Физика низких температур, 1996, т. 22, № 3, с. 289–292 УДК 538.945

Структурный переход, индуцируемый магнитным полем в кристалле с сильной анизотропией g-тензора редкоземельных ионов

Ю. В. Переверзев

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

Статья поступила в редакцию 3 августа 1995 г.

Дано теоретическое описание структурного фазового перехода в магнитном поле. Причиной перехода является сильная анизотропия g-тензора магнитного иона и магнитный аналог эффекта Яна-Теллера на основном дублете. Смоделировано взаимодействие структурного параметра порядка с магнитным полем. Достигнуто согласие с экспериментальными результатами в кристалле $KEr(MoO_4)_2$.

Дано теоретичний опис структурного фазового переходу в магнітному полі. Причина переходу пов'язана з сильною анізотропією g-тензора магнітного іона та з магнітним аналогом ефекту Яна-Теллера на основному дублеті. Змодельовано взаємодію структурного параметра впорядкування з магнітним полем. Досягнено погодження з експериментальними результатами в кристалі $KEr(MoO_4)_2$.

Авторы статьи [1] обнаружили в кристалле $KEr(MoO_4)_2$ низкотемпературный фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем. Результаты дальнейшего изучения этого интересного явления изложены в работе [2]. По наблюдению аномалии поглощения высокочастотного (ВЧ) поля в диапазонах внешних полей $H \simeq 30$–45 кЭ и температур $T \simeq 1{,}8$–5 К ими выявлена и построена на плоскости магнитное поле — температура (H,T-плоскость) фазовая кривая, которая разделяет упорядоченную и неупорядоченную фазы. При отклонении поля от симметричного направления на H,T-плоскости наблюдаются линии, на которых поглощение ВЧ поля также велико.

Задача настоящей работы состояла в разработке теоретической модели, раскрывающей причины этого явления и описывающей зависимости линий аномального поглощения ВЧ поля на H,T-плоскости.

Прежде чем перейти к построению модели, приведем основные характеристики энергетического спектра иона Er^{3+}. Основной мультиплет $^4I_{15/2}$ иона в кристалле $KEr(MoO_4)_2$ расщепляется на восемь крамерсовских дублетов, хорошо разделенных по энергии. Первый возбужденный дублет отстоит от основного на величину $\Delta E \approx 15$ см$^{-1}$ [2]. Характерной особенностью иона Er в кристалле является сильная анизотропия g-тензора. Его значения для основного и первого возбужденного дублетов примесного Er^{3+} в $KY(MoO_4)_2$ были измерены в [3]. Главные значения g-тензора основного дублета таковы: $g_x \approx 0{,}67$; $g_y \approx 0{,}3$; $g_z \approx 16{,}67$. Главные оси x, z двух неэквивалентных позиций иона расположены в a,c-плоскости кристалла и развернуты относительно этих осей на угол $\pm 9°$. В работе [4] отмечено, что при переходе к магнитоконцентрированному кристаллу угол разворота уменьшается. Авторы работы [5], исследуя ЭПР в $KEr(MoO_4)_2$, пришли к выводу, что такой разворот вовсе отсутствует и оси x, z совпадают с осями a, c, что далее предполагается и нами. Общим утверждением работ [3–5], важным для нас, является то, что параметр $g_z / g_x >> 1$.

Теоретическое исследование явления, наблюдавшегося в [2], должно объяснить два момента. Во-первых, крутую зависимость температуры фазового перехода от магнитного поля при его строгой ориентации вдоль оси x. Во-вторых, смещение максимума поглощения ВЧ поля в область меньших полей при отклонении поля от оси x.

В [2] высказано предположение, что основой для индуцирования фазового перехода магнитным полем являются близко расположенные основной и возбужденный дублеты. Приложенное магнитное поле уменьшает расстояние между нижайшими уровнями основного и возбужденного дублетов, и в некотором поле лигандное окружение магнитного иона деформируется из-за эффекта Яна-Теллера, и происходит фазовый переход. Если основы-

© Ю. В. Переверзев, 1996

ваться на результатах работы [3] и в особенности [5], то сближение указанных уровней из-за большой величины ΔE невелико. Учитывая, что температуры индуцируемых фазовых переходов $T \ll \Delta E$, можно утверждать, что проявление уровней возбужденного дублета в балансе энергий также мало. По изложенным причинам возбужденный дублет нами не учитывается, а модель фазового перехода строится при учете только основного дублета.

