

Магнитная структура кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко, В. М. Науменко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: aanders@ilt.kharkov.ua*

А. Фегер, А. Орендачева

Faculty of Science, P. J. Safarik University, Park Angelinum, 9, 04154 Kosice, Slovakia

Статья поступила в редакцию 6 марта 2000 г.

В дипольном приближении рассчитана энергия упорядоченного состояния редкоземельной (РЗ) подсистемы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ с элементарной ячейкой, содержащей два магнитонеквивалентных РЗ иона. Определена магнитная конфигурация РЗ ионов, соответствующая основному состоянию магнитоупорядоченной фазы. Проведен расчет полевых зависимостей намагниченности M_a , M_b , M_c при $T = 0$ К. Проанализированы фазовые переходы, вызываемые внешним магнитным полем. Значения эквивалентных G -факторов, полученные из расчетных зависимостей намагниченности, удовлетворительно согласуются со значениями, определенными из экспериментальных данных по теплоемкости и магнитной восприимчивости.

В дипольному наближенні розраховано енергію впорядкованого стану рідкісноземельної (РЗ) підсистеми $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ з елементарною коміркою, яка містить два магнітонеквівалентних РЗ іона. Визначено магнітну конфігурацію РЗ іонів, яка відповідає основному стану магнітопорядкованої фази. Проведено розрахунок польових залежностей намагніченості M_a , M_b , M_c при $T = 0$ К. Проаналізовано фазові переходи, які спричинені зовнішнім магнітним полем. Значення еквівалентних G -факторів, одержані із розрахованих залежностей намагніченості, задовільно погоджуються із значеннями, визначеними із експериментальних даних по теплоємності і магнітної сприйнятливості.

PACS: 75.25.+z, 75.30.Kz

Введение

В работе [1] нами исследованы магнитные свойства $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в предположении, что доминирующим спин-спиновым взаимодействием в системе является магнитное диполь-дипольное взаимодействие редкоземельных (РЗ) ионов Dy^{3+} . При этом мы исходили из предположения, что два РЗ иона, входящие в элементарную ячейку этого кристалла, являются магнитоэквивалентными. Однако результаты эксперимента [2] по электронному парамагнитному резонансу в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ свидетельствуют, что ниже точки структурного фазового перехода ($T = 40$ К), сопровождаемого понижением симметрии структуры и мультипликацией ячейки, эти РЗ узлы становятся магнитонеквивалентными. Поэтому представляет интерес описание

магнитных свойств $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в дипольном приближении с учетом этой неэквивалентности.

Целью настоящей работы является определение магнитной структуры основного состояния РЗ подсистемы в магнитоупорядоченной фазе кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. При этом будут рассчитаны полевые зависимости намагниченности при $T = 0$ К для направлений поля вдоль осей орторомбической фазы, проанализированы фазовые переходы, вызываемые внешним полем, а также проведено сравнение компонент эквивалентных G -факторов, полученных из расчетных зависимостей намагниченности, с их значениями, определенными при исследовании магнитной теплоемкости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, измерявшейся при низких температурах в магнитных полях до 3 Тл [3], и магнитной восприимчивости [4].

Кристаллическая структура и эффективный g -фактор редкоземельных ионов в кристалле $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ принадлежит к изоструктурному ряду цезиево-редкоземельных молибдатов [5] с пространственной группой D_{2h}^3 (при комнатной температуре) и параметрами ячейки $a = 9,51 \text{ \AA}$, $b = 7,97 \text{ \AA}$, $c = 5,05 \text{ \AA}$, содержащей две формульные единицы этого соединения. Расположение РЗ узлов в ячейке схематически изображено на рис. 1. Два РЗ узла, расположенные на ребре ячейки на расстоянии $b/2$, связаны центром инверсии и, следовательно, магнитоэквивалентны.

При понижении температуры кристалл испытывает ряд структурных фазовых переходов, из которых наиболее изученным является переход первого рода при температуре $T_c = 40 \text{ К}$. В результате при гелиевых температурах наблюдается, как минимум, удвоение объема элементарной ячейки, сопровождаемое понижением ее симметрии и образованием неэквивалентных центров 1 и 2 размещения РЗ ионов [6] в направлении a . В спектре ЭПР $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ [2] эта неэквивалентность выражается в симметричных относительно ромбических осей разворота тензоров эффективного g -фактора, характеризующего резонансное поглощение на нижайшем кramerсовом дублете основного терма ${}^6H_{15/2}$ ионов Dy^{3+} , расщепленного внутрикристаллическим полем. При этом экстремальные значения g -факторов для обоих

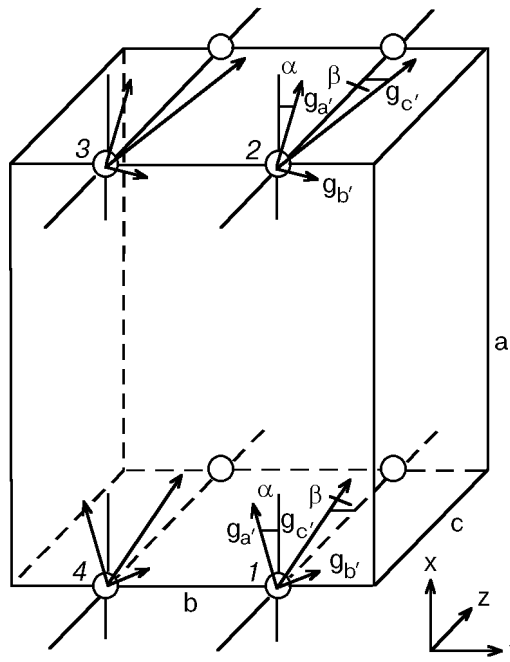


Рис. 1. Схема расположения ионов Dy^{3+} в ячейке $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$. Стрелками показаны направления осей g -тензоров магнитных центров.

