

Энтропийный вклад в тепловое расширение редкоземельных соединений

© Н.П. Колмакова, Л.В. Такунов, О.А. Шишкина

Брянский государственный технический университет,
241035 Брянск, Россия

E-mail: npk@bitmcnit.bryansk.su

(Поступила в Редакцию 4 июня 2002 г.
В окончательной редакции 16 августа 2002 г.)

Рассчитан магнитоупругий вклад в тепловое расширение редкоземельных соединений орторомбической симметрии во втором порядке теории возмущений. Получено и проанализировано выражение для энтропийного вклада в свободную энергию. Для случая более высокой тетрагональной симметрии приведены примеры рассматриваемого эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17756).

1. Хорошо известно, что тепловое расширение редкоземельных (РЗ) соединений при низких температурах определяется магнитоупругим вкладом, обусловленным изменением асферичности $4f$ -оболочки РЗ-иона с температурой. Соответствующие аномалии теплового расширения (температурных зависимостей параметров кристаллической решетки), которые сильно различаются для разных РЗ-ионов и зависят от симметрии их кристаллического окружения, наблюдались экспериментально для многих РЗ-соединений: РЗ-интерметаллидов [1,2], РЗ-парамагнитных гранатов [3], РЗ-цирконов [4,5] и т.д. Интерпретация экспериментальных данных во всех известных нам работах проводится на основе рассмотрения вклада магнитоупругого взаимодействия в первом порядке теории возмущений. Для кристаллов с симметрией ниже кубической это отвечает пропорциональности магнитоупругого вклада в тепловое расширение квадрупольному моменту РЗ-иона, определяемому тепловым средним соответствующего оператора второго порядка (например, оператора Стевенса $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$) на гамильтониане кристаллического поля. При таком подходе имеет место качественное и даже полуколичественное соответствие экспериментальных данных и теории. Однако с теоретической точки зрения представляется весьма интересным рассмотреть, что дает второе приближение теории возмущений, которое означает, в частности, учет энтропийного члена в выражении для свободной энергии. Тем более что в известном подходе [6], основанном на использовании обобщенных восприимчивостей, имеется некоторая непоследовательность, состоящая в том, что магнитоупругий вклад в спонтанные деформации вычисляется в первом порядке теории возмущений, а все дальнейшее рассмотрение (аномалии упругих констант, магнитоstriction и т.д.) строится во втором.

Данная работа посвящена теоретическому рассмотрению проблемы теплового расширения (полносимметричных спонтанных деформаций) по второму порядку

теории возмущений для магнитоупругого гамильтониана в РЗ-кристаллах орторомбической симметрии. Получены выражения для энтропийного члена в свободной энергии и магнитоупругого вклада в тепловое расширение. Рассмотрен более простой случай тетрагональной симметрии. Проведено сравнение описанного выше и развитого в данной работе подходов.

2. Гамильтониан задачи включает в себя гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , одночастичный магнитоупругий гамильтониан H_{ME} и гамильтониан парного квадрупольного взаимодействия H_Q

$$H = H_{CF} + H_{ME} + H_Q + E_Q + E_{el}. \quad (1)$$

Известно, что H_{CF} содержит девять инвариантов (и параметров кристаллического поля) в случае орторомбической симметрии окружения РЗ-иона и пять в случае тетрагональной. H_{ME} в линейном по компонентам тензора деформаций ε^{μ} (гармоническом) приближении и с учетом только инвариантов, содержащих операторы второго ранга, в симметризованных [7] обозначениях имеет вид

$$H_{ME} = -\alpha_J \sum_{m=0,2}^3 \sum_{k=1}^3 B_m^{\alpha k} \varepsilon^{\alpha k} O_2^m \quad (2)$$

(сдвиговые компоненты тензора деформаций в (2) опущены). Здесь α_J — коэффициент Стевенса, $B_m^{\alpha k}$ — магнитоупругие коэффициенты,

$$\varepsilon^{\alpha 1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}),$$

$$\varepsilon^{\alpha 2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\varepsilon_{zz} - \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2} \right), \quad \varepsilon^{\alpha 3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}),$$

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \quad O_2^2 = J_x^2 - J_y^2. \quad (3)$$

Гамильтониан парного квадрупольного взаимодействия H_Q запишем в приближении молекулярного поля также без учета сдвиговых компонент тензора деформаций

$$H_Q = -\alpha_J \sum_{m=0,2} K_{2m} Q_{2m} O_2^m. \quad (4)$$

Квадрупольные моменты РЗ-иона Q_{2m} равны

$$Q_{2m} = \alpha_J \frac{1}{Z} \sum_i e^{-W_i/T} \langle i | O_2^m | i \rangle. \quad (5)$$

В (1) E_Q — корректирующий член, обычный в теории молекулярного поля,

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{m=0,2} K_{2m} Q_{2m}^2. \quad (6)$$

Упругая энергия без сдвиговых компонент ε^μ равна

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 C_0^{aik} \varepsilon^{ai} \varepsilon^{ak}, \quad (7)$$

где C_0^{aik} — симметризованные упругие константы в отсутствие магнитных взаимодействий [7].

