Физика низких температур, 1995, т. 21, № 11, с. 1169–1173 УДК 537.6

Неравновесный фазовый переход в $KEr(MoO_4)_2$

В. И. Кутько, М. И. Кобец

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:kutko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 8 июня 1995г.

Проведены измерения релаксационного поглощения СВЧ мощности в $KEr(MoO_4)_2$ в критической области структурного фазового перехода типа кооперативного эффекта Яна—Теллера, индуцированного внешним магнитным полем, при различной мощности СВЧ поля. Обнаружена особенность в поведении релаксационного пика, имеющая пороговый характер по мощности СВЧ накачки. Полученные результаты интерпретируются как неравновесный фазовый переход, индуцированный СВЧ полем, с образованием когерентной структуры на фононах.

Проведено виміри релаксаційного поглинання НВЧ потужності в $KEr(MoO_4)_2$ в критичній області структурного фазового переходу типу кооперативного ефекту Яна—Теллера, індукованого зовнішнім магнітним полем, при різній потужності НВЧ поля. Виявлено особливість в поведінці релаксаційного піку, яка має пороговий характер по потужності НВЧ накачки. Одержані результати інтерпретуються як нерівноважний фазовий перехід, індукований НВЧ полем, з виникненням когерентної структури на фононах.

Соединение $KEr(MoO_4)_2$ входит в семейство двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, в большинстве из которых наблюдаются низкотемпературные структурные фазовые переходы, обусловленные кооперативным эффектом Яна—Теллера (КЭЯТ) [1,2]. Первое возбужденное электронное состояние редкоземельного иона в этих соединениях расположено близко к основному уровню (10–20 $см^{-1}$), поэтому даже при наличии низкой локальной симметрии ян-теллеровских центров (C_2) электрон-решеточное взаимодействие может снять квазивырождение низколежащих электронных состояний и привести к фазовому переходу. Однако в $KEr(MoO_4)_2$ структурный фазовый переход не происходит при понижении температуры вплоть до 2 К [3]. Предполагается, что энергия взаимодействия ян-теллеровских центров A в этом кристалле меньше величины расщепления нижайших уровней энергии $\Delta E \approx 15$ $см^{-1}$ [4].

Ранее было установлено, что при ориентации внешнего магнитного поля $H \parallel a$ (a — ось второго порядка, лежащая в плоскости спайности), g-фактор спектроскопического расщепления первого возбужденного электронного уровня ионов Er^{3+} больше g-фактора основного состояния [3]. Поэтому в магнитном поле соотношение $A < \Delta E$ может измениться, и появятся условия, при которых может произойти фазовый переход. Индуцирование структурной неустойчивости внешним магнитным полем наблюдалось экспериментально [4,5]. В этих работах получены (H, T)- и (H, φ)-фазовые диаграммы кристалла (здесь φ —угол между направлением поля H в плоскости спайности, и ромбической осью a кристалла). Определены критическая температура и критическое магнитное поле, а также критические углы, при которых линия фазовых переходов первого рода становится линией переходов второго рода.

В этих критических точках, а также на линиях фазового перехода второго рода в спектре СВЧ поглощения наблюдается острый пик, обусловленный разупорядоченностью системы в критической области. При изменении частоты накачки значение магнитного поля, при котором наблюдается этот пик, не изменяется. Поэтому мы считаем, что это нерезонансное поглощение и наблюдаемый пик имеют релаксационную природу. Ввиду того что в критической области (где наблюдается релаксационное поглощение) система обладает значительной нелинейностью (большими временами релаксации), мы предприняли попытку исследовать неравновесное состояние в $KEr(MoO_4)_2$ в условиях воздействия СВЧ излучения. Имеются основания считать, что пороговое значение мощности СВЧ поля для создания нелинейного режима в этих условиях (вблизи точки схождения линий лабильности) будут значительно ниже, чем для системы, которая находится в условиях, далеких от критических.

Создание сильно неравновесного состояния может привести к неравновесным фазовым переходам в связанной электрон-фононной системе. По-

© В. И. Кутько, М. И. Кобец, 1995

пытка обнаружения такого перехода была основной задачей настоящей работы.

