

УДК 538.1

©1994

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В HoVO_4

З.А.Казей, Ю.Ф.Попов

Проведены экспериментальные исследования особенностей теплового расширения и намагниченности в сильных полях HoVO_4 , обусловленных эффектами кристаллического поля. Обнаружены значительный магнитоупругий вклад в тепловое расширение ионов Ho, а также существенное отличие этого вклада для редкоземельных ванадатов и фосфатов. Исследования намагниченности HoVO_4 в сильных магнитных полях вдоль тетрагональной оси обнаруживают аномалии, связанные с пересечением нижних уровней иона Ho в поле ~ 135 kOe, а особенности эффекта кроссовера при низких температурах свидетельствуют о сложном характере этого явления.

HoVO_4 принадлежит к семейству редкоземельных (PЗ) цирконов RXO_4 ($X=\text{As, P, V}$; R — редкоземельный ион), которые имеют при комнатной температуре тетрагональную структуру (пространственная группа $I4_1/amd$), а PЗ ионы занимают в ней позиции с точечной симметрией $42m$ [1]. Для большого числа соединений этого семейства (TbVO_4 , DyVO_4 , TmVO_4) обнаружено более или менее сильное ян-теллеровское взаимодействие и исследованы особенности проявления эффекта Яна-Теллера для различных схем вырождения в спектре PЗ иона [2]. Для HoVO_4 сильных ян-теллеровских взаимодействий или структурного фазового перехода не обнаружено, хотя количественные данные о константах взаимодействия с колебаниями B_{1g} - и B_{2g} -типа в литературе отсутствуют.

Однако такие соединения со слабыми ян-теллеровскими корреляциями также представляют значительный интерес при систематическом исследовании магнитоупругих констант и констант связи с различными типами колебаний вдоль всего PЗ ряда соединений с данной структурой и, кроме того, могут демонстрировать многочисленные и разнообразные эффекты кристаллического поля. К последним можно отнести значительный круг явлений, который связан со сложным спектром и волновыми функциями данного PЗ иона в данном кристаллическом поле и их изменением (или изменением заселенности уровней) под действием различных внешних параметров. Исследования эффектов кристаллического поля позволяют уточнить параметры кристаллического поля и константы взаимодействия и проследить их изменение по ряду PЗ ионов и, таким образом, связать эти фундаментальные параметры с особенностями кристаллической структуры и электронной структуры PЗ ионов.

Согласно спектроскопическим исследованиям HoVO_4 [3], основной мультиплет 5I_8 иона Ho^{3+} расщепляется в тетрагональном кристаллическом поле таким образом, что нижними энергетическими уровнями являются соответственно синглет (Γ_1), дублет (Γ_5) на расстоянии 21 см^{-1} и синглет (Γ_4) вместе с дублетом (Γ_5) на расстоянии 47 см^{-1} . Кроме того, известно, что первый возбужденный дублет иона Ho слегка ($\sim 2.3 \text{ см}^{-1}$) расщеплен при $T \lesssim 20 \text{ К}$, что трудно объяснить в предположении строго тетрагональной симметрии кристаллической структуры. Однако до настоящего времени никакими экспериментальными методами не удалось обнаружить существования спонтанного или индуцированного структурного или магнитного фазового перехода при $T \gtrsim 4.2 \text{ К}$. Специфика нижних энергетических уровней иона Ho^{3+} определяет тот факт, что HoVO_4 является ванфлековским парамагнетиком, для которого обнаружено значительное (~ 175) усиление эффективного ядерного момента иона Ho [4].

Таким образом, хотя на первый взгляд HoVO_4 представляется значительно более простым по сравнению с другими РЗ ванадатами с сильными ян-теллеровскими корреляциями (DyVO_4 , TbVO_4 , TmVO_4), целый ряд необъясненных экспериментальных фактов свидетельствует о его не совсем обычном поведении. Поэтому исследования различных эффектов кристаллического поля в HoVO_4 , проведенные в настоящей работе, позволяют получить дополнительную информацию о величинах микроскопических констант взаимодействия и создать более адекватную картину для описания этого соединения.

1. Образцы и методика измерений

В настоящей работе проведены температурные измерения параметров элементарной ячейки и намагниченности в сильных магнитных полях HoVO_4 . Измерения были выполнены на монокристаллических образцах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя расплава $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_3\text{BO}_3$.

