

Ян-теллеровский магнетик $TbVO_4$ в сильном магнитном поле до 50 Тл

З. А. Казей¹⁾, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брото²⁾*, Х. Рако²⁾*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

*Laboratoire National des Champs Magnetiques Pulses, 31432 Toulouse, France

Поступила в редакцию 11 октября 2005 г.

Проведены исследования магнитных свойств ян-теллеровского кристалла $TbVO_4$ в импульсных магнитных полях до 50 Тл, которые обнаружили разрушение квадрупольного упорядочения при $H_c = 32$ Тл, сопровождающееся повышением симметрии кристалла от орторомбической до тетрагональной. Дано адекватное описание магнитных аномалий и критических параметров индуцированного фазового перехода на основе определенных ранее параметров взаимодействия. Отмечается, что ян-теллеровский кристалл $TbVO_4$ может представлять интерес для исследований на синхротронном излучении в импульсном магнитном поле.

PACS: 71.70.-d, 75.30.-m, 75.40.Cx

Магнитное поле, как известно, оказывает сильное влияние на фазовые состояния и магнитные свойства ян-теллеровских соединений. При этом в зависимости от ориентации магнитного поля можно ожидать как подавления, так и усиления ян-теллеровского (квадрупольного) параметра порядка. Подавление квадрупольного упорядочения происходит для ориентации магнитного поля, отличной от направления ян-теллеровской деформации, как правило, в достаточно сильных магнитных полях и поэтому мало исследовано. Экспериментальные исследования для структуры циркона были выполнены на $TmVO_4$, имеющем минимальные критическую температуру $T_c = 2.15$ К и критическое поле $\mu_0 H_c \approx 0.6$ Тл [1]. Значительный прогресс в технике генерации импульсных магнитных полей позволяет проводить такие эксперименты и на других ян-теллеровских магнетиках, а расширение круга свойств и эффектов, доступных для исследований в этих условиях, например, совмещение техники импульсных магнитных полей и синхротронного излучения, делает их более информативными. Проведенные недавно подробные исследования подавления квадрупольного и магнитного упорядочений в импульсном магнитном поле для другого циркона, $DyVO_4$ [2], показали необходимость применения усовершенствованной “compressible model” для описания поведения этого соединения. Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния сильного магнитного поля до

50 Тл на квадрупольное упорядочение в классическом ян-теллеровском магнетике $TbVO_4$, для которого модель эффективного поля в принципе работает хорошо.

Согласно исследованиям термодинамических [3] и спектроскопических [4] характеристик, тербиевый ванадат претерпевает структурный фазовый переход при $T_Q = 33$ К, в результате которого происходит деформация тетрагональной кристаллической структуры циркона D_{4h}^{19} вдоль оси [110] к орторомбической структуре D_{2h}^{24} . Переход является кооперативным эффектом Яна-Теллера, сопровождающимся упорядочением квадрупольных моментов ионов Tb^{3+} , обусловленным его специфической электронной структурой. При $T_N = 0.6$ К $TbVO_4$ становится антиферромагнетиком с ориентацией магнитных моментов ионов Tb^{3+} вдоль оси [110] [5]. Ян-теллеровский переход в этом соединении изучался подробно различными методами, но исследования в сильных магнитных полях отсутствуют.

Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла $TbVO_4$ в интервале температур 1.4–35 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 конденсаторов на медную катушку. Максимальное поле 50 Тл достигалось за 20 мс, время вывода поля составляло ~ 100 мс. Длительности импульса в наших экспериментах таковы, что режимы намагничивания можно считать близкими к адиабатическому – при вводе и промежуточному – при выводе поля. Это требу-

¹⁾ e-mail: kazei@plms.phys.msu.su

²⁾ Ж.-М. Брото, Н. Рако.

ет учета магнитокалорического эффекта (МКЭ) при анализе экспериментальных данных. Разориентация поля относительно оси [001] в условиях эксперимента была одинакова для всех температур и не превышала $1 \div 1.5^\circ$. Измерения кривых намагничивания кристалла TbVO₄ в стационарных магнитных полях до 8 Тл вдоль симметричных направлений [100], [110], [001] в интервале температур 1.5–300 К использовались для определения начальной магнитной восприимчивости, необходимой для анализа кристаллического поля (КП).

Экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль тетрагональной оси [001] и направления ян-теллеровской деформации [110] (рис.1) обнаруживают отчетливые анома-

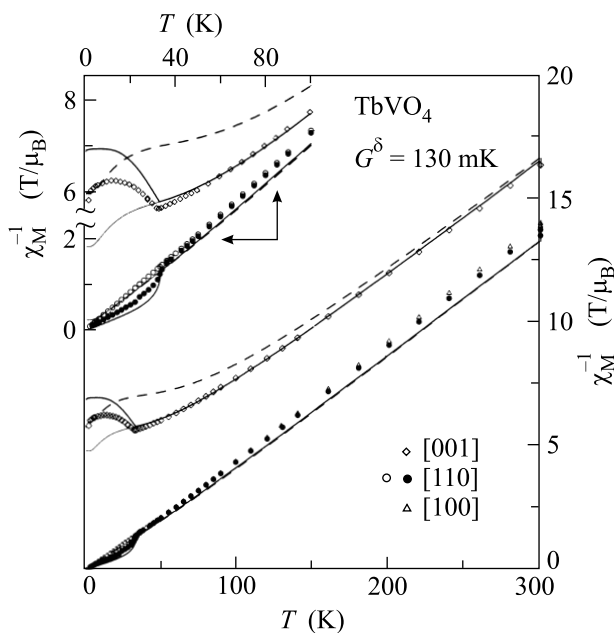


Рис.1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости кристалла TbVO₄ вдоль осей [100], [110] и [001]. Линиями показаны зависимости, рассчитанные без учета (тонкие линии при $T < T_Q$ и штриховые линии) и с учетом (сплошные линии) квадрупольной константы $G^\delta = 130$ мК для двух наборов параметров КП (набор 2 из работы [10] – сплошные линии, набор параметров КП для HoVO₄ – штриховые линии)

лии при $T_Q = 33$ К, обусловленные изменением электронной структуры иона Tb³⁺ при квадрупольном переходе. Для поля вдоль осей [001] и [100] доменное состояние образца в квадрупольно упорядоченной фазе не влияет на величину и характер аномалии, так как два типа доменов с осями деформации [110] и [1–10] дают одинаковый вклад. Наоборот, вдоль оси [110] аномалия становится более выраженной при увеличении поля и монодоменизации образца

(вставка на рис.1). Таким образом, магнитная восприимчивость чувствительна к изменению электронной структуры иона Tb³⁺ при возникновении или подавлении квадрупольного упорядочения, и этот переход можно исследовать по магнитным аномалиям, в частности, по измерениям кривых $dM/dH(H)$ в импульсных магнитных полях.

Экспериментальные кривые $dM/dH(H)$ кристалла TbVO₄ для $H \parallel [001]$ приведены на рис.2 для

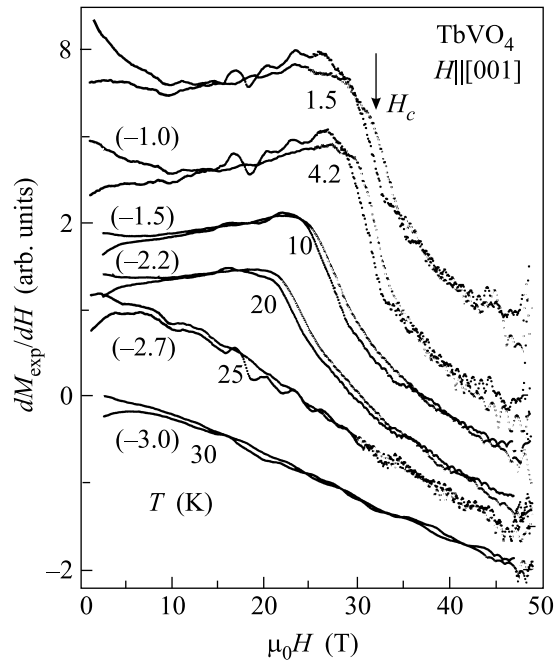


Рис.2. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла TbVO₄ для различных температур при вводе (темные точки) и выводе (светлые точки) поля. Кривые смещены по вертикальной оси на указанную величину

различных температур $T < T_Q$. Скачок на кривых $dM/dH(H)$, который несколько размыт, по-видимому, из-за небольшой разориентации поля от оси [001], характерен для фазовых переходов второго рода, при этом величина критического поля при стартовой температуре $T_{st} = 4.2$ К составляет $H_c = 32$ Тл. Критическое поле и величина аномалии слабо меняются для T_{st} ниже ~ 10 К и начинают быстро уменьшаться и размываться выше этой температуры. Значение H_c при увеличении поля меньше, чем при уменьшении, что может быть связано, на наш взгляд, с нагревом образца за счет МКЭ для более короткого возрастающего импульса поля.

