

РАЗРУШЕНИЕ СИЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ КВАДРУПОЛЬНОГО И МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЙ И КРОССОВЕР В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОМ МАГНЕТИКЕ $DyVO_4$

А. А. Демидов^а, З. А. Казей^б, Н. П. Колмакова^{а*}, Ж.-М. Брото^{с**}, Х. Ракото^{с**}

^аБрянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия

^сLaboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés
31432, Toulouse, France

Поступила в редакцию 3 декабря 2003 г.

Исследовано влияние сильного магнитного поля $H \parallel [001]$ на магнитные свойства ян-теллеровского соединения $DyVO_4$. Обнаружены и экспериментально и теоретически исследованы новые фазовые переходы: разрушение квадрупольного упорядочения (повышение симметрии кристалла) и разрушение антиферромагнитного упорядочения, а также эффект сближения энергетических уровней иона Dy^{3+} (кроссовер). Дифференциальная магнитная восприимчивость кристалла $DyVO_4$ измерена в полях до 36 Тл в интервале температур 1.4–15 К. Наблюдаемые аномалии магнитной восприимчивости и фазовые переходы описаны в едином теоретическом подходе.

PACS: 71.70.Ej, 75.30.Kz, 75.40.Cx, 75.30.Cr

1. ВВЕДЕНИЕ

Ян-теллеровские и магнитные фазовые переходы и описание их в рамках различных теоретических моделей всегда были предметом рассмотрения физики твердого тела. Разрушение исходного магнитного упорядочения и повышение симметрии кристалла под действием магнитного поля при температурах ниже критической, также являющиеся фазовыми переходами, представляют большой интерес и в качестве физических явлений, и как предмет для проверки применимости теоретических моделей. Такие фазовые переходы исследованы в данной работе для диспрозиевого ванадата, $DyVO_4$, который принадлежит к системам с двумя типами упорядочений. Среди ян-теллеровских соединений $DyVO_4$ выделяется тем, что приближение молекулярного поля, обычно весьма успешно используемое для этих соединений, для него обладает ограниченной применимостью. Это связывается с почти полной компенсацией

дальнедействующих вкладов в межионное взаимодействие, ответственное за кооперативный эффект Яна–Теллера (квадрупольное упорядочение). Обзор работ, посвященных $DyVO_4$, приведен в [1]. Спектроскопические и термодинамические характеристики этого соединения изучались и в более поздних работах, но исследования в сильных магнитных полях отсутствуют.

Диспрозиевый ванадат претерпевает структурный фазовый переход при $T_C = 14$ К, в результате которого кристалл изменяет симметрию от тетрагональной D_{4h}^{19} (структура циркона) до орторомбической D_{2h}^{28} . Переход является кооперативным эффектом Яна–Теллера — упорядочением квадрупольных моментов ионов Dy^{3+} , обусловленным специфическим расположением энергетических уровней двух нижних крамерсовских дублетов. При $T_N \approx 3$ К соединение $DyVO_4$ становится антиферромагнетиком с ориентацией магнитных моментов ионов Dy^{3+} вдоль оси **a**. Для поля, направленного вдоль этой оси, примерно при 0.21 Тл соединение $DyVO_4$ обна-

*E-mail: npk@bit.mcnit.bryansk.su

**J.-M. Broto, H. Rakoto

руживает метамагнитный переход с весьма интересной фазовой диаграммой (см., например, [2]). Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния сильного магнитного поля на магнитное и квадрупольное упорядочения, а также на перестройку энергетического спектра иона Dy^{3+} , сопровождающихся при низких температурах существенными аномалиями магнитных свойств. Отметим, что подавление квадрупольного упорядочения магнитным полем для структуры циркона экспериментально исследовалось на упругих свойствах $TmVO_4$ ($T_C = 2.15$ К, $\mu_0 H_C \approx 0.6$ Тл) [3].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла $DyVO_4$ в интервале температур 1.4–15 К для ориентации поля $H \parallel [001]$ проводились индукционным методом с использованием оборудования Национальной лаборатории импульсных магнитных полей (г. Тулуза, Франция). Поле генерировалось при разряде батареи емкостей на медную катушку. Максимальное поле 36 Тл достигалось за 100 мс, время вывода поля составляло примерно 1 с. Разориентация поля относительно оси $[001]$ в условиях эксперимента была одинакова для всех температур и не превышала $1-2^\circ$. Наши расчеты показали, что наилучшему согласию для чувствительных к разориентации поля эффектов соответствует угол разориентации 1° .

Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла $DyVO_4$ для $H \parallel [001]$ приведены на рис. 1–3 для температур из трех характерных интервалов. При $T = 15$ К $> T_C$ имеется широкий максимум dM/dH в области больших полей, который лучше виден при выводе поля (рис. 1). При $T_N < T = 7$ К $< T_C$ видны две аномалии на кривой восприимчивости (рис. 2). Для $T = 1.4$ К $< T_N$ видны три аномалии (рис. 3), сначала резкие пики, затем менее выраженная аномалия в большем поле.

Для расчета влияния сильного магнитного поля на низкотемпературные магнитные свойства $DyVO_4$ использовался гамильтониан \mathcal{H} , включающий гамильтониан кристаллического поля \mathcal{H}_{CF} , записанный через эквивалентные операторы O_n^m , зеемановский член \mathcal{H}_Z и гамильтониан обменного и дипольного взаимодействий \mathcal{H}_M , ответственный за антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Dy^{3+} :

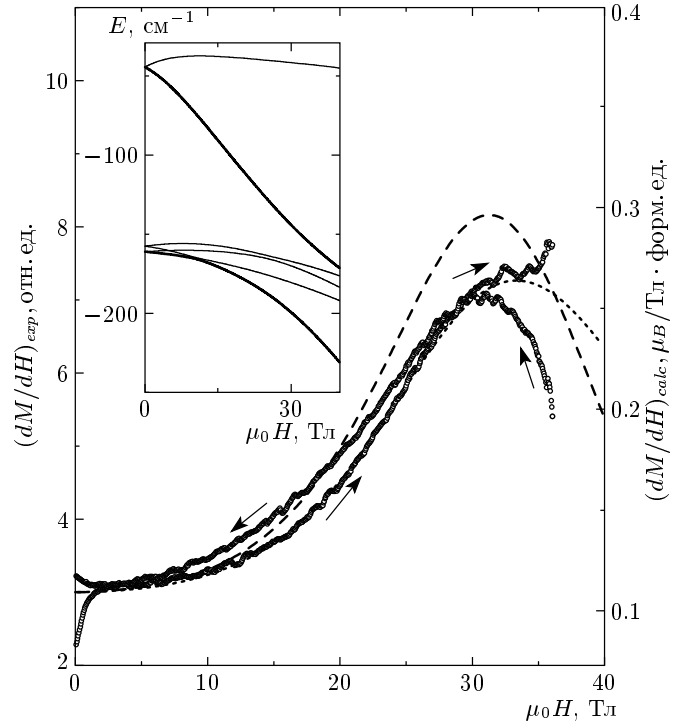


Рис. 1. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ $DyVO_4$ для $T = 15$ К при увеличении и уменьшении поля, $H \parallel [001]$. Расчетные кривые приведены для изотермического (штриховая линия) и адиабатического (пунктирная линия) режимов. На вставке — фрагмент эффекта Зеемана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_M, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{CF} = \alpha_J(B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2) + \beta_J(B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J(B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4),$$

$$\mathcal{H}_Z = gJ\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}.$$

В приближении молекулярного поля для иона из i -й подрешетки ($i = 1, 2$) \mathcal{H}_{Mi} имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Mi} &= \lambda_x M_{jx} J_{ix} + \lambda_z M_{jz} J_{iz}, \\ \mathbf{M}_j &= gJ\mu_B \langle \mathbf{J}_j \rangle, \\ j &= 1, 2, \quad j \neq i. \end{aligned} \quad (2)$$

В этих выражениях B_n^m — параметры кристаллического поля, $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — коэффициенты Стевенса, gJ — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента редкоземельного иона.

