Физика низких температур, 1995, т. 21, № 4, с. 441–445 УДК 538.945

Ян-теллеровское упорядочение в изинговском магнетике $KEr(MoO_4)_2$, индуцированное внешним магнитным полем

В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 31 октября 1994 г., после переработки 28 ноября 1994 г.

В диапазоне частот 18–30 ГГц при температурах 1,8–4,2 К исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изинговского магнетика $KEr(MoO_4)_2$. Измерение угловых зависимостей спектра ЭПР позволило обнаружить и исследовать в парамагнетике структурный фазовый переход первого рода, индуцированный внешним магнитным полем. Определены критическая температура и критическое магнитное поле перехода. Для описания данного фазового перехода предложена одна из возможных микроскопических моделей кооперативного эффекта Яна—Теллера.

В діапазоні частот 18–30 ГГц при температурах 1,8–4,2 К досліджено спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) ізінгівського магнетика $KEr(MoO_4)_2$. Вимірювання кутових залежностей спектра ЕПР дозволило виявити і досліджувати у парамагнетику структурний фазовий перехід першого роду, індукований зовнішнім магнітним полем. Визначено критичну температуру і критичне магнітне поле переходу. Для опису даного фазового переходу пропоновано одну із можливих мікроскопічних моделей кооперативного ефекту Яна—Теллера.

Калий-эрбиевый молибдат $KEr(MoO_4)_2$ принадлежит к классу двойных щелочно-редкоземельных молибдатов, в которых при изменении температуры наблюдаются структурные фазовые переходы типа кооперативного эффекта Яна—Теллера (КЭЯТ) [1,2]. Интерес к этим соединениям связан с тем, что в них реализуется неферродисторсионный тип упорядочения, который при низких температурах обусловливает ряд необычных физических свойств соединений. Наиболее интересным из них является индуцирование внешним магнитным полем структурных фазовых переходов, подобных спин-переориентационным переходам в магнитоупорядоченных кристаллах [3].

Ранее в работах [4,5] изучались спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основного и первого возбужденного состояний Er^{3+} в $KEr_xY_{1-x}(MoO_4)_2$ и $KEr(MoO_4)_2$. Из этих данных известно, что значения g-факторов для осей a, b, c основного и первого возбужденного состояний, отстоящего от основного на 15,4 $см^{-1}$, сильно анизотропны и в кристалле с $x = 0{,}001$; 0,005 равны $g_a = 0{,}67$, $g_b = 0{,}3$, $g_c = 16{,}67$; $g'_a = 0{,}57$, $g'_b = 1{,}62$, $g'_c = 17$ соответственно.

В работе [6] исследовались магнитные свойства $KEr(MoO_4)_2$. Установлено, что при температуре $T_N = 0{,}9$ К это соединение переходит в антиферромагнитное состояние. При этом реализуется четырехподрешеточная магнитная структура типа плоский крест. При ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \| \mathbf{a}$ или $\mathbf{H} \| \mathbf{c}$ в магнитоупорядоченной фазе $KEr(MoO_4)_2$ наблюдаются метамагнитные фазовые переходы первого рода, $H_{\|a} = 2{,}5$ кЭ и $H_{\|c} = 1{,}5$ кЭ соответственно. Измерения магнитной восприимчивости $\chi(H)$ в [7] обнаружили магнитоупругие эффекты в полях 14–16 кЭ, заключающиеся в необратимых скачках магнитной восприимчивости.

Ранее мы наблюдали в $KEr(MoO_4)_2$ в полевой зависимости магнитной восприимчивости [8] особенность, которую объяснили как структурный фазовый переход первого рода типа КЭЯТ, индуцированный внешним магнитным полем. С целью дальнейшего исследования природы этого перехода в настоящей работе проведено изучение высокочастотных свойств монокристаллов $KEr(MoO_4)_2$ при низких температурах.

Методика и экспериментальные результаты

Соединение $KEr(MoO_4)_2$ обладает ярко выраженной слоистостью кристаллической решетки и относится по симметрии к ромбической сингонии (пространственная группа D_{2h}^{14}). Постоянные решетки $a = 5{,}063$ Å, $b = 18{,}25$ Å, $c = 7{,}91$ Å. Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы вещества [9]. Ионы Er^{3+} образуют цепо-

© В. И. Кутько, М. И. Кобец, В. А. Пащенко, Е. Н. Хацько, 1995

чечную структуру вдоль оси c с минимальным расстоянием между ионами 3,957 Å. Локальная симметрия ионов Er^{3+} довольно низкая — C_2, поэтому основное состояние иона Er^{3+} ($^4I_{15/2}$) расщепляется кристаллическим моноклинным полем до восьми крамерсовых дублетов. Расстояния от основного состояния до двух первых возбужденных уровней равны 15,4 $см^{-1}$ и 30,5 $см^{-1}$ соответственно [10].

