

## Магнитные и квадрупольные эффекты при кроссовере в сильном магнитном поле в редкоземельных тетрагональных соединениях

З. А. Казей<sup>a</sup>, В. В. Снегирев<sup>b</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

*E-mail: <sup>a</sup>kazei@plms.phys.msu.ru, <sup>b</sup>vvs@plms.phys.msu.ru*

Статья поступила 20.06.2011, подписана в печать 30.08.2011

Обсуждаются аномалии магнитных и магнитоупругих свойств редкоземельных (РЗ) тетрагональных парамагнетиков со структурой циркона и шеелита, обусловленные взаимодействием уровней энергии (кроссовером) РЗ-иона в сильном магнитном поле до 400 кЭ. На примере  $\text{HoPO}_4$  сравниваются особенности магнитных свойств для случая кроссовера со щелью и без щели в магнитном поле вдоль осей [100] и [110]. Аномалии линейной магнитоотрицательности, обусловленные кроссовером в сильном магнитном поле, обсуждаются на примере  $\text{DyPO}_4$ . Показано, что расчеты в формализме кристаллического поля с использованием известных параметров взаимодействия и в предположении адиабатичности процесса намагничивания в импульсных полях дают адекватное описание магнитных и магнитоупругих аномалий и критических параметров кроссовера исследованных кристаллов. На примере  $\text{HoVO}_4$  обсуждается аномальный магнитокалорический эффект вблизи кроссовера, при котором для начальной температуры  $T_{st} = 4.2$  К кристалл при увеличении поля охлаждается до температур порядка 0.1 К. Отмечается, что скачкообразное изменение вклада квадрупольных взаимодействий в ряде кристаллов, обусловленное изменением квадрупольных моментов при кроссовере, можно рассматривать как аналог индуцированного квадрупольного перехода.

*Ключевые слова:* редкоземельные ионы, кристаллическое поле, эффект Зеемана, кроссовер, намагниченность, дифференциальная восприимчивость, магнитоотрицательность, магнитокалорический эффект, импульсные магнитные поля.

УДК: 538.1. PACS: 71.70.-d, 75.30.-m, 75.40.Cx.

### Введение

Редкоземельные (РЗ) парамагнетики, в которых РЗ-ионы занимают позиции с высокой локальной симметрией, например тетрагональные цирконы  $\text{RXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{V}$ ;  $\text{R}$  — РЗ-ион, например диспрозия или иттрия), шеелиты  $\text{RLiF}_4$ , слоистые перовскиты  $\text{RВa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , являются идеальными объектами для исследования эффектов кристаллического поля (КП), таких как пересечение уровней РЗ-иона в магнитном поле. Наряду с этим они представляют интерес также для исследования эффектов, обусловленных квадрупольными (ян-теллеровскими) взаимодействиями, например спонтанных и индуцированных магнитным полем структурных фазовых переходов ян-теллеровской природы — квадрупольного упорядочения [1].

Пересечение или в более общем случае сближение энергетических уровней РЗ-иона в магнитном поле (кроссовер) было предсказано, обнаружено и детально исследовано для ряда РЗ-цирконов  $\text{HoVO}_4$  [2–4],  $\text{TmPO}_4$  [5],  $\text{PrVO}_4$  [6],  $\text{YbPO}_4$  [7]. Для семейства РЗ-шеелитов эффекты взаимодействия уровней в сильном магнитном поле наблюдались для  $\text{DyLiF}_4$  [8] и  $\text{TbLiF}_4$ . При ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси, как правило, имеет место истинное (без щели) пересечение нижних уровней, которое сопровождается резкими скачками на кривых намагничивания при низких температурах. Магнитное поле, перпендикулярное тетрагональной оси, за счет смешивания волновых функций взаимодействующих уровней (смешивает состояния, отличающиеся проек-

циями  $\Delta J_z = \pm 1$ ) чаще всего приводит к отталкиванию уровней и возникновению конечной щели вблизи кроссовера. Это приводит к качественно иным зависимостям магнитных характеристик от магнитного поля и температуры при пересечении уровней.

