

УДК 538.222

©1994

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Pr^{3+} В PrVO_4

Р.Р. Андроненко, С.И. Андроненко, А.Н. Бажан

Обнаружено, что намагниченность парамагнетика Ван Флека PrVO_4 в диапазоне температур 4–40 К и в магнитных полях до 50 кОе является линейной функцией магнитного поля независимо от ориентации магнитного поля. Это следствие неэффективности в PrVO_4 взаимодействий $4f$ -электронов с деформациями симметрий B_{1g} , B_{2g} и A_{1g} . Анизотропия магнитных свойств PrVO_4 определяется в основном кристаллическим полем на положении Pr^{3+} . В рамках модели обменных зарядов проанализировано поведение параметров кристаллического поля при низких температурах и показано, что аномально сильное изменение положения нижних уровней мультиплета $^3\text{H}_4\text{Pr}^{3+}$ связано с анизотропией теплового расширения ортованадатов.

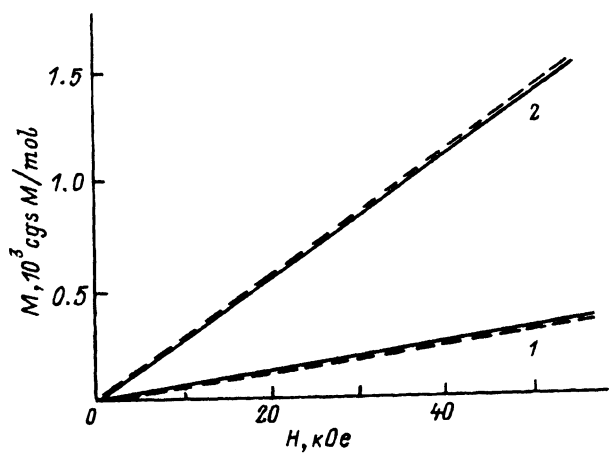
В редкоземельных соединениях со структурой циркона взаимодействие $4f$ -электронов с деформациями решетки, индуцированными магнитным полем, может приводить к существенной анизотропии намагниченности в плоскости ab в сильных магнитных полях, а также к нелинейной зависимости намагниченности от магнитного поля для некоторых направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей [1]. Данный эффект был обнаружен как для редкоземельных соединений, не подвергающихся структурному фазовому переходу TmPO_4 [1], так и для соединений, испытывающих фазовый переход TbPO_4 , TbVO_4 [2,3] выше точки перехода. Необходимое условие такого рода эффектов в соединениях с некрамерсовыми ионами: нижний либо один из первых возбужденных уровней редкоземельного иона является дублетом. Однако, например, в HoVO_4 , где первый возбужденный дублет лежит всего на 21 cm^{-1} выше основного синглета, не обнаружено такого поведения магнитных свойств [4]. В то же время в HoVO_4 эксперимент показывает слабое смягчение постоянных упругости c_{66} и $1/2(c_{11} - c_{22})$ на 6–10 % при $T \sim 20 \text{ K}$ [5]. Это указывает на существование взаимодействия $4f$ -электронов с деформациями решетки симметрий B_{2g} и B_{1g} , которое тем не менее не отражается на магнитных свойствах HoVO_4 . Поэтому дальнейшее изучение и анализ магнитных свойств редкоземельных соединений данного структурного ряда весьма актуальны для понимания причин появления или отсутствия в них анизотропии намагниченности такого рода. PrVO_4 имеет структуру циркона с пространственной группой симметрии D_{4h}^{19} , точечная группа симметрии Pr^{3+} — D_{2d} [6], нижний электронный уровень Pr^{3+} здесь син-

глет, выше на 35 cm^{-1} лежит синглет и далее на 85 cm^{-1} — дублет (данные оптических измерений при $T = 7 \text{ K}$ [7]). Исходя из этого, изучение магнитных свойств PrVO_4 в сильных магнитных полях с целью выявить анизотропию намагниченности, связанную с электрон-фононным взаимодействием, представляется весьма оправданным. Следует отметить, что нижние электронные уровни Pr^{3+} имеют очень сильную температурную зависимость: при $T = 25 \text{ K}$ $E_1 = 0$, $E_2 = 28$, $E_3 = 84 \text{ cm}^{-1}$; при $T = 78 \text{ K}$ $E_1 = 0$, $E_2 = 19$, $E_3 = 78 \text{ cm}^{-1}$ [7]. Для соединений, как и PrVO_4 не подвергающихся фазовому переходу, это не характерно, и поэтому этот эффект также требует исследования.