Для тетрагональной симметрии параметр кристаллического поля $B_2^2 = 0$. В орторомбической фазе взаимодействия, ответственные за кооперативный

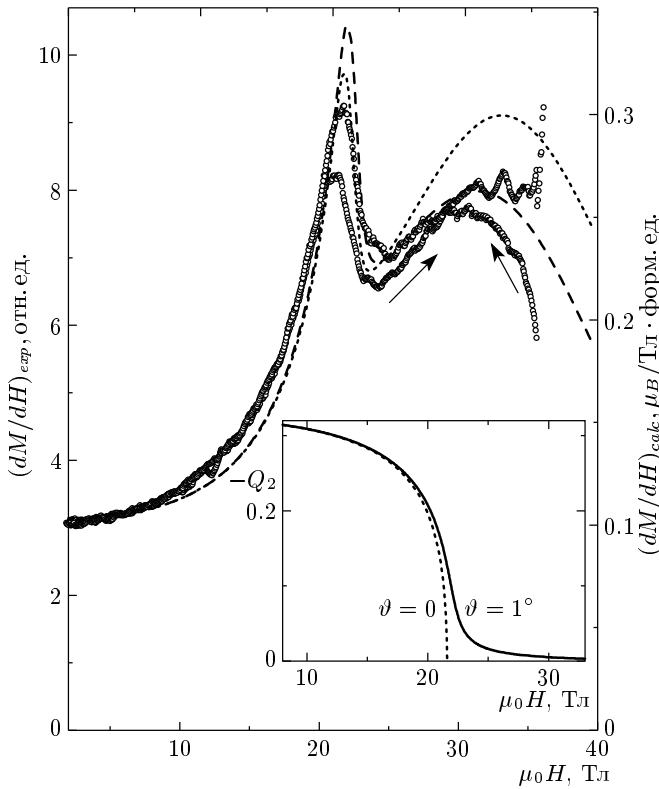


Рис. 2. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ DyVO_4 для $T = 7$ К при увеличении и уменьшении поля. Расчетные кривые приведены для изотермического (штриховая линия) и адиабатического (пунктирная линия) режимов, $\vartheta = 1^\circ$. На вставке — полевая зависимость квадрупольного параметра порядка $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ для двух ориентаций поля

эффект Яна–Теллера, в квадрупольном приближении дают $B_2^2 \neq 0$, поскольку искажение структуры ниже T_C имеет B_{1g} -симметрию и соответствующим параметром порядка является квадрупольный момент $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (см. [4]). В нашей работе использована модель, предложенная в рамках псевдоспинового формализма в [5] и учитывающая возрастание эффективного взаимодействия по мере упорядочения («compressible model»). Обобщение на случай, когда параметром порядка является квадрупольный момент, рассчитываемый на основном мультиплете редкоземельного иона, дает

$$B_2^2 = B_2^2(0) \frac{Q_2(T, H)}{Q_2(0, 0)} \left\{ 1 + \xi \left[\frac{Q_2(T, H)}{Q_2(0, 0)} \right]^2 \right\}, \quad (3)$$

где $\xi = 0$ соответствует обычному приближению молекулярного поля. Значение B_2^2 при $H = 0$ и низких температурах было найдено из известного при

