

## Фазовые переходы в кристаллах-магнитоэластиках



Г.А. Звягина, В.Д. Филь, Ю.Н. Харченко, Н.М. Нестеренко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: zvyagina@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 июля 2003 г.

На основании данных ультразвуковых исследований и температурного поведения спектров поглощения изучена фазовая диаграмма кристаллов  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  и обсуждены структурные искажения, происходящие вследствие псевдоэффекта Яна–Теллера. Показано, что наличие примесей приводит к появлению нескольких линий фазовых переходов на фазовой  $x$ – $T$ -диаграмме. Установлено, что природа одного из обнаруженных фазовых переходов существенно обусловлена магнитоупругим взаимодействием.

На підставі даних ультразвукових досліджень і температурної поведінки спектрів поглинання вивчено фазову діаграму кристалів  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  та обговорено структурні зміни, що відбуваються завдяки псевдоэффекту Яна–Теллера. Показано, що наявність домішок призводить до появи декількох ліній фазових переходів на фазовій  $x$ – $T$ -діаграмі. Встановлено, що природа одного з виявлених фазових переходів істотно зумовлена магнітопружною взаємодією.

PACS: 64.60.–i, 64.90.+b, 68.65.+g

### 1. Введение.

Двойные молибдаты редкоземельных элементов состава  $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$  (M — щелочные металлы (K, Cs, Rb), Re — редкоземельный элемент) — слоистые магнито-диэлектрические кристаллы, характеризующиеся наличием низкотемпературных фазовых переходов. В слоистом  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  при критической температуре  $T_c \approx 40$  К реализуется структурный фазовый переход (СФП) I рода, природа которого до конца не выяснена. СФП сопровождается скачкообразным понижением основного состояния ионов диспрозия, и поэтому он связывается с кооперативным ян-теллеровским упорядочением [1]. СФП чувствителен к замещению небольшого количества ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ионами не ян-теллеровских редкоземельных элементов. По данным [2], легирование образца ионами  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к резкому снижению температуры ФП так, что при  $x > 0,05$  ( $x$  — концентрация редкоземельных (РЗ) примесей) он полностью исчезает. Начиная с  $x \geq 0,03$  от линии переходов I рода отщепляется линия переходов II рода с относительно

слабой зависимостью критической температуры от концентрации. Однако исследования системы  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0,01; 0,04; 0,05; 0,1$ ) [3] показали, что фазовая диаграмма более сложная, чем предполагалось ранее [2]. Работы по изучению фазовой диаграммы продолжаются до настоящего времени, хотя экспериментальные данные, полученные с помощью разных методик, достаточно противоречивы. В частности, исследования в широком температурном интервале ( $40 \text{ К} < T < 330 \text{ К}$ ) теплоемкости  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  обнаружили, кроме известного ранее СФП I рода ( $T_c \approx 42 \text{ К}$ ), ряд аномалий, свидетельствующих о существенных перестройках энергетического спектра кристалла [4]. Одну из них с  $T_i \approx 59 \text{ К}$  авторы связывают с переходом в несоизмерную фазу. Для кристалла с 5%  $\text{Gd}^{3+}$  температурная зависимость теплоемкости не содержит аномалии, соответствующей СФП I рода, а также аномалии вблизи 60 К, наблюдаемых для нелегированного  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . Однако при  $T_c \approx 30,5 \text{ К}$  наблюдается слабый пик теплоемкости, трактуемый авторами как СФП II рода.

Изучение спектров КРС  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  и кристалла  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  показало наличие при  $T_c \approx 50$  К СФП I рода в обоих кристаллах [5]. Заметим, что ни одна из перечисленных методик не позволяет наблюдать всей последовательности СФП, реализующихся в системе  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ . Кроме того, последние данные по рентгеноструктурному анализу  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  [6] свидетельствуют о том, что, по крайней мере при комнатной температуре, кристаллическая структура этого вещества не ромбическая, как считалось ранее [7], а моноклинная.

Природа СФП как в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ , так и в легированных кристаллах, а также симметрия решетки в соответствующих фазах по-прежнему остается дискуссионной, что и побудило нас продолжить исследования фазовой  $x$ - $T$ -диаграммы системы  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ . В частности, для уточнения фазовой диаграммы были использованы образцы с  $x = 0,07$ , в которых обнаружены фазовые переходы в спектрах комбинационного рассеяния света при 50 и 30 К [5].

Поскольку одним из предполагаемых механизмов СФП I рода в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  является упорядочение типа кооперативного эффекта Яна–Теллера (КЭЯТ), в основе которого лежит электрон-фононное взаимодействие, важно наблюдать за поведением фононной (акустической) подсистемы и в то же время следить за изменениями в электронном спектре ЯТ ионов. Поэтому в настоящей работе проведено комплексное исследование системы  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  как ультразвуковым методом, так и методом оптической спектроскопии.

Итак, целью настоящего исследования было определение типов СФП и анализ симметрии фаз в легированных кристаллах, изучение влияния магнитного поля на температуру СФП в легированных кристаллах и обсуждение возможных механизмов СФП с использованием данных ультразвука и оптической спектроскопии.

## 2. Образцы и техника исследований

Кристаллы  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  образуют структуры с характерным слоистым и цепочечным строением и, согласно [7], изоструктурны. Поскольку при  $T \approx 300$  К параметры ячеек этих кристаллов близки ( $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  —  $a = 9,51$  Å,  $b = 7,97$  Å,  $c = 5,05$  Å и  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  —  $a = 9,52$  Å,  $b = 8,05$  Å,  $c = 5,07$  Å), а также близки ионные радиусы редкоземельных элементов, предполагалось, что легирование приводит к изоструктурному замещению ионов  $\text{Dy}^{3+}$  ионами  $\text{Gd}^{3+}$ . Кристаллы выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Концентрация примеси полагалась совпадающей с относительным содержанием гадолиния в шихте и составляла для исследованных систем  $x = 0; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,1; 0,25$ .

Кристаллы представляли собой тонкие ( $\approx 1$  мм) слюдообразные пластинки, имеющие плоскость совершенной спайности (**bc**). Кроме плоскости совершенной спайности, имелась и плоскость менее совершенной спайности (**ac**), наличие которой легко устанавливалось по неслучайной ориентации линий разлома.

Ориентирование образцов осуществляли при комнатной температуре рентгеновским методом обратной съемки с точностью  $\sim 2$ – $3^\circ$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа [6], симметрия кристаллов  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  при  $T \approx 300$  К близка к ромбической, но имеет небольшие моноклинные искажения. Отклонение угла моноклинности от прямого невелико ( $\approx 2^\circ$ ) и сравнимо с точностью ориентировки образцов. Это обстоятельство, а также наличие двойников, делало невозможным учет моноклинности при подготовке образцов для акустических экспериментов.

Образцы имели характерные размеры 0,5x1x1 мм. Грани образцов, параллельные плоскости совершенной спайности (**bc**), механической обработке не подвергались. Две другие грани, параллельные плоскостям (**ac**) и (**ab**), обрабатывались притиркой «насухо» на микронной шлифовальной бумаге. Плоскопараллельность рабочих граней образцов находилась в пределах 1 мкм. Остаточные напряжения, возникающие после механической обработки, снимались отжигом образцов при  $T \approx 900$  К.

В отличие от [3], акустические измерения были проведены на аппаратуре нового поколения [8]. Это позволило, во-первых, вместо грубых времяпролетных оценок выполнить высокоточные ( $\sim 1\%$ ) измерения абсолютных скоростей звука. Во-вторых, сохранение предельной разрешающей способности, при практически неограниченном динамическом диапазоне, давало возможность регистрировать незначительные особенности поведения скоростей звука на фоне весьма существенных изменений при относительных измерениях.

В эксперименте была использована непрерывная температурная протяжка со скоростью 10 К/час в интервале  $2$  К  $< T < 60$  К. Температуру измеряли угольным термометром сопротивления. Термометр не имел непосредственного контакта с образцом, но находился в общем с ним теплоизолированном объеме, заполненном теплообменным газом ( $\text{He}^4$  при 1–10 мм рт. ст.). Разность температур между образцом и термометром не превышала 0,5 К, разрешение — не хуже 0,05 К. Для измерений относительных изменений скоростей звука во внешнем магнитном поле использовали сверхпроводящий соленоид с максимальным значением магнитного поля  $\approx 3,5$  Тл.

Поглощение света ионами  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  исследовали в области переходов между уровнями основного мультиплета

${}^6H_{15/2}$  и возбужденных состояний  ${}^6F_{3/2}$  и  ${}^6F_{5/2}$  при температурах 2–70 К. Для эксперимента использовали установку на базе двойного монохроматора ДФС-12. Спектры регистрировались в схеме счета фотонов с помощью ФЭУ.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Ультразвук (эксперимент)

С целью выяснения влияния примесей на фононную подсистему кристалла проведены акустические исследования  $CsDy_{1-x}Gd_x(MoO_4)_2$  ( $x = 0; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,1; 0,25$ ). Для корректного сопоставления результатов акустических и оптических измерений использованы именно те образцы с  $x = 0,07$ , в которых были обнаружены фазовые переходы при 50 К и приблизительно 30 К методом КРС [5].

