

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И КВАДРУПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЦИРКОНАХ YbXO_4 ($X = \text{V}, \text{P}$)

З. А. Казей^{a*}, Н. П. Колмакова^b, О. А. Шичкина^b

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

^b Брянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия

Поступила в редакцию 21 июня 2001 г.

Экспериментально и теоретически исследованы магнитные и магнитоупругие свойства кристаллов YbPO_4 и YbVO_4 и определены параметры кристаллического поля, коэффициенты B^μ магнитоупругой связи и константы полных квадрупольных взаимодействий G^μ для всех симметричных мод. Обнаружено, что для $H \parallel [100]$ квадрупольные взаимодействия, соответствующие γ -симметрии, являются доминирующими и обуславливают значительный вклад в восприимчивость третьего порядка, намагниченность, магнито-стрикцию и константу упругости. Показано, что в отсутствие внешнего поля эти взаимодействия не приводят к квадрупольному упорядочению, поскольку соответствующая деформационная восприимчивость χ_γ в несколько раз меньше критической величины $1/G^\gamma$. Исследовано влияние внешнего магнитного поля вдоль различных осей симметрии на квадрупольные эффекты и квадрупольные взаимодействия в Yb -цирконатах. Показано, что для $H \parallel [110]$ восприимчивость χ_γ возрастает с ростом поля, так что в достаточно сильном поле в исследованных кристаллах можно ожидать стимулированного фазового перехода, соответствующего γ -симметрии.

PACS: 71.70.-d, 75.30.Cr, 75.30.Sg

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные парамагнетики с тетрагональной структурой циркона RXO_4 ($X = \text{P}, \text{V}$) являются идеальными объектами для исследования эффектов, обусловленных кристаллическим полем и квадрупольными взаимодействиями, и для проверки различных теоретических моделей. Систематические исследования показывают, что поведение всего семейства редкоземельных цирконов описывается в рамках единого подхода с использованием параметров кристаллического поля и параметров одноионных и парных взаимодействий, которые систематически меняются по ряду редкоземельных элементов [1, 2]. В настоящее время можно считать надежно установленным, что наличие или отсутствие квадрупольного упорядочения (кооперативного эффекта Яна–Теллера) или, в более общем случае, наблюдаемых квадрупольных эффектов для различ-

ных соединений этого семейства обусловлено соотношением, с одной стороны, кристаллического поля, формирующего спектр и волновые функции редкоземельного иона, а с другой — величин констант квадрупольного взаимодействия. Именно расщепление в кристаллическом поле определяет наличие в спектре вырожденных или квазивырожденных уровней с большими квадрупольными моментами, необходимых для квадрупольного упорядочения. Величины же полных констант G^μ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta, \epsilon$) квадрупольного взаимодействия, основной вклад в которые для семейства редкоземельных цирконов дает одноионное магнитоупругое взаимодействие, систематически меняются по ряду редкоземельных элементов в соответствии с параметром Стевенса второго порядка α_J [2]. Так как константы квадрупольного взаимодействия различной симметрии, G^μ , меняются по ряду редкоземельных элементов пропорционально α_J^2 , наиболее сильных квадрупольных эффектов следует ожидать для редкоземельных ионов с большими α_J , таких как Tb, Tm, Dy, для которых чаще

*E-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

всего и наблюдается спонтанное квадрупольное упорядочение.

Для иона Yb параметр α_J также достаточно велик, поэтому для этих соединений можно ожидать если не фазового перехода, то по крайней мере (при выполнении необходимых условий в спектре иона в кристаллическом поле) наблюдаемых квадрупольных эффектов. Однако систематические исследования магнитных и магнитоупругих свойств Yb-цирконов и надежное определение на их основе микроскопических констант взаимодействия до настоящего времени не проводились. Можно отметить только исследование констант упругости, соответствующих γ -симметрии в YbPO₄, которое обнаруживает смягчение $\Delta C^\gamma(T)/C^\gamma(300\text{ K}) \sim 20\%$ при понижении температуры до 4.2 K [3]. При изучении рамановских спектров в YbPO₄ было обнаружено зависящее от температуры электрон-фононное взаимодействие на порядок величины большее, чем для других редкоземельных систем [4]. Исследование эффекта Мессбауэра показывает, что в YbPO₄ и YbVO₄ возникает магнитное упорядочение при температурах равных примерно 0.1 K [5]; антиферромагнитное состояние в YbVO₄ исследовалось методом ЯМР [6].

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных и магнитоупругих свойств цирконов YbPO₄ и YbVO₄ в широком диапазоне температур и магнитных полей с целью определения микроскопических параметров взаимодействий и создания завершенной картины для всего семейства редкоземельных цирконов в целом.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В работе проведены измерения кривых намагничивания и магнитострикции для кристаллов YbPO₄ и YbVO₄ вдоль симметричных направлений [100], [110], [001] в интервале температур (1.5–300) K и при стационарных магнитных полях до 140 кЭ. Кристаллы Yb-цирконов были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на основе (PbO–PbF₂) и имели средние размеры $2 \times 2 \times 3$ мм³. При исследовании систем с сильными магнитоупругими и квадрупольными взаимодействиями весьма информативной является нелинейная восприимчивость, т. е. член при H^3 в разложении по полю магнитного момента $M = \chi_M H + \chi_M^{(3)} H^3$ [7]. Для получения магнитных восприимчивостей первого и третьего порядков

магнитные данные представлялись в координатах $H/M = \chi_M^{-1} + bM^2$ как функция M^2 . Указанные зависимости в достаточно слабых полях являются линейными, при этом значение H/M для $M^2 = 0$ дает обычную магнитную восприимчивость χ_M^{-1} , а наклон прямой b связан с нелинейной восприимчивостью соотношением $\chi_M^{(3)} = -b/(\chi_M^{-1})^4$.

Положительная величина b для линейризованных зависимостей $H/M(M^2)$ соответствует отрицательному значению коэффициента при H^3 , т. е. наиболее распространенному случаю кривой намагничивания с насыщением. Отрицательная величина b наблюдается значительно реже и соответствует кривой намагничивания с точкой перегиба. Положительная нелинейная восприимчивость может быть следствием либо ян-теллеровских корреляций, либо эффектов пересечения уровней в сильных магнитных полях.

Магнитострикция измерялась с помощью миниатюрных крестообразных датчиков, позволяющих исследовать одновременно две компоненты деформации. Изменение сопротивления тензодатчика $\Delta R/R$ при его деформации измерялось с помощью мостовой схемы, в которую для компенсации изменения сопротивления тензодатчика за счет температуры и магнитного поля включался второй датчик, наклеенный на диамагнитный аналог исследуемого образца.