1. Результаты эксперимента и их численный анализ

Измерения магнитных свойств монокристаллов PrVO_4 проведены на магнитометре с вибрирующим образцом в ИФП РАН в интервале температур 4–40 К и в магнитных полях до 50 кОе. Точность измерений магнитных свойств 3–5 %. На рисунке представлены зависимости намагниченности PrVO_4 от магнитного поля при $T = 4.2 \text{ K}$ и для $H \parallel [001]$, $H \parallel [100]$, $H \parallel [110]$. Эксперимент показывает отсутствие анизотропии намагниченности PrVO_4 в плоскости ab в пределах ошибки эксперимента. Как видно из этого рисунка, намагниченность PrVO_4 линейна в зависимости от магнитного поля и не имеет тенденции к «насыщению» в сильных магнитных полях. Наши экспериментальные данные для магнитной восприимчивости PrVO_4 получены на монокристаллах ($\chi_{\perp} = 0.028$, $\chi_{\parallel} = 0.007 \text{ cgsM/mol}$ при $T = 4.2 \text{ K}$) и несколько отличаются от данных работы [7]. При температурах выше 20 К таких различий практически нет. В исследованном диапазоне температур восприимчивость PrVO_4 носит ван-Флековский характер и слабо зависит от температуры, $\chi_{\perp} = 0.026 \text{ cgsM/mol}$ при $T = 40 \text{ K}$.

Теоретическая интерпретация магнитных свойств PrVO_4 при низких температурах и сильных магнитных полях основана на феноменологической модели, изложенной в [8] и впервые примененной нами



Зависимость намагниченности PrVO_4 от магнитного поля при $T = 4.2 \text{ K}$. 1 — $H \parallel [001]$; 2 — $H \parallel [100]$, [110]. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет.

для интерпретации магнитных свойств TmPO_4 . В этой модели для Pr^{3+} мы учитываем все 9 (5 синглетов и 2 дублета) энергетических уровней нижнего электронного мультиплета 3H_4 и используем точную диагонализацию гамильтониана редкоземельного иона, чтобы описать поведение намагниченности в сильных магнитных полях.

Гамильтониан редкоземельного иона в парамагнетике, где существует взаимодействие $4f$ -электронов редкоземельного иона с деформациями решетки, можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m + g_J \beta H J - \sum_i \lambda(\Gamma_i) \langle V(\Gamma_i) \rangle V(\Gamma_i). \quad (1)$$

Здесь первый член описывает взаимодействие с кристаллическим полем симметрии D_{2d} , второй член — взаимодействие с магнитным полем, третий член — взаимодействие с микро-макродеформациями соответствующих симметрий в приближении молекулярного поля, $g_J = 0.8054$, O_n^m — операторы Стивенса, $V(\Gamma_i)$ — электронные операторы симметрии Γ_i . Полная схема расчета намагниченности в таких кристаллах представлена в наших предыдущих работах [2,8]. Среднее значение операторов $\langle V(\Gamma_i) \rangle$ в зависимости от магнитного поля определяется из системы уравнений

$$\partial F / \partial \langle V(\Gamma_i) \rangle = 0,$$

где F — свободная энергия кристалла. Тогда $\langle V(\Gamma_i) \rangle$ можно представить как

$$\langle V(\Gamma_i) \rangle = \sum_l \lambda(\Gamma_i) \langle \psi_l | V(\Gamma_i) | \psi_l \rangle e^{-E_l/kT}. \quad (2)$$

Компоненты вектора намагниченности можно рассчитать, используя соотношение

$$M_\alpha = -\frac{N}{Z} \sum_l \langle \psi_l | g_J \beta J | \psi_l \rangle e^{-E_l/kT}, \quad (3)$$

где E_l — собственные значения и ψ_l — собственные функции гамильтониана (1), Z — статистическая сумма, N — число Авогадро.

Мы рассмотрели различные возможности для начального приближения параметров кристаллического поля B_n^m в PrVO_4 , в частности Eu^{3+} в YVO_4 [9] и Tm^{3+} в TVO_4 [10]. Однако использование в качестве начального приближения набора параметров кристаллического поля Nd^{3+} в YVO_4 [11] дает наилучшие результаты для описания как штарковского расщепления нижнего мультиплета 3H_4 , так и анизотропии магнитных свойств PrVO_4 в исследованном диапазоне магнитных полей и температур. Особое значение имеют величина и знак параметра B_6^4 для описания положения первого возбужденного синглета. Подгонка параметров кристаллического поля B_n^m в PrVO_4 для наилучшего описания экспериментальных данных привела к следующим результатам (см^{-1}): $B_2^0 = -77$, $B_4^0 = 71$, $B_6^0 = -68$, $B_4^4 = 970$, $B_6^4 = -200$ для

Уровни энергии и волновые функции Pr^{3+} в PrVO_4 . $T = 7$ К.