При пересечении уровней в РЗ-соединениях имеет место кардинальное изменение электронной структуры РЗ-иона — его спектра и волновых функций. Это изменение и, в частности, смена основного состояния РЗ-иона сопровождается скачкообразным изменением не только магнитного момента, но и различных квадрупольных моментов. Это должно приводить к аномалиям не только магнитных, но и магнитоупругих характеристик, например магнитоотрицательности, определяемых квадрупольными моментами. При этом при кроссовере может измениться вклад квадрупольных взаимодействий в магнитоупругие эффекты, которые зависят как от квадрупольных констант, так и от квадрупольных моментов, задаваемых электронной структурой РЗ-иона. Для целого ряда кристаллов из семейства РЗ-цирконов и РЗ-шеелитов, которые в отсутствие внешнего магнитного поля не обнаруживают спонтанных квадрупольных эффектов, можно ожидать увеличение вклада квадрупольных взаимодействий вблизи кроссовера.

Исследования в сильном магнитном поле и в частности изучение эффекта пересечения уровней дают существенную информацию об электронной структуре РЗ-иона и кристаллическом поле. Сильное магнитное поле формирует при кроссовере специфическую электронную структуру РЗ-иона, имеющую особенности

типа вырождения в спектре РЗ-иона, и таким образом может индуцировать или подавлять магнитное и квадрупольное упорядочения в этих системах.

Взаимодействие с кристаллическим полем является определяющим для РЗ-ионов в структуре циркона  $\text{R XO}_4$  (пр. группа  $D_{4h}^{19}$ ,  $I4_1/amd$ ) и шеелита  $\text{RLiF}_4$  (пр. группа  $C_{4h}^6$ ,  $I4_1/a$ ); билинейные (суперобменные и диполь-дипольные) взаимодействия в них малы, и обусловленные ими температуры магнитного упорядочения магнитных моментов РЗ-иона составляют  $\sim(1-3)$  К [9–12]. Смешивание в кристаллическом поле часто приводит к сильно анизотропным нижним уровням энергии иона  $\text{R}^{3+}$ , которые ответственны за изинговское поведение этих кристаллов. Для целого ряда РЗ-ионов в структуре циркона и шеелита магнитная восприимчивость  $\chi_M(T)$  вдоль трудной оси характеризуется немонотонным поведением, так что магнитная анизотропия в области гелиевых температур может достигать значительной величины вплоть до изинговского случая [13, 14]. Для РЗ-магнетиков, имеющих большую магнитную анизотропию при низких температурах, можно ожидать эффектов кроссовера, сопровождающихся ярко выраженными магнитными аномалиями.

Множество работ посвящено детальному исследованию различных физических свойств этих тетрагональных соединений. Различные спектроскопические эксперименты (спектры оптического поглощения и комбинационного рассеяния света, спектры ЭПР и неупругого рассеяния нейтронов) позволяют однозначно определить электронную структуру и параметры кристаллического поля. Измерения магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости в области низких температур дают информацию о магнитной анизотропии, фазовых переходах и параметрах парных взаимодействий [9, 15, 16]. Подробно исследовались также значительные магнитоупругие эффекты в этих тетрагональных РЗ-соединениях [17].

Настоящая работа посвящена систематизации и анализу результатов экспериментального и теоретического исследования аномалий магнитных и магнитоупругих свойств в импульсном магнитном поле, обусловленных взаимодействием уровней иона  $\text{R}^{3+}$ , в тетрагональных кристаллах со структурой циркона и шеелита. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численных расчетов магнитных свойств позволило нам выявить роль различных парных взаимодействий в магнитные аномалии вблизи кроссовера для исследованных соединений. В частности, обсуждается вопрос об усилении квадрупольных взаимодействий, обусловленном сменой основного состояния при кроссовере, для некоторых соединений, которые являются идеальными изинговскими магнетиками при низких температурах. Отмечается, что некоторые  $\text{R}^{3+}$ -ионы имеют качественно похожую электронную структуру и обнаруживают подобное магнитное поведение в структурах циркона, шеелита и слоистого перовскита.

