

ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ: ВНУТРИПОДРЕШЕТОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ

В. Д. Ашкинази, Б. Г. Вехтер

При анализе фазовой диаграммы ян-теллеровского антиферромагнетика в магнитном поле учтены внутримолекулярные взаимодействия. Показано, что их учет может привести к реализации новой фазы, разделяющей антиферромагнитную и магнитодисторсионную фазы. Исследованы магнитные и упругие свойства внутри этой фазы и на ее границах.

В ян-теллеровских кристаллах часто возникают конкуренция и взаимное подавление структурных и магнитных упорядочений [1]. В результате, как правило, реализуется одно из них — то, которое дает больший выигрыш в свободной энергии. Для реализации смешанной магнитодисторсионной фазы с сосуществованием конкурирующих упорядочений нужны особые условия. Такая фаза может возникать в случае, когда энергетически более выгодное упорядочение оказывается антиферромагнитным — внешнее магнитное поле его дестабилизирует и на фоне магнитного порядка возникает структурное упорядочение. Этот эффект был рассмотрен в [2] на примере тетрагональных кристаллов с основным некрамерсовым дублетом ионов одной из подрешеток. Используя для описания тетрагонального некрамерсова дублета псевдоспин $S = 1/2$, S_z компонента которого описывает магнитный дипольный, а S_x — электрический квадрупольный моменты, можно записать гамильтониан в виде [2]

$$H = - \sum_{mn} (\mathcal{J}_{mn} S_z^m S_z^n + A_{mn} S_x^m S_x^n) - \frac{1}{2} g\beta H \sum_m S_z^m. \quad (1)$$

Фазовая диаграмма (рис. 1) была получена [2] из анализа гамильтониана (1) в приближении молекулярного поля с учетом лишь межподрешеточного взаимодействия. Имеется, однако, ряд указаний на то, что для обсужденных в [2] тетрагональных ян-теллеровских кристаллов типа TmVO_4 , HoPO_4 как дипольные магнитные, так и квадрупольные электрические взаимодействия, описывающие связь с ионами второй и третьей координационных сфер, не являются пренебрежимо малыми. В настоящей работе

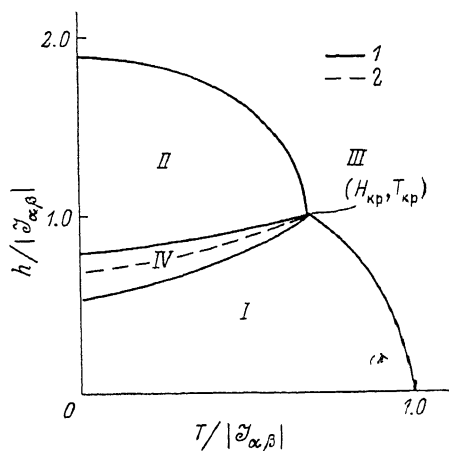


Рис. 1. Фазовая диаграмма ян-теллеровского антиферромагнетика.

Область между фазами I и II изображена с учетом (1) и без учета (2) внутримолекулярных взаимодействий. $1 - A_{\alpha\beta}/|J_{\alpha\beta}| = -0.5$, $A_{\alpha\alpha}/|J_{\alpha\beta}| = 0.3$, $J_{\alpha\alpha} = 0$; $2 - A_{\alpha\beta}/|J_{\alpha\beta}| = -0.8$, $A_{\alpha\alpha} = J_{\alpha\alpha} = 0$.

показано, что учет даже относительно слабых внутриподрешеточных взаимодействий может привести к принципиальным изменениям фазовой диаграммы — возникновению дополнительной фазы; изучены магнитные и упругие свойства внутри этой фазы и на ее границах.