центров оказываются равными $g_{a'} = 3,7 \pm 0,2$; $g_{b'} = 1 \pm 0,5$; $g_{c'} = 13,4 \pm 0,5$, а величина углов разворота главных осей a' , b' и c' тензоров невелика и составляет соответственно $\pm 10^\circ$ и $\pm 5^\circ$ в плоскостях ab и bc ромбической фазы.

Магнитная структура основного состояния $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

Вопрос о применимости метода Люттинжера—Тисса [7] для определения магнитной структуры основного состояния дипольной системы в случае нескольких (n) магнитных ионов в ячейке анализировался рядом авторов. При этом было показано, что метод может быть использован только для $n = 1$ [8] и $n = 2$ [9,10], причем оба иона должны быть магнитоэквивалентны.

В работе [1] при расчетах параметров основного состояния $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ мы пренебрегали мультипликацией ячейки при $T < T_c$, разворотами главных осей тензоров эффективного g -фактора и неэквивалентностью РЗ узлов в этой структуре, сводя тем самым задачу к варианту $n = 1$, поскольку указанные выше различия параметров этих узлов малы. В настоящей работе мы проведем рассмотрение двух неэквивалентных РЗ центров 1 и 2 в два этапа. На первом из них эти центры будут по-прежнему предполагаться эквивалентными, что даст возможность использовать для определения конфигурации основного состояния решение [9,10] для $n = 2$, а на втором этапе будет учтена неэквивалентность центров.

Следует заметить, что в низкотемпературной фазе кристалла (при $T < 40 \text{ К}$) центр инверсии, связывающий узлы на ребре b , сохраняется, и, следовательно, ионы 1, 4 и 2, 3 остаются попарно эквивалентными. Поэтому в анализируемой структуре мы будем рассматривать ячейку с вдвое уменьшенным параметром b и вдвое увеличенным параметром a по сравнению с их исходными значениями.

Методика определения основного состояния магнитодипольной системы достаточно подробно изложена в работах [7–10]. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов, расположенных в узлах i и j кристаллической решетки, запишем в виде

$$H_d = \sum_{i < j} [(\mu_i \mu_j) r_{ij}^2 - 3(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij})] / r_{ij}^5, \quad (1)$$

где r_{ij} — радиус-вектор, соединяющий узлы i и j . Учитывая связь между компонентами магнитного момента и спина

$$\mu_i^\gamma = \sum_{\delta} \mu_B g_i^{\gamma\delta} S_i^\delta, \quad \gamma, \delta = x, y, z, \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора; S — эффективный спин, гамильтониан (1) можно представить в виде

$$H_d = \sum_{i < j} \sum_{\gamma, \delta} P_{ij}^{\gamma\delta} S_i^\gamma S_j^\delta, \quad (3)$$

где

$$P_{ij}^{\gamma\delta} = \sum_{\epsilon, \lambda, \nu} \frac{\mu_B^2}{r_{ij}^3} \left(g_i^{\epsilon\gamma} g_j^{\epsilon\delta} - 3 \frac{g_i^{\gamma\lambda} g_j^{\delta\nu} r_{ij}^\lambda r_{ij}^\nu}{r_{ij}^2} \right). \quad (4)$$

Магнитная структура основного состояния в случае двух ионов в элементарной ячейке должна соответствовать одному из шестнадцати возможных вариантов. Эти типы структур изображены на рис. 2, они характеризуются наличием двух подсистем узлов («своей» и «чужой»), каждая из которых содержит узлы первого (к ней принадлежит ион 1) и второго (к ней принадлежит ион 2) сорта. Для каждой из подсистем реализуется, согласно [8], восемь магнитных конфигураций, в которых магнитные моменты располагаются коллинеарно. В их числе ферромагнитная, неелевская антиферромагнитная и шесть типов слоистых антиферромагнитных структур. В свою очередь, моменты в соответствующих узлах этих двух подсистем ориентируются либо однонаправленно, либо встречно, что в конечном итоге и определяет упомянутые 16 магнитных структур, являющихся в общем случае четырехподрешеточными.

Определение значений энергии для этих магнитных структур и направлений магнитных моментов подрешеток сводится к вычислениям собственных значений и собственных векторов матриц третьего порядка вида

$$A_k = \sum_{i < j} q_{ij}(k) P_{ij}^{\gamma\delta}, \quad k = 1, \dots, 16, \quad (5)$$

где $\sum_{i < j}$ означает суммирование матричных эле-

ментов по решетке, а множитель $q_{ij}(k) = \pm 1$ в зависимости от взаимной ориентации моментов в узлах i и j в каждой конкретной конфигурации.

Учитывая наличие двух подсистем магнитных ионов, выражение (5) можно представить в виде суммы слагаемых A_{1k_0} и A_{2k_0} , чьи матричные элементы определяются магнитодипольным взаимодействием ионов данного типа с РЗ ионами «своей» и «чужой» подсистем соответственно:

