

## Исследование электронного парамагнитного резонанса в синглетном магнетике $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$

К.Г. Дергачев, М.И. Кобец, А.А. Логинов, Е.Н. Хацько

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

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2005 г., после переработки 13 апреля 2005 г.

Исследован спектр ЭПР в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в интервале частот 14–120 ГГц и магнитных полей 0–70 кЭ при гелиевой температуре. Наблюдаемая триплетная структура спектра интерпретирована как проявление резонанса в трехузельных кластерах. На этой основе получены значение  $g$ -фактора ( $g \approx 13,3$ ) и оценка щели ( $\delta \approx 1$  К) квазидублета иона  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллическом поле  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , определены параметры дипольного ( $I_d \approx 1,6$  К) и обменного ( $I_{\text{ex}} \approx 0,9$  К) АФМ взаимодействий ближайших соседей в цепочках для соответствующей модели синглетного магнетика. Обнаружен структурный фазовый переход I рода, индуцированный внешним магнитным полем, лежащим в базисной плоскости кристалла.

Досліджено спектр ЕПР у  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в інтервалі частот 14–120 ГГц і магнітних полів 0–70 кЕ при гелієвій температурі. Триплетна структура спектра, що спостерігається, інтерпретована як проявлення резонансу в трьохвузельних кластерах. На цій основі отримано значення  $g$ -фактора ( $g \approx 13,3$ ) і оцінка щілини ( $\delta \approx 1$  К) квазидублета іона  $\text{Tb}^{3+}$  у кристалічному полі  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , визначено параметри дипольної ( $I_d = 1,6$  К) та обмінної ( $I_{\text{ex}} \approx 0,9$  К) АФМ взаємодій найближчих сусідів у ланцюжках для відповідної моделі синглетного магнетика. Виявлено структурний фазовий перехід I роду, індукований зовнішнім магнітним полем, що лежить у базисній площині кристала.

PACS: 71.70.Ch, 71.70.Ej, 75.50.Ee, 76.30.Kg

### 1. Введение

Двойные щелочно-редкоземельные соединения молибдатов и вольфраматов давно являются объектами активных исследований. Для многих соединений этого класса характерны сильная магнитная анизотропия редкоземельных ионов, низкая локальная симметрия и ярко выраженная цепочечная структура занимаемых ими позиций. Электронный спектр редкоземельных ионов в кристаллическом поле обычно имеет низколежащие возбужденные уровни, что приводит к возможности перестройки соответствующих электронных состояний как внешним магнитным полем, так и смещениями ионов. С этим, в частности, связаны наблюдавшиеся в различных соединениях этого класса структурные фазовые переходы, индуцированные магнитным полем [1–7]. В случае некрамерсовых редкоземельных ионов нижние электронные уровни часто образуют

квазидублет с щелью  $\delta$  порядка 1 К, хорошо отделенный от остальной части спектра. Такой же порядок величины в этих соединениях имеют магнитные дипольные и обменные взаимодействия. Поэтому здесь возможна реализация синглетных и экситонных типов магнетиков (во втором случае взаимодействий не хватает для индуцирования магнитного порядка, подавляемого щелью  $\delta$  [8,9]). В некрамерсовом случае необычным является также вклад более высоколежащих возбуждений редкоземельных ионов в магнитные свойства кристаллов [8]. Все это определяет большой интерес к исследованию подобных систем. В сравнительно простой ситуации в этом случае имеется возможность исследовать ряд вопросов, актуальных для физики твердого тела. Среди них взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки (эффект Яна–Теллера, поляронные эффекты и т.д.), структурные фазовые переходы, идущие по необычным

сценариям (несоразмерность, проявление сильных флуктуаций), нелинейные режимы поглощения энергии СВЧ поля, которые здесь сравнительно легко достижимы из-за больших времен релаксации элементарных возбуждений [10,11].

Практически неизученным представителем обсуждаемого семейства соединений является кристалл  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , содержащий редкоземельный ион  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^7\text{F}_6$ ) с четным числом электронов. Целью настоящей работы является изучение его магнитных свойств методом ЭПР в широком диапазоне частот и магнитных полей: определение основных параметров спектра поглощения ЭПР, получение информации о кристаллическом поле, характере и величинах взаимодействий между низколежащими электронными возбуждениями. Представляет интерес выяснение возможности индуцирования в этом соединении структурного фазового перехода внешним магнитным полем, подобного наблюдавшимся в молибдатах [1–7].

## 2. Описание эксперимента

Для выращивания монокристаллов  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  применяли метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [12]. Выращенные образцы представляли собой объемные кристаллы с хорошей естественной огранкой. В литературе отсутствуют результаты рентгеноструктурного анализа этого кристалла, хотя в работе [13] изучено изоструктурное соединение  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ . Мы использовали данные, полученные В.Н. Баумером (Институт «Монокристаллов» НАН Украины) для  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ , которые будут опубликованы вместе с результатами исследований статических магнитных свойств этого кристалла в отдельной работе. Для резонансных измерений применялся стандартный радиоспектрометр прямого усиления с набором резонаторов для различных частот.

Для понимания геометрических аспектов эксперимента приведем основные структурные данные (полученные при комнатной температуре). Пространственная группа симметрии кристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  — моноклинная,  $C_2/c$  ( $C_{2h}^6$ ). Параметры его элементарной ячейки составляют  $a = 10,653 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,402 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,573 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 130,76^\circ$ . Она содержит 4 формульные единицы и состоит из двух примитивных ячеек. Ионы Tb расположены на поворотных  $C_2$ -осях симметрии, параллельных оси  $b$  кристалла. Они образуют цепочки, вытянутые вдоль перпендикулярного к этой оси направления (101) с ближайшим расстоянием  $r \approx 4,07 \text{ \AA}$  между ионами и малыми противоположными смещениями соседних ионов с этой прямой в направлении  $b$ -оси

на  $\pm 0,0216b$  (это соответствует отклонению звеньев цепи от ее направления на угол  $\xi \approx \pm 6,3^\circ$ ). Соседние ионы цепочек относятся к одной примитивной ячейке и связаны центром инверсии. Связанная с кристаллом ортогональная система координат  $(x, y, z)$  выбрана так, что  $z \parallel b$ ,  $y \parallel (101)$ ; при этом угол между осью  $c$  кристалла и осью  $x$  составляет  $\approx 4,4^\circ$ . Помещаемые в резонатор образцы имели неправильную форму, вытянутую преимущественно в перпендикулярном к  $C_2$ -оси направлении с характерными размерами  $\approx 1 \times 1 \times 2 \text{ мм}$ .

Измерения резонансного поглощения иона  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  проводили в диапазоне частот 14–120 ГГц при гелиевой температуре. Использовали цилиндрические и прямоугольные резонаторы соответствующего диапазона с устройством для вращения образца вокруг оси, перпендикулярной постоянному внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}$  (точность измерения угла  $\pm 1^\circ$ ). Поляризация высокочастотного магнитного поля  $\mathbf{h}$  на образце была преимущественно параллельна оси вращения. Магнитное поле создавали сверхпроводящим соленоидом с максимальным полем 75 кЭ.

Предварительные измерения показали наличие резонансного поглощения в используемом диапазоне частот. Характерный спектр приведен на рис. 1. Первой задачей было установление величины и направления максимального спектроскопического расщепления. В соответствии с локальной симметрией иона  $\text{Tb}^{3+}$  это направление должно либо совпадать с  $C_2$ -осью, либо лежать в базисной плоскости (если при снижении температуры до гелиевой не происходит структурных фазовых переходов). С этой целью предварительно рентгенографически ориентированный образец помещался в резонатор так, чтобы поле  $\mathbf{H}$  было параллельно  $C_2$ -оси. Наблюдаемый в этом направлении поля спектр поглощения в интервале частот 75–120 ГГц (рис. 1) содержит три

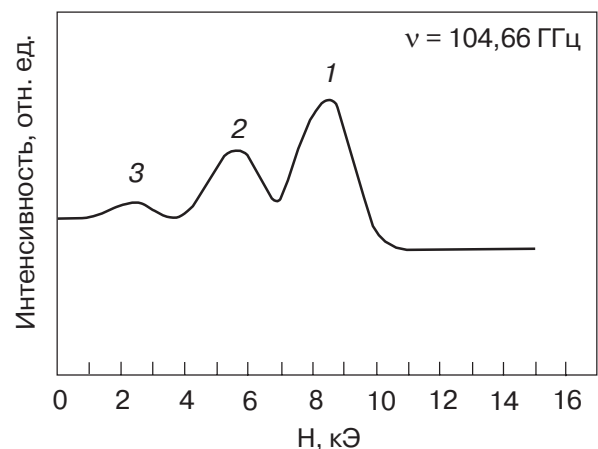


Рис. 1. Вид спектра поглощения ЭПР иона  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  при  $T = 4,2 \text{ К}$ .

