

УДК 538.222

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $TbVO_4$ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

С. И. Андроненко, А. Н. Бажан

Исследованы магнитные свойства монокристаллов $TbVO_4$ в диапазоне температур 4.2—40 К и магнитных полях до 50 кЭ. Обнаружена сильная анизотропия намагниченности в плоскости (001), причем в сильных магнитных полях намагниченность имеет $\pi/2$ -периодичность, а в слабых магнитных полях (меньше 2 кЭ) π -периодичность. В низкотемпературной орторомбической фазе $TbVO_4$ большую роль играет образование кристаллографических доменов двух типов с преимущественным направлением искажения [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$. В сильных магнитных полях кристалл $TbVO_4$ монодоменизируется, в слабых магнитных полях наличие двух типов доменов существенно. Проведен теоретический анализ магнитных свойств ян-теллеровского парамагнетика $TbVO_4$ с учетом взаимодействия иона РЗЭ с кристаллическим магнитным полем, а также с деформациями симметрии B_{2g} . Получены параметры взаимодействий, проанализировано влияние существования кристаллографических доменов в низкотемпературной фазе на магнитные свойства монокристаллов $TbVO_4$.

Изучение редкоземельных соединений со структурой циркона, в частности $TbVO_4$, вызывает большой интерес исследователей [1-6], однако магнитные свойства этого соединения были исследованы только в последнее время [7]. Теоретические расчеты, проведенные в этой работе, подтвердили предположения о существенном влиянии ян-теллеровского взаимодействия ионов Tb^{3+} на магнитные свойства $TbVO_4$; тем не менее хорошего количественного совпадения теоретических и экспериментальных результатов получить не удалось. Некоторые данные о магнитном моменте Tb^{3+} были получены из спектров ЯМР V^{51} в $TbVO_4$ в [8]. Известно, что $TbVO_4$ испытывает структурный фазовый переход при $T_D = 32.4$ К с изменением пространственной группы симметрии от D_{2h}^{24} при $T < T_D$ к D_{4h}^{19} при $T > T_D$ [6]. При температуре $T_N = 0.6$ К $TbVO_4$ переходит в антиферромагнитное состояние. Важную роль в изучении ян-теллеровского кристалла $TbVO_4$ играет образование в нем при $T < T_D$ кристаллографических доменов с преимущественным направлением искажения [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Этот эффект исследован в ряде работ различными методами [2, 5]. Большое влияние это должно оказывать и на магнитные свойства $TbVO_4$, особенно в плоскости (001), при $T < T_D$. Известно, что уже относительно слабое магнитное поле, приложенное вдоль направлений [110] или $[\bar{1}\bar{1}0]$, оказывает на $TbVO_4$ монодоменизирующее действие. Поэтому в нашей работе большое внимание уделено исследованию угловых зависимостей намагниченности в плоскости (001) и интерпретации этих зависимостей.

1. Эксперимент

Монокристаллы $TbVO_4$ получены методом зонной плавки с движущимся погруженным нагревателем [9]. Монокристаллы прозрачные, желтые, огранка соответствует плоскостям (001), (100) и (010), форма кристаллов — пластинки или столбики с размерами 1—3 мм.

Магнитные свойства были измерены на магнитометре с вибрирующим образцом [10], созданном в ИФП АН СССР, в интервале температур 4.2—

40 К и магнитных полях до 50 кЭ. Точность измерения магнитных свойств 3—5 %. Наши экспериментальные данные, касающиеся восприимчивости $TbVO_4$ в плоскости (001) в зависимости от температуры, близки данным работы [7]. На рис. 1 представлены зависимости намагниченности $TbVO_4$ при 4.2 К и $H \parallel [110]$, $H \parallel [100]$ от магнитного поля. Были изучены также угловые зависимости намагниченности $TbVO_4$ от магнитного поля и температуры в плоскости (001). Обнаружена сильная анизотропия намагниченности в плоскости (001), причем в сильных магнитных полях угловая зависимость $M(\varphi)$ имеет $\pi/2$ -периодичность с максимумами при $H \parallel [110]$ и $H \parallel [1\bar{1}0]$ (рис. 2, а). В магнитных полях меньше 20 кЭ угловая зависимость начинает изменяться: сглаживаются минимумы намагниченности при $H \parallel [100]$ и $H \parallel [010]$ (рис. 2, б). В магнитных полях больше 20 кЭ угловая зависимость намагниченности становится весьма сложной (рис. 2, в), и, наконец, в магнитных полях меньше 2 кЭ угловая зависимость $M(\varphi)$ имеет π -периодичность, причем при $H \parallel [110]$ или $H \parallel [1\bar{1}0]$ зависимость

