[(\lambda L + h_1)/A_+] \text{sh}(A_+/T) + [(\lambda L - h_1)/A_-] \text{sh}(A_-/T) e^{-2h_2/T}}{\text{ch}(A_+/T) + \text{ch}(A_-/T) e^{-2h_2/T}} + \frac{[(\lambda L + h_1)/A_+] \text{sh}(A_+/T) e^{-2h_2/T} + [(\lambda L - h_1)/A_-] \text{sh}(A_-/T)}{\text{ch}(A_+/T) e^{-2h_2/T} + \text{ch}(A_-/T)} \right\}, \quad (3)$$

где T — температура (константа Больцмана положена равной единице), а

$$A_{\pm} = \sqrt{(\lambda L \pm h_1)^2 + \varepsilon^2}, \quad (4)$$

и

$$h_{1,2} = \frac{h(1 \mp \omega)}{2}. \quad (5)$$

Выражение для M имеет вид

$$M = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[(\lambda L + h_1) / A_+] \operatorname{sh}(A_+ / T) + [(\lambda L - h_1) / A_-] \operatorname{sh}(A_- / T) e^{-2h_2/T}}{\operatorname{ch}(A_+ / T) + \operatorname{ch}(A_- / T) e^{-2h_2/T}} - \frac{[(\lambda L + h_1) / A_+] \operatorname{sh}(A_+ / T) e^{-2h_2/T} + [(\lambda L - h_1) / A_-] \operatorname{sh}(A_- / T)}{\operatorname{ch}(A_+ / T) e^{-2h_2/T} + \operatorname{ch}(A_- / T)} \right\}. \quad (6)$$

Если электронная подсистема связана с дисторсией u линейно, тогда к гамильтониану системы можно добавить член типа $-BuL$, где B — константа связи [1]. В этом случае перенормировку упругого модуля (напомним, что в простейшем случае упругий модуль пропорционален квадрату скорости звука) можно записать в виде

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 - (\lambda + \mu)g_m}{1 - \lambda g_m}, \quad (7)$$

где C_0 — величина упругого модуля без учета взаимодействия с электронной подсистемой, $\mu = 4B^2 / C_0$, а молекулярная восприимчивость квадруполья равна

$$g_m = \frac{\partial L}{\partial H_m}, \quad (8)$$

где $H_m = \lambda L$ — молекулярное поле, действующее на квадруполь. Ясно, что при $B = 0$ имеем $C = C_0$.

В отсутствие внешнего магнитного поля очевидно $M = 0$ и

$$L = \frac{\lambda L}{A} \operatorname{th}\left(\frac{A}{T}\right), \quad (9)$$

где

$$A = \sqrt{(\lambda L)^2 + \varepsilon^2}. \quad (10)$$

Параметр порядка L (который характеризует кооперативное упорядочение типа Яна–Теллера) описывает ненулевую антиферродисторсию, с другой стороны, он является средним значением разности квадрупольных моментов ионов диспрозия, принадлежащих разным подрешеткам. Аналогичный тип упорядочения иногда называют спиновым нематиком, поэтому упорядоченный $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ можно назвать «орбитальным нематиком». Параметр L отличен от нуля при $T < T_c = \lambda$. Он принимает максимальное значение $L_{\max} = \sqrt{1 - (\varepsilon/\lambda)^2}$ при $T = 0$ и монотонно убывает до нуля при $T = T_c$. Отметим, что в рамках модели межйонное взаимодействие λ должно превышать величину кристаллического поля лигандов ε .

Молекулярная восприимчивость равна

$$g_m = A^{-3} \left(\varepsilon^2 \operatorname{th}(A/T) + \frac{(\lambda L)^2 A}{T \operatorname{ch}^2(A/T)} \right). \quad (11)$$

В основном состоянии $g_m(T = 0) = \varepsilon^2 / \lambda^3$. При $T > T_c$ она равна $g_m(T \geq T_c) = \varepsilon^{-1} \operatorname{th}(\varepsilon/T)$. Соответственно, перенормировка упругого модуля при $T = 0$ равна $(C/C_0) = 1 - \mu\varepsilon^2 / [\lambda(\lambda^2 - \varepsilon^2)]$, а при $T \geq T_c$ упругий модуль $(C/C_0) = [\varepsilon - (\lambda + \mu)\operatorname{th}(\varepsilon/T)] / [\varepsilon - \lambda\operatorname{th}(\varepsilon/T)]$, т.е. возрастает к своему неперенормированному значению при $T \rightarrow \infty$. При $T = T_c$ упругий модуль минимален, $(C/C_0)(T = T_c) = [\varepsilon - (\lambda + \mu)\operatorname{th}(\varepsilon/\lambda)] / [\varepsilon - \lambda\operatorname{th}(\varepsilon/\lambda)]$ и увеличивается с понижением температуры.