1. Особенности структуры $KEr(MoO_4)_2$ и методика эксперимента

Соединение $KEr(MoO_4)_2$ кристаллизуется в структуру ромбической сингонии (пространственная группа D_{2h}^{14}) с параметрами элементарной ячейки $a = 5{,}063$ Å; $b = 18{,}250$ Å; $c = 7{,}915$ Å, содержащей четыре формульные единицы вещества [6,7]. В целом структура состоит из слоев $[Er(MoO_4)_2]_\infty^-$, чередующихся со слоями ионов щелочного металла K^+. Ввиду слабой связи ионов K^+ со слоями $[Er(MoO_4)_2]_\infty^-$ кристаллы $KEr(MoO_4)_2$ имеют ярко выраженную слоистость с плоскостью спайности (010). Особенностью структуры $KEr(MoO_4)_2$ является цепочечное расположение ионов Er^{3+} внутри слоя $[Er(MoO_4)_2]_\infty^-$ вдоль кристаллографического направления [001]. Локальная симметрия ионов Er^+ низкая (C_2), поэтому нижайший мультиплет иона Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) расщепляется кристаллическим полем на восемь крамерсовых дублетов с расстоянием от основного до двух ближайших уровней 15,4 и 30,5 $см^{-1}$ [3]. Кристаллы $KEr(MoO_4)_2$ с характерными размерами $10\times10\times1$ мм, выращенные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, были розового цвета и имели пластинчатый слюдообразный вид. Исследования проводились на ЭПР спектрометре отражательного типа со сверхпроводящим соленоидом ($H = 75$ кЭ) в диапазоне частот 18–30 ГГц и температурном интервале 1,9–4,2 К. Для измерения использовались образцы размерами $2\times2\times0{,}2$ мм.

Измерения проводились при $T = 1{,}9$ К на частоте $\nu = 18{,}7$ ГГц в следующей последовательности. Сначала вращением образца в плоскости (010) ориентировали вектор напряженности магнитного поля вдоль оси a. Как было установлено в [5], напряженность поля, при котором наблюдается фазовый переход I рода, достигает экстремального значения $H_c \approx 41{,}5$ кЭ при ориентации H вдоль оси a. Затем вращением образца в этой же плоскости добивались отсутствия в спектре поглощения гистерезиса по магнитному полю. При ориентации внешнего магнитного поля H под углом, близким к 4,5° к оси a, фазовый переход I рода переходит в фазовый переход II рода. В этой критической области не наблюдалась зависимость спектра поглощения от величины магнитного поля при различных уровнях мощности СВЧ поля.

2. Экспериментальные результаты.

На рис.1 представлены зависимости СВЧ поглощения кристалла $KEr(MoO_4)_2$ от внешнего магнитного поля H при различных уровнях мощности накачки. Как видно из рисунка, при малой мощности СВЧ накачки в спектре поглощения наблюдается релаксационный пик, максимум которого соответствует полю $H \approx 38{,}5$ кЭ. При достижении определенного значения уровня мощности СВЧ накачки в области максимума релаксационного пика появляется узкий провал, глубина которого увеличивается с увеличением интенсивности высокочастотного поля. По мере увеличения мощности СВЧ поля провал расширяется и в центре провала появляется новый пик поглощения. Положение этого пика по магнитному полю совпадает с положением первоначального максимума, который наблюдался при малом уровне мощности накачки. С появлением нового пика форма полосы СВЧ поглощения приобретает три максимума. Два боковых максимума с увеличением мощности СВЧ поля уширялись, смещаясь по магнитному полю

