

Индукцированный магнитным полем фазовый переход в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. Вибронная модель

А. А. Логинов

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

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2002 г., после переработки 3 апреля 2002 г.

Рассмотрена область значений параметров вибронной модели с крамерсовыми магнитными ионами, не допускающая в отсутствие магнитного поля H фазовых переходов при изменении температуры T . В приближении среднего поля численно построены фазовые $H-T$ ($\theta = 0$) и $\theta-H$ ($T = \text{const}$) диаграммы (угол θ определяет ориентацию поля относительно оси симметрии кристалла). Проведено сопоставление с экспериментально полученными фазовыми диаграммами кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

Розглянуто область значень параметрів вібронної моделі з крамерсовими магнітними іонами, яка не допускає у відсутності магнітного поля H фазових переходів при зміні температури T . У наближенні середнього поля чисельно побудовано фазові $H-T$ ($\theta = 0$) та $\theta-H$ ($T = \text{const}$) діаграми (кут θ визначає орієнтацію поля відносно осі симетрії кристалла). Проведено зіставлення з експериментально одержаними фазовими діаграмами кристалла $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

PACS: 75.10.Jm

1. Введение

Двойные щелочно-редкоземельные молибдаты (ДРМ) — слоистые кристаллы, содержащие в своем составе магнитные ионы (квази-) ян-теллеровского типа. Поэтому при низких температурах в них наблюдаются различные эффекты, обусловленные взаимодействием электронной и решеточной подсистем. В частности, в некоторых из ДРМ при изменении температуры происходят структурные фазовые переходы (ФП) [1,2], которые интерпретируются как кооперативный эффект Яна–Теллера [3–5].

В некоторых кристаллах этого класса изменение температуры не приводит к ФП, однако такой переход можно индуцировать магнитным полем [6–8], используя сильную анизотропию g -фактора редкоземельных (РЗ) ионов. Для этого магнитное поле H прикладывают в направлении малого g -фактора, что при достаточной величине поля H может привести к неустойчивости кристаллической структуры, стремящейся увеличить g -фактор в направлении поля. Такие соеди-

нения проявляют и другие свойства, представляющие значительный интерес [8–10].

Наиболее полно исследован индуцированный магнитным полем ФП в калий-эрбиевом молибдате, для которого по экспериментальным данным построены $H-T$ - и $\theta-H$ -диаграммы (T — температура, θ — угол, задающий направление поля) [11]. Кроме того, исследованы и другие свойства этого кристалла [9–16], что дает о нем сравнительно много информации. Поэтому $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ служит модельным объектом для теоретического анализа наблюдаемых явлений.

Несмотря на имеющееся понимание общих причин наблюдаемого в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ ФП, конкретный механизм перехода и некоторые его особенности остаются не понятыми. Например, какие смещения решетки и какие взаимодействия играют основную роль в фазовом переходе I рода и определяют его температуру? Сопровождается ли этот ФП нарушением симметрии? Чем объясняется резкое уменьшение критической температуры ФП и уменьшение поля перехода при ма-

лом отклонении направления магнитного поля от оси симметрии кристалла? Эти и многие другие вопросы требуют выяснения.

Существуют различные модели описания фазовых переходов в (псевдо) ян-теллеровских кристаллах, однако в рамках каждой из них рассмотрены только отдельные области изменения параметров, учитывающие специфику конкретного соединения, условий эксперимента и т.д.

В настоящей работе исследуется возможность объяснения особенностей ФП в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и его фазовых диаграмм, которые наблюдаются при отклонении направления магнитного поля от оси симметрии кристалла (ориентационные свойства ФП), с помощью простой модели, учитывающей поляронный и вибранный механизмы взаимодействия электронной и решеточной подсистем (поляронной называем часть взаимодействия, коммутирующую с кристаллическим полем, т.е. диагональную в базисе собственных состояний этого поля). Модель учитывает низкую позиционную симметрию РЗ ионов, реальную геометрию g -тензоров основного и возбужденного крамерсовых дублетов этих ионов при произвольной ориентации магнитного поля, параллельного слоям (т.е. плоскостям спайности) кристалла. В работе рассмотрена область параметров модели, в которой отсутствие ФП при $H = 0$ обусловлено достаточно большой энергией между основным и возбужденным дублетами в кристаллическом поле по сравнению с параметрами электрон-решеточного взаимодействия. Учтена не коммутирующая с кристаллическим полем часть зеемановской энергии, оценена ее величина и влияние на свойства ФП в рассматриваемой области значений параметров. Использованы численные расчеты в приближении среднего поля (СП). Формулировка модели основана на известных положениях (см., например, [3–5, 17–19]).

