

ВЫНУЖДЕННАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ KR_3F_{10} ($R = Ho, Dy$)

© *А.В.Винокуров, Б.З.Малкин, А.Л.Столлов*

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия
(Поступила в Редакцию 12 июля 1995 г.)

При температуре 4.2 К измерена продольная магнитострикция монокристаллов KHo_3F_{10} и KDy_3F_{10} во внешнем магнитном поле с напряженностью до 40 кОе вдоль основных кристаллографических направлений кубической решетки. Расчет индуцированных магнитным полем деформаций кристалла, содержащего три магнитно-неэквивалентных редкоземельных подрешетки, выполнен в рамках приближения кристаллического поля и предположения о преобладающей роли одночастичного механизма магнитоупругой связи. Из анализа анизотропии и полевых зависимостей магнитострикций, дополненного результатами пьезоспектроскопических исследований кристалла $KY_3F_{10}:Er$, получена полная совокупность параметров гамилтониана линейного электрон-деформационного взаимодействия для редкоземельных ионов кубических фторидах KR_3F_{10} .

Среди различных редкоземельных (РЗ) соединений особый интерес представляют кубические кристаллы, поскольку наличие высокой симметрии существенно облегчает анализ результатов измерений и расчеты физических параметров. В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных и магнитоупорных характеристик кубических сложных фторидов гольмия и диспрозия (KHo_3F_{10} и KDy_3F_{10}). Кристаллы KR_3F_{10} могут использоваться как рабочие элементы в квантовой электронике, а для физики кристаллов они являются перспективными модельными системами, поскольку их структура проще, чем у других кубических РЗ соединений (гранаты и титанаты). Не имеет аналогов в классе неорганических материалов структура ближайшего окружения РЗ ионов в кристаллах KR_3F_{10} — квантовая антипризма, отличающаяся от тетрагональной призмы поворотом одного из оснований относительно другого на 45° вокруг оси симметрии. Спектры РЗ комплексов $(RF_8)^{5-}$ в кристаллах KR_3F_{10} могут служить основой для расшифровки спектров некоторых органических координационных соединений, в частности никотинатов [1], имеющих подобную геометрию ближайшего окружения РЗ ионов. В сравнительно небольших магнитных полях при температуре жидкого гелия мы обнаружили гигантские деформации решетки (порядка 10^{-4} – 10^{-3} , как и

в РЗ соединениях со структурной гранатой [2] и в титанатах [3]). Анализ результатов измерений магнитострикции в кристаллах KR_3F_{10} в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля выполнен в рамках микроскопической теории с учетом различия локальных полей, действующих на три магнитно-неэквивалентные РЗ подрешетки. Использование в расчете свободной энергии электронной подсистемы кристалла собственных значений полного гамильтониана РЗ иона, включающего его энергию в кристаллическом и магнитном полях и энергию электрон-деформационного взаимодействия (ЭДВ) в базисе состояний основного мультиплетов без привлечения теории возмущений, позволило найти с учетом данных пьезоспектроскопических исследований активированных образцов $KY_3F_{10} : Er^{3+}$ [4] полный набор параметров взаимодействия РЗ ионов с макроскопическими деформациями решетки.

1. Структура решетки, кристаллическое поле и штарковская структура основных мультиплетов редкоземельных ионов в кристаллах KR_3F_{10}

Сложные фториды калия-редких земель имеют кубическую гранецентрированную решетку Браве (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Элементарная ячейка содержит две молекулы: шесть ионов R^{3+} с координатами (в единицах постоянной решетки a) 1 — $(00x)$, 2 — $(00-x)$, 3 — $(0x0)$, 4 — $(0-x0)$, 5 — $(x00)$, 6 — $(-x00)$, два иона калия в узлах $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ и $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$, восемь ионов фтора с координатами типа $(\pm y \ \pm y \ \pm y)$ и двенадцать ионов фтора с координатами типа $(\pm z \ \pm z \ 1/2)$. Все расчеты в данной работе выполнены с использованием структурных постоянных кристалла KY_3F_{10} : $a = 11.542 \text{ \AA}$, $x = 0.2401$, $y = 0.1081$, $z = 0.3353$ [5]. Отметим, что, как следует из анализа штарковской структуры спектров РЗ ионов и параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов [6], параметр x в концентрированных РЗ соединениях, по-видимому, несколько меньше ($x = 0.2351$), чем в KY_3F_{10} . РЗ ионы находятся в узлах с тетрагональной симметрией (C_{4v}), оси симметрии четвертого порядка совпадают с осями кристаллографической системы координат $[001]$, $[010]$, $[100]$ в позициях 1, 2; 3, 4 и 5, 6 соответственно. Анализ магнитных свойств системы, содержащей три типа магнитно-неэквивалентных центров, удобно выполнить, используя локальные системы координат x'_n, y'_n, z'_n с осью z'_n , параллельной оси симметрии центра. Введем

