

Аномалии теплового расширения TbVO₄, обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера

© З.А. Казей*, Н.П. Колмакова, А.А. Сидоренко, Л.В. Такунов

Брянский государственный технический университет,
241035 Брянск, Россия

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 26 января 1998 г.)

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование аномалий теплового расширения TbVO₄, обусловленных кооперативным эффектом Яна–Теллера. На зависимостях $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ параметров элементарной ячейки при $T < T_c$ обнаружены характерные магнитоупругие аномалии. В рамках общего формализма кристаллического поля проведены расчеты магнитоупругого вклада в $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ от полносимметричных ε^{α_1} , ε^{α_2} и низкосимметричной ε^δ мод, и из данных по спектроскопии и спонтанной деформации получены значения магнитоупругого коэффициента B^δ . Показано, что тепловое расширение TbVO₄ как в тетрагональной, так и в ромбической фазах хорошо описывается в рамках общей модели на основе единого набора параметров взаимодействий.

1. Редкоземельные окисные соединения со структурой циркона RXO₄ ($X = V, P, As$; R — редкоземельный (РЗ) ион), как известно, характеризуются значительными одноионным магнитоупругим и парным квадрупольным взаимодействиями, которые обуславливают существенные магнитоупругие эффекты и приводят в ряде случаев (TbVO₄, DyVO₄, TmVO₄) к спонтанным структурным переходам — кооперативному эффекту Яна–Теллера. Параметры магнитоупругого и квадрупольного взаимодействий для полносимметричных и низкосимметричных мод были определены при детальном исследовании аномалий теплового расширения и магнитострикции в тетрагональной фазе для РЗ-ванадатов и фосфатов с учетом всех особенностей кристаллического поля [1,2]. Описание низкосимметричной фазы до настоящего времени проводилось на основе упрощенного псевдоспинового формализма, который хотя и вполне оправдан для области низких температур, однако не позволяет провести последовательного сравнения с описанием высокотемпературной фазы. Поэтому, на наш взгляд, представляет несомненный интерес исследование магнитоупругих эффектов также в ромбической фазе с целью самосогласованного описания магнитоупругого поведения РЗ-цирконов в широком интервале температур и полей на основе реальных параметров взаимодействий. Для этих целей наиболее подходящим объектом нам представляется TbVO₄, имеющий самую высокую температуру перехода $T_c \approx 34$ К (ромбическая деформация B_{2g} -симметрии вдоль оси [110]) и наиболее сильные магнитоупругие эффекты [3]. Исследованию этого соединения и посвящена настоящая работа.

2. Измерения были проведены на монокристаллических образцах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Рентгенографические исследования параметров a и c тетрагональной элементарной ячейки проводились на дифрактометре "Гейгерфлекс" с проточным гелиевым криостатом CF-108

(Oxford Instruments) на монокристаллических пластинках с естественными кристаллическими гранями (100) по рефлексам (10.00) (излучение CuK_β , $2\theta \sim 152^\circ$) и (008) (излучение CuK_{α_1} , $2\theta \sim 154^\circ$). Для исследования ромбической деформации B_{2g} -симметрии использовались монокристаллические шлифы $\langle 110 \rangle$ (излучение CoK_β , (660), $2\theta \sim 148^\circ$). Относительная ошибка измерения параметров a и c по температуре составляла $\delta a/a \approx \delta c/c \approx \text{ctg } \theta \cdot \Delta \theta \approx 10^{-5}$ ($\Delta \theta \approx 0.003^\circ$), а точность измерения ромбической деформации была $\sim 10^{-4}$.