Ранее предпринималась попытка описания ФП в $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ в модели с эффективным трехъямным потенциалом (кроме основного, два метастабильных минимума для либраций кислородных тетраэдров) в предположении, что повороты тетраэдров приводят к развороту осей g -тензора для иона Er [20, 21]. Однако эта модель не позволила объяснить ориентационные особенности ФП в данном соединении. В работе [5] использована модель, описывающая системы с большой константой вибронного взаимодействия при специальном условии коммутирования зеемановской энергии с молекулярным полем, что приводит к фазовому переходу в отсутствие поля. Описанные в [5] свойства фазовых диаграмм не

соответствуют диаграммам калий-эрбиевого молибдата.

2. Формулировка модели

Приведем некоторые сведения о кристалле $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и обсудим выбор параметров рассматриваемой модели. Слоистый ромбический кристалл $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ имеет пространственную группу симметрии D_{2h}^{14} . Параметры кристаллической решетки вдоль осей a , b и c равны соответственно $a' \approx 5,063 \text{ \AA}$, $b' \approx 18,25 \text{ \AA}$, $c' \approx 7,91 \text{ \AA}$. Слои $\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$ параллельны осям a , c и чередуются со слоями K^+ в направлении оси b , причем два соседних слоя $\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$ расположены на расстоянии $b'/2$ и переводятся друг в друга вращением на π вокруг оси a (со сдвигом на $a'/2$). Локальная симметрия иона Er — C_2 (вокруг оси b), кристаллическое поле на нем имеет моноклинные компоненты в плоскости ac . Поэтому оси g -тензора магнитного иона в этой плоскости не совпадают с осями кристалла и в спектрах ЭПР видны два магнитных центра, симметрично развернутых в соседних слоях $\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$. Расстояние между ближайшими ионами Er вдоль оси c , связанными инверсионной симметрией, равно $c'/2 \approx 4 \text{ \AA}$.

Основной терм иона $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ расщеплен кристаллическим полем низкой симметрии на 8 крамерсовых дублетов, разделенных по энергии интервалами $\approx 15, 32, 74, 185, 258, 317, 324 \text{ см}^{-1}$, положение которых практически одинаково при температурах 4,2 и 77 К [14, 22]. По спектрам ЭПР установлено [12, 13], что нижний дублет имеет сильно анизотропный g -фактор с главными значениями ≈ 17 и $0,6$; приблизительно такие же значения найдены для g -фактора первого возбужденного состояния. Для основного и возбужденного дублетов оси g -тензора в плоскости ac развернуты относительно осей кристалла на разные углы. Для основного дублета это отклонение не удается определить достаточно точно, по имеющимся экспериментальным данным оно должно составлять от $\pm 3^\circ$ до $\pm 9^\circ$ (знаки относятся к соседним слоям $\text{Er}(\text{MoO}_4)_2$) [13, 11]. Для первого возбужденного дублета разворот осей достаточно четко определен из спектров ЭПР [13] для чистого и примесного кристаллов $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и равен $\pm 56^\circ$.

Обсуждаемый ФП первого рода наблюдается для направления магнитного поля вдоль оси a при температурах меньших 5 К, в магнитных полях до 42 кЭ (положение критической точки: $T = 5 \text{ К}$, $H = 41 \text{ кЭ}$). При этом величина поля перехода H очень мало изменяется с увеличением температуры (в интервале 1,8–4,2 К оно изменяется

в пределах $\approx 38\text{--}41$ кЭ). Поведение ФП при отклонении магнитного поля от оси a (в плоскости ac) наблюдалось при $T = 1,8$ К. При отклонении на $4,5^\circ$ поле перехода уменьшается от ≈ 37 кЭ до ≈ 30 кЭ, причем это значение угла является критическим — при дальнейшем отклонении поля от оси a ФП первого рода отсутствует.

Для теоретического анализа описанных выше свойств ФП в $\text{Keg}(\text{MoO}_4)_2$ используем модель, гамильтониан которой имеет вид [3–5, 17–19]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{\text{ph}} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (1)$$

где индексы e , ph , int обозначают гамильтонианы электронных возбуждений РЗ ионов, колебаний решетки и их взаимодействия соответственно. Считаем, что прямым взаимодействием электронных возбуждений f -оболочек РЗ ионов можно пренебречь, поэтому

$$\mathcal{H}_e = \sum \mathcal{H}_f, \quad (2)$$

где \mathcal{H}_f — гамильтониан электронных возбуждений незаполненной оболочки РЗ иона, находящегося в f -м узле идеальной решетки в эффективном поле, создаваемом всеми остальными ионами и собственным ионным остатком, находящимися в основном состоянии во внешнем магнитном поле H . Энергия в \mathcal{H}_f отсчитывается от его основного состояния при $H = 0$. Магнитное поле лежит в плоскости ac и направлено под углом θ к оси a .