В дальнейшем используются следующие сокращенные обозначения для изменения длины $\lambda_{ij} = \lambda_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}^{\beta_1 \beta_2 \beta_3}$. Первый индекс i соответствует направлению измерения датчика, второй j — направлению поля ($i, j = a \equiv [100], a' \equiv [010], b \equiv [110], b' \equiv [\bar{1}10], c \equiv [001]$). Данные представлялись в виде функций от квадрата поля, а различные линейные комбинации λ_{ij} соответствовали различным нормальным деформационным модам ε^μ . Диапазон линейности кривых $\varepsilon^\mu(H^2)$ зависит как от температуры, так и от исследуемой нормальной моды. Для измерения полносимметричных $\alpha 1$ - и $\alpha 2$ -мод датчик наклеивался в плоскости (100) так, что его направления тензочувствительности были параллельны осям [001] и [010]. При исследовании ромбических мод, соответствующих γ - и δ -симметрии, датчик наклеивался в плоскости (001), при этом направления тензочувствительности были параллельны осям [100] и [010] или [110] и $[\bar{1}10]$.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Полный гамильтониан для одного $4f$ -иона включает гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зе-

емановский член H_Z , описывающий взаимодействие магнитного момента с внешним полем \mathbf{H} , а также гамильтониан квадрупольных взаимодействий H_{QT} :

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

Используя метод эквивалентных операторов и приближение молекулярного поля для парных квадрупольных взаимодействий, эти члены можно записать в виде (более подробно см., например, [8]):

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

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

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}, \quad (4)$$

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

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, $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, g_J и μ_B — фактор Ланде и магнетон Бора,

$$\langle O_n^m \rangle = \sum_i \langle i | O_n^m | i \rangle \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right)$$

$$(O_n^m = O_2^0, O_2^2, P_{xy})$$

— квадрупольные моменты. Гамильтониан квадрупольных взаимодействий включает как парное квадрупольное, так и одноионное магнитоупругое взаимодействия, которые после формальных преобразований сводятся к обобщенному гамильтониану H_{QT} квадрупольных взаимодействий, в котором константы квадрупольного взаимодействия

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

имеют вклад как от одноионного магнитоупругого B^μ , так и от парного квадрупольного K^μ взаимодействий (C_0^μ — базовая константа упругости в отсутствие взаимодействий). В гамильтониане H_{QT} опущены члены, соответствующие ε -симметрии, которые не дают никакого вклада для ориентации магнитного поля в базисной плоскости или вдоль тетрагональной оси.

При наличии малых внешних воздействий в приближении теории возмущений были получены аналитические выражения для свободной энергии и различных обобщенных восприимчивостей при ориентации магнитного поля вдоль симметричных направ-

лений в кристалле [8]. Например, магнитная восприимчивость третьего порядка, т. е. начальная кривизна на кривой намагничивания,

$$\chi_M^{(3)} = \frac{1}{(1 - n\chi_0)^4} \times \left[\chi_0^{(3)} + \frac{2G^\alpha (\chi_\alpha^{(2)})^2}{1 - G^\alpha \chi_\alpha} + \frac{2G^\mu (\chi_\mu^{(2)})^2}{1 - G^\mu \chi_\mu} \right], \quad (5)$$

зависит от четырех одноионных восприимчивостей ($n = \theta^*/C$, $C = N\mu_{eff}^2/3k_B$ — константа Кюри). Одноионные восприимчивости χ_0 и $\chi_0^{(3)}$ описывают наклон и кривизну кривой намагничивания в отсутствие каких-либо взаимодействий. Деформационная $\chi_\mu = \partial \langle O_2^\mu \rangle / \partial \varepsilon^\mu$ и квадрупольно-полевая $\chi_\mu^{(2)} = \partial \langle O_2^\mu \rangle / \partial H^2$ восприимчивости характеризуют отклик квадрупольной компоненты $Q_\mu = \langle O_2^\mu \rangle$ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$) на деформацию и магнитное поле и ответственны за смягчение соответствующей константы упругости и поведение магнитострикции в слабых полях:

$$C^\mu = C_0^\mu - \frac{(B^\mu)^2 \chi_\mu}{1 - K^\mu \chi_\mu}, \quad (6)$$

$$\varepsilon^\mu = \frac{B^\mu}{C_0^\mu} \frac{\chi_\mu^{(2)}}{1 - G^\mu \chi_\mu} H^2 + \dots \quad (7)$$

Анизотропные восприимчивости $\chi_0^{(3)}$, χ_μ и $\chi_\mu^{(2)}$ можно рассчитать, если известны собственные функции и уровни энергии редкоземельного иона, задаваемые кристаллическим полем. Описание магнитной восприимчивости первого порядка вдоль оси [001] и в базисной плоскости определяет коэффициент билинейных взаимодействий θ^* . Магнитная восприимчивость третьего порядка, магнитострикция и константы упругости дают различные комбинации коэффициентов B^μ и K^μ . Различные экспериментальные конфигурации позволяют отдельно изучать α -, γ - и δ -моды и определять соответствующие коэффициенты одноионных и парных взаимодействий. Например, из сравнения рассчитанной кривой $1/(\chi_\mu^{(2)})^{1/2}$ и линеаризованной температурной зависимости $H/|\varepsilon^\mu|^{1/2}$ для магнитострикции можно получить коэффициенты $A^\mu = B^\mu/C_0^\mu$ и G^μ (см. (7)).

Определенные в результате магнитных измерений в относительно слабых полях параметры взаимодействий для всех симметричных мод использовались далее для описания свойств в сильных магнитных полях. Собственные значения и собственные функции, необходимые для расчета намагниченности и магнитострикции в сильных полях, опре-

делялись путем численной диагонализации полного гамильтониана, в котором квадрупольные взаимодействия α -, γ -, δ -симметрии, зависящие от электронной конфигурации, учитывались самосогласованным образом. Симметризованные магнитоупругие деформации ε^μ ($\mu = \alpha 1, \alpha 2, \gamma, \delta$) линейно связаны с квадрупольными моментами $\langle O_2^\mu \rangle$:

$$\varepsilon^\mu = A^\mu \langle O_2^\mu \rangle = \frac{B^\mu}{C_0^\mu} \langle O_2^\mu \rangle \quad (8)$$

$$(O_2^\mu = O_2^0, O_2^2, P_{xy}, \quad \mu = \alpha 1, \alpha 2, \gamma, \delta),$$

где коэффициенты A^μ определялись при измерениях в относительно слабых полях.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Магнитная восприимчивость первого порядка и уточнение параметров кристаллического поля

Экспериментальные данные по начальной магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$, которая определяется только состоянием редкоземельного иона в кристаллическом поле и билинейными взаимодействиями, представляют интерес, поскольку могут использоваться в процедуре определения кристаллического поля. Магнитная восприимчивость исследован-

ных цирконов YbPO_4 и YbVO_4 анизотропна вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси (рис. 1), но при этом остается изотропной в базисной плоскости, как и следовало ожидать для тетрагональной симметрии. Для всего семейства редкоземельных цирконов направление оси легкого намагничивания при высоких температурах определяется знаками параметра кристаллического поля второго порядка B_2^0 и параметра Стевенса α_J . В соответствии с изменением α_J по ряду редкоземельных элементов для фосфатов с ионами от Ть до Но легкой является тетрагональная ось, которая меняется на базисную плоскость для фосфатов с Тм и Yb. Прямая противоположная ситуация имеет место для редкоземельных ванадатов, у которых параметр B_2^0 меняет знак. Величина анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi/\bar{\chi} = \Delta\chi^{-1}/\bar{\chi}^{-1}$ при высокой температуре в фосфате в два раза больше, чем в ванадате, в соответствии с величиной параметра B_2^0 .

На рисунке 1 видно, что для обоих цирконов при температуре выше 150 К зависимость $\chi_M^{-1}(T)$ следует закону Кюри–Вейсса, однако величины наклонов линейных участков для осей c и a несколько различаются. Это означает, что эффекты кристаллического поля при температурах около 300 К еще играют существенную роль и эффективный магнитный момент не достигает своего значения $\mu_{eff} = 4.54\mu_B$ для свободного иона Yb^{3+} . При понижении температуры восприимчивость вдоль двух осей монотонно увеличивается, так что анизотропия χ_M остается не очень большой. Вдоль оси трудного намагничивания магнитная восприимчивость имеет характерные изломы при 70 и 20 К, связанные с изменением заселенности возбужденных уровней при понижении температуры.

