

Эффекты кроссовера в шеелите $DyLiF_4$

© З.А. Казей, В.В. Снегирев, Р.И. Чаниева, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева

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

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 августа 2005 г.)

Экспериментально и теоретически исследованы эффект Зеемана, намагниченность и дифференциальная восприимчивость кристалла $DyLiF_4$ в импульсном магнитном поле. Обнаружено, что в $DyLiF_4$ для магнитного поля $H \parallel [001]$ имеет место сближение/пересечение уровней иона Dy^{3+} (кроссовер), обуславливающее размытые пики дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH и точки перегиба на кривых намагниченности $M(H)$ при низких температурах. Показано, что магнитные аномалии при кроссовере в $DyLiF_4$ для $H \parallel [001]$ чувствительны к электронной структуре иона Dy^{3+} , что позволяет использовать их для уточнения параметров кристаллического поля. Проанализировано влияние вариаций кристаллического поля, температуры, разориентации магнитного поля от оси симметрии на величину и характер магнитных аномалий при кроссовере. Проведено сравнение кристаллического поля и эффектов кроссовера для структуры шеелита и циркона.

Работа выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16809).

PACS: 75.10.Dg, 75.30.Cr, 71.20.Ps

1. Введение

Редкоземельные (РЗ) магнетики, в которых магнитные ионы занимают позиции с достаточно высокой локальной симметрией, продолжают представлять значительный интерес для фундаментальных исследований в области физики магнетизма. В этих соединениях наряду с магнитными фазовыми переходами наблюдаются также переходы квадрупольного упорядочения (кооперативный эффект Яна-Теллера), обусловленные вырожденным основным состоянием магнитного иона. Воздействуя магнитным полем на электронную структуру РЗ иона, можно индуцировать или подавлять квадрупольное упорядочение в ян-теллеровских системах, а также формировать специфическую электронную структуру, имеющую особенности типа вырождения в спектре РЗ иона. Систематические исследования влияния сильного магнитного поля на ян-теллеровские системы были проведены на примере тетрагональных РЗ цирконов [1,2], целый ряд которых обнаруживает спонтанные переходы из тетрагональной в орторомбическую фазу, обусловленные квадрупольным упорядочением [3]. Аналогичные исследования РЗ тетрагональных соединений со структурой шеелита в сильном магнитном поле практически отсутствуют.

Определяющим фактором для фазовых переходов различной природы является электронная структура, и в частности характер основного состояния магнитного иона, формируемые кристаллическим полем (КП). Проблема КП, так же как и квадрупольных взаимодействий, в РЗ оксидах остается открытой до настоящего времени. Неясно, например, почему для различных РЗ соединений с тетрагональной симметрией эти взаимодействия отличаются настолько, что в одних квадрупольные переходы

многочисленны, как в РЗ цирконах RXO_4 [3], а в других либо не возникают совсем (РЗ шеелиты $RLiF_4$ [4]), либо имеют место как исключение ($CsDy(MoO_4)_2$ [5]). Поэтому сравнительные исследования кристаллического поля и магнитоупругих взаимодействий в РЗ оксидах с различными структурами являются актуальными для решения этой проблемы.

Ценную информацию об электронной структуре РЗ иона, формируемой кристаллическим полем, дает исследование эффектов пересечения уровней в РЗ соединениях. Кроссовер был обнаружен и детально исследован для ряда РЗ цирконов (см., например, [6–8]), а также был предсказан на основе численных расчетов для РЗ соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [9]. Зависимости магнитных аномалий вблизи кроссовера от магнитного поля и температуры в значительной степени определяются характером пересекающихся уровней и их волновых функций. Экспериментальные исследования эффектов кроссовера в структуре шеелита отсутствуют.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованиям магнитных аномалий, обусловленных пересечением уровней иона Dy^{3+} , в парамагнетике $DyLiF_4$ со структурой шеелита (пространственная группа $C_{4h}^6, 14_1/a$) в импульсном магнитном поле. Сопоставление экспериментальных данных в импульсных магнитных полях с результатами численных расчетов магнитных свойств позволило нам уточнить электронную структуру и кристаллическое поле для исследованного соединения. Сравнение КП для РЗ шеелитов и цирконов выявило существенные отличия электронной структуры и магнитного поведения иона Dy^{3+} в этих структурах.

2. Теоретическое рассмотрение

Полный гамильтониан для одного $4f$ -иона включает гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зеемановский член H_Z , описывающий взаимодействие углового момента \mathbf{J} с внешним полем \mathbf{H} , а также гамильтониан билинейных взаимодействий H_B

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

Поскольку расчет термодинамических свойств достаточно проводить только на основном мультиплете, запишем гамильтониан КП через эквивалентные операторы O_n^m ($n = 2, 4, 6; m = 0, 4; m \leq n$) в виде

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

где $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, а число параметров КП B_n^m для тетрагональной структуры шеелита (локальная симметрия S_4) равно семи [10]. В отличие от структуры циркона (локальная симметрия D_{2d}) в гамильтониан H_{CF} входят два дополнительных члена с недиагональными мнимыми операторами Ω_4^4 и Ω_6^4 . Матричные элементы этих операторов с точностью до коэффициента i совпадают с элементами соответствующих операторов Стевенса O_4^4 и O_6^4 .

Зеемановское взаимодействие РЗ ионов с магнитным полем \mathbf{H} описывается гамильтонианом

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

где g_J — фактор Ланде, \mathbf{J} — оператор углового момента РЗ иона, μ_B — магнетон Бора.

В приближении молекулярного поля парные билинейные взаимодействия можно записать в виде

$$H_B = -g_J \mu_B \mathbf{H}_B \mathbf{J},$$

$\mathbf{H}_B = n g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle$ ($n = \theta/C$ — билинейная константа). (4)

Отметим, что в билинейную константу в РЗ шеелитах сравнимый вклад вносят как суперобменные, так и диполь-дипольные взаимодействия, которые в рамках нашей модели не разделяются. Билинейные взаимодействия в DyLiF₄ невелики, и основное состояние в КП слабо магнитное, поэтому магнитное упорядочение возникает при температурах ниже 1 К [11]. Величина билинейных взаимодействий, характеризуемых параметром $\theta \sim -1.2$ К, для DyLiF₄ была оценена из температуры упорядочения $T_N = 0.6$ К. Расчеты вблизи кроссовера проводились в предположении изотропных билинейных взаимодействий с $\theta_z = \theta_x = -2$ К.