Для качественного описания свойств ФП достаточно учитывать только ближайший возбужденный дублет, отстоящий от основного на 21 К, так как он уже обладает необходимым большим g -фактором в направлении поля и в рассматриваемом диапазоне температур и магнитных полей его компонента может дать существенный вклад в свободную энергию системы (возможный вклад других состояний частично может быть эффективно учтен выбором констант модели). Обозначим основной и возбужденный крэммеровы дублеты, формируемые кристаллическим полем, индексами $\Gamma = 0, 1$, а их компоненты — индексами $m = 1, -1$.

Тогда в терминах операторов перехода Хаббарда [24], $B_f(\Gamma', m'; \Gamma, m)$, гамильтониан \mathcal{H}_f будет иметь вид (суммирование в (5) и ниже производится по тем индексам, которые отсутствуют в одной из частей равенства, исключения из этого правила будут явно указаны)

$$H_f = \sum E_f(\Gamma', m'; \Gamma, m) B_f(\Gamma', m'; \Gamma, m), \quad (5)$$

$$E_f(0, m; 0, m) = -mg_0(\theta_0 - \theta)H/2, \quad (6)$$

$$E_f(1, m; 1, m) = E_0 - mg_1(\theta_1 - \theta)H/2, \quad (7)$$

$$E_f(0, m; 1, m) = mpH \cos \alpha_+, \quad (8)$$

$$E_f(0, m; 1, -m) = -pH \sin \alpha_+, \quad (9)$$

где E_0 — энергия, отделяющая в недеформированной решетке основной дублет от возбужденного при $H = 0$; $g_0(\varphi)$ и $g_1(\varphi)$ — g -факторы в направлении поля для основного и возбужденного дублетов соответственно:

$$g_j(\varphi) = [g_j^2 + (G_j^2 - g_j^2) \sin^2 \varphi]^{1/2}, \quad j = 0, 1. \quad (10)$$

Здесь G_j и g_j — максимальное и минимальное значения g -фактора; θ_j ($j = 0, 1$) — углы разворота осей g -тензора относительно кристаллографических осей для основного (0) и возбужденного (1) дублетов. Угол α_\pm определяется равенствами

$$\alpha_\pm = \frac{x_1 \pm x_0}{2} + r_\pm, \quad (11)$$

$$x_j = \arccos \left[\frac{1}{g_j(\theta_j - \theta)} G_j \sin(\theta_j - \theta) \right], \quad j = 0, 1. \quad (12)$$

Величина p имеет вид

$$p = P \sin [(\theta_0 + \theta_1)/2 - \theta], \quad (13)$$

коэффициент P и фазы r_\pm в (11) — параметры, характеризующие свойства состояний дублетов. Все приведенные формулы относятся к одной подрешетке, для второй подрешетки в них нужно заменить θ на $-\theta$ (это следствие симметрии C_2 вокруг оси a).

Матричные элементы зеемановской энергии (8), (9), связывающие различные дублеты, получены при следующих предположениях. Поскольку максимальные значения g -факторов в дублетах близки к теоретическому пределу ($g = 18$ для $^4I_{15/2}$), можно предположить, что состояния, реализующиеся при включении бесконечно малого поля вдоль направлений максимальных значений g -фактора, близки к состояниям

$$|0, J, M\rangle, |1, J, M\rangle, \quad M = \pm J \quad (14)$$

с максимально возможными для данного квантового числа J проекциями момента M на соответствующие направления главных осей в основном и возбужденном дублетах. Разворот между этими осями в рассматриваемой модели может составлять $\approx 45\text{--}65^\circ$. Так как квантовые числа $\pm J$ разне-

сены на 15 единиц, а оператор зеemanовской энергии связывает только ближайшие их значения (при одинаковых направлениях осей квантования), то можно ожидать, что только матричные элементы между состояниями с проекциями, составляющими между собой острый угол, могут иметь заметную величину. Поэтому только такие элементы (считая их вещественными) и оставлены в базисе «состояний с максимальными проекциями», определенными перед (14). При написании матричных элементов важно учитывать симметрию относительно инверсии времени. Записанные выше формулы получены после перехода к базису, в котором зеemanовская энергия диагональна внутри каждого дублета. Качественные соображения о величинах матричных элементов подтверждаются расчетом в базисе, полученным симметричной ортогонализацией состояний (14). При этом опущенные матричные элементы оказываются на один-два порядка меньше оставленных, которые также довольно малы. Если опустить в последних слагаемые порядка отброшенных матричных элементов, то можно получить оценку для параметров P и α_+ :

$$P = 9 \cos^{14} [(\theta_1 - \theta_0)/2] \sin^2 [(\theta_1 - \theta_0)/2], \quad \alpha_+ = 0. \quad (15)$$

Подчеркнем, что эти выражения справедливы только в интервале углов $45 - 65^\circ$ между главными осями дублетов. Хотя эта оценка несколько занижена, в дальнейших вычислениях использованы именно эти значения.