Рентгенографические измерения параметров a и c тетрагональной элементарной ячейки проводились на дифрактометре «Гейгерфлекс»

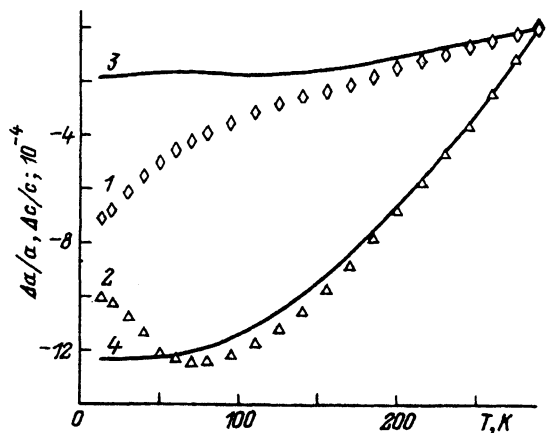


Рис. 1. Относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a$ (1) и $\Delta c/c$ (2) тетрагональной элементарной ячейки HoVO_4 .

Для сравнения показаны аналогичные зависимости $\Delta a/a$ (3) и $\Delta c/c$ (4) для GdVO_4 .

с проточным гелиевым криостатом CF-108 (Oxford Instruments). Температурные измерения были выполнены на монокристаллических пластинках с естественными кристаллическими гранями (100) по рефлексам (10.00) (излучение $\text{CuK}\beta$, $2\theta \approx 156^\circ$) и (008) (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, $2\theta \approx 157^\circ$). Относительная ошибка измерения параметров a и c по температуре составляла $\delta a/a \approx \delta c/c \approx \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \approx 10^{-5}$ ($\Delta\theta \approx 0.005^\circ$). Измерения намагниченности HoVO_4 проводились в импульсных магнитных полях до 200 кОе вдоль тетрагональной оси кристалла. Абсолютные величины магнитного поля и намагниченности измерялись соответственно с точностью ± 10 и $\pm 30\%$.

2. Результаты и их обсуждение

1. Тепловое расширение. На рис. 1 приведены относительные изменения с температурой параметров $\Delta a/a = [a(T)/a(290\text{ K}) - 1]$ и $\Delta c/c = [c(T)/c(290\text{ K}) - 1]$ для HoVO_4 . Сплошными линиями для сравнения показаны аналогичные зависимости для GdVO_4 , для которого магнитоупругий вклад в тепловое расширение, по-видимому, сравнительно мал. Поэтому зависимости $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ для GdVO_4 могут использоваться для оценки фононного вклада в тепловое расширение HoVO_4 .

Отметим прежде всего значительную анизотропию фононного вклада в тепловое расширение для ванадатов: относительное изменение параметров элементарной ячейки GdVO_4 вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси в интервале температур 290–10 К достигает $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 12 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Этим РЗ ванадаты RVO_4 со структурой циркона отличаются от РЗ фосфатов RPO_4 , для которых анизотропия фононного вклада в тепловое расширение вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси не превышает 10% [5]. Причина такого различия фононного вклада в тепловое расширение ванадатов и фосфатов в настоящее время не совсем понятна. При этом степень тетрагонального искажения решетки $a/c - 1$ для РЗ ванадатов с тяжелыми РЗ ионами изменяется от 0.136 для Gd до 0.128 для Lu соединений, тогда как для РЗ фосфатов степень тетрагонального искажения несколько больше и изменения происходят в интервале от 0.144 до 0.141.

Зависимость $\Delta a(T)/a$ для HoVO_4 при всех температурах проходит ниже соответствующей зависимости для GdVO_4 , причем эта зависимость сильно отличается от дебаевской, для которой характерно насыщение ниже 100–80 К. На зависимости $\Delta a(T)/a$ HoVO_4 наблюдается несколько особенностей типа точек перегиба, а максимум коэффициента теплового расширения $\alpha_a = (1/a)(da/dT)$ приходится на температуру ~ 30 К (рис. 2, кривая 1).