Магнитная восприимчивость DyLiF₄ вдоль симметричных направлений [001] и [100] в кристалле рассчитывалась по известной формуле Ван-Флека

$$\chi_\alpha = g_J^2 \mu_B^2 \sum_i f_i \left(\frac{1}{k_B T} \sum_{i'} |J_{i,i'}|^2 - 2 \sum_{j \neq i} \frac{|J_{i,j}|^2}{E_i - E_j} \right), \quad (5)$$

где $J_{i,j} = \langle i | J_\alpha | j \rangle$ — матричные элементы операторов J_z, J_x между уровнями энергии в КП, а суммирование ведется по всем уровням $|i\rangle$ расщепленного мультиплета. В первом и втором членах сум-

мирование ведется по состояниям $|i\rangle$ и $|j\rangle$ с одинаковой ($E_i = E_{i'}$) и разной ($E_i \neq E_j$) невозмущенной энергией соответственно. Фактор заселенности Больцмана для каждого уровня $|i\rangle$ в КП определяется в виде $f_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z_0$ ($Z_0 = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ — статсумма). Намагниченность M и дифференциальная магнитная восприимчивость dM/dH определяются спектром E_i и волновыми функциями $|i\rangle$ иона Dy³⁺ в кристаллическом поле

$$\mathbf{M} = g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle = g_J \mu_B \sum_i f_i \langle i | \mathbf{J} | i \rangle. \quad (6)$$

Собственные значения и собственные функции иона Dy³⁺, необходимые для расчета магнитных свойств, определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана (1), в котором билинейные взаимодействия, также зависящие от электронной структуры, учитывались самосогласованным образом.

Для интерпретации магнитных свойств в импульсных полях при достаточно малых длительностях импульса необходим расчет адиабатических процессов намагничивания. Скорость ввода поля в нашем эксперименте близка к оценке верхней границы условия адиабатичности, сделанной в работе [12]. Многочисленные эксперименты на парамагнитных цирконах RХО₄ подтверждают эти оценки.

При расчете магнитных характеристик в адиабатическом режиме для каждого значения поля от 0 до 270 кОе с шагом $\Delta H = 1$ кОе проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для определения спектра и волновых функций иона Dy³⁺ и рассчитывался „элементарный“ магнитокалорический эффект ΔT при изменении поля от H до $H + \Delta H$

$$\Delta T = -(\partial M / \partial T)_H \cdot T \Delta H / C_H. \quad (7)$$

В (7) полная теплоемкость кристалла C_H включает теплоемкость решетки $C_{\text{lat}} = (12\pi^4 k_B^3 v / 5) (T/T_D)^3$ ($v = 6$, при расчетах использовалась дебаевская температура $T_D \sim 275$ К) и магнитную теплоемкость C_{mag} , рассчитываемую при каждом значении поля и температуры, исходя из спектра РЗ иона. Эти данные позволяют рассчитать температуру и адиабатическую намагниченность кристалла DyLiF₄ для заданных направлений поля.

Надежные данные о кристаллическом поле для чистого DyLiF₄ отсутствуют, имеются только параметры КП для допированного соединения Dy:YLiF₄ (табл. 1 набор 4 [13,14]). Кроме того, известны наборы параметров КП, используемые нами для описания магнитоупругих аномалий теплового расширения (наборы 2, 2a [15]). Мы попытались также описать полученные экспериментальные данные на основе КП соседнего соединения TbLiF₄, параметры которого, определенные на основном мультиплете, считаются надежно установленными (набор 3 [16]). Анализ показывает, что кривые, рассчитанные с перечисленными наборами параметров КП, недостаточно хорошо описывают как начальную восприимчивость, так и магнитные аномалии при кроссовере (см. далее). При этом лучшее описание экспериментальных данных получается с набором параметров 2a, сравнение с которым приводится далее.

3. Экспериментальные результаты

В работе проведены измерения намагниченности $M(H)$ кристалла DyLiF_4 для ориентации поля вдоль трудной оси $[001]$ при гелиевых температурах.

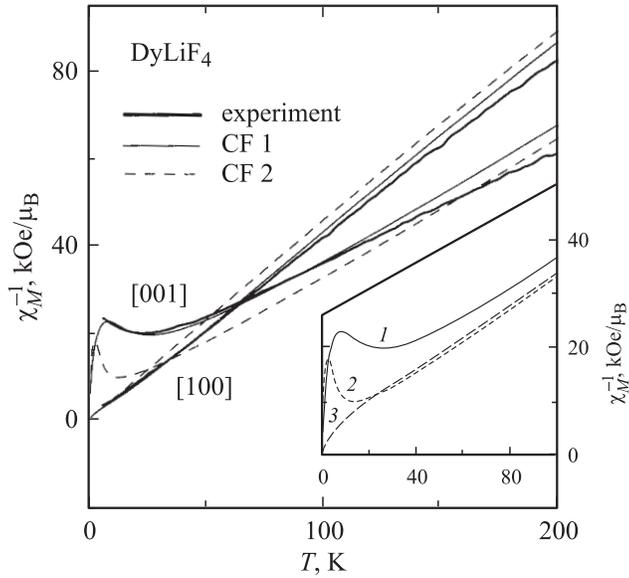


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные без учета парных взаимодействий температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости кристалла DyLiF_4 вдоль осей $[100]$ и $[001]$ (CF 1 — набор 1, CF 2 — набор 2). На вставке показаны в большем масштабе по вертикали зависимости $\chi_M^{-1}(T)$ вдоль оси $[001]$, рассчитанные для наборов параметров 1–3.

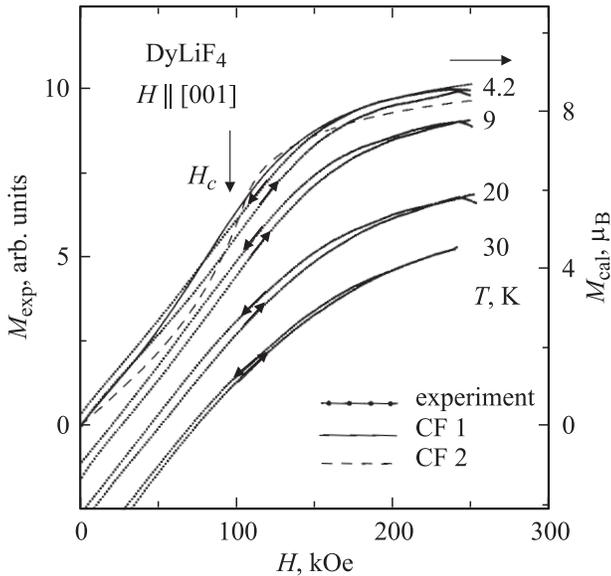


Рис. 2. Кривые намагничивания кристалла DyLiF_4 вдоль оси $[001]$ (кривые для температур 9, 20 и 30 смещены по оси Y последовательно на величину -1.5). Линиями показаны зависимости для $T_{st} = 4.2$ К, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (CF 1 — набор 1, CF 2 — набор 2а).