Наиболее грубую часть адиабатического потенциала колебаний решетки можно записать как зависимость полной энергии системы (без кинетической энергии ядер) от смещений ионов из узлов недеформированной решетки $u \equiv (\dots u_j \dots)$. Эта энергия вычисляется при электронных состояниях, только сдвигами u_j отличающихся от их основного состояния при $u = 0$, $H = 0$, и имеет вид

$$H_p = \sum \left(\frac{1}{4} A_s q_{gs}^4 + \frac{1}{2} K_s q_{gs}^2 \right) - \frac{1}{2} \sum' J_{gs,g's'} q_{gs} q_{g's'} \quad (16)$$

штрих у второй суммы исключает слагаемые с $(g, s) = (g', s')$, s — индекс обобщенной координаты q , описывающей смещения ионов g -й элементарной ячейки кристалла. В (16) в простейшей форме учтен ангармонизм ($A > 0$) с целью ограничения слишком больших смещений, которые возможны при малых упругих константах K и J (индексы для простоты опущены). Квадратичная

форма в (16) должна быть положительно определенной. Кинетическая энергия колебаний решетки нами не учитывается, поскольку энергии рассматриваемых оптических колебаний решетки лежат достаточно высоко по сравнению с температурой.

Более тонкая зависимость адиабатического потенциала колебаний решетки от смещений, приводящих к гибридизации электронных состояний РЗ ионов идеальной решетки, а также индуцирование смещений электронными возбуждениями («поляронный» эффект), учитываются гамильтонианом взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{int}} = \mathcal{H}_{\text{int}1} + \mathcal{H}_{\text{int}2}$ в линейном по смещениям приближении, где

$$\mathcal{H}_{\text{int}1} = -\sum V_{f,gs} q_{gs} B_f(1, m; 1, m) \quad (17)$$

— диагональная в базисе (Γ, m) (поляронная) часть взаимодействия, а

$$\mathcal{H}_{\text{int}2} = \sum W_{f,gs}(m, m') q_{gs} B_f(1, m'; 0, m) + \text{э. с.}, \quad (18)$$

$$W_{f,gs}(m; m) = W_{f,gs} \cos \alpha_- ,$$

$$W_{f,gs}(m; -m) = -m W_{f,gs} \sin \alpha_- ,$$

— недиагональная (вибронная) часть взаимодействия. Здесь $V \dots, W \dots$ — коэффициенты, отличные от нуля для ближайшего окружения РЗ иона, α_- определено в (11). При получении этих выражений учтена только симметрия относительно инверсии времени и для простоты коэффициенты взяты действительными.

3. Фазовые диаграммы

Для получения фазовых диаграмм исследуемых ФП вычислим неравновесную свободную энергию в приближении среднего поля (СП). В связи с этим сделаем два замечания. Известно, что без учета вибронного взаимодействия в данной модели с помощью унитарного преобразования можно точно исключить поляронное слагаемое. В этом случае появляется эффективное междоузельное взаимодействие электронных возбуждений РЗ ионов, а также понижается энергия возбуждения E_0 на не зависящую от поля константу [3,4,17]. Далее для учета междоузельных взаимодействий применяется теория СП. Если сразу использовать приближение СП (не делая унитарного преобразования), то можно прийти к тем же результатам, за исключением поправки к E_0 . Однако экспериментально определяемое значение энергии возбуждения, Δ , эту поправку уже содержит, поэтому в приближении СП можно просто заменить величину E_0 на Δ . С другой сто-

роны, при учете и вибронного взаимодействия (которое не исключается точно, подобно поляронному) естественнее учитывать оба взаимодействия в одинаковом приближении СП, что для простоты и сделано в настоящей работе. При этом ограничимся рассмотрением класса двухподрешеточных структур параметров порядка (подрешетками являются слои с противоположно развернутыми осями g -тензора).

Еще одно общее замечание сделаем по поводу направления отклонения осей g -тензора (в плоскости ac) от оси симметрии кристалла для основного и возбужденного состояний фиксированного иона. По имеющимся экспериментальным данным нельзя определить, одинаковы ли они. Однако ясно, что если эти направления выбраны противоположными, то в одной из подрешеток при отклонении поля от оси a должно существенно уменьшаться поле кроссовера нижних компонент рассматриваемых дублетов, что может привести к наблюдавшемуся в [11] уменьшению поля ФП. Расчеты подтверждают преимущество такого выбора для лучшего соответствия получаемых фазовых диаграмм экспериментальным характеристикам. Поэтому в дальнейшем считаем, что $\theta_0 \geq 0$, а $\theta_1 < 0$.

Рассмотрим три варианта модели.

1. Поскольку ближайшим окружением РЗ иона являются жесткие кислородные тетраэдры молибденового комплекса [25], можно предположить, что их либрации наиболее эффективно влияют на моноклинные компоненты локального кристаллического поля на РЗ ионе, а следовательно, и на разворот g -тензоров относительно тетрагональных осей кристалла.