Изучение спектров ЭПР проводилось на радиоспектрометре прямого усиления отражательного типа с T-мостом. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом (H_{max} = 75 кЭ). Измерение величины магнитного поля осуществлялось датчиком Холла. Образец размером 2×2×0,3 мм помещался в прямоугольный резонатор полуторасантиметрового диапазона. При вращении образца в резонаторе, помещенном в криостат, угол измерялся с точностью 0,5 °.

Измерения спектров ЭПР кристалла $KEr(MoO_4)_2$ проводились в диапазоне частот 18–30 ГГц и интервале температур 1,8–4,2 K при различной ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. В спектре ЭПР $KEr(MoO_4)_2$ при температуре 4,2 K наблюдается один парамагнитный центр с изингоподобным поведением g-фактора спектроскопического расщепления основного уровня, что согласуется с результатами работы [11] ($g_a \leq 0{,}3$, $g_b \approx 0{,}7$, $g_c \simeq 15$). Направления, при которых компоненты g-тензора приобретают экстремальные значения, совпадают с направлениями кристаллографических осей.

На рис. 1 представлена полевая зависимость спектра ЭПР иона Er^{3+} в $KEr(MoO_4)_2$ для различных углов поля H в плоскости *ac* на частоте ν = 18,90 ГГц при T = 4,2 K. По оси ординат отложено поглощение в относительных единицах. Спектры сдвинуты относительно друг друга на постоянную величину. Угол отсчитывался от оси a. В случае, когда направление H близко к оси a (± 15 °), спектр ЭПР на нижайшем дублете имеет очень сильную угловую зависимость. Это позволило нам ориентировать внешнее магнитное поле вдоль оси a с погрешностью меньшей 0,5 °. В эксперименте при перпендикулярной поляризации возбуждающего СВЧ поля $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{H} \| \mathbf{c}$ (рис. 1 φ = 90 °, ν = 18,9 ГГц) линия ЭПР иона Er^{3+} из-за минимальной магнитной восприимчивости вдоль направления магнитной компоненты поля h имеет минимальную интенсивность и практически не регистрируется при выбранном усилении сигнала, тогда как при $\mathbf{H} \| \mathbf{a}$ (φ = 0 °) ее интенсивность достигает максимального значения.

Вид спектра ЭПР при ориентации внешнего магнитного поля строго вдоль оси a представлен на рис. 2. Стрелками показано направление изменения внешнего магнитного поля. Как видно из рисунка, в спектре ЭПР обнаружена особенность, заключающаяся в следующем: при увеличении внешнего магнитного поля на низкополевом крыле линии ЭПР наблюдается резкое увеличение поглощения, которое достигает максимума при H~41 кЭ. Затем поглощение уменьшается и регистрируется высокополевое крыло с большей крутизной. При уменьшении внешнего магнитного поля высокополевой край поглощения совпадает с сигналом в прямом направлении (на рис. 2 записи спектра поглощения для наглядности смещены от-

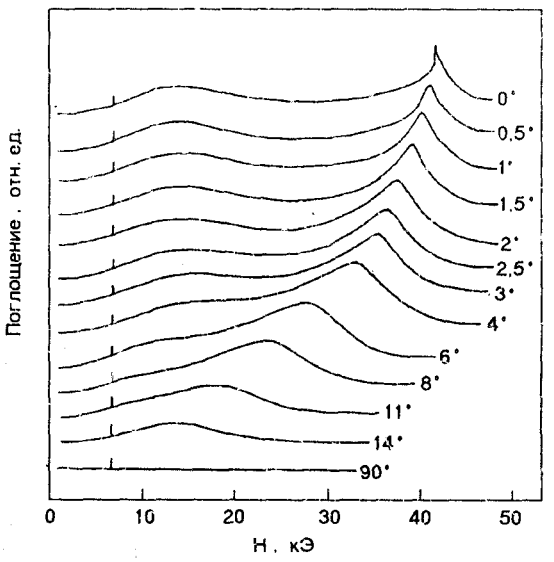

Рис. 1. Полевая зависимость спектра ЭПР иона Er^{3+} в $KEr(MoO_4)_2$ для различных направлений магнитного поля в плоскости *ac* при 4,2 K (ν = 18,90 ГГц). Угол отсчитывался от оси a. Узкая линия H_r = 6,75 кЭ — сигнал эталонного ДФПГ.