Хорошо известно, что для тетрагональной симметрии трудно однозначно определить полный набор параметров кристаллического поля на основе только магнитных свойств. Как правило, можно указать не один набор параметров, который дает приемлемое описание магнитных свойств в пределах экспериментальных ошибок. Поэтому для тетрагональной симметрии при определении кристаллического поля совершенно необходимо одновременное использование спектроскопических данных, с привлечением которых задача чаще всего становится однозначно определенной. Кроме того, одноионные деформационная и квадрупольно-полевая восприимчивости, определяющие поведение упругих констант и магнитострикции, позволяют в ряде случаев подтвердить или уточнить коэффициенты кристаллического поля.

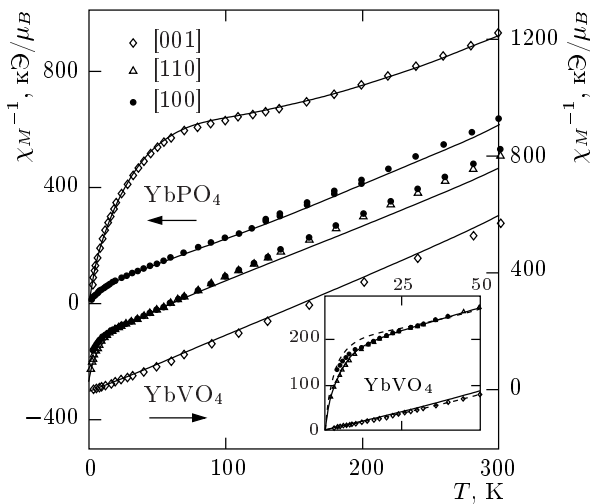


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости кристаллов YbPO_4 и YbVO_4 вдоль осей [100], [110] и [001]. Линиями показаны зависимости, рассчитанные без учета билинейных взаимодействий для наборов параметров кристаллического поля M и N (штриховые линии на вставке) из таблицы

Параметры кристаллического поля редкоземельных фосфата YbPO_4 и ванадата YbVO_4 , полученные по результатам оптических (L), нейтронных (N) и магнитных (M) измерений, и штарковское расщепление основного мультиплета Yb^{3+} в YbXO_4 для приведенных параметров кристаллического поля

RXO_4	Метод	Ссылка	B_2^0 , К	B_4^0 , К	B_4^4 , К	B_6^0 , К	B_6^4 , К	E_1 , см^{-1}	E_2 , см^{-1}	E_3 , см^{-1}	E_4 , см^{-1}
Yb:YPO_4	L (1)	[9]	244	13	975	-62	-4	0	92	307	315
Yb:LuPO_4	L (2)	[9]	184	3	915	-63	-16	0	101	281	288
YbPO_4	M (3)		196	1	980	-62	-39	0	99	290	305
YbVO_4	N (1)	[10]	-154	77	1062	-84	-156	0	58	280	353
YbVO_4	M (2)		-106	92	950	-103	-318	0	58	277	353

Параметры кристаллического поля B_n^m для иона Yb^{3+} в матрице фосфата известны только для легированных соединений Yb:LuPO_4 и Yb:YPO_4 [9]; они сильно различаются по параметру B_2^0 и по положению первого возбужденного дублета (см. таблицу). Волновые функции и штарковское расщепление основного мультиплета, полученные при расчетах с этими параметрами, заметно отличаются от спектроскопических данных для концентрированного соединения YbPO_4 ($0, 99, 258 \pm 12, 347 \pm 16 \text{ см}^{-1}$) [3]. Для YbVO_4 проведено детальное исследование электронной структуры редкоземельного иона методом неупругого рассеяния нейтронов [10] и определены параметры кристаллического поля, волновые функции и значения компонент g -тензора, которые оказались сравнимыми по величине с полученными ранее для разбавленного соединения [9]. Эти параметры, однако, не очень хорошо описывают экспериментальную зависимость $\chi_M^{-1}(T)$ вдоль оси трудного намагничивания (вставка на рис. 1).

Уточнение параметров кристаллического поля Yb -цирконов проводилось на основе наших данных по начальной магнитной восприимчивости χ_M и всей имеющейся спектроскопической информации с использованием оптимизационной процедуры FLEX [11]. В пространстве параметров B_n^m искались все решения обратной задачи, для которых остаточная сумма на массиве экспериментальных данных минимальна и не превышает некоторой величины, определяемой точностью используемых данных. В качестве исходного в Yb -фосфате использовался набор параметров кристаллического поля для Yb:LuPO_4 (таблица), для которого рассчитанная температурная зависимость $\chi_M(T)$ вдоль осей [001] и [100] ближе к экспериментальной. Поскольку билинейные взаимодействия с параметром $\theta^* \approx 0.1 \text{ К}$, полученным согласно оценке по формуле Де Жена, не приводят к заметной модификации магнитных свойств,

в дальнейшем параметр θ^* полагался равным нулю. Оптимальное описание экспериментальных данных получено с параметрами M (см. таблицу). Определенный набор параметров кристаллического поля находится в хорошем согласии с параметрами, найденными на аналогичном экспериментальном массиве для других редкоземельных фосфатов с ионами от Ть до Тм [2].

Для YbVO_4 полученные нами параметры (набор M , см. таблицу) дают описание магнитной восприимчивости более близкое к эксперименту (сравните сплошные и штриховые линии на вставке рис. 1), а расщепление мультиплета хорошо согласуется с данными нейтронных измерений [10]. Отметим, что для обоих Yb -соединений процедура устойчиво дает один минимум для различных начальных условий поиска из области пространства $(\bar{B}_n^m \pm \Delta B_n^m)$, где \bar{B}_n^m — средние для серии редкоземельных фосфатов или ванадатов значения параметров кристаллического поля, а отношение $\Delta B_n^m / \bar{B}_n^m$ составляет не более 30%.

Как видно, наиболее существенное различие в кристаллических полях для двух Yb -цирконов состоит в том, что для ванадата параметр B_2^0 отрицателен и меньше по абсолютной величине примерно в два раза, чем аналогичный параметр в фосфате. Отметим также несколько заниженное значение параметра четвертого порядка B_4^0 для Yb -фосфата и некоторое отличие параметров B_4^0 и B_6^0 для Yb -ванадата по сравнению со средними значениями по ряду редкоземельных цирконов.

4.2. Магнитная восприимчивость третьего порядка

Магнитная восприимчивость третьего порядка $\chi_M^{(3)}$ вдоль основных симметричных направлений приведена на рис. 2 и 3 соответственно для Yb -вана-

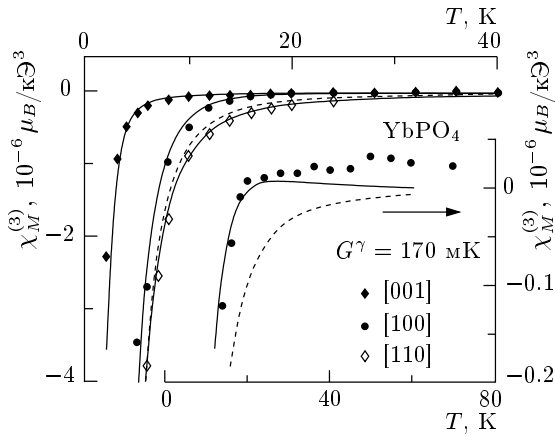


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости третьего порядка кристалла YbPO_4 вдоль осей [100], [110] и [001]. Сплошные (штриховые) кривые — зависимости, рассчитанные с учетом (без учета) квадрупольных взаимодействий для набора параметров кристаллического поля M (см. таблицу) и $G^\gamma = 170$ мК. На вставке показаны зависимости $\chi_M^{(3)}(T)$ для $H \parallel [100]$ в большем масштабе

