

УДК 538.1

ВЛИЯНИЕ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $DyVO_4$ и $TbVO_4$

Б. Г. Вехтер, Э. А. Казей, М. Д. Каплан, Б. В. Милль,
В. И. Соколов

Экспериментально исследованы температурные зависимости ($3 < T < 50$ К) магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и полевые зависимости ($H \leq 50$ кЭ) магнитного момента $M(H)$ тетрагональных монокристаллов $DyVO_4$ и $TbVO_4$. Обнаружены перегиб на зависимости $M(H)$, аномалии поведения $\chi(T)$ вблизи структурного перехода, значительная магнитная анизотропия в базисной плоскости. Показано, что эти особенности обусловлены корреляциями локальных ян-теллеровских искажений.

Структурный фазовый переход (ФП), обусловленный кооперативным эффектом Яна—Теллера (КЭЯТ), сопровождается существенной перестройкой энергетического спектра электронной подсистемы кристалла. При этом, естественно, изменяются и его магнитные свойства. Наиболее значительных изменений магнитных свойств следует ожидать в ян-теллеровских (ЯТ) соединениях редких земель, характеризующихся сильной спин-орбитальной связью. Действительно, исследование магнитных свойств виртуального эластича $TmPO_4$ показало^[1, 2], что ЯТ корреляции приводят к заметному вкладу в намагниченность кристалла. Вместе с тем для реальных эластиков, таких как $DyVO_4$, $TbVO_4$ — типичных представителей систем с КЭЯТ, имеющиеся в литературе экспериментальные данные по магнитным свойствам либо противоречивы^[3, 4] ($DyVO_4$), либо отсутствуют вовсе ($TbVO_4$). В связи с этим целью настоящей работы было всестороннее изучение магнитных свойств кристаллов $DyVO_4$ и $TbVO_4$ в интервале температур 3—50 К и анализ полученных экспериментальных данных в рамках теории КЭЯТ.

1. Эксперимент. Основные результаты

Кристаллы $DyVO_4$ и $TbVO_4$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве и представляли собой пластинки размером приблизительно $1 \times 1 \times 2$ мм. Кривые намагничивания $M(H)$ измерялись на вибромагнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях $H \leq 50$ кЭ. Из начальных линейных участков зависимостей $M(H)$ рассчитывалась (для $H=5$ кЭ) магнитная восприимчивость χ . Кроме того, χ определялась с помощью модуляционной методики на частоте 64 Гц. Конструкция этой установки позволяла измерять зависимости $\chi(T)$ как при постоянном поле $H_z=0$ (амплитуда $H_{\sim} \leq 50$ Э), так и во внешнем магнитном поле $H_z \parallel H_{\sim}$. Ориентация кристаллов производилась рентгеновским методом с точностью не хуже 1° .

На рис. 1 приведены температурные зависимости обратной молярной восприимчивости $\chi_m^{-1}(T)$ кристаллов $DyVO_4$ и $TbVO_4$ вдоль направлений спонтанной ромбической деформации решетки, обусловленной КЭЯТ. Экспериментальные зависимости даны с учетом размагничивающих полей,

которые смещают кривые $\chi_m^{-1}(T)$ вверх по оси ординат на величину $\delta\chi_m^{-1} = N/V_m (N - \text{размагничивающий фактор, } V_m - \text{молярный объем}), \text{ т. е.}$ не влияют на характер аномалии в районе структурного ФП. Резкий рост χ_m^{-1} в DyVO_4 при $T < 4\text{K}$ связан с антиферромагнитным упорядочением ионов Dy^{3+} . Экспериментальные данные (кривые 1—4) свидетельствуют об аномальном поведении $\chi(T)$ в области структурных ФП исследованных кристаллов. В TbVO_4 аномалия, обусловленная КЭЯТ, наблюдается при $T_c = (29 \pm 1)\text{K}$, что в пределах ошибки измерений совпадает с температурой перехода из тетрагональной в ромбическую фазу $T_c = (32 \pm 2)\text{K}$, определенной нами из рентгенографических исследований на том же образце, и с данными [5]. В кристалле DyVO_4 температура аномалии $\chi(T)$ согласуется с $T_c = 14.0\text{K}$, определенной из измерений теп-