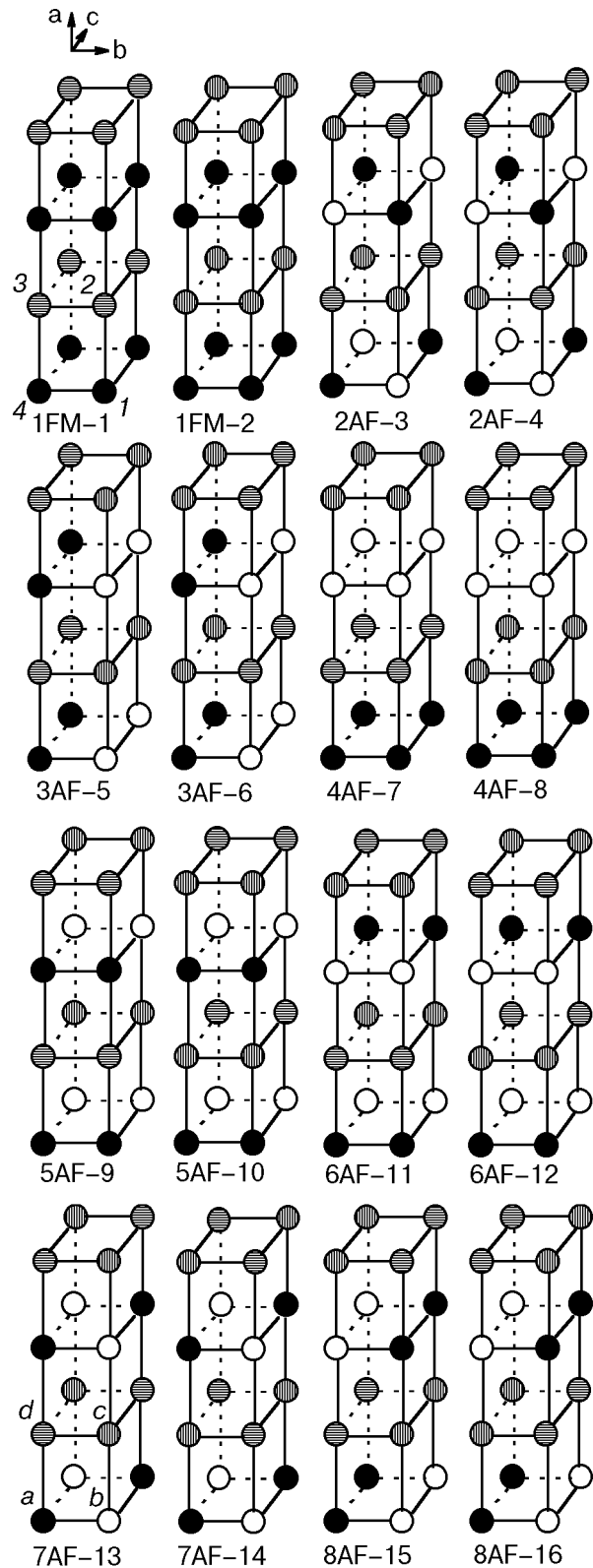


Рис. 2. Магнитные конфигурации дипольной системы в случае ячейки, содержащей два магнитных иона [9]. Магнитные моменты в узлах одного цвета однонаправлены. Моменты, обозначенные как a , b и c , d , принадлежат первой и второй подсистемам соответственно и направлены встречно.

$$A_k = A_{1k_0} \pm A_{2k_0}, \quad k_0 = 1, \dots, 8 \quad (6)$$

(верхний знак используется для однонаправленных, а нижний — для направленных встречно моментов подсистем), причем ионы имеют следующие координаты:

$$r_1 = \{x_1, y_1, z_1\} = \{2la, mb/2, nc\}, \quad (7)$$

$$r_2 = \{x_2, y_2, z_2\} = \{(2l+1)a, mb/2, nc\},$$

где l, m и $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Поскольку эффективный спин РЗ ионов $S = 1/2$, собственные значения энергии для гамильтониана (3) равны

$$E_k^\delta = \mu_B^2 \epsilon_k^\delta / 4, \quad (8)$$

где ϵ_k^δ — собственные значения матрицы A_k . Вычисление матричных элементов проводилось при прямом суммировании элементов матрицы (6) по сфере радиусом 475 Å. Погрешность при расчете значений энергии не превышала 0,1% при умеренных затратах машинного времени. При расчетах использовались решеточные параметры высокотемпературной фазы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, поскольку, судя по результатам дилатометрических исследований [11], различия в параметрах решетки при 4,2 и 300 К не превышают 0,1%.

Результаты расчета значений энергии для рассматриваемых 16 структур приведены в табл. 1. Видно, что минимальным значением энергии обладает конфигурация ЗАФ-6 с энергией в расчете на один ион $E_6 = -1,31263$ К. Существуют еще три конфигурации, ЗАФ-5, 8АФ-15 и 8АФ-16, с энергиями, близкими к E_6 , которые также могут претендовать на роль основного состояния. Основу этих конфигураций составляют плоскости bc , состоящие из ферромагнитных цепочек РЗ ионов, расположенных на расстоянии c друг от друга. Магнитные моменты РЗ ионов соседних цепочек в направлении b ориентированы встречно. Конфигурации ЗАФ-5, ЗАФ-6, 8АФ-15, 8АФ-16 отличаются между собой только характером упорядочения базисных плоскостей в направлении a .

Следующую по энергии группу составляют конфигурации 4АФ-7, 4АФ-8, 1FM-2, 1FM-1 с энергиями, близкими к $E = -0,77$ К. Основу этих

конфигураций составляют ферромагнитно упорядоченные плоскости bc моментов РЗ ионов. Остальные конфигурации имеют энергию значительно выше.

При расчете энергий ферромагнитной структуры 1FM учитывалась поправка, связанная с размагничивающим фактором. Ее величина для макроскопического образца сферической формы в соответствии с выражением $\Delta E = 2\pi\mu_B^2 g^2 S^2 n_0 / 3$ составляет $-0,0222$ К при ориентации моментов в направлении оси a , $-0,0016$ К — в направлении оси b и $-0,2916$ К — в направлении оси c при плотности ионов Dy^{3+} в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ $n_0 = 4,98 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$.

Анализ результатов расчета показывает, что матричные элементы A_{1k}^δ , которые описывают взаимодействие данного иона с РЗ ионами собственной подсистемы, намного больше, чем матричные элементы $A_{2k_0}^\delta$, описывающие взаимодействие данного иона с ионами другой подсистемы, поскольку последние наиболее удалены в ячейке. Для всех конфигураций, за исключением 1FM, максимум отношения $A_{2k_0}^\delta / A_{1k_0}^\delta$ не превышает нескольких процентов.

Поэтому взаимодействие данного иона с ионами второй подсистемы можно рассматривать как малое возмущение, которое не изменяет существенным образом исходное состояние системы, определяемое внутрисистемным взаимодействием. Именно это обстоятельство мы используем при учете неэквивалентности ионов 1 и 2 в ячейке, полагая, что типы конфигураций основного состояния останутся при таком рассмотрении неизменными, а энергии этих конфигураций изменятся незначительно.