$$\begin{aligned} z'_1 &= -z'_2 = x'_3 = x'_4 = y'_5 = y'_6 = [001], \\ x'_1 &= x'_2 = y'_3 = -y'_4 = z'_5 = -z'_6 = [100], \\ y'_1 &= -y'_2 = z'_3 = -z'_4 = x'_5 = -x'_6 = [010]. \end{aligned}$$

В локальных системах координат гамильтонианы РЗ ионов R_n ($n = 1-6$) в кристаллическом поле имеют одинаковый вид

$$H_{cf} = \sum_{p,q} \alpha_p B_p^q O_p^q, \quad (1)$$

Параметры кристаллического поля B_p^q (в см^{-1}) в кристаллах KR_3F_{10}

P	q	Расчет (Er^{3+})			Эксперимент			
		Ионные заряды	Обменные заряды	Сумма	Er^{3+} [7]	Ho^{3+}	Dy^{3+}	Eu^{3+} [8]
1		2	3	4	5	6	7	8
2	0	-294.0	-28.1	-322.1	-296	-284	-272	-264
4	0	-62.5	-143.5	-206	-167	-166.5	-166	-170
4	4	165.3	260	425.3	425	425	425	385
6	0	4.6	14.6	19.2	27	36	46	30
6	4	3.4	-14.9	-11.5	-7	-28.5	-50	-29

где O_p^q — операторы Стивенса, $\alpha_2 = \alpha$, $\alpha_4 = \beta$, $\alpha_6 = \gamma$ — приведенные матричные элементы. Параметры кристаллического поля B_p^q для ионов Eu^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} в кристаллах KR_3F_{10} представлены в табл. 1. Величины параметров для ионов Er^{3+} , Eu^{3+} (столбцы 5, 8) взяты из работ [7,8], где они были найдены из анализа данных оптических измерений. Параметры иона Dy^{3+} в кристалле $\text{KDy}_3\text{F}_{10}$ (столбец 7) получены нами из условия наилучшего описания оператором (1) штарковской структуры спектра Dy^{3+} в кристалле KY_3F_{10} [9]. Данные по оптической спектроскопии кристалла $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ в литературе отсутствуют. Для описания штарковской структуры спектра ионов гольмия (анализ выполненных нами измерений спектров поглощения и люминесценции будет представлен в отдельной статье) мы использовали средние арифметические величины соответствующих параметров эрбия и диспрозия (столбец 6). Структура гамильтониана (1) (величины и знаки параметров B_p^q) может быть удовлетворительно представлена в рамках однопараметрической модели обменных зарядов [6], если пренебречь вкладом от перекрывания $4f$ -электронов РЗ ионов и $2s$ -электронов лигандов (ионов фтора). Вычисленные в рамках этой модели при использовании параметров перекрывания $G_\sigma = G_\pi = 9$, $G_s = 0$ параметры кристаллического поля для ионов эрбия приведены в столбце 4 табл. 1, а соответствующие вклады от ионных и обменных зарядов — в столбцах 2 и 3.

Полученные с использованием данных табл. 1 энергии штарковских подуровней основных мультиплетов ионов гольмия и диспрозия сравниваются с результатами оптических измерений в табл. 2. Состояния иона гольмия классифицированы по неприводимым представлениям группы S_{4v} . В целом соответствие теории эксперименту можно считать удовлетворительным. При сравнении результатов расчета и экспериментальных данных нельзя исключать возможности неправильной интерпретации ряда широких спектральных линий. При прогнозировании магнитоупругих свойств РЗ соединений особое значение имеет минимальная величина энергии электронного возбуждения в спектре РЗ иона. Поскольку энергии Δ ближайших к основному состоянию штарковских подуровней ионов Dy^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах KR_3F_{10} от-

Измеренные и вычисленные (в скобках) энергии подуровней основных мультиплетов ионов диспрозия и гольмия в кристалле KY_3F_{10} (в cm^{-1})