## 1. Образцы и экспериментальная техника

Исследования магнитных и магнитоупругих свойств проводились на кристаллах  $\text{R XO}_4$  и  $\text{RLiF}_4$ , выращенных методом спонтанной кристаллизации или методом Бриджмена соответственно. Для магнитных измерений

подбирались/готовились образцы с размерами порядка 3 и 1 мм вдоль и перпендикулярно оси измерения соответственно ( $N_{\text{dmg}} < 0.2$ ). Для измерения вдоль требуемой оси кристаллы ориентировались рентгеновским методом с точностью  $\sim(1-2)^\circ$  и монтировались на пластиковом стержне. Никакой дополнительной настройки кристалла вдоль магнитного поля в процессе измерений не проводилось, так что суммарная точность ориентации поля вдоль оси в условиях нашего эксперимента составляла  $\sim(2-3)^\circ$ . Исследуемые кристаллы РЗ-цирконов и РЗ-шеелитов достаточно хрупкие, что осложняет измерение их магнитных свойств в импульсных магнитных полях. Чтобы защищать образец от разрушения во время импульса поля, они помещались в каплю эпоксидной смолы.

Измерения намагниченности  $M(H)$  и дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM/dH(H)$  были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях с различной длительностью импульса. Поле генерировалось при разряде батареи конденсаторов на медную катушку. Импульсные эксперименты в Национальной лаборатории импульсных магнитных полей (National Laboratory of Pulsed Magnetic Fields, Toulouse, France) позволяли реализовать максимальное поле 400 кЭ, которое достигалось за 100 мс, время вывода поля составляло  $\sim 700$  мс. В Проблемной лаборатории магнетизма МГУ время возрастания поля до 300 кЭ в импульсе составляло  $\sim 3$  мс. В течение импульса поля проводилась цифровая регистрация сигналов с измерительной  $M(t)$  и полевой  $H(t)$  катушек (приблизительно 1000 и 500 точек соответственно). Сигнал раскомпенсации измерительной катушки снимался в тех же условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных. Программная обработка состояла в вычислении сглаженной функции намагниченности  $M(H)$  и ее производной  $dM(H)/dH$ . Кроме того, были проведены измерения кривых намагничивания ряда кристаллов  $\text{R XO}_4$  в стационарных магнитных полях до 160 кЭ в области низких и сверхнизких температур.

Для измерительных катушек, размеры которых сравнимы с размерами образца, индукционный сигнал сильно зависит от формфактора образца, поэтому абсолютная точность определения намагниченности и восприимчивости в нашем случае составляет  $\sim(15-20)\%$ , тогда как относительная точность гораздо выше. Для уточнения калибровки можно использовать, например, экспериментальную намагниченность исследованных образцов, полученную в стационарных полях до 5 кЭ. Кроме того, намагниченность кристаллов после кроссовера часто выходит на известную величину насыщения, что также можно использовать для калибровки абсолютной величины намагниченности и дифференциальной восприимчивости. Оценки размагничивающего поля были сделаны с учетом небольшого размагничивающего фактора  $N_{\text{dmg}}$  для исследуемых образцов.

Для измерения линейной магнитострикции в импульсных магнитных полях до 300 кЭ (время возрастания поля в импульсе составляло 3 мс) в диапазоне температур 4.2–300 К применялся метод наклеенного кварцевого пьезодатчика [18]. Тонкая металлизированная с обеих сторон пластинка монокристалла кварца

( $X$ -срез) толщиной 0.1–0.15 мм и размерами  $1 \times 2$  мм наклеивалась на исследуемый образец. В указанных условиях измеряется только линейная магнитострикция вдоль оси  $Y$  пьезокварца. Для ориентации поля вдоль оси  $[100]$  кристалла измерения деформации вдоль его трех взаимно перпендикулярных осей  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  позволяют полностью описать объемную, тетрагональную и орторомбическую деформации кристалла в этой геометрии.

Сигнал с кварца, возникающий при деформации образца, усиливался электрометрическим усилителем специальной конструкции. Калибровка абсолютного значения магнитострикции проводилась по известной магнитострикции электролитического никеля. В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись сигналов с пьезодатчика  $\lambda = \Delta l/l(t)$  и полевой катушки  $H(t)$  (около 500 точек). Далее при программной обработке из этих данных вычислялись сглаженные функции линейной магнитострикции  $\lambda(H)$  и ее производной  $d\lambda(H)/dH$ .

