

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КРИСТАЛЛОВ $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМИ ИСКАЖЕНИЯМИ РЕШЕТКИ

А.В.Васильев, А.Е.Дворникова, З.А.Казей,  
Б.В.Милль, М.Д.Киплан, В.И.Соколов

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование структурных фазовых переходов (СФП) кристаллов  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$ , в которых ян-теллеровские (ЯТ) ионы  $Dy^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  вызывают конкурирующие спонтанные деформации решетки. Показано, что в исследованной системе СФП с дальним порядком существуют во всем интервале концентраций, а для  $x \sim 0,5$  реализуется фаза с двумя параметрами порядка.

Большинство экспериментальных и теоретических работ по исследованию ЯТ взаимодействий в кристаллах, содержащих ионы с орбитальным вырождением, посвящено соединениям, в которых при температуре СФП  $T_c$  вокруг ЯТ ионов возникают локальные искажения кристаллической решетки одной симметрии<sup>1</sup>. Например, в тетрагональных кристаллах со структурой циркона  $RVO_4$  ( $R = Tb, Dy, Tm$ ) ниже  $T_c$  наблюдаются ромбические искажения решетки либо вдоль направления  $[100]$  ( $B_{1g}$  – тип,  $DyVO_4$ ,  $T_{c1} = 13,5$  К)<sup>2</sup>, либо вдоль направления  $[110]$  ( $B_{2g}$  – тип,  $TbVO_4$ ,  $T_{c2} = 34$  К)<sup>3</sup>.

Принципиально важным является вопрос о характере СФП в системах с конкурирующими ЯТ искажениями кристаллической решетки. Неясно, какова концентрационная фазовая диаграмма такой системы: будут ли СФП наблюдаться во всем интервале концентраций, и если да, то какой симметрии. Согласно<sup>4,5</sup>, в подобных системах возможно состояние типа "ян-теллеровского стекла", в котором по аналогии со спиновыми стеклами направления локальных искажений решетки вокруг ЯТ ионов ориентированы хаотично.

К системам с конкурирующими ЯТ искажениями решетки относятся редкоземельные цирконы смешанного состава  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$  с  $x \sim 0,5$ , которые являлись объектом исследования настоящей работы. Кристаллы  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$  ( $x = 1,0; 0,8; 0,65; 0,6; 0,5; 0,4; 0,2; 0,0$ ) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве системы  $RbO-RbF_2-B_2O-V_2O_5-R_2O_3$ . Образцы для измерений имели средние размеры  $1 \times 1 \times 1,5$  мм. Для определения температуры и типа искажения при СФП проводились измерения магнитной восприимчивости  $\chi_M$  (индукционный метод на частоте 64 Гц, амплитуда переменного поля  $H_{\sim} = 50$  Э), упругого модуля (метод составного резонатора на частоте  $\sim 200$  кГц), а также низкотемпературные рентгенографические исследования (дифрактометр "Гейгерфлекс" с проточным гелиевым криостатом; интервал температур 7–300 К).

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты экспериментального исследования кристалла  $Dy_{0,6} Tb_{0,4} VO_4$ . Рентгенографические измерения, выполненные на шлифе  $\langle 110 \rangle$  (излучение  $Co K_{\beta}$ ,  $(660)$ ,  $2\theta \approx 148^\circ$ ), обнаруживают ромбическое искажение структуры  $B_{2g}$ -типа при  $T_{c2} \approx (10-12)$  К, причем величина искажения  $\epsilon = (a' - b')/a' = 4 \cdot 10^{-3}$  уменьшилась в 6 раз по сравнению с  $TbVO_4$  ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ) (рис. 1б).

Низкое значение  $T_{c1} \approx 7$  К не позволило нам исследовать  $B_{1g}$ -переход в этом кристалле рентгеновским методом. Поэтому были проведены измерения скорости распространения продольных звуковых волн вдоль направления  $[100]$ . Из рис. 1в видно резкое ( $\sim 50\%$ ) уменьшение резонансной частоты  $f_p$  составного резонатора кварц-образец при  $T_{c1} \approx 7,5$  К: при  $T \leq T_{c1}$  резонанса в системе кварц-образец не наблюдается вплоть до 4,5 К, по-видимому, из-за релаксации структурных доменов и сильного поглощения звука. Такое поведение характерно для СФП  $B_{1g}$ -типа. Отметим, что  $f_p \sim \sqrt{E_{100}}$ , где модуль Юнга  $E_{100} = 1/S_{11} \sim (C_{11} - C_{12})$  обращается при  $T = T_{c1}$  в ноль из-за смягчения упругого модуля  $(C_{11} - C_{12})$ . В наших экспе-

риментах кристалла (длиной  $\sim 1,7$  мм) несогласован с кварцем и при  $E_{100} \rightarrow 0$  частота  $f_p \rightarrow f_{кв}/2$ .