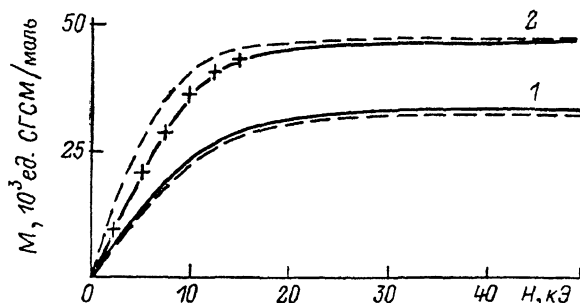


Рис. 1. Намагниченность $TbVO_4$ при 4.2 К в зависимости от магнитного поля.

Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет в однодоменном приближении, точки — расчет намагниченности с учетом относительных объемов энергетически выгодных и невыгодных доменов, предложенных в работе. 1 — $H \parallel [100]$, 2 — $H \parallel [110]$.

намагниченности от магнитного поля в слабых магнитных полях отклоняется от линейной, приобретая S-образный характер. С повышением температуры характер угловых зависимостей намагниченности $TbVO_4$ в плоскости (001) в основном сохраняется. На рис. 3 представлена зависимость намагниченности при $H \parallel [110]$ и $H \parallel [100]$ от температуры. Видно, что выше температуры фазового перехода анизотропия намагниченности $TbVO_4$ существенно уменьшается, меняется также характер угловой зависимости: анизотропная часть намагниченности становится пропорциональной $(\sin 2\varphi)^2$ с максимумами при $H \parallel [110]$ и $H \parallel [1\bar{1}0]$.

2. Расчет намагниченности

Теоретическая модель, предложенная нами для описания магнитных свойств редкоземельных парамагнетиков со структурой циркона и сильным кооперативным ян-теллеровским взаимодействием редкоземельных ионов [11, 12], может быть успешно применена и для описания магнитных свойств монокристаллов $TbVO_4$. В нашей работе мы рассматриваем все 13 уровней и волновых функций нижнего электронного терма 3F_6 Tb^{3+} и используем точную диагонализацию матрицы гамильтониана редкоземельного иона, чтобы иметь возможность описать магнитные свойства $TbVO_4$ во всем использованном диапазоне температур и магнитных полей. Как мы уже отмечали, такой подход дает возможность систематизировать результаты изучения магнитных свойств соединений с данным структурным типом и перейти в отличие от широко используемой для описания физических свойств исследуемых соединений модели Эллиотта [3] к микроскопическому описанию параметров модели, в частности параметров кристаллического поля [13].

Энергия редкоземельного иона в $TbVO_4$ в основном определена его взаимодействием с кристаллическим полем и деформациями симметрии B_{2g} . Тогда гамильтониан редкоземельного иона в кристалле в магнитном поле можно записать в виде