3. Для расчета РЗ-вклада в тепловое расширение используем гамильтониан $H_0 = H_{CF} + H_{QT}$, включающий в себя гамильтониан кристаллического поля H_{CF} и полный квадрупольный гамильтониан H_{QT} , записанные через эквивалентные операторы Стевенса O_n^m ($P_{xy} = \frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$),

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

$$H_{QT} = -\alpha_J^2 (G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}). \quad (2)$$

В этих выражениях $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, B_n^m — параметры кристаллического поля (число которых для тетрагональной симметрии равно пяти), а полные квадрупольные константы G^δ (G^α) имеют вклад как от одноионного магнитоупругого взаимодействия B^δ ($B^{\alpha_1}, B^{\alpha_2}$), так и от парного квадрупольного K^δ (K^α) (C_0^δ — упругая константа),

$$G^\delta = G_{ME}^\delta + K^\delta = \frac{(B^\delta)^2}{C_0^\delta} + K^\delta. \quad (3)$$

Отметим, что для РЗ-цирконов одноионный магнитоупругий вклад G_{ME}^δ является, как правило, определяющим, и для случая преобладающего взаимодействия через акустические фононы для каждой из мод справедливо соотношение $K^\mu / G_{ME}^\mu = -1/3$ ($\mu = \alpha, \delta$).

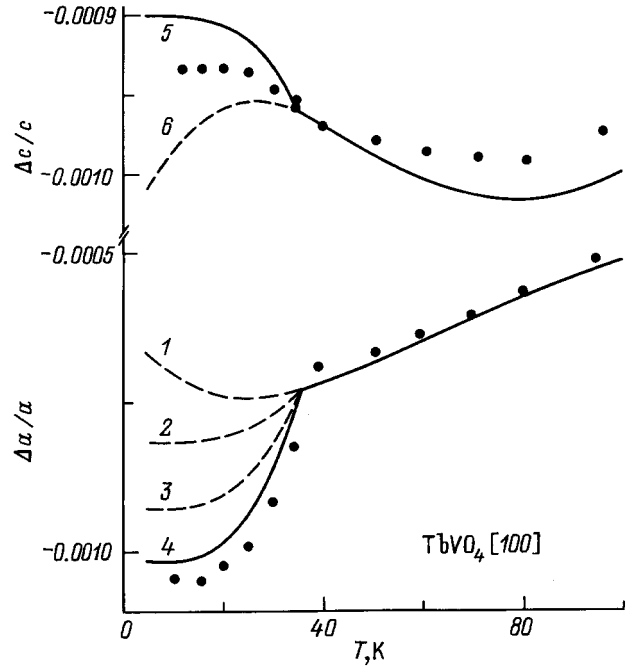
Одночастичный магнитоупругий гамильтониан, линейный по компонентам тензора деформации ε^μ (гармоническое приближение), и гамильтониан парного квадрупольного взаимодействия для РЗ-иона в позиции с тетрагональной симметрией окружения в квадрупольном приближении содержат пять инвариантов каждый. В полном квадрупольном гамильтониане H_{QT} (см. (2)) в явном виде выписаны лишь инварианты, актуальные для рассматриваемых спонтанных магнитоупругих эффектов. Члены, подобные $\alpha_J^2 G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}$, для мод γ и ε опущены, поскольку в отсутствие внешних воздействий для $TbVO_4$ они не вносят никакого вклада. Член, соответствующий деформации δ -симметрии (B_{2g} -симметрии), отличен от нуля только при наличии соответствующих внешних воздействий, например магнитного поля вдоль оси [110], либо в низкосимметричной фазе. В последнем случае имеет место спонтанный фазовый переход, сопровождающийся упорядочением квадрупольных моментов $\langle P_{xy} \rangle$. Необходимыми условиями существования такого квадрупольного упорядочения являются прежде всего достаточно большая величина полной квадрупольной константы G^δ , а также благоприятная электронная структура РЗ-иона, для которой характерно наличие низко расположенных "квадрупольных" уровней. Именно эти условия реализуются в $TbVO_4$. Это означает, что для полного гамильтониана H_0 при низких температурах существует решение с отличным от нуля квадрупольным моментом $\langle P_{xy} \rangle \neq 0$, соответствующее низкосимметричной фазе. Это квадрупольное упорядочение сопровождается ромбическим искажением структуры B_{2g} -типа, величина которого составляет $\varepsilon^\delta = \alpha_J B^\delta \langle P_{xy} \rangle / C_0^\delta$.