Приложенное вдоль оси x магнитное поле расщепляет указанный дублет с малым g_x-фактором. Система выиграет в магнитной энергии, если кристалл деформируется так, чтобы g-фактор по направлению магнитного поля увеличился (магнитный аналог эффекта Яна-Теллера [6]). Смоделируем увеличение g-фактора следующим образом. Предположим, что ближайшее лигандное окружение магнитного иона (комплекс) в основном формирует его кристаллическое поле и, в частности, сильную анизотропию g-тензора. Допустим, что комплекс обладает жесткостью, т.е. как целое может проворачиваться в плоскости x, z относительно остальной решетки без изменения главных значений g-тензора. Для простоты предполагаем, что кристаллическое поле остальной решетки, действующее на комплекс, обладает сферической симметрией. При повороте комплекса на угол θ от оси z гамильтониан основного дублета иона в магнитном поле, направленном вдоль оси x, имеет вид

$$\hat{H} = -g(\theta)\mu H S_{z1} \ , \qquad (1)$$

где

$$g(\theta) = [g^2 \sin^2\theta + g_x^2]^{1/2} \ ;$$

$$g^2 = g_z^2 - g_x^2 \ ; \qquad (2)$$

μ — магнетон Бора; H — величина магнитного поля; S_{z1} — проекция спинового оператора в системе координат, в которой $\hat{H}$ имеет простейший вид (1). Величина спина равна 1/2. При повороте комплекса деформационная энергия повышается (в простейшем случае $\sim \theta^2$). Предполагая, что поворотные степени свободы комплексов взаимодействуют, можно выписать неравновесный термодинамический потенциал Ландау системы комплексов, разложенный по параметру порядка θ:

$$f_c(T) = -\frac{1}{2}a(T)\,\theta^2 + \frac{1}{4}b(T)\,\theta^4 + \frac{1}{6}c(T)\,\theta^6 \ . \qquad (3)$$

Аналитические температурные зависимости параметров $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ можно найти, если смоделировать гамильтониан системы взаимодействующих комплексов. Здесь только укажем, что параметр, связанный с потенциальной энергией отдельного комплекса, превосходит по величине параметр взаимодействия комплексов и поэтому в отсутствие магнитного поля в кристалле фазовый переход не наблюдается ($a(T) > 0$ во всем температурном диапазоне). Отметим, что подобное поведение имеют ферро-и антиферромагнетики с сильной одноионной анизотропией [7], которые в отсутствие поля не упорядочиваются. В магнитном поле термодинамический потенциал, согласно (1), (3), имеет вид

$$f(T, H) = f_c(T) - T \ln\left(2 \operatorname{ch}\frac{g(\theta)\mu H}{2T}\right) \ . \qquad (4)$$

При малых θ уравнение (4) принимает форму (3) с перенормированными параметрами

$$a^*(T, H) = a(T) - \gamma q T \operatorname{th} q \ ,$$

$$b^*(T) = b(T) + 2\gamma q T\left[\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{4}\gamma\right)\operatorname{th} q - \frac{\gamma q}{4}\operatorname{ch}^{-2} q\right] \ , \qquad (5)$$

где $\gamma = g^2/g_x^2$, $q = g_x \mu H/(2T)$. Перенормировку параметра $c(T)$ не приводим, считая ее малой. Стандартное исследование полученного неравновесного потенциала позволяет описать линию фазовых переходов первого рода, переходящую в линию фазовых переходов второго рода, которые наблюдались в [2]. Кривая фазовых переходов второго рода и граница устойчивости парамагнитной фазы ($\theta = 0$) при фазовых переходах первого рода описываются уравнением

$$a^*(T, H) = 0 \ . \qquad (6)$$

Линия фазовых переходов первого рода (равенство термодинамических потенциалов упорядоченной и парамагнитной фаз) определяется соотношением

$$a^*(T, H) = \frac{3}{16}(b^*(T, H))^2/c(T) \ . \qquad (7)$$

Если предположить, что $c(T) \gg |b^*(T, H)|$, то линии фазовых переходов первого и второго рода можно приближенно описать уравнением (6)

$$a(T) = \gamma q T \operatorname{th} q \ . \qquad (8)$$

При $T \to 0$ кривая, описываемая (8), заканчивается в критическом поле $\mu H_{cr} = 2g_x a(0)/g^2$. В диапазонах полей и температур, в которых наблюдалась фазовая кривая в [2] (см. рис. 5 в [2]), и при значении g_x, приведенном выше, $q \ll 1$ и (8) преобразуется к виду

$$T = \frac{(g\mu)^2}{4a(T)}H^2 \ . \qquad (9)$$

Если не обращать внимания на температурную зависимость параметра $a(T)$, то из (9) следует, что