Магнитная восприимчивость кристалла  $Du_{0,6}Tb_{0,4}VO_4$  обнаруживает две аномалии – отклонения от закона Кюри–Вейсса к оси абсцисс: для  $H \parallel [110]$  при  $T_{c2} = 10$  К, для  $H \parallel [100]$  при  $T_{c1} = 7,0$  К (рис. 1а). Такие аномалии  $\chi_M$  наблюдались ранее на  $DyVO_4$  и  $TbVO_4$  при СФП и связаны с расщеплением вырожденного основного состояния РЗ иона при  $T < T_{c1}, T_{c2}$  <sup>6</sup>. Температуры аномалий  $\chi_M$  совпадают с  $T_{c1}, T_{c2}$ , определенными из рентгеновских и акустических измерений, причем  $T_{c2}$  совпадает с максимумом коэффициента теплового расширения кристалла вдоль ромбических осей  $a'(T), b'(T)$  (рис. 1б).

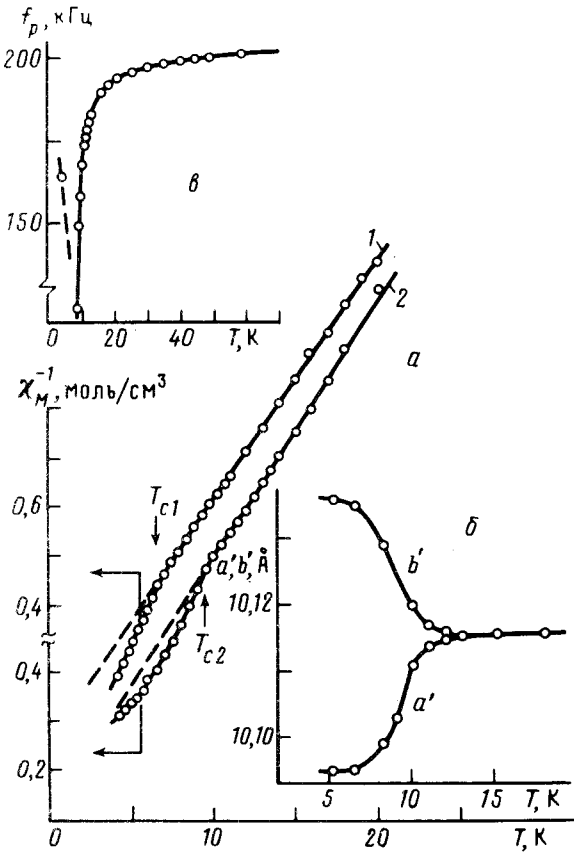


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi_M^{-1}$  для  $H \parallel [100]$  (1) и  $H \parallel [110]$  (2) (а), параметров ромбической ячейки  $a'$ ,  $b'$  (б) и резонансной частоты  $f_p$  составного резонатора кварц–образец для продольных звуковых волн вдоль  $[100]$  (в) кристалла  $Du_{0,6}Tb_{0,4}VO_4$

Аналогичные исследования были выполнены нами на кристаллах  $Dy_xTb_{1-x}VO_4$  с различными  $x$ . По результатам экспериментальных исследований построена ФД, показанная на рис. 2.

Теоретический анализ системы  $Dy_xTb_{1-x}VO_4$  был выполнен с учетом взаимодействия каждого ЯТ иона ( $Dy$  и  $Tb$ ) с обоими ромбическими  $b_1$  и  $b_2$ -модами колебаний, снимающими вырождение основного состояния. Наличие ЯТ ионов с конкурирующими локальными искажениями означает существование в кристалле сравнимых по величине взаимодействий электронов вырожденных уровней с двумя различными модами колебаний, снимающих вырождение. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_{cryst} + H_{ph} + H_{str} + H_{el-str} + H_{el-ph} \cdot$$

Первые три слагаемых гамильтониана описывают расщепление энергетических уровней ионов  $Dy^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  кристаллическими полями, свободные фононы кристаллической решетки и энер-

гию упругой деформации, возникающей при СФП. Последние два слагаемых характеризуют связь электронов с деформациями и фононами двух типов симметрии.

Используя метод молекулярного поля и пренебрегая динамической электрон-фононной связью, мы получили для параметров порядка  $\sigma_{z,x}^{(1),(2)}$  систему уравнений, которые содержат параметры молекулярных полей, создаваемых взаимодействиями между одинаковыми ( $A^{zz}$ ,  $A^{xx}$ ) и между разными ( $B^{zz}$ ,  $B^{xx}$ ) ионами.