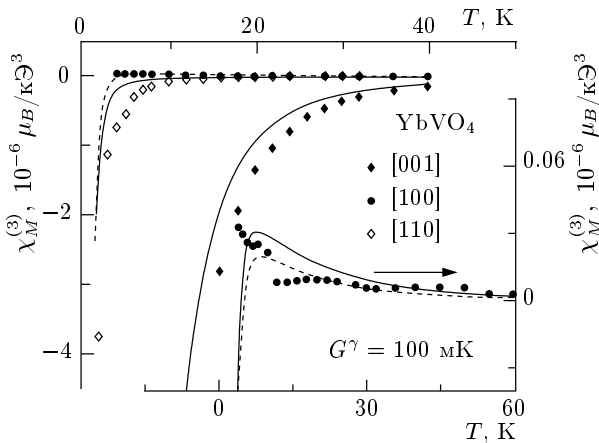


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости третьего порядка кристалла YbVO_4 вдоль осей [100], [110] и [001]. Сплошные (штриховые) кривые — зависимости, рассчитанные с учетом (без учета) квадрупольных взаимодействий для набора параметров кристаллического поля M (см. таблицу) и $G^\gamma = 100$ мК. На вставке показаны зависимости $\chi_M^{(3)}(T)$ для $H \parallel [100]$ в большем масштабе

дата и Yb-фосфата. Более детальное поведение $\chi_M^{(3)}$ вдоль оси [100] показано на вставках этих рисунков. Видно, что вдоль осей [001] и [110] для обоих кристаллов восприимчивость $\chi_M^{(3)}$ отрицательна и хорошо описывается кривыми, рассчитанными на основе определенных выше параметров кристаллического

поля без каких-либо подгоночных параметров. Отметим несколько худшее описание восприимчивостей вдоль осей [110] и [001] для ванадата. Большую по абсолютной величине $\chi_M^{(3)}$ вдоль оси [110] в эксперименте можно объяснить, например, эффектами разориентации (вкладом $\chi_M^{(3)}$ от оси [001]), так как анизотропия $\chi_M^{(3)}$ при низких температурах в ванадате заметно больше, чем в фосфате.

Вдоль оси [100] экспериментальные зависимости $\chi_M^{(3)}(T)$ немонотонны и имеют положительный знак в некотором диапазоне температур. Для их описания необходимо учитывать вклад от квадрупольных взаимодействий γ -симметрии, которые дают положительную добавку к отрицательной восприимчивости $\chi_M^{(3)}$, определяемой кристаллическим полем (сравните сплошные и штриховые линии на рисунках и вставках). Эта добавка сравнима с $\chi_0^{(3)}$ из-за значительной величины квадрупольно-полевой $\chi_\gamma^{(2)}$ и деформационной χ_γ восприимчивостей, соответствующих γ -симметрии (см. (5)). Для Yb-ванадата при $H \parallel [100]$ восприимчивость $\chi_0^{(3)}$, определяемая кристаллическим полем, уже положительна при низких температурах и вклад квадрупольных взаимодействий в $\chi_M^{(3)}$ значительно меньше, чем для Yb-фосфата.

4.3. Магнитострикция

Как уже отмечалось, для исследования нормальных деформационных мод $\epsilon^{\alpha 1}$, $\epsilon^{\alpha 2}$, ϵ^γ , ϵ^δ магнитострикционная деформация измерялась одновременно параллельно и перпендикулярно внешнему магнитному полю, которое прикладывалось вдоль одной из осей симметрии [001], [100] и [110]. Эксперимент показывает, что изменения длины образца λ_{ij} квадратичны по H вплоть до 140 кЭ при $T > 30$ К; при более низких температурах этот интервал полей сокращается.

Полносимметричная α -мода. Для магнитного поля, ориентированного вдоль оси [001], изменения длины λ_{cc} и λ_{ac} определяют объемную $\epsilon^{\alpha 1} = (\lambda_{cc} + 2\lambda_{ac})/\sqrt{3}$ и тетрагональную $\epsilon^{\alpha 2} = \sqrt{2/3}(\lambda_{cc} - \lambda_{ac})$ моды. Температурные зависимости величин начальных наклонов кривых магнитострикции, $(\lambda_{cc} + 2\lambda_{ac})/H^2$ и $(\lambda_{cc} - \lambda_{ac})/H^2$, для Yb-фосфата и Yb-ванадата приведены на рис. 4. Поскольку величина магнитострикционной деформации остается небольшой даже при низких температурах, случайные ошибки измерения приводят к некоторому разбросу экспериментальных данных. Кроме того, существенную роль начинает

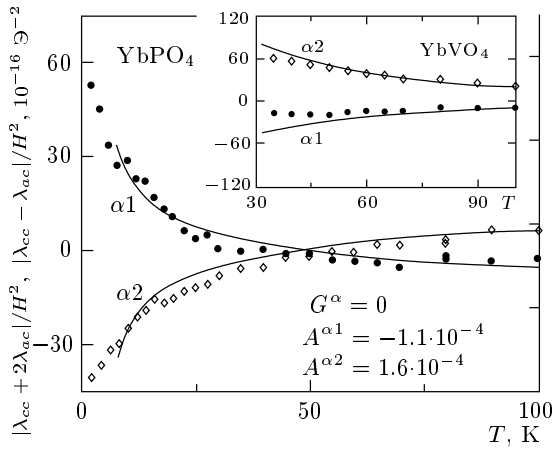


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с указанными параметрами (кривые) температурные зависимости магнитоэлектрической α -симметрии кристаллов YbPO_4 и YbVO_4 (вставка) для магнитного поля вдоль оси $[001]$

играть компенсация магнитосопротивления датчика. Наилучшая компенсация достигается при измерении с эталонным датчиком, наклеенным на диамагнитный аналог исследуемого образца, например, YPO_4 для YbPO_4 . В других случаях не полностью скомпенсированное магнитосопротивление датчика при $T < 40$ К приводит к систематической ошибке измерения, как можно видеть на рис. 4 для YbVO_4 . По этой причине значения коэффициентов $A^{\alpha 1}$, $A^{\alpha 2}$ для Yb -ванадата, на наш взгляд, несколько занижены (см. далее).

Для YbPO_4 обе моды обнаруживают одинаковую температурную зависимость, для которой деформация меняет знак в районе 50 К. В случае Yb -ванадата объемная и тетрагональные моды сохраняют свой знак во всей исследованной области температур. В отсутствие билинейных взаимодействий рассчитанные зависимости начальных наклонов определяются выражением

$$\sqrt{3} \frac{A^{\alpha 1} H^2}{|\varepsilon^{\alpha 1}|} = \sqrt{3/2} \frac{A^{\alpha 2} H^2}{|\varepsilon^{\alpha 2}|} = \frac{1}{\chi_{\alpha}^{(2)}} (1 - G^{\alpha} \chi_{\alpha}), \quad (9)$$

в котором константы $A^{\alpha 1}$ и $A^{\alpha 2}$ зависят от базовых постоянных упругости $C^{\alpha 1}$, $C^{\alpha 2}$, $C^{\alpha 12}$ и коэффициентов $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ магнитоупругой связи. Расчет показывает, что учет G^{α} в уравнении (9) в случае Yb -цирконов не является существенным. Сравнение с экспериментом дает величины коэффициентов $A^{\alpha 1} = -1.1 \cdot 10^{-4}$ и $A^{\alpha 2} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ для фосфата и $A^{\alpha 1} = -0.4 \cdot 10^{-4}$ и $A^{\alpha 2} = 0.9 \cdot 10^{-4}$ для ванадата.