Свободную энергию $F = -T \ln Z$ (где Z — статсумма) вычислим во втором порядке теории возмущений, рассматривая в качестве возмущения одноионное магнитоупругое и парное квадрупольное взаимодействия $H_{ME} + H_Q$,

$$\begin{aligned} F = F_0 - \sum_{m=0,2} \left(\sum_{k=1}^3 B_m^{ak} \varepsilon^{ak} + K_{2m} Q_{2m} \right) Q_{2m}^{(0)} \\ - \frac{1}{2} \sum_{n,m=0,2} \chi_2^{nm} \left(\sum_{k=1}^3 B_n^{ak} \varepsilon^{ak} + K_{2m} Q_{2m} \right) \\ \times \left(\sum_{k=1}^3 B_n^{ak} \varepsilon^{ak} + K_{2n} Q_{2n} \right) + E_{el} + E_Q. \end{aligned} \quad (8)$$

Обобщенная деформационная восприимчивость χ_2^{nm} определяется выражением

$$\begin{aligned} \chi_2^{nm} = \alpha_J^2 \frac{1}{Z} \sum_j e^{-W_j/T} \left[\frac{\langle j | O_2^n | j \rangle \langle j | O_2^m | j \rangle}{T} \right. \\ \left. - \sum_{r \neq j} \frac{\langle j | O_2^n | r \rangle \langle j | O_2^m | r \rangle^* + \langle j | O_2^n | r \rangle^* \langle j | O_2^m | r \rangle}{W_j - W_r} \right] \\ - \frac{Q_{2n}^{(0)} Q_{2m}^{(0)}}{T} \end{aligned} \quad (9)$$

и, так же как и $Q_{2m}^{(0)}$, вычисляется на собственных значениях и волновых функциях невозмущенного гамильтониана, т.е. H_{CF} . В более простом случае тетрагональной симметрии компонента χ_2^{nm} при $n \neq m$ обращается

в нуль и в рассмотрении остаются деформационные восприимчивости $\chi_\alpha \equiv \chi_2^{00}$, $\chi_\gamma \equiv \chi_2^{22}$, фигурирующие в формализме обобщенных восприимчивостей [6]. Физический смысл деформационных восприимчивостей состоит в том, что они определяют связь между квадрупольными моментами РЗ-иона и соответствующими компонентами тензора деформации.

Свободная энергия F (8) содержит энтропийный вклад от спонтанных деформаций и квадрупольных моментов. Можно выписать его в явном виде, используя для свободной энергии обычное выражение $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия,

$$F = U - TS = U - T[S_0 + S(\varepsilon^\mu, Q_{2m})], \quad (10)$$

$$\begin{aligned} S(\varepsilon^\mu, Q_{2m}) = \frac{1}{2T} \sum_{n,m=0,2} (\chi_2^{nm})' \left(\sum_{k=1}^3 B_n^{ak} \varepsilon^{ak} + K_{2n} Q_{2n} \right) \\ \times \left(\sum_{k=1}^3 B_m^{ak} \varepsilon^{ak} + K_{2m} Q_{2m} \right). \end{aligned}$$

Величина $(\chi_2^{nm})'$ отличается от χ_2^{nm} (9) отсутствием ван-Флековского члена, ответственного за смешивание разных состояний РЗ-иона,

$$(\chi_2^{nm})' = \alpha_J^2 \frac{1}{Z} \sum_j e^{-W_j/T} \frac{\langle j | O_2^n | j \rangle \langle j | O_2^m | j \rangle}{T} - \frac{Q_{2n}^{(0)} Q_{2m}^{(0)}}{T}. \quad (11)$$

Таким образом, из (10), (11) видно, что энтропийный вклад в свободную энергию, связанный с деформациями и квадрупольными моментами, возникает во втором порядке теории возмущений. Наши численные расчеты члена $-TS(\varepsilon^\mu, Q_{2m})$ для равновесных значений деформаций и квадрупольных моментов большого числа РЗ-соединений с известным кристаллическим полем и квадрупольными константами показали, что он имеет значительную величину, сильно (для многих исследованных соединений немонотонно) зависит от температуры ниже 100 К и еще не мал вблизи температуры жидкого гелия 4.2 К. Существенное уменьшение его величины с обязательной тенденцией обращения в нуль при $T \rightarrow 0$ К для некоторых соединений происходит при гелиевых температурах.