i	E_i, cm^{-1}		Γ_i	ψ_i
	ϑ [°]	τ		
1	0	0	B_1	$ 2\rangle_s$
2	35 ± 1	35	A_1	$0.75 4\rangle_s + 0.67 0\rangle$
3	85 ± 1	87	E	$0.92 \pm 1\rangle + 0.37 \mp 3\rangle$
4		171	A_2	$ 4\rangle_a$
5		195	B_2	$ 2\rangle_a$
6		343	A_1	$0.67 4\rangle_s - 0.75 0\rangle$
7		409	E	$0.37 \pm 1\rangle - 0.92 \mp 3\rangle$

$$|m\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle - | -m\rangle), \quad |m\rangle \rightarrow |^3H_4, \quad J_z = m,$$

$$|m\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m\rangle + | -m\rangle)$$

$T = 7$ К. Уровни энергии и волновые функции Pr^{3+} в PrVO_4 представлены в таблице. Следует отметить, что параметры кристаллического поля B_n^m в основном определяются низкотемпературной восприимчивостью, причем χ_1 создается за счет примешивания к основному синглету $|2\rangle_s$ компонент возбужденного дублета и отчасти за счет примешивания компонент дублета к возбужденному синглету $|0\rangle$. С повышением температуры (с заселением возбужденных уровней) при $T > 30$ К значения восприимчивости становятся менее чувствительными к изменению параметров B_n^m . Расчеты показали, что электрон-фононное взаимодействие не оказывает существенного влияния на магнитные свойства PrVO_4 . При увеличении $\lambda(\Gamma_i)$ до 200 cm^{-1} значения намагниченности практически не меняются, а зависимость намагниченности от магнитного поля остается линейной.

2. Обсуждение эксперимента

Таким образом, как эксперимент, так и расчет показывают, что электрон-фононное взаимодействие не влияет на магнитные свойства PrVO_4 . В самом деле, анализ вкладов взаимодействий $4f$ -электронов Pr^{3+} с микро- и макродеформациями различных симметрий показывает, что роль взаимодействия с деформациями симметрии B_{2g} мала в силу отсутствия матричных элементов операторов O_2^{-2} , O_4^{-2} на волновых функциях нижних электронных синглетов B_1 , A_1 и малости их на компонентах дублета E . В то же время матричные элементы операторов O_2^2 , O_4^2 : $\langle B_1 | O_n^2 | A_1 \rangle$, $\langle E_+ | O_n^2 | E_- \rangle$, определяющие возможность взаимодействия $4f$ -электронов Pr^{3+} с деформациями симметрии B_{1g} , не малы и отсутствие влияния этого взаимодействия на намагниченность PrVO_4 при $H \parallel [100]$, $[010]$ обусловлено прежде всего тем, что

возбужденный дублет лежит достаточно высоко. Индуцированные деформации ванфлековского типа не проявляют себя в эксперименте, так как, по-видимому, малы соответствующие параметры связи λ . То же можно сказать о взаимодействии с деформациями симметрии A_{1g} . В силу вышесказанного нельзя полностью исключить возможность слабого смягчения постоянной упругости $1/2(c_{11} - c_{22})$, связанного с существованием слабого взаимодействия с деформациями симметрии B_{1g} .

Как мы уже отмечали, при низких температурах происходит сильное изменение положения нижних уровней B_1 , A_1 и E с температурой, более всего меняется положение синглета A_1 . Мы попытались проанализировать изменение положения уровней энергии Pr^{3+} с изменением параметров кристаллического поля. Оказалось, что положение синглета A_1 наиболее чувствительно к изменению параметра B_6^4 , причем понижение этого синглета с ростом температуры может быть обеспечено только увеличением параметра B_6^4 . Обычно при тепловом расширении кристалла параметры кристаллического поля уменьшаются с ростом температуры, что и происходит в PrVO_4 с B_4^0 , B_6^0 , B_4^4 . Действительно, при $T = 7$ К $B_2^0 = -77$, $B_4^0 = 71$, $B_6^0 = -68$, $B_4^4 = 970$, $B_6^4 = -200$ (cm^{-1}), при $T = 25$ К $B_2^0 = -77$, $B_4^0 = 70$, $B_6^0 = -66$, $B_4^4 = 950$, $B_6^4 = -207$ (cm^{-1}), при $T = 78$ К $B_2^0 = -77$, $B_4^0 = 68$, $B_6^0 = -64$, $B_4^4 = 930$, $B_6^4 = -213$ (cm^{-1}).

