

Аномалии теплового расширения DyVO_4 , обусловленные квадрупольным упорядочением

© З.А. Казей, Н.П. Колмакова*, И.Б. Крынецкий, А.А. Сидоренко*, Л.В. Такунов*

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

*Брянский государственный технический университет,
241035 Брянск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 26 мая 1999 г.)

Экспериментально и теоретически исследовано тепловое расширение кристалла DyVO_4 в области структурного фазового перехода ян-теллеровской природы и впервые изучено проявление полносимметричных магнитоупругих взаимодействий при этом переходе. На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и теплового расширения вдоль неактивного ян-теллеровского направления в базисной плоскости для DyVO_4 обнаружены характерные магнитоупругие аномалии при $T < T_c$, обусловленные упорядочением квадрупольных моментов иона Dy^{3+} . В рамках общего формализма кристаллического поля рассчитаны магнитоупругие вклады в тепловое расширение от полносимметричных $\varepsilon^{\alpha 1}$, $\varepsilon^{\alpha 2}$ и низкосимметричной ε^γ мод и из данных по спектроскопии и спонтанной деформации получены значения полного квадрупольного коэффициента G^γ и магнитоупругого коэффициента B^γ . Показано, что тепловое расширение кристалла DyVO_4 как в тетрагональной, так и в ромбической фазах хорошо описывается в рамках общей модели на основе единого для обеих фаз набора параметров взаимодействий.

Работа поддержана частично Министерством образования Российской Федерации (гранты № 97-0-7.3-115 и 97-0-7.3-157).

1. Редкоземельные окисные соединения с тетрагональной структурой циркона RXO_4 ($X = \text{V}, \text{P}, \text{As}$; R — редкоземельный (РЗ) ион), как известно, характеризуются значительными одноионным магнитоупругим и парным квадрупольным взаимодействиями. Параметры взаимодействий для полносимметричных и низкосимметричных мод были определены при детальном исследовании теплового расширения и магнитоупругости в тетрагональной фазе с учетом всех особенностей кристаллического поля [1,2]. Эти взаимодействия обуславливают существенные магнитоупругие эффекты и приводят в ряде случаев (TbVO_4 , DyVO_4 , TmVO_4) к спонтанному упорядочению квадрупольных моментов РЗ ионов [3], сопровождаемому ромбической деформацией кристаллической решетки и составляющему суть структурных фазовых переходов ян-теллеровской природы в РЗ цирконах.

Описание низкосимметричной фазы в РЗ цирконах в литературе чаще всего проводится на основе модельного псевдоспинового гамильтониана, который позволяет описать только доминирующие магнитоупругие эффекты при упорядочении квадрупольных моментов РЗ ионов, но не дает возможности провести последовательное сравнение с описанием тетрагональной фазы. Однако сравнение магнитоупругих взаимодействий разной симметрии для структуры циркона показывает, что полносимметричные взаимодействия не являются пренебрежимо малыми [4] и также должны приводить к наблюдаемым магнитоупругим эффектам при квадрупольном упорядочении. В частности, упорядочение квадрупольных моментов РЗ ионов сопровождается не только ромбическим искаже-

нием кристаллической структуры, но и приводит, как показали наши исследования TbVO_4 [5], к изменению объема и степени тетрагональности решетки. Представляет несомненный интерес исследование аналогичных магнитоупругих эффектов при квадрупольном упорядочении в DyVO_4 и их сравнение для двух кристаллов, характеризующихся различными типами искажения решетки.

2. Для расчета РЗ вклада в тепловое расширение как в тетрагональной, так и в ромбической фазах при наличии магнитного поля используем гамильтониан $H = H_{CF} + H_{ME} + H_Q + H_Z$, включающий в себя гамильтонианы кристаллического поля H_{CF} , одноименного магнитоупругого H_{ME} и парного квадрупольного H_Q взаимодействий, записанных через эквивалентные операторы Стевенса O_n^m , и зеемановское взаимодействие H_Z с внешним полем

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

$$H_{ME} = -\alpha_J [(B^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}) O_2^0 + B^\gamma \varepsilon^\gamma O_2^2 + B^\delta \varepsilon^\delta P_{xy}], \quad (2)$$

$$H_Q = -\alpha_J^2 (K^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 + K^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 + K^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}), \quad (3)$$

$$H_Z = g_J \mu_B J H, \quad \left(P_{xy} = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \right). \quad (4)$$

В этих выражениях α_J , β_J , γ_J — параметры Стевенса, B_n^m — параметры кристаллического поля (число которых для тетрагональной симметрии равно пяти), B^μ — магнитоупругие коэффициенты, K^μ — константы парных квадрупольных взаимодействий, g_J — фактор Ланде, J — оператор углового момента РЗ иона,

μ_B — магнетон Бора. В гамильтонианах H_{ME} и H_Q в явном виде выписаны лишь инварианты, актуальные для рассматриваемых магнитоупругих эффектов. Инварианты ε -симметрии опущены, поскольку в отсутствие внешних воздействий соответствующей симметрии для $DyVO_4$ они не дают никакого вклада.