Вводя средние значения соответствующих обобщенных координат для каждой подрешетки (u_1, u_2), свободную энергию в приближении СП представим в виде (предполагаем, что электроны РЗ ионов взаимодействуют со смещениями только «своей» подрешетки)

$$F = \frac{A}{4}(u_1^4 + u_2^4) + \frac{K}{2}(u_1^2 + u_2^2) - K'u_1u_2 - T \ln(\Sigma_1 \Sigma_2), \quad (19)$$

$$\Sigma_s = \sum_{s=1,2} \exp[-E_{sp}(H, \theta, u_1, u_2)/T], \quad p = 1, 2, 3, 4.$$

Здесь Σ_s — статистическая сумма s -й подрешетки, K и K' — внутри- и межподрешеточные упругие константы, определенные параметрами в (16), p — номер уровня энергии $E_{sp}(H, \theta, u_1, u_2) \equiv E_{sp}$ гамильтониана среднего поля $\mathcal{H}_{av,s}$

$$\mathcal{H}_{av,s} = \sum M_s(\Gamma', m'; \Gamma, m) B_s(\Gamma', m'; \Gamma, m) \quad (20)$$

где $B_s(\dots)$ — оператор перехода для произвольно фиксированного РЗ иона в s -й подрешетке, а матричные элементы $M_s(\dots)$ в обозначениях (6)–(9), (11), (18) и с заменой E_0 на Δ равны

$$M_1(0, m; 0, m) = -mg_0(\theta_0 - \theta)H/2, \\ M_1(1, m; 1, m) = \Delta - Vu_1 - mg_1(\theta_1 - \theta)H/2, \\ M_1(0, m; 1, m) = Wu_1 + mpH \cos \alpha_+, \quad (21) \\ M_1(0, m; 1, -m) = mWu_1 - pH \sin \alpha_+.$$

Поляронная V и вибронная W константы связи получены обычным для приближения СП образом из соответствующих параметров в (16)–(18). Для второй подрешетки нужно заменить индекс «1» на «2» и θ на $-\theta$. Характеристическое уравнение 4-ой степени можно решить численно. Переходя к безразмерным смещениям $x (\leq 1)$, получим естественные параметры (в кельвинах), определяющие вид фазовой диаграммы:

$$x = (K/V)u, \quad a = AV^4/K^4, \quad v = V^2/K, \quad (22) \\ \omega = WV/K, \quad v' = K'V/K.$$

Приведем значения параметров, которые во всех вариантах вычислений одинаковы:

$$g_0 = g_1 = 0,6; \quad G_0 = G_1 = 17, \quad \Delta = 21 \text{ К}, \quad (23) \\ \theta_1 = -56^\circ, \quad \theta_0 = 5^\circ, \quad 9^\circ.$$

Параметры (22) для первого варианта модели выбраны следующими:

$$a = 0, \quad v = 10, \quad \omega = 4, \quad v' = 2 \quad (\theta_0 = 9^\circ, \quad r_- = 6^\circ); \quad (24a)$$

$$a = 1, \quad v = \omega = 4, \quad v' = 2 \quad (\theta_0 = 5^\circ, \quad r_- = 11^\circ). \quad (24b)$$

Соответствующие фазовые диаграммы представлены на рис. 1, 2.

2. Во втором варианте модели рассмотрим одну активную моду колебаний, например, смещения ионов K^+ в направлении оси b . Эти смещения приводят к противоположным знакам в поляронных слагаемых различных подрешеток, т.е. нарушают их эквивалентность. В этом случае следует в равенствах (19)–(21) положить $u_2 = -u_1$ и $K' = 0$. Расчет проведен при следующих значениях параметров (22):

$$a = 0, \quad v = 15, \quad \omega = 8, \quad v' = 0 \quad (\theta_0 = 5^\circ, \quad r_- = 11^\circ). \quad (25)$$

Соответствующая фазовая диаграмма представлена на рис. 3. Здесь появляется трикритическая точка, так как ФП происходит с нарушением симметрии.

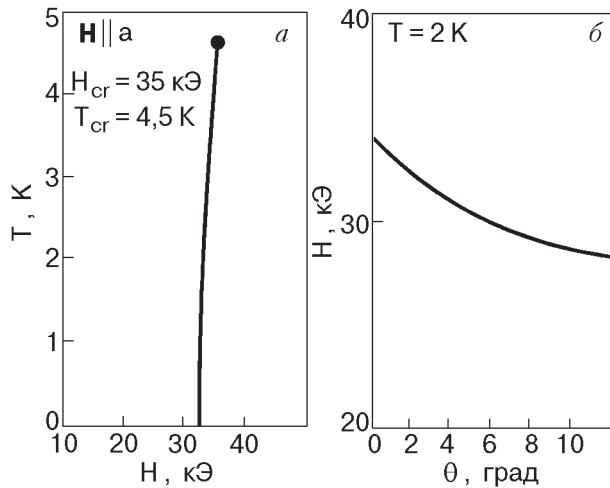


Рис. 1. Линии равновесия при ФП I рода для первого варианта модели. Параметры даны в (23), (24а). На θ - H -диаграмме (б) нет критической точки.