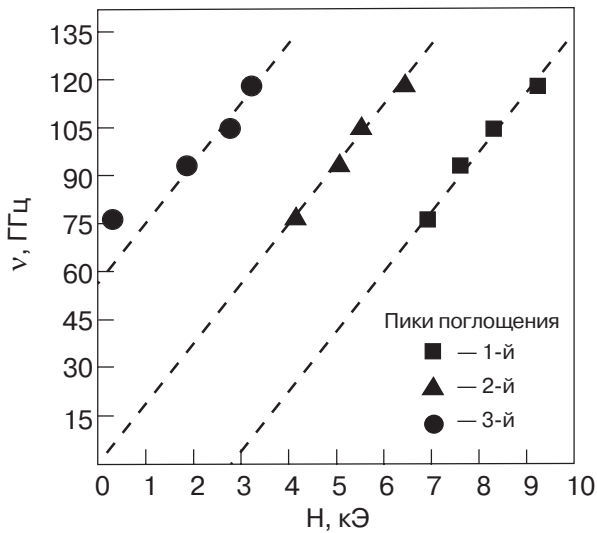


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость спектра поглощения иона  $Tb^{3+}$  в  $K_2Tb(WO_4)_2$  вдоль направления максимального  $g$ -фактора (ось  $b$ ). Прямые являются асимптотиками этих зависимостей при больших значениях поля. Размер значков приблизительно соответствует величине ошибки в определении положения максимума линии поглощения.

интенсивных пика поглощения, которые расположены приблизительно эквидистантно со средним расстоянием между резонансными полями  $\approx (2,8 \pm 0,3)$  кЭ. Ширины пиков примерно одинаковы и находятся в интервале 2–2,5 кЭ, слабо изменяясь с частотой. Соотношение их интенсивностей можно грубо оценить как 4:2:1 в порядке убывания резонансных полей. В дальнейшем эти компоненты спектра будем нумеровать в том же порядке (1-й, 2-й и 3-й пик). На рис. 2 построены соответствующие частотно-полевые зависимости. В пределах точности определения резонансных полей они, в основном, укладываются на три прямые линии с  $g$ -фактором  $\approx 13,3 \pm 0,2$ . Для третьей линии (соответствующей 3-му пику) нельзя надежно оценить наклон линейного участка в области достаточно больших полей, по которому должен определяться  $g$ -фактор для некрамерсовых дублетов, однако в связи с дальнейшей интерпретацией и для нее принимается указанное значение.

Частотно-полевые зависимости в более широком интервале частот были получены и для других направлений  $\mathbf{H}$ , составляющих с  $C_2$ -осью углы  $\varphi$ , в интервале  $45^\circ < \varphi < 60^\circ$ . При такой ориентации более вероятно обнаружение возможных дополнительных резонансов. Результаты показали, что во всех случаях форма линий и их поведение в интервале частот 75–120 ГГц подобны случаю  $\mathbf{H} \parallel C_2$ , а новых пиков поглощения не было обнаружено (рис. 3). На рис. 4 представлена типичная частотно-полевая за-

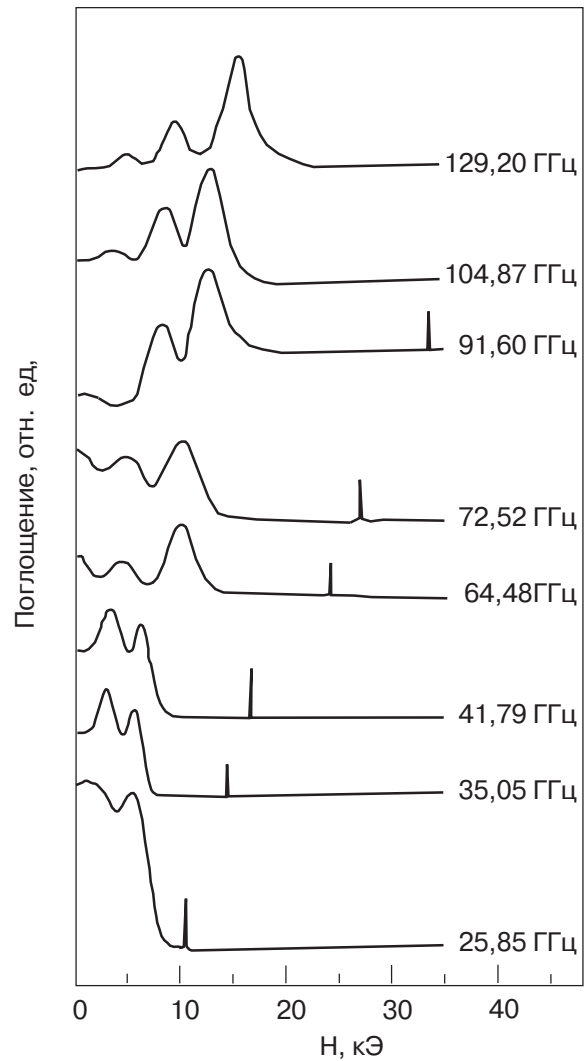


Рис. 3. Вид спектра поглощения ЭПР иона  $Tb^{3+}$  при  $T = 4,2$  К на различных частотах. Внешнее магнитное поле ориентировано под углом  $45^\circ$  к магнитной оси кристалла в плоскости  $bc$ . Узкая линия — реперный сигнал ДФПГ.

висимость в широком интервале частот для угла  $\varphi = 45^\circ$ . Видно, что в области малых полей расстояния между компонентами спектра начинают сложным образом меняться. При экстраполяции в нулевое поле видно наличие двух начальных расщеплений для 2-го и 3-го пиков, которые можно грубо оценить как  $(20 \pm 4)$  ГГц и  $(75 \pm 4)$  ГГц,  $(1 \pm 0,2)$  К и  $(3,6 \pm 0,2)$  К соответственно. Поведение 1-го пика в малых полях более сложно. Вероятно, его частотно-полевая зависимость имеет минимум ниже частоты 14 ГГц ( $\approx 0,7$  К), при которой наблюдалось слабое раздвоение соответствующего максимума.

В работе не проводили специальных измерений интенсивности резонансных пиков поглощения, однако качественно можно проследить за их соотношением для трех компонент спектра. Соотношение 4:2:1 выполняется для всех обсуждавшихся выше

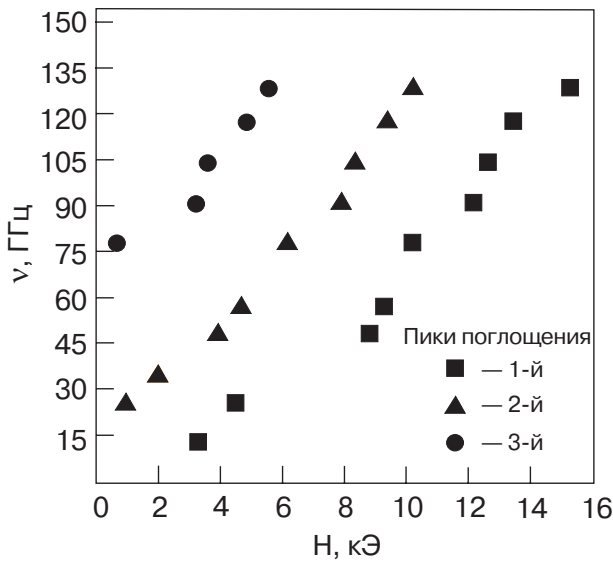


Рис. 4. Частотно-полевая зависимость спектра поглощения иона  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  под углом  $45^\circ$  к магнитной оси кристалла в плоскости  $bc$ . Размер значков приблизительно соответствует величине ошибки в определении положения максимума линии поглощения.