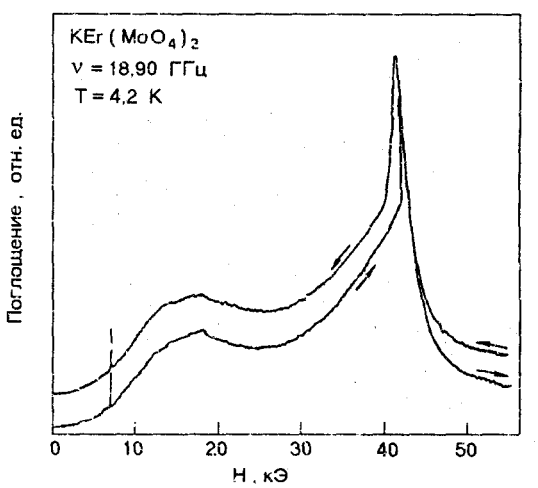

Рис. 2. Вид спектра поглощения при ориентации H || a. Стрелками отмечено направление изменения внешнего магнитного поля.

носительно друг друга), далее поглощение имеет максимум и резко переходит на низкополевое крыло линии поглощения. Гистерезис положения максимума линии поглощения по магнитному полю равен $\Delta H \approx 1{,}2$ кЭ. По нашему мнению, такое поведение спектра ЭПР обусловлено скачкообразным изменением g-фактора спектроскопического расщепления основного уровня, соответствующего фазовому переходу. Следует заметить, что линия ЭПР в высокополевой фазе (выше фазового перехода) значительно уже, чем в низкополевой (ниже фазового перехода). Положение скачка линии поглощения в зависимости от величины магнитного поля остается постоянным при изменении частоты в диапазоне 18–30 ГГц при 4,2 К.

Для более детального изучения обнаруженной аномалии измерена полевая зависимость поглощения в $KEr(MoO_4)_2$ для различных направлений магнитного поля в плоскости ac при $T = 1{,}8$ К. (рис. 3). При этой температуре магнитная система все еще находится в парамагнитном состоянии ($T_N = 0{,}9$ К). Как видно из рисунка, обнаруженная особенность в виде скачка поглощения проявляется в большем диапазоне углов и магнитных полей, чем при 4,2 К. Понижение температуры от 4,2 до 1,8 К увеличивает отмеченный выше гистерезис по магнитному полю до $\Delta H = 5{,}6$ кЭ при $H \| a$, и аномальное поведение поглощения более ярко выражено. В случае, когда магнитное поле направлено под малыми углами φ к оси a как при увеличении поля, так и при его уменьшении, скачком происходит срыв поглощения на крыле резонансной линии с переходом системы в другую фазу (см. рис. 3, $\varphi \leq 4{,}5$ °). Критический угол φ_c, при котором исчезает гистерезис, равен ± 4,5 °. На рисунке эта ситуация соответствует острому пику поглощения нерезонансной формы. Дальнейшее увеличение угла между направлением внешнего магнитного поля и осью a приводит к трансформации этого пика сначала в асимметричную, а потом в обычную линию ЭПР, положение которой совпадает при $\varphi > 16$ ° с ее положением при $T = 4{,}2$ К.

Аналогичные особенности в спектре поглощения ЭПР могут возникнуть вследствие нагрева образца СВЧ излучением. Нами специально проведены измерения на различных уровнях мощности СВЧ накачки. Однако влияние величины мощности СВЧ накачки на вид спектра ЭПР не обнаружено. Кроме того, описанный выше скачок поглощения в спектре ЭПР соответствует наблюдаемой ранее аномалии в поведении магнитной восприимчивости $\chi(H)$ [8], при измерении которой заведомо исключен перегрев образца.

