

ОБНАРУЖЕНИЕ СВЯЗАННЫХ 4f-ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ВАН-ФЛЕКОВСКОМ ПАРАМАГНЕТИКЕ TmES В ВЫСОКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Д.А.Таюрский*⁺, М.С.Тагиров*

* Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

⁺ Университет г. Каназава, 920-11, Япония

Поступила в редакцию 12 мая 1998 г.

Предлагается модель для объяснения аномального поведения спектров поглощения в далеком инфракрасном диапазоне диэлектрического ван-флековского парамагнетика – этилсульфата тулия, TmES. Хорошее согласие расчетов с экспериментом на основе представления о резонансном взаимодействии между ионами Tm³⁺ в одном из возбужденных дублетных состояний и оптическими фононами дает основание утверждать о существовании связанных 4f-электрон-фононных возбуждений в монокристалле TmES в сильных магнитных полях при гелиевых температурах.

PACS: 71.20.Eh

Эффекты электрон-фононного взаимодействия в редкоземельных соединениях исследуются в течение длительного периода. Среди различных проявлений взаимодействия между оптическими или акустическими фононами и локализованными 4f-электронами необходимо прежде всего упомянуть кооперативный эффект Яна – Теллера – фазовый переход, наблюдаемый в некоторых редкоземельных цирконатах, никиидах и шпинелях [1]. Этот фазовый переход заключается в "замораживании" статической деформации кристаллической решетки и одновременной ориентации электрических и магнитных мультипольных моментов редкоземельных (РЗ) ионов и может рассматриваться как результат косвенного взаимодействия редкоземельных ионов через поле фононов.

Другой эффект взаимодействия между мультипольными моментами РЗ ионов в основном состоянии и оптическими фононами наблюдается в ряде РЗ трифторидов и трихлоридов во внешнем магнитном поле при низких температурах (например, в парамагнетиках CeF₃, CeCl₃ [3], в изинговском ферромагнетике LiTbF₄ [4]). Если магнитное поле и температура таковы, что возможно упорядочение РЗ магнитных моментов во внешнем поле, то благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию это будет приводить также и к упорядочению мультипольных моментов, что вызывает, в свою очередь, изменения в фононном спектре даже в отсутствие кооперативного эффекта Яна – Теллера. В частности, методом рамановской и инфракрасной спектроскопии было обнаружено расщепление двукратно вырожденных фононных состояний в магнитном поле [3,4], описываемое следующим выражением:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 \cdot \tanh(g\mu_B B/kt),$$

где g – фактор основного электронного состояния, $\Delta\omega_0$ – максимальное значение расщепления. Кроме того, в упомянутых соединениях наблюдался эффект "анти-кроссинга" между оптическими фононами и возбуждениями в системе 4f-электронов.

4*f*-электрон-фононное взаимодействие проявляет себя и в РЗ соединениях, где магнетизм основного электронного состояния отсутствует. Так, например, в ван-флековском парамагнетике PrF_3 наблюдались расщепление двукратно-вырожденных фононных состояний в магнитное поле и коллективные 4*f*-электронные возбуждения френкелевского типа [5–7].

В настоящей работе рассматривается эффект резонансного взаимодействия между 4*f*-электронами и оптическими фононами в ван-флековском парамагнетике – этилсульфате тулия $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (TmES). Электрон-фононное взаимодействие в кристаллах этилсульфатов являлось предметом изучения и ранее и проявлялось, например, в эффективном обменном взаимодействии через поле фононов между РЗ крамерсовыми ионами Ce^{3+} под давлением [8]. В нашей работе [9] сообщалось о первом наблюдении электронного парамагнитного резонанса и инфракрасного поглощения в TmES за счет переходов между синглетным основным состоянием и первым возбужденным дублетом ван-флековского парамагнитного иона Tm^{3+} в магнитном поле до 10.5 Тл. При этом в экспериментах по инфракрасному поглощению в магнитных полях свыше 2 Тл появлялась дополнительная линия поглощения около 49 см^{-1} (см. рис.4 из работы [9]), положение в полях до 6 Тл не зависело от магнитного поля, и эта линия была отнесена к фононному уровню. В полях свыше 6 Тл эта фононная линия и линия, соответствующая переходу в штарковской структуре иона Tm^{3+} из синглетного основного состояния в одно из состояний ближайшего дублета, расщепленного магнитным полем, начинали расщепляться, приводя при этом к удивительному "кросс – антикросс" поведению в полях около 8.5 Тл. Это также проявляло себя в очень сложной структуре спектра ЭПР. В [9] было отмечено, что подобное поведение невозможно описать без учета спин-фононного и спин-спинового взаимодействий. В настоящей работе мы предлагаем простую модель описания поведения "кросс – антикросс", которая основана на представлении о резонансном взаимодействии между 4*f*-электронами и оптическими фононами и дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