Исследования показали, что легирование гадолинием практически (в пределах точности измерений) не влияет на абсолютные величины скоростей звука в кристаллах  $CsDy_{1-x}Gd_x(MoO_4)_2$  ( $x = 0; 0,04; 0,1$ ). Результаты измерений для нелегированного  $CsDy(MoO_4)_2$ , полученные при  $T = 77$  К, представлены в таблице.

Таблица

Абсолютные величины скоростей звука в  $CsDy(MoO_4)_2$ , измеренные при  $T = 77$  К

Геометрия (mn)	Скорость звука, $10^5$ см/сек
aa	2,85
ab	0,7
ac	1,9
ba	0,9
bb	3,28
bc	1,89
ca	1,97
cb	1,9
cc	4,04

Примечание: термин «геометрия (mn)» означает, что в эксперименте волновой вектор звука  $\mathbf{q}$  был параллелен направлению  $\mathbf{m}$  в кристалле, а вектор поляризации  $\mathbf{u}$  — параллелен направлению  $\mathbf{n}$ ; точность измерений — 1%, за исключением геометрий (ab) и (ba), где точность составляла ~ 10%.

Здесь и далее использованы сокращенные обозначения геометрии эксперимента. Например, геомет-

рия (ab) означает, что волновой вектор звука  $\mathbf{q}$  параллелен направлению  $\mathbf{a}$ , а вектор поляризации —  $\mathbf{u}$ , т.е. смещение частиц в звуковой волне, совпадает с направлением  $\mathbf{b}$ . Точность измерений находилась, как правило, на уровне 1%. Исключения составляют геометрии (ab) и (ba). Очень малая скорость звука и, как следствие, большое затухание не позволили добиться в этих геометриях одномодового режима измерений, что приводило к достаточно большим погрешностям интерференционного происхождения. Именно поэтому в [3] значение для скорости звука в геометрии (ab) существенно отличается от полученного в настоящей работе.

Качественно результаты отражают определенную степень слоистости кристаллов, обуславливающую относительно низкие значения скоростей звука. Этот эффект особенно заметен в геометриях (ab) и (ba), когда векторы  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{u}$  ортогональны плоскостям спайности. Отметим некоторую «невзаимность» результатов, т.е. отличие в значениях скоростей поперечного звука, измеренных в геометриях (ac) и (ca), а также (ab) и (ba). Указанная особенность связана, по нашему мнению, с моноклинными искажениями кристаллической структуры.

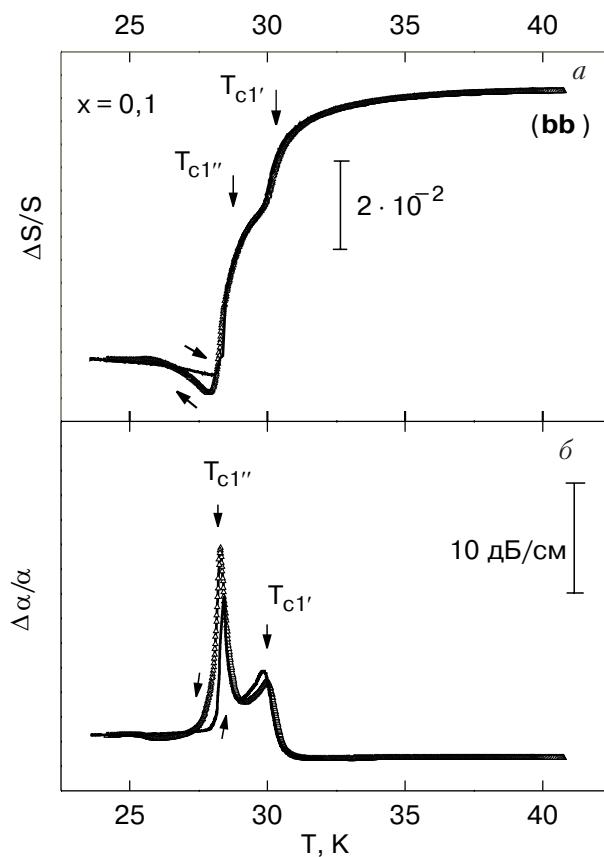


Рис. 1. Температурная зависимость относительных изменений скорости ( $\Delta S/S$ ) (a) и поглощения ( $\Delta\alpha/\alpha$ ) (б) звука в  $CsDy_{1-x}Gd_x(MoO_4)_2$ ,  $\mathbf{q}\parallel\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{u}\parallel\mathbf{b}$ .

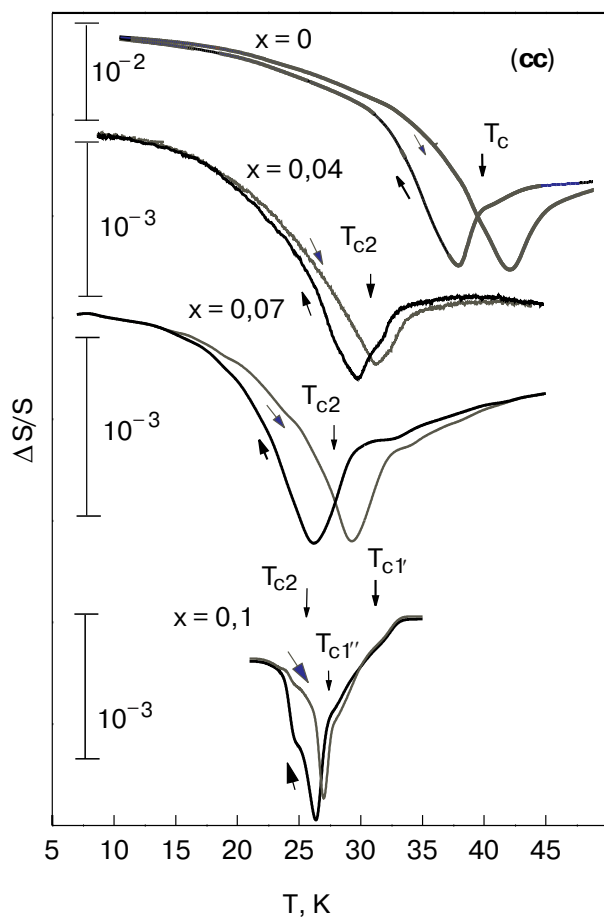


Рис. 2. Вид температурных зависимостей относительных изменений скорости звука в  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$ .

Температурное поведение относительных изменений скоростей звука, измеренных в различных геометриях, для кристаллов  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0; 0,04; 0,07; 0,1$ ) представлено на рис. 1–5. Как видно на рисунках, в интервале 20–40 К в поведении как продольных, так и поперечных скоростей имеются аномалии (скачки и изломы), характерные для структурных превращений. Типичные для всех кристаллов аномалии, описанные более подробно ниже, можно соотнести с критическими температурами  $T_{c1'}$ ,  $T_{c1''}$  и  $T_{c2}$ .

Как известно [9], структурный фазовый переход II рода характеризуется скачком в температурных зависимостях продольных модулей и изломом (скачком производной) в температурных зависимостях поперечных модулей упругости кристалла. Как видно на рис. 1, 2, 3, в температурных зависимостях продольных скоростей при температурах  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  наблюдаются скачки. Для скорости, измеренной в геометрии (bb), скачки  $\Delta S/S$  имеют значительную величину ( $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ ) и сопровождаются всплесками в поглощении звука при этих же температурах (см. рис. 1). Для других геометрий масштабы изме-

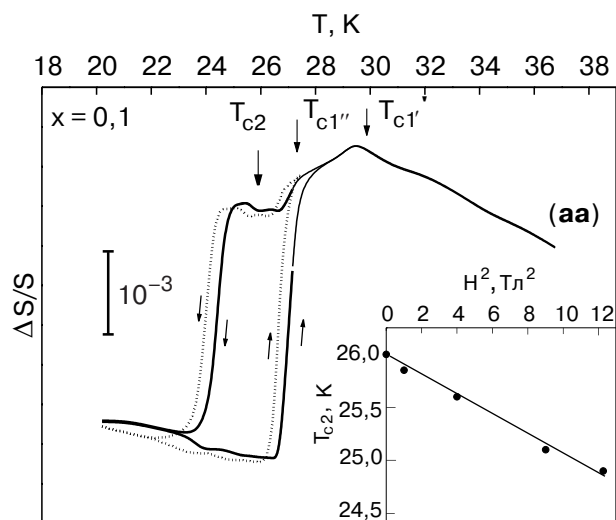


Рис. 3. Температурная зависимость относительных изменений скорости звука в  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ . Сплошная кривая — без магнитного поля, пунктир — во внешнем магнитном поле  $H = 3,5$  Тл, приложенном вдоль направления **a**. На вставке — зависимость критической температуры  $T_{c2}$  от квадрата величины магнитного поля.

