

Магнитные свойства изинговского дипольного ферромагнетика LiTbF_4

© И.В. Романова^{*,**}, Б.З. Малкин^{*}, И.Р. Мухамедшин^{*,**}, Х. Сузуки^{**}, М.С. Тагиров^{*}

^{*}Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

^{**}Канадзавский университет,
920-11 Канадзава, Япония

E-mail: Irina.Choustova@ksu.ru

Измерены полевые и температурные зависимости намагниченности монокристалла LiTbF_4 при температурах от 2 до 300 К в магнитных полях до 5 Т, направленных параллельно и перпендикулярно кристаллографической оси c . Обнаружена немонотонная температурная зависимость индуцированной (ван-Флековской) поперечной намагниченности с максимумом в области температуры жидкого азота. Результаты измерений использованы для определения параметров кристаллического поля и межионных магнитных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке научно-образовательного центра КГУ (REC-007) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17536).

Соединение LiTbF_4 является изинговским дипольным ферромагнетиком с осью намагничивания, совпадающей с направлением кристаллографической оси c . Фазовый переход монокристалла LiTbF_4 парамагнитного в ферромагнитное состояние при понижении температуры до $T_c = 2.874\text{--}2.885$ К [1,2] обусловлен магнитным диполь-дипольным взаимодействием между некрамерсовыми ионами Tb^{3+} . Различные физические свойства кристаллов LiTbF_4 как модельной системы со специфическими особенностями диполь-дипольного упорядочения изучались детально во многих лабораториях. Спектры оптического поглощения и энергии штарковских подуровней ряда мультиплетов (7F_6 , 7F_3 , 7F_2 , 7F_1 , 5D_4) электронной оболочки $4f^8$ ионов Tb^{3+} были измерены в области температур 2.3–150 К в работе [3]. Температурная зависимость теплоемкости в области фазового перехода исследована в [4]. Эффекты, обусловленные взаимодействием $4f$ -электронов, локализованных на ионах тербия, с колебаниями решетки, изучались по спектрам комбинационного рассеяния света [5–7]; в магнитоупорядоченной фазе было обнаружено спонтанное расщепление вырожденных оптических ветвей колебательного спектра, обусловленное образованием связанных электрон-фононных возбуждений. Из экспериментов по магнитному рассеянию нейтронов получена температурная зависимость спонтанной намагниченности [1], оценены константы обменного взаимодействия [8]. Парамагнитная температура Кюри–Вейса (3.6 К), характеристики основного состояния ионов тербия получены из измерений магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях [9] и из спектров ЭПР [10]. Магнитоупругие взаимодействия, спонтанная и вынужденная магнитострикция монокристаллов LiTbF_4 исследованы в работе [11]. Особенности магнитных характеристик вблизи температуры Кюри в магнитоцентрированных и разбавленных ($\text{LiY}_x\text{Tb}_{1-x}\text{F}_4$) кристаллах изучены в работах [2,12–15].

В настоящей работе в парамагнитной и в ферромагнитной фазах монокристаллов LiTbF_4 выполнены измерения продольной и поперечной намагниченности во

внешних магнитных полях, параллельных и перпендикулярных оси симметрии кристаллической решетки соответственно, с целью уточнения имеющихся в литературе различных совокупностей параметров кристаллического поля и межионных магнитных взаимодействий.

1. Экспериментальные результаты

Монокристалл LiTbF_4 был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера [16]. После ориентирования монокристалла с помощью рентгеновского дифрактометра ему была придана форма шара диаметром около 2 мм. Во избежание поворота образца в сильных магнитных полях (вследствие сильной магнитной анизотропии) он фиксировался в криостате низкотемпературной эпоксидной смолой Stycast 1266 А.

Измерения намагниченности проводились с помощью квантового СКВИД-магнитометра (MPMS-2 Quantum Design), позволяющего измерять намагниченности образцов в широком диапазоне магнитных полей (до 5.5 Т) и температур (2–400 К). Однако для изучаемого в данной работе образца предел линейности показаний магнитометра при измерении намагниченности составлял 1.25 едн вследствие выхода квантового усилителя из линейного режима работы при больших изменениях магнитного потока, и мы не имели возможности провести измерения намагниченности в области насыщения.