С точностью нашего эксперимента во всей исследованной области температур мы не обнаружили никакого уширения рефлексов (10.00), которое свидетельствовало бы об искажении тетрагональной структуры циркона до ромбической или ниже ($a/b - 1 \lesssim 4 \cdot 10^{-5}$). Это значит, что во всей исследованной области температур структура HoVO_4 остается тетрагональной, только меняется с температурой, причем немонотонно, степень тетрагональности.

Зависимость $\Delta c(T)/c$ HoVO_4 (рис. 1, кривая 2) имеет немонотонный характер с минимумом в районе 80 К, причем результирующее тепловое расширение HoVO_4 больше, чем GdVO_4 (кривая 4) при $T > 60$ К,

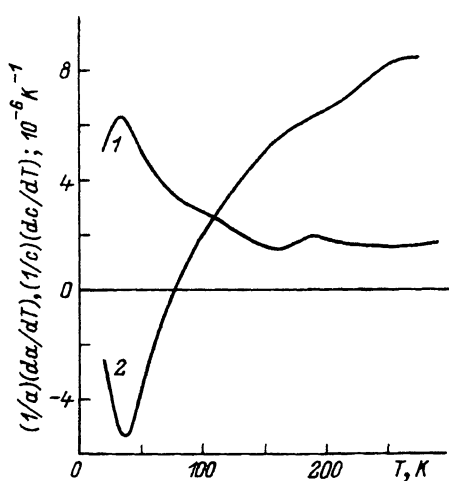


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения $(1/a)(da/dT)$ (1) и $(1/c)(dc/dT)$ (2) HoVO_4 .

но соотношение меняется при более низкой температуре. Коэффициент теплового расширения вдоль тетрагональной оси $\alpha_c = (1/c)(dc/dT)$ меняет знак при $T \sim 80$ К и имеет экстремум при температуре ~ 30 К, совпадающей с максимумом коэффициента α_a (рис. 2, кривая 2).

Особенности теплового расширения HoVO_4 аналогичны наблюдаемым ранее для РЗ фосфатов и обусловлены магнитоупругим вкладом иона Ho. Чтобы выделить магнитоупругий вклад в тепловое расширение в чистом виде, необходимо корректно учесть фоновый вклад. Рентгенографические измерения для GdVO_4 позволяют произвести только оценки этого вклада, поскольку он зависит от различных факторов, которые сложным образом меняются по ряду РЗ ионов. Фоновый вклад зависит от молекулярного веса, и эта зависимость в дебаевской модели теплового расширения дает поправку к фоновому вкладу

$$\delta(\Delta a(T=0)/a) = \Delta a(T=0)/a(M^{3/2}/M_0^{3/2}-1),$$

где M и M_0 — молекулярные веса исследованного и эталонного (в нашем случае Gd) соединений. Аналогичное соотношение можно записать и для параметра c .

Гораздо сложнее учесть зависимость фонового вклада от других параметров соединения (степени тетрагональности, упругих свойств решетки и т.д.), а также оценить возможный магнитоупругий вклад (на наш взгляд, незначительный) для GdVO_4 . Наиболее надежный способ, по-видимому, состоит в измерении теплового расширения для ряда диамагнитных или изотропных (слабо анизотропных) РЗ соединений с данной структурой и экстраполяции этой экспериментальной зависимости. Наибольшая неопределенность при выделении магнитоупругого вклада возникает для параметра c , когда поправка к фоновому вкладу больше, а величина самого магнитоупругого вклада меньше. Это ограничивает точное определение магнитоупругого вклада и, как следствие, магнитоупругих констант $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ и позволяет в настоящий момент провести только оценки этих величин.

Для HoVO_4 по сравнению с GdVO_4 добавка к фоновому вкладу за счет разности молекулярных весов $\delta(\Delta a/a)$, $\delta(\Delta c/c)$ положительна

($M > M_0$). Это значит, что на рис. 1 фононный вклад $(\Delta a/a)_{ph}$, $(\Delta c/c)_{ph}$ для HoVO_4 пройдет ниже соответствующих зависимостей $\Delta a/a$ и $\Delta c/c$ для GdVO_4 , причем разница линейно увеличивается с понижением температуры, достигая при 10 K величин $0.09 \cdot 10^{-4}$ и $0.53 \cdot 10^{-4}$ соответственно. С учетом поправки фононный вклад $(\Delta c/c)_{ph}$ для HoVO_4 пройдет ниже зависимости $\Delta c/c$ для HoVO_4 , т.е. магнитоупругий вклад положителен для параметра c при всех температурах, но отрицателен для параметра a и имеет подобные температурные зависимости для обоих параметров. Именно такое поведение предсказывает теоретическое рассуждение в модели кристаллического поля в квадрупольном гармоническом приближении. Этот факт позволяет проконтролировать правильность учета фононного вклада и поправок к нему.