нения продольных скоростей при  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  гораздо меньше, а сами аномалии несколько размыты по температуре (рис. 2,  $x = 0,1$ , и рис. 3). Поэтому критические температуры  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  определены по положению максимальных скачков в температурных зависимостях продольной скорости (и связанных с ней модулей упругости), измеренной в геометрии (bb) (рис. 1).

В температурном поведении поперечных скоростей при этих же температурах наблюдаются изло-

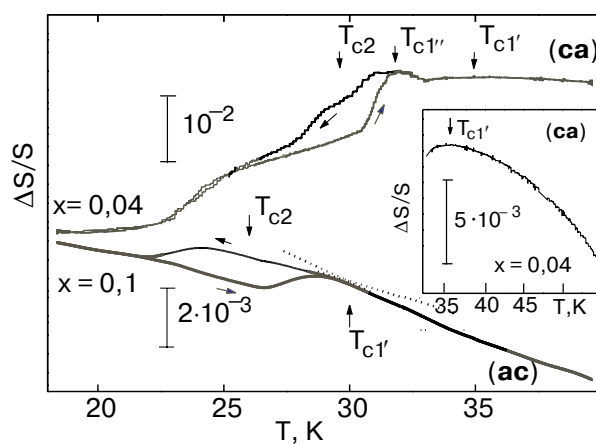


Рис. 4. Температурная зависимость относительных изменений скорости звука в  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ . На вставке — температурная зависимость относительных изменений скорости звука ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{u} \parallel \mathbf{a}$ ) в  $\text{CsDy}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}(\text{MoO}_4)_2$  в температурном интервале 30–55 К.

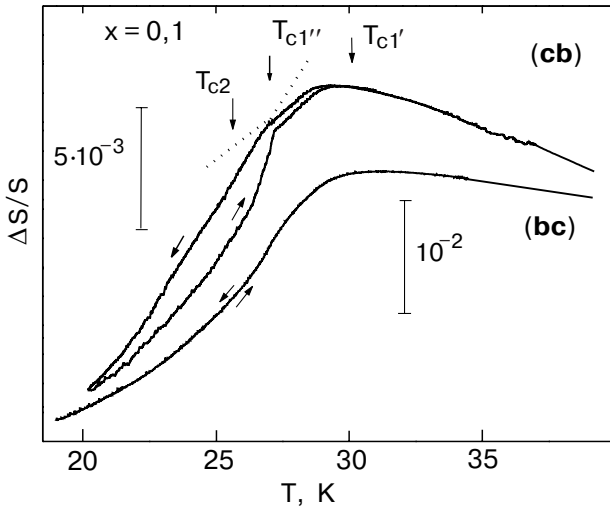


Рис. 5. Температурная зависимость относительных изменений скорости звука в  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ,  $q \parallel b$ ,  $u \parallel c$  и  $q \parallel c$ ,  $u \parallel b$ .

мы (рис. 4, 5). Отметим, что характеры аномалий поведения как продольных (скачки), так и поперечных (изломы) скоростей вблизи  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  качественно совпадают и характерны для ФП II рода.

При более низких температурах, как следует из данных на рис. 1–5, реализуется еще один СФП, при котором наблюдаются отчетливые петли гистерезиса. Величины скачков для продольных и поперечных скоростей примерно одинаковы (порядка  $10^{-3}$ ). Скачок продольной скорости, измеренной в геометрии (aa), локализован в узком температурном интервале (1,5 K), для других геометрий скачки имеют некоторое температурное размытие. Значительный температурный гистерезис, сопровождающий аномалии, свидетельствует о том, что это СФП I рода.

Нами экспериментально определены два значения температуры, при которых наблюдались скачки продольных и поперечных скоростей при охлаждении и нагреве. Критическая температура  $T_{c2}$ , обозначенная на рисунках, это среднее значение между температурами скачков продольной скорости (геометрия (aa)) при понижении и повышении температуры. Отметим некоторые особенности этого фазового перехода I рода.

Во-первых, аномалии для звуковых волн при  $q \parallel b$  практически не наблюдаются, хотя небольшую необратимость удается зарегистрировать и в этом случае (рис. 1). Во-вторых, вид аномалии вблизи  $T_{c2}$  для продольного звука, измеренного в геометрии (cc), сохраняется для всех кристаллов, включая кристалл без примеси (рис. 2), меняется лишь масштаб низкотемпературного плеча на зависимости  $\Delta S/S(T)$ . Кроме того, увеличение концентрации гадолиния уменьшает «избыточную» часть левого плеча кривой относительно правого. Учитывая, что аномалии звука «наследуются» во всех кристаллах с примесями, а температуры  $T_{c1}$ ,  $T_{c1''}$  и  $T_{c2}$  зависят от концентрации  $x$ , нами построена фазовая диаграмма изученных кристаллов (рис. 6).

Одним из способов получения дополнительных сведений о природе СФП является исследование влияния на них магнитного поля. Для этих экспериментов была выбрана геометрия (aa), в которой все обсуждавшиеся фазовые превращения выражены достаточно четко (рис. 3). Оказалось, что с увеличением магнитного поля  $H$  критическая температура  $T_{c2}$  квадратично сдвигается в область более низких значений пропорционально  $H^2$  (рис. 3, вставка). Критическая температура  $T_{c1'}$  практически не зависит от величины приложенного магнитного поля. Интересен тот факт, что к внешнему магнитному полю чувствительна аномалия продольного звука.

### 3.2. Ультразвук (обсуждение)

Фазовая диаграмма кристаллов построена нами на основании подобия аномалий звука в кристаллах с разной концентрацией примесей и температурной зависимости положения этих аномалий. Верхняя и средняя линии на рис. 6 соответствуют линиям СФП с критическими температурами  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$ , нижняя — линии переходов с критическими температурами  $T_{c2}$ . Мы полагаем, что в присутствии достаточного количества ионов гадолиния фазовый переход I рода в кристалле  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  трансформируется в последовательность из трех близко расположенных по температуре СФП. Такая фазовая диаграмма возможна, если фазовые переходы характеризуются взаимодействующими параметрами порядка. Каждый из этих параметров зависит от концентрации примесей. Это определяет зависимость (линейную в области исследованных концентраций) критических

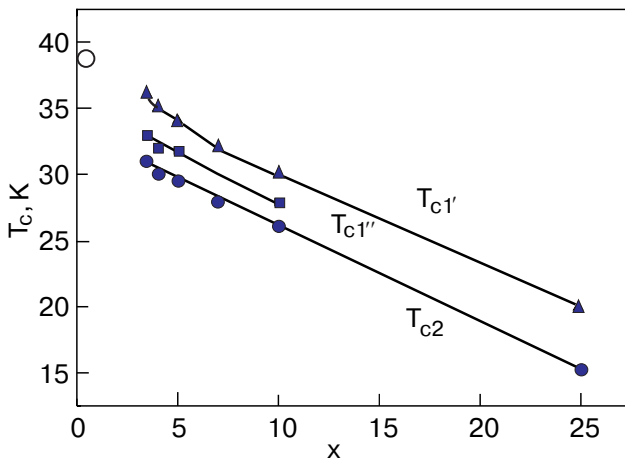


Рис. 6. Фрагмент фазовой  $x$ - $T$ -диаграммы кристаллов  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  ( $x$  — концентрация РЗ примесей). Линии фазовых переходов II рода ( $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ); линия фазовых переходов I рода ( $\bullet$ ); фазовый переход I рода в кристалле без примесей ( $\circ$ )



температур СФП от  $x$ . Подчеркнем, что параметры порядка по-разному взаимодействуют с электронной подсистемой, и это взаимодействие регулируется примесями не ян-теллеровских ионов. Зависимость аномалий скорости звука от внешнего магнитного поля вблизи  $T_{c2}$  напрямую указывает на то, что природа этого СФП существенно определяется магнитоупругим взаимодействием. Отметим также, что зависимость температуры  $T_{c1'}$  от магнитного поля не обнаружена, по крайней мере, для доступных величин магнитного поля.

Установлено, что аномалии звука в легированных кристаллах для разных геометрий разбиваются на три группы. Это позволяет обсуждать их, полагая, что они связаны с тремя разными фазовыми переходами, близко расположенными по температуре. Обсудим природу этих фазовых переходов, учитывая особенности распространения звука вблизи критических температур.

Поскольку ни один из поперечных модулей в окрестности  $T_{c1'}$  не испытывает заметного смягчения (рис. 4, 5), то, как следует из феноменологической теории СФП [9], никакая линейная комбинация компонент тензора деформации не является параметром порядка данного фазового превращения. Следовательно, фазовые переходы с  $T_{c1'}$  по симметричной классификации должны быть отнесены к несобственным сегнетоэластическим переходам второго рода (вблизи  $T_{c1'}$  отсутствует гистерезис). Наиболее естественно предположить, что в результате СФП происходит потеря трансляционной инвариантности, сопровождающаяся мультипликацией элементарной ячейки. При этом параметр порядка  $\eta$  имеет скалярный характер.