Полученные в настоящей работе данные измерений сравниваются с результатами выполненного теоретического анализа, изложенного далее.

2. Расчет намагниченности и обсуждение экспериментальных данных

Кристаллы ряда тетрафторидов LiLnF_4 имеют тетрагональную структуру шеелита CaWO_4 : пространственная группа симметрии $C_{4h}^2(I4_1/a)$, постоянные ре-

шетки при температуре 100 К равны $a = 0.5181$ нм и $c = 1.0873$ нм [1], элементарная ячейка содержит два магнитоэквивалентных иона Ln^{3+} в узлах с точечной группой симметрии S_4 [17]. Энергия взаимодействия электронов, локализованных на незаполненной $4f$ -оболочке редкоземельного иона, со статическим внутрискристаллическим полем определяется параметрами B_p^k одноэлектронного гамильтониана

$$H_{cf} = \alpha B_2^0 O_2^0 + \beta [B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_4^{-4} \Omega_4^{-4}] + \gamma [B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} \Omega_6^{-4}], \quad (1)$$

где α , β и γ — приведенные матричные элементы (коэффициенты Стивенса), O_p^k , Ω_p^k — операторы Стивенса [18]. Основной терм 7F_6 иона Tb^{3+} расщепляется в кристаллическом поле на семь подуровней, отвечающих неприводимым представлениям Γ_1 (три синглета), Γ_2 (четыре синглета) и Γ_{34} (три дублета) точечной группы симметрии S_4 . Основное состояние иона Tb^{3+} — квазидублет, состоящий из двух синглетов Γ_2^k ($k = 1, 2$) с начальным расщеплением $\delta \approx 1$ см $^{-1}$; ближайшее возбужденное состояние (дублет Γ_{34}) имеет энергию Δ порядка 100 см $^{-1}$ [3]. При низких температурах ($k_B T \ll \Delta$, k_B — постоянная Больцмана) практически заселен лишь основной квазидублет, и поскольку подуровни Γ_2 симметрии смешиваются лишь составляющей внешнего магнитного поля \mathbf{B}_0 , параллельной оси симметрии решетки [001] (в настоящей работе мы используем кристаллографическую систему координат с осью z , параллельной оси c), магнитные свойства кристалла LiTbF_4 можно рассматривать в рамках модели изинговского трехмерного магнетика в поперечном поле, роль которого играет начальное расщепление квазидублета δ . Гамильтониан системы можно записать, используя операторы компонент эффективного спинового момента S_α^i i -го иона Tb^{3+} ($S=1/2$), в виде

$$H_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{(g_{\parallel} \mu_B)^2}{v} K_{ij} + J_{ij} \right] S_z^i S_z^j - \sum_i (\delta S_x^i + g_{\parallel} \mu_B B_{0z} S_z^i), \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора, первая сумма соответствует парным магнитным диполь-дипольным ($K_{ij} = v(3z_{ij}^2 - r_{ij}^2)/r_{ij}^5$, $v = a^2 c/2$ — объем элементарной ячейки, \mathbf{r}_{ij} — вектор, соединяющий два иона Tb^{3+}) и обменным взаимодействиям. Собственный магнитный момент ионов Tb^{3+} имеет лишь одну z -составляющую, параллельную оси симметрии решетки. Вследствие большой величины эффективного g -фактора $g_{\parallel} = 2g_L \langle \Gamma_2^1 | J_z | \Gamma_2^2 \rangle = 17.85$ [10] ($g_L = 3/2$ — фактор Ланде, \mathbf{J} — полный момент иона) магнитное диполь-дипольное взаимодействие играет основную роль в магнитном упорядочении. Дальнейшее рассмотрение этого взаимодействия дает возможность обоснованного использования приближения самосогласованного поля

при расчете низкотемпературных магнитных характеристик кристалла LiTbF_4 .