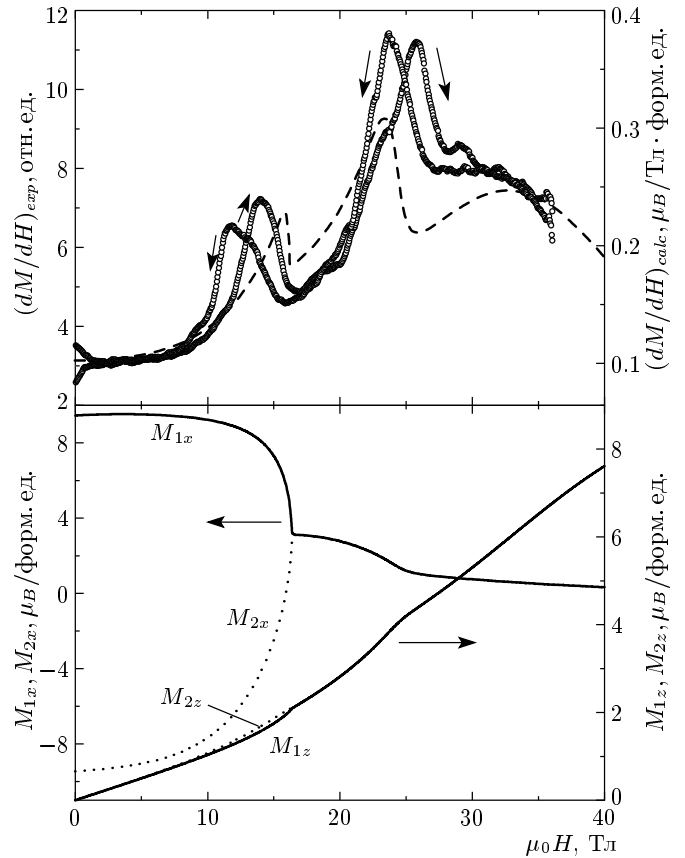


Рис. 3. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ DyVO_4 для $T = 1.4$ К при увеличении и уменьшении поля. Расчетные кривые для изотермического и адиабатического режимов совпадают (штриховая линия). Внизу — полевые зависимости проекций магнитных моментов ионов Dy^{3+} M_1 и M_2 , принадлежащих разным подрешеткам, при $T = 1.4$ К и $\vartheta = 1^\circ$

этих условиях расщепления нижних кramerсовских дублетов, равного 27 см^{-1} [6, 7].

Параметры кристаллического поля DyVO_4 фактически неизвестны, поскольку отсутствуют достаточные спектроскопические данные для иона Dy^{3+} в DyVO_4 в тетрагональной и орторомбической фазах. Мы определили кристаллическое поле на основе наших экспериментальных данных для температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль основных кристаллографических направлений, значений компонент g -тензора и имеющейся информации о структуре основного мультиплета [1]. Найденные нами параметры кристаллического поля имеют следующие значения $B_2^0 = -92 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = 47.3 \text{ см}^{-1}$, $B_6^0 = -40.6 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = 900 \text{ см}^{-1}$, $B_6^4 = -75.8 \text{ см}^{-1}$. Они хорошо

описывают начальную магнитную восприимчивость DyVO_4 и близки к известным для HoVO_4 [8], кристаллическое поле которого считается надежно установленным. При этом щель между двумя крамерсовскими дублетами в тетрагональной фазе составляет примерно 3.5 см^{-1} , что находится в согласии с рамановскими и ИК-исследованиями энергетического спектра иона Dy^{3+} в DyVO_4 выше 14 К [6, 7] и противоречит данным работы [9], по которым это расщепление составляет примерно 9 см^{-1} .

Длительности импульса в наших экспериментах таковы, что режимы намагничивания можно считать близкими к адиабатическому при увеличении и изотермическому при уменьшении поля за исключением переходного процесса после изменения знака dH/dt . Намагниченность M и дифференциальная магнитная восприимчивость dM/dH вычислялись на основе спектра и волновых функций иона Dy^{3+} , которые рассчитывались путем численной диагонализации гамильтониана \mathcal{H} для каждого значения H и T с решением соответствующих самосогласованных задач. При адиабатическом намагничивании учитывался магнитокалорический эффект, который для изменения поля от H до $H + \Delta H$ рассчитывался по формуле

$$\Delta T = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \frac{\Delta H}{C_H} \equiv -T \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial H} \right)_T \frac{\Delta H}{C_H}, \quad (4)$$

при этом шаг по полю ΔH выбирался таким малым, чтобы обеспечить сходимость численной процедуры. Теплоемкость C_H в (4) включает наряду с магнитной теплоемкостью теплоемкость решетки $C_{lat} = (12/5)\pi^4 k_B \nu (T/T_D)^3$ (температура Дебая для цирконов $T_D = 275 \text{ К}$ [10], $\nu = 6$).