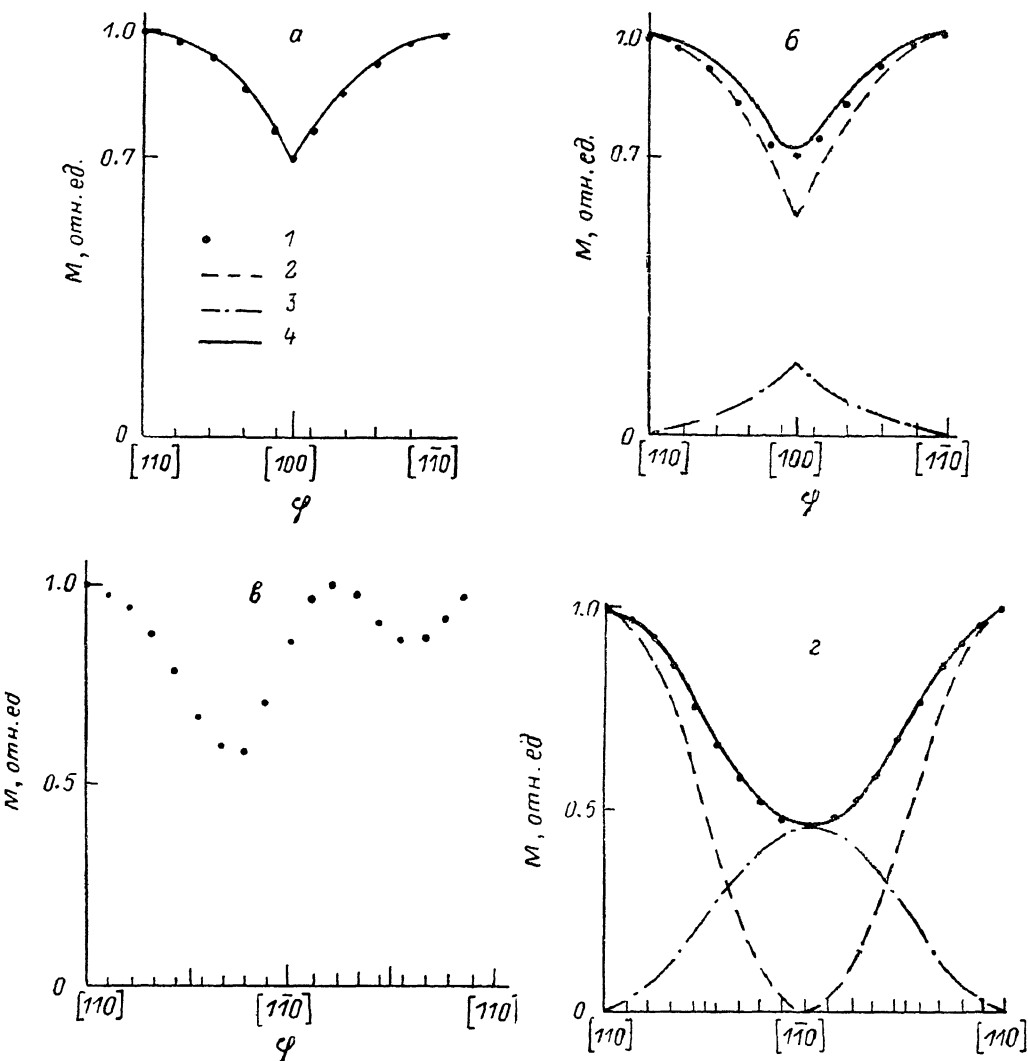


Рис. 2. Намагниченность $TbVO_4$ в плоскости (001) при 4.2 К в зависимости от угла между магнитным полем и кристаллографическим направлением [110].

1 — эксперимент, 2 — расчет для энергетически выгодного домена, 3 — расчет для энергетически невыгодного домена с учетом их относительных объемов, 4 — сумма намагниченностей двух типов доменов. H , кЭ: а — 20, б — 5, в — 2.5, г — 1.

$$\hat{H} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m + g_J \beta H J + \lambda \langle O_2^{-2} \rangle O_2^{-2}. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает взаимодействие с кристаллическим полем; O_n^m — операторы Стивенса; B_n^m — параметры кристаллического поля; $n=2, 4, 6$; $m=0, 2, 4$, поскольку точечная симметрия иона Tb^{3+} в тетрагональной фазе D_{2d} [14]. Второй член описывает взаимодействие с магнитным полем, $g_J=1.4919$. Третий член описывает взаимодействие с деформациями симметрии B_{2g} в приближении молекулярного поля.

В экспериментах измеряется компонента намагниченности, параллельная магнитному полю. Эту величину можно рассчитать, используя соотношение

$$M_\alpha = -\frac{N}{Z} \sum_i (\langle \psi_i | g_J J_\alpha | \psi_i \rangle) \exp(-E_i/kT), \quad (2)$$

где N — число Авогадро, Z — сумма состояний, E_i — собственные значения, ψ_i — собственные функции гамильтониана (1), причем среднее значение оператора $\langle O_2^{-2} \rangle$ определяется из условия равновесия

$$\partial F / \partial \langle O_2^{-2} \rangle = 0, \quad (3)$$

где F — свободная энергия кристалла.