Для интерпретации подобных изменений параметров B_n^m мы использовали модель обменных зарядов в форме, представленной в работе [12]. Параметры кристаллического поля можно записать в виде

$$B_n^m = (B_n^m)_q + (B_n^m)_s,$$

где первое слагаемое описывает вклад точечных зарядов, а второе — вклад перекрывания волновых функций лигандов O^{-2} и редкоземельных ионов. Величина параметров B_2^0 практически полностью определяется вкладом решеточных сумм, в то время как от 50 до 80% величины параметров B_6^0 , B_4^4 и B_6^4 обусловлено вкладом от перекрывания волновых функций. Так же как и в [12], в расчетах мы использовали следующие параметры модели: $X = -1.05|e|$, $G_1 = 8$, $G_2 = 0$. Изменение структуры ортованадатов DyVO_4 , GdVO_4 , YVO_4 было исследовано в работах [13–15] в диапазоне температур 300–940 К. Было обнаружено, что тепловое расширение существенно анизотропно, и были получены аппроксимационные формулы для параметров a и c . Например, для YVO_4

$$a = 7.1259 - 6.841 \cdot 10^{-6}T + 2.3341 \cdot 10^{-8}T^2 \text{ \AA},$$

$$c = 6.2784 + 5.8023 \cdot 10^{-5}T - 1.0144 \cdot 10^{-8}T^2 \text{ \AA}.$$

Анализ структурных данных показывает, что характер изменения параметров a и c должен сохраняться и ниже 300 К, поэтому для оценки изменения параметров кристаллического поля при низких температурах мы использовали эти аппроксимационные формулы. Остановимся на расчете параметра B_6^4 , который интересует нас более всего. Здесь вклад от перекрывания волновых функций разбивается на две почти равные части с разными знаками, которые обусловлены соответственно вкладами 4 ионов O^{-2} , расположенных на $R_1 = 2.4398 \text{ \AA}$ от редкоземельного иона и 4 ионов O^{-2} , расположенных на $R_2 = 2.296 \text{ \AA}$ (при

$T = 0$). Это приводит к значительному изменению B_6^4 (на 5 %) при относительно малом изменении параметров a и c в диапазоне температур 0–80 К. Анизотропия изменения параметров a и c с температурой (параметр a здесь практически не меняется) в свою очередь определяет правильное направление (увеличение) изменения параметра B_6^4 . Остальные параметры кристаллического поля при этом, как и следовало ожидать, уменьшаются на 2–3 %, за исключением B_2^0 , который, как следует из анализа изменения решеточных сумм с температурой, может уменьшаться лишь на 0.2 %. Таким образом, в рамках такой достаточно простой модели и с использованием аппроксимационных формул для a и c (поскольку точные значения a и c и их изменение при низких температурах не исследованы) мы получили вполне удовлетворительное качественное объяснение поведения нижних электронных уровней B_1 , A_1 и E с температурой.

В заключение авторы выражают благодарность Ю.П. Удалову и Т.Ю. Чемяковой за предоставленные монокристаллы.

Список литературы

- [1] Иоффе В.А., Андроненко С.И., Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Бажан А.Н., Базан Ч. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 11. С. 586–590.
- [2] Андроненко С.И., Бажан А.Н., Мезенцева Л.П., Бондарь И.А., Иоффе В.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2473–2479.
- [3] Андроненко С.И., Бажан А.Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 35–41.
- [4] Андроненко С.И., Бажан А.Н., Иоффе В.А., Удалов Ю.П. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 609–613.
- [5] Goto T., Namaki A., Fujimura T., Unoki H. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 5. P. 1613–1623.
- [6] Baglio J.A., Sovers O.J. // J. Solid. St. Chem. 1971. V. 3. N 3. P. 458–465.
- [7] Bleaney B., Harley R.T., Ryan J.F., Wells M.R., Wiltshire M.C.K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. N 14. P. 3059–3069.
- [8] Андроненко С.И., Бажан А.Н., Бондарь И.А., Иоффе В.А., Малкин Б.З., Мезенцева Л.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. N 2. С. 423–429.
- [9] Brecher C.A., Samuelson H., Lempicki A., Riley R., Peters T. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 2. P. 178–187.
- [10] Wortman P.E., Leavitt R.P., Morrison C.A. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 3. P. 591–593.
- [11] Tanner P.A., Edelstein N. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 152. N 2/3. P. 140–145.
- [12] Пекуровский В.П., Андроненко С.И. // ФТТ. 1984. Т. 26. N 11. С. 3440–3442.
- [13] Reddy N.R., Murthy K.S., Rao K.V.K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. N 5. P. 1422–1424.
- [14] Reddy C.V.V., Kistaiah P., Murthy K.S. // J. Phys. D. 1985. V. 18. N 6. P. L27–L30.
- [15] Reddy C.V.V., Murthy K.S., Kistaiah P. // Sol. State. Comm. 1988. V. 67. N 5. P. 545–547.

Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
9 февраля 1994 г.