направлений поля  $\mathbf{H}$  для частот  $\nu \geq 50$  ГГц. Однако при более низких частотах интенсивности 1-го и 2-го максимумов начинают выравниваться, и при  $\nu \leq 41$  ГГц второй пик становится интенсивнее (рис. 3). С другой стороны, повышение температуры от 4,2 до 36 К также приводит к изменению соотношения интенсивности поглощения в пользу второго пика. Дальнейшее повышение температуры до 58 К вызывает уширение пиков, так что наблюдается один широкий максимум с положением, соответствующим центральной компоненте спектра (рис. 5). В целом интегральная интенсивность поглощения с ростом температуры, естественно, убывает.

В третьей серии измерений исследовали зависимости резонансного поля от его ориентации в заданной плоскости при фиксированной частоте 76,33 ГГц (оптимальной для используемого резонатора). Полученные зависимости в различных плоскостях имели подобный вид во всем интервале углов, кроме очень близкой окрестности базисной плоскости. На рис. 6 представлена зависимость спектра от направления поля в плоскости, составляющей с  $C_2$ -осью угол  $\varphi_0 \approx 45^\circ$  и пересекающей базисную плоскость приблизительно вдоль оси  $c$  кристалла. Максимальный  $g$ -фактор в данной плоскости равен  $g' = 9,5$ . При отклонении от соответствующего этому  $g$ -фактору направления  $b'$  на угол  $\theta$  в интервале углов  $0^\circ < \theta < 75^\circ$  наблюдается уширение максимумов и увеличение расстояния между

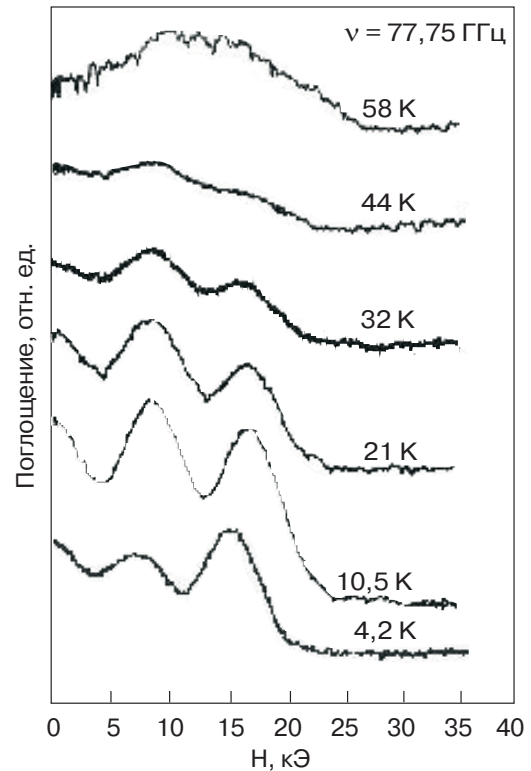


Рис. 5. Вид спектра поглощения ЭПР в  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  для различных температур на частоте  $\nu = 77,7$  ГГц. (Интегральные интенсивности линий уменьшаются с ростом температуры. На рисунке они приведены с разным усилением.)

ними (на данной частоте хорошо видны только два высокополевых пика, 1-й и 2-й, которые и представлены на рисунке). При  $\theta = 75^\circ$  ширина пиков достигает величины  $\Delta H = 3,5$  кЭ, а расстояние между ними составляет  $\Delta H \approx 4$  кЭ. Однако при дальнейшем увеличении угла  $\theta$  от  $75^\circ$  до  $87^\circ$  эти величины существенно уменьшаются и становятся заметно меньше, чем при  $\mathbf{H} \parallel b'$ . На рис. 6 также видно, что во всем интервале углов от  $0^\circ$  до  $87^\circ$  сохраняется одиночная структура каждого пика и не наблюдается признаков их «пересечения», как могло бы быть в случае двух разориентированных центров. На рис. 7 представлена зависимость резонансного поля от угла в этом интервале для первого и второго пиков поглощения. Заметим, что на такой же зависимости, снятой на большей частоте (104,87 ГГц), наблюдался и 3-й пик поглощения, который при углах  $> 75^\circ$  также начал быстро приближаться к центральному, сильно сужаясь по ширине.

Дальнейшее увеличение угла от  $87^\circ$  проводилось с меньшим шагом (от  $1^\circ$  до приблизительно  $0,2^\circ$ ). В этой области углов, соответствующей минимальному значению  $g$ -фактора, наблюдается следующая особенность спектра поглощения. В интервале

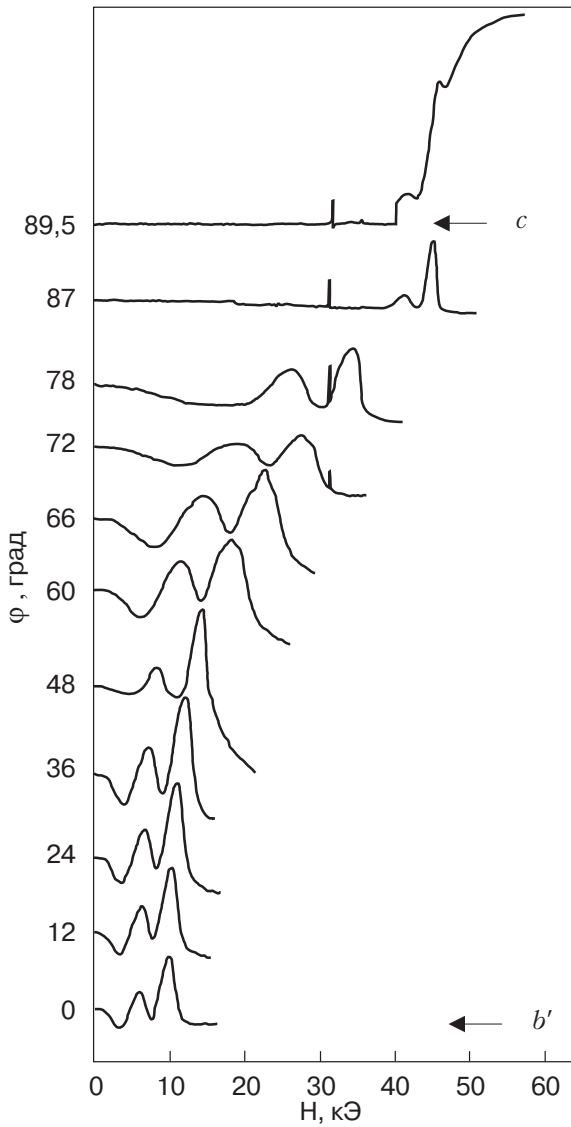


Рис. 6. Трансформация вида спектра поглощения ЭПР в  $\text{K}_2\text{B}(\text{WO}_4)_2$  в диапазоне углов  $0^\circ$ – $89,5^\circ$ . Плоскость вращения магнитного поля составляет с осью  $b$  угол  $\approx 45^\circ$  и пересекает базисную по оси  $c$  кристалла;  $b'$  — направление максимального  $g$ -фактора в этой плоскости;  $\nu = 76,33$  ГГц,  $T = 4,2$  К. Узкая линия — реперный сигнал ДФПГ.