Поскольку для направлений магнитного поля $H \parallel [100]$, $H \parallel [010]$, $H \parallel [001]$ намагниченности доменов двух типов равны, а магнитное поле свыше 20 кЭ при $H \parallel [110]$ и $H \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ монодоменизирует кристаллы $TbVO_4$, то значительную часть интерпретации измерений магнитных свойств $TbVO_4$ можно проводить в монодоменном приближении. При расчете магнитных свойств $TbVO_4$ в качестве начального приближения

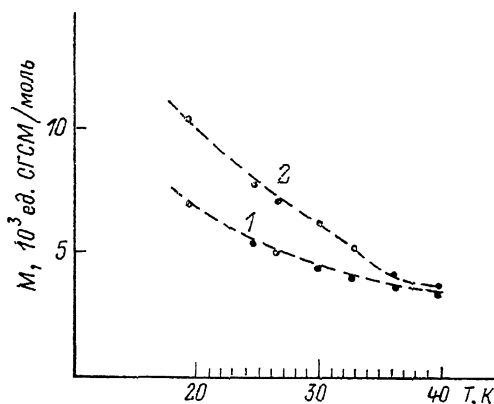


Рис. 3. Намагниченность $TbVO_4$ в зависимости от температуры при $H = 10$ кЭ.

Точки — эксперимент, штриховые линии — расчет. 1 — $H \parallel [100]$, 2 — $H \parallel [110]$.

были выбраны параметры кристаллического поля Eu^{3+} в YVO_4 [15], так как ионные радиусы Eu^{3+} и Tb^{3+} близки и постоянные решетки YVO_4 и $TbVO_4$ также близки [14, 16]. Подгонка теоретических значений намагниченности к экспериментальным, а также возможно лучшее описание уровней энергии E_i в $TbVO_4$ как выше T_D , так и ниже T_D и самой температуры фазового перехода дали нам следующие параметры кристаллического поля (cm^{-1}): $B_2^0 = -68$, $B_4^0 = 51$, $B_6^0 = -50$, $B_4^2 = 750$, $B_6^2 = -30$ и параметр взаимодействия с деформациями симметрии B_{27} , $\lambda = 224$ cm^{-1} . Экспериментальные и теоретические уровни энергии Tb^{3+} в тетрагональной

Таблица 1

Уровни энергии и волновые функции иона Tb^{3+} в $TbVO_4$ в тетрагональной фазе

i	Симметрия Γ_i	E_i, cm^{-1}		ψ_i
		эксп. [3]	расчет	
1	A_1	0	0	$0.68 0 \rangle - 0.73 4 \rangle_s$
2	E	8.6	9.7	$0.70 \pm 1 \rangle - 0.58 \mp 3 \rangle - 0.43 \pm 5 \rangle$
3	B_2	22.9	22.4	$-0.99 2 \rangle_a + 0.14 6 \rangle_a$
4	A_2	—	80.9	$ 4 \rangle_a$
5	E	91.5	87.8	$0.07 \pm 1 \rangle - 0.54 \mp 3 \rangle + 0.84 \pm 5 \rangle$
6	B_1	—	161.6	$-0.84 2 \rangle_s + 0.55 6 \rangle_s$
7	A_1	—	176.0	$-0.73 0 \rangle - 0.68 4 \rangle_s$
8	E	—	181.7	$0.71 \pm 1 \rangle + 0.61 \mp 3 \rangle + 0.34 \pm 5 \rangle$
9	B_2	—	204.9	$-0.14 2 \rangle_a - 0.99 6 \rangle_a$
10	B_1	—	217.9	$0.55 2 \rangle_s + 0.54 6 \rangle_s$

$$| m \rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (| +m \rangle - | -m \rangle), | m \rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (| +m \rangle + | -m \rangle), | m \rangle \rightarrow | {}^3F_3, J_2 = m \rangle.$$

Таблица 2

Нижние уровни энергии и волновые функции иона Tb^{3+} в $TbVO_4$ при 4.2 К в системе координат, связанной с кристаллографическими осями [100], [010], [001], в орторомбической фазе