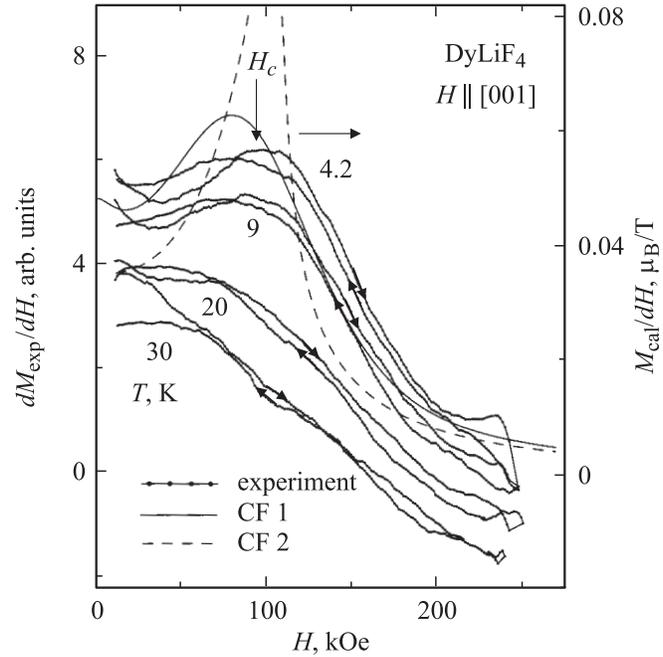


Рис. 3. Дифференциальная восприимчивость кристалла DyLiF_4 вдоль оси $[001]$ для различных температур (кривые для температур 9, 20 и 30 смещены по оси Y последовательно на величину -1.0). Линиями показаны адиабатические зависимости для $T_{st} = 4.2$ К, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (CF 1 — набор 1, CF 2 — набор 2а).

Для исследования использовались монокристаллы, выращенные методом Бриджмена, из которых вырезались образцы $2 \times 2 \times 3$ mm с осью c вдоль наибольшего размера. Измерения намагниченности были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 kOe (время возрастания поля в импульсе составляло ~ 3 ms). В течение импульса поля с интервалом 0.02 ms проводилась цифровая запись интегрированных сигналов с измерительной $M(t)$ и полевой $H(t)$ катушек (около 500 точек). Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных. Эта обработка позволяла получить сглаженные функции намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$.

Кроме того, были проведены измерения начальной восприимчивости кристалла DyLiF_4 в переменном магнитном поле ($H_{\sim} \approx 10$ Oe, $f \approx 73$ Hz) вдоль осей $[001]$, $[100]$ в интервале температур 6–200 К. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева образца (~ 2 часа) от низких температур до 200 К; сигнал раскомпенсации катушек измерялся в аналогичных условиях и вычитался при программной обработке данных. Для измерительных катушек; размеры которых сравнимы с размерами образца, индукционный сигнал сильно зависит от форм-фактора образца (псевдокубик с размером $2 \times 2 \times 3$ mm), поэтому абсолютная точность

определения восприимчивости в нашем случае составляет $\sim 15\text{--}20\%$, тогда как относительная точность гораздо выше. Для сравнения с расчетами проводилась привязка экспериментальных кривых $\chi_M^{-1}(T)$ к рассчитанным в области температур $80\text{--}100\text{ K}$.

Обратная магнитная восприимчивость $\chi_M^{-1}(T)$ для $DyLiF_4$ вдоль оси $[100]$ (рис. 1) следует закону Кюри–Вейсса во всем исследованном интервале температур, тогда как вдоль тетрагональной оси $[001]$ кривая $\chi_M^{-1}(T)$ обнаруживает широкий минимум при $T \sim 25\text{ K}$ и выходит на закон Кюри–Вейсса выше 100 K . При высокой температуре восприимчивость максимальна вдоль тетрагональной оси, а при понижении температуры легкая ось, соответствующая максимальной восприимчивости, переходит в базисную плоскость (001) .

Кривые намагничивания $DyLiF_4$ вдоль оси $[001]$ при низких температурах обнаруживают точку перегиба в критическом поле $H_c \sim 100\text{ kOe}$, приближаясь к насыщению в полях выше критического (рис. 2). Более надежно критическое поле H_c определяется из кривых дифференциальной восприимчивости dM/dH (рис. 3). Небольшой гистерезис на кривых $M(H)$ и $dM(H)/dH$ при низких температурах может быть связан, на наш взгляд, с методическими проблемами. При повышении температуры выше 10 K аномалии на зависимостях $M(H)$ и $dM(H)/dH$ быстро размываются, а критическое поле при этом практически не меняется.

4. Обсуждение результатов

4.1. Кристаллическое поле и магнитная восприимчивость. Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости $DyLiF_4$ (рис. 1) позволяют уточнить его параметры КП. Кривые, рассчитанные с набором 2 (штриховые кривые), описывают основные закономерности поведения $\chi_M^{-1}(T)$: знак анизотропии при высоких температурах и смену легкой оси при низких температурах. Расчеты с набором параметров 3 дают качественно иное поведение восприимчивости вдоль тетрагональной оси: монотонное возрастание с понижением температуры без характерного плато (штриховая линия 3 на вставке к рис. 1). При этом вдоль оси $[100]$ кривая $\chi_M^{-1}(T)$ при низких температурах остается практически без изменения для разных наборов параметров КП.

Вдоль оси $[001]$ кривая $\chi_M^{-1}(T)$, рассчитанная с набором 2, однако, отличается количественно от экспериментальной при температурах ниже 80 K (рис. 1). Экспериментальная зависимость проходит существенно выше и значение χ_M^{-1} в минимуме больше. Небольшими изменениями параметров КП в пределах $\pm 20\%$ можно устранить это различие, причем наиболее чувствительна рассчитываемая кривая $\chi_M^{-1}(T)$ к параметрам B_4^4 и B_6^0 . Однако на основании только начальной магнитной восприимчивости невозможно определить единственный набор параметров КП, и характерные магнитные аномалии при кроссовере позволяют провести их дальнейшее

уточнение (см. далее). Определенный таким образом оптимизированный набор параметров КП (набор 1) позволяет адекватно (в пределах экспериментальных ошибок) описать кривые $\chi_M^{-1}(T)$ вдоль осей $[001]$ и $[100]$ (сплошные кривые на рис. 1). Интересно отметить, что для наборов 1 и 2а получаются близкие по величине значения для восприимчивости вдоль двух осей, хотя магнитные аномалии в сильных полях при этом заметно отличаются.