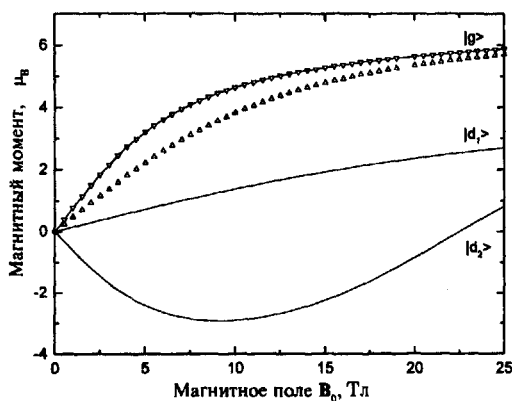


Рис.1. Полевая зависимость магнитных моментов состояний иона Tm^{3+} $|g\rangle$, $|d_1\rangle$ и $|d_2\rangle$ (сплошные линии) и среднего магнитного момента иона Tm^{3+} при температурах 4.2 К (∇) и 30 К (Δ)

Влияние высоких магнитных полей ($B > 5$ Тл) на штарковскую структуру иона Tm^{3+} в кристалле TmES (основной терм $^3H_6 (J = 6)$) было исследовано нами в [10]. При гелиевых температурах магнитные свойства ионов определяются тремя нижними уровнями: немагнитным синглетом $|g\rangle$ и первым возбужденным дублетом $|d_{1,2}\rangle$, расщепленным магнитным полем. Так как расстояния между $|g\rangle$ и $|d_1\rangle$,

$|d_2 \rangle$ в таких магнитных полях более 30 см^{-1} , то при $T = 4.2 \text{ К}$ практически заселен только основной синглет (см. рис.1, магнитный момент иона Tm^{3+} при 4.2 К полностью определяется магнитным моментом синглетного состояния, в то время, как, например, при температуре 30 К существенен вклад возбужденных состояний дублета), а переходы на подуровни возбужденного дублета могут быть индуцированы осциллирующим магнитным полем, соответственно направленным относительно внешнего магнитного поля [9,10]. Зависимость поляризационного магнитного момента (момента, обусловленного перемешиванием волновых функций состояний штарковской структуры за счет зеемановского взаимодействия с внешним магнитным полем) от величины магнитного поля B_0 для каждого из состояний иона $\text{Tm}^{3+} - |g \rangle, |d_1 \rangle$ и $|d_2 \rangle$ – приведена на рис.1. Отчетливо видно, что магнитные моменты в основном синглетном состоянии и в возбужденных дублетных состояниях отличаются друг от друга. Это означает, что переход иона Tm^{3+} из $|g \rangle$ в $|d_1 \rangle$ или $|d_2 \rangle$ сопровождается изменением магнитного момента и каждый из таких переходов можно рассматривать как переход в двухуровневой системе. Таким образом, если еще учесть, что согласно [11] время жизни ионов тулия в возбужденных состояниях достаточно короткое, то можно предположить, что в наших экспериментальных условиях [9] число ионов в возбужденных состояниях $|d_1 \rangle$ и $|d_2 \rangle$ мало, так что мы можем использовать представление об элементарных возбуждениях и ввести два типа невзаимодействующих между собой возбуждений, соответствующих каждому из возбужденных состояний дублета. Так как в эксперименте наблюдалось поведение "кросс – антикросс" для фононной линии и перехода $|g \rangle \rightarrow |d_2 \rangle$, то в дальнейшем мы ограничим себя одним типом элементарных возбуждений, соответствующим этому переходу и описываемом гамильтонианом

$$H_{d2} = \sum_q \epsilon_q(B) a_q^+ a_q. \quad (1)$$

Здесь a_q^+ и a_q – бозе-операторы рождения и уничтожения возбуждений с волновым вектором q (бозе-статистика выбрана по соображениям, что состояния "двухуровневой системы" $|g \rangle$ и $|d_2 \rangle$ можно описать с помощью эффективного спина $S = 1/2$ и ввиду малости числа возбуждений использовать преобразование Холстейна – Примакова), $\epsilon_q(B)$ – спектр элементарных возбуждений в зависимости от магнитного поля B . В экспериментах по инфракрасному поглощению при гелиевых температурах одночастичные возбуждения появляются только в центре зоны ($q = 0$), так что мы будем опускать суммирование по волновым векторам в (1) и использовать гамильтониан

$$H_{d2} = \epsilon(B) a^+ a, \quad (1a)$$

где функция $\epsilon(B)$ находится из экспериментальных точек [9] (пунктирная линия на рис.2).