Для исследованных кристаллов характерна значительная хрупкость и слоистость, что существенно затрудняет измерения магнитострикции в импульсных полях. Чтобы предохранить образец от разрушения, его вместе с наклеенным на него датчиком помещали в каплю эпоксидной смолы (Araldite). Для нескольких последовательных импульсов поля с максимальными значениями, превышающими критическое поле кроссовера, наблюдалось постепенное уменьшение максимального пьезосигнала, и после двух-трех импульсов поля сигнал стабилизировался. Это, на наш взгляд, свидетельствовало о частичном расслоении кристалла, при котором толщина образца, связанного с датчиком, уменьшалась до  $\sim 0.3$ – $0.5$  мм. Измерения на тонком кристалле позволяют проводить воспроизводимые исследования зависимости стрикции от поля и температуры. Однако магнитострикционная деформация при этом заметно занижена. Для оценки абсолютной величины стрикции в полях, выше критического, использовалась привязка к первым измерениям в слабых полях до расслоения кристалла.

## 2. Теоретическое рассмотрение

Для расчета магнитных свойств РЗ-цирконов и РЗ-шеелитов использовался одноионный гамильтониан, который в общем случае включает гамильтониан кристаллического поля  $H_{CF}$ , зеемановский член  $H_Z$ , а также гамильтонианы билинейных  $H_B$  и квадрупольных  $H_Q$  взаимодействий:

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

Поскольку расчет термодинамических свойств достаточно проводить на основном мультиплете, гамильтониан КП записывался 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  $B_n^m$  — параметры КП. Для тетрагональной структуры шеелита (локальная симметрия  $S_4$ ) [19], в отличие от структуры

циркона (локальная симметрия  $D_{2d}$ ), в гамильтониан  $H_{CF}$  входят два дополнительных члена с недиагональными мнимыми операторами  $O_4^4$  и  $O_6^4$ . Матричные элементы этих операторов с точностью до коэффициента  $i$  совпадают с элементами соответствующих операторов Стевенса  $\Omega_4^4$  и  $\Omega_6^4$ . Для структуры РЗ-шеелита в системе координат, повернутой на угол  $\varphi \approx 10^\circ$  вокруг оси  $c$ , параметры КП при мнимых операторах практически обращаются в ноль, т.е. локальная симметрия РЗ-иона близка к  $D_{2d}$ , характерной для структуры циркона.

При расчетах мы использовали параметры КП из литературы, определенные на основном мультиплете на основе многочисленных экспериментов, включая неупругое рассеяние нейтронов. Анализ показывает, что рассчитанные с указанными параметрами кривые достаточно хорошо описывают как начальную восприимчивость, так и магнитные аномалии при кроссовере (см. далее).

Зеемановское взаимодействие углового момента  $\mathbf{J}$  РЗ-ионов с внешним магнитным полем  $\mathbf{H}$  описывается гамильтонианом

$$H_Z = -g_I \mu_B \mathbf{JH}, \quad (3)$$

где  $g_I$  — фактор Ланде,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

При наличии парных билинейных взаимодействий к внешнему магнитному полю добавляется эффективное молекулярное поле, характеризующее парамагнитной температурой  $\theta$ :

$$H_B = n g_I \mu_B (\mathbf{J}) \quad (4)$$

( $n = \theta/C$  — билинейная константа). Используя метод эквивалентных операторов и приближение молекулярного поля гамильтониан квадрупольных взаимодействий можно записать в виде (более подробно см. [20])

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy} \left( P_{xy} = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \right). \quad (5)$$

Моды  $\gamma$ - и  $\delta$ -симметрии в уравнении (5) описывают орторомбическую магнитоупругую деформацию окружения РЗ-иона вдоль осей  $[100]$  и  $[110]$  (для шеелита вдоль локальных осей  $[100]_{loc}$  и  $[110]_{loc}$ ) соответственно, которая возникает во внешнем магнитном поле или в квадрупольно упорядоченной фазе.  $\alpha$ -Мода соответствует магнитоупругой деформации, сохраняющей тетрагональную симметрию. В гамильтониане  $H_{QT}$  опущены члены моноклинной симметрии, которые не дают вклада для магнитного поля в базисной плоскости или вдоль тетрагональной оси. Полная квадрупольная константа  $G^\mu = G_{ME}^\mu + K^\mu = (B^\mu)^2/C_0^\mu + K^\mu$  ( $\mu = \alpha, \gamma, \delta$ ) имеет вклады от одноионного магнитоупругого  $B^\mu$  и парного квадрупольного  $K^\mu$  взаимодействий ( $C_0^\mu$  — базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий).