Интересно проследить изменение анизотропии магнитной восприимчивости по РЗ ряду шеелитов и сравнить результаты расчетов с имеющимися экспериментальными данными. Из рис. 4 видно, что значительная анизотропия при низких температурах наблюдается только для шеелитов с ионами Tb и Tm и несколько меньше для $DyLiF_4$. Именно для этих ионов теоретический анализ предсказывает наличие эффектов пересечения уровней, сопровождающихся заметными магнитными аномалиями при низких температурах. В соответствии с изменением параметра Стевенса α_j по РЗ ряду для шеелитов с ионами от Tb до Ho при высоких температурах легкой является тетрагональная ось (штриховые кривые), которая меняется на легкую базисную плоскость (сплошные кривые) для шеелитов с ионами Er и Tm. Имеющиеся экспериментальные данные по магнитной восприимчивости шеелитов с ионами Tb [17], Ho

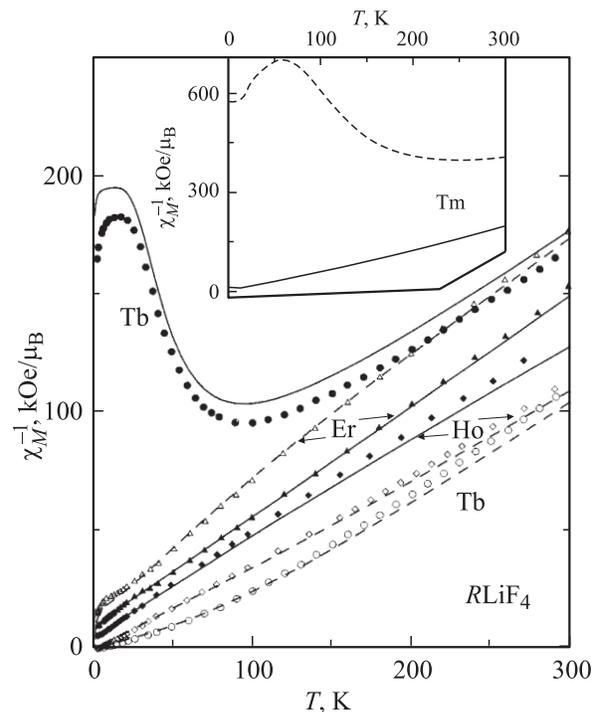


Рис. 4. Обратная магнитная восприимчивость кристаллов $RLiF_4$ вдоль осей $[001]$ (светлые символы, штриховые линии) и $[100]$ (темные символы, сплошные линии). Экспериментальные данные для шеелитов с ионами Tb, Ho, Er (символы) взяты из работ [17,18]. Линии — теоретические зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для известных наборов параметров КП. На вставке показаны рассчитанные зависимости $\chi_M^{-1}(T)$ для $TmLiF_4$.

Таблица 1. Параметры кристаллического поля B_n^m иона Dy^{3+} в структуре шеелита и циркона

Соединение	Набор	Ссылка	B_2^0, cm^{-1}	B_4^0, cm^{-1}	B_6^0, cm^{-1}	B_4^4, cm^{-1}	B_6^4, cm^{-1}	B_4^{-4}, cm^{-1}	B_6^{-4}, cm^{-1}
DyLiF ₄	1	Наст. раб.	182	-53	1.5	-806	-380	-654	-272
DyLiF ₄	1r	» »	182	-53	1.5	-1038	-466.4	0	28.3
DyLiF ₄	2	[15]	202	-66	1.5	-756	-340	-654	-272
DyLiF ₄	2a	[15]	166	-63.4	1.05	-792	-372	-581	-285
TbLiF ₄	3	[16]	237	-54	4	-854	-477	-739	-291
Dy:YLiF ₄	4	[13,14]	166	-88	-4.4	-980	-427	0	65
DyPO ₄	-	[20]	140	15	-40	711	10	0	0

и Er [18] достаточно хорошо описываются кривыми, рассчитанными с известными параметрами КП, что может служить еще одним подтверждением их корректности.

Для сравнения в табл. 1 приведены также параметры КП DyPO₄ со структурой циркона, которые позволяют сравнить кристаллическое поле для двух тетрагональных структур. В системе координат, повернутой на угол $\varphi \approx 40^\circ$ вокруг оси c , параметры КП DyLiF₄ при мнимых операторах почти обращаются в нуль ($B_4^{-4} = 0$, $B_6^{-4} = 28.3$ К, набор 1r), т.е. локальная симметрия РЗ иона близка к D_2 , характерной для структуры циркона. В DyPO₄ электронная структура иона Dy^{3+} и, в частности, изолированный основной крэммеровский дублет $\pm|15/2\rangle$, определяется в основном тремя максимальными параметрами КП: B_2^0 , B_6^0 , B_4^4 , учет двух других параметров только незначительно модифицирует спектр. Это обусловлено тем, что при указанных знаках параметров диагональные операторы O_2^0 , O_6^0 (с учетом знаков $\alpha_j < 0$, $\alpha_j > 0$ для иона Dy^{3+}) оба стабилизируют в качестве основного состояние $\pm|15/2\rangle$, которое оказывается таким образом хорошо отделенным щелью порядка 100 К от первого возбужденного уровня. Благодаря этой особенности электронной структуры DyPO₄ является идеальным изинговским магнетиком и обнаруживает кроссовер для ориентации поля вдоль трудной оси [100], сопровождающийся резкими магнитными аномалиями [19].

Для Dy-шеелита параметры B_2^0 и B_4^4 также имеют значительную величину, примерно на 20–30% превышающую эту величину для РЗ цирконов. При учете только этих параметров спектры иона Dy^{3+} в двух структурах качественно похожи, но общее расщепление мультиплета в шеелите больше на 20–30%. Учет недиагонального параметра $B_6^4 = -466$ К не меняет качественно электронную структуру, хотя и смещает несколько уровни (эффект от недиагонального мнимого параметра $B_6^{-4} = 28$ К пренебрежимо мал). Однако оператор O_4^4 , вносящий значительный вклад ($\beta_j < 0$), повышает энергию состояния $\pm|15/2\rangle$ и при этом стабилизирует состояние $\pm|11/2\rangle$. Таким образом, из-за конкуренции вкладов от операторов O_2^0 и O_4^4 нижние уровни становятся близко расположенными и сильно смешиваются с недиагональным оператором O_4^4 . Поэтому основной дублет перестает быть хорошо изолированным и в его волновой функции появляется значительная компонента $\pm 0.6|7/2\rangle$. Уменьшение параметра B_6^0 практически

до нуля в структуре шеелита имеет такой же эффект. Конкуренция вкладов от разных операторов приводит также к сильной зависимости электронной структуры иона Dy^{3+} в структуре шеелита от относительно небольших вариаций параметров КП (сравните наборы 1 и 2a).