k	$E_k, \text{см}^{-1}$		ψ_k	k	$E_k, \text{см}^{-1}$		ψ_k
	эксп. [°]	расчет			эксп. [°]	расчет	
1	0	0	$-0.52 2\rangle_a + 0.08 6\rangle_a - i(0.59 0\rangle - 0.61 4\rangle_s)$	4	52.2	49.8	$0.84 2\rangle_a - 0.12 6\rangle_a - i(0.33 0\rangle - 0.41 4\rangle_s)$
2	1.2	1.4	$-0.50 -1\rangle + 0.41 +3\rangle + 0.28 -5\rangle + i(0.50 +1\rangle - 0.41 -3\rangle - 0.28 +5\rangle)$	5	90.2	92.8	$-0.13 2\rangle_s + 0.07 6\rangle_s + i0.99 4\rangle_a$
3	49.5	45.2	$0.43 -1\rangle - 0.39 +3\rangle - 0.35 -5\rangle + i(0.43 +1\rangle - 0.39 -3\rangle - 0.35 +5\rangle)$	6	93.9	94.2	$0.04 -1\rangle - 0.44 +3\rangle + 0.55 -5\rangle + i(0.04 +1\rangle - 0.44 -3\rangle + 0.55 +5\rangle)$

фазе $TbVO_4$ представлены в табл. 1, нижние уровни энергии и волновые функции Tb^{3+} в орторомбической фазе — в табл. 2.

3. Обсуждение результатов

Анализ магнитных свойств $TbVO_4$ с использованием полученных в расчетах E_i и ψ_i подтверждает данные работ [4, 7] о наличии в $TbVO_4$ индуцированного магнитным полем магнитного момента Tb^{3+} как выше точки фазового перехода, так и ниже нее. Действительно, выше T_D магнитный момент Tb^{3+} в плоскости (001) пропорционален матричному элементу оператора J_{\pm} , который связывает нижний синглет A_1 и компоненты дублета E ; существует также вклад в магнитный момент, возникающий при заселении дублета E . Ниже температуры фазового перехода ситуация усложняется: ян-теллеровское кооперативное взаимодействие ионов Tb^{3+} приводит к понижению симметрии всего кристалла. В нашем формализме это отражается в возникновении двух ненулевых решений уравнения (3), отличающихся лишь знаками, ниже точки фазового перехода, что соответствует добавлению к тетрагональному кристаллическому полю орторомбических компонент, соответствующих двум типам кристаллографических доменов с искажениями по направлениям [110] и $[1\bar{1}0]$. В орторомбическом кристаллическом поле все уровни нижнего электронного терма расщепляются и возникает сильная анизотропия магнитного момента в плоскости (001). Для наиболее важных в этой плоскости направлений $H \parallel [110]$ и $H \parallel [1\bar{1}0]$ магнитный момент пропорционален матричным элементам операторов J_+ , J_- ; используя волновые функции из табл. 2, нетрудно убедиться в сильной анизотропии магнитного момента Tb^{3+} для этих направлений. Для домена с искажением по [110] максимум магнитного момента развернут на 90° от максимума магнитного момента домена с искажением по $[1\bar{1}0]$. Температурная зависимость для этих направлений магнитного поля соответствует закону Кюри—Вейсса, однако индуцированный характер магнитного момента не подлежит сомнению и соответствует случаю $\Delta E \ll kT$. Из рис. 1 видно, что теоретические кривые, рассчитанные в монодоменном приближении, хорошо описывают намагниченность $TbVO_4$ при $H \parallel [100]$, однако плохо описывают намагниченность $TbVO_4$ при $H \parallel [110]$ от 0 до 20 кЭ. Расчеты показывают, что намагниченности доменов с разным типом искажения при $H \parallel [100]$ и $H \parallel [010]$ идентичны; при $H \parallel [110]$ максимум намагниченности одного домена соответствует минимуму другого, поэтому роль сосуществования двух типов доменов здесь значительна. Сильное магнитное поле свыше 20 кЭ монодоменизирует образец, причем, согласно расчетам свободной энергии кристалла, более

