

Ян-теллеровские переходы в YbXO_4 ($X = \text{V}, \text{P}$), стимулированные сильным магнитным полем

© З.А. Казей

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

E-mail: kazei@plms.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 27 января 2004 г.
В окончательной редакции 27 апреля 2004 г.)

Теоретически исследовано влияние внешнего магнитного поля вдоль различных осей симметрии на структурные фазовые переходы ян-теллеровской природы (квадрупольное упорядочение) в кристаллах YbPO_4 и YbVO_4 со структурой циркона, которые в отсутствие внешнего поля находятся в надкритическом состоянии и не обнаруживают спонтанного квадрупольного упорядочения. Показано, что для $\mathbf{H} \parallel [110]$ деформационная восприимчивость χ_γ возрастает с ростом поля, так что в достаточно сильном поле в исследованных кристаллах возникает ромбическая деформация решетки вдоль оси $[100]$ — стимулированный ян-теллеровский переход γ -симметрии. На основании параметров взаимодействия, определенных из независимых экспериментов, рассчитаны фазовые диаграммы и аномалии магнитных и магнитоупругих свойств кристаллов YbPO_4 и YbVO_4 вблизи стимулированных фазовых переходов, исследовано влияние на них различных парных взаимодействий и проанализирована возможность экспериментального наблюдения предсказываемых эффектов.

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16809) и МНТЦ (проект № 2029).

1. Введение

Наличие или отсутствие кооперативного эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ), т.е. квадрупольного упорядочения, для различных соединений определяется, как известно, электронной структурой редкоземельного (РЗ) иона и величинами констант квадрупольного взаимодействия. Расщепление в кристаллическом поле определяет наличие в спектре вырожденных или квазивырожденных уровней с большими квадрупольными моментами, необходимых для квадрупольного упорядочения. Величины же полных квадрупольных констант G^μ являются характеристиками структуры и меняются по РЗ-ряду пропорционально параметру Стевенса α_J^2 , если основной вклад в них (как для семейства РЗ-цирконов) вносит одноионное магнитоупругое взаимодействие [1].

Большой интерес представляют системы со значительными магнитоупругими взаимодействиями, в которых спонтанные квадрупольные переходы отсутствуют. Речь идет о системах в надкритическом состоянии, для которых энергетическая щель между неквадрупольным основным состоянием и возбужденными квадрупольно-активными уровнями больше, чем эффект от квадрупольных взаимодействий. В этих системах квадрупольное упорядочение можно индуцировать внешними напряжениями, приближающими систему к критическому состоянию [2,3]. Необходимые для возникновения фазового перехода условия могут быть достигнуты только за счет существенной модификации электронной структуры РЗ-иона, например уменьшения энергетической щели, так как увеличить в значительной степени квадрупольные взаимодействия невозможно.

В связи с этим представляет интерес вопрос о квадрупольном упорядочении вблизи кроссовера без щели, сопровождающегося возникновением вырожденного основного состояния в критическом поле H_{cr} . В этом случае даже слабые парные взаимодействия могут привести к квадрупольному или магнитному упорядочению вблизи кроссовера и снятию вырождения. РЗ-цирконы, обнаруживающие многочисленные эффекты пересечения уровней [4–6] в доступном диапазоне полей, являются перспективными объектами для исследования таких индуцированных переходов.

Для иона Yb параметр α_J достаточно велик, поэтому для Yb цирконов можно ожидать наблюдаемые квадрупольные эффекты и даже фазовый переход при выполнении необходимых условий в спектре иона. Проведенные ранее исследования упругих, магнитных и магнитоупругих свойств Yb цирконов позволили надежно определить набор констант микроскопических взаимодействий [7–9]. Магнитные и магнитоупругие свойства в слабых полях обнаруживают наблюдаемые квадрупольные эффекты для $\mathbf{H} \parallel [100]$: значительные вклады квадрупольных взаимодействий в восприимчивость третьего порядка $\chi_M^{(3)}$, магнитострикцию и упругую константу γ -симметрии $C^\gamma = (c_{11} - c_{22})/2$. Эти взаимодействия, однако, недостаточно велики для того, чтобы привести к квадрупольному упорядочению, которое имеет место, если соответствующая деформационная восприимчивость достигает критической величины $\chi_\gamma^{-1} \leq G^\gamma$. Отсутствие спонтанного квадрупольного упорядочения γ -симметрии в Yb цирконах обсуждалось в работе [9]. Эксперименты в сверхсильных магнитных полях для Yb фосфата при ориентации поля вдоль тетрагональной

оси обнаружили максимум дифференциальной восприимчивости, обусловленный пересечением уровней [10]. Численный расчет предсказывает пересечение уровней в Yb фосфате и ванадате также для ориентации поля в базисной плоскости.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию вопроса о стимулированных ян-теллеровских переходах в YbPO₄ и YbVO₄ в сильных магнитных полях с использованием микроскопических параметров взаимодействия, определенных экспериментально. Далее показано, что квадрупольное упорядочение γ -симметрии, т.е. орторомбическая деформация тетрагональной ячейки вдоль направления [100], стимулируется магнитным полем, приложенным вдоль оси [110]. В рамках общего формализма рассчитаны фазовые диаграммы кристаллов YbPO₄ и YbVO₄, которые обнаруживают возвратные переходы между тетрагональной и орторомбической фазами, а также аномалии термодинамических свойств при этих переходах.

2. Теоретическое рассмотрение

Полный гамильтониан для одного $4f$ -иона включает гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зеemannовский член H_Z , описывающий взаимодействие углового момента \mathbf{J} с внешним полем \mathbf{H} , а также гамильтониан квадрупольных взаимодействий H_{QT}

$$H = H_{CF} + H_Z + H_{QT} + E_Q. \quad (1)$$

Используя метод эквивалентных операторов и приближение молекулярного поля для парных квадрупольных взаимодействий, эти члены можно записать в следующем виде (более подробно см., например, [11]):

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

$$H_Z = -g_J \mu_B \mathbf{H} \mathbf{J}, \quad (3)$$

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy},$$

$$P_{xy} = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x). \quad (4)$$

В этих выражениях O_n^m и B_n^m ($n = 2, 4, 6$; $m = 0, 4$; $m \leq n$) — операторы и параметры кристаллического поля соответственно, $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, g_J и μ_B — фактор Ланде и магнетон Бора. Зеemannовский член H_Z сводится к взаимодействию только с приложенным магнитным полем, поскольку билинейные взаимодействия в YbXO₄ пренебрежимо малы и обуславливают магнитное упорядочение только при сверхнизких температурах [12].