4.2. Кристаллическое поле и эффект Зеемана. Рассчитанный с оптимизированным КП спектр иона Dy^{3+} в магнитном поле вдоль оси [001] (эффект Зеемана) приведен на рис. 5, a. Общее расщепление мультиплета при $H = 0$ составляет ~ 550 К. На рис. 5 показано только четыре нижних дублета, взаимодействие между которыми в магнитном поле $H \parallel [001]$

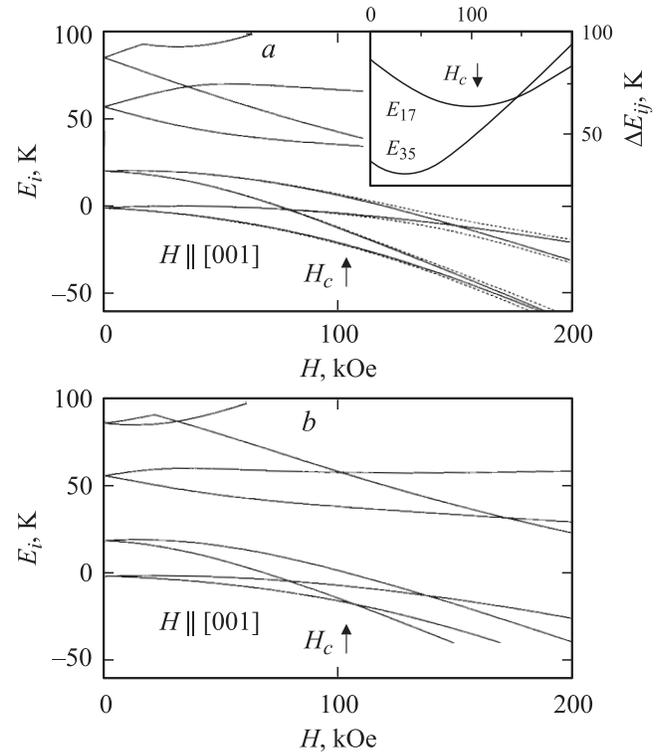


Рис. 5. Эффект Зеемана кристалла DyLiF₄ (четыре нижних дублета) для ориентации поля вдоль тетрагональной оси [001], рассчитанный без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (a — набор 1, b — набор 2a). Влияние разориентации поля от оси симметрии $\Delta\theta = 5^\circ$ показано штриховыми линиями. На вставке показано расстояние от уровней 1, 3 до ближайших уровней 7, 5, с которыми они смешиваются в магнитном поле.

Таблица 2. Энергии E_i , коэффициенты волновых функций a_i , b_i и g -факторы g_z для уровней иона Dy³⁺ в структуре шеелита, рассчитанные для наборов параметров КП 1 и 2а из табл. 1 в отсутствии магнитного поля, а также для нижних уровней выше и ниже характерного поля пересечения (~ 200 и ~ 110 kOe для наборов 1 и 2 соответственно). Выделены состояния с максимальными значениями g -фактора и основная компонента их волновой функции. Волновые функции, преобразующиеся по представлениям E' и E'' , имеют вид $\psi_i = \sum_{j=0}^3 \pm a_j | \pm 15/2 \mp 4j \rangle e^{\mp i\varphi_j}$ и $\psi_i = \sum_{j=0}^3 \pm b_j | \pm 13/2 \mp 4j \rangle e^{\mp i\varphi_j}$ соответственно

Набор 1, E'							
i	H , kOe	E_i , K	g_z	$ \pm 15/2 \rangle$, a_1	$e^{\mp i32.7^\circ} \pm 7/2 \rangle$, a_2	$e^{\mp i71.0^\circ} \mp 1/2 \rangle$, a_3	$e^{\pm i69.6^\circ} \mp 9/2 \rangle$, a_4
0		0	1.93	0.31	0.60	-0.55	-0.50
3		86.5	13.7	0.90	0.05	0.18	0.42
5		171.9	0.64	0.33	-0.59	0.18	-0.72
6		519.0	0.97	0.05	-0.53	-0.80	0.27
	180	-56.2		0.84	0.44	-0.27	-0.13
	220	-78.6		0.90	0.39	-0.2	-0.08
E''							
i	H , kOe	E_i , K	g_z	$ \pm 13/2 \rangle$, b_1	$e^{\mp i24.3^\circ} \pm 5/2 \rangle$, b_2	$e^{\mp i62.3^\circ} \mp 3/2 \rangle$, b_3	$e^{\pm i73.4^\circ} \mp 11/2 \rangle$, b_4
1		21.4	1.68	0.42	0.60	-0.55	-0.40
2		58.2	11.2	0.88	-0.15	0.21	0.40
4		98.0	8.24	0.23	-0.42	0.31	-0.82
7		544.4	0.74	0.03	-0.67	-0.74	0.06
	180	-54.7		0.97	0.17	-0.12	-0.02
	220	-77.3		0.98	0.15	-0.08	-0.02
Набор 2а, E'							
i	H , kOe	E_i , K	g_z	$ \pm 15/2 \rangle$, a_1	$e^{\mp i38.4^\circ} \pm 7/2 \rangle$, a_2	$e^{\mp i74.9^\circ} \mp 1/2 \rangle$, a_3	$e^{\pm i68.9^\circ} \mp 9/2 \rangle$, a_4
0		0	1.09	0.26	0.60	-0.54	-0.52
4		100.6	10.0	0.81	0.22	0.11	0.54
5		164.5	3.95	0.53	-0.56	0.21	-0.60
6		501.2	0.94	0.06	-0.53	-0.82	0.25
	100	-14.6		0.52	0.66	-0.46	-0.32
	120	-20.4		0.58	0.64	-0.43	-0.27
E''							
i	H , kOe	E_i , K	g_z	$ \pm 13/2 \rangle$, b_1	$e^{\mp i40.7^\circ} \pm 5/2 \rangle$, b_2	$e^{\mp i77.3^\circ} \mp 3/2 \rangle$, b_3	$e^{\pm i68.6^\circ} \mp 11/2 \rangle$, b_4
1		20.5	2.27	0.46	0.58	-0.54	-0.41
2		57.7	6.74	0.80	-0.09	0.16	0.56
3		88.0	4.39	0.37	-0.46	0.36	-0.71
7		526.9	0.71	0.04	-0.67	-0.74	-0.07
	100	-13.4		0.92	0.33	-0.23	-0.07
	120	-23.3		0.93	0.29	-0.19	-0.05

определяет особенности кроссовера. В кристаллическом поле шеелита основной мультиплет ${}^6H_{15/2}$ иона Dy³⁺ расщепляется так, что основным состоянием является „слабо магнитный“ крамеровский дублет с небольшой компонентой g -тензора $g_z^{g'}$, отделенный щелью порядка ~ 20 K от первого возбужденного дублета также с небольшим значением g_z^{ex1} (табл. 2). Наоборот, второй

