

Индукцированный ян-теллеровский переход в DyPO_4 , обусловленный сменой основного состояния при кроссовере

З. А. Казей¹⁾, В. В. Снегирев

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

Поступила в редакцию 10 октября 2000 г.

После переработки 13 декабря 2000 г.

Обнаружен аналог индуцированного ян-теллеровского перехода в редкоземельных соединениях, обусловленный сменой основного состояния редкоземельного иона при кроссовере. Показано, что скачкообразное изменение ян-теллеровских взаимодействий α - и γ -симметрии, вызванное изменением соответствующих квадрупольных моментов в DyPO_4 при кроссовере, понижает критическое поле на ~ 20 кЭ и приводит к более резкому изменению намагниченности M и дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH вблизи кроссовера.

PACS: 71.70.-d, 75.30.-m

В последнее время в связи с существенными открытиями в области физики твердого тела, связанными с обнаружением высокотемпературной сверхпроводимости и колоссального магнитосопротивления в перовскитах сложного состава с ян-теллеровскими (ЯТ) ионами Cu^{2+} и Mn^{3+} , вновь наблюдается возобновление интереса к ЯТ системам. Исследование спонтанных и индуцированных фазовых переходов, связанных с орбитальным и магнитным упорядочением, локализацией носителей заряда и др., в этих соединениях является в настоящее время актуальнейшей проблемой физики твердого тела. Аналогичные проблемы, в частности, спонтанные и стимулированные магнитным полем структурные фазовые переходы ЯТ природы – квадрупольное упорядочение – исследуются в редкоземельных (РЗ) парамагнетиках с тетрагональной структурой циркона RXO_4 , $X = \text{P}$, As , V (пространственная группа $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$), которые являются идеальными объектами для изучения квадрупольных эффектов [1]. Полученные из эксперимента надежные данные о параметрах взаимодействия для этих соединений и использование современных теоретических подходов позволяют исследовать эффекты квадрупольных взаимодействий не только качественно, но и получать их хорошее количественное описание.

Для наблюдения существенных квадрупольных эффектов в РЗ соединениях необходима значительная величина констант квадрупольных взаимодействий и специфическая электронная структура –

спектр и волновые функции РЗ иона. Константы квадрупольных взаимодействий являются характеристикой РЗ серии изоморфных соединений и меняются известным образом вдоль РЗ ряда в соответствии с параметром Стевенса α_J . Таким образом, для РЗ цирконов наличие или отсутствие квадрупольного упорядочения, или в более общем случае наблюдаемых квадрупольных эффектов, определяются электронной структурой РЗ иона. В отсутствие магнитного поля только РЗ цирконы, характеризующиеся значительной величиной квадрупольного момента для низколежащих уровней (TbVO_4 , DyVO_4 , TmVO_4 , TbPO_4), обнаруживают кооперативный эффект Яна – Теллера. Сильное магнитное поле модифицирует спектр и волновые функции РЗ иона и при определенных условиях может сформировать электронную структуру с большими квадрупольными моментами и, таким образом, привести к наблюдаемым квадрупольным эффектам.

Кардинальное изменение электронной структуры имеет место при пересечении уровней (кроссовере) в РЗ соединениях. Пересечение, или в более общем случае сближение энергетических уровней РЗ иона в магнитном поле, как показывает анализ, имеют место почти для всех РЗ ванадатов и фосфатов со структурой циркона в сильных и сверхсильных магнитных полях. Кроссовер был обнаружен и детально исследован для РЗ цирконов HoVO_4 [2, 3], YbPO_4 [4], PrVO_4 [5] для ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованиям усиления квадрупольных взаимодействий, обусловлен-

¹⁾e-mail: kazei@pems.phys.msu.su

ного сменой основного состояния при кроссовере, на примере DyPO_4 , который является идеальным изинговским магнетиком при низких температурах [6, 7].

В работе проведены исследования намагниченности $M(H)$ кристалла DyPO_4 для ориентации поля вдоль трудной оси [100] при низких температурах. Измерения намагниченности были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 300 кЭ (время возрастания поля в импульсе составляло 10 мс). В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись сигналов с измерительной $M(t)$ и полевой $H(t)$ катушек (около 500 точек). Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца и вычитался программным образом. При программной обработке экспериментальных данных вычислялись сглаженные функции намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$.