"Возгорание" фононной линии (49 см^{-1}) в магнитных полях свыше 2 Тл , на наш взгляд, связано с ростом поляризационного момента иона Tm^{3+} и является одним из проявлений $4f$ -электрон-фононного взаимодействия. А именно, либо достаточно большой поляризационный момент в основном синглетном состоянии может привести к "замораживанию" статической деформации и появлению локализованных фононов, либо эти фононы появляются в результате переориентации магнитного момента иона при переходе его за счет переменного магнитного поля из синглетного состояния в состояние возбужденного дублета (см. рис.1, магнитные моменты в состояниях $|g \rangle$ и $|d_2 \rangle$ противоположны по знаку). Ответ на вопрос, какой из этих

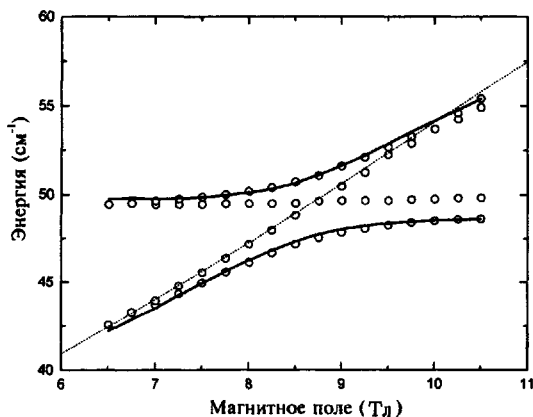


Рис.2. Зависимость энергий элементарных возбуждений в кристалле $TmES$ от величины магнитного поля: \circ - экспериментальные точки, полученные в исследованиях методом фурье-спектроскопии в далеком инфракрасном диапазоне [9]; пунктирная линия - энергия перехода $|g \rangle \rightarrow |d_2 \rangle$ в системе стартовых уровней иона Tm^{3+} (функция $\epsilon(B)$ в формуле (1а)); сплошные линии - расчетный спектр связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений согласно формуле (4). Значения подгоночных параметров см. в тексте

двух механизмов является эффективным, могут дать эксперименты по исследованию зависимости интенсивности фононной линии от амплитуды переменного магнитного поля (интенсивности облучения кристалла лазером в далеком инфракрасном диапазоне). При этом понятно, что число этих фононов зависит от числа ионов тулия в возбужденном состоянии, так и от величины их поляризационного момента. Поэтому для описания фононов можно использовать следующий гамильтониан ($q = 0$):

$$H_{ph} = (\omega - \mu(B))b^+b, \quad (2)$$

где b^+ , b - операторы рождения (уничтожения) фононов с энергией $\omega = 49 \text{ см}^{-1}$, функция $\mu(B)$ играет роль химического потенциала и может быть аппроксимирована первыми членами ряда по B : $\mu(B) \approx \mu_0 + \eta B$. Параметры μ_0 и η находятся из условия наилучшего совпадения теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Взаимодействие между ионами Tm^{3+} и локализованными фононами в рамках нашего формализма представляется гамильтонианом

$$H_{int} = u(B)a^+b + u^*(B)ab^+ + v(B)a^+b^+ + v^*(B)ab, \quad (3)$$

где для функций $\mu(B)$ и $v(B)$ мы используем линейную аппроксимацию: $u(B) = u_0 + u_1B$, $v(B) = v_0 + v_1B$. Параметры взаимодействия u_0, u_1, v_0, v_1 также являются подгоночными и находятся из условия наилучшего совпадения расчетов с экспериментальными данными.