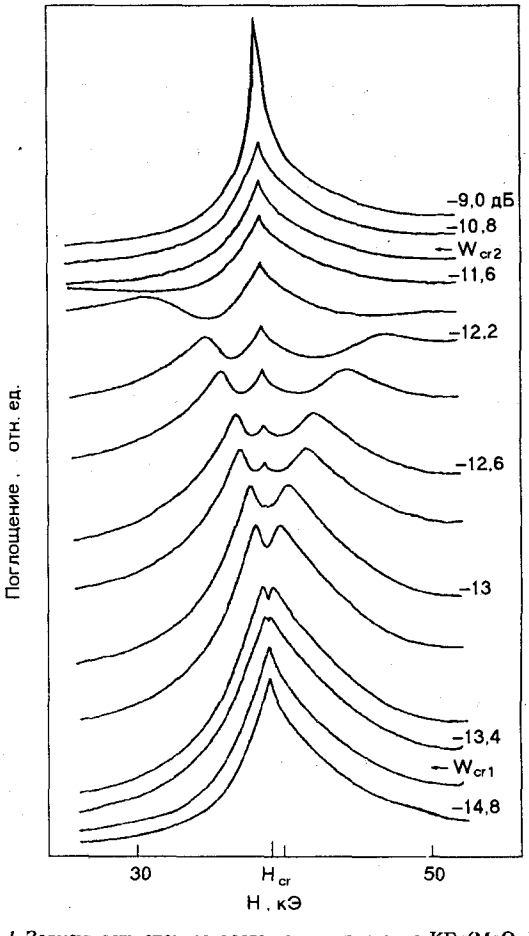

Рис. 1. Зависимость спектра поглощения кристалла $KEr(MoO_4)_2$ от величины внешнего магнитного поля при различной величине СВЧ мощности накачки ($\mathbf{H} \parallel a$; $\mathbf{h}_\omega \parallel c$, $\mathbf{h}_\omega$ — вектор высокочастотного магнитного поля; $\nu = 18{,}7$ ГГц; $T = 1{,}9$ К).

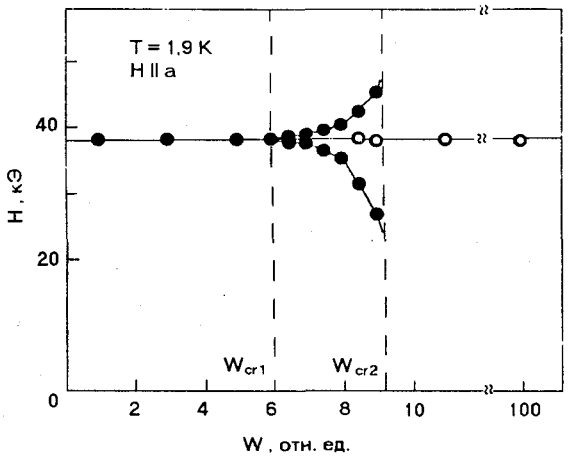

Рис. 2. (*H, W*)-фазовая диаграмма динамического состояния кристалла $KEr(MoO_4)_2$, *H* — внешнее магнитное поле, *W* — мощность СВЧ накачки; ● — положение максимумов пиков поглощения, соответствующих неупорядоченной фазе; ○ — положение максимумов пиков поглощения, соответствующих динамически упорядоченной фазе.

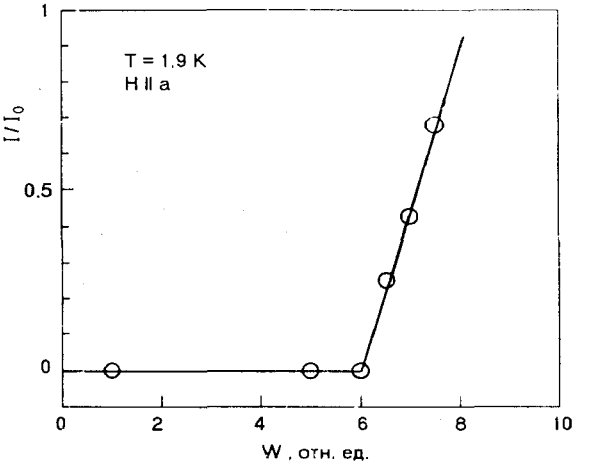

Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности «провала» на релаксационном пике поглощения от величины мощности СВЧ поля. (I_0 — интенсивность релаксационного пика поглощения).

вправо и влево относительно нового центрального пика, и в дальнейшем исчезали. Увеличение мощности накачки приводило к сужению и росту интенсивности нового пика без заметных аномалий. Из полученных экспериментальных данных, представленных на рис. 1, была построена зависимость напряженностей магнитных полей *H*, при которых наблюдались пики поглощения, от мощности накачки СВЧ поля *W*. Эта зависимость показана на рис. 2, на рис. 3 приведена зависимость величины провала на релаксационном пике от величины мощности СВЧ поля.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Полученные результаты не могут быть объяснены предположениями о перегреве образца и о насыщении поглощения, обусловленном большими временами релаксации. Поставленные нами эксперименты показали отсутствие этих эффектов.