После замены в магнитоупругом гамильтониане H_{ME} деформаций ε^μ их равновесными значениями, полученными при минимизации свободной энергии по деформациям и выражающимися через наблюдаемые величины от соответствующих квадрупольных операторов, гамильтониан H_{ME} становится подобен H_Q и оба члена могут быть приведены к обобщенному квадрупольному гамильтониану

$$H_{QT} = H_Q + H_{ME} \\ = -\alpha_J^2 (G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^2 + G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 + G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}). \quad (5)$$

Полные квадрупольные константы G^μ имеют вклад как от одноионного магнитоупругого взаимодействия B^μ , так и от парного квадрупольного K^μ (C_0^μ — базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий)

$$G^\mu = G_{ME}^\mu + K^\mu = \frac{(B^\mu)^2}{C_0^\mu} + K^\mu \quad (\mu = \gamma, \delta). \quad (6)$$

Отметим, что для РЗ цирконов одноионный магнитоупругий вклад G_{ME}^μ является, как правило, определяющим и в случае отсутствия взаимодействия через оптические фононы для каждой из мод справедливо соотношение $K^\mu/G_{ME}^\mu = -1/3$ [6].

Член $\alpha_J^2 G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2$ в гамильтониане H_{QT} , соответствующий деформации $\gamma = (B_{1g}^-)$ симметрии, отличен от нуля только при наличии соответствующих внешних воздействий, например магнитного поля вдоль оси [100] либо в низкосимметричной фазе. В последнем случае имеет место спонтанный фазовый переход, сопровождающийся упорядочением квадрупольных моментов $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle = \alpha_J (1/Z) \sum_i \langle i | O_2^2 | i \rangle \exp(-E_i/k_B T)$ РЗ ионов (E_i — уровни энергии РЗ иона, вычисленные на основе гамильтониана $H = H_{CF} + H_{QT}$, Z — статистическая сумма). Это означает, что при $T < T_c$ соответствующее тепловое среднее $Q_2(T)$, рассчитываемое самосогласованным образом, отлично от нуля в отсутствие внешнего поля. Необходимым условием существования такого квадрупольного упорядочения является достаточно большая величина полной квадрупольной константы G^γ , а также благоприятная электронная структура РЗ иона, для которой характерно наличие низко расположенных "квадрупольных" уровней. Именно эти условия реализуются в $DyVO_4$ в отношении квадрупольного момента Q_2 . Упорядочение квадрупольных моментов Q_2 сопровождается ромбическим искажением структуры B_{1g} -типа, величина которого определяется соотношением

$$\varepsilon^\gamma = \alpha_J B^\gamma \langle O_2^2 \rangle / C_0^\gamma = A^\gamma Q_2 \quad (A^\gamma = B^\gamma / C_0^\gamma).$$

РЗ вклад в тепловое расширение можно найти обычным образом из условия минимума свободной энергии, включающей магнитоупругий и упругий члены, по компонентам тензора деформации. Проводя расчеты аналогично выполненным в [1], можно показать, что вклад в тепловое расширение в искаженной фазе вдоль тетрагональной оси в отсутствие внешнего поля обусловлен только полносимметричными модами: изотропной $\varepsilon^{\alpha 1}$ и тетрагональной $\varepsilon^{\alpha 2}$. Вдоль осей [100], [010] и [110], кроме того, имеется вклад от спонтанной ромбической деформации ε^γ , который для неактивного янтеллеровского направления [110] $\equiv a'$ квадратичен по спонтанной деформации

$$\frac{\Delta c_{ME}}{c} = A_1 \Delta Q_0, \quad \frac{\Delta a'_{ME}}{a'} = A_2 \Delta Q_0 - \frac{3}{4} (A^\gamma Q_2)^2, \\ \frac{\Delta a_{ME}}{a} = A_2 \Delta Q_0 - \frac{A^\gamma Q_2}{\sqrt{2}}, \\ \frac{\Delta b_{ME}}{b} = A_2 \Delta Q_0 + \frac{A^\gamma Q_2}{\sqrt{2}}, \quad (7)$$

где $Q_0(T) = \alpha_J \langle O_2^0 \rangle = \alpha_J (1/Z) \sum_i \langle i | O_2^0 | i \rangle \exp(-E_i/k_B T)$. Выражения для коэффициентов A_1 и A_2 , зависящих от магнитоупругих и упругих коэффициентов, имеют тот же вид, что и в тетрагональной фазе [1].