Задача о нахождении спектра возбуждений в системе двух типов взаимодействующих между собой бозонов может быть решена стандартными методами теории функций Грина [12, 13]. В итоге, в области совпадения частот фононов и возбужденных состояний ионов тулия резонансное взаимодействие приводит к возникновению двух ветвей связанных электрон-фононных возбуждений:

$$E_{1,2}^2(B) = 1/2((\omega - \mu(B))^2 + \epsilon^2(B)) + |u(B)|^2 + |v(B)|^2 \pm \sqrt{D},$$

$$D = 1/2[(\omega - \mu(B))^2 - \epsilon^2(B)]^2 + [(\omega - \mu(B))^2 + \epsilon^2(B)][|u(B)|^2 + |v(B)|^2]^2 + 4|\mu(B)|^2|v(B)|^2 + 2(|u(B)|^2 + |v(B)|^2)(\omega - \mu(B))\epsilon(B). \quad (4)$$

На рис.2 показаны экспериментальные точки из работы [9] и расчетные кривые, полученные при следующих значениях подгоночных параметров: $\mu_0 = -0.96 \text{ см}^{-1}$,

$\eta = 0.16 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}$, $u_0 = v_0 = 0.8 \text{ см}^{-1}$, $u_1 = v_1 = 0.15 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}$. Из экспериментальных точек видно, что помимо возникновения двух ветвей связанных возбуждений наблюдаются чисто фононная линия поглощения и линия поглощения, соответствующая переходу $|g\rangle \rightarrow |d_2\rangle$ в системе ионов тулия. Такое поведение "кросс - антикросс" не удивительно для системы TmES. Группа симметрии кристалла содержит операцию инверсии, так что фононная ветвь дважды вырождена. Элементарная ячейка кристалла содержит два иона Tm^{3+} и эквивалентность этих двух ионов может быть частично нарушена достаточно большим магнитным полем, так как взаимодействие ионов с магнитным полем зависит от ориентации \mathbf{B}_0 относительно локальных осей симметрии иона, которые не совпадают для двух ионов Tm^{3+} в элементарной ячейке.

В заключение отметим, что предложенная простая модель описания связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений конечно же является первым приближением к реальной ситуации. Наблюдаемая сложная структура спектров ЭПР [9] не может быть объяснена в рамках модели невзаимодействующих возбуждений в системе ионов Tm^{3+} . Вполне вероятно, что эта структура соответствует давыдовскому расщеплению и возникновению коллективных магнитных моментов в результате $4f$ -электрон-фононного взаимодействия (о возможности наблюдения давыдовского расщепления в ван-флековских парамагнетиках см., например, в [4]). Для ответа на эти и другие вопросы необходимы дополнительные экспериментальные исследования, например методом инфракрасной фурье-спектроскопии (в зависимости от мощности облучения кристалла) и методом нейтронной спектроскопии для получения большей информации о магнитных свойствах связанных возбуждений. Однако факт наблюдения связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений в ван-флековском парамагнетике TmES не вызывает сомнения. Более того, из рис.5 работы [9] видно, что в полях свыше 11 Тл линия поглощения, соответствующая переходу $|g\rangle \rightarrow |d_1\rangle$, "пересечет" как фононную линию (49 см^{-1}), так и одну из ветвей связанных $4f$ -электрон-фононных возбуждений, так что в таких магнитных полях следует ожидать появления новых ветвей электрон-фононных возбуждений.

[14]

Авторы выражают свою признательность Б.З.Малкину, М.А.Теплову и Х.Сузуки за обсуждение результатов работы, Б.И.Кочелаеву за интерес к работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (97-02-16470).

-
1. G.A.Gehring and K.A.Gehring, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
 2. K.Ahrens and G.Schaack, Phys. Rev. Lett. **42**, 1488 (1979).
 3. G.Schaack, Z. Phys. **B26**, 49 (1977).
 4. W.Dorfler, H.D.Hochheimer, and G.Schaack, Z. Phys. **B51**, 153 (1983).
 5. M.Dahl and G.Schaack, Z. Phys. **B56**, 279 (1984).
 6. M.Dahl, G.Schaack, and B.Schwark, Europhys. Lett. **4**, 929 (1987).
 7. M.Dahl, Z. Phys. **B72**, 87 (1988).
 8. И.М.Крыгин, А.Д.Прохоров, ЖЭТФ **86**, 590 (1984).
 9. Н.Р.Moll, J. van Toll, P.Wyder et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 3459 (1996).
 10. М.С.Тагиров, Д.А.Таюрский, Письма в ЖЭТФ **61**, 652 (1995).
 11. Л.К.Аминов, А.А.Кудряшов, М.С.Тагиров, М.А.Теплов, ЖЭТФ **86**, 1791 (1984).
 12. Б.И.Кочелаев, ДАН СССР **166**, 833 (1966).
 13. М.Н.Алиев, Б.И.Кочелаев, Изв. ВУЗов, Физика **2,7** (1968).
 14. Л.К.Аминов, ФТТ **23**, 2167 (1981).