3. Третий вариант соответствует участию в ФП двух мод, одна из которых приводит только к полярному типу взаимодействия с электронными возбуждениями, а вторая — только к вибронному смешиванию. В упругой части гамильтониана пренебрегаем их взаимодействием. В этом случае выражение для свободной энергии (19) приобретает вид

$$F = (A_1 u_1^4 + A_2 u_2^4)/4 + (K_1 u_1^2 + K_2 u_2^2)/2 - T \ln(\Sigma_1 \Sigma_2), \quad (26)$$

а в (21) Wu_1 нужно заменить на Wu_2 (во второй подрешетке заменить θ на $-\theta$). Параметры, ана-

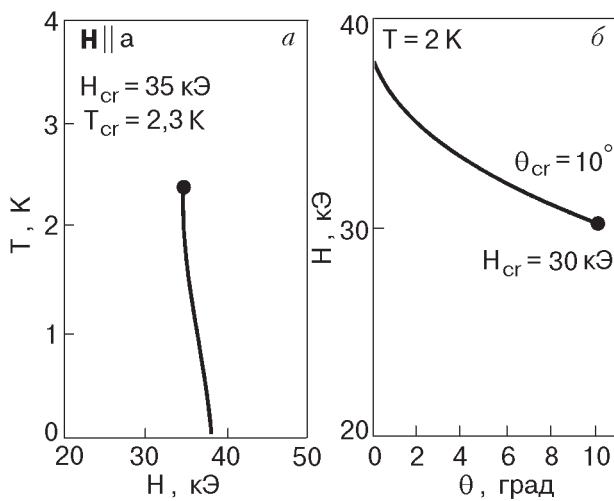


Рис. 2. Линии равновесия при ФП I рода для первого варианта модели. Параметры даны в (23), (24б).

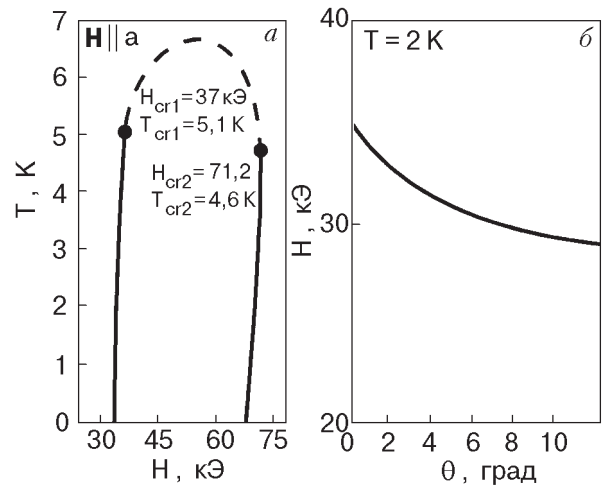


Рис. 3. Линии равновесия при ФП I рода и линия ФП II рода (штриховая линия) для второго варианта модели. Параметры даны в (23), (25). На θ - H -диаграмме (б) нет критической точки; поле второго перехода лежит высоко и увеличивается с ростом θ .

логичные (22), выбраны такие $(x_1 = u_1 K_1/V, x_2 = u_2 K_2/W)$:

$$a_1 = A_1 V^4 / K_1^4 = 3, \quad a_2 = 4, \quad (27)$$

$$v = V^2 / K_1 = 10, \quad w = W^2 / K_2 = 4.$$

Этому случаю соответствует фазовая диаграмма на рис. 4.

3. Обсуждение результатов

Приведенные на рис. 1–4 фазовые диаграммы соответствуют выбору параметров, при которых в

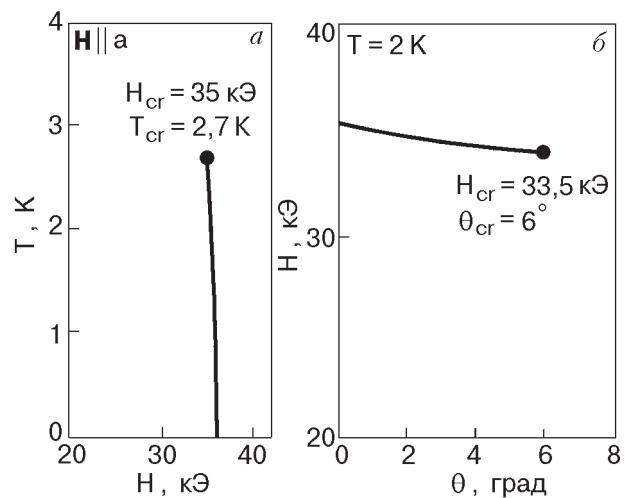


Рис. 4. Линии равновесия при ФП I рода для третьего варианта модели. Параметры даны в (23), (27), $\theta_0 = 5^\circ, r_- = 11^\circ$.