Обобщенный квадрупольный гамильтониан H_{QT} определяется квадрупольными константами $G^\mu = G_{ME}^\mu + K^\mu = (B^\mu)^2 / C_0^\mu + K^\mu$ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$), в которые вносят вклад и одноионное магнитоупругое B^μ , и парное квадрупольное K^μ взаимодействия (C_0^μ — базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий). Для описания квадрупольных и магнитоупругих взаимодействий/искажений

мы используем симметризованные обозначения. Магнитоупругие моды γ - и δ -симметрии в квадрупольном гамильтониане описывают орторомбическую деформацию тетрагонального кристалла вдоль осей [100] и [110] соответственно, возникающую во внешнем магнитном поле или в квадрупольно-упорядоченной фазе, а α -мода отвечает искажению кристалла, сохраняющему тетрагональную симметрию, т.е. объемной ($\alpha 1$) и тетрагональной ($\alpha 2$) деформациям. В гамильтониане H_{QT} опущены члены ε симметрии, соответствующие моноклинной деформации в плоскости $a-c$, которые не вносят никакого вклада при ориентации магнитного поля в базисной плоскости или вдоль тетрагональной оси. Член E_Q для парных квадрупольных взаимодействий γ -симметрии в приближении среднего поля имеет вид $E_Q = (1/2) K^\gamma \langle O_2^2 \rangle^2$.

Квадрупольные моменты $\langle O_2^\mu \rangle$, являющиеся наблюдаемыми величинами квадрупольных операторов O_2^μ , определяются собственными функциями $|i\rangle$ и уровнями энергии E_i РЗ-иона и линейно связаны с симметризованными спонтанными или индуцированными магнитоупругими деформациями ε^μ ($\mu = \alpha 1 / \alpha 2, \gamma, \delta$)

$$Q^\mu = \langle O_2^\mu \rangle = \sum_i \langle i | O_2^\mu | i \rangle \exp(-E_i / k_B T) / Z, \quad (5)$$

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / k_B T),$$

$$\varepsilon^\mu = A^\mu \langle O_2^\mu \rangle = \frac{B^\mu}{C_0^\mu} \langle O_2^\mu \rangle, \quad (6)$$

где $O_2^\mu = O_2^0, O_2^2, P_{xy}$ для $\mu = \alpha 1 / \alpha 2, \gamma, \delta$ соответственно; коэффициенты A^μ известны из измерений в относительно слабых полях.

Для расчета квадрупольных фазовых переходов используется деформационная восприимчивость $\chi_\mu = \partial \langle O_2^\mu \rangle / \partial \varepsilon^\mu$ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$), которая характеризует отклик квадрупольной компоненты $\langle O_2^\mu \rangle$ на деформацию ε^μ , а также описывает смягчение соответствующей упругой константы C^μ . Анизотропную восприимчивость χ_μ можно рассчитать, если известны собственные функции и уровни энергии РЗ-иона, задаваемые кристаллическим и внешним магнитным полями,

$$\chi_\mu(T, H) = \sum_i f_i \left(-2 \sum_{j \neq i} \frac{|O_{2ij}^\mu|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |O_{2ii}^\mu|^2 \right), \quad (7)$$

где $O_{2ij}^\mu = \langle j | O_2^\mu | i \rangle$ — матричные элементы, f_i — больцмановский фактор уровня i . Собственные значения и собственные функции, необходимые для расчета деформационной восприимчивости, намагниченности и магнитоотрицки, определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана, в котором квадрупольные взаимодействия α -, γ - и δ -симметрии, также зависящие от электронной структуры, учитывались самосогласованным образом.

Для расчета свойств в сильных магнитных полях использовались параметры взаимодействий, определенные с помощью магнитных измерений в относительно

слабых полях для всех симметричных мод [9]. Магнитоупругие коэффициенты для орторомбических мод в Yb цирконе сравнимы по величине, для орторомбической γ -моды они составляют $B^\gamma/\alpha_J = 14.2 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($G^\gamma \approx 100 \text{ mK}$) и $B^\gamma/\alpha_J = 13.9 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($G^\gamma \approx 150 \text{ mK}$) для ванадата и фосфата соответственно, а для δ -моды $B^\delta/\alpha_J = -19.2 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($G^\delta \sim 1 \text{ K}$) и $B^\delta/\alpha_J = -16.2 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($G^\delta \sim 1 \text{ K}$). Влияние магнитоупругих мод α - и δ -симметрии на квадрупольное упорядочение γ -симметрии также учитывается при расчетах. Подчеркнем, что для используемой формы записи гамильтониана в нормированном виде (2)–(4) константы одноионных и парных взаимодействий являются характеристиками кристаллической структуры и типа РЗ-иона (в частности, его параметров Стевенса), но не зависят от его спектра и волновых функций. Зависимость от электронной структуры включена в функции отклика РЗ-иона на внешние параметры (в нашем случае в деформационные восприимчивости $\chi_\mu(T, H)$). Справедливость этого подхода была подтверждена многочисленными исследованиями различных РЗ-соединений, в частности РЗ-цирконов, для которых удалось получить хорошее количественное описание эффектов пересечения уровней и индуцированных переходов в сильных магнитных полях.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Деформационная восприимчивость и фазовая диаграмма. Деформационная восприимчивость определяет условия существования квадрупольного упорядочения: переход второго рода возникает при температуре T_Q , задаваемой условием $\chi_\gamma^{-1}(T_Q) = G^\gamma$. Зависимость χ_γ^{-1} для YbVO_4 и YbPO_4 в нулевом магнитном поле обнаруживает ван-флековское поведение, характеризующееся низкотемпературным плато при $\sim 0.6 \text{ K}$, величина которого определяет критическое значение коэффициента квадрупольных взаимодействий G^γ (кривые 1 на рис. 1). Поскольку значение параметра G^γ для Yb ванадата и фосфата составляет только ~ 100 и 150 mK соответственно, оба соединения в отсутствие магнитного поля находятся в надкритическом состоянии и остаются в тетрагональной фазе.

Возникновение квадрупольного упорядочения γ -симметрии, стимулированного магнитным полем другой симметрии, легко понять, анализируя изменение деформационной восприимчивости χ_γ во внешнем поле. Исходя из симметричных соображений простейшими являются случаи магнитного поля, приложенного вдоль осей [110] и [001]. Магнитное поле вдоль оси [001] уменьшает χ_γ , т.е. еще более удаляет систему от квадрупольного упорядочения (кривые 4 на рис. 1). Наоборот, для поля вдоль оси [110] χ_γ увеличивается при низких температурах. В полях, больших 50 и 175 Т для Yb ванадата и фосфата соответственно, электронная система переходит в критическое состояние