Как указывалось выше, углы разворота главных осей тензоров эффективного g -фактора неэквивалентных ионов в узлах 1 и 2, изображенных на рис. 1, составляют для первого иона $\alpha_1 = 10^\circ$ в плоскости ab и $\beta_1 = 5^\circ$ в плоскости bc , для второго иона соответственно $\alpha_2 = -10^\circ$ и $\beta_2 = -5^\circ$ в этих же плоскостях. Параметр b в анализируемой ячейке по-прежнему равен 3,985 Å. Расчет элементов матрицы A_k был проведен в системе координат решетки, в которой матрицы g -тензора для магнитных центров 1 и 2 имеют аналогичный вид, а их соответствующие матричные элементы и квадрат g -фактора равны

$$g_\tau^{xx} = g_{a'} \cos^2(\alpha_\tau) + g_{b'} \sin^2(\alpha_\tau);$$

$$g_\tau^{xy} = g_\tau^{yx} = (g_{a'} - g_{b'}) \sin(\alpha_\tau) \cos(\alpha_\tau) \cos(\beta_\tau);$$

Собственные значения энергий и результирующие углы разворота магнитных моментов конфигураций упорядоченного состояния $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

Магнитные конфигурации	Преимущественное направление моментов подрешеток	$\alpha = \beta = 0$, узлы 1 и 2 эквивалентны		$\alpha = \pm 10^\circ$, $\beta = \pm 5^\circ$; узлы 1 и 2 неэквивалентны			
		E_k/k_B , К	E_k/k_B , К	θ_1 , град	Φ_1 , град	θ_2 , град	Φ_2 , град
1FM-1	$\mu \parallel a$	0,08145	0,07555	85,025	-61,432	85,025	61,432
	$\mu \parallel b$	-0,01150	-0,00648	-10,825	-67,216	10,825	$-\pi + 67,216$
	$\mu \parallel c$	-0,74310	-0,76634	-0,565	9,184	-0,565	-9,184
1FM-2	$\mu \parallel a$	0,21921	0,20897	84,162	-86,038	84,162	86,038
	$\mu \parallel b$	-0,01171	-0,01357	-2,367	-87,928	2,367	$-\pi + 87,928$
	$\mu \parallel c$	-0,77252	-0,77435	-0,189	5,413	-0,189	-5,413
2AF-3	$\mu \parallel a$	-0,06920	-0,06502	85,865	-104,362	85,865	104,362
	$\mu \parallel b$	0,00668	0,00739	-3,948	-87,015	3,948	$-\pi + 87,015$
	$\mu \parallel c$	-0,29233	-0,28154	1,229	2,900	1,229	-2,900
2AF-4	$\mu \parallel a$	-0,06920	-0,06502	85,865	-104,362	85,865	104,362
	$\mu \parallel b$	0,00668	0,00739	-3,948	-87,015	3,948	$-\pi + 87,015$
	$\mu \parallel c$	-0,29233	-0,28154	1,229	2,900	1,229	-2,900
3AF-5	$\mu \parallel a$	-0,05331	-0,04860	89,047	-114,624	89,047	114,624
	$\mu \parallel b$	0,01120	0,01258	-0,480	-86,023	0,480	$-\pi + 86,023$
	$\mu \parallel c$	-1,31255	-1,28790	0,458	3,982	0,458	-3,982
3AF-6	$\mu \parallel a$	-0,05098	-0,04632	89,316	-128,329	89,316	128,329
	$\mu \parallel b$	0,01103	0,01231	-0,876	86,011	0,876	$-\pi + 86,011$
	$\mu \parallel c$	-1,31263	-1,28794	0,458	3,974	0,458	-3,974
4AF-7	$\mu \parallel a$	0,21911	0,20949	84,530	-82,066	84,530	82,066
	$\mu \parallel b$	-0,01171	-0,01212	-5,465	-84,337	5,465	$-\pi + 84,337$
	$\mu \parallel c$	-0,77160	-0,78453	-0,215	5,684	-0,215	-5,684
4AF-8	$\mu \parallel a$	0,21911	0,20949	84,530	-82,066	84,530	82,066
	$\mu \parallel b$	-0,01171	-0,01212	-5,465	-84,337	5,465	$-\pi + 84,337$
	$\mu \parallel c$	-0,77160	-0,78453	-0,215	5,684	-0,215	-5,684
5AF-9	$\mu \parallel a$	0,00727	0,00546	-75,122	-74,756	-75,122	$\pi - 74,756$
	$\mu \parallel b$	-0,01195	-0,01510	11,942	-86,165	-11,942	$-\pi + 86,165$
	$\mu \parallel c$	2,04974	2,01751	0,353	4,172	0,353	-4,172
5AF-10	$\mu \parallel a$	0,01621	0,01365	-81,952	-73,081	-81,952	$\pi - 73,081$
	$\mu \parallel b$	-0,01195	-0,01476	10,515	-85,644	-10,515	$-\pi + 85,644$
	$\mu \parallel c$	1,93253	1,90267	0,370	4,146	0,370	-4,146
6AF-11	$\mu \parallel a$	0,01177	0,00961	-78,930	-73,993	-78,930	$\pi - 73,993$
	$\mu \parallel b$	-0,01195	-0,01491	11,063	-85,911	-11,063	$-\pi + 85,911$
	$\mu \parallel c$	1,99073	1,95943	0,361	4,159	0,361	-4,159
6AF-12	$\mu \parallel a$	0,01177	0,00961	-78,930	-73,993	-78,930	$\pi - 73,993$
	$\mu \parallel b$	-0,01195	-0,01491	11,063	-85,911	-11,063	$-\pi + 85,911$
	$\mu \parallel c$	1,99073	1,95943	0,361	4,159	0,361	-4,159
7AF-13	$\mu \parallel a$	-0,06958	-0,06539	85,842	-104,352	85,842	104,352
	$\mu \parallel b$	0,00670	0,00741	-3,889	-86,971	3,889	$-\pi + 86,971$
	$\mu \parallel c$	-0,29050	-0,27940	1,242	2,890	1,242	-2,890
7AF-14	$\mu \parallel a$	-0,06882	-0,06469	85,886	-104,397	85,886	104,397
	$\mu \parallel b$	0,00667	0,00737	-4,009	-87,061	4,009	$-\pi + 87,061$
	$\mu \parallel c$	-0,29426	-0,28317	1,219	2,907	1,219	-2,907
8AF-15	$\mu \parallel a$	-0,05214	-0,04746	89,184	-120,191	89,184	120,191
	$\mu \parallel b$	0,01112	0,01245	-0,675	-86,017	0,675	$-\pi + 86,017$
	$\mu \parallel c$	-1,31259	-1,28792	0,458	3,978	0,458	-3,978
8AF-16	$\mu \parallel a$	-0,05214	-0,04746	89,184	-120,191	89,184	-120,191
	$\mu \parallel b$	0,01112	0,01245	-0,675	-86,017	0,675	$-\pi + 86,017$
	$\mu \parallel c$	-1,31259	-1,28792	0,458	3,978	0,458	-3,978