РЗ-вклад в тепловое расширение можно найти обычным образом из условия минимума свободной энергии. Проводя расчеты, аналогичные выполненным в [1], можно показать, что вклад в тепловое расширение в искаженной фазе вдоль тетрагональной оси обусловлен только полносимметричными модами (изотропной ε^{α_1} и тетрагональной ε^{α_2}), тогда как вдоль оси [100] имеется также вклад, квадратичный по ромбической деформации ε^δ :

$$\frac{\Delta c_{ME}}{c} = A_1 \Delta Q_0, \quad \frac{\Delta a_{ME}}{a} = A_2 \Delta Q_0 + \frac{3}{4} (\varepsilon^\delta)^2, \quad (4)$$

где $Q_0(T) = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle = \alpha_J \frac{1}{2} \sum_i \langle |O_2^0| i \rangle \exp(-E_i/k_B T)$, E_i — уровни энергии РЗ-иона, вычисленные на основе полного гамильтониана H_0 , а Z — статистическая сумма. Выражения для коэффициентов A_1 и A_2 , зависящих от магнитоупругих и упругих коэффициентов, имеют тот же вид, что и в тетрагональной фазе [1].

4. На рисунке приведены экспериментальные температурные зависимости параметров a и c ($\Delta a/a = a(T)/a_0 - 1$, $\Delta c/c = c(T)/c_0 - 1$, $a_0 = a(290 \text{ К})$, $c_0 = c(290 \text{ К})$) для элементарной ячейки $TbVO_4$ в области низких температур. Отметим, что для оси a в базисной плоскости ниже T_c в условиях эксперимента, строго говоря, измеряется изменение межплоскостного расстояния $\Delta d_{100}/d_{100}$, а не собственно параметр a .



Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые 4, 5) относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (нижняя часть) и $\Delta c/c$ (верхняя часть) элементарной ячейки $TbVO_4$ в области структурного фазового перехода. Линиями показаны рассчитанные вклады в зависимости $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ от ромбической ε^δ (3) и полносимметричных ε^{α_1} , ε^{α_2} деформаций в отсутствие (1, 6) и при наличии (2, 5) структурного перехода.

Видно, что на обеих кривых $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ при $T_c \approx 35 \text{ К}$ наблюдаются характерные аномалии. Знаки аномалий для этих кривых противоположны, а их величины существенно различаются, составляя $\delta(\Delta a/a) \sim 3.5 \cdot 10^{-4}$ и $\delta(\Delta c/c) \sim 0.4 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Эти аномалии имеют магнитоупругую природу и обусловлены кооперативным эффектом Яна–Теллера, поскольку фононный вклад в тепловое расширение решетки ванадата ниже 40 К уже достаточно мал.

Существенно бóльшая величина аномалии вдоль оси a объясняется тем, что в нее вносит вклад спонтанная ромбическая деформация решетки B_{2g} -симметрии. Действительно, хотя вклад в измеряемую величину $\Delta a/a$ от спонтанной ромбической деформации ε^δ квадратичен (см. (4)), он соизмерим с магнитоупругим вкладом из-за значительной величины спонтанной деформации ε^δ . Наши измерения на кристаллах $TbVO_4$ той же партии приготовления дали при 5 К величину $\varepsilon^\delta = (a' - b')/\sqrt{2}a'_0 = 1.63 \cdot 10^{-2}$, где a' и b' — параметры ромбической ячейки в повернутой на 45° системе координат. Таким образом, вклад в $\Delta a/a$ от ромбической деформации составляет $1.98 \cdot 10^{-4}$.