Dy^{3+}	${}^6H_{15/2}$:	0, 9, 78, 88, 94, 100, 113, 524 (0, 9, 54, 62, 106, 134, 150, 515)
Ho^{3+}	5I_8 :	0, 20(E), 52(E), 106, 151, (0(A_1), 7.4(A_2), 26(E), 55(E), 106(B_1), 132(B_2), 142(B_1)) 189, 240, 268, 292(E) (193(B_2), 239(E), 267(A_1), 269(A_2), 269(A_1), 269(E))

носительно невелики, можно было ожидать наблюдения в них значительной деформации решетки ($\sim 10^{-4}$) при температурах $kT < \Delta$ и в магнитных полях с напряженностью $H \sim \Delta/(\mu_B g)$. Оценки разности энергий Δ двух нижних синглетов A_1 и A_2 иона Ho^{3+} (табл. 2) и соответствующего эффективного g -фактора ($2g_J \langle A_1 | J_z | A_2 \rangle = 9.9$) согласуются с характеристиками спектра магнитного субмиллиметрового поглощения кристалла $KY_3F_{10} : Ho$ (В.Ф. Тарасов и Г.С. Шакуров, частное сообщение), а вычисленные компоненты g -фактора основного дублета иона Dy^{3+} согласуются с данными измерений (приведены ниже в скобках) спектров ЭПР и зеемановских спектров поглощения кристалла $KY_3F_{10} : Dy$ [9]: $g_{\perp} = 2.91$ (< 1.5), $g_{\parallel} = 11.19$ (10.85).

2. Локальные магнитные поля

Средние значения магнитных моментов РЗ ионов можно записать в виде

$$M = -g_J \mu_B \langle J \rangle, \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора, g_J — фактор Ланде для основного мультиплета с полным угловым моментом J , угловые скобки означают квантово-статистическое усреднение. Магнитные межйонные взаимодействия рассмотрим в приближении самосогласованного поля. Учитывая диполь-дипольное взаимодействие, действующее на парамагнитный ион в узлу n , локальное магнитное поле при помещении образца во внешнее поле H запишем в виде

$$H_{n\alpha} = H_{\alpha} + \sum_{\beta n'} \left(Q_{\alpha\beta}(n, n') - \frac{1}{v} N_{\alpha\beta} \right) M_{\beta}(n'), \quad (3)$$

где $N_{\alpha\beta}$ — факторы размагничивания, $v = a^3/4$ — объем ячейки. Матрица решеточных сумм $Q_{\alpha\beta}(n, n')$ может быть построена из блоков вида

$$Q_{\alpha\beta}(1, 1) = k_1 \delta_{\alpha\beta}, \quad Q_{\alpha\beta}(1, 2) = k_{\alpha} \delta_{\alpha\beta},$$

$$Q_{\alpha\beta}(1, 3) = \begin{vmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{22} & k_{23} \\ 0 & k_{23} & k_{22} \end{vmatrix},$$

вычисленные по методу Эвальда элементы матрицы Q в единицах $4\pi/3v$ равны $k_1 = 1$, $k_x = k_y = 0.985$, $k_z = 1.030$, $k_{11} = -1.0964$, $k_{22} = 2.0482$, $k_{23} = -3.490$. Далее мы приведем выражения для напряженностей локальных полей в образцах сферической формы ($N_{\alpha\beta} = \frac{4\pi}{3v}\delta_{\alpha\beta}$) при конкретных ориентациях внешнего магнитного поля, отвечающих условиям выполненных нами измерений. Позиции, связанные операцией инверсии (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6), магнитно-эквивалентны.

1) $H \parallel [001]$. В этом случае имеем две группы магнитно-эквивалентных ионов 1, 2 и 3, 4, 5, 6 с отличными от нуля магнитными моментами $M(1)$ и $M(3)$ соответственно, параллельными внешнему полю. При вычислении магнитных моментов используем самосогласованные уравнения (2)

$$M(1) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_1 J_z), \quad M(3) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_3 J_x), \quad (4)$$

в которых усреднение выполняется с матрицами плотности

$$\rho_n = \exp(-\mathcal{H}_n/kT) / \text{Sp} \exp(-\mathcal{H}_n/kT). \quad (5)$$

Гамильтонианы ионов в локальных системах координат имеют вид

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{cf} + g_j\mu_B H_{1z} J_z, \quad \mathcal{H}_3 = \mathcal{H}_{cf} + gJ\mu_B H_{3x} J_x, \quad (6)$$

локальные поля в соответствии с (3) равны

$$H_{1z} = H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_z - k_1)M(1) + 4(k_{22} - k_1)M(3) \right], \quad (7)$$

$$H_{3x} = H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_x + 2k_{11} - 3k_1)M(3) + 2(k_{22} - k_1)M(1) \right]. \quad (8)$$