$87^\circ < \theta < 89,5^\circ$  (верхняя граница условна из за низкой точности установки угла) линии быстро сближаются, а их ширина становится меньше 300 Э. На верхнем пределе указанного интервала углов в поле  $H_c \approx 40$  кЭ на высокополевом крае 1-го пика поглощения происходит скачок интенсивности. При дальнейшем увеличении поля интенсивность, как правило, продолжает сильно расти. Однако исследовать форму линии этого поглощения в больших полях не удается вследствие возможного разрушения вала поворотного устройства или отрыва образца, происходящих из-за большого крутящего момента сил

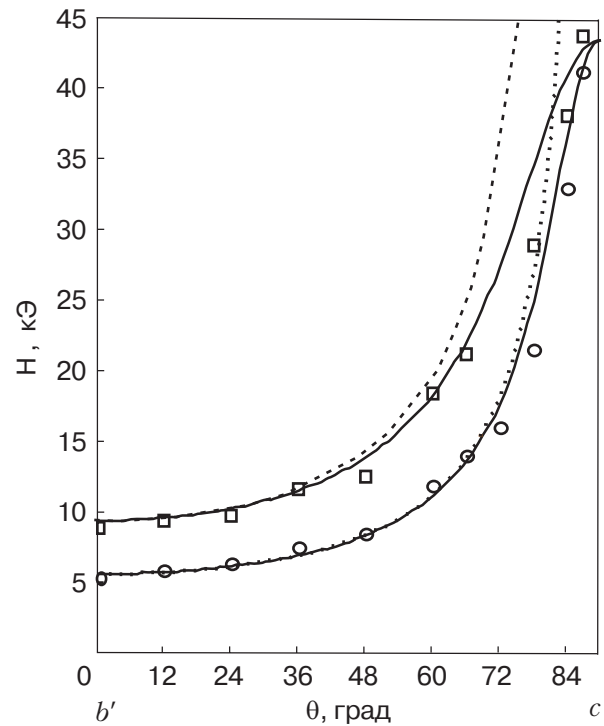


Рис. 7. Угловая зависимость спектра поглощения ЭПР, соответствующая рис. 6. Сплошные и пунктирные линии — теоретический расчет, точки — экспериментальные результаты.

(иногда это происходит вместе со скачком интенсивности поглощения или сразу после него). При уменьшении величины поля наблюдается небольшой гистерезис поглощения с  $\Delta H \approx 250$  Э. Такое поведение спектра, скорее всего, указывает на происходящий фазовый переход I рода. На самом деле форма линии поглощения в области полей, соответствующих фазовому переходу и его окрестности, очень чувствительна к углу между полем и базисной плоскостью (который мы не могли контролировать с достаточной степенью точности) и ориентации поля  $\mathbf{H}$  в базисной плоскости. Видимо, имеется существенное влияние дефектности образца и степени его «зажатости» при приклеивании. Требуются дальнейшие исследования для изучения сложной зависимости картины фазового перехода от этих факторов. Примеры записи спектра в области фазового перехода, снятые при разных температурах при отклонении поля от базисной плоскости менее чем на  $20^\circ$ , представлены на рис. 8 (такая точность достигнута за счет вращения поля в плоскости, составляющей с базисной  $\approx 20^\circ$ ).

### 3. Обсуждение

Обсудим вопросы, связанные с полученными экспериментальными результатами: природа три-



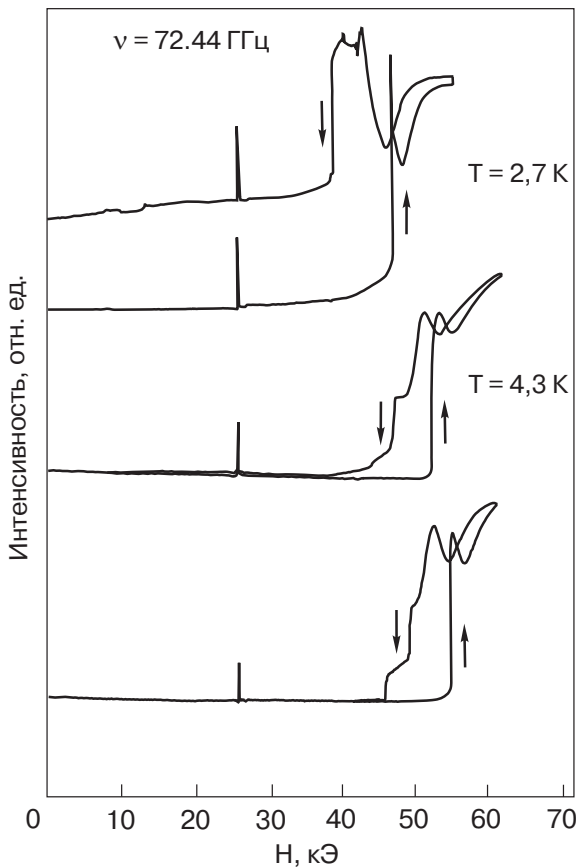


Рис. 8. Форма линии поглощения ЭПР в области фазового перехода I рода для различных температур (отклонение поля от базисной плоскости менее  $20^\circ$ ). Узкая линия — реперный сигнал ДФПГ.

плетной структуры спектра, возможность ее модельного описания и оценка соответствующих параметров; низкочастотные особенности спектра; особенности спектра вблизи базисной плоскости; индуцированный полем фазовый переход. Рассмотрим последовательно эти пункты.

#### Триплетная структура спектра. Модель

Изолированный квазидублет некрамерсова магнитного иона в кристаллическом поле дает один пик резонансного поглощения в спектре ЭПР, при этом зависимость резонансной частоты  $\nu$  от величины и направления внешнего постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$  определяется формулой [8]

$$2\pi\hbar\nu = \omega = \sqrt{\delta^2 + \mu_B^2 (\mathbf{g}\mathbf{H})^2} = \sqrt{\delta^2 + \mu_B^2 g^2 H^2 \cos^2 \varphi}. \quad (1)$$

Здесь  $\delta$  — величина энергетической щели между состояниями  $\Phi_0$  и  $\Phi_1$  квазидублета (без ограничения общности считаем, что при инверсии времени  $\Phi_0 \rightarrow \Phi_0$ ,  $\Phi_1 \rightarrow \Phi_1$ ), а вектор  $\mathbf{g}$  (удвоенный магнитодипольный момент перехода в магнетонах Бора) равен

$$\mathbf{g} \equiv \mathbf{g}_{01} = -2ig_J(\Phi_0, \mathbf{J}\Phi_1), \quad (2)$$

где  $\mathbf{J}$  — оператор полного углового момента  $f$ -электронов редкоземельного иона,  $(*,*)$  — скалярное произведение,  $g_J$  — фактор Ланде (в данном случае  $g_J = 3/2$ ),  $\varphi$  — угол между направлениями векторов  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{g}$ ,  $i$  — мнимая единица.

Обсудим возможные причины наблюдения триплетной структуры линии ЭПР в описанных выше экспериментах. Ее нельзя объяснить наличием ионов с различными направлениями  $\mathbf{g}$ -векторов, так как примитивная ячейка содержит два иона  $\text{Tb}^{3+}$ , связанных центром инверсии. Симметрия могла бы нарушиться, если допустить существование структурного фазового перехода при понижении температуры от комнатной до гелиевой. Однако поведение максимумов поглощения при вращении кристалла в различных плоскостях не обнаруживает характерных признаков наличия различных центров. Поэтому мы исключаем эту возможность. Важно отметить, что линейный участок частотно-полевой зависимости 1-го (высокополевого) пика поглощения (рис. 2) явно не экстраполируется в начало координат, как должно быть в соответствии с формулой (1). Этот факт не может быть объяснен в модели магнитного центра в кристаллическом поле с одним квазидублетом электронных состояний. Необходимо либо привлекать большее число электронных уровней редкоземельного иона, либо учитывать влияние взаимодействия электронных возбуждений друг с другом или со смещениями ионов. Объяснить триплетную форму линии поглощения кратностью квазивырождения основного состояния магнитных ионов большей двух нам не удастся. Даже если, сделав ряд маловероятных предположений о структуре соответствующих состояний, добиться «правильной» формы линии поглощения в поле, направленном по  $C_2$ -оси, то при отклонении поля от этого направления поведение пиков поглощения перестает соответствовать наблюдаемому в эксперименте (в частности, должны появляться дополнительные пики поглощения). Тем не менее мы не можем исключить возможность наличия низко расположенных состояний, которые по ряду причин не проявляются в наблюдаемом поглощении.