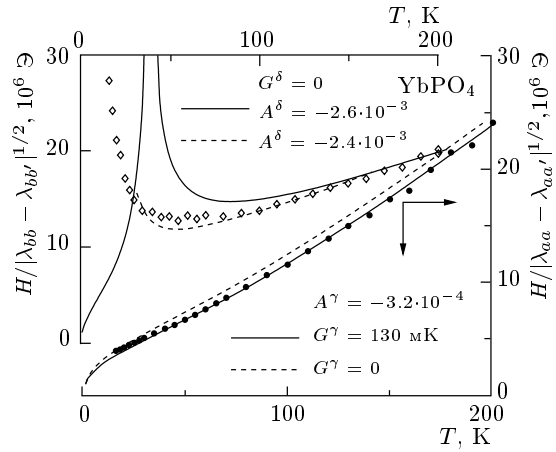


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с указанными параметрами (линии) температурные зависимости обратной магнитоэлектрической γ - и δ -симметрии кристалла YbPO_4 для магнитного поля вдоль осей $[100]$ и $[110]$. Штриховые линии для δ -моды — зависимости, рассчитанные с альтернативными параметрами кристаллического поля

При этом в соответствии с экспериментом восприимчивость $\chi_{\alpha}^{(2)}$, положительна при высоких температурах и меняет знак ниже 50 К для фосфата и остается положительной для ванадата.

Для определения коэффициентов магнитоупругой связи $B^{\alpha 1}$ и $B^{\alpha 2}$ для YbPO_4 использовались значения симметризованных констант упругости $C_0^{\alpha 1} = 17.3$, $C_0^{\alpha 2} = 14.4$, $C_0^{\alpha 12} = 0.55$ (в единицах 10^5 К), пересчитанные исходя из экспериментальных данных работы [3] (из-за отсутствия экспериментальных данных для c_{13} предполагалось, что $c_{13} \approx c_{12}$). Таким образом найдены значения $B^{\alpha 1}/\alpha_J = -5.7 \cdot 10^3$ К, $B^{\alpha 2}/\alpha_J = 7.1 \cdot 10^3$ К и вклад $G_{ME}^{\alpha} = 56$ мК. Поскольку квадрупольная компонента $\langle O_2^0 \rangle$ отлична от нуля уже в отсутствие внешнего поля, при расчете начальных восприимчивостей магнитоупругие взаимодействия α -симметрии должны быть учтены при диагонализации гамильтониана $H_{CF} + H_{QT}$. Расчет, однако, показал, что значение $G^{\alpha} \sim 50$ мК не меняет существенно ни собственно одноионных восприимчивостей, ни их перенормировки, поэтому в дальнейшем квадрупольные взаимодействия α -симметрии не учитывались ($G^{\alpha} = 0$ К). Влияние параметра $G^{\alpha} \approx 50$ мК на $\chi_M^{(3)}$ вдоль оси $[100]$ также пренебрежимо мало (рис. 2). Для Yb -ванадата оценки коэффициентов магнитоупругой связи $B^{\alpha 1}$, $B^{\alpha 2}$ не приводим, учитывая неопределенность значений коэффициентов $A^{\alpha 1}$, $A^{\alpha 2}$ и констант упругости $C^{\alpha i}$.

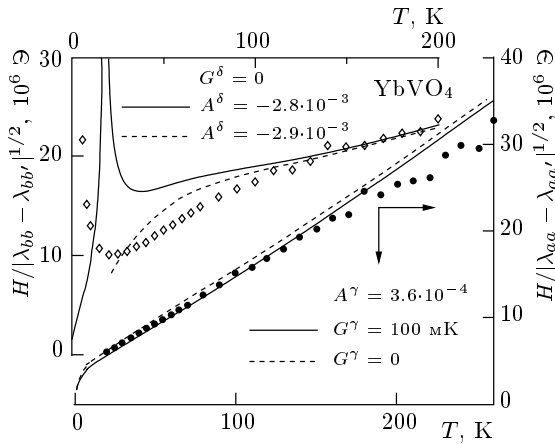


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с указанными параметрами (линии) температурные зависимости обратной магнитострикции, соответствующие γ - и δ -симметрии кристалла YbVO_4 для магнитного поля вдоль осей $[100]$ и $[110]$. Штриховые линии для δ -моды — зависимости, рассчитанные с альтернативными параметрами кристаллического поля

Низкосимметричные γ - и δ -моды. Моды орторомбической симметрии для двух Yb -цирконов обнаруживают общие закономерности при низких температурах. Во всем исследованном интервале температур квадрупольно-полевые восприимчивости $\chi_\gamma^{(2)}$ как для YbPO_4 , так и для YbVO_4 положительны, что обуславливает положительные значения магнитострикции $\varepsilon^\gamma = (\lambda_{aa} - \lambda_{aa'})/\sqrt{2}$. Расчет показывает, что при температурах ниже ~ 15 К диапазон полей, в которых магнитострикция квадратична по полю, становится мал (меньше 10 кЭ), что затрудняет экспериментальное определение начальной производной ε^γ/H^2 в этом диапазоне. Сравнение экспериментальных и рассчитанных температурных зависимостей обратной магнитострикции $H/|\varepsilon^\gamma|^{1/2}$ (рис. 5 и 6) дает значения коэффициентов $A^\gamma = 3.2 \cdot 10^{-4}$ и $A^\gamma = 3.6 \cdot 10^{-4}$ соответственно в фосфате и ванадате. Отсюда получены коэффициенты магнитоупругой связи $B^\gamma/\alpha_J = 13.9 \cdot 10^3$ К и $B^\gamma/\alpha_J = 14.2 \cdot 10^3$ К для базовых констант упругости $C_0^\gamma = 1.36 \cdot 10^6$ К [3] и $C_0^\gamma = 1.24 \cdot 10^6$ К (данные для TmVO_4 взяты из работы [12]). При этом получаются значения вкладов магнитоупругой связи в константу квадрупольного взаимодействия $G_{ME}^\gamma \sim 142$ мК и $G_{ME}^\gamma \sim 163$ мК соответственно для Yb -фосфата и Yb -ванадата. Учет парных квадрупольных взаимодействий с полными константами $G^\gamma = 130$ мК и $G^\gamma = 100$ мК приводит к увеличению магнитострикции и практически параллельному смещению кривой $H/(\varepsilon^\gamma)^{1/2}(T)$ в со-

ответствии с экспериментом. Значение $G^\gamma \approx 130$ мК для YbPO_4 близко к величине, определенной из восприимчивости третьего порядка.

Характерной особенностью магнитострикции $\varepsilon^\delta = (\lambda_{bb} - \lambda_{bb'})/\sqrt{2}$ для обоих Yb -соединений является изменение знака деформации при низких температурах (рис. 5 и 6). Магнитострикция δ -симметрии, так же как и восприимчивость третьего порядка, не сильно зависит от квадрупольных взаимодействий, поскольку восприимчивости $\chi_\delta^{(2)}$ и χ_δ невелики. Расчеты с параметрами кристаллического поля, которые хорошо описывают все обсуждавшиеся до этого свойства, дают характерную температуру смены знака заметно выше, чем наблюдается в эксперименте. Возможный вклад γ -моды из-за разориентации поля и датчика относительно оси $[110]$, экспериментальные систематические ошибки измерения (которые невелики в этой области температур) и т.д. не позволяют объяснить это различие.