3. Измерения были проведены на монокристаллических образцах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в платиновых тиглях. Магнитоупругие аномалии теплового расширения кристалла $DyVO_4$ при структурном фазовом переходе исследовались с помощью проволочных тензодатчиков и с помощью емкостного датчика деформации, относительная точность измерения которых была не хуже 10^{-6} . Измерения проводились как в отсутствие, так и при наличии магнитного поля, что позволяло контролируемым образом менять доменную структуру образца ниже T_c .

4. Искажение решетки и магнитоупругие аномалии параметров при квадрупольном упорядочении в $DyVO_4$ значительно меньше, чем в $TbVO_4$, что требует использования более чувствительных методик. Для исследования ромбической деформации B_{1g} -симметрии $\varepsilon^\gamma = (b - a)\sqrt{2a_0}$ (рис. 1) с помощью емкостного датчика деформации измерялось тепловое расширение $\Delta l/l$ кристалла $DyVO_4$ вдоль оси [100] в магнитном поле $H = 20$ кОе параллельном и перпендикулярном Δl , которое делает кристалл монодоменным с легкой осью вдоль поля. Таким образом, для $\mathbf{H} \parallel [100] \parallel \Delta l$ тепловое расширение измеряется вдоль ромбической a -оси, а для $\mathbf{H} \parallel [010] \perp \Delta l$ — вдоль b -оси, где в соответствии с общепринятой установкой для ромбической структуры $a < b$. Из рис. 1 видно, что искажение решетки в отсутствие поля происходит при температуре $T_c \sim 14$ К (вставка на рис. 1) и ромбическая деформация при $T = 0$ К составляет $\varepsilon^\gamma = 36.8 \cdot 10^{-4}$, что хорошо согласуется с литературными данными [7].

Аномалия теплового расширения кристалла DyVO_4 вдоль оси $[100]$ при $H = 0$ составляет $7 \cdot 10^{-4}$, т.е. существенно меньше, чем спонтанная деформация решетки. Это означает, что в отсутствие поля образец ниже T_c находится в полидоменном состоянии и имеет лишь небольшую преимущественную ориентацию b -осей доменов вдоль направления измерения Δl . Отметим также значительный "хвост" $\Delta l(T)/l$ при $T > T_c$, свидетельствующий о существовании искажения B_{1g} -симметрии выше T_c , обусловленного, по-видимому, механическими напряжениями. Аналогичные эффекты наблюдались и обсуждались ранее для кристалла TmVO_4 [8]. Измерение теплового расширения в магнитном поле позволяет стабилизировать доменную структуру и исследовать температурную зависимость спонтанной деформации для монодоменного образца, однако магнитное поле увеличивает температуру перехода и заметно размывает переход вблизи T_c . Это согласуется с результатами численного расчета температурной зависимости искажения решетки DyVO_4 в магнитном поле в псевдоспиновом формализме [9] и с нашими расчетами в более общем формализме кристаллического поля (сравните кривые 1 и 2 на рис. 1).

Аномалии параметров $\Delta c/c$ и $\Delta a'/a'$ при квадрупольном упорядочении в DyVO_4 , обусловленные полносимметричными магнитоупругими модами $\varepsilon^{\alpha 1}$ и $\varepsilon^{\alpha 2}$, существенно меньше спонтанной ромбической деформации ε^γ и поэтому требуют особых условий наблюдения на фоне эффектов, связанных с переориентацией янтеллеровских доменов. Измерение теплового расширения $\Delta c(T)/c$ вдоль тетрагональной оси DyVO_4 проводилось с помощью тензодатчиков, наклеенных в плоскостях кристалла $(a-c)$ и $(a'-c)$. Обе кривые обнаруживают одинаковое аномальное поведение, сопровождающееся ростом параметра c при понижении температуры от 30 К вплоть до $T_c = 14$ К (кривая 1 на рис. 2) в соответствии с теоретическими расчетами. Вблизи T_c рост $\Delta c/c$ за-

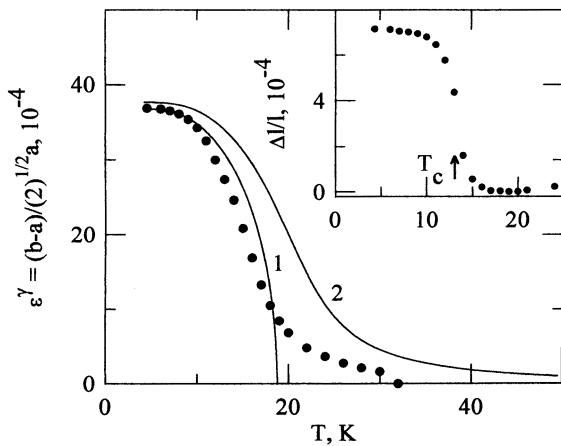


Рис. 1. Экспериментальная (точки, $H = 20$ кОе) и рассчитанные (кривые 1 — $H = 0$, 2 — $H = 20$ кОе) зависимости ромбического искажения γ симметрии в DyVO_4 . На вставке показана зависимость $\Delta l/l$ вдоль оси $[010]$ в отсутствие поля для полидоменного образца.