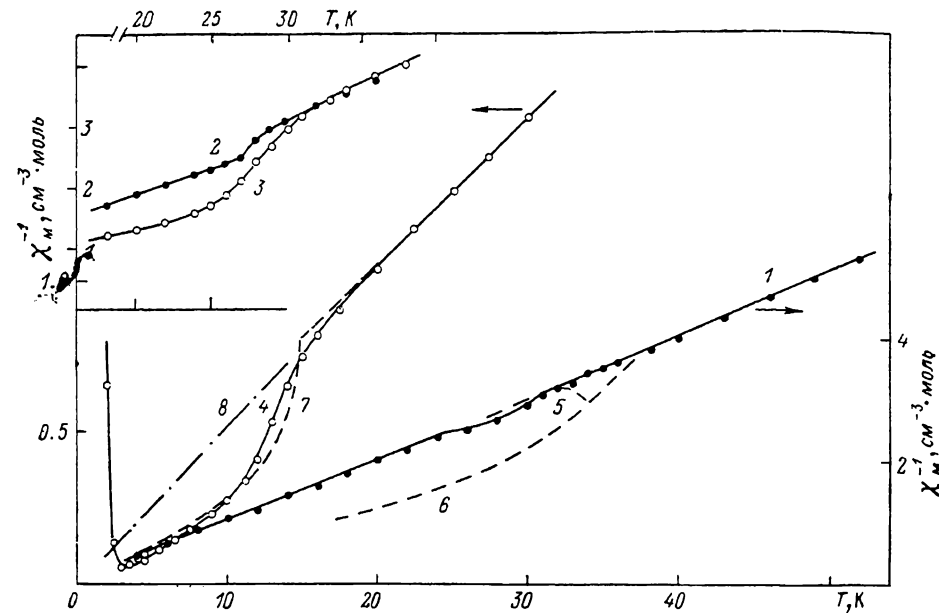


Рис. 1. Зависимости от температуры обратной молярной восприимчивости кристаллов TbVO_4 вдоль $[110]$ (1—3, 5, 6) и DyVO_4 вдоль $[100]$ (4, 7, 8).

1—4 — эксперимент, H_i кЭ: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 5; 5, 7 — расчет для монокристалла (H_i вдоль легкой оси); 6, 8 — расчет для полидоменного образца с равным соотношением доменов ($n_+ = n_-$) (нормировка расчетных кривых выбрана из условия совпадения $\chi_{\text{теор}}$ и $\chi_{\text{эксп}}$ при $T \sim (1.5 \pm 2.0) T_c$).

лоемкости [6] и упругих свойств [7]. С целью выяснения влияния доменного состояния образца на магнитные свойства при $T < T_c$ мы провели измерения χ кристаллов TbVO_4 на переменном токе при различных значениях постоянного внешнего поля ($H = 0, 1, 5, 10$ кЭ). Кривая 1 для $H_i = 0$ свидетельствует о том, что при $T < T_c$ образец является полидоменным, с почти равным соотношением доменов. В постоянном поле $H_i \parallel H_{\sim}$ в кристалле возникает преимущественная ориентация доменов (с легкой осью вдоль поля). Наши исследования показали, что при $H_i = 5$ кЭ образец является монокристаллом, так как при дальнейшем увеличении поля аномалия в районе T_c не увеличивается, а лишь несколько размывается. Аналогичные исследования на DyVO_4 показали, что кристалл становится монокристаллом уже в полях $H_i \sim 1$ кЭ.

На рис. 2 показаны результаты измерений намагниченности (M/M_0) кристалла DyVO_4 ($M_0 = 5.35 \cdot 10^4$ Гс·см³/моль — магнитный момент насыщения кристалла при 5.5 К). Внутреннее поле $H_i = H - NM$ рассчитывалось для образца в форме эллипсоида [8]. Видно, что зависимости $M/M_0(T)$ обнаруживают точки перегиба, которые смещаются по мере повышения температуры в область более сильных магнитных полей (для наглядности

штрихами показана экстраполяция начальных линейных участков изотерм намагниченности). При $T > T_c$ такое поведение $M(H)$, как будет показано ниже, связано с вкладом в магнитный момент корреляций ЯТ

