

## **НОВЫЙ ТИП ВОЗДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ: СТИМУЛИРОВАННЫЙ КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА – ТЕЛЛЕРА**

*Б.Г.Вехтер, В.Н.Голубев, М.Д.Каплан*

На примере ян-теллеровских кристаллов  $Tb_x Gd_{1-x} VO_4$  и  $TmPO_4$  показана возможность нового типа воздействия магнитного поля на структурные фазовые переходы. Предсказано, в частности, что поле повышает температуру перехода, индуцирует внутреннюю фазу, обуславливает необычную магнитострикцию.

На параметры структурных фазовых переходов, вызванных кооперативным эффектом Яна – Теллера из-за взаимодействия вырожденных электронных состояний ионов через поле фононов, можно эффективно влиять внешними полями, переопределяющими электронный спектр. В настоящее время известно два типа проявления этого влияния. Случай I (подавление перехода) – внешние поля, расщепляя или перемешивая электронные состояния таким образом, что локальные ян-теллеровские искажения уменьшаются, понижают температуру перехода  $T_c$ , иногда даже обращая ее в нуль. Такое подавление магнитным полем структурного перехода имеет место, например, в  $TmVO_4$ <sup>1</sup>. В случае II внешнее поле увеличивает локальные искажения и формирует однородную деформацию кристалла, так что фазовый переход размывается (параметр порядка  $\bar{\sigma}$  увеличивается и становится отличным от нуля при всех температурах). Такой случай усиления реализуется, например, в  $TbVO_4$  при магнитном поле  $\vec{H} \parallel [110]$ <sup>2</sup>.

В настоящем сообщении показано, что в ян-теллеровских кристаллах возможна еще одна (более сложная и интересная) ситуация – во внешнем поле фазовый переход сохраняется, но температурный интервал существования упорядоченной фазы увеличивается (поле стимулирует структурный фазовый переход). Этот случай иллюстрируется на примере тетрагональных разбавленных систем  $Tb_xGd_{1-x}VO_4$  и виртуальных эластиков типа  $TmPO_4$ . В указанных соединениях ион редкой земли обладает тремя нижайшими уровнями (синглет, дублет, синглет), хорошо отделенными от остальных возбужденных состояний<sup>1</sup>. Случаи I и II при этом реализуются для магнитных полей вдоль  $[001]$  и  $[110]$  соответственно. На первый взгляд действие поля  $\vec{H} \parallel [100]$  аналогично действию  $\mathcal{H}_z$  – в обоих случаях первый исчезающий инвариант магнитоупругой связи квадратичен как по магнитному полю, так и по деформации  $u$ , преобразующейся по  $b_{2g}$  представлению группы  $D_{4h}$ . Однако приводимое рассмотрение на основе микроскопической теории позволяет показать, что при  $\vec{H} \parallel [100]$  ситуация является иной и значительно более сложной.

В приближении молекулярного поля одноэлектронный гамильтониан на базе четырех нижайших состояний может быть записан в виде<sup>2</sup>:

$$H = \Delta\tau - A\bar{\sigma}\sigma_z - g_{\perp}\beta\mathcal{H}(S_x + S_y)/\sqrt{2}, \quad (1)$$