На рис. 4 приведена вышеописанная угловая зависимость значений магнитных полей фазового перехода в виде фазовой диаграммы $H(\varphi)$, на которой имеется критическая точка. В этой точке за-

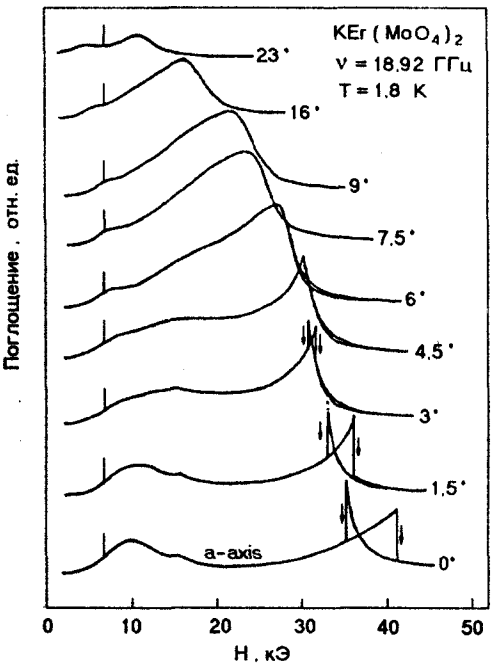

Рис. 3. Полевая зависимость спектра поглощения в $KEr(MoO_4)_2$ для различных направлений магнитного поля в плоскости ac при $T = 1{,}8$ К. Стрелками показано увеличение и уменьшение внешнего магнитного поля. Кривые смещены относительно друг друга на постоянную величину.

канчивается фазовый переход первого рода. Для углов, превышающих φ_c, указаны положения максимумов асимметричных линий поглощения. Возможно, при $\varphi > \varphi_c$ меняется характер фазового перехода: фазовый переход первого рода сменяется переходом второго рода. Различная полуширина линий ЭПР низкополевой и высокополевой фаз

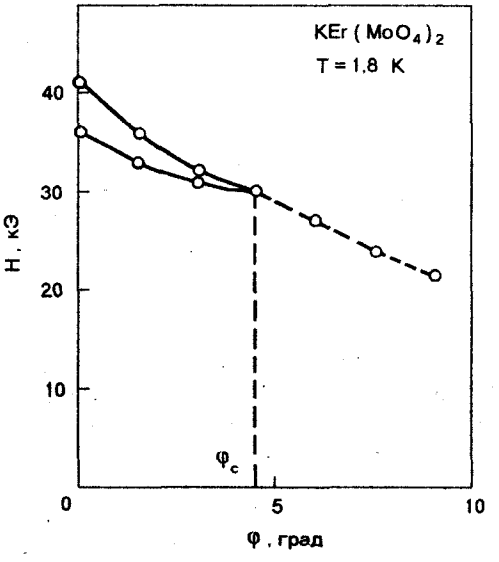

Рис. 4. Угловая зависимость фазового перехода первого рода при $T = 1{,}8$ К, соответствующая данным рис. 3. Критический угол $\varphi_c = \pm 4{,}5$ ° от оси a.

обусловливает различную крутизну крыльев линии поглощения. Следует отметить, что эта диаграмма подобна фазовым диаграммам спин-переориентационных переходов первого рода в магнитоупорядоченных кристаллах.

Обсуждение экспериментальных результатов

Особенностью ян-теллеровских систем является тесная взаимосвязь структурных и магнитных свойств. Это обнаружено при исследовании орбитальных и спиновых упорядочений в соединениях переходных металлов [12]. В редкоземельных соединениях существует более сильная спин-орбитальная связь, поэтому состояния ян-теллеровских ионов характеризуются полным угловым моментом J, через компоненты которого выражаются как спиновые моменты, так и орбитальные, упорядочивающиеся при структурном фазовом переходе. По этой причине в кристаллах редкоземельных соединений при спонтанном магнитном упорядочении могут наблюдаться также и структурные фазовые переходы, а упорядочение деформаций может сопровождаться магнитоупругим взаимодействием.

Ранее было установлено [10], что в нулевом магнитном поле в $KEr(MoO_4)_2$ вплоть до температуры 1,8 К отсутствует структурный фазовый переход типа КЭЯТ. Это свидетельствует о том, что параметр ян-теллеровского молекулярного поля A меньше расстояния между основным и первым возбужденным уровнями в неупорядоченной фазе Δ. Для измеренной в $KEr(MoO_4)_2$ величины $\Delta \sim 15$ см$^{-1}$ оценка константы A дает ~ 4 см$^{-1}$ [8]. Из оптических измерений в длинноволновой ИК области спектра [10] установлено, что при H || a g-фактор первого возбужденного состояния иона Er^{3+} значительно превосходит g-фактор основного состояния ($g_a \leq 0{,}3$, $g'_a = 12 \pm 1$). Поэтому, по-видимому, в поле ~ 46 кЭ должно происходить пересечение уровней. Этот факт позволил интерпретировать особенность в магнитной восприимчивости вблизи ~ 40 кЭ как КЭЯТ, индуцированный внешним магнитным полем [8]. При этом величина $A \approx \Delta$.