5. Приведенный гамильтониан $H_0 = H_{CF} + H_{QT}$ позволяет описать особенности теплового расширения $TbVO_4$ в отсутствие внешних воздействий как в тетрагональной, так и в ромбической фазе с использованием общего набора параметров взаимодействий. Кристаллическое поле

для TbVO₄ в настоящее время не является достаточно надежно установленным, однако, как показывают наши расчеты, имеющиеся в литературе различные наборы параметров [4,5] приводят к практически совпадающим результатам. При расчетах мы использовали магнитоупругие коэффициенты B^{α_1} , B^{α_2} для полносимметричных мод в TbVO₄, определенные из аномалий теплового расширения в тетрагональной фазе, и значение упругого модуля $C_0^{\delta} = 19.5 \cdot 10^4$ К для HoVO₄ [6]. Для определения коэффициента B^{δ} мы использовали спектроскопические данные для ромбической фазы из работы [7]. Структурный фазовый переход сопровождается существенным изменением энергетического спектра и волновых функций иона Tb³⁺. При $T > T_c$ ион Tb³⁺ в тербиевом ванадате имеет синглет-дублет-синглетную схему, в которой уровни располагаются соответственно на расстояниях 0.9 и 18 см⁻¹, а остальные возбужденные состояния отделены от перечисленных значительной щелью. Ниже T_c уровни модифицируются в два дублета, разделенные щелью в 50 см⁻¹.

Вначале рассчитывалась зависимость параметра порядка фазового перехода $\langle P_{xy} \rangle$, для которого с указанными параметрами была получена критическая температура $T_c = 36$ К, близкая к наблюдаемой в эксперименте [8]. Это позволило рассчитать изменение спектра и волновых функций иона Tb³⁺ ниже T_c и далее температурную зависимость квадрупольного момента $Q_0(T)$ в исследуемой области температур. При этом величина ромбического параметра кристаллического поля $B_2^{\delta} = -\alpha_J G^{\delta} \langle P_{xy} \rangle$ составляет 222 К, что в предположении преобладающего взаимодействия через акустические фононы приводит к магнитоупругой константе $B^{\delta} = 20.4 \cdot 10^3$ К. Используя полученное нами экспериментальное значение величины ромбического искажения $\varepsilon^{\delta} = 1.63 \cdot 10^{-2}$, для этого коэффициента получаем очень близкое значение $B^{\delta} = 20.3 \cdot 10^3$ К.

Магнитоупругий вклад в тепловое расширение в ромбической фазе определяется изменением с температурой квадрупольных моментов иона Tb³⁺ $Q_0 = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle$ и $Q_{xy} = \alpha_J \langle P_{xy} \rangle$ (см. (4)), процедура расчета для которых была описана выше. Коэффициенты A_1 и A_2 для TbVO₄ в тетрагональной фазе были определены в [1] и равны $A_1 = 0.25 \cdot 10^{-2}$, $A_2 = -0.34 \cdot 10^{-2}$. Рассматривая, как это принято, ромбическую фазу TbVO₄ как малое ($\varepsilon^{\delta} \sim 10^{-2}$) искажение тетрагональной, естественно использовать для расчета магнитоупругого вклада в тепловое расширение в орторомбической фазе эти же коэффициенты. На рисунке (нижняя часть) показаны рассчитанные вклады в тепловое расширение $\Delta a/a$, обусловленные ромбической модой ε^{δ} (кривая 3), полносимметричными модами ε^{α_1} , ε^{α_2} в отсутствие и при наличии структурного перехода (кривые 1 и 2), а также полный вклад (кривая 4). Видно, что рассчитанная кривая 4 достаточно хорошо описывает эксперимент вдоль оси a . Из рисунка видно также, что температурные зависимости Q_0 весьма сильно различаются в тетрафазе,

которая была бы в отсутствие структурного перехода (кривая 1), и в ортофазе (кривая 2).