$$g_{\tau}^{xz} = g_{\tau}^{zx} = (g_{a'} - g_{b'}) \sin(\alpha_{\tau}) \cos(\alpha_{\tau}) \sin(\beta_{\tau}); \quad (9)$$

$$g_{\tau}^{yy} = g_{a'} \sin^2(\alpha_{\tau}) \cos^2(\beta_{\tau}) + g_{b'} \cos^2(\alpha_{\tau}) \cos^2(\beta_{\tau}) + g_{c'} \sin^2(\beta_{\tau});$$

$$g_{\tau}^{yz} = g_{\tau}^{zy} = (g_{a'} \sin^2(\alpha_{\tau}) + g_{b'} \cos^2(\alpha_{\tau}) - g_{c'}) \sin(\beta_{\tau}) \cos(\beta_{\tau});$$

$$g_{\tau}^2 = g_{a'}^2 \sin^2(\alpha - \alpha_{\tau}) + g_{b'}^2 \cos^2(\alpha - \alpha_{\tau}) \sin^2(\beta - \beta_{\tau}) + g_{c'}^2 \cos^2(\alpha - \alpha_{\tau}) \cos^2(\beta - \beta_{\tau}),$$

если пренебречь отклонением плоскости, образуемой главными осями g -тензоров $g_{a'}$ и $g_{c'}$, от плоскости ячейки ac . Здесь $\tau = 1, 2$.

Поскольку элементарная ячейка кристалла содержит два магнитоэквивалентных РЗ иона, процедура определения собственных значений и собственных векторов матрицы A_k применялась дважды. В первом случае в центре сферы находился РЗ ион 1, а во втором — РЗ ион 2. Это позволило определить направление магнитных моментов двух подсистем, связанных с неэквивалентными центрами 1 и 2, для всех конфигураций.

Результаты расчета E_k в этом случае также приведены в табл. 1. Из них следует, что действительно энергии основных конфигураций изменяются весьма незначительно по сравнению со случаем двух эквивалентных ионов. Минимальной энергией по-прежнему обладает конфигурация ЗАФ-6, а иерархия конфигураций на энергетической шкале соответствует варианту, когда ионы 1 и 2 эквивалентны.

Следует отметить, что поскольку в варианте эквивалентных центров мы пренебрегаем разворотом главных осей тензора эффективного g -фактора относительно ромбических осей решетки, матрицы (6) оказываются диагональными для всех типов конфигураций. Поэтому ориентация магнитных моментов РЗ узлов, определяемая собственным вектором матриц для соответствующих собственных значений δ_k^{α} , совпадает с направлением ромбических осей.

В то же время в варианте неэквивалентных центров 1 и 2 матрицы (6) становятся недиагональными. В этом случае расчет собственных векторов позволяет определить результирующие углы разворота магнитных моментов относительно ромбических осей. Их значения приведены в табл. 1. Здесь θ — угол между магнитным моментом подрешеток и плоскостью bc , а φ — угол между проекцией магнитного момента на плоскость bc и осью c . Для всех низкоэнергетических конфигураций эти углы невелики и отклонения моментов от ромбических осей незначительны. Поскольку магнитные моменты подрешеток ори-

ентируются либо приблизительно однонаправленно, либо почти встречно, можно говорить о преимущественном направлении моментов.

Расчет намагниченности кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при $T = 0$ К. Фазовые переходы, вызываемые внешним магнитным полем

Из результатов предыдущего раздела следует, что в отсутствие внешнего магнитного поля при $T = 0$ К магнитная структура РЗ ионов в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ должна соответствовать конфигурации ЗАФ-6. При этом углы разворота магнитных моментов РЗ ионов для «своей» и «чужой» подсистем составляют $\theta_{1,2} = 0,458^\circ$ и $\varphi_{1,2} = \pm 3,974^\circ$ соответственно (рис. 3,а). Таким образом, рассматриваемая структура оказывается четырехподрешеточной, она сформирована совокупностями ферромагнитных цепочек РЗ ионов, расположенных вдоль направления c кристалла, а ориентация магнитных моментов в цепочках ионов типа 1 и 2 также близка к этому направлению.