В настоящем эксперименте особенность в спектре ЭПР совпадает по направлению (H || a) и величине внешнего магнитного поля (~ 40 кЭ) с аномалией, обнаруженной ранее в поведении магнитной восприимчивости [8]. Спиновое упорядочение в $KEr(MoO_4)_2$ происходит при $T_N = 0{,}9$ К, поэтому данный фазовый переход нельзя объяснить как магнитный переход. Следовательно, в поле ~ 40 кЭ при $T = 1{,}8$ К происходит структурный фазовый переход первого рода, при котором упорядочиваются орбитальные моменты (ян-теллеровское упорядочение). В высокополевой упорядоченной фазе линия ЭПР существенно уже, чем в низкополевой, и это видно по фронту нарастания интенсивности поглощения в высокополевой фазе. При структурном фазовом переходе происходит скачкообразное увеличение значения g-фактора спектроскопического расщепления основного уровня с увеличением его в высокополевой фазе ($T = 1{,}8$ К). Такое поведение может быть связано с пространственной переориентацией g-тензора основного состояния при орбитальном упорядочении.

Таким образом, все экспериментальные данные ЭПР, восприимчивости [8], оптических исследований [10] хорошо могут быть объяснены моделью кооперативного эффекта Яна—Теллера, индуцированного внешним магнитным полем.

На основании полученных данных по ЭПР и магнитной восприимчивости [8] мы построили зависимость температуры фазового перехода от величины внешнего магнитного поля (пунктирная линия на рис. 5). Кружками и треугольниками показаны значения магнитных полей, при которых происходит смена фаз для различных фиксированных температур. При температуре выше гелиевой линия фазовых переходов первого рода заканчивается критической точкой (H_c, T_c). По нашей оценке координаты этой точки на фазовой (H,T)-диаграмме равны: $H_c = (41{,}5 \pm 0{,}5)$ кЭ и $T_c = (5 \pm 0{,}5)$ К. Необходимо обратить внимание на необычную зависимость температуры фазового перехода от величины внешнего магнитного поля. В области критического магнитного поля ($g\mu_B H_c \approx \Delta$) наблюдается сильная зависимость температуры перехода от поля, тогда как при уменьшении поля ($g\mu_B H < \Delta$) эта зависимость значительно

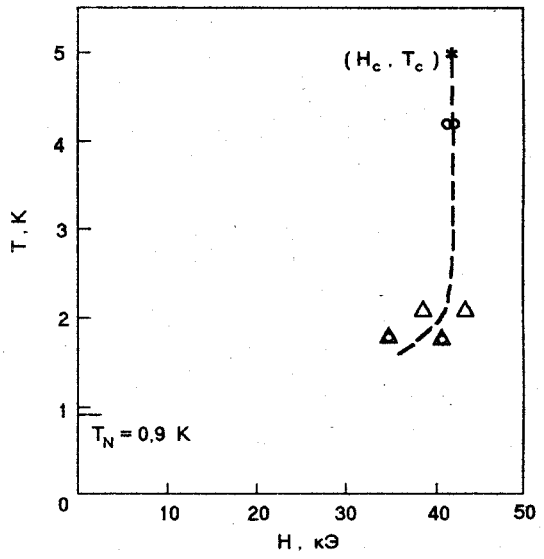

Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода в $KEr(MoO_4)_2$ от внешнего магнитного поля; ○ — результаты эксперимента, △ — данные работы [10].

слабее. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что магнитное поле индуцирует неферродисторсионный тип упорядочения, при котором определяющий вклад во взаимодействие ян-теллеровских центров осуществляется оптическими фононами различной симметрии. В $KEr(MoO_4)_2$ это взаимодействие вызвано, по-видимому, низкочастотным оптическим колебанием $\omega = 26$ см$^{-1}$, обнаруженным в работе [10]. В кристалле $KEr(MoO_4)_2$ во внешнем магнитном поле наблюдалось взаимодействие электронного уровня и колебательной моды в виде отталкивания, что также подтверждает существенную роль оптических фононов в электрон-фононном взаимодействии.

В окрестности точки (T_c, H_c) мы наблюдали частотно независимый релаксационный пик поглощения, по-видимому, связанный со значительными структурными флуктуациями вблизи критической точки.