1. Свойства промежуточной фазы

В приближении молекулярного поля из гамильтониана (1) нетрудно получить следующие выражения для энергий подрешеток:

$$\epsilon_\alpha = \pm [(\mathcal{J}_{\alpha\alpha} S_x^\alpha + \mathcal{J}_{\alpha\beta} S_x^\beta + h)^2 + (A_{\alpha\alpha} S_x^\alpha + A_{\alpha\beta} S_x^\beta + p)^2]^{1/2}. \quad (2)$$

Индексы $\alpha, \beta = I, II$ нумеруют подрешетки; $p = g_0 P / \sqrt{C_0 \Omega}$; $h = g\beta H/2$; g_0 — константа электрон-деформационной связи; Ω — объем элементарной ячейки; C_0 — затравочный упругий модуль, соответствующий возникающей орторомбической деформации (см., например, [3]). Здесь P — внешнее давление, взаимодействие электронной подсистемы с которым, описываемое выражением $H_p = (-g_0 P / \sqrt{C_0 \Omega}) \sum_m S_x^m$, необходимо добавить к гамильтониану (1) для анализа упругих свойств. Деформация U , магнитный момент M и упругий модуль выражаются через параметры порядка $S_z = (\bar{S}_z^I + \bar{S}_z^{II})/2$ и $S_x = (\bar{S}_x^I + \bar{S}_x^{II})/2$ известным образом [3]

$$U = \frac{P}{C_0} + g_1 (C_0 \Omega)^{-1/2} \bar{S}_x, \quad M = g\beta S_z, \quad \frac{C}{C_0} = \left[1 + g_0^2 \left(\frac{dS_x}{dP} \right)_0 \right]^{-1}. \quad (3)$$

Равновесные значения параметров порядка $\bar{S}_{z,x}$, минимизирующие свободную энергию, удовлетворяют системе уравнений

$$\bar{S}_z^\alpha = (\mathcal{J}_{\alpha\beta} S_x^\beta + \mathcal{J}_{\alpha\alpha} S_z^\alpha + h) \epsilon_\alpha^{-1} \text{th } \epsilon_\alpha / kT, \quad \bar{S}_x^\alpha = (A_{\alpha\beta} S_x^\beta + A_{\alpha\alpha} S_z^\alpha + p) \epsilon_\alpha^{-1} \text{th } \epsilon_\alpha / kT. \quad (4)$$

Анализ возможных состояний системы, описываемой уравнениями (2), (4), проводится аналогично исследованию анизотропного антиферромагнетика в магнитном поле (см., например, [4]).

Нетрудно показать, что если параметры внутриподрешеточных взаимодействий удовлетворяют соотношению $\mathcal{J}_{\alpha\alpha} - A_{\alpha\alpha} > 0$, то их учет не меняет фазовую диаграмму, полученную в [2] (рис. 1) при $A_{\alpha\alpha} = \mathcal{J}_{\alpha\alpha} = 0$: в этом случае возможно существование лишь трех фаз. В сильных полях реализуется парамагнитная фаза *III*, где $\bar{S}_z^\alpha = \bar{S}_z^{II} > 0$, $\bar{S}_x^\alpha = 0$. Фаза *I*, существующая в области малых полей, является антиферромагнитной, в ней $\bar{S}_z^I > 0$, $\bar{S}_z^{II} < 0$, $\bar{S}_x^\alpha = 0$. В области промежуточных полей $H_1(T) < H < H_2(T)$ и температур $T < T_{кр}$ существует магнитодисторсионная фаза *II*, в которой отличны от нуля как \bar{S}_z^α , так и \bar{S}_x^α : $\bar{S}_z^\alpha = \bar{S}_z^\alpha \neq 0$, $S_x^I = \bar{S}_x^{II} \text{ sign } A_{\alpha\beta}$. В фазе *II* магнитные моменты (S_z^I, S_z^{II}) направлены так же (вдоль тетрагональной оси), как и в фазах *I* и *III* — магнетик изинговского типа, но в ней электронные состояния узлов обладают наряду с магнитным ($\sim S_z$) также квадрупольным моментом ($\sim \bar{S}_x$), существование которого определяет (из-за квадруполь-фононной связи) и наличие локальных ян-теллеровских деформаций. Переход из фазы *I* в фазу *II* первородный, из фазы *II* в фазу *III* второго рода. Свойства магнитодисторсионной фазы обсуждались в [3].