Рассмотрим случай ненулевого внешнего магнитного поля. Заметим, что, если магнитное поле направлено по оси b или a (при этом $\theta = 0, \pi$), условие самосогласования, а следовательно, и параметр порядка L и перенормировка упругого модуля не зависят от внешнего магнитного поля. В случае, когда поле направлено не вдоль осей кристалла, условие самосогласования, а следовательно, и параметр порядка L и перенормировка упругого модуля зависят от величины и направления внешнего магнитного поля.

В основном состоянии имеем

$$L = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda L + h_1}{A_+} + \frac{\lambda L - h_1}{A_-} \right), \quad (12)$$

$$M = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda L + h_1}{A_+} - \frac{\lambda L - h_1}{A_-} \right).$$

При этом молекулярная восприимчивость равна

$$g_m = \frac{\varepsilon^2}{2} (A_+^{-3} + A_-^{-3}). \quad (13)$$

Параметр порядка L в основном состоянии отличен от нуля при $H < H_c^0$, где

$$H_c^0 = 4h_{1,c}^0 / g\mu_B [|\cos(\alpha - \theta)| - |\cos(\alpha + \theta)|],$$

$$h_{1,c}^0 = \sqrt{(\lambda\varepsilon^2)^{2/3} - \varepsilon^2}. \quad (14)$$

Отметим, что минимальное значение критического поля имеет место при $\theta = \alpha \approx \pi/4$. При $H = 0$ в основном состоянии параметр порядка равен $L = L_{\max}$. Молекулярная восприимчивость в основном состоянии при $H > H_c^0$ равна нулю, а при $H = 0$ она равна $g_m(T = 0) = \varepsilon^2 / \lambda^3$. При $H = H_c^0$ молекулярная восприимчивость в основном состоянии равна

$g_m(T=0, H=H_c^0)=1/\lambda$. Соответственно магнитополе-
вое поведение упругого модуля в основном состоянии
следующее. При $H > H_c^0$ имеем $C = C_0$. При $H = 0$ упру-
гий модуль равен $(C/C_0)=1-\mu\epsilon^2/[\lambda(\lambda^2-\epsilon^2)]$ и убы-
вает с ростом поля к критическому значению (фор-
мально до $-\infty$).

При высоких температурах имеем $M = O(H^2/T^2)$.

В общем случае ненулевых температур и полей реше-
ние уравнения самосогласования в явном виде точно най-
ти не удастся. Заметим, что изучение уравнения самосо-
гласования показывает, что при малых значениях крити-
ческой температуры критическое поле, как функция крити-
ческой температуры, возрастает. Чтобы найти при-
ближенное решение уравнения самосогласования при
 $L \rightarrow 0$, продифференцируем уравнение (3) по L и уст-
ремим L к нулю. Решение уравнения самосогласования,
представленное на рис. 6, дает приближенную зависи-
мость критической температуры от критического поля
(кривая пересечения поверхности с плоскостью). Фазовая
диаграмма, рассчитанная в рамках исследуемой модели,
напоминает фазовую диаграмму, полученную в настоя-
щей работе в результате изучения поведения магнитоаку-
стических характеристик $KDy(MoO_4)_2$. Заметим, что уве-
личение критического поля при малых значениях крити-
ческой температуры свидетельствует о том, что учет не-
линейности в уравнении самосогласования приводит к
возможности возвратных фазовых переходов, которые
мы и наблюдали в $KDy(MoO_4)_2$.

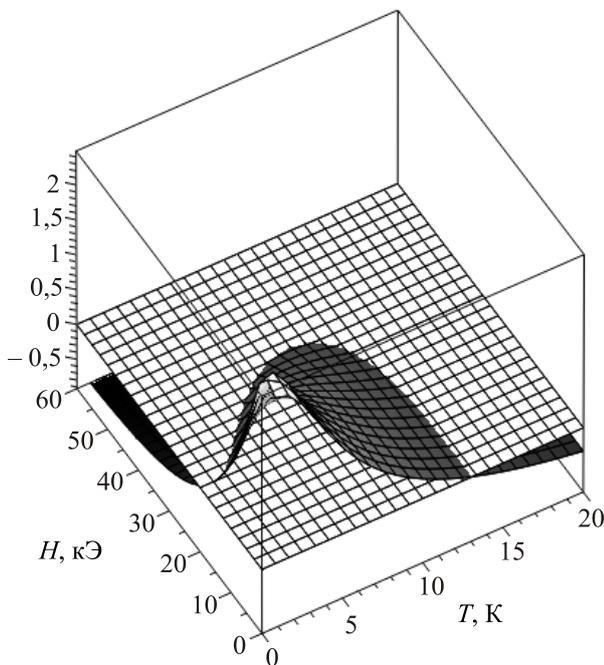


Рис. 6. Приближенная фазовая диаграмма модели, рас-
считанной в рамках развитой теории типа среднего поля для
 $KDy(MoO_4)_2$.