Чтобы исследовать эволюцию магнитной структуры во внешнем магнитном поле, направленном вдоль ромбических осей a , b и c , нужно определить конфигурацию, которая при заданном значении магнитного поля будет обладать минимальной энергией. Это может быть как исходная конфигурация ЗАФ-6, так и угловая конфигурация с результирующим магнитным моментом в направлении поля \mathbf{H} . При этом можно ожидать реализации симметричной угловой фазы, поскольку поле будет прилагаться в симметричных направлениях. Определить магнитную структуру этой угловой конфигурации можно при нахождении минимума угловой зависимости ее энергии $E_0^{\alpha}(\theta, \varphi)$ во внешнем магнитном поле

$$E_0^{\alpha}(\theta, \varphi) = E_{dd}^{\alpha}(\theta, \varphi) + E_{dm}^{\alpha}(\theta, \varphi) + E_L^{\alpha}(\theta, \varphi) + E_H^{\alpha}(\theta, \varphi), \quad \alpha = a, b, c, \quad (10)$$

где $E_{dd}^\alpha(\theta, \varphi) = \sum_{i < j} [(\mu_i \mu_j) r_{ij}^2 - 3(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij})] / r_{ij}^5$ — энергия диполь-дипольного взаимодействия РЗ ионов угловой конфигурации; $E_{dm}^\alpha(\theta, \varphi) = N_\alpha \times \mu_\alpha^2(\theta, \varphi) n_0 / 2$ — энергия размагничивающих полей для образца макроскопических размеров; N_α

— размагничивающий фактор в направлении α ; $E_L^\alpha(\theta, \varphi) = -2\pi\mu_\alpha^2(\theta, \varphi)n_0/3$ — энергия поля Лоренца; $E_H^\alpha(\theta, \varphi) = -\mu_\alpha(\theta, \varphi)H_\alpha$ — энергия магнитного момента во внешнем поле.

При этом зависимости $\mu_\alpha(\theta, \varphi)$ имели следующий вид:

$$\begin{aligned} \mu_{x\tau}(\theta_\tau, \varphi_\tau) &= \mu_B S [g_\tau^{xx} \sin(\theta_\tau) + g_\tau^{xy} \cos(\theta_\tau) \sin(\varphi_\tau) + g_\tau^{xz} \cos(\theta_\tau) \cos(\varphi_\tau)] ; \\ \mu_{y\tau}(\theta_\tau, \varphi_\tau) &= \mu_B S [g_\tau^{yx} \sin(\theta_\tau) + g_\tau^{yy} \cos(\theta_\tau) \sin(\varphi_\tau) + g_\tau^{yz} \cos(\theta_\tau) \cos(\varphi_\tau)] ; \\ \mu_{z\tau}(\theta_\tau, \varphi_\tau) &= \mu_B S [g_\tau^{zx} \sin(\theta_\tau) + g_\tau^{zy} \cos(\theta_\tau) \sin(\varphi_\tau) + g_\tau^{zz} \cos(\theta_\tau) \cos(\varphi_\tau)] , \end{aligned} \quad (11)$$

где $\tau = 1, 2$.

Минимум зависимости энергии E_0^α от углов θ и φ , определяющих направление магнитных моментов РЗ ионов в узлах при приложении внешнего поля, находился численным расчетом. При этом предполагалось, что если выполняется условие $E_0^\alpha > E_6$, то минимуму энергии магнитной

системы будет соответствовать конфигурация ЗАФ-6, а если $E_0^\alpha < E_6$, то угловая конфигурация. Определяя таким образом направление магнитных моментов РЗ узлов, а следовательно, и их проекцию μ_α на направление поля, можно построить зависимость намагниченности от величины внешнего магнитного поля, приложенного в соответствующем направлении.

На рис. 4 приведены результаты расчета зависимостей $M_c(H)$, $M_b(H)$, $M_a(H)$ для сферического образца и двумерной (в плоскости bc) пластины с отношением сторон 1:100 (в экспериментах, с данными которых в дальнейшем проводится сравнение, использовались, как правило, образцы в виде пластины).

При направлении внешнего магнитного поля вдоль оси c (рис. 4) для $H^c < H_{c1}^c$, где $H_{c1}^c = 1,2$ кЭ, магнитная структура РЗ ионов в $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ будет соответствовать конфигурации ЗАФ-6. При значении поля $H^c = H_{c1}^c$ произойдет фазовый переход из антиферромагнитной конфигурации ЗАФ-6 в угловую конфигурацию с результирующим магнитным моментом в направлении магнитного поля (рис. 3, б). При этом магнитные моменты РЗ ионов разных подрешеток будут развернуты для сферического образца и пластины симметричным образом на $\theta_{1,2} = -0,3^\circ$ и $\varphi_{1,2} = \pm 5,8^\circ$, а проекции магнитного момента ионов на координатные оси будут иметь следующие значения:

$$\mu_x^c = -0,02 \mu_B ; \mu_y^c = \pm 0,6 \mu_B ; \mu_z^c = 6,67 \mu_B .$$

Для сферического образца размагничивающий фактор в этом направлении не равен нулю, поэтому магнитная структура образца после фазового перехода будет доменной. Интервал значений полей, при которых доменная структура будет

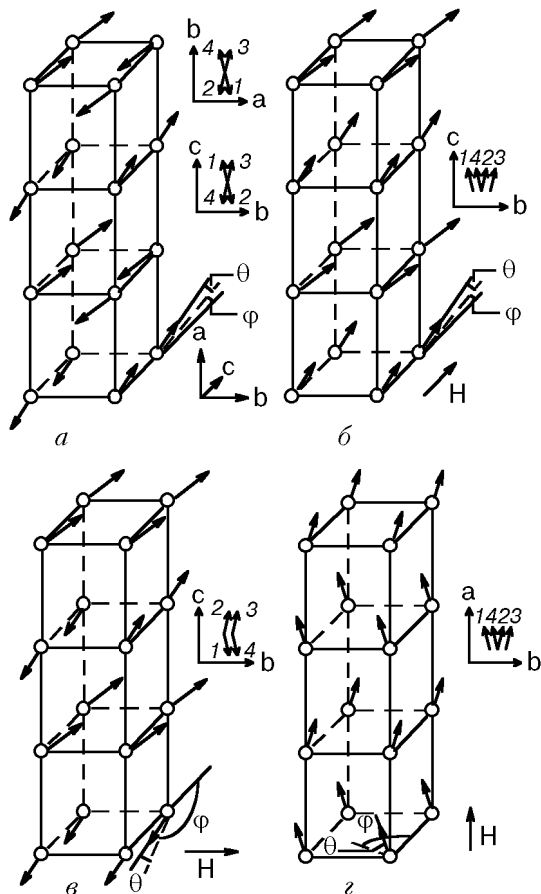


Рис. 3. Магнитная структура $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в упорядоченном состоянии для $T = 0$ К в отсутствие внешнего магнитного поля \mathbf{H} (а — конфигурация ЗАФ-6) и при $H > H_{c2}$: $\mathbf{H} \parallel c$ (б); $\mathbf{H} \parallel b$ (в); $\mathbf{H} \parallel a$ (г).