3. Для кристалла орторомбической симметрии выражения для полносимметричных мод спонтанных деформаций ε^{ai} ($i = 1, 2, 3$), найденные из условия минимума свободной энергии F (8), представляют собой достаточно громоздкие линейные комбинации квадрупольных моментов, вычисленных на нулевом гамильтониане H_{CF} ,

$$\varepsilon^{ai} = \frac{1}{\Delta_C \Delta} \sum_{m=0,2} Q_{2m}^{(0)} \sum_{n=0,2} \omega_{nm} \sum_{k=1}^3 B_n^{ak} q_{ki}^{(C)}. \quad (12)$$

Эти формулы позволяют обычным образом, используя соотношения (3), получить выражения для магнитоупругих вкладов в параметры a, b, c орторомбической

элементарной ячейки. В выражениях (12) Δ_C и $q_{ki}^{(C)}$ — определитель и его соответствующее алгебраическое дополнение для матрицы упругих констант $C^{\alpha jl}$, записанной в симметризованном виде [7] (например, $C^{\alpha 1} = \frac{1}{3}(2C_{11} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} + C_{33})$ и т.д.); Δ — определитель матрицы ω_{nm} ,

$$\omega_{nm} = \begin{pmatrix} 1 - K_{22}\chi_2^{22} & K_{20}\chi_2^{02} \\ K_{22}\chi_2^{02} & 1 - K_{20}\chi_2^{00} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Перенормированные одноионным магнитоупругим и парным квадрупольным взаимодействием упругие константы $C^{\alpha jl}$ имеют вид

$$C^{\alpha jl} = C_0^{\alpha jl} - \sum_{m,n=0,2} B_m^{\alpha j} B_n^{\alpha l} \frac{1}{K_{2m}} \left(\frac{\omega_{mn}}{\Delta} - \delta_{mn} \right). \quad (14)$$

В случае тетрагональной симметрии отличных от нуля спонтанных деформаций остается только две и выражения для них сильно упрощаются:

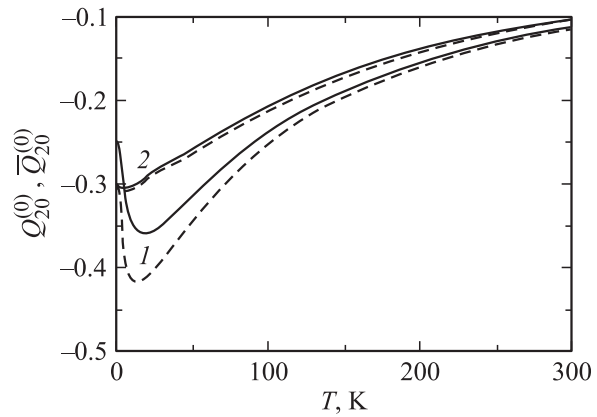
$$\begin{aligned} \varepsilon^{\alpha 1} &= \frac{B_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 22} - B_0^{\alpha 2} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 11} C_0^{\alpha 22} - (C_0^{\alpha 12})^2} \frac{Q_{20}^{(0)}}{1 - \chi_2^{00} G_{20}}, \\ \varepsilon^{\alpha 2} &= \frac{B_0^{\alpha 2} C_0^{\alpha 11} - B_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 11} C_0^{\alpha 22} - (C_0^{\alpha 12})^2} \frac{Q_{20}^{(0)}}{1 - \chi_2^{00} G_{20}}, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$G_{20} = \frac{(B_0^{\alpha 1})^2 C_0^{\alpha 22} + (B_0^{\alpha 2})^2 C_0^{\alpha 11} - 2B_0^{\alpha 1} B_0^{\alpha 2} C_0^{\alpha 12}}{C_0^{\alpha 11} C_0^{\alpha 22} - (C_0^{\alpha 12})^2} + K_{20}.$$

Таким образом, на примере более простого случая тетрагональной симметрии видно, к чему приводит учет магнитоупругого взаимодействия во втором порядке теории возмущений для температурных зависимостей полносимметричных спонтанных деформаций. Наличие в знаменателе комбинации $(1 - \chi_2^{00} G_{20})$ усиливает температурную зависимость $\varepsilon^{\alpha 1,2}$ по сравнению с температурной зависимостью квадрупольного момента $Q_{20}^{(0)}$.