энергетически выгодной оказывается деформация кристалла, соответствующая большему магнитному моменту; поэтому при повороте магнитного поля на угол более чем на 45° от максимума магнитного момента происходит переориентация искажения и возникает $\pi/2$ -периодичность в зависимости магнитного момента Tb^{3+} от угла в плоскости (001) (рис. 2, а). В магнитных полях до 20 кЭ намагниченность $TbVO_4$ при $H \parallel [110]$ можно описать, предположив медленное увеличение объема более энергетически выгодного домена v (в процентах к полному объему): $H=2.5$ кЭ, $v=70$; $H=5$ кЭ, $v=75$; $H=7.5$ кЭ, $v=80$; $H=10$ кЭ, $v=85$; $H=12.5$ кЭ, $v=90$; $H=15$ кЭ, $v=95$. Как видно, увеличение в этом диапазоне полей почти линейное, однако, поскольку без магнитного поля соотношение объемов двух типов доменов равно, приходится предположить быстрое (от 50 до 65 %) увеличение объема одного типа доменов в диапазоне полей до 1 кЭ. На рис. 2, б можно видеть, что учет магнитного момента энергетически невыгодного домена, в котором также происходит переориентация искажения, приводит к более правильному описанию угловой зависимости намагниченности в плоскости, сглаживанию минимумов намагниченности при $H \parallel [100]$ и $H \parallel [010]$. В диапазоне магнитных полей 2—5 кЭ угловые зависимости намагниченности в плоскости (001) усложняются: переориентация искажения происходит при углах больше чем 45° (для $H=2.5$ кЭ это угол $\sim 70^\circ$) — рис. 2, в. И наконец, в магнитных полях меньше 2 кЭ переориентация искажения не происходит и намагниченность приобретает π -периодичность в плоскости (001) — рис. 2, г. С повышением температуры характер угловых зависимостей намагниченности $TbVO_4$ при $H=1$ и 10 кЭ сохраняется, но выше температуры фазового перехода анизотропия намагниченности резко падает. Такое anomальное поведение намагниченности при $H \parallel [110]$ можно объяснить тем, что, как показывают расчеты, в диапазоне температур 28—32 К намагниченность энергетически невыгодного домена при $H \parallel [110]$ существенно возрастает. В температурном диапазоне 32—36 К сохраняется значительная анизотропия намагниченности в плоскости (001), вызванная, как и в $TmPO_4$ [11], индуцированными магнитным полем орторомбическими деформациями. Угловая зависимость намагниченности в этом случае соответствует формуле

$$M = M_0 + \Delta M \sin^2 2\varphi.$$

Таким образом, нам удалось описать намагниченность ян-теллеровского кристалла $TbVO_4$ в магнитных полях свыше 5 кЭ в значительной степени количественно. Чтобы интерпретировать процессы, происходящие при слабых магнитных полях при монодоменизации образца, необходимо анализировать реальный, конечный кристалл с локальными дефектными деформациями, которые, по-видимому, и служат центрами зарождения доменов. Очень важным представляется также исследование динамики доменных стенок в магнитном поле в процессе монодоменизации.

Авторы благодарят Ю. П. Удалова за предоставленные монокристаллы и Б. З. Малкина за полезные обсуждения работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Gehring G. A., Gehring K. A. // Rep. Prog. Phys. 1975. V. 38. N 1. P. 1—89.
- [2] Gehring K. A., Malozemoff A. P., Staude W., Tyte R. N. // Sol. St. Commun. 1971. V. 9. N 9. P. 511—514.
- [3] Elliott R. J., Harley R. T., Hayes W., Smith S. R. P. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1972. V. 328. N 1573. P. 217—266.
- [4] Gehring G. A., Kahle H. G., Nägele W. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 74. N 1. P. 297—309.
- [5] Leask M. J. M., Maxwell K. J., Tyte R. N. et al. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. N 6. P. 693—695.
- [6] Harley R. T., Lyons K. B., Fleury P. A. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1980. V. 13. N 18. P. L447—L453.
- [7] Вехтер Б. Г., Казей Э. А., Каплан М. Д. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1021—1027.
- [8] Воротилова Л. С., Дмитриева Л. В., Касперович В. С. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3513—3515.

- [9] Удалов Ю. П., Аппен З. С. // Изв. АН СССР, сер. неорг. мат. 1982. Т. 18. № 8. С. 1349—1351.
- [10] Бажан А. Н., Боровик-Романов А. С., Крейнс Н. М. // ПТЭ. 1973. № 1. С. 213—216.
- [11] Андроненко С. И., Бажан А. Н., Бовдарь И. А. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 423—429.
- [12] Андроненко С. И., Бажан А. Н., Мезенцева Л. П. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2473—2479.
- [13] Пекуровский В. Р., Андроненко С. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 11. С. 3440—3442.
- [14] Baglio J. A., Sovers O. J. // J. Sol. St. Chem. 1971. V. 3. N 3. P. 458—465.
- [15] Низамутдинов Н. М., Куркин И. Н., Бахтин А. Н. и др. // Изв. АН СССР, сер. неорг. мат. 1974. Т. 10. № 2. С. 303—307.
- [16] Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971. С. 400.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград
Институт физических проблем АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
14 июля 1988 г.