Для сравнения эксперимента и теории вдоль тетрагональной оси необходимо учитывать фононный вклад, который сравним или даже превышает магнитоупругий выше 40 К. Рассчитанные кривые для тетра- и орто-фаз вдоль оси c на рисунке (верхняя часть) даны с учетом фононного вклада, вычисленного по дебаевской модели с параметрами $T_D = 445$ К и $\alpha_{c0} = 8.42 \cdot 10^{-6}$, полученными в работе [1] при выделении магнитоупругого вклада в тетрагональной фазе TbVO₄. Видно, что теоретическая кривая качественно описывает эксперимент, хотя рассчитанная аномалия заметно больше наблюдаемой в эксперименте. Таким образом, в указанной модели получено достаточно хорошее описание эксперимента как вдоль тетрагональной оси, так и в базисной плоскости. Количественное расхождение теории и эксперимента может быть связано, по крайней мере частично, с некоторой деюстировкой образца и некоторой систематической ошибкой ниже T_c , обусловленной возникновением в искаженной фазе ян-теллеровских доменов.

6. Таким образом, в настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование аномалий теплового расширения TbVO₄, обусловленных кооперативным эффектом Яна–Теллера. Рассчитанные кривые достаточно хорошо описывают эксперимент как в тетрагональной, так и в ромбической фазе на основе единого набора параметров взаимодействий. Значения магнитоупругого коэффициента δ -симметрии, полученные на основе двух экспериментальных методов, практически совпадают между собой и находятся между значениями этого коэффициента для TbPO₄ и HoVO₄ ($14.4 \cdot 10^3$ и $24.3 \cdot 10^3$ К соответственно), найденными из комплексных исследований магнитоупругих эффектов в тетрагональной фазе указанных цирконов [2,9]. Характерно, что коэффициент B^{δ} для TbVO₄ ближе к его значению для HoVO₄. Это подтверждает предположение, что магнитоупругие коэффициенты (нормированные на параметр Стевенса α_J) в большей степени зависят от матрицы, чем от РЗ-иона. Особо подчеркнем, что в данной работе в отличие от большинства работ, посвященных исследованию искаженной фазы в РЗ-цирконах, расчеты выполнены в более общей модели кристаллического поля. Ранее рассматривался вклад в тепловое расширение РЗ-цирконов с кооперативным эффектом Яна–Теллера только от доминирующей ян-теллеровской моды, а вклад от полносимметричных мод не учитывался. При этом предполагалось, что кооперативный эффект Яна–Теллера сопровождается только деформацией кристалла в базисной плоскости и не вызывает объемной или тетрагональной деформации. Хотя указанный вклад и заметно меньше первого в силу иерархии магнитоупругих и упругих коэффициентов, нами обнаружено, что он обуславливает тем не менее наблюдаемые магнитоупругие эффекты. Отметим, что расчет этого вклада, пропорционального изменению квадрупольного момента Q_0 , требует выхода за рамки псевдоспинового формализма и учета всех

особенностей кристаллического поля. На наш взгляд, представляет интерес исследование аналогичных магнитоупругих эффектов и для других РЗ-цирконов с кооперативным эффектом Яна–Теллера, например для DyVO_4 , обнаруживающего ниже T_c деформацию B_{1g} -симметрии.

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант поддержки научных школ 96-15-96429).

Список литературы

- [1] З.А. Казей, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **109**, 5, 1687 (1996).
- [2] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B51**, 21, 15 103 (1995).
- [3] G.A. Gehring, K.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
- [4] M.-D. Guo, A.T. Aldred, S.-K. Chan. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 3, 229 (1987).
- [5] В.Р. Пекуровский, С.И. Андроненко. ФТТ **26**, 11, 3440 (1984).
- [6] T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, H. Unoki. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 5, 1613 (1986).
- [7] K.A. Gehring, A.P. Malozemoff, W. Staude, R.N. Tyte. Solid State Commun. **9**, 5, 511 (1971).
- [8] M.R. Well, R.D. Worswick. Phys. Lett. **A42**, 4, 269 (1972).
- [9] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B50**, 17, 12 625 (1994).