2) $H \parallel [111]$. Во всех шести позициях магнитные моменты РЗ ионов равны по величине и составляют одинаковые углы с направлением внешнего магнитного поля. Компоненты магнитных моментов в кристаллографической системе координат равны

$$M_z = M_z(1) = M_y(3) = M_x(5) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_1 J_z), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} M_x &= M_x(1) = M_y(1) = M_z(3) = M_x(3) \\ &= M_y(5) = M_z(5) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_1 J_x), \end{aligned} \quad (10)$$

где матрица плотности определена уравнением (5) с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{cf} + gJ\mu_B (J_x H_{1x} + J_y H_{1x} + J_z H_{1z}). \quad (11)$$

Введенные в уравнение (11) компоненты локального магнитного поля в позиции 1 равны

$$H_{1z} = \frac{1}{\sqrt{3}}H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_z - k_1)M_z + 4(k_{22} - k_1)M_x \right], \quad (12)$$

$$H_{1x} = \frac{1}{\sqrt{3}}H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_x + 2k_{11} - 3k_1)M_x + 2(k_{22} - k_1)M_z \right]. \quad (13)$$

3) $\mathbf{H} \parallel [110]$. Магнитные моменты в позициях 1, 2 параллельны внешнему полю, их проекции на кристаллографические оси равны

$$M_1 = M_x(1) = M_y(1) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_1 J_x), \quad (14)$$

матрица плотности ρ_1 отвечает гамильтониану

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{cf} + gJ\mu_B H_{1x}(J_x + J_y). \quad (15)$$

Локальное магнитное поле в позициях 1, 2 равно

$$H_{1x} = \frac{1}{\sqrt{2}}H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_x - k_1)M_1 + 2(k_{11} - k_1)M_3 + 2(k_{22} - k_1)M_5 \right], \quad (16)$$

где

$$M_3 = M_x(3) = M_y(5) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_3 J_y), \quad (17)$$

$$M_5 = M_x(5) = M_y(3) = -gJ\mu_B \text{Sp}(\rho_3 J_x). \quad (18)$$

В локальной системе координат оператор ρ_3 строится с оператором Гамильтона

$$\mathcal{H}_3 = \mathcal{H}_{cf} + gJ\mu_B (H_{3y}J_y + H_{3z}J_z), \quad (19)$$

в котором компоненты локального поля определяются уравнениями

$$H_{3y} = \frac{1}{\sqrt{2}}H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_x - k_1)M_3 + 2(k_{11} - k_1)M_1 + 2(k_{22} - k_1)M_5 \right], \quad (20)$$

$$H_{3z} + \frac{1}{\sqrt{2}}H + \frac{4\pi}{3v} \left[(k_z - k_1)M_5 + 2(k_{22} - k_1)(M_1 + M_3) \right]. \quad (21)$$

Отметим, что в общем случае представленные выше самосогласованные уравнения должны быть дополнены слагаемыми, определяющими изменения спектров РЗ ионов, обусловленные ЭДВ, и уравнениями, определяющими индуцированную магнитным полем деформацию решетки. Оценки энергии основного состояния систем магнитных дипольных моментов ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} с использованием полученных выше выражений для локальных магнитных полей показали, что в кристалле $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ магнитное упорядочивание в электронной подсистеме невозможно (смешанное электронно-ядерное упорядочивание может иметь место при температурах порядка 0.1 К), а в кристалле $\text{KDy}_3\text{F}_{10}$ возможен фазовый переход в антиферромагнитное состояние при охлаждении ниже 1.4 К.

3. Измерения магнитострикции и обсуждение результатов

Измерения магнитострикции кристаллов $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KDy}_3\text{F}_{10}$ в направлении создаваемого сверхпроводящим соленоидом внешнего магнитного поля с напряженностью до 40 кОе были выполнены на образцах, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда размером $3 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$, при температуре 4.2 К емкостным методом на установке с относительной чувствительностью не ниже 10^{-5} . Результаты измерений представлены на рис. 1, 2.

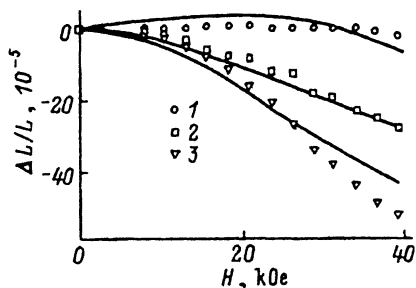


Рис. 1. Парастрикция кристалла $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ при температуре 4.2 К в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ (1), $\mathbf{H} \parallel [110]$ (2), $\mathbf{H} \parallel [111]$ (3).