Параметры парных взаимодействий для исследуемых соединений были определены из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и парастрикции для ряда симметричных мод при низких температурах [17]. Отметим, что в билинейную константу в РЗ-цирконах и РЗ-шеелитах сравнимый вклад дают как суперобменные, так и диполь-дипольные взаимодействия, которые в рамках нашей моде-

ли не разделяются. В ряде соединений билинейные взаимодействия приводят к магнитному упорядочению моментов РЗ-ионов антиферро- или ферро-типа при температуре  $T_N/T_C$  [9, 11, 12]. Расчеты проводились в предположении изотропных билинейных взаимодействий с параметром  $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = n_{\parallel}C$ , величина которого была определена из температуры упорядочения и/или данных по магнитной восприимчивости.

Квадрупольные константы  $G^{\mu}$  в исследуемых РЗ-магнетиках чаще всего не велики и не приводят к большим квадрупольным эффектам в отсутствие магнитного поля, например к спонтанному квадрупольному упорядочению. Однако можно ожидать, что их роль возрастает вблизи кроссовера. В вычислениях используются значения квадрупольных констант  $G^{\alpha}$ ,  $G^{\gamma}$ ,  $G^{\delta}$ , близкие к их значениям для  $TbVO_4$  [21], нормированные на их изменение по РЗ-ряду. Сравнение магнитоупругих эффектов в структуре шеелита и циркона показывает, что в первом случае магнитоупругие коэффициенты несколько меньше, так что используемые величины  $G^{\mu}$  для структуры шеелита можно рассматривать как максимальные разумные значения констант для учета их вклада.

Намагниченность  $M$  (дифференциальная магнитная восприимчивость  $dM/dH$ ) и различные квадрупольные моменты определяются спектром  $E_i$  и волновыми функциями  $|i\rangle$  РЗ-иона в кристаллическом поле:

$$\mathbf{M} = g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle = g_J \mu_B \sum_i \langle i | \mathbf{J} | i \rangle \exp(-E_i/k_B T) / Z, \quad (6)$$

$$\langle O_2^m \rangle = \alpha_J \sum_i \langle i | O_2^m | i \rangle \exp(-E_i/k_B T) / Z \quad (7)$$

$$(\langle O_2^m = O_2^0, O_2^2, P_{xy} \rangle).$$

Симметризованные магнитоупругие деформации  $\varepsilon^{\mu}$  ( $\mu = \alpha 1, \alpha 2, \gamma, \delta$ ) линейно связаны с квадрупольными моментами:

$$\varepsilon^{\alpha 1,2} = A^{\alpha 1,2} \langle O_2^0 \rangle, \quad A^{\alpha 1,2} = \frac{B^{\alpha 1,2} C_0^{\alpha 2,1} - B^{\alpha 2,1} C_0^{\alpha 1,2}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 1,2})^2}, \quad (8)$$

$$\varepsilon^{\mu} = A^{\mu} \langle O_2^{\mu} \rangle = (B^{\mu}/C_0^{\mu}) \langle O_2^{\mu} \rangle, \quad (O_2^{\mu} = O_2^0, O_2^2, P_{xy}).$$

Коэффициенты  $A^{\alpha 1}$ ,  $A^{\alpha 2}$ ,  $A^{\gamma}$ ,  $A^{\delta}$ , зависящие от отношения магнитоупругих коэффициентов  $B^{\mu}$  и упругих констант  $C_0^{\mu}$ , были определены из измерений парастрикции в относительно слабых полях.

Линейная магнитоупругая деформация  $\lambda_{\beta 1 \beta 2 \beta 3}^{\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3}$  вдоль направления  $(\alpha 1, \alpha 2, \alpha 3)$ , индуцируемая магнитным полем вдоль направления  $(\beta 1, \beta 2, \beta 3)$ , связана с симметризованными деформациями следующим образом [22]:

$$\lambda_{100}^{001} = \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} + \frac{2}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2}, \quad (9)$$

$$\lambda_{100}^{100,010} = \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} - \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon^{\gamma}.$$

Ориентация магнитного поля  $(\beta 1, \beta 2, \beta 3)$  входит в формулы в неявном виде, определяя величину симметризованных деформаций  $\varepsilon^{\alpha 1}$ ,  $\varepsilon^{\alpha 2}$  и  $\varepsilon^{\gamma}$  ( $H \parallel [100]$ ) или  $\varepsilon^{\delta}$  ( $H \parallel [110]$ ).