2.1. Обменное взаимодействие. Локальное магнитное поле, действующее на парамагнитные ионы Tb^{3+} в монокристаллическом образце в направлении [001], в рамках приближения самосогласованного поля представляется суммой внешнего магнитного поля B_{0z} , молекулярного поля $B_M = \lambda M$ и размагничивающего поля $B_D = -DM$, где M — намагниченность образца; D — фактор размагничивания, равный $4\pi/3$ для сферического образца; постоянная молекулярного поля $\lambda = \lambda_D + \lambda_j$; полученное суммированием по решетке значение константы поля Лоренца $\lambda_D = \sum_j D_{ij}/2$ (элементарная ячейка содержит два парамагнитных иона) равно $(4\pi/3) \cdot 1.3965$. Величина постоянной обменного поля $\lambda_j = v \sum_j J_{ij}/2(g_{\parallel} \mu_B)^2$ определяется в основном обменным взаимодействием ближайших соседей. В частности, на основе результатов анализа данных по квазиупругому рассеянию нейтронов на кристалле LiTbF_4 в работе [8] были получены оценки величин обменных интегралов для взаимодействий ионов тербия с ближайшими соседями (четыре иона на расстоянии 0.375 нм, $J_1 = -0/3624 \pm 0.125$ см $^{-1}$), а также со следующими за ближайшими четырьмя ионами (на расстоянии 0.518 нм, $J_2 = 0.07 \pm 0.14$ см $^{-1}$). Соответствующая величина постоянной молекулярного поля равна $\lambda = 5.23 \pm 0.56$. В рамках приближения самосогласованного поля величину постоянной λ можно связать с наблюдаемой температурой магнитного упорядочения

$$1 = \lambda \frac{(g_{\parallel} \mu_B)^2}{v \delta} \text{th} \left(\frac{\delta}{2k_B T_c} \right). \quad (3)$$

Подставив в (3) $\delta = 1.1$ см $^{-1}$ и $T_c = 2.88$ К, получаем оценку постоянной молекулярного поля снизу $\lambda > 4.32$. В парамагнитной фазе при достаточно низких температурах ($T_c < T \ll \Delta/k_B$) и в слабых магнитных полях ($B_{0z} \ll \delta/(g_{\parallel} \mu_B) \approx 0.1$ Т) намагниченность образца вдоль кристаллографической оси c решетки можно представить в виде

$$M_z = B_{0z} \left[\lambda \left(\frac{\text{th}(\delta/2k_B T_c)}{\text{th}(\delta/2k_B T)} - 1 \right) + D \right]^{-1}. \quad (4)$$

В кристалле с преобладающим диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными ионами при понижении температуры ниже точки Кюри образуются домены с нулевым фактором размагничивания (длинные тонкие цилиндры с образующей вдоль оси намагничивания) [3]. При этом суммарный магнитный момент кристалла $\mathbf{M}V$ (V — объем кристалла) остается равным нулю. В слабом внешнем магнитном поле домены частично переориентируются, так что возникающее размагничивающее поле B_{Dz} полностью компенсирует внешнее поле B_{0z} , а намагниченность кристалла равна предельному значению выражения (4) $M_z = B_{0z}/D$ при $T \rightarrow T_c$ и выполнении условия $B_{0z} < M_0/D = B_c$, где

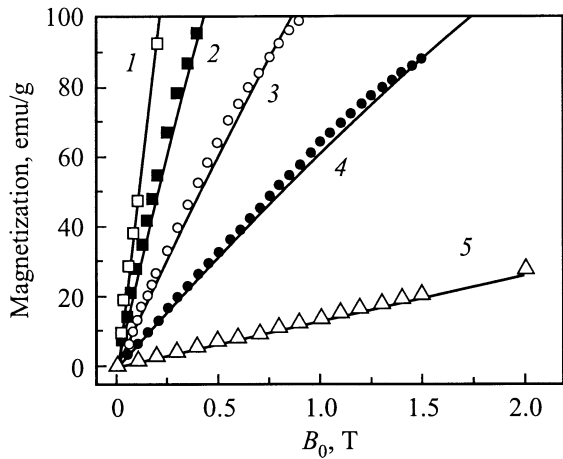


Рис. 1. Намагниченность монокристалла LiTbF_4 как функция напряженности внешнего магнитного поля ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_0 \parallel c$) при температурах 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 77 К (5). Экспериментальные данные представлены символами, результаты расчетов — сплошными линиями.