Намагниченность вдоль оси [100] при низких температурах мала в слабых полях и скачкообразно возрастает вблизи критического поля $H_c \sim 140$ кЭ, приближаясь к насыщению в полях выше критического (рис.1). Более надежно критическое поле H_c определяется из кривых дифференциальной восприимчивости dM/dH (вставка на рис.1). Величина намагниченности в сильном поле близка к полному магнитному моменту иона $\text{Dy}^{3+} \sim 10\mu_B$. Кривые $M(H)$ и $dM(H)/dH$ при низких температурах обнаруживают небольшой гистерезис (см. кривые при $T = 17$ К), который, на наш взгляд, не связан с ошибками измерения. При повышении температуры зависимости $M(H)$ начинают размываться, а критическое поле при этом несколько возрастает.

Для расчета эффекта Зеемана и намагниченности DyPO_4 в магнитном поле использовался гамильтониан, включающий гамильтониан кристаллического поля (КП) H_{CF} , зеемановский член H_Z , билинейные H_B и квадрупольные H_{QT} взаимодействия, записанные через эквивалентные операторы Стевенса O_n^m в квадрупольном приближении и в приближении молекулярного поля (более подробно см., например, [8]):

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

$$H_Z = -g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}, \quad (2)$$

$$H_B = -g_J \mu_B \mathbf{H}_B \cdot \mathbf{J},$$

$$\mathbf{H}_B = n g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle \quad (n = \theta/C), \quad (3)$$

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2. \quad (4)$$

В этих выражениях $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ – параметры Стевенса, g_J и μ_B – фактор Ланде и магнетон Бора,

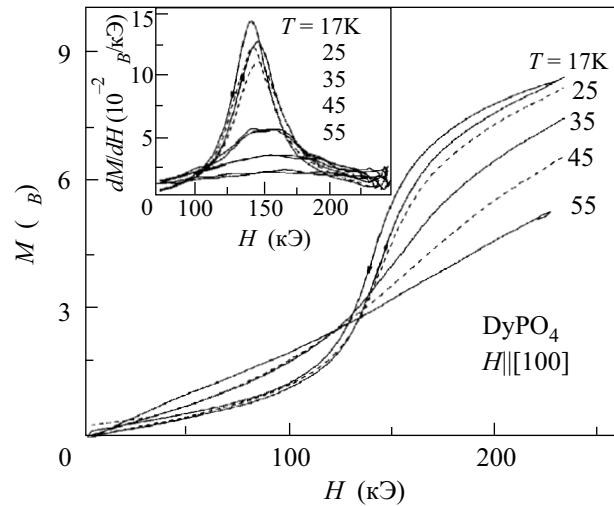


Рис.1. Кривые намагниченности M и дифференциальной восприимчивости dM/dH (вставка) кристалла DyPO_4 для ориентации магнитного поля $H \parallel [100]$ при различных температурах

B_n^m – параметры КП. Полные квадрупольные константы $G^\mu = G_{ME}^\mu + K^\mu = (B^\mu)^2/C_0^\mu + K^\mu$ ($\mu = \alpha, \gamma$) имеют вклад как от одноионного магнитоупругого B^μ , так и от парного квадрупольного K^μ взаимодействий (C_0^μ – базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий). В гамильтониане H_{QT} оставлены только члены, соответствующие α и γ симметричным модам, которые отличны от нуля для поля $H \parallel [100]$. Кристаллическое поле для DyPO_4 считается надежно установленным на базе многочисленных экспериментальных данных, включая неупругое рассеяние нейтронов [9]. Мы использовали параметры КП из работы [10], определенные на основном мультиплете. Билинейные взаимодействия для DyPO_4 не являются пренебрежимо малыми и приводят к антиферромагнитному упорядочению ионов Dy^{3+} при $T_N \sim 3.4$ К [11]. Параметры квадрупольных взаимодействий для DyPO_4 были определены из измерений нелинейной восприимчивости и парастрикции при низких температурах для всех симметричных мод в работе [10], из которой взяты значения параметров $\theta = -1.5$ К, $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, используемые в дальнейших расчетах.