Результаты расчета представлены сплошными кривыми.

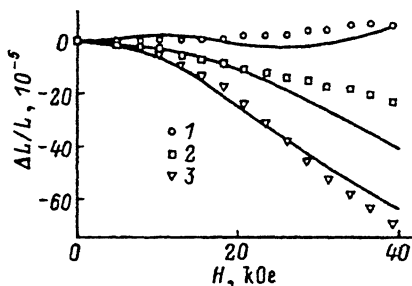


Рис. 2. Парастрикция кристалла $\text{KDu}_3\text{F}_{10}$ при температуре 4.2 К в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ (1), $\mathbf{H} \parallel [110]$ (2), $\mathbf{H} \parallel [111]$ (3).

Результаты расчета представлены сплошными кривыми.

Макроскопическая деформация кубического кристалла описывается линейными комбинациями из компонент тензора деформации $e_{\alpha\beta}$, отвечающими четным неприводимым представлениям группы O_h ,

$$e(A_g) = e_1(A_1) = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz},$$

$$e_1(E_g) = e_2(A_1) = -e_{xx} - e_{yy} + 2e_{zz}, \quad e_2(E_g) = e(A_2) = e_{xx} - e_{yy},$$

$$e_1(T_{2g}) = e_1(E) = e_{xz}, \quad e_2(T_{2g}) = e_2(E) = e_{yz}, \quad e_3(T_{2g}) = e(A_3) = e_{xy}.$$

Гамильтониан ЭДВ, определяющий изменение энергии РЗ иона при деформации решетки, в линейном по компонентам тензора деформации приближении в локальной системе координат записывается в виде

$$\mathcal{H}_{e-1}(n) = \sum_{\lambda\Gamma_i} \hat{V}_\lambda(\Gamma_i) e_{\lambda n}(\Gamma_i), \quad (22)$$

где электронные операторы $\hat{V}_\lambda(\Gamma_i)$ не зависят от номера РЗ подрешетки n при использовании введенных выше локальных систем координат, связанных операциями симметрии решетки, и полностью определяются параметрами ЭДВ $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$

$$\hat{V}_\lambda(\Gamma_i) = \sum_{pq} \alpha_p B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i) O_p^q. \quad (23)$$

Из соотношений совместности неприводимых представлений кубической группы симметрии кристалла и тетрагональной группы симметрии парамагнитных ионов ($A_g = A_1$, $E_g = A_1 + A_2$, $T_{2g} = A_3 + E$) следует, что оператор (22) содержит 24 независимых параметра $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$. Существенные вклады в параметры $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$ вносит взаимодействие РЗ ионов с внутренней деформацией решетки, линейно связанной с макроскопической деформацией. Расчет соответствующих слагаемых возможен только на основе детального анализа динамики решетки. Поскольку информация о силовых постоянных в кристаллах сложных фторидов

в настоящее время отсутствует, мы оценили лишь прямые вклады в параметры электрон-фононного взаимодействия, отвечающие изменению кристаллического поля при однородной макроскопической деформации решетки, используя модель обменных зарядов, апробированную анализом штарковской структуры спектров РЗ ионов в кристаллах KR_3F_{10} (см. раздел 1 настоящей статьи). Результаты оценок были использованы как затравочные параметры при варьировании величин $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$ с целью описания особенностей измеренных магнитопольевых зависимостей продольной магнитострикции.

Метод расчета индуцированных магнитным полем деформаций основывается на отыскании минимума удельной (на единичную ячейку) свободной энергии кристалла

$$F = E_l + \sum_n F_n, \quad (24)$$

включающей энергию упругодеформированной решетки

$$E_l = v \left[\frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})e(A_g)^2 + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12}) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{3}e_1(E_g)^2 + e_2(E_g)^2 \right) + 2C_{44} \sum_{\lambda} e_{\lambda}(T_{2g})^2 \right] \quad (25)$$

и изменение свободной энергии шести попарно эквивалентных РЗ ионов в ячейке во внешнем магнитном поле

$$F_n = -kT \ln \text{Sp} \left\{ \exp[-(\mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{e-l}(n))/kT] \right\} + \\ + kT \ln \text{Sp} \left\{ \exp[-(\mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{e-l}(n))/kT] \right\}. \quad (26)$$