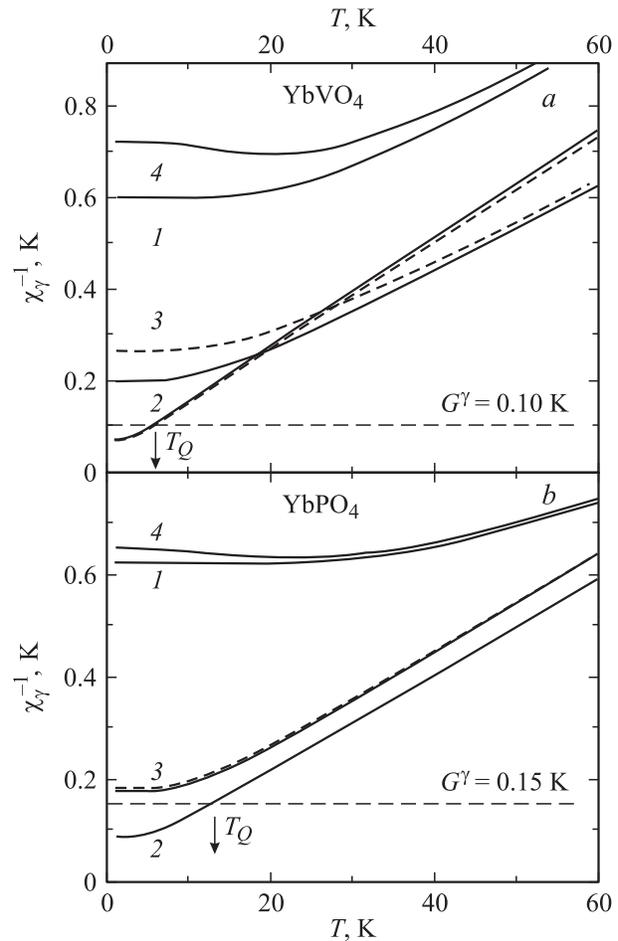


Рис. 1. Температурная зависимость деформационной восприимчивости χ_γ^{-1} для магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ в кристаллах YbVO_4 (H, T : 1 — 0, 2 — 60, 3 — 280) (a) и YbPO_4 (H, T : 1 — 0, 2 — 200, 3 — 280) (b) и $\mathbf{H} \parallel [001]$ (кривые 4 — $H = 10$ (a) и 20 Т (b)), рассчитанная без учета (сплошные кривые) и с учетом (штриховые кривые) квадрупольных взаимодействий $G^\alpha = 50 \text{ mK}$. Стрелкой показана температура квадрупольного перехода T_Q , при которой χ_γ^{-1} в заданном поле достигает величины параметра квадрупольных взаимодействий G^γ .

и квадрупольная компонента $\langle O_2^2 \rangle$ упорядочивается при значении T_Q , определяемом так, как показано на рис. 1. Увеличение деформационной восприимчивости χ_γ при низких температурах под действием внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ является результатом как уменьшения энергетической щели $E_2 - E_1$ между низкими уровнями, так и модификации матричных элементов O_{2ij}^2 . В еще более сильном магнитном поле восприимчивость χ_γ при низких температурах уменьшается (кривые 3); таким образом, χ_γ^{-1} опять увеличивается выше G^γ для исследуемых соединений и электронная система возвращается в тетрагональную фазу.

Фазовая $H-T$ -диаграмма для стимулированных переходов из тетрагональной в γ -орторомбическую фазу получается из условия равенства обратной дефор-

мационной восприимчивости χ_y^{-1} для различных магнитных полей и температур значению квадрупольной константы G^y (рис. 2, 3). Величины критических полей при заданном кристаллическом поле зависят только от значений G^y , определенных ранее [9]. Из полевой зависимости $\chi_y(H)$ хорошо видно, что квадрупольно-упорядоченная фаза устойчива в ограниченном диапазоне полей. В Yb ванадате γ -орторомбическая фаза существует в более широком интервале полей от $H_{c1} = 50$ Т до $H_{c2} = 240$ Т, но при этом имеет более низкую критическую температуру $T_c \sim 10$ К. Для YbPO₄ квадрупольная фаза устойчива в диапазоне от $H_{c1} = 175$ Т до $H_{c2} = 275$ Т, а критическая температура $T_c \sim 15$ К несколько выше. Значения нижних критических полей H_{c1} в принципе поддаются экспериментальной проверке, но, как показано далее, наблюдение этого перехода осложняется его крайней чувствительностью к разориентации поля относительно оси симметрии [110].

Полевые зависимости χ_y^{-1} для YbPO₄ имеют ярко выраженный минимум вблизи значения $H_{cr} \sim 230$ Т, величина которого в действительности совпадает с критическим полем кроссовера для этой ориентации поля. Расчеты эффекта Зеемана показывают, что при

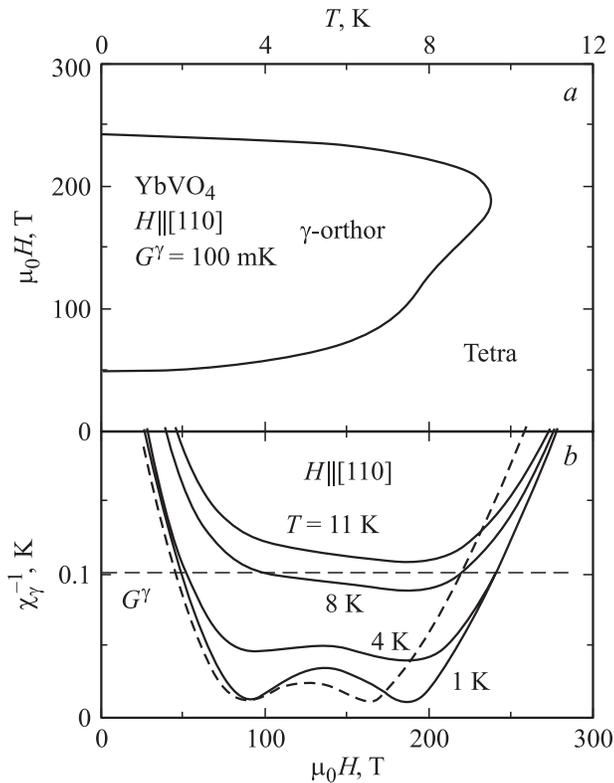


Рис. 2. Структурная фазовая диаграмма YbVO₄ для переходов из тетрагональной в γ -орторомбическую фазу, стимулированных магнитным полем $\mathbf{H} \parallel [110]$ при наличии квадрупольных взаимодействий γ -симметрии (a), и изотермические зависимости $\chi_y^{-1}(H)$ для различных температур, рассчитанные без учета (сплошные кривые) и с учетом (штриховая кривая) квадрупольных взаимодействий $G^\alpha = 50$ мК, демонстрирующие существование двух переходов (b).