При измерении в импульсных полях с длительностью импульса ~ 15 мс процесс намагничивания уже близок к адиабатическому и сопровождается, вообще говоря, значительным магнитокалорическим эффектом. Для сравнения с экспериментом проведены расчеты адиабатических и изотермических кривых намагничивания и дифференциальной восприимчивости, а также магнитокалорического эффекта. При

этом оказалось, что для намагничивания вдоль трудной оси [100] нагревание образца невелико (не превышает 5 К) при $H < H_c$ и достигает ~ 20 К при $H > H_c$.

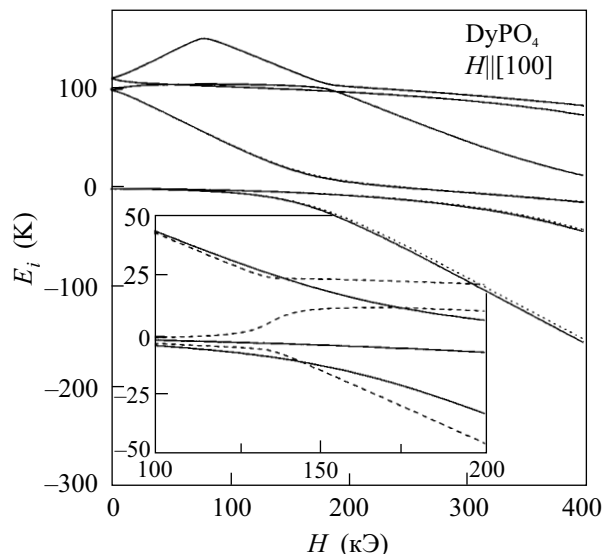


Рис.2. Изменение энергии нижних уровней иона Dy^{3+} в магнитном поле $H \parallel [100]$ (эффект Зеемана) без учета парных взаимодействий (сплошные линии) и с учетом билинейных ($\theta = -1.5$ К, пунктирные линии) и квадрупольных (вставка, $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, штриховые линии) взаимодействий

Рассчитанный с указанными параметрами спектр иона Dy^{3+} в магнитном поле вдоль оси [100] (эффект Зеемана) приведен на рис.2. На рисунке показаны только шесть нижних уровней, которые дают основной вклад в термодинамические свойства при низких температурах. В кристаллическом поле фосфата основной мультиплет ${}^6H_{15/2}$ иона Dy^{3+} расщепляется таким образом, что основным состоянием является “изолированный” крамерсовский дублет с практически максимальной проекцией момента на ось z (минимальной на ось x). Ближайший возбужденный дублет отделен щелью ~ 100 К и имеет, наоборот, максимальное значение g -фактора вдоль оси x ($g_x^{ex} \gg g_z^{ex}$). Именно эта особенность спектра иона Dy^{3+} определяет его изинговские свойства и является благоприятной для пересечения уровней при ориентации поля вдоль трудной оси [100].

В поле $H \parallel [100]$, как и следовало ожидать, основной дублет с максимальной компонентой g_z^{gr} расщепляется слабо, тогда как первый возбужденный уровень расщепляется значительно сильнее. Это приводит к тому, что в критическом поле H_c к основному

уровню с небольшой проекцией магнитного момента $\langle M_x \rangle$ приближается нижний подуровень от первого возбужденного дублета с большой проекцией $\langle M_x \rangle$, что обуславливает резкое увеличение магнитного момента.

Сравнение спектров, рассчитанных с учетом и без учета квадрупольных взаимодействий (штриховые и сплошные линии на вставке), показывает, что их роль существенно возрастает в полях выше поля кроссовера. Совпадение спектров в полях ниже критического означает, что вкладом ян-теллеровских взаимодействий можно пренебречь. При расчете с учетом только КП и зеемановского члена критическое поле кроссовера H_c , соответствующее максимальному сближению уровней и максимуму на кривой дифференциальной восприимчивости dM/dH (рис.3 кривая 1), получается ~ 160 кЭ, что существенно больше наблюдаемого на эксперименте (кривая 4). Отметим, что размагничивающее поле для нашего образца не превышает 3 кЭ. Так как параметры КП для $DyPO_4$ надежно установлены, это расхождение можно рассматривать как наличие дополнительного вклада, обусловленного ян-теллеровскими взаимодействиями.