и третий возбужденные дублеты имеют значительную компоненту g -тензора вдоль оси z ($g_z^{ex2,3} \gg g_x^{ex2,3}$) и их волновые функции в J, J_z -представлении имеют основную компоненту $\pm 0.88 | \pm 13/2 \rangle$ и $\pm 0.90 | \pm 15/2 \rangle$ соответственно. Именно эта особенность спектра и волновых функций иона Dy³⁺ в структуре шеелита и обуславливает пересечение уровней при ориентации поля вдоль

тетрагональной оси [001]. Фактор d_z^{ex1} первого возбужденного дублета увеличивается в поле за счет сильного смешивания со вторым дублетом, что и приводит к сближению или пересечению нижних компонент двух нижних дублетов и нелинейному возрастанию магнитного момента в сильном поле. Интересно отметить, что два набора параметров КП, оптимизированный и набор $2a$ (рис. 5, *b*), дают качественно похожие спектры иона Dy^{3+} , которые отличаются инверсным положением третьего и четвертого возбужденных дублетов (табл. 2).

Основной дублет, так же как первый возбужденный, в слабом поле $H \parallel [001]$ расщепляется не очень сильно. Кроссовер в $DyLiF_4$ обусловлен вторым и третьим возбужденными дублетами, нижние подуровни которых быстро понижаются в поле, сильно примешиваются к первому возбужденному и основному дублетам соответственно. Нижние подуровни первого и второго возбужденных дублетов сближаются вплоть до поля ~ 45 кОе, выше которого подуровень первого дублета начинает резко понижаться (вставка на рис. 5). Аналогично взаимодействуют нижние подуровни основного и третьего возбужденных дублетов, для которых характерное поле сближения несколько выше. В результате этого в полях порядка 100 кОе к основному уровню с небольшой проекцией магнитного момента (M_z) приближается расщепленный подуровень от первого возбужденного дублета с большей проекцией (M_z), что приводит к более резкому увеличению $\langle M_z \rangle$.

Спектры иона Dy^{3+} для наборов параметров 1 и $2a$, как отмечалось, очень похожи при $H = 0$, но качественно отличаются в районе критического поля H_c . Поскольку магнитное поле $H \parallel [001]$ не смешивает волновые функции основного и первого возбужденных дублетов, можно ожидать кроссовера без щели для обоих наборов параметров КП. Однако для оптимизированного КП в спектре при критическом поле H_c , соответствующем аномалиям на магнитных характеристиках, остается заметная щель, а уровни продолжают сближаться и выше H_c . При этом в поле, когда уровни максимально сближаются, на магнитных свойствах никаких аномалий не наблюдается, а максимум на кривых $dM(H)/dH$ совпадает с максимальным сближением возбужденных уровней (вставка на рис. 5, *a*). Для набора параметров $2a$ имеет место обычный кроссовер без щели, который обуславливает большой скачок и максимум на кривых $M(H)$ и $dM(H)/dH$ соответственно.

4.3. Намагниченность и дифференциальная восприимчивость в сильных полях. Сближение/пересечение уровней иона Dy^{3+} в сильном магнитном поле обуславливает аномалии намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$. Рассчитанные изотермические (сплошные) и адиабатические (штриховые) кривые намагничивания вдоль трех симметричных направлений [001], [100] и [110] и соответствующие кривые магнитокалорического эффекта ΔT для начальных температур $T = 4.2$ и 15 К изображены на рис. 6. Видно, что сближение уровней иона Dy^{3+} для

$H \parallel [001]$, показанное на рис. 5, приводит к небольшому и очень размытому скачку $\Delta M < 0.5 \mu_B$ на изотермах намагниченности в критическом поле. После кроссовера наблюдается дальнейший значительный рост намагниченности. Вдоль легко оси [110] намагниченность хотя и не обнаруживает аномалий, но достигает насыщения только в достаточно сильных полях, больших 200 кОе. Для ориентации поля $H \parallel [100]$ намагниченность выходит на насыщение плавно в еще более сильных полях, больших 400 кОе (на рис. 6 не показано). Величина щели в спектре для $H \parallel [001]$ существенно сказывается на характере аномалий на кривых $M(H)$ и $dM(H)/dH$. Для оптимизированного КП аномалии достаточно размытые, а для набора параметров $2a$ аномалии увеличиваются и делаются более острыми (сравните сплошные и штриховые кривые на рис. 2 и 3).

Расчеты в адиабатическом режиме показывают, что значительный монотонный магнитокалорический эффект $\Delta T \sim 22$ и ~ 17 К при 200 кОе имеет место для поля вдоль легкой [110] и средней [100] осей (рис. 6, *b*). Для направлений поля вдоль трудной оси [001] изменение

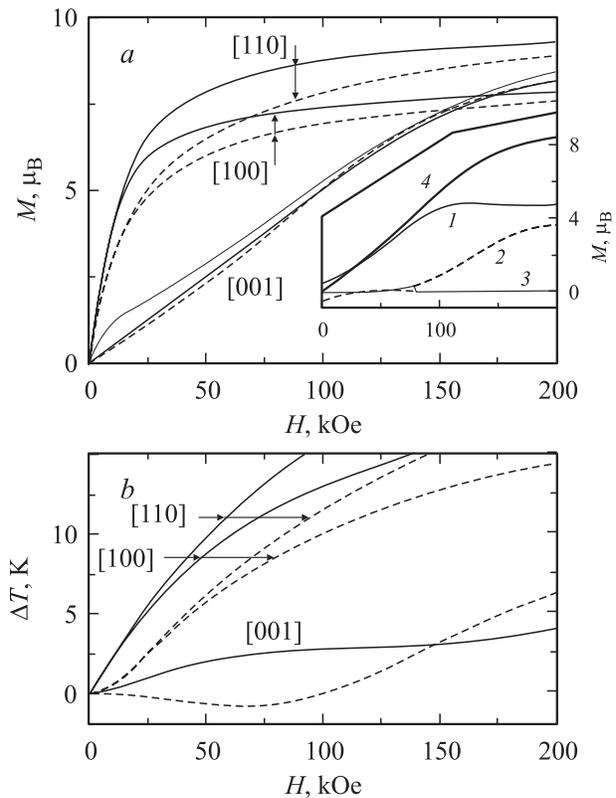


Рис. 6. *a* — изотермические (сплошные, $T = 4.2$ К; тонкие — $T = 0.5$ К) и адиабатические (штриховые, $T_{st} = 4.2$ К) кривые намагничивания кристалла $DyLiF_4$ вдоль осей [100], [110] и [001], рассчитанные без учета парных взаимодействий для набора параметров 1. На вставке показан вклад в изотермическую намагниченность вдоль оси [001] (кривая 4) от трех нижних уровней при $T = 4.2$ К (кривые 1–3). *b* — магнитокалорический эффект кристалла $DyLiF_4$ для начальных температур $T_{st} = 4.2$ К (сплошные кривые) и 15 К (штриховые кривые).