рамках сделанных предположений удалось получить некоторое сходство с диаграммами, построенными в [11]. Рассчитанные фазовые диаграммы не отражают всего многообразия возможных видов диаграмм ФП, такая задача в работе и не ставилась.

Во всех рассмотренных моделях получаются ФП первого рода, причем имеется характерная слабая температурная зависимость поля ФП. Наблюдается также уменьшение поля перехода при отклонении его направления от оси симметрии кристалла. Однако наиболее яркая особенность — исчезновение ФП I рода при малом отклонении поля от оси a при температуре существенно ниже T_{cr} (критической температуры для симметричного направления поля) — проявляется очень слабо, причем лишь в некоторых вариантах расчета, когда значение параметра вибронного взаимодействия удастся выбрать достаточно большим. Эта возможность ограничена условием сохранения других свойств ФП. Например, нарушение неравенств

$$v = 2\omega^2/\Delta, \quad \omega < \Delta/2 \quad (28)$$

приводит к неустойчивости решетки в отсутствие поля (первое неравенство относится к первому и второму вариантам модели, а второе — к третьему варианту модели).

Кроме того, увеличение ω приводит к уменьшению поля перехода, что вызывает необходимость уменьшать параметр v . Но тогда не удастся получить достаточно высокую температуру T_{cr} , определяемую, в основном, последним параметром.

Тот факт, что рост ω приводит к уменьшению поля перехода и, в конечном счете, к непрерывной трансформации основного состояния к состоянию с большим g -фактором, объясняет механизм появления критической точки на фазовой диаграмме при отклонении магнитного поля от оси симметрии a кристалла. Дело в том, что вибронное взаимодействие определяется независимыми параметрами ω и r_- , которые определяют два матричных элемента, связывающих различные компоненты дублетов, причем их сумма квадратов равна ω . Изменение ориентации поля приводит к убыванию одного из них и увеличению другого. Если при анализе этих матричных элементов воспользоваться соображениями, подобными тем, которые были использованы при оценке матричных элементов зеемановской энергии, то при отклонении магнитного поля следует ожидать именно увеличения связи двух нижних компонент дублетов. Из вида коэффициентов ха-

рактеристического уравнения, однако, следует, что слагаемое, содержащее угловую зависимость матричных элементов, пропорционально произведению зеемановских расщеплений в направлении поля (вычисленных без учета вибронной связи). Это существенно уменьшает влияние ориентации поля на свойства ФП из-за малого расщепления на основном дублете. Параметр r_- выбирается таким образом, чтобы добиться наибольшего ориентационного эффекта. Это достаточно просто удается сделать благодаря выбранной форме представления гамильтониана. Из всех рассмотренных вариантов модели, по-видимому, третий требует более тщательного исследования. В нем реализуется возможность объяснения наблюдаемой особенности конкуренцией двух независимых механизмов перестройки системы.

В заключение остановимся на двух наиболее существенных фактах, которые должны быть приняты во внимание при дальнейшей оптимизации выбора области значений параметров.

По ИК спектрам поглощения $\text{KEg}(\text{MoO}_4)_2$ в [9] ($T \approx 2$ и 4 К) при 9 кЭ был обнаружен резкий излом в полевой зависимости g -фактора на возбужденном дублете в направлении оси a . В поле, превышающем 30 кЭ (т.е. все еще существенно ниже поля ФП), практически достигается полученное в ЭПР значение g -фактора. Поэтому можно предположить, что обнаруженная аномалия в ИК поглощении связана с динамическими эффектами и уже не существенна в области ФП. Следовательно, можно использовать данные ЭПР на термически возбужденных ионах, которые и проявляются в термодинамике. Однако эта ситуация требует тщательного анализа и представляет принципиальный интерес с точки зрения выбора параметров модели.

В калий-эрбиевом молибдате положения энергетических уровней «актуальных» электронных возбуждений РЗ ионов (без внешнего поля) практически не изменяются в широком температурном интервале [14,22]. Этот факт не принимался нами во внимание при выборе модели, однако последующие вычисления показали, что поляронное взаимодействие приводит к температурной зависимости энергии электронного возбуждения при температурах $T \gtrsim \Delta$. Эта зависимость может быть в какой-то степени скомпенсирована выбором вибронной константы, но этот путь разрешения вопроса кажется неэффективным. Не исключено, что этот простой факт может быть серьезным аргументом для выбора существенно иных соотношений для параметров модели — с малыми значениями как поляронного параметра,

так и кристаллического поля Δ . Однако при этом необходимо включить новые механизмы «ангармонизма», подавляющего ФП в отсутствие поля и приводящего к индуцированному переходу Γ рода. Ими могут быть либо ангармонизм «грубой» части адиабатического потенциала, либо учет квадратичных вибронных слагаемых.