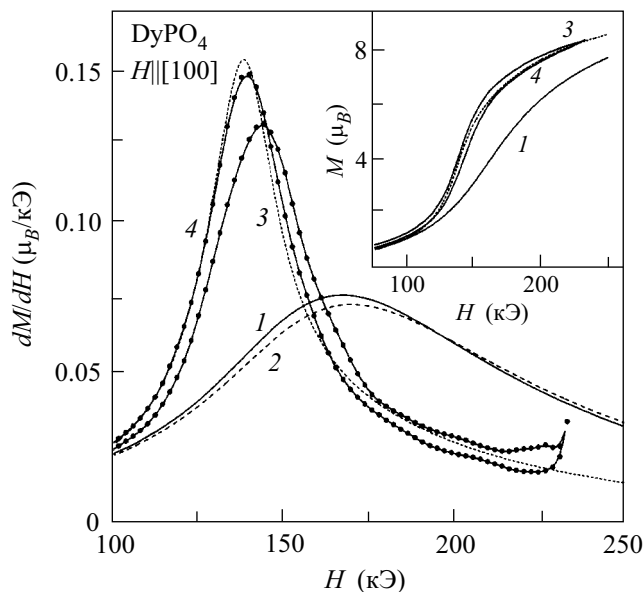


Рис.3. Экспериментальные (кривые 4) и рассчитанные адиабатические кривые дифференциальной восприимчивости dM/dH и намагниченности $M(H)$ (вставка) $DyPO_4$ для ориентации поля $H \parallel [100]$ и начальной температуры $T_0 = 17$ К. Расчеты проведены без учета парных взаимодействий (кривые 1) и с учетом билинейных ($\theta = -1.5$ К, кривая 2) и квадрупольных ($G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, кривые 3) взаимодействий

Резкое возрастание этого вклада связано с изменением квадрупольных моментов иона Dy^{3+} при $H > H_c$. Вблизи кроссовера из-за сильной модификации электронной структуры иона Dy^{3+} квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle$ падает по величине и одновременно возникает большой квадрупольный момент $\langle O_2^2 \rangle \approx 50$. Это означает, что в гамильтониане H_{QT} (формула (4)) вклад от обоих членов сильно меняется. Изменение вклада от взаимодействий α -симметрии $-G^\alpha \Delta Q_0 O_2^0$ ($\Delta Q_0 = \langle O_2^0 \rangle(H) - \langle O_2^0 \rangle(0) < 0$) приводит к уменьшению эффективного параметра КП второго порядка B_2^0 и к понижению критического поля. Аналогично, взаимодействия γ -симметрии $-G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2$, пренебрежимо малые в отсутствие магнитного поля, приводят к заметному уменьшению критического поля, когда момент $\langle O_2^2 \rangle$ скачкообразно возрастает вблизи кроссовера. Таким образом, оба типа взаимодействий понижают критическое поле в сумме примерно на 20 кЭ.

Отметим, что вклад, обусловленный квадрупольными взаимодействиями α -симметрии, отличен от нуля и в отсутствие магнитного поля, и дает добавку $-G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$ к параметру КП второго порядка B_2^0 . Благодаря большой величине квадрупольного момента $\langle O_2^0 \rangle \approx 100$ эта добавка в нулевом поле при гелиевых температурах составляет $\sim 10\%$ от статического параметра B_2^0 и с учетом параметра Стевенса α_J имеет отрицательный знак. Определенный из эксперимента при низких температурах эффективный параметр $B_2^0 = B_2^0 - G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$ уже содержит эту добавку, так как описывает низколежащие уровни иона Dy^{3+} . Расчеты только с параметром B_2^0 (без учета вклада $G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$) дали бы, например, положение первого возбужденного дублета на ~ 20 К выше, чем наблюдается на эксперименте.