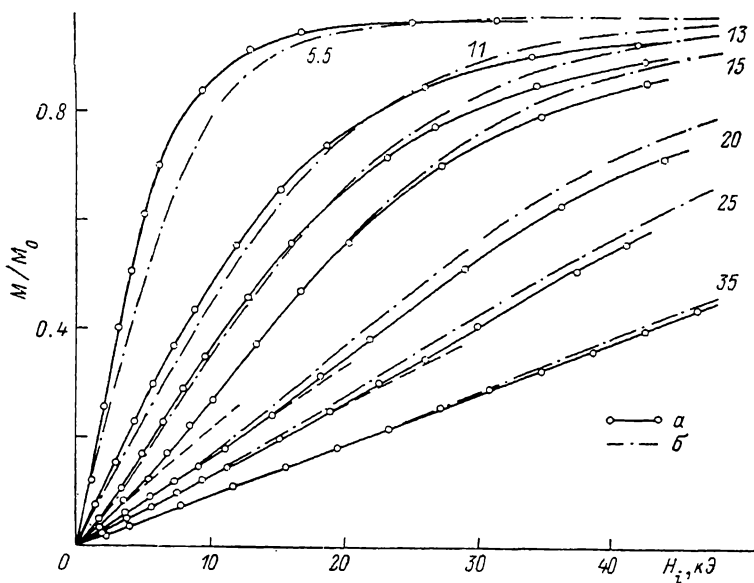


Рис. 2. Экспериментальные (а) и теоретические (б) зависимости магнитного момента $DyVO_4$ от поля H_i вдоль направления $[100]$.

Цифры у кривых — температура в К.

искажений. При $T < T_c$ вклад в этот эффект может также давать перераспределение в магнитном поле «невыгодных» (с трудной осью намагничивания вдоль H) доменов. Для ориентации $H \parallel [110]$, при которой ЯТ

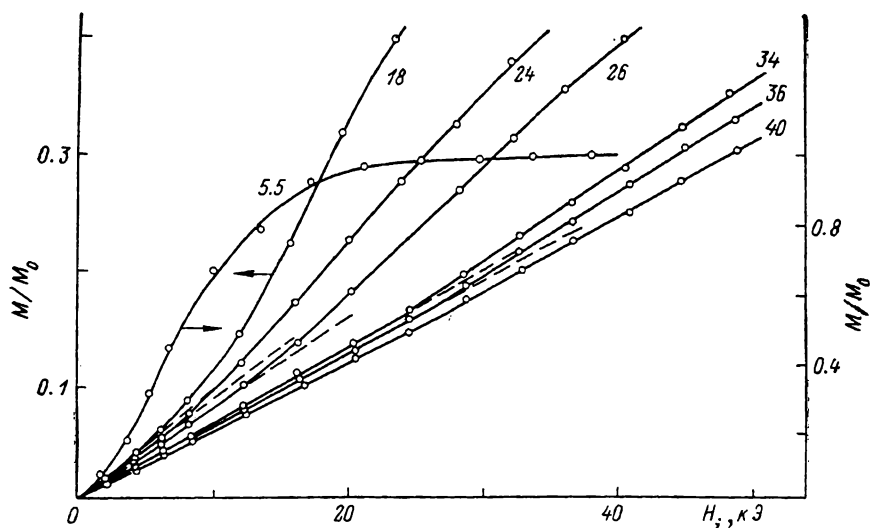


Рис. 3. Изотермы намагниченности $TbVO_4$ при $H_i \parallel [110]$ — эксперимент.

Цифры у кривых — температура в К.

корреляции отсутствуют, указанных выше особенностей на кривых $M(H)$ не наблюдается. Если характеризовать вклад ЯТ межцентровых взаимодействий величиной $\delta M/M$, где $\delta M = M_{[100]} - M_{[110]}$, то для кристалла $DyVO_4$ при 15 К в поле $H = 50$ кЭ эксперимент дает $\delta M/M = 26\%$.

Аналогичные эффекты обнаруживают и изотермы намагниченности $TbVO_4$ в полях $H \parallel [110]$ (рис. 3) (в этом кристалле величина $M_0 = 4.80 \times$

$\times 10^4$ Гс·см³/моль). Однако, как видно из рис. 3, температурный интервал, где экспериментально наблюдается вклад ЯТ взаимодействий в намагниченность δ ($34 \text{ K} \geq T \geq 40 \text{ K}$), существенно меньше, чем в DyVO_4 . Этот вклад можно оценить, экстраполируя начальные линейные участки изотерм намагниченности. Оценка дает при 36 K и $H=50 \text{ кЭ}$ величину $\delta M/M \approx 8\%$, т. е. много меньше, чем в DyVO_4 . Следует однако, отметить, что намагниченность DyVO_4 практически достигает насыщения в поле 50 кЭ при $T \approx T_c$, тогда как в TbVO_4 составляет при тех же параметрах примерно $1/3$ от значения M_0 . Возможно, что та же величина $\delta M/M$ достигается в TbVO_4 в существенно больших полях.