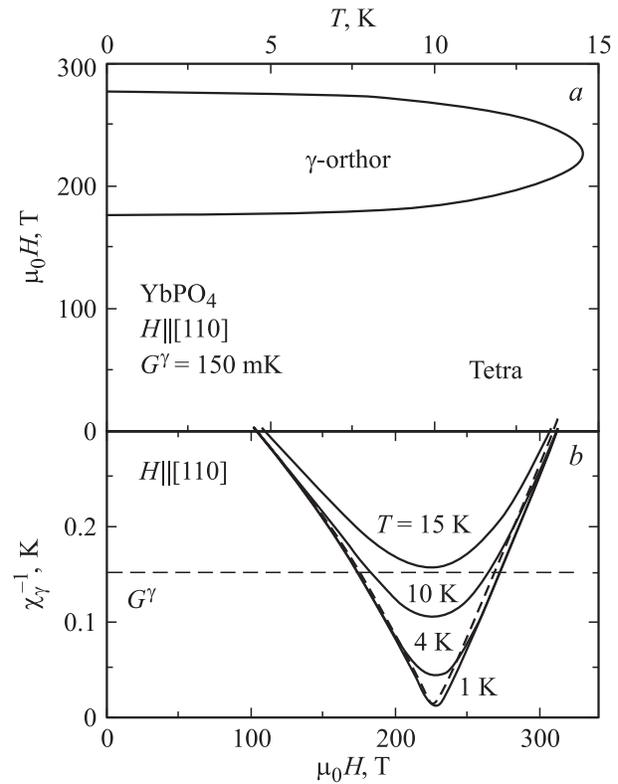


Рис. 3. Структурная фазовая диаграмма YbPO₄ для переходов из тетрагональной в γ -орторомбическую фазу, стимулированных магнитным полем $\mathbf{H} \parallel [110]$ при наличии квадрупольных взаимодействий γ -симметрии (a), и изотермические зависимости $\chi_y^{-1}(H)$ для различных температур, рассчитанные без учета (сплошные кривые) и с учетом (штриховая кривая) квадрупольных взаимодействий $G^\alpha = 150$ мК, демонстрирующие существование двух переходов (b).

$H_{cr} \sim 230$ Т имеет место пересечение нижних уровней без щели, т.е. квадрупольное упорядочение возникает вблизи вырожденного состояния иона Yb³⁺ в магнитном поле. Для YbVO₄ полевые зависимости χ_y^{-1} имеют два близко расположенных минимума при ~ 90 и ~ 190 Т, соответствующих двум кроссоверам, что находится в согласии с расчетами эффекта Зеемана. Эта необычная ситуация, обусловленная „игрой“ кристаллического поля, объясняет более широкую область существования квадрупольно-упорядоченной фазы в YbVO₄, которая соответствует наложению двух областей. Отметим также, что при меньшей величине квадрупольной константы $G^y < 50$ мК (например, при разбавлении РЗ-подсистемы) две области существования квадрупольно-упорядоченной фазы не перекрывались бы, т.е. в системе реализовывались бы четыре фазовых перехода, стимулированных магнитным полем.

Полевая зависимость параметра порядка $\langle O_2^y \rangle$ для Yb цирконов при 2 К показана на рис. 4. Оба перехода являются переходами второго рода. Значительная величина квадрупольной компоненты $\langle O_2^y \rangle$, возникающей в упорядоченной фазе, обуславливает существенную ромбиче-

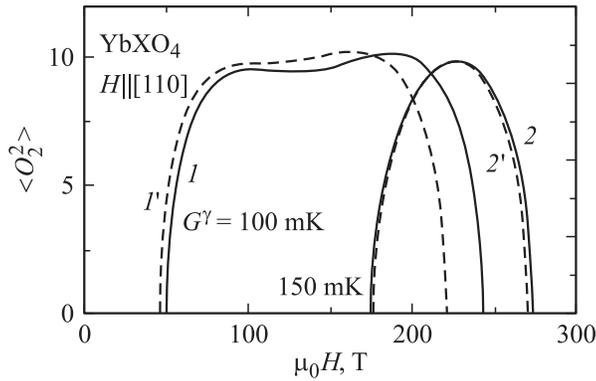


Рис. 4. Полевая зависимость параметра порядка $\langle O_2^z \rangle$ в YbVO_4 (кривые I, I') и YbPO_4 (кривые $2, 2'$) при 2 К для магнитного поля вдоль оси $[110]$. $I', 2'$ — зависимости, рассчитанные с учетом полностью симметричных квадрупольных взаимодействий с параметром $G^\alpha = 50 \text{ mK}$.

скую деформацию γ -симметрии $\varepsilon^\gamma = A^\gamma \langle O_2^z \rangle \sim 3 \cdot 10^{-3}$, сравнимую с имеющей место при спонтанных ян-теллеровских переходах в РЗ-цирконах. Квадрупольные взаимодействия α -симметрии с $G^\alpha = 50 \text{ mK}$ несколько уменьшают критические поля обоих переходов, за исключением нижнего критического поля H_{c1} для YbPO_4 . Наибольшее изменение имеет место для верхнего критического поля H_{c2} , как это видно при сравнении сплошных и штриховых кривых на рис. 1–3, рассчитанных с учетом и без учета квадрупольной константы G^α .

3.2. Намагниченность в сильном магнитном поле.

3.2.1. Случай $\mathbf{H} \parallel [100]$. Внешнее магнитное поле меняет спектр и волновые функции иона Yb^{3+} и может приближать (в зависимости от ориентации поля) систему к критическому состоянию. Магнитное поле $\mathbf{H} \parallel [100]$, индуцирующее деформацию той же симметрии, что и квадрупольная компонента, отвечающая за переход, обуславливает появление в гамильтониане H_{QT} квадрупольных членов γ -симметрии. Эти члены приводят к дополнительным вкладам в магнитные и магнитоупругие свойства. Рассчитанные изотермы намагниченности кристаллов YbVO_4 и YbPO_4 для $\mathbf{H} \parallel [100]$ при $T = 2 \text{ K}$ показаны на рис. 5 и 6 соответственно. Сравнение кривых, рассчитанных с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) квадрупольных взаимодействий, показывает, что их вклад при $G^\gamma = 100$ и 150 mK достигает величины 10–15% при низких температурах в поле $\sim 30\text{--}50 \text{ T}$. В более сильных полях квадрупольный вклад уменьшается.