Обсудим теперь поведение продольных модулей в области  $T_{c1'}$  (рис. 1–3). Согласно общей теории фазовых переходов второго рода [9], скачки продольного модуля могут быть связаны с существованием в разложении термодинамического потенциала слагаемых типа  $r\eta^2 C(u_{ik})$ , где  $C(u_{ik})$  — любая линейная комбинация, составленная из компонент тензора деформации, инвариантная относительно всех преобразований симметрии симметричной фазы,  $r$  — коэффициент связи. При любой геометрии эксперимента всегда имеется инвариант  $u_{ii}$  ( $u_{ii}$  — след тензора деформации), ответственный за скачок при СФП модуля объемного сжатия и, соответственно, за скачок продольных скоростей звука. Масштаб этих аномалий определяется общим коэффициентом  $r$ , так что анизотропия наблюдаемых изменений должна быть пропорциональна затравочным скоростям звука. Однако из приведенных данных видно, что изменение скорости звука в геометрии **(bb)** (рис. 1) примерно на два порядка превышает таковые для других геометрий (рис. 2, 3). Это означает, что, кроме уже обсуждавшегося инва-

рианта  $r\eta^2 C(u_{ik})$ , в разложении термодинамического потенциала имеется, по крайней мере, инвариант  $r_1\eta^2 u_{bb}$  с аномально большим коэффициентом связи  $r_1$ . Согласно теории распространения упругих волн в кристаллах [10], инвариантность какой-либо диагональной компоненты тензора деформации (в нашем случае  $u_{bb}$ ) указывает на то, что соответствующее направление является продольной нормалью, т.е. направлением, в котором распространяются «чистые» акустические моды. Стандартное условие, обеспечивающее существование продольной нормали, это совпадение волновой нормали с осью симметрии (либо ее перпендикулярность плоскости симметрии). Вообще говоря, это условие достаточно, но не необходимо, и продольная нормаль может существовать и при направлении распространения общего вида [10], однако «попадание» на такое направление в значительной мере случайно и вряд ли реализуется в нашем случае. Строго определить это направление можно, зная все независимые компоненты тензора модулей упругости. Однако наши эксперименты не дают возможности получить полный набор компонент тензора.

Таким образом, мы считаем, что направление **b** в системе  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  в окрестности  $T_{c1'}$  является осью симметрии, по крайней мере, для значительной части кристалла.

Согласно рентгеноструктурным данным [6], кристалл  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  при комнатной температуре имеет моноклинную решетку, в которой ось второго порядка совпадает с направлением **c**. В температурном интервале 70–48 К (48 К — критическая температура СФП I рода) структура представляет собой смесь двойников моноклинной фазы с орторомбическими включениями между ними. Ниже СФП в кристалле реализуется новая моноклинная фаза, отличающаяся углом моноклинности, в которой сохраняется ось второго порядка высокотемпературной моноклинной фазы (направление **c**). К сожалению, подобные данные для кристаллов с примесями отсутствуют. Тем не менее можно надеяться, что эволюция их структуры аналогична.

Однако непротиворечивая интерпретация результатов акустических экспериментов возможна лишь в случае, если в легированных кристаллах ось второго порядка моноклинной фазы совпадает с направлением **b** выше  $T_{c1'}$ . Противоречие с результатами [6] можно разрешить, предположив, что регистрируемые нами скачки скорости звука в геометрии **(bb)** связаны со структурным переходом в орторомбических включениях.

Поскольку продольные и поперечные скорости вблизи критических температур  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  испытывают сходные аномалии, то фазовое превращение при  $T_{c1''}$ , вероятно, происходит по аналогичному сценарию. Поэтому все изложенные выше рассуж-

дения относительно характера СФП при  $T_{c1'}$  применимы и в случае СФП с  $T_{c1''}$ . Наличие двух однотипных фазовых переходов с близкими значениями критических температур можно объяснить, например, тем, что в процессе структурной перестройки кристалл проходит через две соразмерные фазы.

Обсудим теперь фазовый переход при  $T_{c2}$ , исходя только из ультразвуковых данных. В качестве возможных сценариев СФП с  $T_{c2}$  можно предложить два варианта. Структурное превращение связано либо с переходом из одной моноклинной фазы в другую и сопровождается скачкообразным изменением угла моноклинности (как и было указано в [6]), либо со скачкообразным переходом в моноклинную фазу упоминавшихся выше орторомбических прослоек. Можно допустить, что величины диагональных компонент тензора модулей упругости, отражающих масштаб сил, действующих между атомами кристаллической решетки, слабо изменяются при фазовом переходе. Изменения скоростей звука при любой геометрии эксперимента обусловлены как разворотом главных осей тензора, так и появлением в нем новых компонент (при переходе из орторомбической фазы в моноклинную). Тогда, если при СФП ось **b** остается продольной нормалью, то анализ соответствующего уравнения Кристоффеля показывает, что скорости оставшихся «чистыми» акустических мод с  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$  не изменятся. В то же время для других геометрий ( $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$  либо  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}$ ) интерференция упругих модулей должна привести к скачкообразным изменениям скорости звука. В целом приведенное рассуждение поясняет отмеченные ранее особенности поведения экспериментальных зависимостей. Обсудим далее особенности петель гистерезиса скорости продольного звука, измеренного в геометрии (**cc**) (рис. 2).

Несмотря на разную ширину петель гистерезиса для кристаллов с различными концентрациями, аномалии для всех кристаллов при  $T_{c2}$  подобны. Известно, что ширина петли гистерезиса при структурном фазовом переходе I рода зависит от процессов зародышеобразования, специфических для каждого конкретного образца.

Действительно, сложная доменная структура в окрестности температуры СФП I рода в нелегированных образцах, обусловленная значительными деформациями решетки, а также наличие двойников в низкотемпературной фазе [6], влияют на величину гистерезиса. Особенности температурного поведения скорости звука, измеренной в геометрии (**cc**), в окрестностях  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$  определяются близостью к полям лабильности фазового перехода I рода при  $T_{c2}$ . Наши эксперименты показали, что для других геометрий петли гистерезиса замыкаются ниже  $T_{c1''}$  для всех концентраций. Поэтому мы считаем, что вдоль линий  $T_{c1'}(x)$ ,  $T_{c1''}(x)$  аномалии звука не

сопровождаются гистерезисом, т.е. эти фазовые переходы являются переходами второго рода.

В заключение отметим, что одним из недостатков работы [3] было фактическое отсутствие перехода от легированных кристаллов к нелегированному  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . В [3] фиксация структурного превращения осуществлялась лишь по исчезновению акустического контакта, связанному, вероятно, со значительными скачками параметров элементарной ячейки кристаллов при СФП I рода [11]. В настоящем исследовании подбором геометрии эксперимента и уменьшением площади акустического контакта удалось зарегистрировать форму аномалий поведения скорости звука в окрестности фазовых переходов как для кристаллов с малым содержанием примесей, так и для нелегированного  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  (рис. 2). Несмотря на изменение масштаба эффекта и увеличение ширины петли гистерезиса, очевидны полная однотипность форм аномалий и отсутствие каких-либо дополнительных особенностей на низкотемпературном крыле температурных зависимостей.

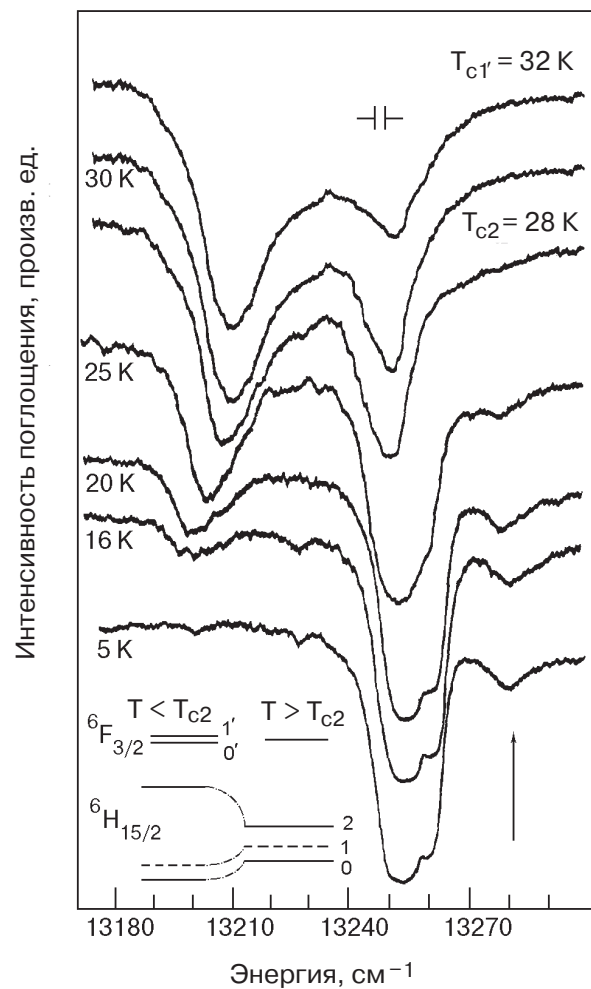


Рис. 7. Спектры поглощения при различных температурах в  $\text{CsDy}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , переход  ${}^6\text{H}_{15/2} - {}^6\text{F}_{3/2}$ . На вставке показана схема уровней выше и ниже  $T_{c2}$ .