Если, однако, параметры внутриподрешеточных взаимодействий удовлетворяют соотношению $\mathcal{J}_{\alpha\alpha} - A_{\alpha\alpha} < 0$, то их учет принципиально меняет фазовую диаграмму: в этом случае возникает новая фаза *IV*, промежуточная между антиферромагнитной фазой *I* и магнитодисторсионной фазой *II* (рис. 1). В этой фазе, как и в фазе *II*, отличны от нуля одновременно и S_z^α , и S_x^α , т. е. она тоже является магнитодисторсионной. Однако в отличие от фазы *II* в фазе *IV* отсутствует равенство модулей компонент псевдоспина для различных подрешеток $|S_{z,x}^I| \neq |S_{z,x}^{II}|$. Это различие особенно существенно при антиферродисторсионном взаимодействии компонент S_z :

в этом случае однородная деформация $U \sim (\bar{S}_x^I + \bar{S}_x^{II})$ равна нулю в магнитодисторсионной фазе II , где $\bar{S}_x^I = -\bar{S}_x^{II}$, и существует лишь в фазе IV , где $|\bar{S}_x^I| \neq |\bar{S}_x^{II}|$. Фаза IV реализуется в области полей $\bar{H}_1(T) < H < \bar{H}_2(T)$ и температур $T < T_{кр}$, где $\bar{H}_1(T) < H_1(T)$ и $H_1(T) < H_2(T) < \bar{H}_2(T)$. Область существования фазы IV тем больше, чем больше параметр $B = A_{\alpha\alpha} - \mathcal{J}_{\alpha\alpha}$. Если уменьшать $A_{\alpha\alpha}$ и увеличивать $|A_{\alpha\beta}|$ так, чтобы сумма $A_{\alpha\alpha} + |A_{\alpha\beta}|$ не менялась, то границы фаз I и III и фаз II и III остаются на месте, а границы фаз $II-IV$ и $I-IV$ сближаются, т. е. область существования фазы IV уменьшается. При $A_{\alpha\alpha} \rightarrow \mathcal{J}_{\alpha\alpha}$ фаза IV исчезает, вырождаясь в границу фаз II и I . Переходы из фазы IV в фазы I и II второродные.

Как было показано в [2, 3], из-за существования магнитодисторсионной фазы (рассматривалась фаза II) магнитные, структурные и упругие свойства обладают характерными аномалиями. Исследуем особенности этих свойств, связанные с наличием фазы IV . Прежде чем перейти к обсуждению полевых и температурных зависимостей магнитных и упругих свойств, получаемых при численном решении системы (3), рассмотрим случай $T=0$, допускающий аналитическое решение. Нетрудно получить (см., например, [4], где подобные расчеты проделаны для анизотропного магнетика), что

$$g\beta\bar{H}_1 = \sqrt{(-\mathcal{J}_{\alpha\beta} + |A_{\alpha\beta}| - A_{\alpha\alpha} + \mathcal{J}_{\alpha\alpha})(-\mathcal{J}_{\alpha\beta} - |A_{\alpha\beta}| - A_{\alpha\alpha} + \mathcal{J}_{\alpha\alpha})},$$

$$g\beta\bar{H}_2 = \frac{-\mathcal{J}_{\alpha\beta} + |A_{\alpha\beta}| - \mathcal{J}_{\alpha\alpha} + A_{\alpha\alpha}}{-\mathcal{J}_{\alpha\beta} + |A_{\alpha\beta}| + \mathcal{J}_{\alpha\alpha} - A_{\alpha\alpha}} g\beta\bar{H}_1,$$

$$g\beta H_2 = -\mathcal{J}_{\alpha\beta} + |A_{\alpha\beta}| - \mathcal{J}_{\alpha\alpha} + A_{\alpha\alpha}, \quad (5)$$

$$S_z^{I, II} = \pm \cos(\psi \mp \varphi), \quad S_x^I = \sin(\psi - \varphi), \quad S_x^{II} = \sin(\psi + \varphi) \operatorname{sign} A_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

где

$$\sin \psi = \sqrt{(H - \bar{H}_1)(\bar{H}_2 - \bar{H}_1)^{-1}}, \quad \sin \varphi = \bar{H}_2 \bar{H}_2^{-1} \sin \psi,$$