Парные билинейные и квадрупольные взаимодействия в гамильтониане (1), определяющем электронную

структуру магнитного иона, описываются наблюдаемыми значениями операторов  $\langle \mathbf{J} \rangle$  и  $\langle O_2^m \rangle$ , т.е. сами зависят от электронной структуры. Собственные значения и собственные функции РЗ-иона, необходимые для расчета магнитных свойств, в этом случае определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана (1), в котором билинейные и квадрупольные взаимодействия учитывались самосогласованным образом. Определение электронной структуры при этом проводилось методом итераций, где в качестве начального решения использовались максимальные значения величин  $\langle \mathbf{J} \rangle$  и  $\langle O_2^m \rangle$ .

Для интерпретации магнитных свойств в импульсных полях при достаточно малых длительностях импульса необходимо учитывать возможное изменение температуры образца за счет магнитокалорического эффекта (МКЭ). Скорость ввода поля в наших экспериментах близка к оценке верхней границы условия адиабатичности, сделанной в работе [23]. Многочисленные эксперименты на парамагнитных цирконах  $RXO_4$  подтверждают эти оценки.

При расчете магнитных характеристик в адиабатическом режиме для каждого значения поля от 0 до 400 кЭ с шагом  $\Delta H = 1$  кЭ проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для определения спектра и волновых функций РЗ-иона и рассчитывался «элементарный» магнитокалорический эффект  $\Delta T$  при изменении поля от  $H$  до  $H + \Delta H$ :

$$\Delta T = -T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \frac{\Delta H}{C_H} \equiv -T \left( \frac{\partial S_{\text{mag}}}{\partial H} \right)_T \frac{\Delta H}{C_H}. \quad (10)$$

В формуле (10) полная теплоемкость кристалла  $C_H$  включает теплоемкость решетки  $C_{\text{lat}}$  и магнитную теплоемкость  $C_{\text{mag}}$ , рассчитываемую при каждом значении поля и температуры исходя из спектра РЗ-иона. Эти данные позволяют рассчитать температуру и адиабатическую намагниченность исследуемых кристаллов для заданных направлений поля.

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Изменение электронной структуры в сильном магнитном поле

Изменение электронной структуры в сильном магнитном поле рассмотрим на примере  $HoPO_4$ , параметры КП которого надежно определены на основе многочисленных экспериментальных данных, включая неупругое рассеяние нейтронов [24]. Мы использовали параметры КП из работы [17], определенные на основном мультиплете (в К):  $B_2^0 = 265$ ,  $B_4^0 = 4$ ,  $B_4^4 = 956$ ,  $B_6^0 = -60$ ,  $B_6^4 = 54$ . Спектр иона  $Ho^{3+}$ , рассчитанный с этими параметрами в магнитном поле вдоль осей  $[001]$ ,  $[100]$  и  $[110]$  (эффект Зеемана), представлен на рис. 1 (энергия основного дублетного состояния при  $H = 0$  взята за начало отсчета). Показаны только пять нижних уровней, которые делают основной вклад в магнитные свойства в низких температурах. Полное расщепление основного мультиплет при  $H = 0$  составляет порядка 430 К.

В структуре фосфата основной мультиплет  $^5I_8$  иона  $Ho^{3+}$  расщепляется таким образом, что основным