2. Интерпретация экспериментальных данных

а) DyVO_4 . Как известно [5], причиной ФП тетрагональная—орторомбическая фаза этого кристалла при $T_c=15.1 \text{ K}$ является вибронное смешивание двух нижайших крамеровских дублетов иона Dy^{3+} , отделенных значительной щелью от вышележащих возбужденных состояний. Магнитное поле, ориентированное вдоль a или b осей в базисной плоскости, индуцирует деформацию того же типа (B_{1g}), что и спонтанная. С этим, в частности, связаны характерные особенности стрикционных свойств этого кристалла, рассмотренные в [9]. С особенностями магнитострикции, как будет показано ниже в рамках использованного в [1] подхода, связаны и наблюдающиеся экспериментально аномалии магнитных свойств DyVO_4 . В приближении молекулярного поля одноцентровый электронный гамильтониан этого кристалла на базе двух нижайших крамеровских дублетов имеет вид ($\hbar_x \equiv g\mu_B H_x$)

$$H = -A\bar{\sigma}_x \sigma_x - \Delta \gamma \sigma_x - \hbar_x S_x, \quad (1)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $\bar{\sigma}_x$ — параметр порядка, которому пропорциональна спонтанная деформация; 2Δ — щель между дублетами; A — параметр молекулярного поля, обусловленного оменом виртуальными фононами и электрон-деформационной связью; γ — фактор вибронной редукции. Для величины S_x , определяющей магнитный момент вдоль оси a кристалла, можно получить выражение [10] ($\beta = 1/kT$)

$$\left. \begin{aligned} S_x = Z^{-1} & \left[\exp\left(\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \text{ch} \beta E^+ - \exp\left(-\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \text{ch} \beta E^- + \exp\left(\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \times \right. \\ & \times \frac{\sqrt{(E^+)^2 - \Delta^2 \gamma^2}}{E^+} \text{sh} \beta E^+ - \exp\left(-\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \frac{\sqrt{(E^-)^2 - \Delta^2 \gamma^2}}{E^-} \text{sh} \beta E^- \left. \right], \\ Z = 2 & \left[\exp\left(-\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \text{ch} \beta E^- + \exp\left(\frac{\beta \hbar_x}{2}\right) \text{ch} \beta E^+ \right], \\ E^\pm = & \sqrt{\left(A\bar{\sigma}_x \pm \frac{\hbar_x}{2}\right)^2 + \Delta^2 \gamma^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Для слабых полей эта формула принимает вид

$$S_x = \frac{\hbar_x}{4kT} \left(1 + \frac{kT}{\Delta \gamma} \text{th} \frac{\Delta \gamma}{kT} + \frac{A\hbar_x^2}{4\Delta^2 \gamma^2 kT} \text{th}^2 \frac{\Delta \gamma}{kT} \right), \quad T > T_c, \quad (4)$$

$$S_x = \frac{\hbar_x}{4kT} \left(1 + \frac{kT}{\Delta \gamma} \text{th} \frac{\Delta \gamma}{kT} + \frac{A\bar{\sigma}_x}{\Delta \gamma} \text{th} \frac{\Delta \gamma}{kT} \right), \quad T \leq T_c. \quad (5)$$

Из приведенных формул следует, что корреляции локальных ЯТ деформаций дают положительный вклад в M , пропорциональный H^3 ($\delta \bar{\sigma}_x \sim H^3$). Так как в сильных полях $M(H)$ насыщается, этот вклад обуславливает перегиб на изотермах намагниченности. Причем из формулы (5) следует,

что перегиб на полевой зависимости $S_{1100_1}(H)$, аналогичный наблюдавшемуся ранее в виртуальном эластике TmPO_4 [1, 2], в данном случае реализуется не только выше, но и ниже T_c (в небольшом температурном интервале). Отметим, что в полях $H \parallel [110]$, не индуцирующих деформацию B_{1g} -типа, имеет место характерное для обычных парамагнетиков насыщение намагниченности $M \sim \text{th}(h_x/kT)$ без перегибов, т. е. ЯТ взаимодействия обуславливают значительную анизотропию магнитных свойств. Эти качественные выводы согласуются с экспериментом.