верхние и нижние знаки отвечают I и II подрешеткам соответственно; $H_2 = H_2(0)$; $H_i \equiv H_i(0)$. Отметим, что константы внутриподрешеточного взаимодействия входят в комбинации $A_{\alpha\alpha} - \mathcal{J}_{\alpha\alpha}$ ($\equiv B$). При $T=0$ магнитный момент в фазе IV линеен по полю

$$M = g\beta \frac{H - \bar{H}_1}{\bar{H}_2 - \bar{H}_1} \frac{\bar{H}_2}{H_2}. \quad (7)$$

В фазе II момент $M = g\beta H / H_2$ пропорционален полю [2, 3], откуда следует, что в фазе IV магнитная восприимчивость больше, чем в фазе II . Если $A_{12} < 0$, то в фазе II , где $\bar{S}_x^I = -\bar{S}_x^{II}$, однородная деформация $U=0$, а в фазе IV определяется выражением

$$U = \frac{g_0}{\sqrt{C_0\Omega}} \frac{\bar{H}_2}{H_2} \frac{\sqrt{(H - \bar{H}_1)(\bar{H}_2 - H)}}{H_2 - \bar{H}_1}. \quad (8)$$

Из (8) следует, что U увеличивается от 0 при $H = \bar{H}_1$ до

$$U_{\max} = \frac{g_1}{\sqrt{C_0\Omega}} \frac{\bar{H}_2}{2H_2}, \quad H = \frac{1}{2}(\bar{H}_1 + \bar{H}_2)$$

и вновь уменьшается до 0 при $H = \bar{H}_2$.

2. Результаты численного расчета

На рис. 2—6 изображены полевые $C^T(H)$, $\bar{S}_z^T(H)$, $\bar{S}_x^T(H)$ и температурные $C^H(T)$, $\bar{S}_z^H(T)$, $\bar{S}_x^H(T)$ зависимости упругого модуля C и параметров \bar{S}_z и \bar{S}_x , которым пропорциональны магнитный момент и деформация

ция соответственно, при $A_{\alpha\beta}/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}| = -0.5$, $A_{\alpha\alpha}/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}| = 0.3$, $\mathcal{J}_{\alpha\alpha} = 0$, $g_0^2/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}| = 0.4$.

Для полевых зависимостей является принципиально важным вопросом величина температуры, при которой проводится исследование, по сравнению с $T_{кр}$ ($T_{кр}$ — температура, соответствующая точке сосуществования всех четырех фаз). Если $T < T_{кр}$, то с ростом поля система испытывает три фазовых перехода $I \rightarrow IV \rightarrow II \rightarrow III$. При $T > T_{кр}$ возможен лишь переход $I \rightarrow III$.

Аналогично при исследовании температурных зависимостей принципиально, какова величина постоянного магнитного поля. Если поле $H < H_1$, то увеличение температуры переводит систему из антиферромагнитной фазы в парамагнитную. При $H_2 < H < H_{кр}$ с ростом температуры происходят два перехода из магнитодисторсионной фазы IV в антиферромагнитную фазу I и затем в парафазу III . При $H_2 < H < H_{кр}$ с ростом

температуры происходят три перехода $II \rightarrow IV \rightarrow I \rightarrow III$. Наконец, при $H > H_{кр}$ рост температуры вызывает лишь переход $II \rightarrow III$. Ниже основное внимание будет уделено поведению системы внутри фазы IV и вблизи ее границ. Как показывают расчеты, для ферродисторсионного

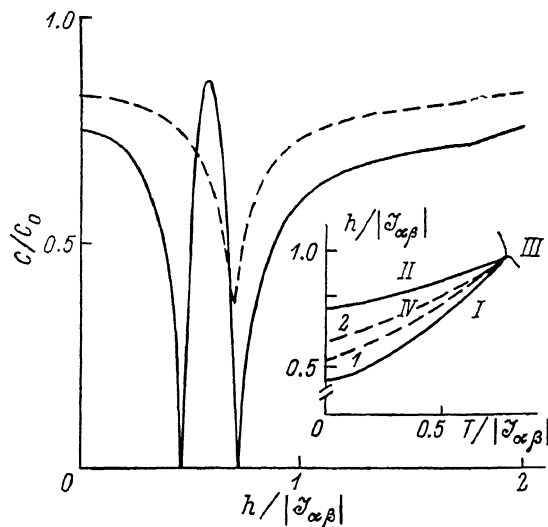


Рис. 2. Полевая зависимость упругого модуля при $T/\mathcal{J}_{\alpha\beta} = 0.1$. Штриховая кривая отвечает случаю отсутствия фазы IV : $A_{\alpha\beta}/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}| = -0.8$, $\mathcal{J}_{\alpha\alpha}/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}| = 0.1$, $A_{\alpha\alpha} = 0$. На вставке изображена часть фазовой диаграммы с полями $H_c(T)$ (1) и $H_u(T)$ (2), при которых полевые зависимости C и U обладают максимумом.