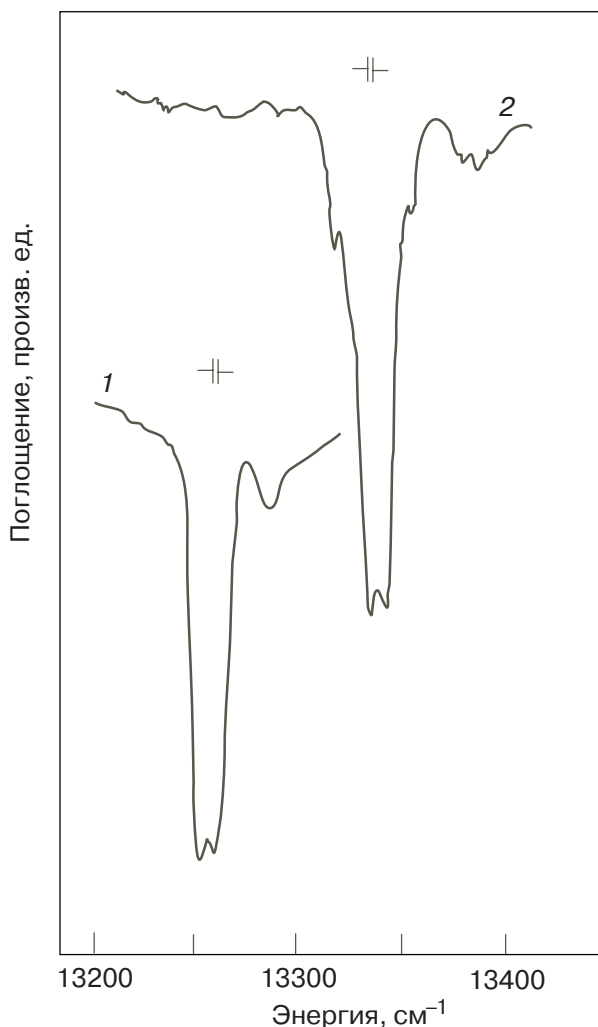


Рис. 8. Спектры поглощения для кристаллов  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  (2) при температуре 6 К, переход  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .

Ультразвуковые измерения дают информацию только о макроскопических изменениях в системе. Изменения же спектров поглощения при фазовых переходах позволяют судить о локальных искажениях структуры и несут дополнительную информацию о природе фазовых переходов, что и явилось причиной их исследования.

### 3.3. Спектры поглощения (эксперимент)

На рис. 7 показаны изменения спектров поглощения кристалла  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  в области температур 5–33 К в интервале энергий 13200–13300  $\text{cm}^{-1}$ . В этой области энергии поглощение света в свободном ионе диспрозия происходит за счет электронных переходов с уровней основного терма  ${}^6H_{15/2}$  на возбужденный мультиплет  ${}^6F_{3/2}$ . Как видно, спектр поглощения видоизменяется при повышении температуры.

При низких температурах спектр легированного кристалла, как и спектр поглощения  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ ,

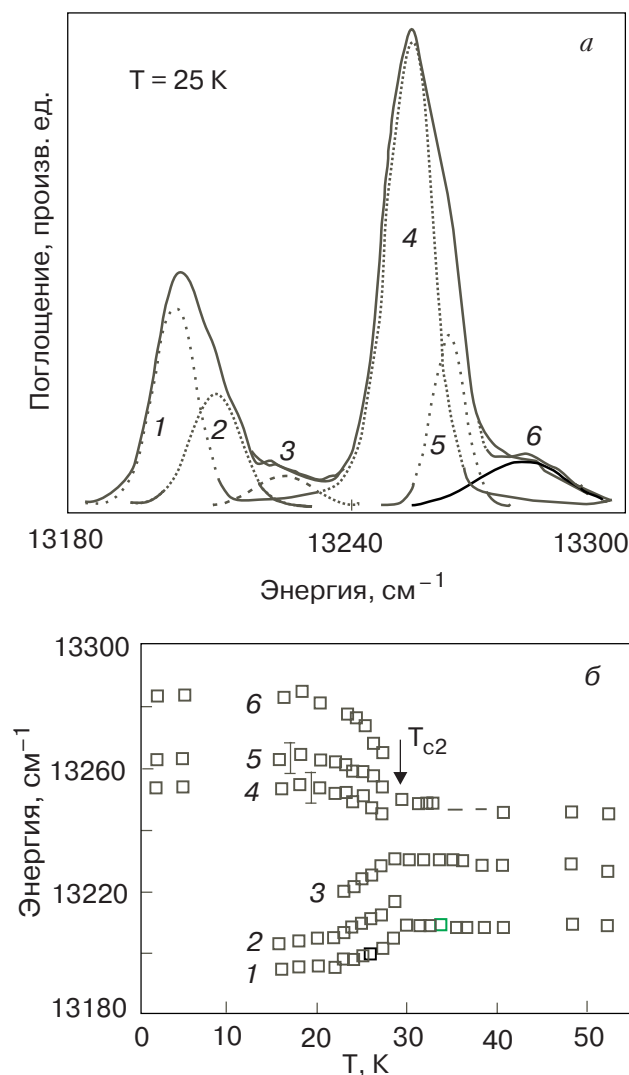


Рис. 9. Разложение профиля спектра при  $T = 25$  К,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (а); положение максимумов линий для перехода  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$  в кристалле  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  при изменении температуры (результаты расчета) (б); распределение интенсивности огибающей спектра прологарифмировано.

представлен интенсивным дублетом с интервалом между компонентами  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  и слабым спутником со стороны высоких энергий (рис. 7 и 8). Как видно на рисунках, спектры отличаются положением дублета — в кристалле  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  он смещен приблизительно на  $75 \text{ cm}^{-1}$  в область низких энергий. В кристалле с примесями возгорающаяся при повышении температуры со стороны низких энергий полоса, как и основная линия, асимметрична, и, по-видимому, также представляет собой дублет (рис. 7). В  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  спектр, характерный для низкотемпературной фазы, изменяется скачком вблизи 42 К и выше этой температуры приобретает вид двух хорошо разрешенных полос с интервалом между ними  $41 \text{ cm}^{-1}$  [12], как и в легированном кристалле вблизи 28–30 К (рис. 7). Отметим, что в кристалле с



7%  $Gd^{3+}$  эта температура близка к значению  $T_{c2}$ , которое определено из ультразвуковых измерений.

Вблизи 32 К, по сравнению с температурой 30 К, в спектре легированного кристалла происходят слабые изменения (рис. 7): меняется соотношение интенсивностей компонент спектра для двух поляризаций без изменения энергетического интервала между ними. В окрестности 50 К никаких качественных изменений в спектрах, которые могут указывать на фазовый переход, не обнаружено.

Поскольку в спектре присутствовали плохо разрешенные линии различной интенсивности, необходима была его компьютерная обработка. Спектр моделировался набором линий, количество которых контролировалось из дополнительных соображений, изложенных ниже. На рис. 9,а приведено разложение спектра при 25 К, на рис. 9,б показана температурная зависимость компонент тонкой структуры спектра кристалла  $CsDy_{0,93}Gd_{0,07}(MoO_4)_2$ .

При компьютерном моделировании предполагалось, во-первых, что дублетная структура линий имеет место для основной и возгорающейся полосы. Спектр описывался суперпозицией линий, форма которых характерна для затухающего осциллятора, с зависящими от температуры параметрами: интенсивностью, полушириной и положением максимума. Изменение формы линий почти не сказывалось на положении максимумов компонент спектра в области температур, где максимумы линий были достаточно хорошо разрешены.

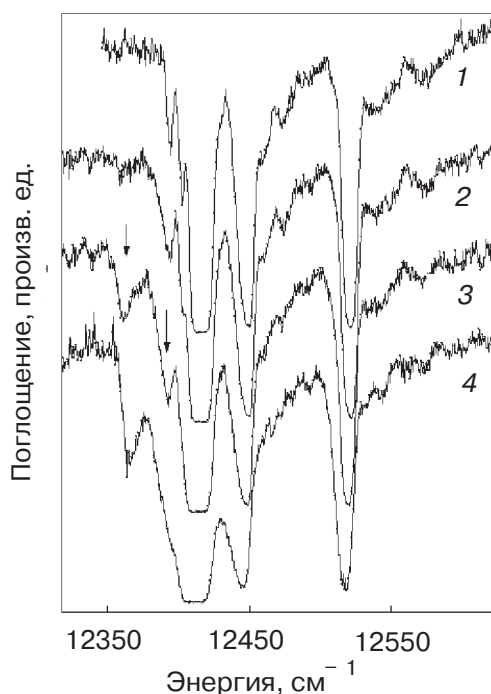


Рис. 10. Спектр поглощения в кристалле  $CsDy_{0,93}Gd_{0,07}(MoO_4)_2$  при различных температурах  $T$ , К: 6 (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4);  $E\parallel b$ , переход  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{5/2}$ . Спектральная щель —  $2\text{ см}^{-1}$ .