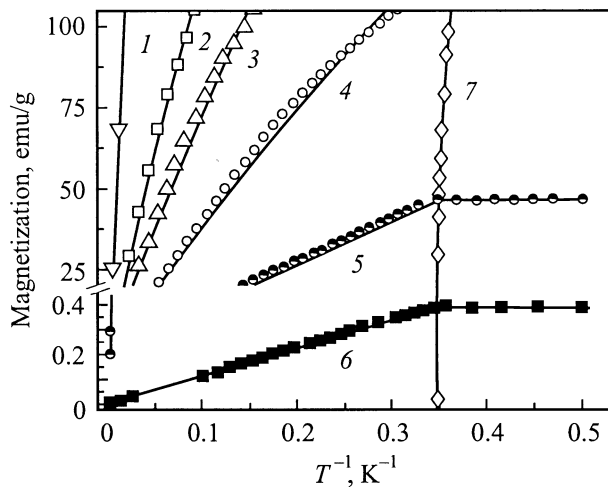


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности монокристалла LiTbF_4 в магнитном поле $\mathbf{B}_0 \parallel c$. $B_0 = 5$ (1), 1 (2), 0.6 (3), 0.3 (4), 0.1 (5), 0.0009 Т (6). Экспериментальные данные представлены символами, результаты расчета — сплошными линиями. 7 — спонтанная намагниченность из работы [1].

M_0 — спонтанная намагниченность при заданной температуре образца, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\delta}{[\delta^2 + (g_{\parallel}\mu_B\lambda M_0)]^{1/2}} \frac{\text{th}\{[\delta^2 + (g_{\parallel}\mu_B\lambda M_0)]^{1/2}/2k_B T\}}{\text{th}(\delta/2k_B T_c)} = 1. \quad (5)$$

Таким образом, зависимость наведенной намагниченности от внешнего магнитного поля линейна при $T < T_c$, насыщение намагниченности наступает при переориентации всех доменов. На рис. 1 измеренная при температуре 2 К намагниченность является линейной функцией внешнего магнитного поля (прямая 1); соответствующий ей фактор размагничивания равен $D = 3.91 \pm 0.2$.

На рис. 2 кривая 6 представляет результаты измерений температурной зависимости намагниченности в очень слабом поле. При уменьшении температуры увеличение намагниченности хорошо описывается выражением (4) с постоянным молекулярного поля $\lambda_{\text{exp}} = 4.525$ и фактором размагничивания $D = 4.11$, соответствующим горизонтальному участку кривой $M_z(T)$. Представленные на рис. 1, 2 сплошными линиями результаты расчетов получены с использованием приведенной выше величины λ_{exp} . Таким образом, отношение энергии обменного (антиферромагнитного) взаимодействия ближайших соседей к энергии их магнитной диполь-дипольного взаимодействия может достигать величины -0.42 . Разрыв производной $(\partial M_z(T, B_{0z})/\partial T)_{B_{0z}}$ имеет место при пересечении кривых $M_z(T)$ и $M_0(T)$, представляющих соответственно температурные зависимости индуцированной намагниченности и спонтанной намагниченности. Кривая 7 на рис. 2 представляет спонтанную намагниченность кристалла LiTbF_4 по результатам исследования магнитного рассеяния нейтронов в работе [1]. Практически, как видно из приведенных на рис. 2 температурных зависимостей намагниченности в полях 0.0009 и 0.1 Т, аналогичная информация о спонтанной намагниченности дипольного ферромагнетика может быть получена и из существенно более простых измерений индуцированной намагниченности.