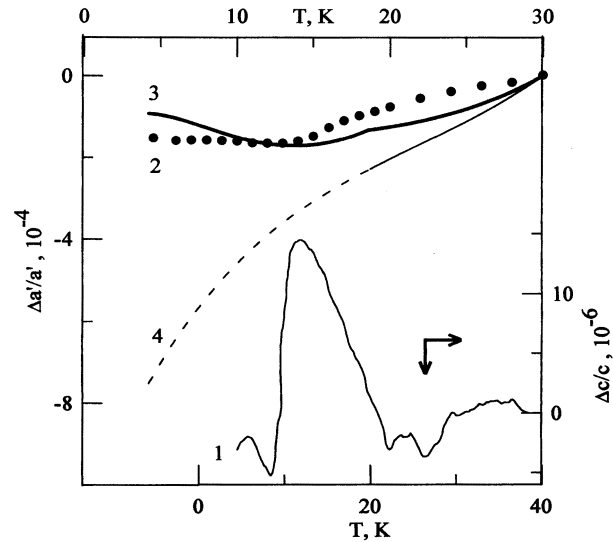


Рис. 2. Относительные изменения с температурой параметров $\Delta c/c$ (кривая 1, $H = 0$), и $\Delta a'/a'$ (кривая 2, $H = 30$ кОе, $\mathbf{H} \parallel [110]$) в DyVO_4 . Кривые 3 ($H = 30$ кОе, $\mathbf{H} \parallel [110]$) и 4 ($H = 0$) — зависимости $\Delta a'/a'$, рассчитанные при наличии и в отсутствие структурного перехода соответственно.

медляется, и ниже критической температуры поведение $\Delta c/c$ для двух условий измерения различно и отличается от того, что предсказывают расчеты. Это, очевидно, связано с процессами перестройки доменной структуры в кристалле ниже T_c .

При перестройке доменной структуры ромбические оси a и b в домене меняются местами, что сопровождается локальной деформацией растяжения-сжатия датчика в перпендикулярном направлении $\varepsilon \sim (b-a)/a \sim 5 \cdot 10^{-3}$. При этом, поскольку длина перпендикулярных замыкающих звеньев в проволочном датчике составляет $\sim 5\%$ от длины "рабочих" звеньев, деформация $\varepsilon \sim 5 \cdot 10^{-3}$ должна приводить к аномалиям порядка $25 \cdot 10^{-5}$ на кривой $\Delta c(T)/c$ монодоменного образца вдоль тетрагональной оси. Для полидоменного образца в отсутствие внешнего поля вклад от доменных процессов существенно (примерно на порядок) меньше и составляет $\sim 20 \cdot 10^{-6}$ (рис. 2). При измерении уже в достаточно слабом магнитном поле 10–20 кОе, стабилизирующем доменную структуру, скачки на кривых $\Delta c/c$ исчезают, однако наблюдаемое поведение теплового расширения вдоль оси c не соответствует предсказываемому расчетами. Таким образом, измерения с помощью проволочных тензодатчиков не позволяют надежно регистрировать аномалии на параметрах $\Delta c/c$ или $\Delta a'/a'$, обусловленные полносимметричными модами $\varepsilon^{\alpha 1}$, $\varepsilon^{\alpha 2}$.

Измерения с помощью емкостного датчика деформации априори лучше, так как в принципе не дают вклада от перпендикулярной компоненты деформации (рис. 2). Действительно, кривая $\Delta a'/a'$ вдоль оси $[110]$ обнаруживает ниже T_c характерную аномалию в виде плато (кривая 2), которая качественно соответствует тому, что предсказывают расчеты в рамках кристаллического

поля (кривая 3, см. далее). В отсутствие структурного перехода для $H = 0$ тепловое расширение $DyVO_4$ вдоль оси a' продолжало бы изменяться с возрастающей производной $d(\Delta a'/a')/dT$ вплоть до 4 К (кривая 4). Для того чтобы стабилизировать доменную структуру, измерения проводились в постоянном магнитном поле $H = 30$ кОе, параллельном измеряемой деформации. Магнитное поле $\mathbf{H} \parallel [110]$ не делает кристалл $DyVO_4$ однодоменным, однако индуцирует в кристалле длинные тонкие полосовые домены [10], границы которых перпендикулярны полю и проходят по плоскостям типа (110).