При наличии одного изолированного дублета электронных состояний возможность формирования триплетной структуры спектра ЭПР магнитными дипольными и обменными взаимодействиями ионов обсуждалась различными авторами [14–16], [3,17]. При этом используется изинговский характер взаимодействий и их квазиодномерность. Для применения соответствующего рассмотрения к данному кристаллу необходимо более точно описать имеющуюся в этом случае ситуацию с учетом струк-

турных данных и полученных в работе результатов измерений. К сказанному выше о структуре  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  добавим, что кратчайшие расстояния между ближайшими ионами  $\text{Tb}^{3+}$  из разных цепочек составляют  $7,57 \text{ \AA}$  и  $6,07 \text{ \AA}$  для одной и той же и соседней базисной плоскости соответственно, тогда как внутри цепочки оно равно  $4,07 \text{ \AA}$ . Поэтому взаимодействие каждого иона с ближайшими соседями в цепочке должно быть заметно сильнее других взаимодействий, что соответствует одному из условий, необходимых для указанной интерпретации. Что же касается второго условия, то магнитный момент некрамерсовых ионов с одним квазидублетом состояний всегда параллелен вектору  $\mathbf{g}$  из (2) (изинговские ионы). В достаточно сильном внешнем поле  $((\delta/\mu_B \mathbf{gH})^2 \ll 1)$  система таких ионов становится практически изинговской. Следовательно, имеются предпосылки для интерпретации формы линии поглощения, которая аналогична обсуждавшейся в [3,14–17]. Соответствующие соображения приводятся ниже в схематической форме, достаточной для их понимания применительно к данному кристаллу, более тонкие детали можно найти в указанных выше работах.

Прежде всего, следует отметить, что если  $\mu_B(\mathbf{gH}) \gg \delta$ , то из (1) следует линейная зависимость спектроскопического расщепления от поля с  $g$ -фактором  $g \cos \varphi$ . Это соответствует поведению среднего пика поглощения на рис. 2, если принять, что соответствующий  $\mathbf{g}$ -вектор направлен по оси  $C_2$  кристалла, являющейся локальной осью симметрии для иона  $\text{Tb}^{3+}$  (это, в частности, означает, что состояния дублета  $\Phi_0, \Phi_1$  в (2) имеют одинаковую четность относительно  $C_2$ -поворотов). Величину этого вектора, определяющую в данном случае  $g$ -фактор спектроскопического расщепления в большом поле, можно оценить как  $|\mathbf{g}| \approx 13,3 \pm 0,2$  (см. рис. 2). Предполагаем, что других существенных электронных состояний редкоземельного иона в рассматриваемом поглощении нет. Пусть  $\mathbf{m}$  — ограничение оператора магнитного момента иона  $-\mu_B g J \mathbf{J}$  на пространство, порожденное дублетом  $\Phi_0, \Phi_1$ , имеющее единственную ненулевую компоненту  $m_z$ . Собственные состояния оператора  $m_z$  в этом пространстве имеют вид

$$\Phi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_0 + i\Phi_1), \Phi_{01} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_0 - i\Phi_1), \quad (3)$$

с собственными значениями  $-\mu, \mu$  соответственно, где

$$\mu = \frac{1}{2}\mu_B g \quad (\mu \equiv \frac{1}{2}\mu_B \mathbf{g}), \quad \mu = 6,65\mu_B (g = 13,3); \quad (4)$$

$\mu$  является максимально возможным значением магнитного момента иона, «моментом насыщения», если учитывать только состояния данного дублета. Введем, как обычно делают [8,9], для каждого иона  $f$  операторы «псевдоспина»,  $S_{f,x}, S_{f,y}, S_{f,z}$ , определив их в базисе (3) стандартными матричными элементами операторов углового момента с  $S = 1/2$ , считая  $S_z$  диагональным и  $(\Phi_{00}, S_z \Phi_{00}) = -1/2$ . Тогда гамильтониан  $H_f$  кристаллического поля и зеемановского взаимодействия с магнитным полем, а также оператор магнитного момента  $\mathbf{m}_f$  для  $f$ -го иона будут иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_f &= \delta S_{f,x} - \mathbf{Hm} = \delta S_{f,x} + \mu_B \mathbf{Hg} S_{f,z}, \\ \mathbf{m}_f &= -\mu_B \mathbf{g} S_{f,z} = -2\mu S_{f,z}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подчеркнем, что операторы  $S_{x,y,z}$  не являются компонентами вектора, а индексы  $x, y, z$  в их обозначении не имеют отношения к пространственным осям — они служат только указанием вида матричных элементов этих операторов в базисе (3). Магнитное поле приводит к гибридизации состояний  $\Phi_0, \Phi_1$ , так что собственными состояниями гамильтониана (5) будут

$$\Phi'_0 = \Phi_0 \cos \frac{\eta}{2} + i\Phi_1 \sin \frac{\eta}{2},$$

$$\Phi'_1 = -\Phi_0 \sin \frac{\eta}{2} + i\Phi_1 \cos \frac{\eta}{2}, \quad \text{tg } \eta = \mu_B(\mathbf{gH})/\delta \quad (6)$$

с собственными значениями  $\pm\omega/2$  (1). В полях  $\mu_B \mathbf{gH} \gg \delta$  параметр  $\eta \approx \pi/2$  и волновые функции (6) близки к собственным состояниям (3) коммутирующих операторов магнитного момента, зеемановского взаимодействия и  $S_z$ . Именно к полям  $\mu_B \mathbf{gH} \gg \delta$  относятся частотно-полевые зависимости (рис. 2) и к ним будут, в основном, относиться следующие рассуждения (кроме низкочастотной области спектра).

Магнитодипольное и обменное взаимодействия между ионами выражаются через операторы  $m_{f,z}$  магнитного момента и также диагонально в базисе состояний (3). Полный гамильтониан системы имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum \hat{H}_f + V, \quad V = \frac{1}{2} \sum I_{f,g} S_{f,z} S_{g,z}, \\ I &= I_d + I_{\text{ex}}, \end{aligned} \quad (7)$$

где суммирование происходит по независимо меняющимся индексам узлов  $f, g$ . Здесь параметры спин-спиновых взаимодействий  $I$  содержат дипольный  $I_d$  и обменный  $I_{\text{ex}}$  вклады, причем значения  $I_d$  можно получить из энергии взаимодействия двух магнитных моментов  $W_d$

$$W_d = \frac{(\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2)}{r^3} - 3\frac{(\mathbf{m}_1\mathbf{r})(\mathbf{m}_2\mathbf{r})}{r^5}, \quad (8)$$

используя выражение для  $\mathbf{m}$  из (5);  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, соединяющий моменты. Для ближайших соседей в цепочке  $\mathbf{r}$  почти ортогонален направлению моментов, составляя с ним угол  $\pi/2 - \xi$  (см. п. 2), поэтому (8) приводит к антиферромагнитному (АФМ) взаимодействию, которое при  $r = 4 \text{ \AA}$  соответствует значению  $I_d$ , равному

$$I_d = \frac{4\mu^2}{r^3}(1 - 3\sin^2 \xi), \quad I_d/k_B \approx 1,6 \text{ К}, \quad (9)$$

$k_B$  — постоянная Больцмана. Обменный параметр в соединениях рассматриваемого типа обычно того же порядка. Поэтому можно предполагать, что для частот 75–120 ГГц (это соответствует энергии возбуждений 3,8–6 К) величина магнитного поля достаточна для того, чтобы основной была ферромагнитная конфигурация моментов, несмотря на АФМ характер взаимодействия ближайших соседей.

При температурах измерений часть магнитных моментов ориентирована против направления поля. Ион, в котором поглощается квант ВЧ-поля, находится в состоянии  $s \langle m_z \rangle = \mu > 0$  ( $H_z > 0$ ). При этом состояния двух ближайших к нему по цепочке соседей могут быть трех типов.

В первом случае оба иона находятся в основном состоянии и создают на возбуждаемом ионе локальное дипольное поле  $H_d$ .

$$H_d = \frac{I_d}{2\mu} \approx 1,8 \text{ кЭ}. \quad (10)$$

Из-за АФМ характера это взаимодействие частично компенсирует внешнее поле, что соответствует наиболее высокополевому и интенсивному максимуму на линии поглощения при гелиевой температуре.