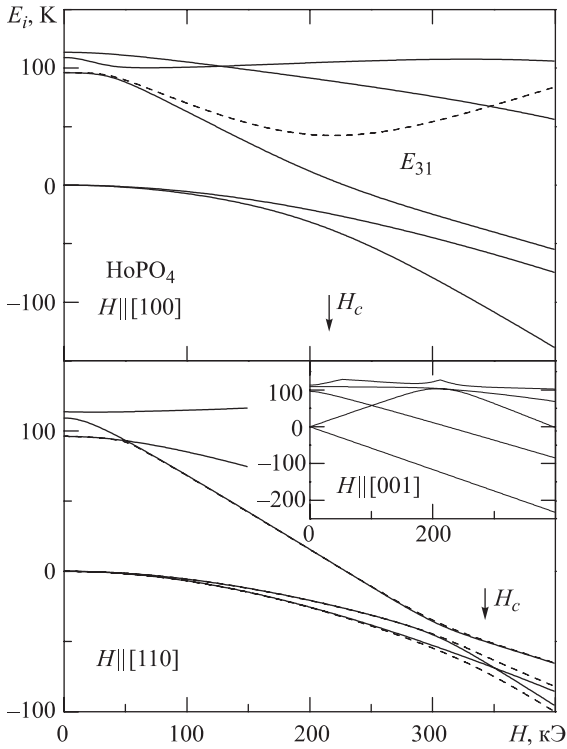


Рис. 1. Изменение энергии нижних уровней иона  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{HoPO}_4$  в магнитном поле (эффект Зеемана) вдоль осей [100] (вверху; пунктиром показана разность энергий  $E_{31}$  между взаимодействующими уровнями 1 и 3), [110] (внизу; пунктиром показано изменение спектра при отклонении поля на угол  $\Delta\theta = 5^\circ$  к оси [001]) и [001] (вставка), рассчитанное для набора 1 параметров КП из работы [17] без учета парных взаимодействий

состоянием является изолированный дублет с большой  $g_z$ -компонентой (вставка на рис. 1) и малой  $g_x$ -компонентой. Следующие три возбужденных синглета отделены щелью порядка 100 К и характеризуются большой величиной  $dE_i/dH_\perp \gg dE_i/dH_z$  ( $i = 1, 2, 3$ ). В  $J, J_z$ -представлении волновые функции нижнего дублета и двух возбужденных синглетов имеют вид  $0.99|7\rangle, \{0.62|6\rangle - 0.35|2\rangle + 0.35|-2\rangle - 0.62|-6\rangle\}$  и  $\{-0.24|4\rangle + 0.94|0\rangle - 0.24|-4\rangle + \dots\}$  соответственно. Эти особенности спектра и волновых функций иона  $\text{Ho}^{3+}$  определяют его большую магнитную анизотропию  $\Delta\chi_M/\bar{\chi}_M \approx 30$  ( $\Delta\chi_M = \chi_{M\parallel} - \chi_{M\perp}$ ) при гелиевых температурах [17] и благоприятны для пересечения уровней энергии в магнитном поле в базисной плоскости.

Основной дублет, как видно, слабо расщепляется в поле  $H \parallel [100]$  и  $H \parallel [110]$  ниже критического поля  $H_c$ , тогда как энергия первого или второго возбужденных синглетов сильно понижается. В результате первый (для  $H \parallel [100]$ ) или второй (для  $H \parallel [110]$ ) возбужденный синглет с большой компонентой  $\langle M_\perp \rangle$  ( $M_{100}$  или  $M_{110}$  соответственно) магнитного момента в критическом поле  $H_c$  приближается к основному дублету с малой компонентой  $\langle M_\perp \rangle$ , приводя к резкому увеличению магнитного момента. Магнитное поле  $H \parallel [100]$  и  $H \parallel [110]$  сильно смешивает волновые функции синглетов и одной из компонент расщепленного дублета, что приводит к отталкиванию взаимо-

действующих уровней. Для случая  $H \parallel [110]$  имеет место достаточно необычная ситуация, когда верхняя компонента основного дублета пересекает ее нижнюю компоненту.

Особенность эффекта Зеемана для  $H \parallel [100]$  состоит в наличии большой щели порядка 40 К между взаимодействующими уровнями, нижней компонентой основного дублета и первого возбужденного синглета (см. пунктирную кривую на рис. 1) в критическом поле  $H_c = 210$  кЭ, поскольку поле смешивает волновые функции уровней. Наоборот, для поля вдоль оси [110] щель между нижними уровнями при кроссовере в рамках используемого гамильтониана отсутствует. Щель появляется только при наличии небольшого отклонения поля от оси симметрии (штриховые линии на рис. 1). Из-за конечной щели при кроссовере для  $H \parallel [100]$  можно ожидать более гладкие зависимости магнитных свойств от температуры и магнитного поля. Для этого случая разориентация поля от оси симметрии как в базисной плоскости, так и к тетрагональной оси менее существенна, чем для кроссовера без щели.