4. Понятно, что величина этой перенормировки зависит от величины и температурной зависимости деформационной восприимчивости $\chi_2^{00} \equiv \chi_\alpha$, которая сильно различается для разных РЗ-ионов и разного кристаллического окружения. Например, для тетрагонального парамагнетика со структурой циркона $TbPO_4$ из температурных зависимостей квадрупольного момента $Q_{20}^{(0)}$ и „усиленного“ квадрупольного момента $Q_{20}^{(0)}/(1 - \chi_2^{00} G_{20})$, приведенных на рисунке, видно, что эффект достаточно существен в области низких температур. В то же время для аналогичного соединения $TmPO_4$ он незначителен (см. рисунок). Такое различие обусловлено совершенно разным расположением нижних энергетических уровней ионов Tb^{3+} и Tm^{3+} в структуре фосфата: у Tb^{3+} над основным дублетом располагаются возбужденные синглеты на ~ 4 и $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, а у Tm^{3+} основное состояние — синглет, и первый возбужденный дублет



Температурные зависимости квадрупольного момента $Q_{20}^{(0)}$ (сплошные линии) и „усиленного“ квадрупольного момента $\bar{Q}_{20}^{(0)} = Q_{20}^{(0)}/(1 - \chi_2^{00} G_{20})$ (штриховые линии) для $TbPO_4$ (1) и $TmPO_4$ (2).

находится на расстоянии примерно 30 см^{-1} . Как показывают наши расчеты, и для других тетрагональных соединений с аналогичным характером расщепления (основной орбитальный дублет и близко расположенный первый возбужденный уровень), например для интерметаллических соединений $HoAg_2$ и $TmAg_2$, эффект также существует (значения параметров кристаллического поля и G_{20} взяты из работы [8]).

При интерпретации экспериментальных данных с использованием полученных соотношений (формулы (12) в случае орторомбической симметрии и (15) в случае тетрагональной) соответствующие магнитоупругие коэффициенты $B_m^{\alpha i}$ получаются несколько меньшими, чем в прежней интерпретации, для тех соединений, в которых эффект второго порядка теории возмущений заметен (как в приведенном в качестве примера $TbPO_4$). Однако следует учитывать ограничение на точность определения этих коэффициентов, связанную, например, с применением квадрупольного приближения в теории магнитоупругости, детальному исследованию которого в РЗ-цирконах с учетом изменения фононного вклада по РЗ-ряду посвящены работы [5] (для RVO_4) и [9] (для RPO_4). Отметим также, что квадрупольные константы G_{20} , использованные для построения рисунка, определены в работе [10] при интерпретации экспериментальных данных для магнитных и магнитоупругих свойств РЗ-фосфатов RPO_4 на основе подхода, изложенного в [6], в котором спонтанные деформации рассчитываются в первом порядке теории возмущений по магнитоупругому гамильтониану, затем на основе полученных выражений конструируется базовый гамильтониан, а индуцированные магнитным полем эффекты (магнитострикция и др.) рассчитываются во втором порядке теории возмущений.

Таким образом, проведенные в настоящей работе расчеты показывают еще один аспект, который нужно учитывать при определении полносимметричных магнитоупругих коэффициентов из экспериментальных дан-

ных по тепловому расширению. Несмотря на это, такое определение B_m^{ci} на данный момент является более реальной задачей, чем их теоретический расчет, для которого требуется знание очень большого числа микроскопических параметров исследуемого соединения.

Список литературы

- [1] B. Lüthi, H.R. Ott. *Solid State Commun.* **33**, 717 (1980).
- [2] B. Lüthi, M. Niksch, R. Takke, W. Assmus, W. Grill. In: *Crystalline Electric Field Effects in *f*-electron Magnetism* / Ed. R.P. Guertin et al. Plenum Press, N.Y. (1982). P. 233.
- [3] N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, V.N. Orlov, N.F. Vedernikov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, K87 (1987); *J. Magn. Magn. Mater.* **87**, 1, 218 (1990).
- [4] В.И. Соколов, З.А. Казей, Н.П. Колмакова, Т.В. Соловьянова. *ЖЭТФ* **99**, 3, 945 (1991).
- [5] З.А. Казей, Н.П. Колмакова. *ЖЭТФ* **109**, 5, 1687 (1996).
- [6] P. Morin, J. Rouchy, D. Schmitt. *Phys. Rev. B* **37**, 10, 5401 (1988).
- [7] E. de Lacheisserie. *Ann. Phys.* **5**, 267 (1970).
- [8] P. Morin, J. Rouchy. *Phys. Rev. B* **48**, 1, 256 (1993).
- [9] З.А. Казей, Н.П. Колмакова, О.А. Шишкина. *ФТТ* **39**, 1, 106 (1997).
- [10] P. Morin, Z. Kazei. *J. Phys.: Cond. Mater.* **11**, 1289 (1999).