3.2.2. Случай $\mathbf{H} \parallel [110]$. При ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ создается более интересная ситуация, так как индуцируемая полем и связанная с переходом деформации имеют различную симметрию. Как только магнитное поле вдоль оси $[110]$ переводит систему в критическое состояние, т.е. вызывает упорядочение квадрупольной компоненты $\langle O_2^z \rangle$, ось $[110]$ в γ -орторомбической фазе

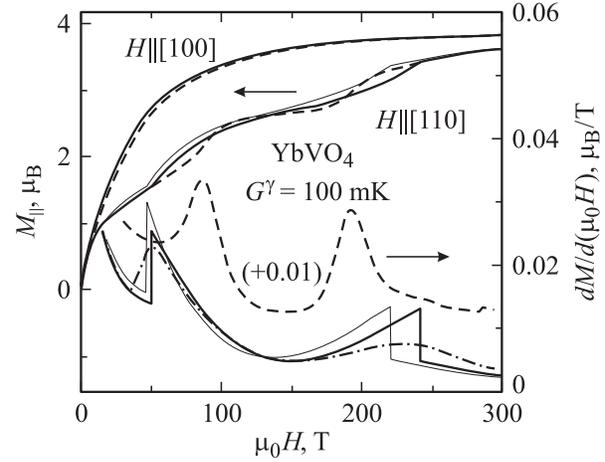


Рис. 5. Полевые зависимости магнитного момента M_{\parallel} вдоль поля кристалла YbVO_4 при $T = 2 \text{ K}$ для $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$, рассчитанные без учета (штриховые линии) и с учетом (сплошные линии) квадрупольных взаимодействий с параметром $G^\gamma = 100 \text{ mK}$ (левая ось). Производная dM_{\parallel}/dH для $\mathbf{H} \parallel [110]$ (сплошные кривые) и при разориентации поля в базисной плоскости $\Delta\varphi = 1^\circ$ (штрихпунктирная кривая) более отчетливо демонстрирует переходы в квадрупольно-упорядоченную фазу (правая ось); штриховая кривая для $G^\gamma = 0$ смещена по вертикали на величину $+0.01$. Тонкими линиями показаны зависимости, рассчитанные с учетом полностью симметричных квадрупольных взаимодействий с параметром $G^\alpha = 50 \text{ mK}$.

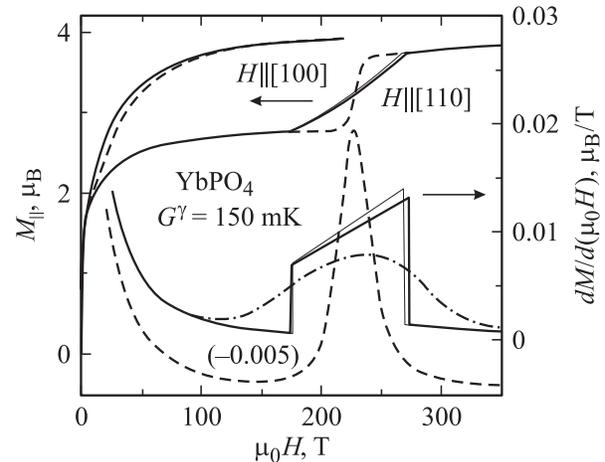


Рис. 6. Полевые зависимости магнитного момента M_{\parallel} вдоль поля кристалла YbPO_4 при $T = 2 \text{ K}$ для $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$, рассчитанные без учета (штриховые линии) и с учетом (сплошные линии) квадрупольных взаимодействий с параметром $G^\gamma = 150 \text{ mK}$ (левая ось). Производная dM_{\parallel}/dH для $\mathbf{H} \parallel [110]$ (сплошные кривые) и при разориентации поля в базисной плоскости $\Delta\varphi = 1^\circ$ (штрихпунктирная кривая) более отчетливо демонстрирует переходы в квадрупольно-упорядоченную фазу (правая ось); штриховая кривая для $G^\gamma = 0$ смещена по вертикали на величину -0.005 . Тонкими линиями показаны зависимости, рассчитанные с учетом полностью симметричных квадрупольных взаимодействий с параметром $G^\alpha = 50 \text{ mK}$.

перестает быть осью симметрии и парамагнитный момент отклоняется от этого направления к тетрагональной оси [100]. Это приводит к изменению компоненты магнитного момента, параллельной полю, и появлению отличной от нуля перпендикулярной компоненты, которая таким образом является основным признаком стимулированного ЭЯТ. При этом вырождение в спектре иона Yb^{3+} вблизи H_{cr} снимается и появляется конечная щель. На рис. 5 и 6 показаны зависимости продольной компоненты намагниченности $M_{\parallel}(H)$ для $H \parallel [110]$ при 2 К, рассчитанные с учетом и без учета квадрупольных взаимодействий G^{ν} .

Боле простая картина наблюдается для кристалла YbPO_4 . В отсутствие взаимодействий G^{ν} или при температурах выше критической T_c никакого вклада от квадрупольной компоненты $\langle O_2^2 \rangle$ нет. При этом кривые $M_{\parallel}(H)$ и dM_{\parallel}/dH имеют сглаженные аномалии, характерные для вырожденного основного состояния в спектре РЗ-иона, возникающего при кроссовере без щели (см. штриховые кривые для $H \parallel [110]$ на рис. 5 и 6). При температурах ниже T_c кривая намагниченности вблизи критического поля кроссовера H_{cr} меняется и на ней появляются изломы при $H_{c1} < H_{\text{cr}}$ и $H_{c2} > H_{\text{cr}}$, характеризующиеся аномалиями типа скачка на кривой производной dM_{\parallel}/dH (см. сплошные линии на рис. 5 и 6). Эти аномалии по характеру аналогичны предсказываемым и наблюдаемым ранее в TmPO_4 для $H \parallel [100]$ вблизи критического поля $H_c = 9.5 \text{ Т}$ [13]. Восприимчивость dM_{\parallel}/dH в квадрупольно-упорядоченной фазе меняется линейно с полем и не зависит от температуры. Наоборот, в неупорядоченной фазе восприимчивость вблизи H_{c1} и H_{c2} возрастает при повышении температуры, так что скачки на кривых $dM_{\parallel}/dH(H)$ становятся менее выраженными.

Для кристалла YbVO_4 наблюдается в принципе похожая ситуация, отличие состоит лишь в том, что в неупорядоченной фазе имеют место два близко расположенных кроссовера (рис. 5). Поэтому в неупорядоченной фазе на кривых $M_{\parallel}(H)$ и dM_{\parallel}/dH наблюдаются две аномалии, более сглаженные, чем в YbPO_4 . Квадрупольно-упорядоченные фазы возникают вблизи критического поля каждого из этих кроссоверов, что приводит к изменению характера аномалий на кривых. Кроме того, кривые $dM_{\parallel}/dH(H)$ обнаруживают более сложную немонотонную зависимость в квадрупольно-упорядоченной фазе. Учет квадрупольных взаимодействий α -симметрии с $G^{\alpha} = 50 \text{ мК}$ несколько увеличивает скачок восприимчивости при H_{c2} в Yb фосфате и при H_{c1} в Yb ванадате (тонкие линии на рис. 5 и 6). Наибольший эффект от квадрупольных взаимодействий δ -симметрии с $G^{\delta} \sim 1 \text{ К}$ (на рис. 5 и 6 не показан) состоит в заметном увеличении аномалии на кривой $dM_{\parallel}/dH(H)$ при H_{c2} для YbPO_4 .