Во-вторых, при  $T > 28\text{ К}$  высокочастотная компонента спектра имеет полуширину, которая не превышает полуширину отдельной компоненты дублета при  $T < 28\text{ К}$  и является одиночной линией. Поэтому при разложении спектра предполагалось, что дублетная структура линий выше этой температуры либо отсутствует, либо вторая компонента имеет малую интенсивность.

В-третьих, в области температур 20–28 К между основным и возгорающимся дублетом появляется слабая линия, приводящая к асимметрии расположенной рядом линии (рис. 7). Поэтому для описания спектра формально была введена в рассмотрение еще одна компонента (рис. 9,а, линия 3). Кроме того, при моделировании учитывалась также компонента спектра (линия 6) со стороны высоких энергий, которая наблюдалась при низких температурах. Построенная на основании моделирования зависимость максимумов линий от температуры приведена на рис. 9,б.

Для выяснения природы низкотемпературного дублета мы зарегистрировали спектр поглощения, соответствующий переходу на другой возбужденный уровень — спектр перехода  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{5/2}$  (рис. 10). При низких температурах для этого перехода можно было ожидать три линии. Однако, кроме трех интенсивных линий, при 6 К в спектре имеются узкие и слабые широкие линии со стороны высоких частот. Повышение температуры, как видно на рис. 10, сказывается в основном на низкочастотном крыле насыщенной линии: возгораются два спутника с интервалами приблизительно  $50$  и  $20\text{ см}^{-1}$  при  $T = 20\text{ К}$ . Несмотря на сложный характер спектра, можно сделать вывод, что серия из трех интенсивных линий соответствует переходу с основного уровня на возбужденный триплет, и эти линии одиночные (рис. 10). Последнее утверждение следует из того факта, что линия с полушириной  $15\text{ см}^{-1}$  не может быть огибающей двух расщепленных на  $8\text{ см}^{-1}$  полос (при спектральном разрешении  $1,5\text{--}2\text{ см}^{-1}$ ). Измеренные при низких температурах спектры для двух поляризаций  $E\parallel b$  и  $E\parallel c$  подобны и смещены как целое на  $2\text{ см}^{-1}$ .

На зависимости положения максимумов линий от температуры (рис. 9,б) видно, что температура 28 К выделяется в энергетическом положении отдельных линий в виде изломов. Некоторые линии выше этой температуры не наблюдаются вообще.

Из экспериментальных результатов, таким образом, следует, что спектр поглощения легированного кристалла в области температур 5–32 К качественно изменяется, причем скачкообразные изменения, т.е. исчезновение дублетов и деполяризация линий, происходят при температурах 28 и 32 К, близких к  $T_{c2}$  и  $T_{c1}$ , которые определены по ультразвуковым измерениям в  $CsDy_{0,93}Gd_{0,07}(MoO_4)_2$ . Дублетная структура спектров проявляется как для легирован-

ного, так и для «чистого» кристаллов ниже критической температуры  $T_{c2}$  (28 и 42 К соответственно). Выше  $T_{c2}$  спектры обоих кристаллов практически не различаются [12]. Поэтому можно предположить, что исходная фаза, предшествующая переходам при  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , в обоих кристаллах одинакова. Понижение температуры от 28 до 5 К приводит к плавному увеличению энергетического интервала между основным и, по-видимому, вторым возбужденным уровнем приблизительно на  $16 \text{ см}^{-1}$ , а также к возгоранию линии со стороны высоких энергий (линия 6 рис. 9, а, б). Перейдем к обсуждению полученных результатов.

### 3.4. Спектры поглощения (обсуждение)

Ионы диспрозия в двойных молибдатах занимают позиции без центра инверсии, что и приводит к разрешению внутриконтинуальных переходов дипольной природы. В элементарной ячейке  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  при комнатной температуре содержится два иона диспрозия, поэтому количество давидовских компонент равно 2. В фазе, предшествующей СФП, количество компонент удваивается, так как удвоен объем ячейки по сравнению с комнатной температурой. Нечетные (активные в спектрах поглощения) возбуждения энергетически различаются в разных поляризациях. Для определения возможного числа линий в спектрах нужно учесть также то, что основное состояние терма  ${}^6H_{15/2}$  редкоземельного иона расщеплено кристаллическим полем низкой симметрии. Количество компонент определяется величиной его полного момента  $J = 15/2$  и равно 8. В возбужденных  ${}^6F_{3/2}$  и  ${}^6F_{5/2}$  состояниях кратность штарковского расщепления равна 2 и 3. Отсюда можно определить ожидаемое количество линий в спектрах при низких температурах, когда возбужденные уровни основного мультиплета не заселены. Обсудим энергетическую схему уровней (зон) основного и возбужденных мультиплетов ионов диспрозия, которая следует из анализа экспериментальных спектров.

Дублетная структура перехода с основного  ${}^6H_{15/2}$  на возбужденное состояние  ${}^6F_{3/2}$  вблизи гелиевых температур может быть связана как с наличием давидовских компонент  $0-0'$ ;  $0-1'$  переходов (рис. 7), так и энергетически неэквивалентных РЗ центров, а также с расщеплением возбужденного  ${}^6F_{3/2}$  состояния. Мы определили, что на серии переходов с основного  ${}^6H_{15/2}$  терма на компоненты возбужденного  ${}^6F_{5/2}$  — линии одиночные, а давидовское (поляризационное) расщепление не превышает  $2 \text{ см}^{-1}$ . Значит, дублетная структура линий в спектре для перехода  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$  при температурах ниже 28 К определяется расщеплением возбужденного состояния  ${}^6F_{3/2}$ . Сравнивая температурную эволюцию спектров для переходов  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$  и  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{5/2}$  (рис. 7 и 10) и

учитывая появление новых линий при термическом заселении уровней основного мультиплета, заключаем, что первый возбужденный уровень основного состояния основного мультиплета  ${}^6H_{15/2}$  ионов диспрозия лежит вблизи энергий  $20-23 \text{ см}^{-1}$ . Воспроизведенная по спектрам схема уровней переходов  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$  приведена на рис. 7.

Отметим тот факт, что возгорающиеся спутники для  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{5/2}$  (обозначенные стрелкой на рис. 10) наблюдаются лишь для одной наиболее интенсивной линии. Это означает, что процессы поглощения, идущие с возбужденных уровней (зон) ( $1-0'$ ,  $2-0'$  в нашем случае, см. схему), во-первых, связаны с интенсивностью основного перехода, во-вторых, они существенно слабее, чем переходы  $0-0'$ ;  $0-1'$ . Отсюда следует вывод, что возгорание линий связано с двухчастичными процессами, которые происходят в граничной точке зоны. Таким образом, одноионное приближение, в рамках которого описан наш спектр, справедливо лишь в предположении малой дисперсии ветвей. Небольшое давидовское расщепление является мерой этой дисперсии.

С другой стороны, появление дублетной структуры основных линий для перехода  ${}^6H_{15/2} - {}^6F_{3/2}$  связано с фазовым переходом и отражает искажения кристаллического поля вблизи ионов диспрозия. Позиционная симметрия редкоземельных ионов при фазовом переходе может изменяться за счет удвоения количества слоев в элементарной ячейке. Однако удвоение слоев происходит уже при 50 К [5], а упомянутое расщепление линий на  $8 \text{ см}^{-1}$  в спектре имеет место лишь ниже 28 К. Отсюда следует вывод, что при СФП с критической температурой  $T_{c2}$ , вероятно, возникают искажения в слое  $\{(\text{Dy}-\text{Gd})(\text{MoO}_4)_2\}_\infty^-$ , приводящие, по нашему мнению, к возникновению дублетной структуры спектра (рис. 7 и 8) в низкотемпературной фазе.

Обсудим далее возможные искажения решетки легированного кристалла, исходя из сравнительного анализа низкотемпературных спектров цезиевых кристаллов и кристалла  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ , который может рассматриваться как их слоистый политип. Действительно, элементарные ячейки исходных фаз как  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$ , так и  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  содержат, по крайней мере, два слоя  $\{(\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2)\}_\infty^-$  [5,13]. Структура слоя и окружающий ион диспрозия кислородный полиэдр обоих кристаллов отличаются незначительно. В калиевом молибдате ионы диспрозия слегка смещены вдоль наименьшего параметра, образуя зигзагообразную цепочку вдоль среднего параметра ячейки, в отличие от цезиевого [6]. Кроме того, тетраэдры  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  развернуты в калиевой структуре на небольшой угол  $\alpha$  относительно плоскости симметрии, параллельной **(ab)** [13]. Сравним спектры поглощения калиевого и цезиевых кристаллов в низкотемпературных фазах.