Гамильтонианы \mathcal{H}_n , определяющие энергию РЗ иона в кристаллическом поле и локальном магнитном поле в n -й позиции, рассмотрены выше; операторы ЭДВ в локальных системах координат представляются в виде (22), где

$$e_{1n}(A_1) = e(A_g), \quad e_{21}(A_1) = e_1(E_g),$$

$$e_{22}(A_1) = -\frac{1}{2}(e_1(E_g) + 3e_2(E_g)), \quad e_{23}(A_1) = -\frac{1}{2}(e_1(E_g) - 3e_2(E_g)),$$

$$e_1(A_2) = e_2(E_g), \quad e_2(A_2) = \frac{1}{2}(e_1(E_g) - e_2(E_g)),$$

$$e_3(A_2) = -\frac{1}{2}(e_1(E_g) + e_2(E_g)), \quad e_{11}(E) = e_{23}(E) = e_2(A_3) = e_1(T_{2g}),$$

$$e_{21}(E) = e_{12}(E) = e_3(A_3) = e_2(T_{2g}), \quad e_1(A_3) = e_{22}(E) = e_{13}(E) = e_3(T_{2g}).$$

В расчете мы использовали упругие постоянные кристалла KY_3F_{10} , представленные в [4]: $C_{11} = 20.6$, $C_{12} = 5.4$, $C_{44} = 4.4$ ГПа. Относительные изменения размеров образцов

$$(\Delta L/L) = n_{\alpha} n_{\beta} e_{\alpha\beta}$$

вдоль внешнего магнитного поля $H(n_x, n_y, n_z)$, параллельно основным кристаллографическим направлениям, связаны с компонентами тензора деформации соотношениями

$$\frac{\Delta L}{L}([001]) = \frac{1}{3}(e(A_g) + e_1(E_g)), \quad (27)$$

$$\frac{\Delta L}{L}([111]) = \frac{1}{3}e(A_g) + \frac{2}{3}(e_1(T_{2g}) + e_2(T_{2g}) + e_3(T_{2g})), \quad (28)$$

$$\frac{\Delta L}{L}([110]) = \frac{1}{3}e(A_g) - \frac{1}{6}e_1(E_g) + e_3(T_{2g}). \quad (29)$$

Десять параметров связи с полносимметричной ($e_1(A_1) = e(A_g)$) и тетрагональной ($e_1(E_g) = e_2(A_1)$) деформациями были найдены нами из данных пьезоспектроскопического исследования кристалла $KY_3F_{10} : Er$. В работе [4] были измерены индуцированные сжатием кристалла вдоль оси симметрии C_4 сдвиги линий поглощения примесных ионов Er^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} , отвечающих переходам из основного состояния на штарковские подуровни мультиплетов ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2}$. Анализ относительных интенсивностей поляризованных компонент дублетной структуры спектра сжатого кристалла позволил определить деформационные сдвиги линий ($\Delta\nu_i/P = \varepsilon_i/\hbar$, P — давление на образец), отвечающих центрам с осью симметрии, параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) направлению сжатия. Разности деформационных сдвигов линий поглощения на подуровни i и j одного из мультиплетов ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$) связаны только с изменением штарковского расщепления и могут быть представлены в виде линейных комбинаций параметров ЭДВ

$$-(C_{11} + 2C_{12})[(\Delta\varepsilon_{ij})_{\parallel} + 2(\Delta\varepsilon_{ij})_{\perp}]/3 = \sum_{pq} B_{p,1}^q(A_1) \left[\langle i | O_p^q | i \rangle - \langle j | O_p^q | j \rangle \right], \quad (30)$$

$$-(C_{11} - C_{12})[(\Delta\varepsilon_{ij})_{\parallel} - (\Delta\varepsilon_{ij})_{\perp}]/3 = \sum_{pq} B_{p,2}^q(A_1) \left[\langle i | O_p^q | i \rangle - \langle j | O_p^q | j \rangle \right]. \quad (31)$$

Решения линейных систем уравнений (30), (31) относительно параметров $B_{p,1}^q(A_1)$ и $B_{p,2}^q(A_1)$ приведены в табл. 3 (отметим, что в [4] оператор ЭДВ в (2) записан с ошибками, и данные табл. 2 неверны).

Параметры ЭДВ для различных РЗ ионов в заданной кристаллической решетке изменяются подобно параметрам кристаллического поля монотонно вдоль ряда лантанидов (табл. 1), и их относительные различия, как правило, невелики. С другой стороны, вклады в магнитоупругие характеристики изоструктурных соединений с различными РЗ подрешетками от сравнимых по величине параметров ЭДВ могут отличаться более чем на два порядка величины, поэтому экспериментальное исследование одного конкретного соединения не может дать сравнимых по точности определений оценок для всей совокупности параметров $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$. В данной работе с целью получения имеющих физический смысл оценок мы используем единую систему параметров ЭДВ для ионов Er^{3+} , Ho^{3+} и Dy^{3+} .