Отметим, что аномалии продольной намагниченности M_{\parallel} и ее производной $dM_{\parallel}/dH(H)$ не зависят от доменного состояния кристаллов в квадрупольно-упорядоченной фазе, так как оба типа доменов, со-

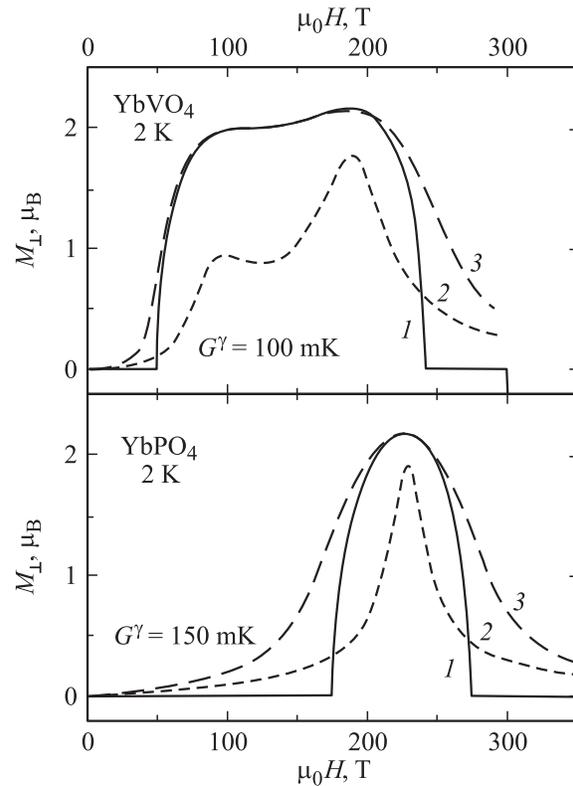


Рис. 7. Полевые зависимости компоненты парамагнитного момента кристалла YbVO_4 и YbPO_4 , перпендикулярной полю, рассчитанные без учета ($\Delta\varphi = 0.5^\circ$) (2) и с учетом (1, 3) ($\Delta\varphi, ^\circ$: 1 — 0, 3 — 0.5) квадрупольных взаимодействий с параметром G^{ν} для различной разориентации поля $\Delta\varphi$ вблизи оси [110].

ответствующие разным знакам квадрупольной компоненты $\langle O_2^2 \rangle$, вносят одинаковые вклады в $M_{\parallel}(H)$ при строгой ориентации поля вдоль оси [110]. Аномалии на кривых $M_{\parallel}(H)$ и dM_{\parallel}/dH сильно размываются уже при небольшой разориентации приложенного поля относительно оси [110] в базисной плоскости (см. штрихпунктирные кривые для $\Delta\varphi = 1^\circ$ на рис. 5 и 6), а критические поля H_{c1} и H_{c2} заметно смещаются, так что область существования квадрупольно-упорядоченной фазы расширяется. Сильная зависимость стимулированного ЭЯТ в Yb цирконах от разориентации поля относительно оси [110] является основной проблемой, которая затрудняет экспериментальное наблюдение этого эффекта.

Наиболее существенный признак стимулированного ян-теллеровского перехода — появление перпендикулярной компоненты магнитного момента M_{\perp} , обусловленной понижением симметрии кристалла, при которой направление [110] перестает быть осью симметрии второго порядка. Изменение $M_{\perp}(H)$ при 2 К показано на рис. 7 для нескольких ориентаций поля в базисной плоскости вблизи оси [110]. Рассчитанная компонента M_{\perp} для $\Delta\varphi = 0$ равна нулю вплоть до нижнего критического поля, резко возрастает в полях выше H_{c1}

и существует вплоть до поля H_{c2} (кривые 1). При $H_{c1} < H < H_{c2}$ максимальное значение M_{\perp} достигает величины $\sim 2.2\mu_B$ для обоих Yb цирконов, а угол между полем и магнитным моментом при этом составляет ~ 32 и 35° для YbVO_4 и YbPO_4 соответственно. Отметим, что в эксперименте поперечная компонента M_{\perp} выше H_{c1} оставалась бы близкой к нулю в случае близкого к равновероятному распределению γ -ортотомических доменов. Из сравнения рис. 4 и 7 видно, что зависимость $M_{\perp}(H)$ подобна зависимости параметра порядка $\langle O_2^z \rangle = \langle J_x^2 - J_y^2 \rangle$, который в действительности прямо связан с поперечной компонентой. При строгой ориентации поля вдоль оси [110] $\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle$ и $\langle O_2^z \rangle = M_{\perp} = 0$, а при небольшом отклонении от этой оси $\langle J'_x \rangle = \langle J_x + \Delta J \rangle$, $\langle J'_y \rangle = \langle J_y - \Delta J \rangle$ и $\langle O_2^z \rangle \sim \langle J_x \Delta J \rangle$, $M_{\perp} \sim \langle \Delta J \rangle$.

Для исследованных Yb цирконов, однако, значительная поперечная компонента M_{\perp} появляется также при небольшом отклонении магнитного поля от оси [110] в базисной плоскости. Для значений $\Delta\varphi$, отличных от нуля, компонента M_{\perp} возникает уже в слабом поле даже без учета квадрупольных взаимодействий в силу симметричных соображений (кривые 2 на рис. 7), так как появляющаяся при этом небольшая компонента магнитного поля вдоль оси [100] эффективно влияет на электронную структуру и индуцирует квадрупольный момент $\langle O_2^z \rangle$, являющийся параметром порядка данного фазового перехода. Интересно отметить, что вид зависимости $M_{\perp}(H)$ в отсутствие квадрупольных взаимодействий, но при небольшом разориентации поля подобен полученному для параметра порядка $\langle O_2^z \rangle$ (в частности, он максимален в той же области полей). Квадрупольные взаимодействия в этом случае увеличивают поперечную компоненту M_{\perp} , как это видно при сравнении кривых 3 и 2 для $\Delta\varphi = 0.5^\circ$. Кривые 2 и 3 качественно сходны, а их количественное расхождение быстро уменьшается при увеличении разориентации поля оси [110] в базисной плоскости. Только для строгой ориентации поля вдоль оси [110] имеет место качественное различие, при котором компонента M_{\perp} в отсутствие квадрупольных взаимодействий G^y не возникает.