Для количественного сопоставления теории и эксперимента были проведены численные расчеты \bar{S}_x по формуле (2) с параметрами: $\Delta = 4.5 \text{ см}^{-1}$, $A = 11.2 \text{ см}^{-1}$, $g = 10$ [5]. Как видно из рис. 2, в DyVO_4 теория не только качественно, но и количественно хорошо описывает экспериментальные данные. Это свидетельствует о том, что магнитоупругий вклад в рассматриваемую нелинейность $M(H_i)$ максимален вблизи T_c . При более низких температурах стрикция подавляется молекулярным ЯТ полем ($h_x \ll A$), а при высоких температурах она мала из-за малости h_x/kT . Используя формулу (3), легко найти выражение для магнитной восприимчивости $\chi = \partial M / \partial H$. Рассчитанная температурная зависимость $\chi^{-1}(T)$ также хорошо согласуется с экспериментом (рис. 1).

Отметим, что хорошее согласие теории с экспериментом, вообще говоря, является несколько неожиданным. Действительно, теоретические расчеты были проведены для монокристаллов, в то время как упорядоченная фаза ЯТ эластиков является, как правило, полидоменной. Указанное согласие, на наш взгляд, связано с тем, что в магнитных полях $H \geq 5 \text{ кЭ}$ кристалл DyVO_4 является практически монокристаллом с легким направлением намагниченности вдоль поля.

б) TbVO_4 . Нижайшими состояниями иона Tb^{3+} в ванадате тербия являются синглет ($E_1 = 0$), дублет ($E_2 = 9 \text{ см}^{-1}$) и синглет ($E_3 = 18 \text{ см}^{-1}$), остальные возбужденные состояния отделены от них значительной щелью [6]. Это дает основание описывать свойства ванадата тербия вблизи ЯТ структурного фазового перехода тетрагональная—орторомбическая фаза на базе лишь этих четырех состояний. В приближении молекулярного поля электронный гамильтониан для иона Tb^{3+} имеет вид

$$H = -\Delta\tau - A\bar{\sigma}_z - g\mu_B (H_x S_x + H_y S_y), \quad (6)$$

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Результаты численного расчета (с использованием значений $\Delta = 9 \text{ см}^{-1}$, $A = 25 \text{ см}^{-1}$, $g = 9$ [5] величин \bar{S} и $\partial \bar{S} / \partial H$, которым пропорциональны магнитный момент M_+ и восприимчивость χ_+ , приведены на рис. 1 и 4. Отметим, что при $H_x = 0$ эквивалентность двух решений $\bar{\sigma} > 0$ и $\bar{\sigma} < 0$, которая имеет место в отсутствие поля, нарушается. Кривые рис. 1 и 4 отвечают решениям $\bar{\sigma} > 0$ (M_+ , χ_+), которые стабилизируются магнитным полем. Видно, что полученные результаты плохо согласуются с экспериментом, хотя и верно передают основные качественные особенности: наличие перегиба на кривых $M(H)$ и аномалию на зависимости $\chi(T)$ вблизи T_c . Отличие теории от эксперимента при $T < T_c$ может быть связано с наличием доменов, поэтому нами были рассчитаны M_- и χ_- также и для невыгодно (по отношению к полю) ориентированных доменов, отвечающих решениям с $\bar{\sigma} < 0$. Можно предположить, что в случае TbVO_4 в условиях экспе-

римента не происходит полной монодоменизации кристалла. Одной из причин этого может являться то, что вблизи T_c восприимчивость $TbVO_4$ мала, поскольку основным состоянием является синглет, а при низких температурах, где восприимчивость больше (основное состояние — квазивырожденный дублет), доменная структура уже оказывается сформированной. Как следует из рис. 1, учет полидоменности образца действительно несколько улучшает согласие теории с экспериментом: при этом теоретическая кривая $\chi_{теор}^{-1}(T)$ отличается от экспериментальной вблизи T_c , а резкий пик на $\chi_{теор}^{-1}(T)$ обусловлен, очевидно, перестройкой невыгодно ориентированных доменов. На эксперименте аномалия восприимчивости в T_c менее выражена, поскольку перестройка доменов в реальном образце идет в значительном интервале температур. Эффекты, аналогичные описанным для $TbVO_4$, имеют место и для $DyVO_4$ (на кривой 8 рис. 1, относящейся к слабым полям, соответствующие аномалии не показаны). Расчет