Во втором случае оба соседних иона возбуждены и создают такое же по величине, но противоположно направленное поле, которое добавляется к внешнему. Это соответствует 3-му максимуму низкого полевого резонансного поглощения наименьшей интенсивности из-за малой вероятности таких конфигураций при низких температурах (средняя плотность перевернутых магнитных моментов мала). В третьем случае только один сосед возбужден, поэтому локальные поля от соседних ионов компенсируются. Частотно-полевая зависимость соответствующего максимума для больших полей описывается формулой (1) и экстраполируется в начало координат (2-й пик, рис. 2). Поскольку таких конфигураций две (возбужден правый или левый сосед), то этот максимум только при низких температурах слабее первого. При высоких температурах вероятно-

сти различных состояний выравниваются и существенным становится вдвое большее число конфигураций с нулевым локальным полем на поглощающем ионе. Поэтому 2-й пик должен стать наиболее интенсивным. Качественно такая трансформация интенсивности пиков наблюдалась в эксперименте (рис. 5). Отметим, что при уменьшении частоты, когда зеемановская энергия становится меньше температуры, снова имеется много возбужденных состояний, и опять более интенсивной становится 2-я линия (рис. 3). Однако для малых частот наличие щели не позволяет использовать приведенные выше простые рассуждения и оценки, так как в этой области магнитных полей отличие от изинговской модели становится существенным. Поэтому причины изменения соотношения интенсивностей здесь могут быть другими.

Наблюдаемое различие резонансных полей для 1-го и 2-го пиков в направлении  $\mathbf{H} \parallel b$  (рис. 2) составляет приблизительно  $H_I = 2,8$  кЭ. Большую часть этой величины, в соответствии с вышесказанным, можно объяснить локальным дипольным полем в основной конфигурации соседних по цепочке моментов,  $H_d \approx 1,8$  кЭ (10). Остальную часть можно отнести на счет обменного АФМ взаимодействия, принимая  $H_{ex} \approx 1,0$  кЭ. Это взаимодействие естественно считать отличным от нуля только для ближайших по цепочке соседей. Данная интерпретация интервала  $H_I$  между резонансными полями позволяет оценить параметр взаимодействия  $I$  ближайших ионов в цепочке

$$I/k_B = 2H_I\mu/k_B \approx 2,5 \text{ К}, \quad (11)$$

который складывается из дипольного (9) и обменного параметра

$$I_{ex}/k_B \approx 0,9 \text{ К}. \quad (12)$$

Возможные локальные дипольные поля от остальных ионов соответствуют наблюдаемой ширине пиков, а поля размагничивания и Лоренц — Лорентца не влияют на интервал между компонентами. Кроме того, они в значительной степени компенсируются для использованных в измерениях образцов, так что соответствующие поправки находятся в пределах ошибок измерений положения пиков поглощения.

#### *Низкочастотная динамика. Оценка щели*

В области малых полей, где происходит перестройка магнитного состояния, как уже отмечалось, интерпретация результатов измерений существенно усложняется. Обнаруженные в эксперименте два начальных расщепления, скорее всего, связаны с существованием ближнего порядка при  $H = 0$ . Мож-



но предполагать, что этот ближний порядок проявляется, по крайней мере, в кластерах, состоящих из уже рассматривавшихся троек соседних магнитных ионов цепочек. Соответствие частотно-полевой зависимости 2-го пика поглощения формуле (1) вплоть до частот  $\approx 30$  ГГц позволяет предположить, что и при  $H \rightarrow 0$  из-за достаточно высокой температуры сохраняется большая вероятность конфигураций магнитных моментов с нулевым локальным полем на поглощающем ионе. Тогда можно использовать формулу (1) вплоть до нулевого поля и сделать оценку величины щели по начальному расщеплению 2-го пика, которая дает

$$\delta/k_B \approx (1 \pm 0,2) \text{ К} . \quad (13)$$

В спектре указанного выше кластера всегда есть переход с энергией, точно равной энергии щели  $\delta$ , в том числе и при учете дипольного взаимодействия крайних ионов. Существенно, что наличие щели приводит здесь к дополнительному расталкиванию уровней энергии по сравнению с чисто изинговской моделью. Численный расчет спектра трехузельного кластера цепочки при определенных выше параметрах и  $H = 0$  дает следующие уровни энергии (с учетом дипольного взаимодействия крайних ионов):

$$1,90, 1,56; 0,45, 0,13; -0,15, -0,55; -1,48, -1,86 \text{ (К)} . \quad (14)$$

Естественно считать, что реально в парамагнитном состоянии синглетного магнетика наблюдаются только переходы, генетически связанные с переворотом центрального момента кластера в соответствующей модели Изинга при адиабатическом включении щели. Можно показать, что они согласуются с наблюдаемыми начальными расщеплениями. Наиболее высокочастотные переходы в интервале 3,76–3,04 К попадают в окрестность начального расщепления 3-го пика поглощения, средняя частота соответствует начальному расщеплению для второго пика ( $\delta = 1$  К), в третью группу низкочастотных переходов (0,28–0,68) К можно предположительно экстраполировать 1-й максимум линии

поглощения. Конечно, истинные резонансные частоты должны находиться при самосогласованном учете окружения таких кластеров при данной температуре с определением времен релаксации и сил осцилляторов соответствующих возбуждений (например, в методе функций Грина при вычислении динамической восприимчивости). Желательно также более полное экспериментальное исследование низкочастотной динамики этого кристалла в парамагнитной области температур, так как здесь могут реализоваться нетривиальные свойства синглетного магнетика [8,9], свойственные ему коллективные состояния кластера.

#### Резонансное поглощение вблизи базисной плоскости

Обсудим зависимость положения пиков поглощения от направления поля. Для 2-го пика формула (1) дает зависимость резонансного поля от угла на фиксированной частоте

$$H = \frac{\sqrt{\omega^2 - \delta^2}}{\mu_B g \cos \varphi} . \quad (16)$$

Для 1-го пика локальное поле  $\mathbf{H}_l || z$  сдвигает резонансное на величину

$$\Delta H = \frac{H_l}{\cos \varphi} . \quad (17)$$

Обе зависимости плохо описывают поведение линий для углов  $\varphi > 80^\circ$ , так как приводят к неограниченному росту резонансных полей и интервала между ними при  $\varphi \rightarrow \pi/2$  (пунктирные линии на рис. 7). Это указывает на необходимость учета поперечного магнитного момента, который возникает за счет высоколежащих возбужденных состояний  $\Phi_\alpha$  нечетного типа во втором порядке теории возмущений. При этом к гамильтониану (5) добавляются слагаемые, одни из которых коммутируют с гамильтонианом кристаллического поля, а другие — с зеемановской энергией [8]. Уровни энергии иона принимают вид

$$E_0 = \varepsilon_0 - \frac{\omega}{2}, \quad E_1 = \varepsilon_0 + \frac{\omega}{2}, \quad \varepsilon_0 = -\frac{1}{4\Delta} G_{i,j}^s h_i h_j ,$$

$$\omega = \sqrt{\delta^2 + (\mathbf{gh})^2 + \frac{\delta}{2\Delta} G_{i,j}^a h_i h_j + \frac{1}{16\Delta^2} (G_{i,j}^a h_i h_j)^2 + \frac{1}{4\Delta^2} (G_{i,j} h_i h_j)^2} , \quad \mathbf{h} \equiv \mu_B \mathbf{H} . \quad (18)$$

Здесь подразумевается суммирование по повторяющимся индексам  $i, j$ . Три входящих в это выражение тензора  $G^{s,a}$ ,  $G$  выражаются формулами

$$G_{i,j}^{s,a} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\delta_{\alpha}} (g_{0\alpha}^i g_{0\alpha}^j \pm g_{1\alpha}^i g_{1\alpha}^j) , \quad G_{i,j} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\delta_{\alpha}} g_{0\alpha}^i g_{1\alpha}^j , \quad \delta_{\alpha} = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta} , \quad (19)$$

где  $\Delta_\alpha$  — энергия, отделяющая основной дублет от состояния  $\alpha$  (считаем, что  $\Delta_{1\alpha} \approx \Delta_{0\alpha} = \Delta_\alpha$ ),  $\Delta$  — минимальное расстояние до группы учитываемых состояний, введенное для удобства оценок (при этом  $\delta_\alpha \geq 1$ ). Векторы  $\mathbf{g}_{k\alpha}$  ( $k = 0, 1$  — номер состояния основного дублета) определяются формулой (2) для соответствующих пар состояний.