5. Гамильтониан $H = H_{CF} + H_{QT} + H_Z$ позволяет описать особенности теплового расширения кристалла $DyVO_4$ при квадрупольном упорядочении с использованием набора параметров взаимодействий, общего для тетрагональной и ромбической фаз. Проблема кристаллического поля в $DyVO_4$ в настоящее время далека от окончательного решения, поскольку отсутствуют полные спектроскопические данные для иона Dy^{3+} в $DyVO_4$ в тетрагональной и ромбической фазах. Имеющиеся в литературе наборы параметров кристаллического поля, например [11], не описывают известные спектроскопические данные и, в частности, приводят к расщеплению двух нижних кримерсовых дублетов в тетрагональной фазе на величину менее 1.5 cm^{-1} в отличие от экспериментального значения 9 cm^{-1} [12,13].

На основе имеющихся экспериментальных данных были определены параметры кристаллического поля ($B_2^0 = -114$, $B_4^0 = 50$, $B_4^4 = 973$, $B_6^0 = -59$ и $B_6^4 = 182$ К), которые удовлетворительно описывают эксперимент и достаточно близки к наборам для других РЗ ванадатов, например $HoVO_4$ [14], кристаллическое поле которого считается надежно установленным. В дальнейших расчетах мы использовали эти параметры кристаллического поля, коэффициенты $A_1 = 0.31 \cdot 10^{-2}$, $A_2 = -0.39 \cdot 10^{-2}$ для $DyVO_4$, определенные нами из аномалий теплового расширения в тетрагональной фазе [1], и значение упругого модуля $C_0^T = 1.24 \cdot 10^6$ К для $DyVO_4$ [15]. Рассматривая, как это принято, ромбическую фазу $DyVO_4$ как малое ($\epsilon^\gamma \sim 10^{-3}$) искажение тетрагональной, естественно использовать для расчета магнитоупругого вклада в тепловое расширение в ромбической фазе эти же коэффициенты. Величина ромбического параметра кристаллического поля $B_2^2 = -\alpha_J G^\gamma \langle O_2^2 \rangle = 57.9$ К подбиралась так, чтобы описать наблюдаемое на эксперименте изменение спектра в квадрупольно упорядоченной фазе [12,13]. Известно, что при $T > T_c$ ион Dy^{3+} в диспрозиевом ванадате имеет два нижних кримерсовых дублета, разделенных 9 cm^{-1} (остальные возбужденные состояния отделены значительной щелью), а ниже T_c дублеты раздвигаются и расстояние между ними увеличивается до 27 cm^{-1} .

С указанными параметрами была рассчитана зависимость параметра порядка фазового перехода $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ (рис. 3) и получена критическая температура $T_c = 18.7$ К, которая заметно превышает наблюдаемую на эксперименте, описанном в данной

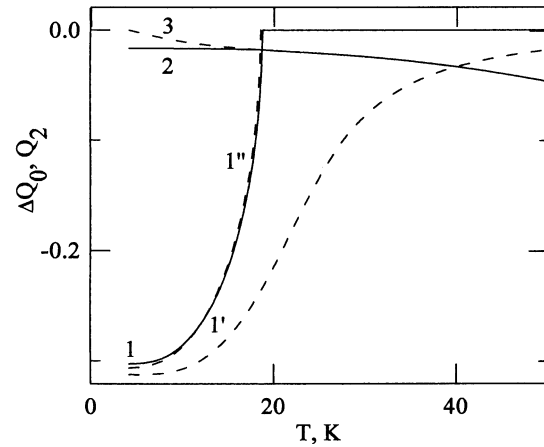


Рис. 3. Рассчитанные зависимости квадрупольных моментов Q_2 (кривые 1 — $H = 0$, 1' — $H = 30$ кОе, $\mathbf{H} \parallel [100]$; 1'' — $H = 30$ кОе, $\mathbf{H} \parallel [110]$) и $\Delta Q_0(T) = Q_0(T) - Q_0(0)$ в ромбической (кривая 2) и тетрагональной (кривая 3) фазах $DyVO_4$.