Удовлетворительное описание магнитострикции δ -симметрии для обоих Yb -цирконов можно получить только с помощью другого спектра для иона Yb^{3+} , т.е. другого набора параметров кристаллического поля, заметно отличающегося от того, который использовался для описания нейтронных экспериментов и начальной магнитной восприимчивости. Для обоих Yb -соединений аномалия магнитострикции δ -симметрии, как оказалось, наиболее чувствительна к значениям диагональных параметров четвертого B_4^0 и шестого B_6^0 порядков. Поиск альтернативного набора, допускающий изменение параметров B_4^0 и B_6^0 в пределах $\pm 30\%$ от их средних величин, приводит к параметрам $\bar{B}_4^0 = B_4^0 + \Delta B_4^0$, $\bar{B}_6^0 = B_6^0 + \Delta B_6^0$, отличающимся на поправки ΔB_4^0 , ΔB_6^0 , по сравнению с параметрами из наборов M (таблица). Величины поправок составляют $|\Delta B_4^0| \approx |\Delta B_6^0| \approx 20$ К для обоих Yb -соединений. Примеры расчетов кривых $H/(\varepsilon^\delta)^{1/2}(T)$ с альтернативными наборами параметров показаны на рисунках штриховыми линиями. При этом получают значения коэффициентов $A^\delta = -2.4 \cdot 10^{-3}$ и $A^\delta = -2.9 \cdot 10^{-3}$ и коэффициентов магнитоупругой связи $B^\delta/\alpha_J = -16.2 \cdot 10^3$ К и $B^\delta/\alpha_J = -19.2 \cdot 10^3$ К (для базовой константы упругости $C_0^\delta = 2.1 \cdot 10^5$ К) в YbPO_4 и YbVO_4 , которые не сильно выпадают из средних по ряду редкоземельных цирконов.

Экспериментальные данные для δ -моды свидетельствуют, что второй дублет должен быть расположен несколько ниже, чем следует из нейтронных экспериментов, что могло бы иметь место, если бы параметры кристаллического поля зависели от

температуры. Одним из механизмов, обуславливающих зависимость параметров кристаллического поля от температуры, может быть магнитоупругое взаимодействие α -симметрии. Например, для DyPO_4 изменение квадрупольного момента $\langle O_2^0 \rangle$ с температурой приводит к изменению эффективного параметра кристаллического поля второго порядка $B_2^0 = \bar{B}_2^0 - G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$ и смещению второго дублета примерно на 20 К [13]. Для обоих Yb-цирконов мультипольные моменты $\langle O_4^0 \rangle$ и $\langle O_6^0 \rangle$ не малы и имеют резкие особенности в требуемой области температур, которые могут, в принципе, привести к изменению параметров в нужную сторону (положительные добавки для фосфата и отрицательные для ванадата).

4.4. Константы упругости

Исследования магнитных восприимчивостей и магнитострикции дополнены анализом экспериментов Нипко и др. [3], в которых с помощью бриллюэновского рассеяния света были измерены температурные зависимости всех констант упругости (за исключением c_{13}) для YbPO_4 и проведено их сравнение с данными для LuPO_4 из работы [14]. В температурном интервале от 300 до 15 К все константы упругости для YbPO_4 за исключением C^γ изменяются не более чем на 2–3% и их поведение мало отличается от поведения констант упругости для немагнитного аналога LuPO_4 . Константа C^γ обнаруживает смягчение примерно на 20% (рис. 7). В работе [3] зависимость $C^\gamma(T)$ описывается в рамках псевдоспинового формализма на базисе двух нижних дублетов. Отметим, однако, что в работе [3] приведены ошибочные значения констант.

Более последовательное описание можно получить в рамках формализма деформационных восприимчивостей $\chi_\mu(T)$. Расчет показывает, что для YbPO_4 изменение χ_γ в температурном интервале от 0 до 300 К на полтора-два порядка больше, чем изменения χ_δ и χ_ε . Изменение χ_α имеет промежуточную величину и примерно в 5 раз меньше, чем для χ_γ . Это полностью коррелирует с экспериментальными результатами [3], которые свидетельствуют о наличии эффекта существенного смягчения только для константы упругости γ -симметрии.

Приемлемое описание кривой $C^\gamma(T)/C^\gamma(300 \text{ К})$ в пределах экспериментальных ошибок на основе рассчитанной зависимости $\chi_\gamma(T)$ можно получить с различными наборами параметров B^γ и K^γ (см. (6)). Выбор лучшего набора коэффициентов B^γ и K^γ проводился с привлечением дополнительных данных по магнитострикции γ -симметрии, которая достаточно

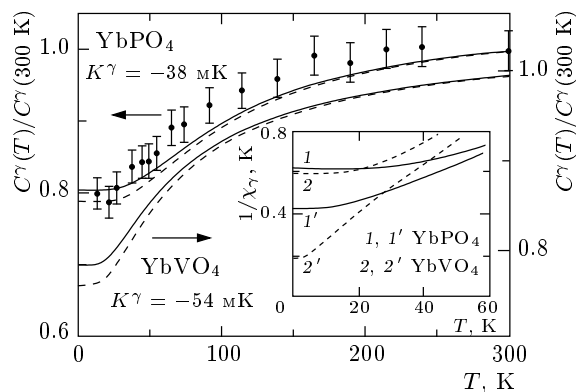


Рис. 7. Экспериментальная (точки, данные взяты из работы [3]) и рассчитанные с указанными параметрами (кривые) температурные зависимости константы упругости C^γ кристаллов YbPO_4 и YbVO_4 . На вставке показаны зависимости $1/\chi_\gamma(T)$ при $H = 0$ (кривые 1, 2) и $H = 300$ кЭ вдоль оси [110] (кривые 1', 2')

чувствительна к коэффициенту B^γ . При расчетах полагалось, что величина C_0^γ , обусловленная фононами, возрастает на 2% от 300 до 50 К и далее не меняется. В результате были получены коэффициенты $B^\gamma/\alpha_J = 14.4 \cdot 10^3$ К и $K^\gamma = -38$ мК, удовлетворяющие соотношению $K^\gamma/G_{ME}^\mu \sim -0.25$ и описывающие одновременно и магнитострикцию, и температурную зависимость константы упругости в пределах экспериментальных ошибок (сплошная кривая на рис. 7).

Наилучшего согласия экспериментальных и рассчитанных зависимостей $C^\gamma(T)$ в рамках параметров кристаллического поля M удается получить при значениях коэффициента $B^\gamma/\alpha_J = 9.77 \cdot 10^3$ К и константы парных квадрупольных взаимодействий $K^\gamma = 347$ мК, которые явно не удовлетворяют соотношению $K^\gamma/G_{ME}^\mu = -1/3$. Отметим, что альтернативный набор параметров кристаллического поля, хорошо описывающий магнитострикцию δ -симметрии в фосфате, также лучше описывает и вклад от магнитоупругого взаимодействия в константу упругости $C^\gamma(T)$.

Для YbVO_4 нет экспериментальных данных по константам упругости, однако расчеты деформационных восприимчивостей показывают, что для ванадата также следует ожидать значительного смягчения константы C^γ . На рис. 7 приведена рассчитанная температурная зависимость константы упругости $C^\gamma(T)/C^\gamma(300 \text{ К})$ с параметрами $B^\gamma/\alpha_J = 14.2 \cdot 10^3$ К и $K^\gamma = -54$ мК, полученными при анализе данных по магнитострикции.