Выражение (18) содержит под корнем слагаемое второго порядка по полю, соответствующее появлению поперечной ван-Флекковской восприимчивости. Анализ возможных величин поперечных  $\mathbf{g}$ -векторов показывает, что практически они не могут превосходить шести при величине  $g$ -фактора рассматриваемого квазидублета 13,3. Спектр (18) может быть существенно анизотропным вблизи базисной плоскости. Для дальнейших оценок мы ограничимся определенным направлением. Будем считать, в соответствии с экспериментальной ситуацией, соответствующей рис. 6, что плоскость вращения поля пересекает базисную по оси  $x$ , практически совпадающей с осью  $c$ . В таком случае компоненты  $G$ -тензоров, опуская индекс  $x$ , удобно представить в виде

$$|G^s| = 2g_s^2, |G^a| = g_a^2, |G| = g_1^2, \quad (20)$$

где  $g_{(s,a)}$ ,  $g_1$  имеют характерные величины поперечных  $\mathbf{g}$ -векторов. В этих обозначениях формулы (18) для выбранной нами плоскости вращения поля  $\mathbf{H}$  принимают вид (считаем для определенности  $G^a \geq 0$ )

$$E_0 = \varepsilon_0 - \frac{\omega}{2}, \quad E_1 = \varepsilon_0 + \frac{\omega}{2}, \quad \varepsilon_0 = -\frac{g_s^2}{4\Delta} h_x^2,$$

$$\omega = \sqrt{\delta^2 + g^2 h_z^2 + \frac{\delta g_a^2}{2\Delta} h_x^2 + \frac{1}{4\Delta^2} (g_a^4 + g_1^4) h_x^4},$$

$$\mathbf{h} = \mu_B \mathbf{H}. \quad (21)$$

Здесь опущены слагаемые, соответствующие  $y$ -компонентам поля  $\mathbf{H}$ , так как все поперечные вклады существенны лишь в близкой окрестности базисной плоскости, где поле направлено практически по оси  $x$ . Принятая система обозначений параметров позволяет оставаться в физически оправданных интервалах их значений при аппроксимации экспериментальных данных этими формулами.

Из (21) получаем зависимость резонансного поля от угла при фиксированной частоте

$$h = \sqrt{\frac{2(\omega^2 - \delta^2)}{q(\varphi) + \sqrt{q^2(\varphi) + p \sin^4 \varphi}}},$$

$$q(\varphi) = g^2 \cos^2 \varphi + \frac{\delta}{2\Delta} g_a^2 \sin^2 \varphi,$$

$$p = \frac{\omega^2 - \delta^2}{\Delta^2} \left( \frac{g_a^4}{4} + g_1^4 \right). \quad (22)$$

Эта зависимость описывает поведение второго пика (рис. 7), который соответствует отсутствию на поглощающем ионе локального поля (учет угла  $\varphi_0$  между осью  $z$  и плоскостью вращения поля производится заменой  $\cos \varphi = \cos \varphi_0 \cos \theta$ , см. п. 2). Для оценки положения первого пика заменим в уравнениях (21) внешнее поле  $\mathbf{H}$  на  $\mathbf{H} + \mathbf{H}_l$ , и после этого локальное поле  $\mathbf{H}_l$  самосогласованно определим соотношениями

$$H_{l,z} = \frac{I}{2\mu^2} \langle m_z \rangle, \quad \langle m_z \rangle = -\frac{\partial E_0}{\partial H_z} = \frac{1}{2\omega} \mu_B^2 g^2 (H_z - H_{l,z}); \quad (23)$$

$$H_{l,x} = \frac{I}{2\mu^2} \langle m_x \rangle, \quad \langle m_x \rangle = -\frac{\partial E_0}{\partial H_x} = \frac{1}{2\Delta} \mu_B^2 g_s^2 (H_x - H_{l,x}) + \frac{1}{2\omega} \left[ \frac{\mu_B^2 \delta g_a^2}{2\Delta} (H_x - H_{l,x}) + \frac{\mu_B^4}{2\Delta^2} (g_a^4 + g_1^4) (H_x - H_{l,x})^3 \right]. \quad (24)$$

В первых уравнениях систем (23), (24) локальное поле вычисляется по заданным средним значениям магнитных моментов  $\langle \mathbf{m} \rangle$  в основном состоянии, которые определяются вторыми уравнениями с использованием выражения для  $E_0$  из (21). Учет поперечной намагниченности приводит к тому, что вблизи базисной плоскости магнитный момент иона начинает быстро менять ориентацию и уменьшаться по величине. Это приводит к резкому уменьшению

локального поля и наблюдаемому сближению линий. Основная часть этого эффекта связана с уменьшением  $z$ -составляющей магнитного момента, которая изменяется от большого значения  $\mu$  до нуля. Поэтому для качественной оценки в действующем на ион эффективном поле положим  $H_{l,x} = 0$ . В этом приближении уравнения (23) дают

$$H_{l,z} = H_z I / (I + \omega). \quad (25)$$

При этом резонансное поле для первой линии выражается формулой (22), в которой  $g$  следует заменить на  $g\omega/(I + \omega)$ . Получающиеся теоретические кривые качественно соответствуют экспериментальным зависимостям (рис. 7) при значениях параметров

$$\Delta = 35 \text{ К}, g_d = 5, g_1 = 4,7 (g = 13,3, I = 2,5 \text{ К}, \\ \delta = 1 \text{ К}, \nu = 76,33 \text{ ГГц}, \varphi_0 = 45^\circ).$$

Эти значения параметров соответствуют наибольшему значению щели  $\Delta$ , для которой нам удавалось построить реализацию состояний с соответствующими  $\mathbf{g}$ -векторами. Со стороны меньших значений ограничением является только применение теории возмущений, так что соответствующие результаты только качественно передают в этом случае эффекты появления поперечного магнитного момента. Более точный учет поперечной компоненты локального поля можно произвести численно для конкретных значений параметров, что приведет к расщеплению теоретических кривых при  $\varphi = 90^\circ$ . Заметим, что форма линии поглощения сильно зависит от направления в базисной плоскости. В частности, такая анизотропия может вноситься дипольным взаимодействием. Когда внешнее поле поворачивается в направлении цепочек, дипольное взаимодействие поперечных ван-флековских моментов становится ферромагнитным, что приводит в узком интервале углов сначала к слиянию, а затем к обращенному порядку следования линий. Различие картин наблюдаемого при углах  $\varphi \approx 89^\circ\text{--}90^\circ$  поглощения может быть также связано с упоминавшейся выше анизотропией  $G$ -тензоров.

Следует отметить, что вклад в замедление роста резонансного поля может вносить магнитострикция, связанная с зеemanовским взаимодействием. В некотором интервале углов  $z$ -компонента магнитного момента остается вблизи максимальной, а магнитное поле уже имеет большую  $x$ -компоненту, что приводит к большому моменту сил. Происходящая при этом гибридизация волновых функций квазидублета с возбужденными состояниями другой четности изменяет направление вектора  $\mathbf{g}$  и, возможно, его величину в меру малости деформации. При этом магнитный момент также незначительно отклонится от направления  $C_2$ -оси, но для данной частоты по-прежнему будет достигать близкой к насыщению величины. Такой механизм мог бы в какой-то мере объяснить наблюдаемое замедление роста резонансного поля, но он не приведет к уменьшению расстояния между компонентами дублета (см. формулу (17)). Важно подчеркнуть отличие рассмотренного выше ван-флековского механизма появления поперечного магнитного момента от обсуждаемого сей-

час магнитострикционного эффекта. Ван-флековский механизм (гибридизация состояний основного квазидублета с высоколежащими состояниями магнитным полем), нарушая инвариантность относительно инверсии времени, приводит к принципиально иному изменению волновых функций основного квазидублета (также малому, как и при деформациях). Из таких состояний уже можно образовать суперпозиции с произвольным направлением магнитного момента. Конечно, при этом величина насыщения момента сильно анизотропна и в данном случае достигает минимума при  $\langle \mathbf{m} \rangle \perp C_2$ . Поэтому, видимо, именно ван-флековский механизм в области предельно близких к базисной плоскости углов объясняет как сближение линий, так и их сужение. Эти параметры спектра определяются, в основном, магнитными дипольными взаимодействиями, которые становятся малыми из-за уменьшения магнитного момента ионов. Важно отметить, что описанное поведение магнитного момента должно приводить к резкому уменьшению в такой области углов момента сил, а следовательно, и соответствующих магнитострикционных смещений ионов.