Для объяснения описанной выше эволюции спектра поглощения мы привлекли концепцию неравновесного фазового перехода. Основанием для такого предположения является тот факт, что описанное явление имеет пороговый характер зависимости от величины мощности СВЧ накачки. Кроме того, как видно из рис. 3, наблюдается линейная зависимость величины «провала» на релаксационном пике от величины мощности СВЧ поля. Обычно в спектроскопии интенсивность полос поглощения, которые при фазовых переходах II рода «возгораются», связывают с поведением квадрата параметра порядка. В нашем случае имеет место зависимость типа $\eta \propto \alpha(W - W_{cr})^{1/2}$ (величина η характеризует концентрацию упорядоченной фазы). Вид наблюдаемой зависимости характерен для неравновесных фазовых переходов в критической области [8].

Как уже отмечалось, в критической области структурного фазового перехода, индуцированного внешним магнитным полем в кристалле $KEr(MoO_4)_2$, СВЧ полем возбуждается релаксационная мода. При этом происходит накачка электронной подсистемы, возбуждение которой затем релаксирует на фононную подсистему. Вследствие сильной электрон-фононной связи ян-теллеровских центров время релаксации электронной подсистемы пренебрежимо мало. Фононная подсистема отдает энергию в термостат значительно медленнее, поскольку кристалл находится в критической области структурного фазового перехода, где эффективны процессы взаимодействия фононов между собой [9]. Мы полагаем, что значительное отличие времени релаксации электронных возбуждений от времени установления термодинамического равновесия в решетке создает сильно неравновесное состояние в подсистеме фононов: образуются «перегретые» фононы.

При распаде релаксационного возбуждения на фононные должны выполняться законы сохранения импульса и энергии

$$\mathbf{k} + \sum_n \mathbf{k}_n = 0\,, \quad \omega + \sum_n \omega_n = 0\,,$$

где $\omega_n = \omega_n(\mathbf{k})$ — закон дисперсии для *n*-й ветви фононного спектра ($\mathbf{k}$ — волновой вектор). В случае, когда основную роль играют трехчастичные процессы, законы сохранения принимают вид

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_1) + \omega(\mathbf{k}_2)\,, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2\,,$$

т.е. происходит распад релаксационной ветви на две фононные. Для того чтобы этот процесс происходил эффективно, необходимо выполнение условия $\omega_{k(k=0)} \neq 0$. В нашем случае оно выполняется.

Рассмотрим, с какими ветвями колебательного спектра взаимодействует релаксационная мода. Кристалл $KEr(MoO_4)_2$ имеет точечную группу симметрии D_{2h}. Поскольку релаксационное колебание возбуждается электромагнитной волной с волновым вектором $k = 0$, оно может быть связано с комбинациями фононов вида

$$(q_x, 0, 0) + (-q_x, 0, 0), \quad (0, q_y, 0) + (0, -q_y, 0),$$
$$(0, 0, q_z) + (0, 0, -q_z).$$

Представления пространственной группы для этих комбинаций векторов содержат неприводимые представления точечной группы D_{2h}. Симметрия возбуждения релаксационного колебания — B_{1g}. Теоретико-групповое рассмотрение показывает, что релаксационное колебание может взаимодействовать с парами низкочастотных колебаний следующих типов симметрии:

$$B_{2u}(0, 0, q_z) + B_{3u}(0, 0, -q_z),$$
$$B_{2u}(q_x, 0, 0) + B_{3u}(-q_x, 0, 0),$$
$$B_{2u}(0, q_y, 0) + B_{3u}(0, -q_y, 0).$$

Отметим, что в первом случае возбуждаются две поперечные волны, во втором и третьем — одна поперечная и одна продольная. Обычно считается, что более вероятен распад электронного возбуждения на поперечные колебания, так как они более низкоэнергетические [10].

Конкретные вычисления времени релаксации электронного возбуждения представляют собой сложную задачу. Однако в нашем случае это время очень мало. Из-за сильного примешивания верхнего штарковского уровня реализуется ван-флековский механизм релаксации. Иными словами, в системе выполняются условия для реализации «узкого фононного горла».

Более того, учитывая ян-теллеровскую природу индуцируемого магнитным полем фазового перехода, естественно предположить, что хотя бы одна фононная мода линейно связана с релаксационной («псевдоспиновой») модой и является параметром порядка структурного фазового перехода.