Знаки магнитоупругих вкладов в тепловое расширение для параметров a и c в HoVO_4 прямо противоположны наблюдаемым ранее в РЗ фосфатах RPO_4 , что связано, на наш взгляд, с различными кристаллическими полями в фосфатах и ванадатах и прежде всего с изменением знака члена второго порядка B_2^0 [5]. Из рис. 1 видно, что магнитоупругий вклад для параметра a превышает вклад для параметра c , что обусловлено различными значениями магнитоупругих констант $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$, а также симметризованных упругих констант $C_0^{\alpha 1}$, $C_0^{\alpha 2}$, $C_0^{\alpha 12}$.

В общем случае соотношение магнитоупругих вкладов для параметров a и c для тетрагональной структуры можно записать в следующем виде:

$$\frac{(\Delta a(T)/a)_m}{(\Delta c(T)/c)_m} = \frac{B^{\alpha 1} F_{11}(C_0^{\alpha k}) - B^{\alpha 2} F_{12}(C_0^{\alpha k})}{B^{\alpha 1} F_{21}(C_0^{\alpha k}) + B^{\alpha 2} F_{22}(C_0^{\alpha k})},$$

где $B^{\alpha 1}$, $B^{\alpha 2}$ — магнитоупругие константы кубической и тетрагональной симметрии соответственно, а $F_{ij}(C^{\alpha k}) = F_{ij}(C_0^{\alpha 1}, C_0^{\alpha 12}, C_0^{\alpha 2})$ ($i, j = 1, 2; k = 1, 12, 2$) — некоторые функции симметризованных упругих констант $C_0^{\alpha 1}$, $C_0^{\alpha 12}$, $C_0^{\alpha 2}$, выражения для которых приведены в [5]. Эта формула позволяет оценить соотношение магнитоупругих констант $B^{\alpha 1}/B^{\alpha 2}$ исходя из соотношения магнитоупругих вкладов, определенных на эксперименте. Используя для расчета симметризованных упругих констант $C_0^{\alpha 1}$, $C_0^{\alpha 12}$, $C_0^{\alpha 2}$ упругие константы C_{11} , C_{12} и C_{33} для TmVO_4 [6] и полагая $C_{12} \simeq C_{13}$, мы получили следующие значения числовых коэффициентов F_{ij} перед магнитоупругими коэффициентами (в единицах 10^{11} din/cm^2): $F_{11} = 26.7$, $F_{12} = 31.2$, $F_{21} = 20.7$, $F_{22} = 53.9$.

Чтобы уменьшить влияние неопределенности фононного вклада, мы выбрали для оценок интервал температур 80–10 K, для которого изменение магнитоупругого вклада $[\Delta a(T_1)/a - \Delta a(T_2)/a]_m$ максимально, а изменение фононного вклада при этом не превышает 10–15% от магнитоупругого. В этом интервале температур магнитоупругий вклад для параметров a и c (за вычетом фононного) составляет $3.05 \cdot 10^{-4}$ и $-2.75 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Из этих экспериментальных данных мы получили для соотношения магнитоупругих констант значение $B^{\alpha 1}/B^{\alpha 2} = -0.58$, т.е. константа $B^{\alpha 2}$ примерно в полтора раза больше и имеет противоположный знак по сравнению с константой $B^{\alpha 1}$. Отметим, что для большинства РЗ фосфатов из аномалий теплового

расширения получены аналогичные соотношения для магнитоупругих констант $B^{\alpha 1}/B^{\alpha 2}$ [5].