В тетрагональной фазе DyVO_4 поле $H \parallel [001]$ приводит к сближению энергетических уровней иона Dy^{3+} (вставка рис. 1), сопровождающемуся возрастанием восприимчивости вблизи поля $\mu_0 H_{c1} \approx 31.5 \text{ Тл}$, которое слабо зависит от температуры и разориентации. Согласие экспериментальных и рассчитанных изотермических и адиабатических кривых $dM/dH(H)$ для $T = 15 \text{ К}$ (рис. 1) служит проверкой найденного кристаллического поля. (Масштабы на рисунках выбраны так, чтобы экспериментальная и теоретическая кривые восприимчивости совпадали в слабых полях.)

При $T_N < T < T_C$ магнитное поле $H \parallel [001]$ сначала разрушает квадрупольное упорядочение (вставка рис. 2) и переводит кристалл из орторомбической фазы в тетрагональную, что соответствует резкому пику на кривой $dM/dH(H)$ в поле $\mu_0 H_{c2} \approx 21 \text{ Тл}$, а затем приводит к сближе-

нию энергетических уровней иона Dy^{3+} и аномалии восприимчивости, аналогичной описанной выше для $T = 15 \text{ К}$. Эта ситуация изображена на рис. 2 для $T = 7 \text{ К}$, который свидетельствует о хорошем согласии эксперимента и расчетов, проведенных без подгоночных параметров (значение $\xi = 0.3$ взято из [5]). Расчет магнитокалорического эффекта для этой начальной температуры дает незначительное изменение температуры в полях меньших H_{c2} , поэтому изотермическая и адиабатическая кривые $dM/dH(H)$ мало отличаются друг от друга при $H < H_{c2}$ и в области разрушения квадрупольного упорядочения. Существенное нагревание при $H > H_{c2}$ (в поле 36 Тл, $T \approx 16 \text{ К}$), получаемое при расчетах, позволяет объяснить взаимное расположение кривых восприимчивости в области кроссовера. Рассчитанная при $T = 7 \text{ К}$ изотермическая кривая $dM/dH(H)$ в области кроссовера располагается выше экспериментальной, полученной при выводе поля, что соответствует более высокой температуре образца на начальном этапе вывода поля.

При ориентации поля строго вдоль оси $[001]$ разрушение квадрупольного упорядочения происходит как фазовый переход второго рода, разориентация приводит к размыванию фазового перехода (вставка рис. 2). Качественно механизм подавления квадрупольного упорядочения внешним магнитным полем может быть представлен следующим образом. Магнитное поле расщепляет крамерсовские дублеты и перестраивает весь энергетический спектр. Ян-теллеровские деформации только изменяют расстояния между дублетами. Если расщепление в магнитном поле таково, что выигрыш в энергии вследствие ян-теллеровского искажения структуры становится недостаточным для преодоления эффекта от соответствующего уменьшения энтропии, то низкосимметричная фаза перестает существовать.

При $T < T_N$ имеет место разрушение антиферромагнитного упорядочения вдоль оси $[100]$ магнитным полем, направленным перпендикулярно оси антиферромагнетизма, $H \parallel [001]$, и переход DyVO_4 в парамагнитное состояние с ориентацией магнитных моментов вдоль направления поля. Это происходит в поле H_{c3} , которому соответствует первый пик на кривой восприимчивости. При больших полях наблюдаются эффекты, описанные выше. Существенный гистерезис при вводе и выводе поля для $T = 1.4 \text{ К}$ (рис. 3) позволяет предполагать влияние релаксационных процессов на форму и положение пиков на кривых $dM/dH(H)$. Расчеты магнитокалорического эффекта показывают, что в интересующем нас диапазоне полей температура изменяется

незначительно (на десятые доли кельвина), следовательно гистерезис не может быть связан с магнитокалорическим эффектом.