Для расчета влияния сильного магнитного поля на фазовые состояния и магнитные свойства TbVO₄ использовался гамильтониан H , включающий гамиль-

тониан КП H_{CF} , зеемановский член H_Z и гамильтонианы билинейных H_B и квадрупольных H_{QT} взаимодействий, записанные в формализме эквивалентных операторов O_n^m :

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

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

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

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}, \quad (4)$$

$$\langle P_{xy} \rangle = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x).$$

В этих выражениях B_n^m – параметры кристаллического поля, α_J , β_J , γ_J – параметры Стевенса, g_J и μ_B – фактор Ланде и магнетон Бора, \mathbf{J} – оператор углового момента редкоземельного иона. Величина квадрупольной константы δ симметрии $G^\delta = 130$ мК была определена из температуры спонтанного квадрупольного перехода T_Q , а полносимметричной константы $G^\alpha = 4.5$ мК – из магнитострикционных данных для родственного соединения TbPO₄. Параметр билинейных взаимодействий $\theta_z \approx -2$ К в TbVO₄ был оценен из температуры магнитного упорядочения соседнего соединения DyVO₄. Расчеты удобнее проводить в системе координат, повернутой на угол 45° вокруг оси z , что соответствует преобразованию параметров $B_4^4, B_6^4 \rightarrow -B_4^4, -B_6^4$ и $\langle P_{xy} \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle O_2^0 \rangle$. При этом квадрупольный член $-G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}$ можно представить в виде ромбической компоненты $\alpha_J B_2^2 O_2^2$ в гамильтониане КП, в которой параметр $B_2^2 = -1/4 G^\delta \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$ зависит от температуры и магнитного поля из-за зависимости квадрупольного момента $\langle O_2^0 \rangle$.

Проблема КП в TbVO₄ остается открытой до настоящего времени, поскольку отсутствуют достаточные спектроскопические данные для иона Tb³⁺ в тетрагональной фазе. Нижняя часть основного мультиплета иона Tb³⁺, расщепленного в КП, согласно спектрам оптического поглощения [6, 5], исследованиям рамановского рассеяния [7, 8] и электронного резонанса [9] имеет синглет-дублет-синглетную схему и следующий дублет, расположенный на ~ 90 см⁻¹. В работе [10] были получены три набора параметров КП, описывающих этот спектр и кривые намагничивания в области гелиевых температур из работы [11]. Мы проанализировали все наборы параметров КП, имеющиеся для TbVO₄ и соседнего соединения HoVO₄ [12], на предмет применимости их для описания нашего эксперимента. Параметры КП для HoVO₄, определенные на основе экспериментальных данных по магнитной восприимчивости, значений

компонент g -тензора и спектроскопической информации, считаются надежно установленными. Магнитную восприимчивость TbVO₄ в тетрагональной фазе, как оказалось, лучше всего описывает набор 2 из работы [10] (в см⁻¹): $B_2^0 = -92$, $B_4^0 = 45$, $B_6^0 = -46$, $B_4^4 = 652$, $B_6^4 = -71$, который используется в дальнейших расчетах (см. рис.1). При этом щели синглет-дублет и дублет-второй синглет в тетрагональной фазе составляют ~ 12 см⁻¹ и 14 см⁻¹, что близко к экспериментальным данным. Наборы 1 и 3 (из [10]) описывают данные несколько хуже, а набор для HoVO₄ и набор из работы [11] – достаточно плохо. Отметим, что восприимчивость вдоль легкой оси [100] практически совпадает для всех перечисленных наборов, то есть мало чувствительна к электронной структуре и параметрам КП. Расчеты с набором 2 и указанными параметрами взаимодействия дают также приемлемое описание аномалий на кривых $\chi_M^{-1}(T)$, обусловленных квадрупольным переходом (см. рис.1).

