

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АНОМАЛИЯ УПРУГОГО МОДУЛЯ В $Tb_2Ti_2O_7$ Л.Г.Мамсурова, К.С.Пигальский, К.К.Пухов¹⁾

Обнаружено значительное уменьшение упругого модуля в $Tb_2Ti_2O_7$ в области низких температур. Показано, что ответственными за эффект являются электрон-деформационное взаимодействие и специфика структуры нижних энергетических уровней иона Tb^{3+} в кристаллическом поле решетки $Tb_2Ti_2O_7$. Дана оценка величины критической температуры кооперативного ян-теллеровского перехода в $Tb_2Ti_2O_7$: $T_c \approx 0,1$ К.

Исследования магнитных свойств соединения $Tb_2Ti_2O_7$ с кубической структурой типа пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) показали, что вблизи основного состояния иона Tb^{3+} (некрамерсова дублета) существует возбужденный дважды вырожденный уровень на расстоянии $\Delta = 16$ К¹. Такая структура уровней в сочетании с достаточно сильной электрон-деформационной связью (о чем свидетельствуют гигантские значения магнитострикции парамагнитного дититаната $Tb_2Ti_2O_7$ ¹⁾) может обеспечить реализацию при низких температурах кооперативного эффекта Яна – Теллера в этом соединении.

Одним из эффективных способов получения информации о величинах ян-теллеровских взаимодействий является изучение температурных зависимостей упругих модулей²⁾.

В настоящей работе исследуется поведение модуля Юнга $\mathcal{E}(T)$ в $Tb_2Ti_2O_7$ при изменении температуры от 1,7 до 300 К, который рассчитывался из измерений продольной скорости звука с использованием методики составного вибратора (образец – кварц) с собственной частотой колебаний 130 кГц. Измерения проводились на четырех поликристаллических образцах, $Tb_2Ti_2O_7$ разных партий приготовления, а также на изоморфном диамагнитном соединении $Y_2Ti_2O_7$. Результаты измерений приведены на рис. 1.

Видно, что в области температур 100 – 300 К зависимость $\mathcal{E}(T)$ имеет обычный вид, а при $1,7 < T < 95$ К для $Tb_2Ti_2O_7$ наблюдается аномальное падение модуля Юнга на величину $\sim 25\%$ (кривая 1). Сравнение с результатами для $Y_2Ti_2O_7$ (кривая 2) свидетельствует, что уменьшение упругого модуля имеет место благодаря присутствию магнитных ионов Tb^{3+} в $Tb_2Ti_2O_7$.

Проведенный микроскопический расчет в рамках гамильтониана, учитывающего взаимодействие $4f$ -электронов со статическим кристаллическим полем, а также с полем деформаций $\epsilon_{\alpha\beta}$, показал, что обнаруженный эффект возможно объяснить деформационными изменениями кристаллического поля без учета каких-либо других видов взаимодействий (обменных, квадруполь-квадрупольных).

В ходе расчета использовано разложение свободной энергии в ряд по параметрам $\epsilon_{\alpha\beta}$ с точностью до членов второго порядка включительно³⁾. В рамках реализуемой для ионов Tb^{3+} в $Tb_2Ti_2O_7$ системы двух дублетов¹⁾, имеющих ненулевые матричные элементы электрон-деформационного взаимодействия, выражение для $\mathcal{E}(T)$ имеет вид

$$\mathcal{E}(T) = \mathcal{E}_\infty + \delta \mathcal{E}(T) = \mathcal{E}_\infty + \Phi(T). \quad (1)$$

Здесь \mathcal{E}_∞ – значение модуля Юнга, обусловленного упругой энергией решетки без учета электрон-деформационного взаимодействия, а температурная зависимость упругого модуля определяется функцией

$$\Phi(T) = \sum_{p=1}^4 e_p \varphi_p(\Delta/2T), \quad (2)$$

где $\varphi_1(x) = -x(1 + \text{th}x)$, $\varphi_2(x) = -2\text{th}x$, $\varphi_3(x) = -x(1 - \text{th}x)$, $\varphi_4 = -\frac{x}{2}(1 - \text{th}^2x)$. Три первых члена суммы (2) соответствуют вкладам от недиагональных матричных эле-

¹⁾ Институт кристаллографии АН СССР.

ментов между компонентами основного дублета (e_1), возбужденного дублета (e_3) и между дублетами (e_2). Четвертый член содержит диагональные матричные элементы, обуславливающие в первом порядке теории возмущений относительный сдвиг обоих дублетов под влиянием деформаций решетки. Вид соответствующих температурных функций $\varphi_p(\Delta/2T)$ с $\Delta = 16$ К приведен на рис. 2.

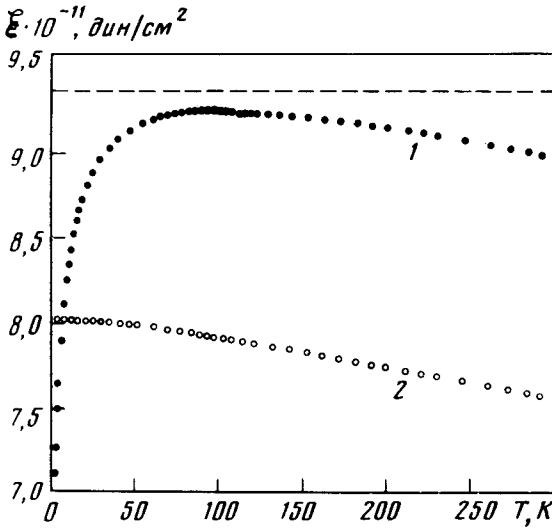


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от температуры: 1 – $Tb_2Ti_2O_7$, 2 – $Y_2Ti_2O_7$; пунктир – значение \mathcal{E}_∞ для $Tb_2Ti_2O_7$