3.3. Магнитострикция вдоль осей [110] и [001]. Наши расчеты предсказывают также значительные аномалии магнитострикции при стимулированном ЭЯТ. При исследовании стимулированного ЭЯТ в YbXO_4 измерения деформации для $\mathbf{H} \parallel [110]$ следует проводить вдоль двух осей [110] и [001] в плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$, для которых вклады от двух типов ян-теллеровских доменов одинаковы. Относительное изменение длины вдоль осей [110] и [001] при этом имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= \lambda_{110}^{001} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha 1} + \frac{2}{\sqrt{6}}\varepsilon^{\alpha 2}, \\ \varepsilon_b &= \lambda_{110}^{110, \bar{1}\bar{1}0} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha 1} - \frac{1}{\sqrt{6}}\varepsilon^{\alpha 2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon^{\delta}. \end{aligned} \quad (8)$$

Видно, что деформация вдоль оси c определяется изменением только одной квадрупольной компо-

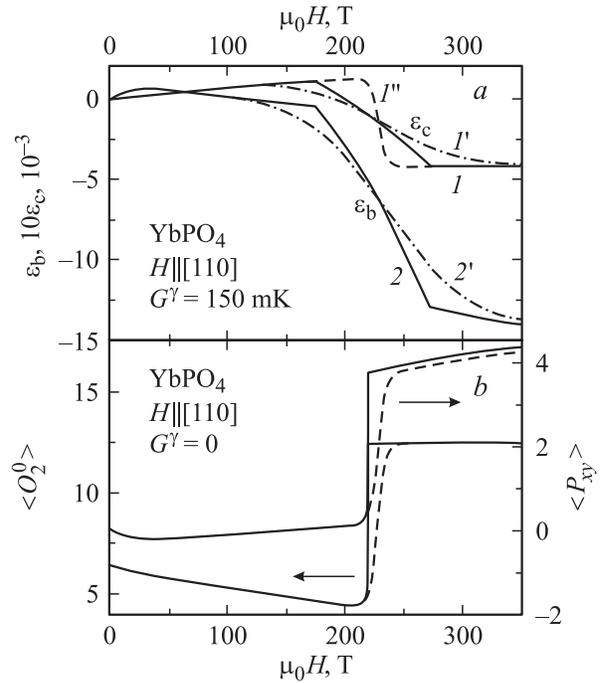


Рис. 8. Относительные изменения длины ε_c и ε_b вдоль направлений [110] и [001] в YbPO_4 при $T = 2$ К для $\mathbf{H} \parallel [110]$ (1, 2; 1'' — $G^y = 0$) и при разориентации поля в базисной плоскости $\Delta\varphi = 1^\circ$ (1', 2'), рассчитанные с параметром $G^y = 150$ мК (а), и квадрупольные компоненты — $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$, рассчитанные в отсутствие стимулированного ян-теллеровского перехода (штриховые кривые — $G^y = G^\alpha = G^\delta = 0$, сплошные — $G^y = 0$, $G^\alpha = 50$ мК, $G^\delta = 0.5$ К) (б).

ненты $\varepsilon_c^\alpha(H) = (A^{\alpha 1}/\sqrt{3} + 2A^{\alpha 2}/\sqrt{6})[\langle O_2^0(H) \rangle - \langle O_2^0(O) \rangle]$ ($\varepsilon^{\alpha 1} \sim \varepsilon^{\alpha 2} \sim \Delta\langle O_2^0 \rangle$), где константы $A^{\alpha 1}$ и $A^{\alpha 2}$ являются комбинациями магнитоупругих коэффициентов $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ и упругих констант $C_0^{\alpha 1}$, $C_0^{\alpha 2}$ и $C_0^{\alpha 12}$. Полевую зависимость ε_b определяют два различных деформационных вклада: $\varepsilon_b^\delta(H) = B^\delta/C_0^\delta \langle P_{xy}(H) \rangle$ и $\varepsilon_b^\alpha(H) = (A^{\alpha 1}/\sqrt{3} - A^{\alpha 2}/\sqrt{6})[\langle O_2^0(H) \rangle - \langle O_2^0(O) \rangle]$. Значения коэффициентов $A^{\alpha 1} = -1.1 \cdot 10^{-4}$, $A^{\alpha 2} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ и $(1/\sqrt{2})(B^\delta/C_0^\delta) = -1.7 \cdot 10^{-3}$ для YbPO_4 были получены ранее [9].

Таким образом, магнитострикционная деформация определяется различными квадрупольными моментами. При этом как при кроссовере, так и при стимулированном ЭЯТ аномалии обнаруживает не только активная квадрупольная компонента $\langle O_2^z \rangle$, ответственная за упорядочение, но и квадрупольные компоненты $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$. Рассмотрим поведение магнитострикции при стимулированном ян-теллеровском переходе на примере Yb фосфата, для которого аномалии более выражены. На полевых зависимостях $\varepsilon_c(H)$ и $\varepsilon_b(H)$, рассчитанных для параметра $G^y = 150$ мК, при температурах ниже 15 К имеют место характерные изломы (рис. 8, а), а при $T > 15$ К — аномалии, обусловленные кроссовером. Поведение $\varepsilon_c(H)$ определяется только квадрупольным

моментом $\langle O_2^0 \rangle$ и обнаруживает характерный скачок, аналогичный наблюдаемому на кривых намагниченности. Вид и ширина скачка при наличии стимулированного ЭЯТ заметно меняются (ср. кривые I и I''), но скачок остается заметным при небольшой разориентации поля относительно оси $[110]$ (кривая I'). Вклады квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$ в деформацию $\varepsilon_b(H)$ для Yb фосфата имеют разные знаки, но ее поведение определяет в основном член $\varepsilon^\delta(H)$ (кривая 2), который больше по величине и сохраняет аномалию при небольшой разориентации поля (кривая 2').

Зависимости отличных от нуля квадрупольных компонент для $\mathbf{H} \parallel [110]$, рассчитанные в отсутствие стимулированного ЭЯТ (рис. 8, *b*), позволяют проанализировать роль более слабых квадрупольных взаимодействий в стимулированном ЭЯТ и их влияние на фазовую диаграмму. Квадрупольная компонента $\langle O_2^0 \rangle$ отлична от нуля уже в отсутствие поля и испытывает при кроссовере скачок, который для Yb фосфата составляет $\Delta \langle O_2^0 \rangle \sim 10$. Это вызывает в свою очередь скачкообразное изменение соответствующих членов в гамильтониане H_{QT} и смещает критические поля стимулированного перехода. Наиболее сильный эффект от полносимметричных взаимодействий наблюдается в Yb ванадате для верхнего критического поля H_{c2} (рис. 4). Изменение квадрупольной компоненты $\langle P_{xy} \rangle$ примерно в 2 раза меньше, но это заметно смещает критическое поле кроссовера из-за большой величины квадрупольной константы G^δ , которая в РЗ-цирконах имеет максимальную величину. Для Yb фосфата, в частности, учет этих взаимодействий с $G^\delta \sim 1$ K в отсутствие стимулированного ЭЯТ привел бы к очень резкому скачку компоненты $\langle P_{xy} \rangle$ (фазовому переходу первого рода) вблизи кроссовера, а при учете последнего — к более выраженным аномалиям на кривых намагниченности и магнитострикции.