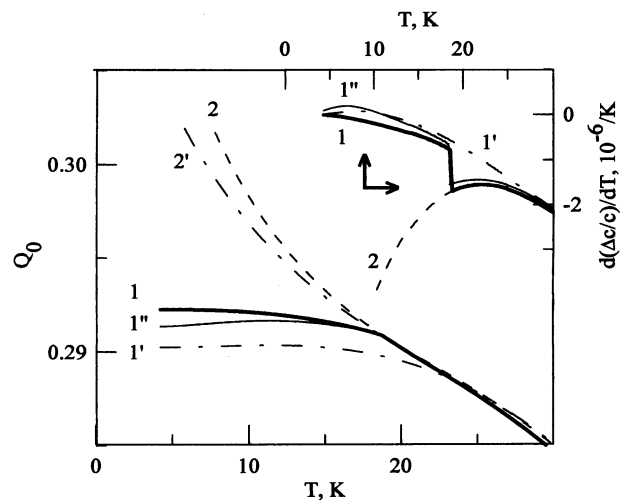


Рис. 4. Рассчитанные зависимости квадрупольного момента $Q_0(T, H)$ для магнитного поля $H = 0$ (кривые 1, 2) и $H = 30$ кОе ($\mathbf{H} \parallel [100]$ — кривые 1', 2'; $\mathbf{H} \parallel [110]$ — кривая 1'') в ромбической и тетрагональной (кривые 2, 2') фазах $DyVO_4$. На вставке показаны рассчитанные зависимости коэффициента теплового расширения $d(\Delta c/c)/dT$ вдоль тетрагональной оси при тех же условиях.

работе и известном из литературы [16]. Характерно, что критическая температура определяется, главным образом, щелью между дублетами в ромбической фазе и различные наборы параметров кристаллического поля, включая рассмотрение в рамках псевдоспинового формализма, приводят к практически одинаковым ее значениям. Проблема завышенной рассчитанной температуры перехода для $DyVO_4$ хорошо известна в литературе (см., например, [17]) и связывается с применимостью приближения среднего поля для этого кристалла. Рассчитанная зависимость $Q_2(T)$ отражает

изменение ромбического искажения ε^γ с температурой (кривая 1 на рис. 1) и экспериментальная величина деформации $\varepsilon^\gamma = 36.8 \cdot 10^{-4}$ при 0 К приводит к магнитоупругому коэффициенту $B^\gamma = 15 \cdot 10^3$ К.

Зависимость $Q_2(T)$ позволяет рассчитать изменение спектра и волновых функций иона Dy^{3+} ниже T_c и далее температурные зависимости квадрупольного момента $Q_0(T)$ в ромбической (кривая 2) и тетрагональной (кривая 3) фазах, показанные на рис. 3. Для квадрупольного момента Q_0 , который отличен от нуля уже в тетрагональной фазе, упорядочение квадрупольных моментов Q_2 сопровождается скачком на производной dQ_0/dT (рис. 4), что в свою очередь обуславливает скачок на температурной зависимости коэффициента теплового расширения вдоль тетрагональной оси $d(\Delta c/c)/dT$ или вдоль неактивного ян-теллеровского направления $d(\Delta a'/a')/dT$. Определенные выше значения параметра B_2^γ и магнитоупругого коэффициента B^γ приводят к значениям полной квадрупольной константы $\alpha_J^2 G^\gamma = 7.6$ мК и магнитоупругого вклада в нее $\alpha_J^2 G_{ME}^\gamma = 7.3$ мК. Таким образом, для $DyVO_4$ вклад парного квадрупольного взаимодействия K^γ близок к нулю (в пределах ошибки эксперимента положителен) и теоретическое сопротивление $K^\gamma/G_{ME}^\gamma = -1.3$ не выполняется, что может свидетельствовать о заметном вкладе оптических фононов.

На рис. 3 и 4 приведены также рассчитанные зависимости $Q_2(T, H)$ и $Q_0(T, H)$ для $H = 30$ кОе ($\mathbf{H} \parallel [100]$ — кривые 1' и 2', $\mathbf{H} \parallel [110]$ — кривые 1''), показывающие влияние поля различной ориентации на критическую температуру, параметр порядка и магнитоупругие аномалии теплового расширения. Поле H вдоль направления спонтанной ромбической деформации, как видно, размывает аномалии на зависимостях квадрупольных моментов $Q_2(T, H)$ и $Q_0(T, H)$ и заметно увеличивает температуру перехода. Влияние поля $\mathbf{H} \parallel [110]$, имеющего иную симметрию, чем параметр порядка, носит другой характер и намного слабее. Видно, что температура перехода немного уменьшается (на 0.2 К в поле 30 кОе), но аномалии как на $Q_2(T, H)$, так и на $Q_0(T, H)$ остаются по-прежнему резкими. В частности, скачок на температурной зависимости коэффициента теплового расширения вдоль тетрагональной оси $d(\Delta c/c)/dT$ в поле $\mathbf{H} \parallel [110]$ остается столь же резким (вставка на рис. 4).