случая $A_{\alpha\beta} > 0$ возникновение промежуточной фазы IV приводит в основном к «замазыванию» аномалий поведения C и S , подробно исследованных в [3]. В отличие от этого при $A_{\alpha\beta} < 0$ наличие фазы IV вызывает появление своих специфических особенностей, которые и будут обсуждены ниже.

На рис. 2 изображена полевая зависимость модуля упругости в области низких температур. Вначале в антиферромагнитной фазе I с ростом поля модуль упругости смягчается, так как внутреннее поле ослабевает и вклад электронно-колебательного взаимодействия возрастает. В точках переходов II рода $I \rightarrow IV$ при $H = H_1(T)$ и $IV \rightarrow II$ при $H = H_2(T)$, где возникает спонтанная деформация, упругий модуль обращается в нуль и принимает максимальное значение при промежуточном поле $H_c(T)$ (см. вставку к рис. 2). Дальнейшее увеличение поля приводит к монотонному увеличению C , особенно быстрому в парамагнитной фазе, где увеличение зеемановского расщепления основного дублета подавляет вибронные эффекты. Температурные зависимости упругого модуля (рис. 3) качественно различаются для случаев, когда при $T = 0$ система находится либо в фазе II (кривая 3), либо в фазе IV (кривые 1, 2). В зависимости от этого с изменением температуры упругий модуль обращается в нуль либо в два раза, либо один раз; дальнейшее повышение температуры вызывает, как обычно, ослабление вибронных эффектов и увеличение C . Отметим, что при $H_1 < H < H_2$ возможны два различных случая в зависимости от соотношения H и $H_c(0)$: $H > H_c(0)$ (кривая 2), $H < H_c(0)$ (кривая 1). Подобное поведение характерно для температурных зависимостей деформации U

(рис. 4). При $\bar{H}_2 < H < H_{IV}$ деформация отлична от нуля внутри температурного интервала $T_{II, IV}, T_{IV, I}$ (кривая 3). При $\bar{H}_1 < H < \bar{H}_2$ деформация $U \neq 0$ уже при $T=0$, т. е. кристалл находится в фазе *IV*. Рост темпе-

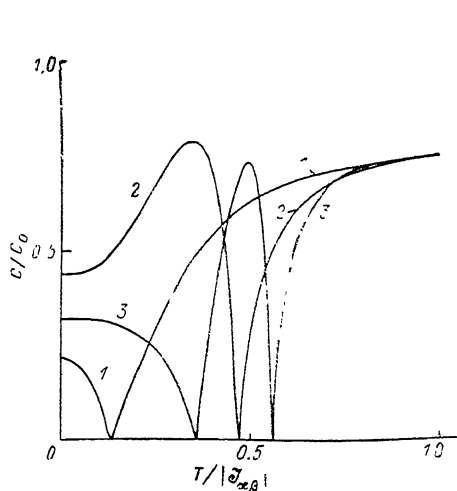


Рис. 3. Температурная зависимость упругого модуля.

$h/\mathcal{J}_{\alpha\beta}$: 1 — 0.5, 2 — 0.7, 3 — 0.8.

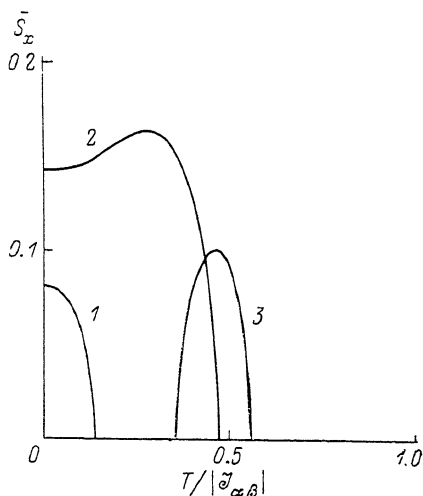


Рис. 4. Температурная зависимость деформации.