Согласно расчетам, магнитное поле H||[001] при $T < T_Q$ разрушает квадрупольное упорядочение и переводит кристалл из орторомбической фазы в тетрагональную, что соответствует резкому скачку на кривой $dM/dH(H)$ в поле $\mu_0 H_c \approx 30$ Тл. Расчеты, проведенные без подгоночных параметров, свидетельствуют об удовлетворительном согласии экспериментальных и рассчитанных кривых, показанных на рис.3 (масштабы на рисунке выбраны так, чтобы экспериментальная и теоретическая кривые восприимчивости совпадали в слабых полях). При сравнении экспериментальных и рассчитанных кривых необходимо учитывать изменение температуры образца за счет МКЭ. Величина и знак МКЭ, согласно расчетам, сильно зависят от ориентации поля: для поля строго вдоль оси [001] при $T_{st} = 4.2$ К кристалл охлаждается при намагничивании вплоть до критического поля, тогда как небольшая разориентация от оси на $\sim 2^\circ$ приводит к монотонному нагреву образца на ~ 6 К. Ширина скачка на кривых $dM/dH(H)$ позволяет предполагать, что разориентация кристалла в нашем эксперименте составляла $\sim 1^\circ$, что должно приводить при $T_{st} = 4.2$ К к нагреву образца за счет МКЭ в области H_c на $\sim 3-5$ К. Это подтверждается также тем, что аномалия на кривых $dM/dH(H)$ уже не наблюдается при T_{st} выше 25 К. Нагрев образца при намагничивании объясняет взаимное расположение кривых восприимчивости $dM/dH(H)$ при вводе и выводе поля и позволяет приписать наблюдаемый гистерезис в основном МКЭ.

Качественное согласие экспериментальной при $T_{st} = 4.2$ К и рассчитанной изотермической при $T_0 =$

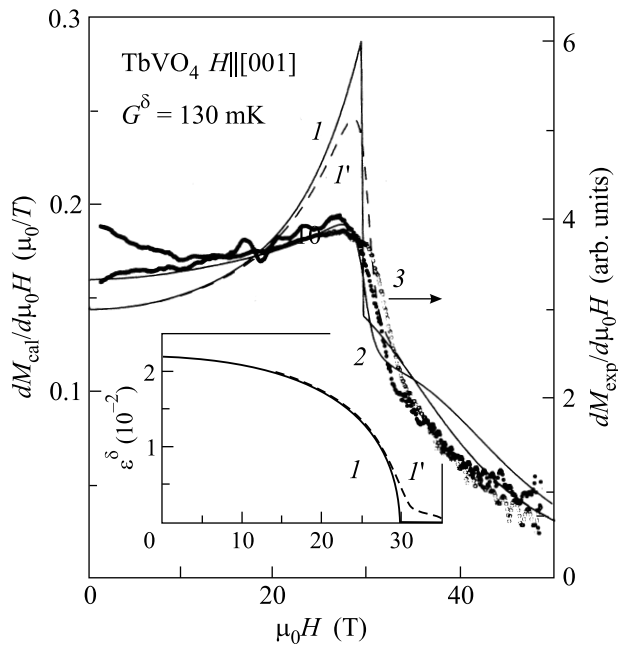


Рис. 3. Экспериментальная ($T_{st} = 4.2$ К; темные точки – ввод поля, светлые точки – вывод поля) и рассчитанные изотермические (линии $T_0 = 7$ К) кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла $TbVO_4$ для $H||[001]$. Теоретические зависимости рассчитаны с параметром квадрупольных взаимодействий $G^\delta = 130$ мК для двух наборов параметров КП и различных углов разориентации поля от оси $[001]$ (набор 2 из работы [10]: кривые 1 – $\Delta\theta = 0$, 1' – $\Delta\theta = 1^\circ$; набор параметров 2а – кривая 2). На вставке показана полевая зависимость ромбической деформации $\varepsilon^\delta = (a' - b')/a'$ для двух углов разориентации поля от оси $[001]$ (1 – $\Delta\theta = 0$, 1' – $\Delta\theta = 1^\circ$)

= 7 К (с учетом нагрева на ~ 3 К) кривых $dM/dH(H)$ в области критического поля на рис.3 служит проверкой используемого КП. Для ориентации поля строго вдоль оси $[001]$ разрушение квадрупольного упорядочения происходит как фазовый переход 2 рода, тогда как разориентация, создающая компоненту поля вдоль оси $[110]$, приводит к размыванию фазового перехода (сравните кривые 1 и 1'). Хотя аномалия на рассчитанных кривых более резкая, небольшими вариациями параметров КП в пределах $\pm 20\%$ можно добиться лучшего согласия с экспериментом. Однако уточнение КП и электронной структуры иона Tb^{3+} , на наш взгляд, имеет смысл проводить одновременно с учетом вклада более слабых взаимодействий, таких как билинейные и полносимметричные квадрупольные. Учет отрицательных билинейных взаимодействий с константой $\theta_z = -2$ К приводит к уменьшению критического поля на ~ 0.5 Тл и небольшому, в пределах 10%, уменьшению аномалии. Эффект от квадрупольной константы $G^\alpha = 4.5$ мК противоположен

по знаку и значительно сильнее, так что критическое поле уменьшается на ~ 4 Тл.