Хорошее качественное, но не количественное, согласие экспериментальных и рассчитанных (адиабата и изотерма совпадают из-за слабого магнитокалорического эффекта) кривых $dM/dH(H)$ DyVO_4 при $T = 1.4$ К видно на рис. 3. На рис. 3 также показана зависимость от поля проекций магнитных моментов ионов Dy^{3+} \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 , образующих при $H = 0$ антиферромагнитную структуру вдоль оси $\mathbf{a} \parallel x$, для разориентации поля от оси $\mathbf{c} \parallel z$ на 1° в плоскости xz . Расчеты проведены на полном гамильтониане с решением самосогласованной задачи по пяти параметрам порядка: Q_2 , M_{1z} , M_{1x} , M_{2z} и M_{2x} . Константы обменного взаимодействия в (2) ($\lambda_x = \lambda_z = 0.030 \text{ см}^{-1}/\mu_B$) оценены через известное значение T_N . Расчеты показали, что учет анизотропии обменного взаимодействия ($\lambda_x \neq \lambda_z$) к значительным изменениям не приводит. Полевые зависимости проекций \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 для малого угла разориентации $\vartheta = 1^\circ$ демонстрируют огромную анизотропию, формируемую кристаллическим полем и характерную для многих редкоземельных соединений, которая, в частности, выражается в значительной анизотропии компонент g -тензора DyVO_4 при низких температурах ($g_a \approx 19$, $g_c \approx 0.5$ [1]). В поле H_{c3} подрешетки схлопываются, но ориентация результирующего магнитного момента еще далека от направления поля, например, при $\vartheta = 1^\circ$ имеем $\vartheta_M(H = H_{c3}) \approx 56^\circ$. В использованной нами модели схлопывание подрешеток в поле и переход системы в парамагнитное состояние осуществляются как фазовый переход второго рода. Разориентация поля относительно оси не затягивает переход в отличие от затягивания, которое имеет место для разрушения квадрупольного упорядочения. В частности, в этом состоит различие роли кристаллического поля для квадрупольного и магнитного упорядочений.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования низкотемпературных магнитных свойств ян-теллеровского соединения DyVO_4 в сильном поле показали, что поле вдоль оси [001] при $T < T_N$ сначала разрушает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Dy^{3+} вдоль оси [100] и переводит кристалл в па-

рамагнитную фазу. Затем происходит разрушение квадрупольного упорядочения и повышение симметрии кристалла до тетрагональной, при котором квадрупольный момент $Q_2 = \alpha_J(O_2^2)$ обращается в нуль. При дальнейшем возрастании поля происходит еще одна существенная перестройка энергетического спектра ионов Dy^{3+} — сближение энергетических уровней в нижней части мультиплета редкоземельного иона. При $T_N < T < T_C$ имеют место второе и третье события из перечисленных выше, при $T > T_C$ — только третье. Все эти переходы/эффекты сопровождаются весьма значительными аномалиями магнитных свойств — пиками на полевой зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости, которые удалось адекватно описать в едином подходе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16809).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kasten, Z. Phys. B **38**, 65 (1980).
2. M. Sieger, A. Kasten, and W. Paul, Sol. St. Comm. **53**, 909 (1985).
3. R. L. Melcher, E. Pytte, and B. A. Scott, Phys. Rev. Lett. **31**, 307 (1973).
4. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, И. Б. Крынецкий и др., ФТТ **42**, 278 (2000).
5. J. H. Page and D. R. Taylor, Sol. St. Comm. **40**, 907 (1981).
6. R. T. Harley, W. Hayes, and S. R. P. Smith, Sol. St. Comm. **9**, 515 (1971).
7. A. H. Cooke, C. J. Ellis, K. A. Gehring et al., Sol. St. Comm. **8**, 689 (1970).
8. B. Bleaney, J. F. Gregg, P. Hansen et al., Proc. R. Soc. Lond. **416**, 63 (1988).
9. G. A. Gehring, A. P. Malozemoff, W. Staude, and R. N. Tyte, J. Phys. Chem. Sol. **33**, 1499 (1972).
10. A. Kasten, H. G. Kahle, P. Klofer et al., Phys. Stat. Sol. (b) **144**, 423 (1987).