2. Намагниченность вдоль тетрагональной оси. Теоретические расчеты в модели кристаллического поля для HoVO_4 предсказывают эффект пересечения основного синглета и второго возбужденного дублета иона Ho^{3+} для ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси [7,8]. Экспериментально пересечение уровней в HoVO_4 наблюдалось ранее при спектроскопических исследованиях эффекта Зеемана [9] и измерении упругих констант в поле $H \parallel c$ [7]. Эти эксперименты обнаруживают специфические аномалии в поле 118 ± 2 и ~ 120 кОе соответственно, обусловленные пересечением уровней.

Для наблюдения эффекта кроссовера и индуцированного магнитного момента выше критического поля пересечения уровней мы провели измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 200 кОе вдоль тетрагональной оси. На рис. 3 приведен ряд изотерм намагниченности HoVO_4 для $H \parallel c$. Видно, что при низкой температуре намагниченность мала в полях до 120 кОе и скачком возрастает

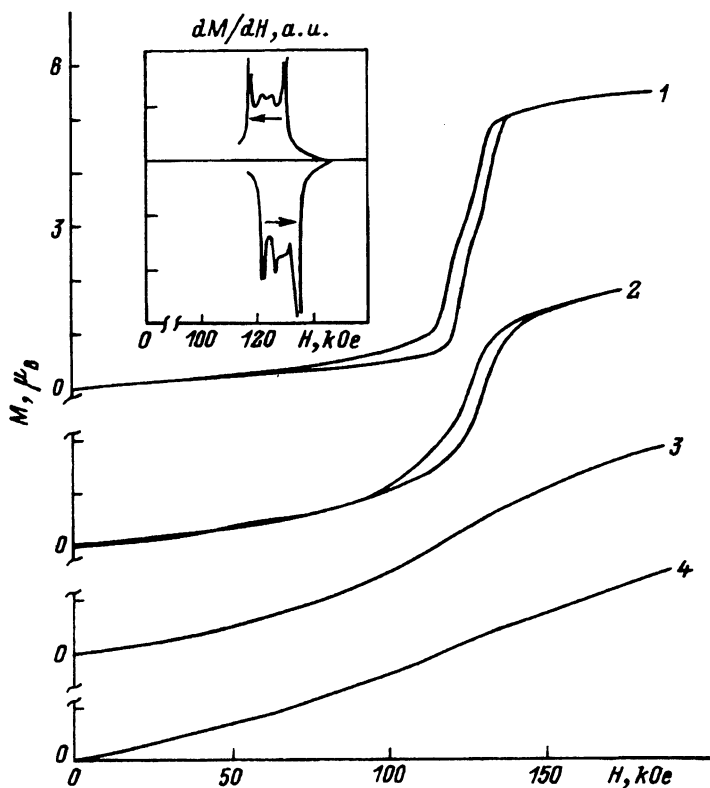


Рис. 3. Изотермы намагниченности HoVO_4 для магнитного поля вдоль тетрагональной оси.

$T=4.2$ (1), 9 (2), 19 (3), 29 К (4). На вставке — дифференциальная восприимчивость dM/dH при $T=4.2$ К.

вблизи критического поля ~ 135 кОе. Выше критического поля намагниченность быстро насыщается, достигая величины $\sim 6.0 \pm 1.5 \mu\text{B}$. При повышении температуры намагниченность ниже критического поля увеличивается, а выше него уменьшается. Таким образом, скачок намагниченности размывается и становится менее выраженным, однако наблюдается вплоть до температур ~ 30 К. Критическое поле, соответствующее точке перегиба, при повышении температуры практически не меняется. Гистерезис, наблюдаемый при низкой температуре, связан, на наш взгляд, с импульсным характером намагничивания.

Очень интересной особенностью эффекта кроссовера в данном соединении является то, что при низкой температуре (см. $T=4.2$ К) на изотерме намагниченности в действительности наблюдаются два (или даже три) близко расположенных скачка. Отметим, что двухступенчатый характер скачка намагниченности ни в коем случае не связан с качеством кристалла, в частности с наличием кристаллических двойников или блоков. На изотерме дифференциальной восприимчивости dM/dH при 4.2 К (рис. 3, вставка) отчетливо видны два больших максимума на расстоянии ~ 15 кОе, между которыми расположен еще один, более слабый. Различная величина максимумов dM/dH на рис. 3 для возрастающего и уменьшающегося поля объясняется различной скоростью изменения магнитного поля в течение импульса, а «обрезание» сигнала в максимуме связано с особенностями метода регистрации.