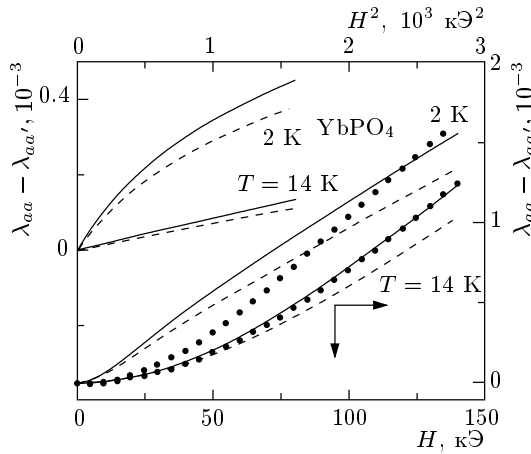


Рис. 8. Экспериментальные (точки) и рассчитанные с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) квадрупольных взаимодействий полевые зависимости магнитострикции, соответствующие γ -симметрии $\sqrt{2}\varepsilon^\gamma = (\lambda_{aa} - \lambda_{a'a'})$ кристалла YbPO_4 , для магнитного поля вдоль оси $[100]$ при $T = 2$ К и $T = 14$ К. На вставке показаны рассчитанные зависимости $\sqrt{2}\varepsilon^\gamma(H^2)$

4.5. Магнитные и магнитоупругие свойства в сильных полях

Исследования магнитных и магнитоупругих свойств Yb -цирконов в слабых полях обнаруживают наблюдаемые квадрупольные эффекты для $H \parallel [100]$: значительные вклады квадрупольных взаимодействий в восприимчивость третьего порядка $\chi_M^{(3)}$, магнитострикцию и константу упругости γ -симметрии. Эти взаимодействия, однако, не достаточно велики, чтобы привести к квадрупольному упорядочению, которое имеет место, если выполняется условие $1/\chi_\gamma \leq G^\gamma$, т. е. если соответствующая деформационная восприимчивость достигает критической величины. Как видно на вставке рис. 7, для YbPO_4 и YbVO_4 обратная восприимчивость $1/\chi_\gamma$ при низких температурах имеет величину равную примерно 0.6 К, т. е. $1/\chi_\gamma$ в несколько раз больше, чем значение полной константы квадрупольного взаимодействия $G^\gamma \sim 150$ мК для этих цирконов. Таким образом, YbPO_4 и YbVO_4 остаются в надкритическом состоянии в отсутствие внешних магнитных полей.

Внешнее магнитное поле меняет спектр и волновые функции иона Yb^{3+} и приближает систему к критическому состоянию, при этом ситуация сильно зависит от ориентации поля. Магнитное поле $H \parallel [100]$, индуцирующее деформацию той же симметрии, что и ожидаемая спонтанная, обус-

ловливает появление в гамильтониане H_{QT} квадрупольных членов, соответствующих γ -симметрии. Эти члены приводят к модификации электронной структуры редкоземельного иона и к дополнительным вкладом в магнитные и магнитоупругие свойства. На рис. 8 в качестве примера приведены экспериментальные и рассчитанные изотермы магнитострикции γ -симметрии при $T = 2$ К и 14 К для YbPO_4 . Сравнение кривых, рассчитанных с учетом (сплошные кривые) и без учета (штриховые кривые) квадрупольных взаимодействий, показывает, что вклад квадрупольных взаимодействий с константой $G^\gamma = 130$ мК, полученной из эксперимента, при низких температурах в поле 140 кЭ достигает 15–20%. Экспериментальные данные достаточно хорошо описываются при температурах выше 10–15 К; причины расхождения при более низких температурах (2 К) остаются непонятными. На вставке показаны также рассчитанные зависимости $\sqrt{2}\varepsilon^\gamma(H^2)$, из которых видно, что диапазон квадратичности магнитострикции при гелиевых температурах сильно сокращается. Аналогично для кривых намагничивания $M(H)$ квадрупольные взаимодействия при гелиевых температурах в поле 140 кЭ дают дополнительный вклад, равный примерно 10–15% в обоих Yb -соединениях.

Для ориентации поля $H \parallel [110]$ ситуация более интересная, так как индуцируемая и ожидаемая спонтанная деформации имеют различную симметрию. При этом электронная конфигурация иона Yb^{3+} в поле меняется таким образом, что χ_γ возрастает и система приближается к критическому состоянию. Например, в поле 300 кЭ, как видно на вставке рис. 7 (кривые 1', 2'), восприимчивость χ_γ при гелиевых температурах увеличивается, особенно сильно для YbVO_4 . При такой тенденции в достаточно сильном поле χ_γ достигнет критической величины $1/G^\gamma$ и в системе реализуется стимулированный фазовый переход, соответствующий γ -симметрии. Расчеты с реальными параметрами кристаллического поля и квадрупольных взаимодействий, однако, показывают, что величина критического поля H_c , в котором впервые выполняется условие $1/\chi_\gamma(H_c) \leq G^\gamma$, достаточно велика ($H_c > 1000$ кЭ для YbPO_4 и $H_c > 500$ кЭ для YbVO_4) и едва ли доступна для экспериментального исследования. Описанная картина аналогична той, что наблюдалась и экспериментально исследовалась различными методами в виртуальном ян-теллеровском эластике TmPO_4 в отношении стимулированного квадрупольного упорядочения, соответствующего δ -симметрии [15].

5. КОЭФФИЦИЕНТЫ ОДНОИОННОЙ МАГНИТОУПРУГОЙ СВЯЗИ И ПАРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЦИРКОНАХ

Проведенные исследования позволяют определить все коэффициенты магнитоупругой связи для Yb-цирконов и таким образом получить полную картину для всего семейства редкоземельных ванадатов и фосфатов. Эксперименты по магнитострикции напрямую дают коэффициенты $A^\mu = B^\mu/C_0^\mu$, а для определения коэффициентов магнитоупругой связи B^μ необходимо знать базовые константы упругости C_0^μ . Только для некоторых цирконов в литературе имеются экспериментальные данные по этим константам, полученные различными методами и обнаруживающие нерегулярное изменение и/или значительный разброс по ряду редкоземельных цирконов. Поэтому имеет смысл проводить сравнение для различных редкоземельных цирконов коэффициентов A^μ , определенных прямо из эксперимента, а пересчет коэффициентов B^μ проводить для усредненных по ряду редкоземельных цирконов базовых констант упругости.

Для полносимметричных $\alpha 1$ - и $\alpha 2$ -мод в YbPO₄ были получены значения коэффициентов $A^{\alpha 1} = -1.1 \cdot 10^{-4}$ и $A^{\alpha 2} = 1.6 \cdot 10^{-4}$, которые сравнимы по величине и имеют противоположные знаки. Для YbVO₄ коэффициенты $A^{\alpha 1}$ и $A^{\alpha 2}$ имеют такие же знаки и сравнимую величину. Различие между коэффициентами $A^{\alpha i}$ для YbPO₄ и соседнего TmPO₄ ($A^{\alpha 1} = -3.2 \cdot 10^{-5}$ и $A^{\alpha 2} = 4.7 \cdot 10^{-5}$ [16]) связано с разными параметрами Стевенса $\alpha_J = 2/63$ для иона Yb и $\alpha_J = 1/99$ для иона Tm. Поэтому в дальнейшем проводится сравнение по семейству редкоземельных фосфатов коэффициентов $\bar{A}^\mu = A^\mu/\alpha_J$, нормированных на параметр Стевенса α_J . Достаточно большие величины полносимметричных коэффициентов $A^{\alpha 1}$, $A^{\alpha 2}$ являются характерной чертой редкоземельных цирконов и могут обуславливать необычные эффекты, например, изменение в зависимости от температуры спектра в магнитно- и квадрупольно-неупорядоченной фазах.