Модификация спектра иона Dy^{3+} при кроссовере за счет включения ЯТ взаимодействий должна приводить к изменению различных термодинамических характеристик, в частности, кривых намагничивания. Для оценки роли различных взаимодействий на рис.3 приведены кривые $M(H)$ и $dM(H)/dH$, рассчитанные с учетом билинейных и квадрупольных взаимодействий α - и γ -симметрии (кривые 2 и 3). Видно, что отрицательные билинейные взаимодействия с $\theta = -1.5$ К, как и следовало ожидать, немного увеличивают H_c . Квадрупольные взаимодействия, наоборот, критическое поле уменьшают и делают скачок более резким, а максимум dM/dH более сильным и острым. Учет квадрупольных взаимодействий с $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК приводит к снижению критического поля до ~ 140 кЭ и увеличению максимума дифференциальной восприимчивости в два раза,

в соответствие с экспериментом. Подчеркнем, что все расчеты проводились без каких-либо подгоночных параметров с использованием величин, определенных ранее из независимых экспериментов в слабых полях.

Таким образом, в настоящей работе показано, что модификация электронной структуры РЗ иона вблизи кроссовера и смена основного состояния могут приводить к существенному изменению вклада квадрупольных взаимодействий и к наблюдаемым квадрупольным эффектам. Исследуемый кристалл $DyPO_4$ в отсутствие поля не относится к ЯТ соединениям в отличие от $DyVO_4$, который обнаруживает спонтанное квадрупольное упорядочение. Это обусловлено тем, что изменение параметров КП B_m^n в фосфатах, по сравнению с ванадатами, привело к изменению электронной структуры иона Dy^{3+} в фосфате, для которой при $H = 0$ отсутствуют значительные квадрупольные моменты. Магнитное поле формирует такую электронную структуру, что квадрупольные эффекты для иона Dy в фосфате вблизи поля кроссовера H_c и в ванадате при $H = 0$ становятся сравнимы. Значительное возрастание (или изменение) вблизи кроссовера квадрупольных моментов, которые невелики в отсутствие поля, приводит к увеличению вклада от квадрупольных членов в гамильтониане H_{QT} . При этом в критическом поле H_c скачкообразно возрастает не только магнитный момент, но и квадрупольный момент $\langle O_2^2 \rangle$, что характерно для индуцированного ЯТ перехода. Однако поскольку магнитное поле индуцирует деформацию той же симметрии, что и квадрупольные взаимодействия, параметр порядка индуцированного перехода $\langle O_2^2 \rangle$, отличен от нуля уже в слабом поле, а квадрупольные взаимодействия приводят к более резкому его изменению в области кроссовера. Эта ситуация полностью аналогична той, что наблюдается, например, для ЯТ магнетиков со спонтанным переходом при $T > T_c$ в поле вдоль направления спонтанной деформации кристалла [12].

Из расчетов следует, что эффект Зеемана для нижних уровней при подключении квадрупольных взаимодействий носит более сложный характер и существенно зависит от констант квадрупольных взаимодействий. В связи с этим представляет интерес не только изучение термодинамических характеристик, но и прямое исследование эффекта Зеемана в $DyPO_4$ при кроссовере.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-02-17756).

1. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
2. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, J. Phys. Soc. Japan **55**, 1613 (1986).
3. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, Phys. Rev. **B51**, 15103 (1995).
4. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin et al., Physica **B246-247**, 483 (1998).
5. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, V. V. Platonov et al., Physica **B284-288**, 1483 (2000).
6. J. C. Wright, H. W. Moos, J. H. Colwelle et al., Phys. Rev. **B3**, 843 (1971).
7. I. R. Jahn and S. H. Smith, Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 531 (1975).
8. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, Phys. Rev. **B37**, 5401 (1988).
9. C.-K. Loong, L. Soderholm, J. Simon Xue et al., J. Alloy. Comp. **207**, 165 (1994).
10. P. Morin and Z. Kazei, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1289 (1999).
11. J. Hoffmann, Phys. Stat. Sol. (b) **165**, 517 (1991).
12. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7967 (1996).