Таким образом, в работе изучено влияние внешнего
магнитного поля на ян-теллеровский фазовый переход,
который реализуется в $KDy(MoO_4)_2$ при $T_c \approx 14$ К. Пока-
зано, что при температурах ниже T_c магнитное поле, ори-
ентированное вдоль одной из главных осей g -тензора
ионов Dy^{3+} (с максимальным значением g -фактора), при-
водит к существенным изменениям скорости и поглоще-
ния акустических мод кристалла. Такое поведение упру-
гих характеристик, по-видимому, связано с разрушением
антиферродисторсионного упорядочения (и антиферро-
квадрупольного упорядочения «орбитального немаг-
тика»), возникающего в кристалле в результате КЭЯТ.

Нами восстановлен низкотемпературный участок фа-
зовой H - T -диаграммы для этого направления поля. Об-
наружено, что зависимость $T_c(H_c)$ немонотонна: с
уменьшением температуры значение критического поля
 H_c сначала возрастает, достигая максимума при $T \approx 8$ К,
затем падает, что может говорить о возвратном характере
фазового превращения. Это обстоятельство указывает на
возможность управления ян-теллеровским фазовым пе-
реходом с помощью магнитного поля. Дано теоретиче-
ское описание наблюдаемых аномалий температурного и
магнитополевого поведения акустических характеристик.

1. G.A. Gehring and K.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 112 (1975).
2. А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, В.Г. Юрко, Р.А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973) [*JETP Lett.* **17**, 135 (1973)].
3. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, Л.Н. Пелих, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **1**, 79 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 39 (1975)].
4. M.J.M. Leask, O.C. Tropper, and M.L. Wells, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3481 (1981).
5. В.И. Спицын, В.К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
6. Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, *ФНТ* **24**, 915 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 689 (1998)].
7. Ю.Н. Харченко, *ФНТ* **22**, 394 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 306 (1996)].
8. И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.И. Звягин, А.А. Степанов, В.Д. Филь, *ФНТ* **12**, 1108 (1986) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **12**, 626 (1986)].
9. И.М. Витебский, С.В. Жерлицын, А.А. Степанов, В.Д. Филь, *ФНТ* **16**, 1064 (1990) [*Low Temp. Phys.* **16**, 619 (1990)].
10. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолобенко, Т.В. Игнатова, S.I. Lee, *ФНТ* **29**, 93 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 72 (2003)].
11. R.T. Harley, W. Hayes, A.M. Perry, S.R.P. Smith, R.J. Elliott and I.D. Saville *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 3145 (1974).
12. Б.Г. Вехтер, В.Н. Голубев, М.Д. Каплан, *Письма в ЖЭТФ* **45**, 136 (1987) [*JETP Lett.* **45**, 168 (1987)].
13. М.Д. Каплан, *ФТТ* **26**, 89 (1984).
14. В.А. Багуля, А.И. Звягин, М.И. Кобец, А.А. Степанов, А.С. Заика, *ФНТ* **14**, 493 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 270 (1988)].

Return low-temperature phase transition in the “orbital nematic”

M.P. Kolodyazhnaya, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, G.A. Zvyagina, and A.A. Zvyagin

The influence of the external magnetic field on the Jahn–Teller phase transition at $T_c \approx 14$ K is studied in the single crystal $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$. At temperatures below T_c the essential change of the velocity and attenuation of acoustic modes of the crystal is discovered in the magnetic field, oriented along the [110] direction. Such a behavior of elastic characteristics is determined by the destruction of the antiferrodistorsive ordering, connected, in turn, with the ordering of the quadrupole orbital moments, characteristic for the “orbital nematic”.

The low temperature part of the H – T phase diagram for this direction of the field is restored. It is discovered that the critical temperature dependence on the field is nonmonotonic, i.e., the phase transition has the re-entrant character. Theoretical description of the observed anomalies of the temperature and magnetic field behavior of the acoustic characteristics is given.

PACS: **62.65.+k** Acoustical properties of solids;
63.20.–e Phonons in crystal lattices;
71.70.Ej Spin-orbit coupling, Zeeman and Stark splitting, Jahn–Teller effect.

Keywords: magneto-acoustic phenomena, cooperative Jahn–Teller effect, “orbital nematic”, reversible phase transition.