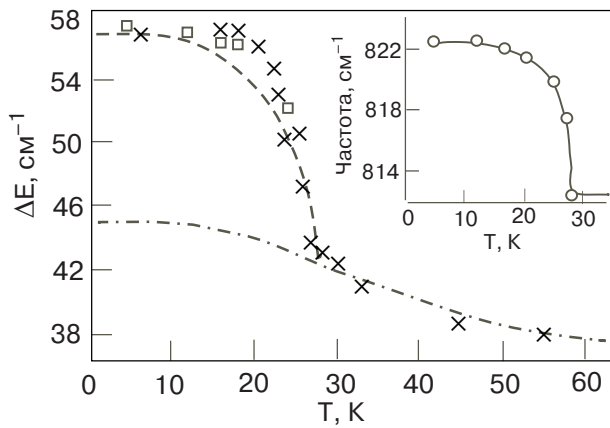


Рис. 11. Температурная зависимость  $\Delta E(T)$ , определенная по спектрам поглощения (x) и спектрам комбинационного рассеяния света (□) [15]. На вставке показана температурная зависимость частоты деформационного колебания  $(\text{MoO}_4)_2$  [5]. Пунктирная и штрих-пунктирная линии — аппроксимация по формулам (2) и (3).

Известно [14], что в спектрах  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$  для перехода  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$  при низких температурах интервал между компонентами интенсивного дублета, соответствующего переходу с основного на компоненты возбужденного  ${}^6F_{3/2}$  состояния, составляет  $\sim 8 \text{ см}^{-1}$ , т.е. ту же величину, что и в изучаемых цезиевых кристаллах.

Мы допускаем, что искажения структуры кристалла  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  в процессе фазового перехода приводят к таким же искажениям локального окружения ионов диспрозия, которые характерны для структуры  $\text{KDy}(\text{MoO}_4)_2$ , при этом совпадение не только качественное, но и количественное (имеется ввиду совпадение величины  $8 \text{ см}^{-1}$  энергетического интервала между компонентами дублета). Температурные изменения в спектре, связанные с плавными изменениями положения линий при повышении температуры, обсудим с учетом результатов работ [5,15].

Температурная зависимость величины энергетического интервала 0–2 в области 6–50 К, которая воспроизведена по данным рис. 9,б, приведена на рис. 11. Видно, что с повышением температуры величина энергетического интервала (расщепление) падает, а на температурной зависимости имеется излом при 28 К, т.е. вблизи  $T_{c2}$ . На рисунке (квадратами) показано также положение низкочастотного раман-активного возбуждения (с энергией  $58\text{--}42 \text{ см}^{-1}$ ), которое возгорается в спектре КРС в низкотемпературной фазе [15]. Это возбуждение — четное относительно инверсии, по-видимому, соответствует переходу 0–2 между основным и вторым возбужденным уровнями основного мультиплета (схема на рис. 7). Близость энергетических интервалов, определенных двумя методами — из спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния света, указывает на малое

давидовское расщепление четной и нечетной компонент. Отметим, что в спектрах комбинационного рассеяния света в низкотемпературной фазе наблюдается возбуждение с частотой  $23\text{--}25 \text{ см}^{-1}$ , которое согласно схеме (рис. 7), соответствует переходу 0–1, а значит, и положению первого возбужденного уровня ионов диспрозия [15]. Его положение в низкотемпературной фазе изменяется при понижении температуры так же, как и положение основного состояния, в отличие от более высокочастотного возбуждения.

На вставке рис. 11 показана температурная зависимость частоты деформационных колебаний тетраэдров  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ , окружающих ионы  $\text{Dy}^{3+}$  (область частот  $\sim 810 \text{ см}^{-1}$ ) [5,15]. Как видно, температурные зависимости величины энергетического интервала между уровнями основного мультиплета ионов диспрозия и частоты деформационного колебания анионов  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  подобны. Отмеченная корреляция, по-видимому, обусловлена тем, что фазовый переход в цезиевом кристалле сопровождается разворотом тетраэдрических анионов  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Упорядочение дисторсий кислородных полиэдров, окружающих ионы диспрозия, сопровождается выигрышем в энергии электронной подсистемы редкоземельных ионов, т.е. упорядочением типа КЭЯТ.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате «вмораживания» колебания, включающего развороты тетраэдрических анионов и смещения редкоземельных ионов вдоль оси с (аналогично расположены ионы диспрозия в калиевой структуре), структура низкотемпературной фазы  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  искажена. В результате фазового перехода изменяется локальная симметрия ян-теллеровских центров и возникает дополнительное, температурно-зависимое расщепление между компонентами тонкой структуры спектра иона  $\text{Dy}^{3+}$ , которое обсудим ниже.

Температурные изменения в спектрах могут быть качественно описаны в рамках модели для двухуровневой спиновой системы [16] (гамильтониан которой аналогичен гамильтониану взаимодействующих эффективных спинов 1/2, помещенных в поперечное магнитное поле). В приближении среднего поля этот гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 = -(\lambda + \mu) \langle S^z \rangle \sum_n S^z(n) - \Delta/2 \sum_n S^x(n). \quad (1)$$

Здесь  $\mathcal{H}_1$  описывает поведение компоненты псевдоспина  $\langle S^z \rangle$ , появляющейся в результате изменения симметрии, т.е. в результате взаимодействия с упругой подсистемой.  $\mathcal{H}_1$  сопоставляется с поведением интервала 0–2 в молекулярном поле  $(\lambda + \mu)$ , где  $\lambda$  — константа, характеризующая взаимодействие электронной подсистемы с упругими деформация-



ми, а  $\mu = K\langle S^z \rangle^2$  характеризует нелинейную связь между упругой и электронной подсистемами.  $\mathcal{H}_2$  определяет взаимодействие  $S^x$ -компонент псевдоспина с решеткой, которое обуславливает начальное расщепление  $\Delta$  в спектре и его температурную зависимость без изменения симметрии.

Температурное поведение энергетического расщепления  $W(T)$ , соответствующего поведению интервала 0–2 в  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$ , сопоставим поведению  $\langle S^z \rangle$ , в соответствии с формулой [17]:

$$W(T) = (\Delta^2 + (W(0)^2 - (\Delta^2)\langle S^z \rangle^2)^{1/2}. \quad (2)$$

Нормированное значение  $\langle S^z \rangle$  изменяется от 0 вблизи  $T_{c2}$  до 1 при нуле температур,  $W(T)$ ,  $W(0)$  и  $\Delta$  — расщепление между основным и возбужденным уровнями при  $T < T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ , нулевой температуре и при  $T \gg T_{c2}$  соответственно. Формула (2) учитывает взаимодействие псевдоспиновой моды  $\langle S^z \rangle$  с деформациями  $A_g$ - и  $B_g$ -типа. Последние изменяют симметрию решетки и, соответственно, локальную симметрию ЯТ центра. Заметим, что в случае, когда ячейка содержит несколько неэквивалентных ЯТ центров, взаимодействие деформации  $A_g$  с псевдоспиновой модой также может приводить к изменению  $\langle S^z \rangle$  — за счет разворота осей тензора  $g$ -факторов отдельных ЯТ центров. Учитывая зависимость от температуры интервала  $\Delta$  выше  $T_{c2} \sim 28$  К, проведена аппроксимация температурной зависимости расщепления в области низких температур

$$W_1(T) = (\Delta_1 + (W_1(0) - \Delta_1) \text{th} W_1(T)/2kT, \quad (3)$$

которая определяется влиянием температурного сжатия решетки на положение уровней, т.е. взаимодействием компонент псевдоспина  $\langle S^z \rangle$  с  $A_g$ -деформацией без учета изменения этого взаимодействия вблизи критической температуры. Здесь  $\Delta_1$ ,  $W_1(T)$  и  $W_1(0)$  — величина интервала 0–2 при температурах  $T \gg T_{c1,c2}$ , при понижении температуры  $T$  и при нулевой температуре соответственно.

Сплошная кривая на рис. 11 соответствует температурной зависимости экспериментально измеренного интервала между основным и возбужденным уровнем в спектре поглощения и может быть описана суперпозицией (2) и (3) при  $\mu = 0$ . Согласно, как видно, имеется вблизи  $T_{c2} \sim 28$  К. При температурах в окрестности 20 К отклонение превышает ошибки эксперимента и связано как с недостаточно корректным применением двухуровневой модели для описания температурного поведения  $W(T)$ , так и с необходимостью учета взаимодействия электронных состояний с деформациями сжатия (растяжения), т.е. деформациями  $A_g$ -типа, которые изменяются вблизи фазового перехода (их изменение отражает поведение продольных модулей, рис. 1 и 3). Возможно, что аномальное возрас-

тание ниже 28 К продольной скорости, измеренной в геометрии (сс) (рис. 2), отражает это взаимодействие. Кроме того, фазовый переход при температурах  $T_{c2}$  — СФП первого рода, близкий ко второму, и в спектрах могут наблюдаться скачки.