2.2. Параметры кристаллического поля. При высоких температурах, когда следует учитывать заселенности возбужденных штарковских подуровней основного терма 7F_6 ионов Tb^{3+} , и в сильных магнитных полях, существенно смешивающих волновые функции основного квазидублета и возбужденных подуровней, намагниченность можно вычислить как функцию температуры и локального магнитного поля $\mathbf{B}_{\text{loc}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_M + \mathbf{B}_D$ в рамках одноионного приближения

$$\mathbf{M} = \frac{2g_L\mu_B}{v} \frac{\text{Sp}[\mathbf{J}\exp(-H/k_B T)]}{\text{Sp}[\exp(-H/k_B T)]}. \quad (6)$$

Здесь H — одноионный оператор Гамильтона, включающий энергию иона в кристаллическом поле и энергию зеемановского взаимодействия,

$$H = H_{\text{cf}} + g_L\mu_B\mathbf{J}\mathbf{B}_{\text{loc}}. \quad (7)$$

Зависимость намагниченности от внешнего поля \mathbf{B}_0 можно получить из (6), сопоставив $\mathbf{M}(\mathbf{B}_{\text{loc}})$ и $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_{\text{loc}} - (\lambda - D)\mathbf{M}(\mathbf{B}_{\text{loc}})$.

В литературе представлено несколько различных наборов параметров кристаллического поля для ионов тербия в изоструктурных кристаллах LiTbF_4 [3,11,19] и $\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ (ионы Tb^{3+} замещают ионы Y^{3+}) [20]. Поскольку структура оператора (1) сохраняется при произвольных поворотах системы координат вокруг оси квантования [001] и, в частности, можно выбрать направления осей x, y в базисной плоскости решетки так, что один из четырех параметров $B_4^{\pm 4}, B_6^{\pm 4}$ равен

нулю, информация, получаемая из исследований линейной магнитной восприимчивости и оптических спектров о g -факторах и относительных энергиях подуровней основного терма парамагнитного иона, дает возможность определить только шесть из семи величин B_p^k в операторе (1). В работе [19] с целью определения параметров кристаллического поля в кристаллах LiRF_4 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) в кристаллографической системе координат была исследована анизотропия нелинейной магнитной восприимчивости в базисной плоскости; анализ данных измерений выполнен с использованием одноионного гамильтониана (7). Однако в концентрированных редкоземельных парамагнетиках при низких температурах существенный вклад в магнитную анизотропию может быть обусловлен магнитоупругим взаимодействием, и в общем случае в оператор (7) следует включить слагаемые, отвечающие взаимодействию редкоземельного иона с индуцированной магнитным полем деформацией решетки.

В кристалле LiTbF_4 вследствие большой разности энергий основного состояния (квазидублет) и ближайших возбужденных состояний магнитоупругое взаимодействие подавлено [11]; по этой же причине мала ван-флековская восприимчивость в основном состоянии и практически отсутствует ее анизотропия в базисной плоскости. Тем не менее при повышении температуры и заселении возбужденных некрамерсовых дублетов, сильно смешиваемых магнитным полем $\mathbf{B}_0 \perp c$ с близко расположенными синглетными состояниями, можно ожидать существенных изменений поперечной намагниченности. На рис. 3 представлены результаты измерений поперечной намагниченности в широком интервале температур образца в полях с индукцией 1, 3 и 5 Т. Вследствие гигантского различия (до двух порядков величины в поле с индукцией 1 Т) продольной и поперечной магнитных восприимчивости ионов тербия даже небольшое отклонение внешнего магнитного поля от базисной плоскости может существенно исказить результаты измерений. Из сравнения данных измерений при различных направлениях внешнего магнитного поля относительно оси симметрии решетки мы оценили погрешность $\delta\varphi < 0.8^\circ$ в ориентации поля относительно плоскости x, y в экспериментах, результаты которых представлены на рис. 3. Небольшое уменьшение намагниченности при изменении температуры от 3 до 20 К обусловлено уменьшением соответствующего вклада продольной составляющей магнитного момента ионов тербия (ср. с рис. 2). При дальнейшем повышении температуры поперечная намагниченность существенно возрастает и достигает максимума при температуре 80–90 К. Вычисления намагниченности $\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_0 \perp c$, результаты которых представлены на рис. 3, выполнены в соответствии с (6), (7). Немонотонный характер температурной зависимости поперечной намагниченности обусловлен аномально большой величиной индуцированного полем магнитного момента на нижнем подуровне ближайшего к основному состоянию некрамерсова дублета Γ_{34} с энергией 108 cm^{-1} ; расщепление