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

В (1)  $A$  – константа молекулярного поля, обусловленного электрон-фононным и электрон-деформационным взаимодействиями, параметр  $\Delta$  определяет щель между дублетом и синглетами,  $\vec{H} \parallel [100]$ , оси  $x$  и  $y$  повернуты относительно осей  $a$  и  $b$  в кристалле на  $45^\circ$ , орторомбическая деформация  $u$  пропорциональна параметру порядка  $\bar{\sigma}$ . Температурные зависимости  $\bar{\sigma}$  были рассчитаны при различных соотношениях между  $\Delta$ ,  $A$  и  $\mathcal{H}$  (при  $\mathcal{H}=0$  этот вопрос исследовался впервые в<sup>3</sup>). Оказались возможными следующие ситуации (рис.1). При  $A/\Delta > 1$  в системе при любом значении поля может происходить лишь один фазовый переход. При  $0,83 < A/\Delta < 1$  в полях  $0 < \mathcal{H} < \mathcal{H}(AD)$  ( $\mathcal{H}(AD)$  – значения полей на кривой  $AD$ ) реализуется два фазовых перехода (“внутренняя” фаза): с понижением температуры кристалл сначала (при  $T_{c2}$ ) переходит из тетрагональной в орторомбическую фазу, а затем (при  $T_{c1}$ ) возвращается в тетрагональную. При  $0,73 < A/\Delta < 0,83$  в полях  $0 < \mathcal{H} < \mathcal{H}(BD)$  кристалл находится в тетрагональной парафазе при всех температурах, при  $\mathcal{H}(BD) < \mathcal{H} < \mathcal{H}(AD)$  реализуется “внутренняя” фаза и, наконец, при  $\mathcal{H} > \mathcal{H}(AD)$  в системе возможен один фазовый переход. В случае  $0,5 < A/\Delta < 0,73$  кривая  $CD$  разделяет области отсутствия и наличия единственного фазового перехода. И, наконец, при  $A/\Delta < 0,5$  фазовый переход отсутствует в любых полях. Таким образом, расчет показывает, что в области  $0,5 < A/\Delta < 1$  магнитное поле  $\mathcal{H}$  может так переопределить электронную структуру виброн-

ных уровней, что в зависимости от его величины в кристалле могут происходить либо один, либо два, либо ни одного фазового перехода. Естественно, что столь радикальное влияние магнитного поля на возможные фазовые состояния должно приводить к специфическим аномалиям полевых и температурных зависимостей свойств кристаллов. Наиболее ярко это иллюстрирует зависимость деформации от магнитного поля, например, для раствора  $Tb_{0,33}Gd_{0,67}VO_4$ , где  $A/\Delta = 0,9$ , что соответствует ситуации с "внутренней" фазой (рис.2). Как показывает расчет, при  $\mathcal{H} = 0$   $T_{c1} = 3,3$  К,  $T_{c2} = 8,1$  К, с ростом  $\mathcal{H}$  температурный интервал существования этой фазы расширяется:  $T_{c1}$  уменьшается,  $T_{c2}$  — увеличивается. Если температура  $T$  выбрана вне этого интервала (кривые 1, 3), то деформация появляется в полях, при которых  $T$  оказывается внутри интервала  $[T_{c1}(\mathcal{H}), T_{c2}(\mathcal{H})]$ . Кривая 2 соответствует случаю  $T_{c1}(0) < T_2 < T_{c2}(0)$ . Подчеркнем принципиальное отличие обычной магнитострикции, где поле непосредственно индуцирует деформацию, от рассматриваемой ситуации. В данном случае роль поля состоит в формировании электронной структуры, которая более (чем при  $\mathcal{H}=0$ ) благоприятствует реализации структурного фазового перехода из-за кооперативного эффекта Яна – Теллера. Следствием этого являются необычные зависимости  $u(\mathcal{H})$  (кривые 1, 3) и взаимная ориентация поля и возникающей деформации (ось тензора деформации  $u$ , составляет с полем угол  $45^\circ$ ).

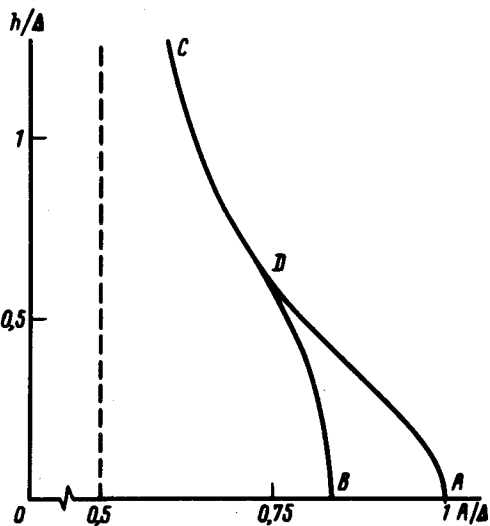


Рис. 1. Диаграмма различных состояний в пространстве магнитное поле – константа молекулярного поля ( $h = g_{\perp} \beta \mathcal{H}$ , вертикальная пунктирная линия является асимптотой для кривой CD)