Проведенный анализ при  $\mu = 0$  формально описывает фазовый переход II рода. Фазовый переход I рода, который наблюдается при ультразвуковых исследованиях, может быть описан аналогично тому, как это было сделано в [18]. Для этого достаточно учесть нелинейную связь между электронной и упругой подсистемами. Учет такой связи эквивалентен учету взаимодействия электронной подсистемы с низкоэнергетическими оптическими фононами.

Обсудим еще одну компоненту спектра — линию 6 (рис. 9,б). Как видно на рис. 7, интенсивность этой линии (указанной стрелкой) увеличивается при понижении температуры. Интервалы между высокочастотной компонентой 5 и обсуждаемой линией 6 и линиями 3 и 5 (рис. 9,б) одинаковы и равны  $\sim 23 \text{ см}^{-1}$ . Это интервал, который приблизительно соответствует положению первого возбужденного уровня основного состояния  ${}^6H_{15/2}$  (см. рис.7). По нашему мнению, возникновение спутника 6 связано с одновременным возбуждением переходов 0–0' на одном и 0–1 переходов на втором РЗ центре для пар взаимодействующих РЗ центров (аналогично возникновению парных процессов в кристаллах с обменно-связанными парами магнитных ионов).

Отметим, что парные возбуждения могут дополнительно разрешаться в дипольном приближении на связанных упругим взаимодействием (аналогом обменного взаимодействия) энергетически неэквивалентных ян-теллеровских центрах. Такие центры могут существовать по двум причинам. Во-первых, вследствие неизоморфности замещения ионами гадолиния ионов диспрозия в исходной решетке. Во-вторых, из-за возникновения энергетической неэквивалентности центров, обусловленной как удвоением объема элементарной ячейки при ФП, так и понижением симметрии низкотемпературной фазы по сравнению с исходной. Поясним второе соображение.

Допустим, что количество ионов диспрозия  $N$ , занимающих общее положение в элементарной ячейке, в два раза больше, чем порядок фактор-группы  $n$ . Это возможно, если, например, при фазовых переходах происходит мультипликация объема ячейки в фазу с низкой симметрией решетки, а именно, когда СФП из ромбической фазы с  $Z = 4$  происходит в моноклинную фазу с  $Z = 8$ . Тогда, кроме давидовских компонент, которые возникают за счет взаимодействия между энергетически эквивалентными редкоземельными ионами (они связаны элементами симметрии фактор-группы), возникают дополнительные давидовские компоненты, обусловленные ионами, не связанными

никакими элементами симметрии с первой группой ионов. Как следует из наших результатов, если неэквивалентность центров существует, то энергетическое различие между ними мало и для  $0-0'$  переходов не превышает  $1-2 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, из анализа спектров поглощения можно сделать следующие выводы. Обнаруженные в интервале  $28-10 \text{ К}$  изменения в спектрах  $\text{CsDy}_{0,93}\text{Gd}_{0,07}(\text{MoO}_4)_2$  связываются нами с КЭЯТ, температура которого соответствует  $T_{c2}$ . Предполагается, что аналогичные изменения испытывают спектры всех легированных кристаллов, и они вызваны фазовыми переходами, происходящими вблизи  $T_{c2}$ , т.е. вдоль соответствующей линии фазовых переходов на  $x-T$ -диаграмме (рис. 6). При температуре  $T_{c1'}$  в электронных спектрах отмечается лишь перераспределение интенсивностей линий.

#### 4. Выводы

На основании экспериментальных данных, полученных двумя независимыми методами, построена фазовая диаграмма системы кристаллов  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  для  $x = 0; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,1; 0,25$ . Фазовый переход первого рода в низкотемпературную фазу в  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  в легированных кристаллах видоизменяется и наблюдается как каскад близко расположенных фазовых переходов. Для кристаллов с примесью гадолиния при  $x > 0,03$  обнаружены две линии фазовых переходов II рода и линия переходов I рода, вдоль которых аномалии продольных и поперечных скоростей звука различны, но подобны для всех кристаллов. Такая фазовая диаграмма возможна, если параметр порядка является многокомпонентным. В кристалле без примесей многокомпонентность параметра порядка приводит к фазовому переходу первого рода за счет нелинейного взаимодействия компонент.

На основании ультразвуковых исследований определено, что обнаруженные фазовые переходы II рода в  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  — несобственные сегнетоэластические, в результате которых элементарная ячейка увеличивается в объеме в целое число раз, по-видимому, вдоль направления  $\mathbf{c}$  в слое  $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_\infty^-$ . Установлено, что низкотемпературная фаза (ниже  $T_{c1'}$  и  $T_{c1''}$ ) не может иметь симметрию выше моноклинной. Поскольку исходная фаза (выше  $T_{c1'}$ ) уже содержит два слоя  $\{\text{Dy}(\text{MoO}_4)_2\}_\infty^-$ , то в низкотемпературной фазе количество неэквивалентных РЗ ян-теллеровских центров, по крайней мере, учетверено по сравнению с комнатной температурой. Таким образом, исследуемые слоистые кристаллы являются многоцентровыми ян-теллеровскими магнитоэластиками.

Фазовый переход I рода при  $T_{c2}$  как в «чистом» кристалле, так и в допированных сопровождается качественно подобными аномалиями в поведении

продольного звука. По спектрам поглощения установлено, что фазовый переход при  $T_{c2}$  удовлетворительно описывается в рамках теории псевдоэффекта Яна–Теллера. Поэтому реакция на магнитное поле аномалии скорости звука, измеренной в геометрии (aa) в полях до  $3,5 \text{ Тл}$ , является закономерной. С другой стороны, не обнаружено реакции на магнитное поле аномалии в скорости звука при температуре  $T_{c1'}$ . Есть основания считать, что при фазовых переходах вдоль линий  $T_{c1'}(x)$  искажения решетки имеют другую природу. Учитывая результаты спектральных исследований, естественно предположить, что вблизи этой температуры ионы  $\text{Dy}^{3+}$  смещаются вдоль направления  $\mathbf{c}$  без существенного искажения электронной оболочки.

В заключение выражаем благодарность Н.Ф. Харченко, В.И. Фомину и А.А. Звягину за полезные дискуссии, Я.И. Загвоздиной за помощь в измерениях, а также В.С. Курносову за предоставление программы для обработки спектров. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках GRANT INTAS 94-935.

1. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, Т.С. Стеценко, *ФНТ* **1**, 79 (1975).
2. С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 1465 (1978).
3. G.A. Zvyagina, S.V. Zherlitsyn, V.D. Fil', and A.A. Gurskas, *Ferroelectrics* **110**, 35 (1990).
4. Э.Е. Андерс, И.В. Волчок, А.И. Звягин, В.Б. Кошнев, С.В. Старцев, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **50**, 369 (1986).
5. В.И. Фомин, В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, Н.М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, 266 (1989).
6. И.К. Бдикин, С.Д. Ельчанинова, И.М. Шмытько, *Кристаллография* **39**, 27 (1994).
7. В.А. Винокуров, П.В. Клевцов, *Кристаллография* **17**, 127 (1972).
8. Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Жолобенко, Т.В. Игнатова, *ФНТ* **29**, 93 (2003).
9. Б.А. Струков, А.П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1983).
10. Ф.И. Федоров, *Теория упругих волн в кристаллах*, Наука, Москва (1965).
11. А.А. Гурскас, Н.М. Нестеренко, В.П. Попов, А.Г. Соколов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **53**, 1382 (1989).
12. S.S. Gerashchenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.N. Kharchenko, V.I. Kut'ko, and N.M. Nesterenko, *J. Mol. Struct.* **563–564**, 359 (2001).
13. В.И. Спицын, В.К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
14. S.D. El'chaninova, V.P. Kuznetsov, E.E. Lakin, S.V. Matveev, O.D. Kolotiy, V.D. Zavrazhnova, T.V. Pakhmanina, and E.S. Perepelitsa, *Ferroelectrics* **175**, 85 (2000).
15. Ya.I. Zagvozdina, N.M. Nesterenko, and Yu.N. Kharchenko, *Ferroelectrics* **239**, 197 (2000).



16. N. Nesterenko, V. Gnezdilov, V. Fomin, Ya. Zagvozdina, and Yu. Kharchenko, *Proceedings of the 18-th ICORS 25-30 August 2002*, Budapest, Hungary (2002).
17. G.A. Gehring and K.A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1 (1975).
18. G.A. Gehring, S.I. Swithenby, and M.R. Wells, *Solid State Commun.* **18**, 31 (1976).
19. Г.А. Звягина, А.А. Звягин, *ФНТ* **26**, 482 (2000).

Phase transitions in the magnetoelastic crystals  
of  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$

G.A. Zvyagina, V.D. Fil', Yu.N. Kharchenko, and  
N.M. Nesterenko

Based on the ultrasound data and the temperature evolution of the absorption spectra, the phase diagram of the crystals  $\text{CsDy}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$  was studied and the distortions due to the Jahn–Teller pseudoeffect was discussed. It is shown, that the doping of the crystal causes several lines to appear in the  $x$ – $T$ -phase diagram. It is found that one of the phase transition is considerably defined by the magnetoelastic interaction.