4. Выводы

Вибронная модель, описывающая структурный ФП, представлена в виде, позволяющем учитывать реальную геометрию g -тензоров основного и возбужденного крамерсовых дублетов и произвольную ориентацию внешнего магнитного поля. Рассмотренные варианты модели учитывают отсутствие ФП в системе без приложенного магнитного поля и соответствуют предположению об основной роли статического кристаллического поля в формировании дублетов РЗ ионов и отделяющей их энергии Δ .

Основным фактором, ответственным за наличие индуцированного магнитным полем ФП Γ рода и определяющим его критическую температуру, в этой модели является взаимодействие поляронного типа (коммутирующая с кристаллическим полем часть электрон-решеточного взаимодействия). Вибронная связь дублетов уменьшает поле ФП и вследствие своей зависимости от ориентации магнитного поля может приводить к появлению критической точки на фазовой диаграмме при отклонении поля от оси кристалла a с малым g -фактором.

Рассмотренные примеры дают характерную слабую зависимость поля ФП от температуры и некоторое его уменьшение при отклонении магнитного поля от оси a . Однако наиболее существенная особенность — появление критической точки при малых углах отклонения при температуре существенно ниже критической — проявляется очень слабо. По этому признаку более тщательного изучения заслуживает вариант модели, в котором поляронная и вибронная части взаимодействия определяются независимыми смещениями (одним из последних может быть однородная деформация).

Оценки и численные результаты показали, что в выбранной нами области значений параметров не коммутирующая с кристаллическим полем часть зеэмановской энергии существенно не влияет на свойства фазовых переходов и особенности фазовых диаграмм.

Анализ сложившейся ситуации показывает, что дальнейшее продвижение в объяснении микроскопического механизма наблюдаемых в

$\text{KCr}(\text{MoO}_4)_2$ явлений требует, в первую очередь, теоретического изучения наблюдавшейся в [9] аномалии в поведении g -фактора возбужденного дублета и температурной стабильности уровня электронного возбуждения [14,22]. Очень информативным могло бы быть продолжение экспериментальных исследований ИК поглощения [9] в область магнитных полей, соответствующих фазовому переходу.

Автор благодарен В. И. Кутько за многочисленные полезные обсуждения по теме работы, М. И. Кобцу, А. Г. Андерсу и А. С. Черному за разъяснение многих деталей эксперимента.

1. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. А. И. Звягин, С. Д. Ельчанинова, Т. С. Стеценко, Л. Н. Пелих, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **1**, 79 (1975).
3. G. A. Gehring and K. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1 (1975)
4. И. Б. Берсукер, В. З. Полингер, *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*, Наука, Москва, (1983).
5. М. Д. Каплан, *ФТТ* **26**, 89 (1984).
6. В. И. Кутько, В. А. Пашенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
7. Е. Н. Хацько, Ю. В. Переверзев, М. И. Кобец, В. А. Пашенко, В. И. Кутько, *ФНТ* **21**, 1061 (1995).
8. М. И. Кобец, *ФНТ* **26**, 96 (2000).
9. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, А. А. Степанов, Н. М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
10. В. И. Кутько, М. И. Кобец, *ФНТ* **22**, 1447 (1996).
11. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пашенко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
12. А. М. Пшисуха, А. С. Черный, А. И. Звягин, *ФНТ* **1**, 473 (1975).
13. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный, *ФНТ* **2**, 339 (1976).
14. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, Н. М. Нестеренко, А. А. Гурскас, *ФНТ* **22**, 785 (1996).
15. A. Orendacheva, M. Orendach, V. Bondarenko, A. G. Anders. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1125 (1998).
16. Г. А. Звягина, А. А. Звягин, *ФНТ* **26**, 482 (2000).
17. А. С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, Москва (1976).
18. В. М. Агранович, *Теория экситонов*, Наука, Москва (1968).
19. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
20. Ю. В. Переверзев, *ФНТ* **22**, 289 (1996).
21. V. G. Borisenko, Ju. V. Pereverzev, and A. A. Loginov, *Cond. Mat. Phys.* No 1, (1999).

22. Г. И. Фролова, Л. Е. Резник, И. Е. Пауков, *ФТТ* **23**, 2160 (1981).
23. А. Г. Андерс, С. В. Волоцкий, О. Э. Зубков, *ФНТ* **19**, 731 (1993).
24. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **285**, 542 (1965).
25. Р. Ф. Клевцова, С. Б. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1977).

Magnetic field induced phase transitions
in a vibronic model for $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$

A. A. Loginov

A region of the parameters values of the vibronic model with the Kramers magnetic

ions is considered in which the phase transitions with varying temperature (T) are forbidden in zero magnetic field (H). The phase diagrams $H-T$ ($\theta = 0$, angle θ determines the field orientation about the crystal symmetry axis) and $\theta-H$ ($T = \text{const}$) are constructed numerically in the mean field approximation. The results are compared with the phase diagrams of the $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ crystal.