этого дублета в сравнении со сдвигами подуровней основного квазидублета в зависимости от магнитного поля представлено на рис. 4. Как видно из рис. 3, результаты вычислений намагниченности с использованием имеющихся в литературе наборов параметров кристаллического поля (см. таблицу) существенно отличаются от экспериментальных данных. Сравнительно небольшая корректировка параметров кристаллического поля, полученных в [11] на основе расчета в рамках модели обменных зарядов, дает возможность удовлетворительно описать как энергии штарковских подуровней терма 7F_6 (в частности, были вычислены вели-

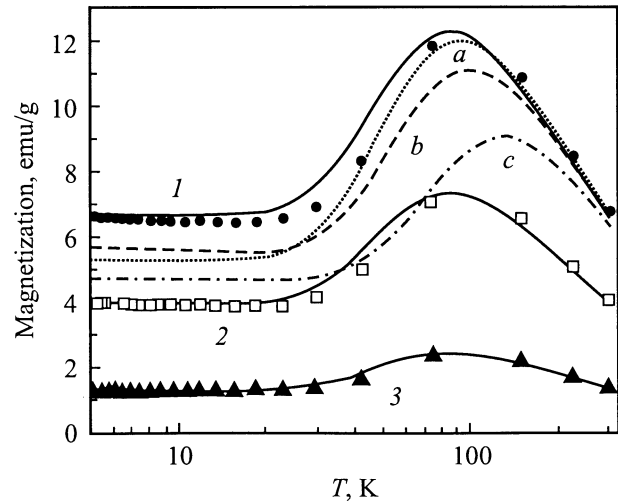


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности монокристалла LiTbF_4 в магнитном поле $\mathbf{B}_0 \perp c$. $B_0 = 5$ (1), 3 (2), 1 Т (3). Данные измерений представлены символами, расчет намагниченности выполнен с использованием параметров кристаллического поля, полученных в данной работе (сплошные линии), а также (при $B_0 = 5$ Т) параметров, приведенных в работах [20] (a), [3] (b), [19] (c).

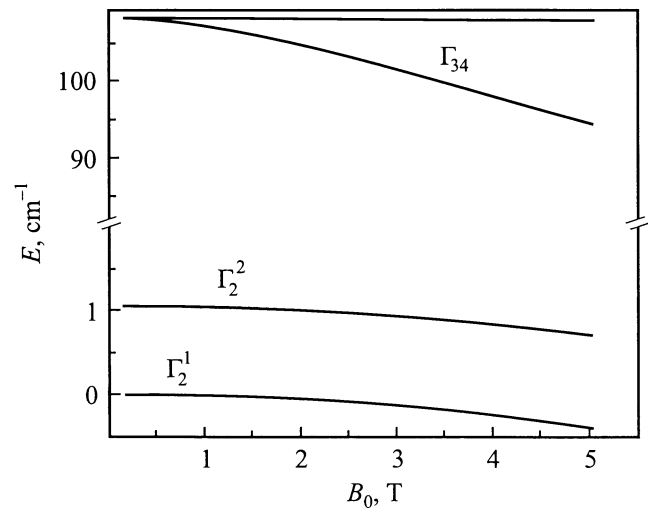


Рис. 4. Энергия основного и ближайших возбужденных состояний иона Tb^{3+} в магнитном поле $\mathbf{B}_0 \perp c$.