температура фазового перехода увеличивается с ростом магнитного поля по параболическому закону с большим коэффициентом $\sim g^2 >> 1$. Найденная зависимость $T(H)$ качественно согласуется с зависимостью, выявленной в работе [2]. Из количественного согласия (9) с экспериментом можно найти температурную зависимость $a(T)$. Так, при $T = 5$; 1,8 К $a(T)$ соответственно ≈ 90; 250 К. Значение $b(T)$ можно восстановить только в трикритической точке, которая, согласно [2], имеет координаты $H = 41{,}5$ кЭ; $T = 5$ К. В этой точке

$$b^*(T, H) = 0 \ , \tag{10}$$

и, следовательно, $b(5) \approx -600$ К. Поскольку параметр порядка в упорядоченной фазе в [2] не измерялся, невозможно оценить значение $c(T)$. Рост $a(T)$ с понижением температуры, отрицательные значения $b(T)$, по-видимому, указывают на то, что потенциальная энергия комплекса в кристалле $u(\theta)$ имеет вид трехъямного потенциала с минимумами при $\theta = 0$; $\pm\theta_0$ и что значений $\pm\theta_0$ комплекс достигает при $T \lesssim 5$ К.

Что произойдет, если магнитное поле отклонить от оси x на угол φ? В этом случае гамильтониан взаимодействия с магнитным полем получается из (1) путем замены $g(\theta)$ на $g(\theta + \varphi)$. После такой же замены в (4) получим неравновесный термодинамический потенциал. Основываясь на его структуре, приведем без доказательства вполне очевидные утверждения. При $\varphi \neq 0$ линия фазовых переходов второго рода исчезает. Линия фазовых переходов типа жидкость — пар будет существовать в интервале углов $0 < \varphi < \varphi_c$, где φ_c — критический угол, зависящий от T и H. Отметим, что в работе [2] наблюдаются линии аномального поглощения ВЧ поля при удалении от кривых фазовых переходов (см., например, рис. 4 в [2] при $\varphi > 4{,}5°$). Мы полагаем, что координаты аномального поглощения ВЧ поля на H,T-плоскости совпадают с координатами максимума обобщенной восприимчивости $\theta'_\varphi = d\theta/d\varphi$. Задачей настоящей статьи не является построение теории поглощения ВЧ поля, но достаточно очевидно, что при приложении ВЧ поля в плоскости x, z и перпендикулярно постоянному, это поглощение связано с восприимчивостью θ'_φ. Полное аналитическое исследование по определению положения максимума восприимчивости на H,T-плоскости удается провести при малых углах φ вблизи кривой фазовых переходов второго рода. В этом случае можно исходить из следующего потенциала:

$$f = \frac{1}{2}a^*\theta^2 + \frac{1}{4}b^*\theta^4 - a\,\theta\,\varphi \ . \tag{11}$$

В (11) и ниже для краткости опускаются аргументы у функции и параметров. На линии фазовых переходов (при $\varphi = 0$) параметр a^* удовлетворяет уравнению (6), параметр же b^* на линии и в ее окрестности больше нуля. Равновесное значение θ, согласно (11), удовлетворяет уравнению

$$a^*\theta + b^*\theta^3 = a\varphi \ , \tag{12}$$

Максимум восприимчивости θ'_φ по полю при постоянных T, φ

$$\theta'_\varphi = \frac{a}{a^* + b^*\theta^2} \tag{13}$$

достигается в минимуме знаменателя (13):

$$\theta'_H = -\frac{2}{3}\frac{a^2 a^{*'}_H}{a\varphi} \ . \tag{14}$$

С другой стороны, из (12) найдем

$$\theta'_H = -\frac{\theta^2(b^{*'}_H\theta^2 + a^{*'}_H)}{3a\varphi - 2a^*\theta} \tag{15}$$