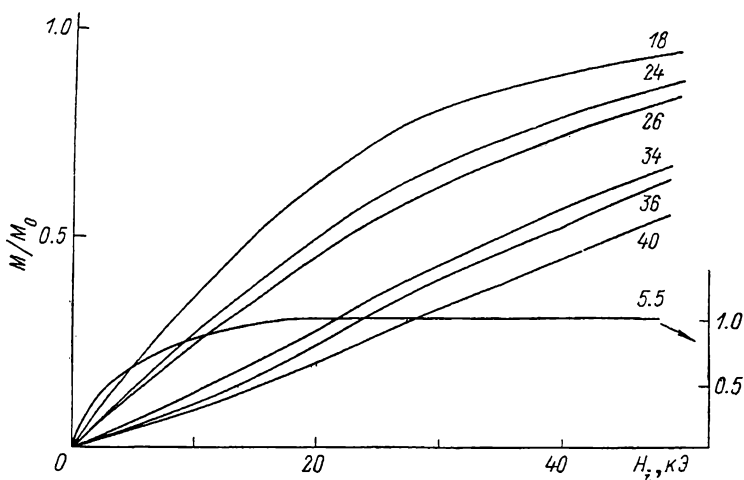


Рис. 4. Изотермы намагниченности $TbVO_4$ при $H_z \parallel [110]$ — теория. Цифры у кривых — температура в К.

показывает, что для $TbVO_4$ предположение о полидоменности не улучшает согласия между теоретическими и экспериментальными кривыми $M(H)$. Мы предприняли также попытку учесть влияние на образец механических напряжений, возникающих из-за различия коэффициентов теплового расширения держателя и приклеенного к нему образца. Однако это также не привело к улучшению согласия расчетных данных с экспериментом.

Заметим, что согласие теории с экспериментом для $TbVO_4$ значительно улучшается, если предположить, что величина эффективного магнитного поля h_x приблизительно на 40 % меньше, чем использованная в расчетах. К такому уменьшению могут приводить, в частности, меньшее значение g -фактора и антиферромагнитные корреляции локальных магнитных моментов. Вклад каждого из указанных факторов, по-видимому, не достаточно велик, однако их учет в совокупности может существенно уменьшить расхождение.

Таким образом, как следует из результатов настоящей работы, в ЯТ эластичках $DyVO_4$ и $TbVO_4$ наблюдаются весьма своеобразные магнитные свойства — перегиб на зависимости магнитного момента от поля, значительная магнитная анизотропия в базисной плоскости, характерная температурная зависимость магнитной восприимчивости. Эти особенности обусловлены магнитоупругими взаимодействиями, эффективность которых, как показывает расчет, связана с корреляциями локальных ЯТ искажений. В $DyVO_4$ экспериментальные данные хорошо описываются в рамках теории КЭЯТ. В $TbVO_4$ расхождение теории и эксперимента значительно, поэтому представляет интерес дальнейшее исследование этого кристалла.

- [1] Иоффе В. А., Андроненко С. И., Бажан А. И., Кравченко С. В., Базан Ч., Вехтер Б. Г., Каплан М. Д. ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 2, с. 707—718.
- [2] Иоффе В. А., Андроненко С. И., Бажан А. И., Малкин Б. З. ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 423—426.
- [3] Picard J., Hubsch J., Le Gall H., Guillot M. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, N°3, p. 1386—1388.
- [4] Kasten A. Z. Physik B, 1980, vol. 38, p. 65—76.
- [5] Gehring G. A., Gehring K. A. Rep. Prog. Phys., 1975, vol. 38, p. 1—89.
- [6] Cooke A. H., Martin D. M., Wells M. R. Sol. St. Commun., 1971, vol. 9, p. 519—522.
- [7] Melcher R. L., Scott B. A. Phys. Rev. Lett., 1972, vol. 28, p. 607—610.
- [8] Osborn J. A. Phys. Rev., 1945, vol. 67, N 11/12, p. 351—357.
- [9] Вехтер Б. Г., Казей Э. А., Каплан М. Д., Соколов В. И. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 6, с. 287—290.
- [10] Каплан М. Д. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 89—95.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва
Институт химии АН МССР
Кишинев

Поступило в Редакцию
25 сентября 1987 г.