Рис. 2. Температурная зависимость вклада в модуль Юнга ($\delta \mathcal{E}$) обусловленного деформационными изменениями кристаллического поля в $Tb_2Ti_2O_7$ (\bullet , \circ , \triangle , \times – экспериментальные точки для поликристаллических образцов разных партий приготвления, сплошная кривая – расчетная для функции $k_1 \Phi(T)$)

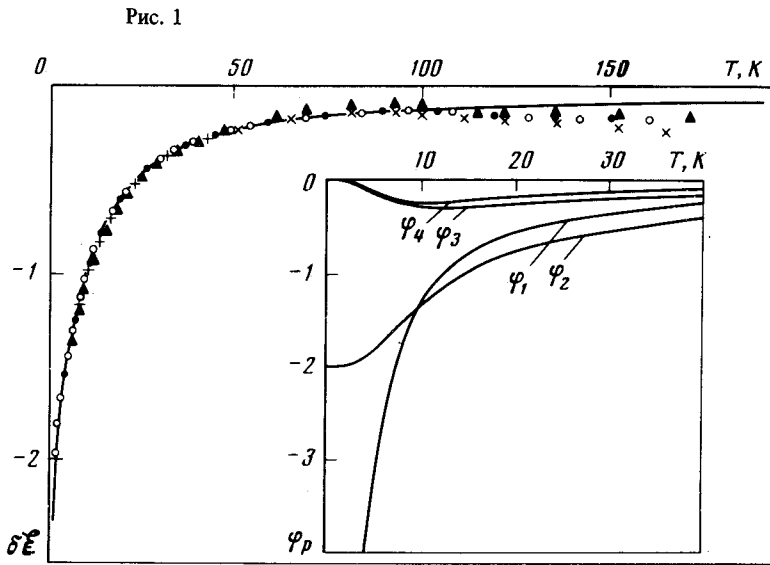


Рис. 2

Сравнение экспериментальных данных для различных поликристаллических образцов (пористость которых составляла от 18 до 32 %) показало, что вид зависимости $\mathcal{E}(T)$ сохраняется для каждого образца, однако значения параметров \mathcal{E}_∞ и e_p существенно различаются. Последнее можно объяснить тем, что тензор деформации отдельного кристаллита ($\epsilon_{\alpha\beta}^{кр}$) отличается от тензора деформации всего образца ($\epsilon_{\alpha\beta}^{обп}$) ввиду наличия неоднородностей в межзеренных областях.

Предполагая наиболее простую модель, в которой $\epsilon_{\alpha\beta}^{кр} = \alpha_s \epsilon_{\alpha\beta}^{обп}$ получаем для s -того образца вместо (1):

$$\mathcal{E}^{(s)} = \mathcal{E}_\infty^{(s)} + k_s \Phi(T), \quad (3)$$

где $k_s = \alpha_s^2$, $\Phi(T)$ – универсальная функция, определенная в (2). Из этой модели следует,

что экспериментальные значения $\delta \mathcal{E}_s^{(s)}$ для различных поликристаллических образцов с точностью до постоянного множителя k_s должны описываться одной температурной функцией $\Phi(T)$.

Действительно, как видно из рис. 2, результаты для четырех образцов, представленные (точками) в координатах $\delta \mathcal{E} = k_1 (\mathcal{E}_s^{(s)} - \mathcal{E}_\infty^{(s)}) / k_s$ и T , укладываются на одну кривую, которая в свою очередь хорошо согласуется с расчетной $k_1 \Phi(T)$ (сплошная кривая). Параметры $k_1 e_p$ определялись методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям $\mathcal{E}(T)$ для реперного образца ($s = 1$), используя $\Delta = 16$ К в соответствии с ¹.

Оказалось, что в области $4 \lesssim T \lesssim 100$ К основной вклад в температурную зависимость упругого модуля вносит второй член суммы (2) ($k_1 e_2 = 0,7 \cdot 10^{11}$ дин/см²), эффективность которого тем больше, чем меньше расстояние между дублетами. При самых низких температурах ($T < 4$ К) определяющим в температурной зависимости $\mathcal{E}(T)$ становится первый член, пропорциональный $1/T$ ($k_1 e_1 = 0,06 \cdot 10^{11}$ дин/см²). Третий и четвертый члены суммы (2) оказываются пренебрежимо малы во всем температурном интервале.

Существование в выражении для упругого модуля отличного от нуля члена, пропорционального $1/T$, с необходимостью приводит к падению упругого модуля до нуля при конечной температуре, что будет соответствовать кооперативному структурному ян-теллеровскому фазовому переходу, индуцированному электрон-деформационным взаимодействием ². Из условия неустойчивости

$$\mathcal{E}_s^{(s)} = \mathcal{E}_\infty^{(s)} + k_s \Phi(T_c) = 0 \quad (4)$$

получаем оценку для критической температуры в $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: $T_c \simeq 0,1$ К.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что обнаруженное в $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ anomalous поведение упругого модуля при низких температурах можно рассматривать как проявление существующих в данном соединении ян-теллеровских взаимодействий, обусловленных связью электронных состояний иона Tb^{3+} с деформациями решетки.

Авторы благодарят Ю.Ф.Полова за предоставленные для эксперимента монокристаллы оптического кварца.

Литература

1. Александров И.В., Лидский Б.В., Мамсурова Л.Г., Нейгауз М.Г., Пигалский К.С., Пухов К.К., Трусович Н.Г., Щербакова Л.Г. ЖЭТФ 1985, 89, 2230.
2. Melcher R.L. Physical acoustics, Academ. Press, N.-Y. and London, 1976, v XII, pp. 1-77.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, с. 118.

Поступила в редакцию

4 апреля 1986 г.