4. Заключение

Идея стимулированного ЭЯТ в электронной системе, близкой к критическому состоянию, под действием внешних напряжений, имеющих другую симметрию, чем параметр квадрупольного порядка, сначала была высказана теоретически [2,13]. Роль внешних напряжений в Yb цирконах — магнитного поля вдоль оси $[110]$ — состоит в приведении квадрупольной компоненты γ -симметрии к критическому состоянию за счет перестраивания как схемы уровней, так и волновых функций. Чрезвычайная чувствительность эффекта (в частности, критических параметров фазовой диаграммы) к спектру и волновым функциям РЗ-иона предполагает необходимость его анализа в концепции реального кристаллического поля и с учетом всех особенностей магнитоупругих взаимодействий. Поэтому последовательный анализ этого перехода для YbVO₄ и YbPO₄ был проведен в рамках достаточно общего формализма.

Отметим, что стимулированный ЭЯТ существенно отличается от случая ЭЯТ, индуцированного напряжениями той же симметрии, что и квадрупольный параметр порядка, которые, будучи приложенными в неупорядоченной фазе, сразу же индуцируют ненулевое значение соответствующей квадрупольной компоненты, существенно усиливающееся квадрупольными взаимодействиями. Этот индуцированный эффект наблюдается в РЗ-цирконах со спонтанным квадрупольным упорядочением при температурах выше критической, например в DyVO₄ для квадрупольной компоненты γ -симметрии в магнитном поле $\mathbf{H} \parallel [100]$, а также в некоторых интерметаллических соединениях (например, в TmAg₂ [14]).

В описанных выше расчетах была применена теоретическая модель стимулированного ЭЯТ, предложенная в работах [2,3] для TmPO₄ и далее значительно усовершенствованная в работе [13] с учетом всех особенностей основного мультиплета в кристаллическом поле и всех допустимых магнитоупругих взаимодействий. Эта модель позволила адекватно описать случай TmPO₄ с использованием магнитоупругих коэффициентов, определенных из независимых экспериментов, т. е. без каких-либо подгоночных параметров. В основе механизма стимулированного ЭЯТ лежит существенное изменение волновых функций и энергетических расстояний между основным и квадрупольно-активными возбужденными уровнями в поле, которое приводит к усилению деформационной восприимчивости χ_γ : ян-теллеровский эффект возникает, как только χ_γ достигает критического значения $G^\gamma = \chi_\gamma^{-1}(T_Q)$. Существенное различие стимулированного ЭЯТ в TmPO₄ и YbXO₄ состоит в том, что Tm фосфат очень близок к критическому состоянию и индуцированный переход в нем не связан с кроссовером. Однако аномалии намагниченности и восприимчивости при стимулированном ЭЯТ для этих РЗ-цирконов качественно сходны.

При температуре квадрупольного перехода T_Q изменение параллельной компоненты магнитного момента мало и проявляется только в виде небольшого увеличения производной. Основное изменение магнитного момента при стимулированном ЭЯТ состоит в отклонении его от направления поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ к оси $[100]$, обусловленном появлением квадрупольной компоненты $\langle O_2^2 \rangle$. Экспериментальная техника, которая позволяет одновременно измерять параллельную и перпендикулярную компоненты магнитного момента в зависимости от ориентации поля, является эффективным экспериментальным методом исследования стимулированных квадрупольных переходов, как показали подобные эксперименты на TmPO₄ [13].

Интересно отметить, что аномалии намагниченности и дифференциальной восприимчивости при квадрупольном упорядочении в YbPO₄ качественно сходны с ожидаемыми при магнитном упорядочении вблизи кроссовера без щели, например в HoBa₂Cu₃O_{7- δ} [15]. Именно при фазовом переходе скачок намагниченности $M_{\parallel}(H)$ уширяется, а восприимчивость dM_{\parallel}/dH испытывает

скачки и меняется линейно как в квадрупольно-, так и в магнитоупорядоченной фазе. Общим для этих переходов является то, что они обусловлены неустойчивостью вырожденного состояния при кроссовере, которая снимается при учете слабых квадрупольных или билинейных взаимодействий и приводит к отклонению магнитного момента от направления поля и появлению поперечной компоненты.

Описанные стимулированные ян-теллеровские переходы в YbXO_4 в принципе доступны, хотя и сложны для экспериментального наблюдения. Кроме сильной зависимости магнитных аномалий от разориентации поля относительно оси симметрии $[110]$ следует иметь в виду также магнитокалорический эффект, который сопровождается процессом намагничивания в импульсных магнитных полях. Простые расчеты без учета парных взаимодействий и фазовых переходов показывают, что при адиабатическом намагничивании в поле $\mathbf{H}_{\parallel}[110]$ кристаллы YbXO_4 сначала нагреваются (на $\Delta T \sim 20 \text{ K}$), а затем резко охлаждаются вблизи поля кроссовера. Однако только точные расчеты с учетом всех существенных взаимодействий могут показать, охладится ли кристалл в адиабатическом режиме вблизи кроссовера ниже T_c при начальной температуре $T_{\text{st}} \sim 2 \text{ K}$.

Список литературы

- [1] P. Morin, Z. Kazei. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 1289 (1999).
- [2] Б.Г. Вехтер, В.Н. Голубев, М.Д. Каплан. *Письма в ЖЭТФ* **45**, 3, 136 (1987).
- [3] M.D. Kaplan, G.O. Zimmerman. *Phys. Rev. B* **52**, 1, 1 (1995).
- [4] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. *Phys. Rev. B* **51**, 21, 15 103 (1995).
- [5] A. Kirste, M. von Ortenberg, A.A. Demidov, Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, V.V. Platonov, A.A. Sidorenko, O.M. Tatsenko. *Physica B* **336**, 335 (2003).
- [6] J.-M. Broto, H. Rakoto, Z.A. Kazei. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, in press (2003).
- [7] J. Nipko, M. Grimsditch, C.-K. Loong, S. Kern, M.M. Abraham, L.A. Boatner. *Phys. Rev. B* **53**, 5, 2286 (1997).
- [8] P.C. Becker, N. Edelstein, G.M. Williams, J.A. Koningstein, L.A. Boatner, M.M. Abraham. *Phys. Rev. B* **45**, 5027 (1992).
- [9] З.А. Казей, Н.П. Колмакова, О.А. Шишкина. *ЖЭТФ* **120**, 6 (12), 1445 (2001).
- [10] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, V.V. Platonov, A.A. Sidorenko, O.M. Tatsenko. *Physica B* **246–247**, 483 (1998).
- [11] P. Morin, J. Rouchy, D. Schmitt. *Phys. Rev. B* **37**, 10, 5401 (1988).
- [12] J.A. Hodges. *J. Phys.* **44**, 7, 833 (1983).
- [13] P. Morin, Z. Kazei. *Phys. Rev. B* **55**, 14, 8887 (1997).
- [14] P. Morin, J. Rouchy. *Phys. Rev. B* **48**, 1, 256 (1993).
- [15] Z.A. Kazei, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 590 (2003).