Для простоты описания процесса релаксации ограничимся одномерной моделью трехчастичного взаимодействия. Гамильтониан взаимодействующих волн с амплитудами a_k, a_{k_1}, a_{k_2}, для которых выполняются условия распада, определенные ранее, имеет вид [11]

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\omega_k a_k a_k^* + \omega_{k_1} a_{k_1} a_{k_1}^* + \omega_{k_2} a_{k_2} a_{k_2}^*\right) +$$
$$+ \left(V_{k,-k_1,-k_2} a_k a_{k_1}^* a_{k_2}^* + V_{k,-k_1,-k_2}^* a_k^* a_{k_1} a_{k_2}\right).$$

Здесь a_k и a_k^* — комплексные амплитуды. Следует заметить, что постоянная взаимодействия волн V_{k, k_1, k_2} является параметром нелинейности среды. Учет нелинейного взаимодействия в критической области, в которой проводился эксперимент, кажется физически оправданным и существенно важным.

Данная модель справедлива для нескольких нелинейных режимов, остановимся на одном из них, который называется распадной неустойчивостью. Будем считать, что одна из волн имеет достаточно большую амплитуду, которая не изменяется во времени под действием двух других волн. Оставшиеся две волны участвуют во взаимодействии, так как волны находятся в нестационарной среде. Решение уравнений движения показывает, что амплитуды этих волн экспоненциально возрастают с инкрементом, пропорциональным потенциалу их взаимодействия. Полученная неустойчивость является начальной стадией эволюции нелинейного процесса возбуждения системы. В дальнейшем система приобретает сильно неравновесный характер, который в итоге приводит к образованию пространственно-временной когерентной структуры на колебаниях решетки. В работе [12] авторы обсуждали возможность реализации пространственно-периодической структуры солитонных возбуждений на колебаниях ангармонической цепочки.

В заключение следует отметить следующее.

1. Необычная зависимость релаксационного пика (бифуркация) от величины мощности СВЧ поля.

2. Пороговый эффект возникновения бифуркации по мощности накачки.

3. Сужение релаксационного пика при величине СВЧ поля, превышающей пороговое значение.

Это позволяет утверждать, что в $KEr(MoO_4)_2$ при определенном уровне мощности накачки реализуется пространственно-временная когерентная структура на колебаниях кристаллической решетки. Низкий порог по мощности (несколько ватт на $см^3$ вещества) образования этой структуры, по-видимому, обусловлен тем, что кристалл $KEr(MoO_4)_2$ находится в критической области структурного фазового перехода типа КЭЯТ и обладает квазиодномерной цепочечной структурой ян-теллеровских центров.

Если наши представления верны, то дальнейшая эволюция системы, по-видимому, должна описываться универсальным сценарием Фейгенбаума [14].

Авторы благодарны В. В. Еременко за интерес и поддержку, Н. Ф. Харченко, М. М. Богдану, Ю. В. Переверзеву, А. Г. Андерсу за полезное обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS, грант 94-935.

1. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. M. Y. Leask, A. C. Tropper, and M. R. Welle, *J. Phys.* **C14**, 3481 (1981).
3. В. И. Кутько, Ю. Н. Харченко, А. А. Степанов, Н. М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
4. В. И. Кутько, В. А. Пащенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
5. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 469 (1995).
6. Р. Ф. Клевцов, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
7. В. И. Спицын, В. К. Трунов, *ДАН СССР* **185**, 854 (1969).
8. В. Хорстхемке, Р. Лефевр, *Индуцированные шумом переходы*, Мир, Москва (1987).
9. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы*, Мир, Москва (1984).
10. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
11. Г. М. Заславский, Р. З. Сагдеев, *Введение в нелинейную физику*, Наука, Москва (1988).
12. А. С. Ковалев, М. М. Богдан, *Физика многочастичных систем* **13**, 20 (1988).
13. M. J. Feigenbaum, *Los Alamos Seience* **1**, N1, 4 (1980).

Nonequilibrium phase transition in $KEr(MoO_4)_2$

V. I. Kutko and M. I. Kobets

Relaxation absorption of the microwave power in $KEr(MoO_4)_2$ has been measured in the critical region of the structural phase transition of the cooperative Jahn—Teller effect type, which is induced by external magnetic field with varying microwave power. A feature of the relaxation peak has been revealed, which has a threshold character with respect to the microwave power pumping. The results obtained are interpreted as a non-equilibrium phase transition induced by microwave field accompanied by formation of a coherent structure at phonons.