Величины типа $a^{*'}_H$ обозначают частные производные da^*/dH. Соотношения (12), (14), (15) позволяют найти уравнение линии максимумов восприимчивости θ'_φ на H,T-плоскости при различных φ. Приведем результат решения этих уравнений, из которого, в частности, следует, что по переменным H, T эта линия располагается в области парафазы. Обозначая через H_c, T_c значения поля и температуры на линии фазовых переходов второго рода и, полагая $H = H_c - \Delta H$, найдем

$$\Delta H = \alpha\varphi^{2/3} \ , \tag{16}$$

где

$$\alpha = 3\frac{g_x}{g^2}\left(\frac{b^*}{2}\right)^{1/3}\frac{a^{*2/3}}{\operatorname{th} q + q\operatorname{ch}^{-2} q} \ .$$

В коэффициенте α значения параметров a^*, b^*, q берутся при H_c, T_c. Из (16) следует, что величина магнитного поля на линии максимумов убывает с ростом φ. Этот результат согласуется с наблюдаемым в эксперименте. На линии максимумов параметр порядка меняется по закону $\theta \sim \varphi^{1/3}$, восприимчивость ведет себя как $\theta'_\varphi \sim \varphi^{-2/3}$ и при $\varphi \to 0$ расходится.

Таким образом, предлагаемая модель структурного фазового перехода в магнитном поле правильно описывает основные зависимости линий фазовых переходов и максимумов восприимчивости на H,T-плоскости для кристалла $KEr(MoO_4)_2$. Крутая зависимость температуры фазовых переходов связана с сильной анизотропией g-тензора ($g_z/g_x >> 1$). Линия фазовых переходов второго

рода существует только при симметричном направлении магнитного поля ($\varphi = 0$). Отметим еще раз, что модель учитывает только основной крамерсовский дублет.

Рассмотренная модель справедлива, по-видимому, и для кристалла $CsEr(MoO_4)_2$, поскольку в нем также сильна анизотропия g-тензора и наблюдается фазовый переход, индуцируемый магнитным полем [8]. Модель может оказаться полезной при анализе наблюдавшихся в [9] нелинейных явлений на линиях аномального поглощения ВЧ поля.

В настоящей работе предполагалось однородное упорядочение комплексов, т.е. «ферроподобное» взаимодействие между ними. Противоположный характер взаимодействия может усложнить описание фазовых переходов первого рода при несимметричном направлении магнитного поля. Мы полагали, что неподвижное поле остальной решетки является сферически симметричным. Модель можно усложнить, понижая ее симметрию до ромбической. Наложением на магнитный ион сильного от подвижного комплекса и слабого от неподвижной решетки ромбических кристаллических полей, развернутых относительно друг друга, можно объяснить некоторые эффекты, связанные с моноклинным характером анизотропии (например, различное направление главных осей g-тензора для основного и возбужденного дублетов).

В дальнейшем предполагается провести более глубокое исследование вопросов, затронутых в данной статье. Для этого, в частности, используем модельный гамильтониан для взаимодействующих комплексов, что позволит восстановить температурные зависимости параметров в (3) и построить более полную картину аномального поглощения ВЧ поля в зависимости от H, T и φ.

В этой связи представляется интересным также проведение дополнительных экспериментов по измерению параметра порядка (исследование ЭПР в упорядоченной фазе), по детальному изучению особенностей вблизи линии фазовых переходов второго рода, что требует измерений в более широком диапазоне полей, и др.

В заключение выражаю благодарность М. И. Кобцу, В. И. Кутько, А. А. Логинову и Е. Н. Хацько за обсуждение результатов этой работы.

1. В. И. Кутько, В. А. Пащенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
2. В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
3. А. М. Пшисуха, А. С. Черный, А. И. Звягин, *ФНТ* **1**, 473 (1975).
4. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный , *ФНТ* **2**, 339 (1976).
5. А. Г. Андерс, С. В. Волоцкий, О. Э. Зубков, *ФНТ* **19**, 731 (1993).
6. А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва, (1985).
7. Ю. В. Переверзев, В. Г. Борисенко, *ФТТ* **26**, 1249 (1984).
8. Е. Н. Хацько, Ю. В. Переверзев, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, В. И. Кутько, *ФНТ* **21**, 1061 (1995).
9. В. И. Кутько, М. И. Кобец *ФНТ* **21**, 1169 (1996).

The structural transition induced by the magnetic field in the crystal with strong anisotropy of the rare-earth ions g-tensor

Yu. V. Pereverzev

The theoretical description is given of the structural phase transition in the magnetic field, caused by a strong anisotropy of the magnetic ion g-tensor and the magnetic analog of Jan-Teller effect. The interaction of the structural order parameter with the magnetic field is modelled. Obtained results show a good fits with the experimental data for $KEr(MoO_4)_2$ crystal.