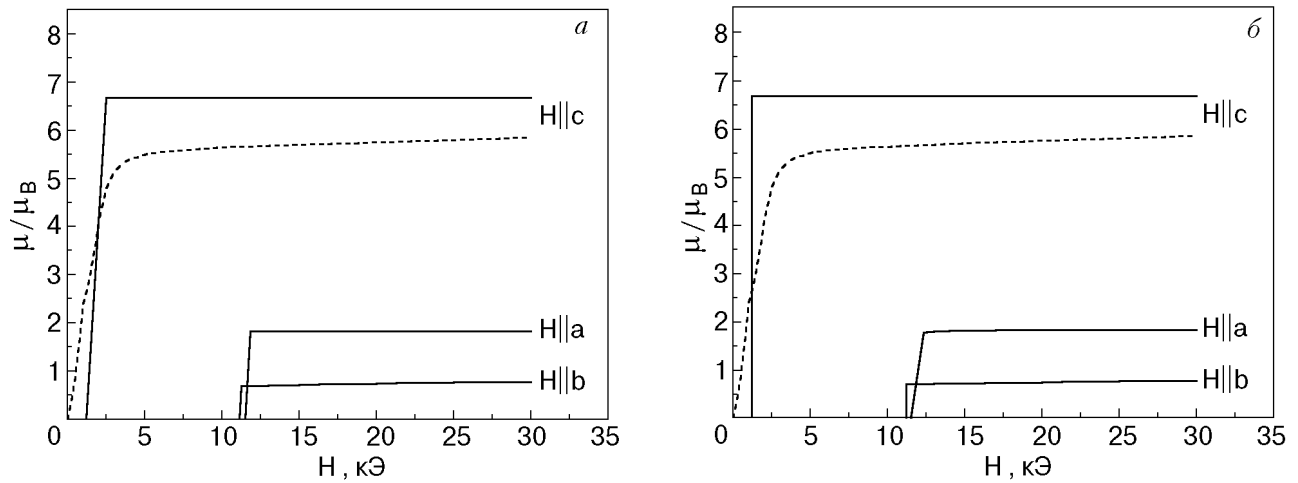


Рис. 4. Расчетные зависимости намагниченности $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ от магнитного поля при $T = 0$ К (—), эксперимент при $T = 0,6$ К и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ [12] (---): сфера (а); двумерная (в плоскости bc) пластина с отношением сторон 1:100 (б).

существовать, определяется полем размагничивания $H_{\text{dm}}^c = 1,3$ кЭ. При значении внешнего магнитного поля $H^c = H_{c2}^c = H_{c1}^c + H_{\text{dm}}^c = 2,5$ кЭ доменная структура исчезнет. Дальнейшее увеличение магнитного поля приведет к дополнительному довороту магнитных моментов РЗ ионов и, следовательно, небольшому увеличению продольной компоненты результирующего момента. В пределе, когда поле H^c стремится к бесконечности, магнитные моменты РЗ ионов будут направлены так, чтобы значение μ_z^c было максимально. В этом случае магнитные моменты РЗ ионов двух подрешеток будут развернуты на $\theta_{1,2} = 0,1^\circ$ и $\varphi_{1,2} = \pm 4,6^\circ$ соответственно, а компоненты магнитных моментов ионов составят

$$\mu_x^c = 0,01\mu_B; \mu_y^c = \pm 0,6\mu_B; \mu_z^c = 6,68\mu_B.$$

Рассчитанные выше параметры критических полей для образцов различной формы, а также значения проекций магнитного момента и углов θ и φ , характеризующие поведение системы $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, приведены в табл. 2.

При направлении внешнего магнитного поля вдоль осей a и b поведение системы аналогично, поскольку плоскость, в которой расположены магнитные моменты анализируемой четырехподрешеточной структуры, не совпадает с базисными плоскостями орторомбической ячейки. Оно также характеризуется наличием критических полей H_{c1} и H_{c2} , значения которых наряду с другими магнитными параметрами приведены в табл. 2. Магнитная структура РЗ ионов при $H > H_{c2}$ показана на рис. 3,в ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$) и 3,г ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$).

Таблица 2

Параметры, характеризующие поведение $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ во внешнем магнитном поле. (Значения критических полей приведены в килоэрстедах, компоненты магнитного момента — в магнетонах Бора, углы в градусах.)

Ориентация	Параметр																
	H_{c1}	H_{c2} (сфера)	H_{c2} (пластина)	μ_x		μ_y		μ_z		θ_1		φ_1		θ_2		φ_2	
				$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$	$H = H_{c1}$	$H \gg H_{c2}$
$\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$	11,3	11,6	12,1	1,82	1,83	$\pm 0,32$	$\pm 0,30$	0,10	0,02	82,0	82,8	87,2	95,0	82,0	82,8	-87,2	-95,0
$\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$	11,1	11,2	11,1	$\pm 0,17$	$\pm 0,65$	0,70	0,83	$\pm 6,50$	$\pm 4,65$	-3,8	-16,2	$16,6 - \pi$	$47,6 - \pi$	3,8	16,2	-16,6	-47,6
$\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$	1,2	2,5	1,2	-0,02	0,01	$\pm 0,60$	$\pm 0,60$	6,67	6,68	-0,3	0,1	5,8	4,6	-0,3	0,1	-5,8	-4,6

Представляет интерес сравнение результатов, полученных в данном расчете и в экспериментах по исследованию магнитных свойств $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, проводившихся ранее рядом авторов. При этом следует иметь в виду, что результирующая намагниченность кристалла, рассмотренная выше при различных ориентациях внешнего магнитного поля, может также характеризоваться величиной эквивалентного G -фактора в соответствии с выражением $M_i = G_i \mu_B S$ при значении эффективного спина иона $\text{Dy}^{3+} S = 1/2$. В этом случае значения эквивалентного G -фактора зависят от величины внешнего поля, и при больших полях $H > H_{c2}$ они составляют $G_c = 13,36$, $G_b = 1,66$, $G_a = 3,66$. Именно этот параметр следует сравнивать с эффективным g -фактором, получаемым экспериментально.