Параметры кристаллического поля B_p^k (cm^{-1})

Параметр	Литературная ссылка				
	[20] ($\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$)	[19]	[3]	[11]	Наст. раб.
B_2^0	200	227.5	237	237	236
B_4^0	-100	-121.2	-54.1	-54.1	-58
B_6^0	-3.56	-30.3	4	4	-5
B_4^4	-1103	-946.5	-854.2	-854.2	-854.2
B_4^{-4}	0	0	-739	-739	-739
B_6^4	-529	-84.5	-526	-477	-477
B_6^{-4}	0	± 93.8	-335	-291	-291

ны расщепления основного квазидублета $\delta = 1.09 \text{ cm}^{-1}$, g — фактор $g_{\parallel} = 17.90$, энергия ближайшего дублета $\Delta = 106.6 \text{ cm}^{-1}$, так и температурные и полевые зависимости намагниченности. Результаты соответствующих вычислений представлены сплошными линиями на рис. 1–3.

В заключение отметим, что результаты настоящей работы дают возможность систематизировать информацию о параметрах обменного взаимодействия и кристаллического поля в кристаллах двойных редкоземельных фторидов.

Авторы выражают благодарность С.Л. Кораблевой и Р.Ю. Абдулсабирову за выращивание монокристаллов, В.А. Шустову и С.С. Царевскому за ориентирование образца, Д.А. Таюрскому за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] J. Als-Nielsen, L.M. Holmes, F.K. Larsen, H.J. Guggenheim. Phys. Rev. **B12**, 191 (1975).
- [2] R. Frowein, J. Kotzler, B. Schaub, H. Schuster. Phys. Rev. **B25**, 4905 (1982).
- [3] H.P. Christensen. Phys. Rev. **B17**, 4060 (1978).
- [4] G. Ahlers, A. Kornblit, H.J. Guggenheim. Phys. Rev. Lett. **34**, 1227 (1975).
- [5] С.Л. Кораблева, А.К. Купченко, Б.З. Малкин, А.И. Рыскин. ФТП **26**, 3700 (1984).
- [6] W. Dorfler, H.D. Hochheimer, G. Schaack. Z. Phys. B: Cond. Matter **51**, 153 (1983).
- [7] W. Dorfler, G. Schaack. Z. Phys. B: Cond. Matter **59**, 283 (1985).
- [8] L.M. Holmes, J. Als-Nielsen, H.J. Guggenheim. Phys. Rev. **B12**, 180 (1975).
- [9] L.M. Holmes, T. Johansson, H.J. Guggenheim. Solid State Commun. **12**, 993 (1973).
- [10] J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, I. Laursen. Phys. Rev. **B21**, 18 (1980).
- [11] В.И. Кротов, Б.З. Малкин, А.А. Миттельман. ФТТ **24**, 542 (1982).
- [12] J.A. Griffin, J.D. Litster. Phys. Rev. **B19**, 3676 (1979).
- [13] R. Frowein, J. Kotzler, W. Assmus. Phys. Rev. Lett. **42**, 739 (1979).
- [14] P. Beauvillain, C. Chappert, I. Laursen. J. Phys. **C13**, 1482 (1980).

- [15] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Laursen, F. Krebs Larsen. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 5743 (1989).
- [16] М.П. Давыдова, С.Б. Зданович, Б.Н. Казаков, С.Л. Кораблева, А.Л. Столов. Опт. и спектр. **42**, 577 (1976).
- [17] L.K. Aminov, B.Z. Malkin, M.A. Teplov. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare-Earths/ Ed. K.A. Gschneidner and L. Eyring. North-Holland, Amsterdam (1996). V. 22. P. 295.
- [18] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). С. 672.
- [19] R. Nevald, P.E. Hansen. Physica **B86-88**, 1443 (1977).
- [20] G.K. Liu, J. Haug, R.L. Cone, B. Jacquier. Phys. Rev. **B38**, 11 061 (1988).