Зависимости $Q_2(T, H)$, $Q_{xy}(T, H) = \alpha_J(P_{xy})(T, H)$ и $Q_0(T, H)$ позволяют разделить различные вклады в тепловое расширение в $DyVO_4$ вдоль неактивного ян-теллеровского направления $\Delta a'/a'$ (рис. 5). В тетрагональной фазе в поле $\mathbf{H} \parallel [110]$ имеются только вклады $(\Delta a'/a')_\alpha = A_2 \Delta Q_0$ и $(\Delta a'/a')_\delta = A^\delta Q_{xy}/\sqrt{2}$, обусловленные полностью симметричными $\varepsilon^{\alpha 1}$, $\varepsilon^{\alpha 2}$ и ромбической ε^δ модами соответственно, сумма которых показана на рис. 5 кривой 1, а ниже T_c в отсутствие перехода — штриховой кривой. При квадрупольном упорядочении эти вклады меняются (кривые 2 и 3) и возникает дополнительный вклад $(\Delta a'/a')_\gamma = -3(\varepsilon^\gamma)^2/4$ от ромбической моды ε^γ (кривая 4). Результирующая кривая 5

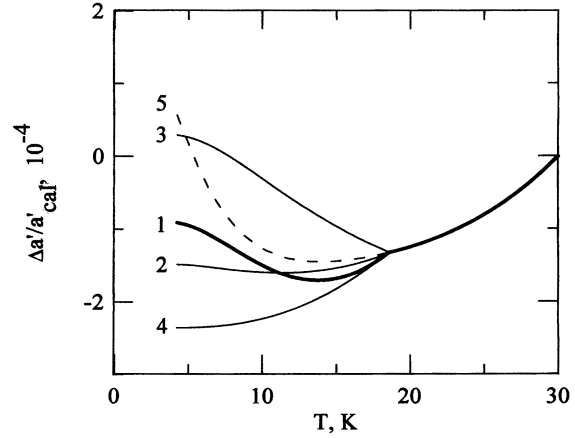


Рис. 5. Рассчитанные вклады в зависимость $\Delta a'/a'$ (1) в $DyVO_4$ для $\mathbf{H} \parallel [110]$ от полностью симметричных $\varepsilon^{\alpha 1}$, $\varepsilon^{\alpha 2}$ (2) и ромбических ε^δ и ε^γ (3, 4) деформаций при наличии и в отсутствие структурного перехода (5), сумма вкладов от полностью симметричных $\varepsilon^{\alpha 1}$, $\varepsilon^{\alpha 2}$ и ромбической ε^δ деформаций.

достаточно хорошо описывает эксперимент вдоль оси a' и, в частности, характерную аномалию в виде плато ниже T_c . Таким образом, квадрупольное упорядочение в $DyVO_4$ сопровождается изломом на кривой $\Delta a'/a'$ при T_c и изменением знака $d(\Delta a'/a')/dT$ при более низких температурах. На экспериментальной зависимости $\Delta a'/a'$ аномалия при T_c размыта из-за внутренних напряжений в кристалле (так же как и на зависимости $\Delta a/a$ при $H = 0$), но изменение знака коэффициента теплового расширения при более низкой температуре наблюдается отчетливо (рис. 2). Отметим, что рассчитанная зависимость $\Delta a'/a'$ неожиданно хорошо описывает эксперимент количественно, хотя экспериментально тепловое расширение измерялось относительно эталонного образца, поправка на тепловое расширение которого не вводилась ввиду отсутствия таких данных при низких температурах.

Представляет интерес сравнение магнитоупругих аномалий теплового расширения при квадрупольном упорядочении для кристаллов $DyVO_4$ и $TbVO_4$ [5]. Величины спонтанных квадрупольных моментов Q_2 или Q_{xy} , обуславливающих ромбическую деформацию, для $DyVO_4$ в 2 раза больше, тогда как ромбическая деформация ε^γ для него, наоборот, существенно (примерно в 5 раз) меньше. Это обусловлено, главным образом, большим значением упругой константы C_0^δ по сравнению с константой C_0^δ для структуры циркона. Изменение квадрупольного момента Q_0 в ромбической фазе по отношению к тетрагональной (разница между кривыми 2 и 3) для $DyVO_4$, наоборот, в 2 раза меньше, чем для $TbVO_4$. Однако магнитоупругие аномалии теплового расширения при квадрупольном упорядочении, обусловленные полностью симметричным взаимодействием и описываемые квадрупольным моментом Q_0 , остаются достаточно выраженными в $DyVO_4$, как можно видеть из рис. 2.