При исследовании магнитной восприимчивости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в парамагнитном состоянии для ориентации поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ была получена величина эффективного g -фактора ионов Dy^{3+} $g_c = 12,4$ [4]. Магнитная составляющая теплоемкости этого кристалла в магнитном поле этой же ориентации описывается эффективным g -фактором $g_c = 12,8$ [3]. Эти значения близки к рассчитанной нами величине $G_c = 13,36$.

Как видно на рис. 4, зависимость намагниченности $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ в магнитоупорядоченном состоянии от магнитного поля в ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ [12] также во многом соответствует предсказанной нами. Кроме того, в работе [3] при исследовании термограмм теплоемкости этого кристалла в магнитоупорядоченном состоянии для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ отмечались аномалии при $H \approx 1,7$ кЭ и 5 кЭ. Эти поля можно сравнить с расчетными значениями H_{c1}^a и H_{c2}^a . Численные различия результатов расчетов и экспериментов, проведенных при конечных температурах, кроме естественных причин, связанных с ростовыми неоднородностями кристаллов и разбросом параметров внутренних взаимодействий, могут быть вызваны как вычислительными погрешностями, определяемыми точностью установления углов разворота главных осей тензоров эффективных g -факторов РЗ ионов, так и погрешностями ориентации образцов в экспериментах по теплоемкости и магнитной восприимчивости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$.

Магнитное поле ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ приводит к появлению магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии этого кристалла, величина которого примерно на порядок ниже, чем для ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ [12]. Это также соответствует

соотношению параметров G_c и G_b , полученному нами.

Для ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ наблюдается заметный разброс экспериментальных значений эффективного g -фактора: в работах [3,4] получены значения $g_a = 14,2$ и $g_a = 8,9$ соответственно. Но все же они заметно выше, чем полученная нами величина $G_a = 3,65$. Причина такого различия нам пока не ясна.

Выводы

1. Согласно расчетам, проведенным в дипольном приближении для элементарной ячейки кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$, содержащей два магнито-неэквивалентных РЗ иона, в упорядоченном состоянии должна реализоваться конфигурация ЗАФ-6. Энергия диполь-дипольного взаимодействия, рассчитанная на один ион, составляет $E_6 = -1,28794$ К, а магнитные моменты двух подрешеток развернуты на $\theta_{1,2} = 0,458^\circ$ и $\phi_{1,2} = \pm 3,974^\circ$ соответственно.

2. Расчет полевых зависимостей намагниченности M_a , M_b и M_c показывает, что во внешнем магнитном поле должны наблюдаться фазовые переходы, связанные с изменением магнитной структуры РЗ ионов из исходной конфигурации ЗАФ-6 в угловую с результирующим магнитным моментом в направлении внешнего поля.

3. Сравнение рассчитанных величин G_i с эффективными g -факторами, полученными из экспериментальных данных по теплоемкости и восприимчивости $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ во внешнем магнитном поле, показывает их удовлетворительное совпадение.

1. А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко, С. Б. Бордовский, А. Феер, А. Орендачева, *ФНТ* **23**, 1195 (1997).
2. А. Г. Андерс, В. С. Бондаренко, А. Феер, А. Орендачева, *ФНТ* **22**, 1042 (1996).
3. П. Штефани, А. Орендачева, А. Феер, Э. Е. Андерс, А. И. Звягин, *ФНТ* **15**, 1105 (1989).
4. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, *ФНТ* **11**, 540 (1985).
5. В. А. Винокуров, В. П. Клевцов, *Кристаллография*, **17**, 127 (1972).
6. Н. М. Нестеренко, В. И. Фомин, В. И. Кутько, А. И. Звягин, *Препринт*, 26–82, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1982).
7. J. M. Luttinger and L. Tisza, *Phys. Rev.* **70**, 954 (1946).
8. T. Niemeier, *Physica* **57**, 281 (1972).
9. T. Niemeier and H. W. J. Blote, *Physica* **67**, 125 (1973).
10. S. K. Misra, *Phys. Rev.* **B8**, 2026 (1973).
11. С. Б. Феодосьев, Е. С. Сыркин, И. А. Господарев, В. П. Попов, А. А. Гурскас, Н. М. Нестеренко, *ФТТ* **31**, 186 (1989).
12. А. С. Черный, *Дисс. . . . канд. физ.-мат. наук*, ФТИНТ НАНУ, Харьков, (1994).

Magnetic structure of the crystal $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$

A. G. Anders, V. S. Bondarenko,
V. M. Naumenko, A. Feher, and A. Orendacheva

The energy of the ordered state of the rare-earth subsystem in $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ is calculated in the pure dipole approximation. This compound contains two non-equivalent magnetic ions in the unit cell. The magnetic configuration of rare-earth ions corresponding to the ground state of the magnetoordered phase

is determined. The magnetic field dependences of magnetization M_a , M_b , and M_c are calculated at $T = 0$ K. The phase transitions caused by the external magnetic field are analyzed. The calculated equivalent G -factors are in good agreement accordance with those obtained from experimental investigations of the specific heat and magnetic susceptibility of this compound.