температуры образца в полях ниже поля кроссовера мало ($\Delta T \sim 2$ К), так как намагниченность меньше, и температура остается практически постоянной вблизи критического поля H_c . В полях выше H_c образец опять начинает нагреваться, что делает магнитные аномалии вблизи кроссовера в адиабатическом режиме более выраженными (ср. сплошные и штриховые кривые на рис. 6, б). С повышением начальной температуры T_{st} для $H \parallel [001]$ наблюдается охлаждение образца вблизи кроссовера (штриховые кривые на рис. 6 для $T_{st} = 15$ К). Согласно расчетам, аномалии на адиабатических кривых $M(H)$ и $dM/dH(H)$ слабо меняются при нагревании до $T_{st} \sim 10$ К и начинают быстро уменьшаться при повышении температуры выше 10 К.

Адиабатические кривые намагниченности вдоль оси [001] при низких температурах, рассчитанные с оптимизированным КП, описывают основные особенности кроссовера: наличие точки перегиба вблизи критического поля $H_c \sim 100$ кОе и приближение к насыщению в полях выше критического (сплошная кривая на рис. 2). Небольшая разница между рассчитанным и экспериментальным критическим полем H_c уменьшается при учете отрицательных билинейных взаимодействий. Расчеты с другими параметрами КП, например с набором 2а, дают аномалии вблизи кроссовера гораздо более резкие по сравнению с экспериментом (штриховая кривая на рис. 2). Для анализа поведения намагниченности вблизи H_c полезно выделить вклад в нее от различных уровней (вставка на рис. 6, а). При $T = 4.2$ К в полях ниже 100 кОе основной вклад вносит нижний уровень, а при $H > 100$ кОе этот вклад практически насыщается, но резко увеличивается вклад от второго уровня. Конкуренция этих вкладов и приводит к слабо выраженной аномалии при $H_c \sim 100$ кОе. За счет этой конкуренции для набора параметров 2а характерные аномалии на кривых $M(H)$ в $dM/dH(H)$ при $T = 4.2$ К (рис. 2 и 3) наблюдаются заметно ниже поля, в котором имеет место реальное пересечение уровней на рис. 5.

Дифференциальная восприимчивость $dM/dH(H)$ позволяет проследить зависимость критических параметров кроссовера от различных факторов, таких как небольшие вариации параметров КП, константы парных взаимодействий, разориентация поля от оси симметрии, температура и др. Расчеты для набора 1 показывают, что при учете билинейных взаимодействий с параметром $\theta_z = -2$ К максимум на изотермической кривой $dM/dH(H)$ уменьшается на $\sim 20\%$, а критическое поле кроссовера увеличивается на ~ 10 кОе (ср. кривые 1 и 2 на рис. 7). В адиабатическом режиме максимум на кривой $dM/dH(H)$ становится более выраженным и наблюдается уменьшение восприимчивости в слабых полях $H < 30$ кОе (кривая 3). Это уменьшение восприимчивости имеет место и на эксперименте (кривая 6) и связано с уменьшением начальной восприимчивости $\chi_M(T)$ при нагреве образца за счет магнитокалорического эффекта. Для набора параметров 2а максимум на кривой $dM/dH(H)$ значительно более резкий (кривая 5), чем экспериментальный. В силу специфики

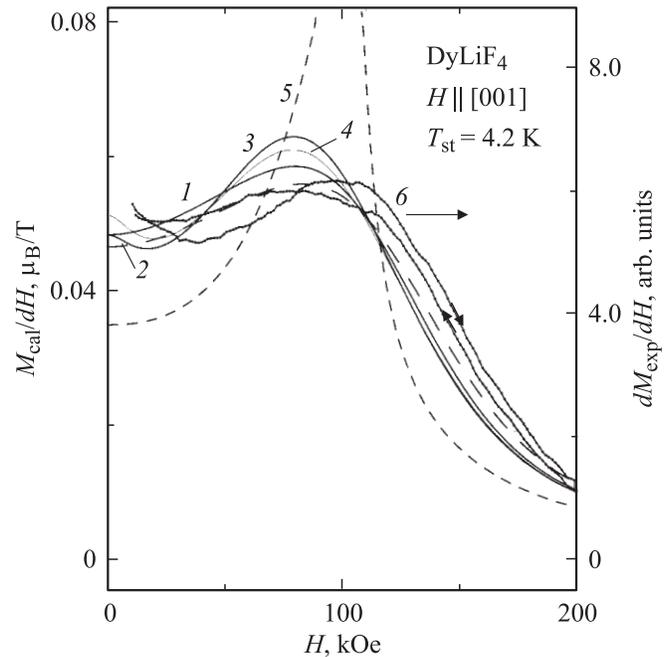


Рис. 7. Экспериментальная (кривая 6) и рассчитанная дифференциальная восприимчивость кристалла DyLiF₄ вдоль оси [001] для $T_{st} = 4.2$ К. Линиями показаны изотермические (1 — $\theta_z = 0$, 2 — $\theta_z = -2$ К) и адиабатические зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП и разных углов разориентации $\Delta\theta$ от оси симметрии (набор 1: 3 — $\Delta\theta = 0$, 4 — $\Delta\theta = 5^\circ$; набор 2а: 5 — $\Delta\theta = 0$).

спектра иона Dy³⁺ при кроссовере магнитные аномалии не очень сильно меняются при небольшой разориентации поля от оси симметрии [001] как для набора 1 (кривая 4, $\Delta\theta = 5^\circ$), так и для набора 2а. Расчеты с различными параметрами показывают, что приемлемое описание эксперимента можно получить для набора 1 при учете билинейных взаимодействий и небольшой разориентации поля от оси [001].

Вырожденное основное состояние при кроссовере неустойчиво относительно различных парных взаимодействий, которые могут снять вырождение и привести к появлению конечной щели вблизи H_c . Численные расчеты для различных соединений из семейства РЗ цирконов показывают, что как билинейные, так и квадруольные взаимодействия могут привести к снятию вырождения и появлению вблизи кроссовера поперечной по отношению к полю компоненты магнитного момента, т.е. к отклонению его от направления поля. Поскольку эти эффекты могут наблюдаться в DyLiF₄ для кроссовера без щели при $H \parallel [001]$, было исследовано влияние парных билинейных взаимодействий на магнитные аномалии вблизи H_c .