Скачкообразное возрастание намагниченности HoVO_4 для $H \parallel c$ обусловлено особенностями спектра и волновых функций (электронной структуры) иона Ho^{3+} в структуре циркона [7]. Основной синглет иона Ho^{3+} имеет при $H=0$ преобладающий вклад волновой функции $|0\rangle$ и обнаруживает слабую зависимость от магнитного поля, тогда как первый возбужденный и особенно второй возбужденный дублеты значительно расщепляются. Выше точки кроссовера в новом основном состоянии преобладает вклад волновой функции $|-7\rangle$, который сравним со вкладом во второй возбужденный дублет на 47 К при $H=0$. Это значит, что выше точки кроссовера индуцируется значительный магнитный момент.

Двухступенчатый характер скачка намагниченности HoVO_4 при низкой температуре является наиболее неожиданным и удивительным, и необходимы дополнительные эксперименты, чтобы понять его причину. В настоящее время мы можем высказать только некоторые предварительные соображения. Двухступенчатый характер кроссовера может быть связан, например, с наличием неэквивалентных позиций для иона Ho^{3+} в структуре HoVO_4 . Такие позиции отсутствуют в искаженной тетрагональной структуре циркона, однако могут появиться в результате структурного и/или магнитного фазового перехода. В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные данные, свидетельствующие о существовании какого-либо спонтанного фазового перехода в HoVO_4 при $T \geq 4.2$ К. Следует, однако, отметить, что прецизионные спектроскопические исследования HoVO_4 [3] обнаруживают небольшое ($\sim 2.3 \text{ cm}^{-1}$) начальное расщепление первого возбужденного дублета Ho^{3+} , которое авторы связывают со слабым искажением его тетрагональной структуры. Это начальное расщепление обусловлено некоторым эффектом кооперативного характера, поскольку оно не наблюдается в разбавленном соединении $\text{Ho}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{VO}_4$. Не исклю-

чено также, что некоторый фазовый переход может быть индуцирован в HoVO_4 в сильном магнитном поле при низких температурах.

Неэквивалентные позиции для РЗ иона возникают, например, в родственном соединении DyVO_4 в результате структурного фазового перехода, обусловленного кооперативным эффектом Яна-Теллера [10]. Поскольку упорядочение локальных ян-теллеровских искажений вокруг ионов Dy имеет неферродисторсионный характер, этот фазовый переход является одновременно антисегнетоэлектрическим и сопровождается возникновением неэквивалентных позиций для РЗ ионов в структуре. В связи со всем сказанным представляет интерес дальнейшее экспериментальное исследование HoVO_4 методами, наиболее чувствительными к различным фазовым переходам, например исследование магнитоэлектрического эффекта.

Список литературы

- [1] Wyckoff W.G. *Cristal Structure*. V. 3. New York: Interscience, 1965.
- [2] Gehring G.A., Gehring K.A. // *Rep. Prog. Phys.* 1975. V. 38. P. 1-89.
- [3] Battison J.E., Kasten A., Leask M.J.M., Lowry J.B. // *J. Phys. C*. 1977. V. 10. N 2. P. 323-332.
- [4] Bleaney B., Robinson F.N.H., Well M.R. // *Proc. Roy. Soc. Lond. A*. 1978. V. 362. N 1. P. 179.
- [5] Sokolov V.I., Kezei Z.A., Kolmakova N.P. // *Physica B*. 1992. V. 176. N 1. P. 101-112.
- [6] Melcher R.L. *Physical Acoustics* V. 12 / Ed. W.P.Mason and R.N.Thurston. New York: Academic Press, 1976.
- [7] Goto T., Tamaki A., Fujimura T., Unoki H. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1986. V. 55. N 5. P. 1613-1623.
- [8] Андроненко С.И., Бажан А.Н., Иоффе В.А., Уданов Ю.П. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 3. С. 609-613.
- [9] Battison J.E., Kasten A., Leask M.J.M., Lowry J.B. // *Phys. Lett. A*. 1975. V. 55. N 3. P. 173-174.
- [10] Unoki H., Sakudo T. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 38. N 3. P. 137-140.

Московский государственный
университет им. М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию
20 января 1994 г.