Для качественного объяснения наблюдаемого эффекта можно использовать двухподрешеточную модель кооперативного упорядочения (КЭЯТ) неферродисторсионного типа в магнитном поле, предложенную в работе [13]. В этой работе рассмотрен следующий гамильтониан:

$$H_\alpha = (C\overline{\sigma_z^\alpha} + D\overline{\sigma_z^{\alpha'}})\,\sigma_z^\alpha + \Delta\gamma\sigma_x^\alpha - \xi_x S_x^\alpha - \xi_y S_y^\alpha ,$$

где C и D — константы внутриподрешеточного и межподрешеточного взаимодействий; $\xi_j = 1/2\, g_j \mu_B H_j$; $j = x, y$; γ — фактор вибронной редукции, близкий к единице при слабой электрон-фононной связи; α и α' — индексы подрешеток; σ_z , σ_x , S_x ,S_y — операторы, действующие на волновые функции основного и первого возбужденного дублетов. На основании численных расчетов подрешеточных параметров порядка σ_z^α была восстановлена фазовая диаграмма $T_c(H)$, из которой следует, что почти при всех значениях магнитных полей температура фазового перехода изменяется слабо, и только по мере приближения к ξ_c ($\xi \sim \Delta$) начинается существенное изменение T_c , а при $\xi = \xi_c$ критическая температура равна нулю. Экспериментально полученная зависимость T_c при $H \ll H_c$ слабо зависит от величины внешнего магнитного поля, аналогично двухподрешеточной модели КЭЯТ [13]. По мере приближения H к H_c наблюдается значительный рост T_c . В этой области магнитных полей в модели, предложенной в [13], критическая температура стремится к нулю. Такое различие в поведении T_c от величины внешнего магнитного поля, по-видимому, обусловлено тем обстоятельством, что в нашем случае $|C + D| < \Delta$, тогда как в модели [13] $|C + D| > \Delta$.

В заключение следует отметить, что экспериментально определенная величина $T_c = 5 \pm 0{,}5$ K хорошо согласуется с определенной ранее энергией корреляции ян-теллеровских центров $A \sim 4$ см$^{-1}$ [8].

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. В указанных интервалах значений величин магнитных полей, температур и углов в $KEr(MoO_4)_2$ наблюдается ян-теллеровское упорядочение, индуцированное внешним магнитным полем.

2. По-видимому, при структурном фазовом переходе первого рода в $KEr(MoO_4)_2$ происходит упорядочение неферродисторсионного типа.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Попову и В. И. Фомину за полезные дискуссии.

1. А. И. Звягин, Т. С. Стеценко, В. Г. Юрко, Р. А. Вайшнорас, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 190 (1973).
2. А. И. Звягин, С. Д. Ельчанинова, Т. С. Стеценко, Е. Н. Хацько, *ФНТ* **1**, 79 (1975).
3. M. J. Leask, A. C. Tropper, and M. R. Wells, *J. Phys.* C**14**, 3481 (1981).
4. А. М. Пшисуха, А. С. Черный, А. И. Звягин, *ФНТ* **1**, 473 (1975).
5. А. М. Пшисуха, А. И. Звягин, А. С. Черный, *ФНТ* **2**, 339 (1976).
6. Е. Н. Хацько, А. С. Черный, А. И. Каплиенко, *ФНТ* **19**, 1217 (1993).
7. А. С. Черный, *Дис.. канд. физ.-мат. наук*, Харьков (1994).
8. В. И. Кутько, В. А. Пащенко, М. И. Кобец, *ФНТ* **19**, 1354 (1993).
9. Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, *ДАН СССР* **177**, 1333 (1967).
10. В. И. Кутько, Ю. Н Харченко, А. А. Степанов, Н. М. Нестеренко, *ФНТ* **20**, 361 (1994).
11. А. Г. Андерс, С. В. Волоцкий, О. Э. Зубков, *ФНТ* **19**, 731 (1993).
12. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
13. М. Д. Каплан, *ФТТ* **26**, 89 (1984).

Jahn-Teller ordering in Ising magnetic $KEr(MoO_4)_2$, induced by external magnetic field

V. I. Kutko, M. I. Kobets, B. A. Pashchenko, and E. N. Khatsko

The EPR spektra of the Ising magnetic $KEr(MoO_4)_2$, of 18–30 GHz are studied in the range 1.8–4.2 K. The measurement of the angular dependences of the EPR spectrum has for the first time permitted detection and investigation of the first-order structural phase transition inthe paramagnet, which is induced by the external magnetic field. The critical temperature and the critical field of the transition are estimated. A plausible microscopic model of the cooperative Jahn-Teller effect is proposed to describe the observed phase transition.