Учет билинейных взаимодействий в DyLiF₄ приводит к спонтанному магнитному упорядочению моментов иона Dy³⁺ при $H = 0$, которое, согласно расчетам, возникает вдоль оси [110] при температуре $T_N < 1$ К

($M_s \sim 6.5\mu_B$). При этом характеристики магнитоупорядоченной фазы при $H = 0$ для наборов параметров 1 и 2а очень близки. Поведение упорядоченной фазы в магнитном поле, наоборот, сильно зависит от кристаллического поля. При наложении магнитного поля $H \parallel [001]$ магнитоупорядоченная фаза быстро разрушается в критическом поле, величина которого для набора 2а составляет $H_{cm} \sim 35$ kOe (при $\theta_z = \theta_x = -2$ K), а для набора 1 уменьшается почти в 2 раза.

Анализ показывает, что перпендикулярная по отношению к внешнему полю $H \parallel [001]$ компонента магнитного момента $M_{\perp} \parallel [110]$ снова возникает вблизи H_c при достаточно низких температурах. Этот эффект имеет место только для набора 2а, при котором кроссовер без щели сопровождается резким пиком дифференциальной восприимчивости. Упорядоченная фаза с компонентой $M_{\perp} \neq 0$ при $T = 0.2$ K стабильна в интервале полей от 105 до 116 kOe, а с повышением температуры эта область сокращается и исчезает при $T > 0.5$ K. Для набора параметров 1 пик на кривой $dM/dH(H)$ очень размыт и условие упорядочения $\chi_{\perp}(H) \geq 1/n = C/\theta$ не выполняется, так что перпендикулярная компонента не возникает.

5. Заключение

В настоящей работе приводятся результаты первого экспериментального исследования эффектов кроссовера в РЗ соединениях со структурой шеелита. Для $DyLiF_4$ был предсказан и обнаружен кроссовер для ориентации поля $H \parallel [001]$. Существенным достоинством исследуемой системы является ее относительная простота и наличие информации о параметрах взаимодействий, хотя бы для соседних изоморфных соединений, что позволяет провести количественное сравнение расчетов с экспериментом. Спецификой $DyLiF_4$ является крайняя чувствительность электронной структуры иона Dy^{3+} к небольшим вариациям параметров КП, которые приводят к качественно различному поведению эффекта Зеемана и магнитных аномалий вблизи кроссовера.

Кроссовер в $DyLiF_4$ для $H \parallel [001]$, как показывает эксперимент, сопровождается слабо выраженными магнитными аномалиями, которые определяются электронной структурой РЗ иона, сформированной кристаллическим полем, и поэтому могут быть использованы для его уточнения. Для определения параметров КП приходится решать обратную задачу, однозначность и достоверность решения которой существенным образом зависит от симметрии КП (количества независимых параметров КП) и набора экспериментальных данных, используемых для их определения. Разработка методов определения/уточнения параметров КП на основе эксперимента для кристаллов гексагональной и тетрагональной симметрии, описывающихся четырьмя или пятью/семью параметрами КП по-прежнему остается актуальной задачей. Настоящие исследования показали, что свойства в сильных магнитных полях, в частности,

аномалии намагниченности при кроссовере, в которые существенный вклад вносят возбужденные уровни, могут быть очень информативны для уточнения электронной структуры магнитных ионов и параметров КП.

Сравнение кристаллических полей для структуры циркона и шеелита показывает, что в последней спектр РЗ иона менее благоприятен для эффектов кроссовера. В частности, в $DyLiF_4$ из-за конкуренции вкладов от операторов O_2^0 и O_4^0 , а также уменьшения параметра B_6^0 практически до нуля, нижние уровни становятся близко расположенными и сильно смешиваются недиагональными операторами. Конкуренция вкладов от разных операторов приводит также к сильной зависимости электронной структуры иона Dy^{3+} в структуре шеелита от относительно небольших вариаций параметров КП. Ввиду разницы кристаллических полей и электронных структур для различных РЗ ионов в цирконах и шеелитах представляют интерес дальнейшие их сравнительные исследования в сильных магнитных полях.

Список литературы

- [1] A.A. Demidov, Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, J.-M. Broto, H. Racoto. Phys. Rev. B **70**, 134432 (2004).
- [2] P. Morin, Z. Kazei. Phys. Rev. B **55**, 14, 8887 (1997).
- [3] G.A. Gehring, K.A. Gehring. Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
- [4] S.A. Al'tshuler, B.Z. Malkin, M.A. Teplov, D.N. Terpilovskii. Sov. Sci. Rev. A Phys. **6**, 61 (1985).
- [5] С.Д. Ельчанинова, А.И. Звягин. ФНТ **4**, 1465 (1978).
- [6] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, V.V. Platonov, A.A. Sidorenko, O.M. Tatsenko. Physica B **284–288**, 1483 (2000).
- [7] A. Kirste, N. Puhmann, I. Stolpe, H.-U. Mueller, M. von Ortenberg, O.M. Tatsenko, V.V. Platonov, Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, A.A. Sidorenko. Physica B **294–295**, 132 (2001).
- [8] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei. Phys. Rev. B **51**, 21, 15 103 (1995).
- [9] А.А. Демидов, З.А. Казей, Н.П. Колмакова. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, **3**, 53 (2002).
- [10] С.А. Альшутлер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М., (1972).
- [11] J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, I. Laursen. Phys. Rev. B **21**, 1, 18 (1980).
- [12] R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, A.V. Kopylov, A.S. Lagutin, A. Gerber. J. Magn. Magn. Mater. **170**, 233 (1997).
- [13] М.П. Давыдова, С.Б. Зданович, Б.Н. Казаков, С.Л. Кораблева, А.Л. Столпов. Оптика и спектроскопия **42**, 3, 577 (1977).
- [14] А.А. Антипин, Б.Н. Казаков, С.Л. Кораблева, Р.М. Рахматуллин, Ю.К. Чиркин, А.А. Федий. Изв. вузов. Физика **9**, 93 (1978).
- [15] З.А. Казей, О.А. Шишкина, Р.И. Чаниева, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Д. Кораблева. ЖЭТФ **124**, 2(8), 310 (2003).
- [16] А.К. Купчиков, Б.З. Малкин, А.Л. Натадзе, А.И. Рыскин. ФТТ **29**, 3335 (1987).
- [17] L.M. Holmes, T. Johansson. Solid State Commun. **12**, 993 (1973).
- [18] P.E. Hansen, T. Johansson, R. Nevald. Phys. Rev. **12**, 11, 5315 (1975).
- [19] З.А. Казей, Н.П. Колмакова, А.А. Сидоренко, В.В. Снегирев. ЖЭТФ **119**, 4, 815 (2001).
- [20] P. Morin, Z. Kazei. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 1289 (1999).