Для ромбической γ -моды были получены константы $\bar{A}^\gamma = B^\gamma/\alpha_J C_0^\gamma = 10.2 \cdot 10^{-3}$ и $\bar{A}^\gamma = 11.4 \cdot 10^{-3}$ соответственно для Yb-фосфата и Yb-ванадата. Эти значения сравнимы с величинами $\bar{A}^\gamma \sim 10 \cdot 10^{-3}$ для серии редкоземельных фосфатов [2] и $\bar{A}^\gamma \sim 12 \cdot 10^{-3}$ для серии редкоземельных ванадатов [17, 18], полученными из анализа как магнитострикции, так и констант упругости. Для ромбической δ -моды получены коэффициенты $\bar{A}^\delta = B^\delta/\alpha_J C_0^\delta = -7.5 \cdot 10^{-2}$

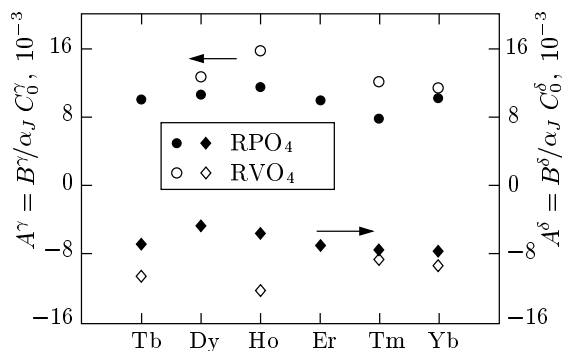


Рис. 9. Изменение коэффициентов $\bar{A}^\gamma = B^\gamma/\alpha_J C_0^\gamma$ (кружочки) и $\bar{A}^\delta = B^\delta/\alpha_J C_0^\delta$ (ромбики) для низкосимметричных γ - и δ -мод по ряду редкоземельных фосфатов RPO₄ и ванадатов RVO₄

и $\bar{A}^\delta = -9.2 \cdot 10^{-2}$ соответственно для YbPO₄ и YbVO₄. Следует отметить, однако, что из-за проблем с описанием магнитострикции δ -симметрии неопределенность значений коэффициентов \bar{A}^δ для Yb-соединений может быть несколько больше, чем для других цирконов. Вклад магнитоупругой связи в полную константу квадрупольного взаимодействия G_{ME}^μ для обоих ромбических мод в иттербиевых цирконах оказывается на порядок больше, чем, например, в соединении TmPO₄ [2] из-за разницы коэффициентов Стевенса для ионов Yb и Tm.

На рис. 9 приведены константы \bar{A}^δ и \bar{A}^γ , полученные ранее для серии редкоземельных фосфатов [2] и редкоземельных ванадатов [18], дополненные новыми данными для Yb-цирконов. Как видно на рисунке, все полученные значения сравнимы по ряду редкоземельных цирконов и для δ -моды почти на порядок выше из-за существенно меньшей величины базовой константы $C_0^\delta \approx C_0^\gamma/5$. При этом значения коэффициентов магнитоупругой связи B^γ/α_J и B^δ/α_J , пересчитанные со средними по величине константами упругости C_0^γ и C_0^δ , оказываются также сравнимыми по ряду редкоземельных цирконов и сравнимыми между собой.

Представляет интерес вопрос об отношении коэффициентов K^μ/G_{ME}^μ для семейства редкоземельных цирконов, поскольку это отношение несет информацию о роли акустических и оптических фононов в механизме квадрупольного взаимодействия между редкоземельными ионами. В отсутствие вклада оптических фононов для простейшей модели двухуровневой системы было получено значение $K^\mu/G_{ME}^\mu = -1/3$. Это соотношение выполняется с достаточной точностью для мягкой δ -моды в

соединениях TmVO_4 , TbVO_4 и TbPO_4 , обнаруживающих структурные фазовые переходы, и в HoVO_4 в отсутствие структурного перехода. Для DyVO_4 , претерпевшего структурный фазовый переход, для мягкой γ -моды это отношение составляет по разным данным от -1.2 до $+0.40$. Для TmPO_4 одновременный анализ экспериментальных данных по магнитострикции и константе упругости приводит к значению $K^\delta/G_{ME}^\delta \approx -1/6$. Аналогичный анализ для соседнего в ряду редкоземельных фосфатов YbPO_4 дает отношение $K^\gamma/G_{ME}^\gamma = -0.25$, а для YbVO_4 экспериментальные данные достаточно хорошо описываются при $K^\delta/G_{ME}^\delta \approx -1/3$.

Таким образом, магнитные и магнитоупругие свойства Yb -цирконов при $H \parallel [100]$ обнаруживают целый ряд наблюдаемых квадрупольных эффектов как в слабых, так и в сильных магнитных полях. Квадрупольные взаимодействия обуславливают значительный вклад в восприимчивость третьего порядка, намагниченность, магнитостриксию и константу упругости γ -симметрии. Эти взаимодействия, однако, не достаточно велики, чтобы привести к квадрупольному упорядочению как в YbPO_4 , так и в YbVO_4 , поскольку соответствующая деформационная восприимчивость χ_γ в несколько раз меньше критической величины $1/G^\gamma$. Эксперимент и расчет показывают, что в обоих Yb -соединениях вклад квадрупольных взаимодействий с константой $G^\gamma \approx 150$ мК в кривые магнитострикции и намагничивания для $H \parallel [100]$ при низких температурах в поле 140 кЭ достигает 15–20%. Для ориентации поля $H \parallel [110]$ деформационная восприимчивость χ_γ возрастает, так что в достаточно сильном поле в кристаллах YbPO и YbVO_4 можно ожидать стимулированного фазового перехода, соответствующего γ -симметрии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-17756).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
2. P. Morin and Z. Kazei, J. Phys.: Condens. Matt. **11**, 1289 (1999).
3. J. Nipko, M. Grimsditch, C.-K. Loong et al., Phys. Rev. B **53**, 2286 (1997).
4. P. C. Becker, G. M. Williams, N. Edelstein et al., Phys. Rev. B **45**, 5027 (1992).
5. J. A. Hodges, J. Phys. **44**, 833 (1983).
6. M. J. Prandolini, W. D. Hutchison, D. H. Chaplin et al., J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1054 (1998).
7. P. Morin and D. Schmitt, Phys. Rev. B **23**, 5936 (1981).
8. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, Phys. Rev. B **37**, 5401 (1988).
9. P. C. Becker, T. Hayhurst, G. Shalimoff et al., J. Chem. Phys. **81**, 2872 (1984).
10. J. Nipko, C.-K. Loong, S. Kern et al., J. Alloys. Comp. **250**, 569 (1997).
11. Э. Б. Довидович, Н. П. Колмакова, А. А. Мухин, Алгоритм и программа минимизации функции многих переменных при наличии ограничений и их физические приложения, Препринт ИОФАН № 228 (1984).
12. R. L. Melcher, in *Phys. Acoustics*, ed. by W. P. Mason and R. N. Thurston, Vol. 12, Academic Press, New York (1976).
13. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Письма в ЖЭТФ **73**, 95 (2001).
14. A. Armbruster, R. Thoma, and H. Wehrle, Phys. Stat. Sol. (a) **24**, K71 (1974).
15. P. Morin and Z. Kazei, Phys. Rev. B **55**, 8887 (1997).
16. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, J. Phys.: Condens. Matt. **8**, 7967 (1996).
17. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, Phys. Rev. B **51**, 15103 (1995).
18. З. А. Казей, Н. П. Колмакова, О. А. Шишкина, Вестн. МГУ, Физ. Астрон. № 6, 40 (2000).