Параметры ЭДВ $B_{p,\lambda}^q(\Gamma_i)$ (в см^{-1}) в кристаллах KR_3F_{10} (теоретические оценки — в столбцах М, из данных пьезоспектроскопических измерений — в столбцах ЭП, из анализа магнитопольевых зависимостей парастрикции — в столбцах ЭМ)

p	q	$B_{p,1}^q(A_1)$		$B_{p,2}^q(A_1)$	
		М	ЭП	М	ЭП
2	0	—	674	—	547
4	0	539	-242	-104	-212
4	4	-936	-1582	298	-1260
6	0	-18	-19.4	-34.3	-15.8
6	4	126	1139	186	834.5

p	q	$B_p^q(A_2)$		p	q	$B_p^q(A_3)$		p	q	$B_{p,1}^q(E)$	
		М	ЭМ			М	ЭМ			М	ЭМ
2	2	—	-735	2	-2	—	700	2	1	—	400
4	2	-1260	-2000	4	-2	-3360	-3600	4	1	3200	2100
6	2	50	100	6	-2	-630	-1500	4	3	-1230	-1620
6	6	-210	-400	6	-6	830	1200	6	1	0	0
								6	3	1240	800
								6	5	180	500

Условия минимума свободной энергии (24) дают систему связанных нелинейных уравнений относительно компонент тензора деформации решетки в зависимости от температуры, величины и направления внешнего магнитного поля

$$e(A_g) = -\frac{3}{v}(C_{11} + 2C_{12})^{-1} \sum_n \frac{\partial F_n(T, \mathbf{H}, e_\lambda(\Gamma_i))}{\partial e(A_g)} \left\{ = k(A_g) H^2 \right\}, \quad (32)$$

$$e_1(E_g) = -\frac{6}{v}(C_{11} - C_{12})^{-1} \sum_n \frac{\partial F_n(T, \mathbf{H}, e_\lambda(\Gamma_i))}{\partial e_1(E_g)} \left\{ = k(E_g) (2H_z^2 - H_x^2 - H_y^2) \right\} \quad (33)$$

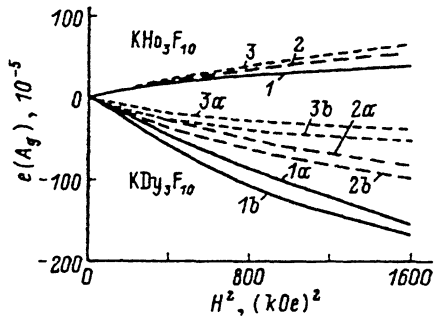
$$e_2(E_g) = -\frac{2}{v}(C_{11} - C_{12})^{-1} \sum_n \frac{\partial F_n(T, \mathbf{H}, e_\lambda(\Gamma_i))}{\partial e_2(E_g)} \left\{ = k(E_g) (H_x^2 - H_y^2) \right\}, \quad (34)$$

$$e_\lambda(T_{2g}) = e_{\alpha\beta} = -\frac{1}{v}(4C_{44})^{-1} \sum_n \frac{\partial F_n(T, \mathbf{H}, e_\lambda(\Gamma_i))}{\partial e_\lambda(T_{2g})} \left\{ = k(T_{2g}) H_\alpha H_\beta \right\}, \quad \alpha \neq \beta. \quad (35)$$

Первые ненулевые члены разложения индуцированные магнитным полем деформации по степеням напряженности поля приведены в фигурных скобках в (32)–(35). Коэффициенты $k(\Gamma_i)$ представляют собой соответствующие линейные комбинации из параметров ЭДВ. В этом

Рис. 3. Индуцированная внешним магнитным полем полностью симметричная деформация кристаллов KR_3F_{10} ($R = Ho, Dy$) в зависимости от квадрата напряженности поля, параллельного кристаллографическим осям.

1 — [001], 2 — [110], 3 — [111]. Расчет деформации кристалла KDy_3F_{10} выполнен для сферического образца (а) и для образца с нулевым фактором размагничивания (b, длинный цилиндр с образующей вдоль магнитного поля).