#### *Индукцированный полем фазовый переход*

Переходя к обсуждению фазового перехода, прежде всего отметим, что температуры и зеemanовская энергия, при которых наблюдался фазовый переход существенно превосходят энергии взаимодействий магнитных моментов, поэтому их можно не учитывать в обсуждении природы фазового перехода. Видимо, не существенны в данном случае для фазового перехода и взаимодействия электронных возбуждений в дублете со смещениями ионов. Можно показать, что для некрамерсовых ионов заметная величина таких взаимодействий привела бы к существенной трансформации формы линии ЭПР. Поэтому наблюдаемый фазовый переход может быть связан только с зеemanовским взаимодействием, магнитострикцией и сопутствующими оптическими смещениями ионов. Следует отметить, что он происходит только при направлениях поля, отклоняющихся от базисной плоскости менее чем на  $1^\circ$ , что сильно затрудняет исследование его свойств. Из предыдущего обсуждения угловой зависимости спектра можно заключить, что непосредственно перед фазовым переходом (в меньших полях) кристалл имеет небольшой магнитный момент, ориентированный в направлении, близком к базисной плоскости, и потому не подвержен сильным механическим напряжениям. Этот факт обусловлен не только обсуждавшимся выше ван-флековским механизмом появления поперечной намагниченности (которая может играть основную роль при низких

температурах), но и температурным усреднением по флуктуациям магнитного момента. Вместе с тем можно утверждать, что после фазового перехода магнитный момент кристалла отворачивается от направления поля и опять становится большим, как это было при углах  $\varphi \approx 80^\circ$ , на что указывает частое разрушение крепления образца после фазового перехода. Для краткости будем называть низкополевую фазу поперечной (относительно оси симметрии  $C_2$ ), а возникающую после фазового перехода — угловой. Существенным механизмом стабилизации поперечной фазы является сильная зависимость энтропии от ориентации магнитного поля [8], что проявляется в увеличении поля перехода с ростом температуры на рис. 8. Отметим, что, в отличие от подобного перехода в  $\text{KEg}(\text{MoO}_4)_2$ , в области довольно высоких температур резкого уменьшения гистерезиса с ростом температуры не наблюдается. Предварительные оценки показывают, что механизм подобного перехода I рода может быть связан с магнитострикционным взаимодействием. При этом существенную роль должно играть смягчение некоторых силовых постоянных решетки при ее деформации. Благодаря этому становится возможным появление локального минимума в выражении неравновесной свободной энергии, соответствующего угловой фазе. Подавление фазового перехода сильным приклеиванием образца также говорит о существенной роли внешней деформации в его механизме. Мы не останавливаемся на многих особенностях данного перехода, так как пока не удается воспроизводить их регулярно, чтобы связать с определенными условиями эксперимента. Поэтому пока преждевременно предлагать конкретную модель данного фазового перехода, ограничившись перечислением основных факторов, которые мы считаем наиболее существенными для его природы.

#### 4. Заключение

Исследование спектра магнитного резонанса кристалла  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  в интервале частот 14–120 ГГц и полей 0–70 кЭ при гелиевой температуре показало, что форма линии поглощения энергии СВЧ поля имеет триплетную структуру. Интерпретация, использующая известные представления о формировании такой структуры дипольными и обменными взаимодействиями ближайших ионов в цепочках, позволила сделать следующие выводы.

1. В нижней части спектра иона  $\text{Tb}^{3+}$  в кристаллическом поле данного соединения имеется квазидублет. Состояния дублета имеют одинаковую четность относительно  $C_2$ -поворотов, что соответствует ориентации его магнитного дипольного момента пе-

рехода по  $C_2$ -оси кристалла (изинговская ось, магнитная ось, направление максимального  $g$ -фактора). Максимальное значение  $g$ -фактора равно  $g = 13,3 \pm 0,2$ . Для щели  $\delta$  дается оценка  $\delta = (1 \pm 0,2)$  К.

2. Магнитная подсистема кристалла, соответствующая указанному дублету, может быть описана синглет-синглетной моделью, в основном, с АФМ взаимодействиями. В «псевдоспиновом» представлении ( $S = 1/2$ ) параметр изинговского АФМ взаимодействия ближайших соседей в цепочках равен  $I \approx 2,5$  К, а «поперечное поле» определяется величиной щели  $\delta \approx 1$  К.

3. В низкочастотной динамике системы при температуре в несколько раз превышающей энергию взаимодействия ближайших соседей, с нашей точки зрения, проявляется спектр трехчастичных кластеров (в нулевом внешнем поле), что представляет значительный интерес для дальнейшего исследования.

4. Угловые зависимости спектра демонстрируют существенную роль ван-флековской поперечной (относительно  $C_2$ -оси) намагниченности в формировании спектра ЭПР в поперечном магнитном поле. Гибридизация состояний основного дублета происходит с состояниями противоположной четности. Наличие таких состояний следует ожидать ниже 40 К. Предполагается, что эта гибридизация может быть существенной в механизме индуцированного полем фазового перехода в области низких температур.

5. Наблюдавшийся фазовый переход I рода критически зависит от направления поля, отклонение которого от базисной плоскости должно быть меньше  $1^\circ$ . Мы считаем, что это связано с магнитострикционной природой данного фазового перехода. Основными факторами в механизме перехода должны быть: связанная с зеэмановским взаимодействием магнитострикция, сильная зависимость энтропии от направления магнитного поля, смягчение некоторых силовых постоянных решетки при деформации, а также поперечный ван-флековский магнитный момент.

Авторы признательны В.С. Курносову за полезное обсуждение результатов работы.

1. M.J.M. Leask, A.C. Tropper, and M.R. Wells. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **14**, 3481 (1981).
2. В.И. Кутько, М.И. Кобец, В.А. Пашенко, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995).
3. Е.Н. Хацько, Ю.В. Переверзев, М.И. Кобец, В.А. Пашенко, В.И. Кутько, *ФНТ* **21**, 1061 (1995).
4. E.N. Khatsko, M.I. Kobets, V.I. Kutko, and V. Pashchenko, *Ferroelectrics* **175**, 73 (1996).

5. E.N. Khatsko, M.I. Kobets, and Ju.V. Pereverzev, *Ferroelectrics* **233**, 93 (1999).
6. E.N. Khatsko, M.I. Kobets, and Ju.V. Pereverzev, *Bulletin of Magnetic Resonance* **19**, 56 (1999).
7. E.N. Khatsko, M.I. Kobets, and V.A. Bagulja, *Ukr. J. Phys. Optics* **1**, 46 (2000).
8. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
9. Э.Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).
10. В.И. Кутько, М.И. Кобец, *ФНТ* **22**, 1447 (1996).
11. М.И. Кобец, *ФНТ* **26**, 96 (2000).
12. А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И.А. Клейман, Б.Ф. Джуриных, *Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, Вольфраматы*, Наука, Москва (1991).
13. С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. *Кристаллография* **13**, 517 (1968).
14. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 1, Мир, Москва (1972).
15. А.М. Пшисуха, А.И. Звягин, А.С. Черный. *ФНТ* **2**, 339 (1976).
16. А.Р. Кессель, Г.О. Берим, *Магнитный резонанс изинговских магнетиков*, Наука, Москва (1982).
17. И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров, В.П. Дьяконов, М.Т. Боровец, Г. Шимчак, *ФТТ* **45**, 1982 (2003).

### Electron paramagnetic resonance investigation of the singlet magnet $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$

K.G. Dergachev, V.I. Kobets,  
A.A. Loginov, and E.N. Khatsko

The EPR spectrum in  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  was studied in a frequency range 14–120 GHz in magnetic fields ranged from 0 to 70 kOe at helium temperature. The spectrum triplet structure observed is interpreted as a manifestation of the resonance in three-center clusters. On the basis of the corresponding models the value of  $g$ -factor ( $g \approx 13.3$ ) and the estimate of the gap ( $\delta \approx 1$ ) K of the quasi-doublet of  $\text{Tb}^{3+}$  in the  $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$  crystal field were obtained and the parameters of the dipole ( $I_d \approx 1.6$  K) and exchange ( $I_{\text{ex}} \approx 0.9$  K) AFM interactions of the nearest neighbors in the chains were determined. The 1st kind structural phase transition induced by the magnetic field lying in the basal plane of the crystal was detected.