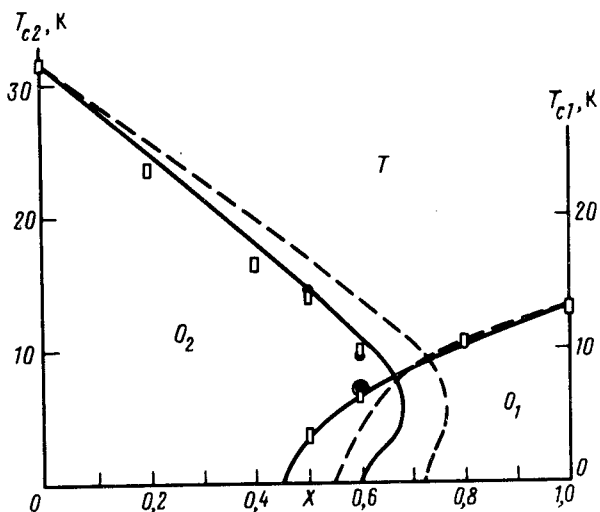


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая фазовые диаграммы системы  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$ :  $\square$  — магнитная восприимчивость;  $\circ$  — рентгенографические измерения,  $\circ$  — акустические измерения; — — — расчет для  $B^{zz} = 2,2 \text{ см}^{-1}$  и  $B^{xx} = 3,2 \text{ см}^{-1}$ ; - - - - расчет для  $B^{zz} = 5,4 \text{ см}^{-1}$  и  $B^{xx} = 8,2 \text{ см}^{-1}$  (см. текст).  $T$  — тетрагональная фаза,  $O_1$  — орторомбическая фаза  $B_{1g}$ -симметрии,  $O_2$  — орторомбическая фаза  $B_{2g}$ -симметрии

На основании расчетов была построена ФД системы  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$ , которая показана на рис. 2 для двух пар параметров  $B^{zz}$  и  $B^{xx}$  (при расчетах использовались известные из литературы значения  $A^{zz} = 9,8 \text{ см}^{-1}$  и  $A^{xx} = 22,5 \text{ см}^{-1}$ ). Из сравнения ФД для различных параметров  $B^{zz}$ ,  $B^{xx}$  следует, что взаимодействие между ионами Dy и Tb сдвигает фазовые границы и меняет критические концентрации ионов Dy и Tb для возникновения СФП  $B_{1g}$ - и  $B_{2g}$ -типов. Поскольку данные по взаимодействию ионов Dy с  $b_1$ - и Tb с  $b_2$ -ромбическими модами колебаний в литературе отсутствуют, параметры  $B^{zz}$  и  $B^{xx}$  были оценены из экспериментальной ФД. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом получается при значениях  $B^{zz} = 2,2 \text{ см}^{-1}$ ,  $B^{xx} = 3,2 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать два основных вывода. 1. В системе  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$  имеется область концентраций, где реализуется фаза с сосуществующими параметрами порядка различной симметрии. 2. Существование двух СФП в некотором интервале концентраций дает основание считать, что различные типы ЯТ искажений не являются конкурирующими в системе, для которой сравнимые по величине взаимодействия с  $b_1$  и  $b_2$  — ромбическими модами колебаний реализуются для ионов, расположенных в разных узлах решетки. Этим исследованные кристаллы  $Dy_x Tb_{1-x} VO_4$  отличаются от  $TmVO_4$ , где конкуренция сравнимых по величине взаимодействий иона  $Tm^{3+}$  с  $b_1$ - и  $b_2$ -ромбическими модами колебаний приводит только к одному СФП  $B_{2g}$ -типа при  $T_{c2} = 2,15 \text{ К}$  <sup>7</sup>.

#### Литература

1. Gehring G.A., Gehring K.A. Rep. Progr. Phys., 1975, 38, 1.
2. Gobel H., Will G. Phys.Stat. Sol. (b), 1972, 50, 47.
3. Will G. et al. Phys. Lett., 1972, 42A, 269.
4. Кугель К.И., Хомский Д.И. УФН, 1982, 136, 621.
5. Иванов М.А. и др. ФТТ, 1978, 20, 3023.

6. *Вехтер Б.Г. и др. ФТТ, 1988, 30, 1021.*

7. *Melcher R.L. et al. Phys. Rev. Lett., 1973, 31, 307.*

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
24 мая 1989 г.

После переработки  
20 июня 1989 г.

---