$h/\mathcal{J}_{\alpha\beta}$: 1 — 0.5, 2 — 0.7, 3 — 0.8.

ратуры должен обратить деформацию в нуль. В зависимости от соотношения между H и $H_u(0)$ (см. вставку к рис. 2) кривая $U(T)$ либо обладает максимумом $H > H_u(0)$ (кривая 2), либо монотонна $H < H_u(0)$ (кривая 1). Уместно отметить, что $H_c(T)$ и $H_u(T)$ не совпадают.

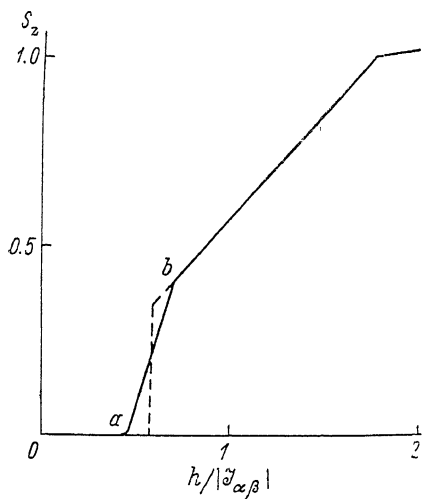


Рис. 5. Полевая зависимость магнитного момента при $T/|\mathcal{J}_{\alpha\beta}|=0.1$.

Штриховая кривая отвечает случаю отсутствия фазы *IV*: $A_{\alpha\beta}/\mathcal{J}_{\alpha\beta} = -0.8$, $A_{\alpha\alpha} = \mathcal{J}_{\alpha\alpha} = 0$.

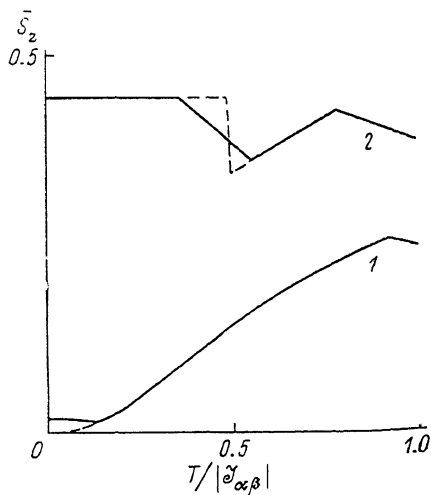


Рис. 6. Температурная зависимость магнитного момента.

$h/\mathcal{J}_{\alpha\beta}$: 1 — 0.5, 2 — 0.8. Штриховые линии отвечают случаю отсутствия фазы *IV*: $A_{\alpha\beta}/\mathcal{J}_{\alpha\beta} = -0.8$, $A_{\alpha\alpha} = \mathcal{J}_{\alpha\alpha} = 0$.

Перейдем к рассмотрению магнитных свойств. На рис. 5, 6 изображены соответственно полевая и температурные зависимости магнитного момента. Нетрудно показать, что они не зависят от знака $A_{\alpha\beta}$. Участок *ab* (рис. 5), соответствующий фазе *IV*, «замазывает» разрыв, имеющий место в отсутствие фазы *IV* при фазовом переходе I рода $I \rightarrow II$ (пунктирная линия). То же можно сказать и о температурной зависимости при $\bar{H}_2 < H < H_{IV}$

(кривая 2 на рис. 6). При $\bar{H}_1 < H < \bar{H}_2$ магнитный момент в фазе IV уменьшается с ростом температуры, далее в фазе I возрастает и ведет себя как обычно (кривая 1 на рис. 6).

Список литературы

- [1] Gehring G. A., Gehring K. A. // Rep. Progr. Phys. 1975. V. 38. N 1. P. 1—89.
- [2] Вехтер Б. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1199—1202.
- [3] Ashkinazy V. D., Vekhter B. G. // J. Magn. Magn. Mat. 1989. V. 81. P. 221—226.
- [4] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.

Институт химии АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
8 января 1990 г.