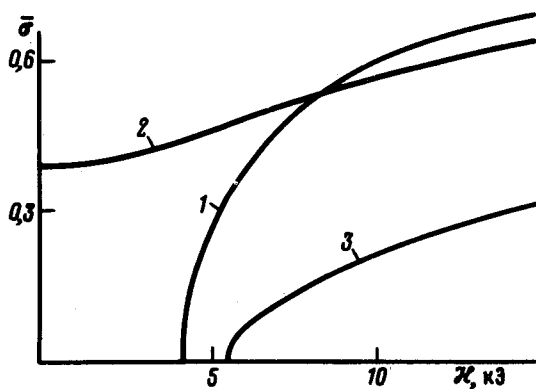


Рис. 2

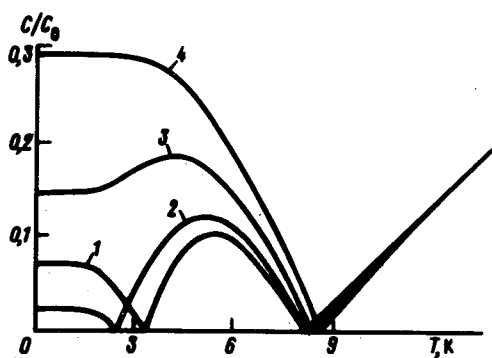


Рис. 3

Рис. 2. Полевая зависимость параметра порядка  $\bar{\sigma}$  при температурах 2,1 К (кривая 1), 5,2 К (кривая 2) и 8,3 К (кривая 3)

Рис. 3. Температурная зависимость мягкого упругого модуля  $C_{66}$  ( $C \equiv C_{66}$ ,  $C_0$  – высокотемпературное значение  $C_{66}$ ) в  $Tb_{0,33}Gd_{0,67}VO_4$ . Для кривых 1 – 4 поле  $\mathcal{H}=0; 3, 6; 7, 1; 10, 7$  кЭ соответственно

При структурных переходах модуль упругости, как известно, характеризуется аномальной температурной зависимостью, поэтому изменение магнитным полем фазовых состояний кристалла должно приводить к ее существенным изменениям. Кривые 1 – 4 (рис. 3) иллюстрируют это изменение при переходе под действием поля от ситуации с "внутренней" фазой к случаю одного фазового перехода. Если  $A/\Delta < 0,73$ , при  $\mathcal{H} = 0$  фазовый переход отсутствует и  $C(T) > 0$  всегда. Такая ситуация имеет место, например, в  $\text{TmPO}_4$  ( $A/\Delta = 0,67$ ), где в достаточно сильных полях  $\mathcal{H} \parallel [100]$  становится возможным фазовый переход, что означает углубление до  $C = 0$  наблюдавшегося экспериментально (при  $\mathcal{H} = 0$ ) <sup>4</sup> провала на зависимости  $C(T)$ .

Как показывают численные оценки, особенности полевых и температурных зависимостей свойств рассматриваемых систем имеют место в магнитных полях, легко достигаемых в эксперименте. Для растворов ванадата тербия величины этих полей  $\mathcal{H} \approx 10$  кЭ, в фосфате туля фазовый переход возникает при больших полях ( $\sim 50$  кЭ), однако заметное влияние поля на свойства  $\text{TmPO}_4$  имеет место уже в полях  $\mathcal{H} \approx 20$  кЭ.

#### Литература

1. Gehring G.A., Gehring K.A. Rep. Prog. Phys., 1975, 38, 1.
2. Вехтер Б.Г., Каплан М.Д. ЖЭТФ, 1984, 87, 1774.
3. Elliott R.J., Harley R.T., Hayes W., Smith S.R.P. Prog. Roy. Soc., 1972, A328, 217.
4. Harley R.T., Manning D.I. J. Phys. C., 1978, 11, L633.

Институт химии  
Академии наук Молдавской ССР

Поступила в редакцию  
12 ноября 1986 г.