6. В настоящей работе проведены экспериментальное и теоретическое исследования аномалий теплового расширения кристалла $DyVO_4$, обусловленных упорядочением квадрупольных моментов Q_2 иона Dy^{3+} . Рассчитанные кривые достаточно хорошо описывают эксперимент как в тетрагональной, так и в ромбической фазах на основе единого для обеих фаз набора параметров взаимодействия. Значение магнитоупругого коэффициента $B^\gamma = 15.1 \cdot 10^3$ К для $DyVO_4$ близко к значениям этого коэффициента для $DyPO_4$ и $HoVO_4$ ($B^\gamma = 10.4 \cdot 10^3$, $9.9 \cdot 10^3$ К соответственно), найденным из комплексных исследований магнитоупругих эффектов в тетрагональной фазе этих цирконов [4,18]. Для $DyVO_4$ получены значения полной квадрупольной константы $\alpha_j^2 G^\gamma = 7.6$ мК и магнитоупругого вклада в нее $\alpha_j^2 G_{ME}^\gamma = 7.3$ мК, т.е. вклад парного квадрупольного взаимодействия K^γ близок к нулю и теоретическое соотношение $K^\gamma / G_{ME}^\gamma = -1/3$ не выполняется, что может свидетельствовать о заметной роли оптических фононов. Следует отметить, что $DyVO_4$, является единственным кристаллом в семействе цирконов, для которого реализуется квадрупольное упорядочение γ симметрии, что объясняет повышенный интерес к этому кристаллу.

В заключение подчеркнем, что в данной работе в отличие от большинства работ, посвященных исследованию искаженной фазы в РЗ цирконах, расчеты выполнены в более общей модели кристаллического поля. Ранее рассматривался вклад в тепловое расширение РЗ цирконов с кооперативным эффектом Яна–Теллера только от доминирующей ян-теллеровской моды, а вклад от полносимметричных мод не учитывался. При этом предполагалось, что упорядочение квадрупольных моментов сопровождается только ромбическим искажением кристалла в базисной плоскости и не вызывает объемной или тетрагональной деформаций. Хотя указанный вклад и заметно меньше первого в силу иерархии магнитоупругих и упругих коэффициентов в структуре циркона, нами обнаружено, что он обуславливает тем не менее наблюдаемые магнитоупругие эффекты. Отметим, что расчет этого вклада, пропорционального изменению квадрупольного момента Q_0 , требует выхода за рамки псевдоспинового формализма и учета всех особенностей смешивания в кристаллическом поле. При этом для квадрупольного момента $Q_0(T)$, который отличен от нуля уже в тетрагональной фазе, при упорядочении квадрупольного момента Q_2 наблюдается особенность на производной dQ_0/dT , которая обуславливает аномалии типа скачка на температурной зависимости коэффициента теплового расширения вдоль тетрагональной оси или вдоль неактивного ян-теллеровского направления a' в базисной плоскости.

Список литературы

- [1] З.А. Казей, Н.П. Колмакова. ЖЭТФ **109**, 5, 1687 (1996).
- [2] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B51**, 21, 15 103 (1995).
- [3] G.A. Gehring, K.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
- [4] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. **B50**, 17, 12 625 (1994).
- [5] З.А. Казей, Н.П. Колмакова, А.А. Сидоренко, Л.В. Такунов. ФТТ **40**, 9, 1663 (1998).
- [6] R.T. Harley, W. Hayes, S.R.P. Smith. J. Phys. **C5**, 10, 1501 (1972).
- [7] H.Gobel, G. Will. Phys. Stat. Sol. (b) **9**, 1, 932 (1972).
- [8] З.А. Казей. ФТТ **40**, 4, 701 (1998).
- [9] E. Pytte. Phys. Rev. **9**, 3, 932 (1974).
- [10] A. Kasten, P.J. Becker. Int. J. Magn. **5**, 1–3, 157 (1973).
- [11] M.-D. Guo, A.T. Aldred, S.-K. Chan. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 3, 229 (1987).
- [12] R.T. Harley, W. Hayes, S.R. Smith. Solid Stat. Commun. **9**, 9, 515 (1971).
- [13] C.J. Ellis, K.A. Gehring, M.J.M. Leask, R.L. White. J. Phys. **32**, C1–1204 (1971).
- [14] B. Bleaney, J.F. Gregg, P. Hansen, C.H.A. Huan, M. Lazzouni, M.J.M. Leask, I.D. Morris, M.R. Wells. Proc. Royal Soc. (London) **A416**, 1850, 63 (1988).
- [15] R.L. Melcher, B.A. Scott. Phys. Rev. Lett. **28**, 10, 607 (1972).
- [16] A.H. Cooke, C.J. Ellis, K.A. Gehring, M.J.M. Leask, D.M. Martin, B.M. Wanklyn, M.R. Well, R.L. White. Solid Stat. Commun. **8**, 9, 689 (1970).
- [17] G.A. Gehring, A.P. Malozemoff, W. Staude, R.N. Tyte. J. Phys. Chem. Sol. **33**, 10, 1499 (1972).
- [18] P. Morin, Z. Kazei. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1289 (1999).