случае в соответствии с (27)–(29) относительные изменения размеров кубической решетки вдоль основных кристаллографических направлений связаны соотношением

$$\frac{\Delta L}{L}([110]) = 0.75 \frac{\Delta L}{L}([111]) + 0.25 \frac{\Delta L}{L}([001]). \quad (36)$$

Выполненные нами измерения показали (рис. 1, 2), что правая и левая части равенства (36) начинают существенно различаться уже в полях с напряженностью порядка 10 кОе. Нелинейный характер зависимости деформации решетки от квадрата напряженности внешнего магнитного поля иллюстрирует рис. 3, на котором представлены результаты строгого расчета полностью симметричной деформации кристаллов KR_3F_{10} с использованием численных методов решения уравнений (32)–(35); матрицы операторов энергии ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} в кристаллическом поле, зеемановской энергии и ЭДВ рассматривались в полном базисе состояний основных мультиплетов 5I_8 и $^6H_{15/2}$ соответственно. Для каждой из рассмотренных ориентаций внешнего поля в кристалле KDy_3F_{10} приведенные на рис. 3 две кривые ограничивают области возможных значений деформации в зависимости от формы образца. Используя метод вариации переменных, мы смогли определить все четырнадцать параметров связи РЗ ионов с макроскопическими деформациями A_2 -, A_3 - и E -симметрии, удовлетворительно согласующиеся с данными измерений магнитострикции как в кристалле KHo_3F_{10} , так и в KDy_3F_{10} (при фиксированных величинах параметров связи с деформациями A_1 -симметрии, найденных для кристалла $KY_3F_{10} : Eg$). Полученные в итоге параметры ЭДВ (табл. 3) (параметры связи с двумя деформациями E -типа связаны равенствами $B_{p,1}^{2k+1}(E) = (-1)^k B_{p,2}^{2k+1}(E)$) согласуются по порядку величины и, как правило, по знаку с начальными теоретическими оценками. Сплошные кривые на рис. 1, 2 представляют результаты расчета магнитострикции в кристаллах KHo_3F_{10} и KDy_3F_{10} в линейном приближении по оператору электрон-фононное взаимодействие с параметрами, приведенными в табл. 3. Самосогласованный расчет с использованием метода последовательных приближений дает возможность учесть обусловленную деформацией решетки перестройку спектра РЗ ионов и приблизить теоретические кривые к данным измерений в области сильных полей.

Гигантская магнитострикция, обнаруженная нами в ван-флековском парамагнетике KHo_3F_{10} и в парамагнитной фазе антиферромагнетика

KDy_3F_{10} , обусловлена близостью возбужденных состояний к основному. Деформации различной симметрии, индуцируемые магнитным полем, имеют сравнимые величины, но разные знаки. Именно взаимная компенсация полносимметричной и тетрагональной деформаций (каждая из этих деформаций существенно больше тригональной деформации) приводит к сильной анизотропии парастрикции: в направлении тетрагональных осей симметрии стрикция практически не наблюдается (рис. 1, 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке АН Татарстана.

Список литературы

- [1] Baker J.M., Bleaney B., Davoust C.E., Hutchison Jr.C.A., Leask M.J.M., Martineau P.M., Robinson M.G., Weber R.T., Wells M.R. Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **403**, 199 (1986).
- [2] Белов К.П., Соколов В.И. УФН **121**, 285 (1977).
- [3] Александров И.В., Лидский Б.В., Мамсурова Л.Г., Нейгаус М.Г., Пигальский К.С., Пухов К.К., Трусевич Н.Г., Шербакова Л.Г. ЖЭТФ **89**, 2230 (1985).
- [4] Винокуров А.В., Жданов Р.Ш., Столов А.Л., Ягудин Ш.И. ФТТ **35**, 10, 2809 (1993).
- [5] Pierce J.W., Hong Y.P. Proc. 10th Rare Earth Research Conf. (1973). P. 527.
- [6] Malkin B.Z. In: Spectroscopy of solids containing rare-earth ions / Ed. A.A.Kaplyanski and R.M.Macfarlane. Elsevier Science Publishers. Amsterdam (1987). Ch. 2. P. 13.
- [7] Antic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Porcher P. Proc. Int. Symp. Rare Earth Spectroscopy (September 10-15, 1984) Wroclaw, Singapore (1985). P. 134.
- [8] Porcher P., Caro P.J. Chem. Phys. **68**, 4176 (1978).
- [9] Абдулсабиров Р.Ю., Винокуров А.В., Иванышин В.А., Куркин И.Н., Пудовик Е.А., Столов А.Л., Ягудин Ш.И. Опт. и спектр. **63**, 1, 97 (1987).