Интересно отметить, что для набора параметров 2 в отсутствие квадрупольного упорядочения в тетрагональной фазе имело бы место пересечение энергетических уровней иона Tb^{3+} при $H_{c1} = 27$ Тл, сопровождающееся пиком дифференциальной восприимчивости. В тетрагональной фазе этот пик накладывается на аномалию от фазового перехода, что увеличивает ее величину в критическом поле H_c . Небольшими вариациями параметров КП ($\Delta B_4^0 = 9$ см $^{-1}$, $\Delta B_6^0 = 9$ см $^{-1}$; набор 2а) можно увеличить критическое поле H_{c1} до ~ 32 Тл и, таким образом, уменьшить аномалию при H_c , приближая ее к экспериментальной (кривая 2 на рис.3).

Таким образом, исследования ян-теллеровского магнетика $TbVO_4$ в сильном поле до 50 Тл обнаружили, что поле $H||[001]$ разрушает квадрупольное упорядочение и повышает симметрию кристалла от ромбической до тетрагональной. Этот переход сопровождается значительными аномалиями магнитных свойств – изломом на кривой намагничивания и скачком на полевой зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости, которые наблюдались экспериментально в настоящей работе. Наши исследования показали, что подавление квадрупольного упорядочения в $TbVO_4$, так же как и спонтанный квадрупольный переход, хорошо описывается в рамках модели молекулярного поля. Это отличает Tb ванадат от другого ян-теллеровского магнетика $DyVO_4$, в котором для описания индуцированных и спонтанных переходов приходится использовать усовершенствованную “compressible model”, учитывающую увеличение парных взаимодействий при возрастании параметра порядка.

Параметром порядка этого индуцированного перехода является квадрупольный момент $Q_{xy} = \langle P_{xy} \rangle$, с которым связана большая магнитоупругая деформация $\varepsilon^\delta = B^\delta Q_{xy} / C_0^\delta$ и которая обращается в нуль в критическом поле H_c (вставка на рис.3). Величина ромбической деформации в тербиевом ванадате достигает рекордных величин: $\varepsilon^\delta = (a' - b')/a' = 2.3 \cdot 10^{-2}$ для квадрупольных переходов, что делает возможным прямое наблюдение структурного фазового перехода, индуцированного сильным магнитным полем. В настоящее время наблюдается возрастание интереса к различным методам исследования с помощью синхротронного излучения. Достигнут существенный прогресс в расширении возможностей этих методов, и, в частности, в соединении их с техникой импульсных магнитных полей. Полученная в настоящей работе информация об индуцированном

фазовом переходе в $TbVO_4$ позволяет рассматривать его в качестве подходящего модельного объекта для исследований на синхротронном излучении.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-16809).

1. R. L. Melcher, E. Pytte, and B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 307 (1973).
2. A. A. Demidov, Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova et al., *Phys. Rev. B* **70**, 134432 (2004).
3. M. R. Wells and R. D. Worswick, *Phys. Lett. A* **42**, 269 (1972).
4. R. T. Harley, K. B. Lyons, and P. A. Fleury, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, L447 (1980).
5. G. A. Gehring, H. G. Kahle, W. Nagele et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 297 (1976).
6. K. A. Gehring, A. P. Malozemoff, W. Staude, and R. N. Tyte, *Solid State Commun.* **9**, 511 (1971).
7. R. J. Elliott, R. T. Harley, W. Hayes, and S. R. P. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **328**, 217 (1972).
8. R. T. Harley, W. Hayes, and S. R. P. Smith, *Solid State Commun.* **9**, 515 (1971).
9. B. Bleaney, J. Z. Pfeffer, and M. R. Wells, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 7469 (1997).
10. A. A. Demidov and N. P. Kolmakova, *Physica B* **363**, 245 (2005).
11. A. A. Andronenko and A. N. Bazhan, *ФТТ* **31**, 35 (1989).
12. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).