Расчеты с учетом только гамильтониана кристаллического поля и зеемановского члена дают для  $H \parallel [100]$  и  $H \parallel [110]$  величины критических полей  $\sim 210$  и  $350$  кЭ соответственно, отвечающих наибольшему сближению или пересечению нижних уровней и максимуму дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$ . Эти значения несколько выше экспериментальных для обеих ориентаций поля. Отметим, что размагничивающее поле для нашего образца не превышает 3 кЭ и еще больше увеличивает величины  $H_c$ . Поскольку параметры КП для кристалла  $\text{HoPO}_4$  надежно определены, это отличие указывает на наличие дополнительного вклада от парных, главным образом квадрупольных взаимодействий. Квадрупольные взаимодействия становятся более существенны в полях выше  $H_c$  и вызывают заметное изменение магнитных свойств (см. далее). Аналогичное уменьшение критического поля  $H_c$  по сравнению с расчетным было обнаружено для  $\text{DyPO}_4$  и количественно описано вкладом квадрупольных взаимодействий.

### 3.2. Кривые намагничивания и дифференциальной восприимчивости в сильных полях

Экспериментальные зависимости намагниченности  $M(H)$  вдоль осей [101], [100] и [110] для кристалла  $\text{HoPO}_4$  при  $T_{st} = 4.2$  К показаны на рис. 2, 3 вверху. Для экспериментальных кривых намагничивания используются произвольные единицы из-за некоторой неопределенности абсолютной величины экспериментальных данных. Для магнитного поля вдоль оси [101] между легкой [001] и трудной [100] осями намагничивание обнаруживает большой гистерезис и не достигает величины насыщения  $m_s = 10\mu_B$  ( $m_s = 214.9$  emu/g), соответствующей полному магнитному моменту иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Намагниченность вдоль оси [100] демонстрирует размытый скачок вблизи критического поля  $H_c \sim 200$  кЭ, достигает  $\sim 8.5\mu_B$  выше  $H_c$  и продолжает увеличиваться в более высоких полях.

Для  $H \parallel [110]$  величина критического поля возрастает до 320 кЭ, причем кривая  $M(H)$  меняется более резко вблизи  $H_c$ . Критическое поле  $H_c$  для обеих осей в базисной плоскости более точно определяется из

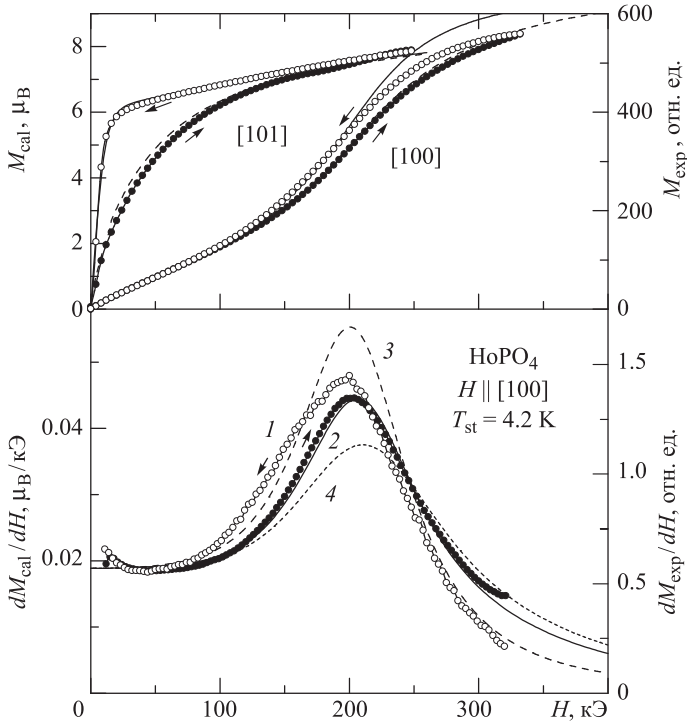


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) кривые намагничивания  $M(H)$  (вверху; пунктирные линии – адиабаты, сплошные линии – изотермы) и дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM/dH(H)$  (внизу; кривая 2 – адиабата, кривая 3 – изотерма) кристалла  $\text{HoPO}_4$  вдоль осей [101] и [100] при  $T = 4.2$  К при вводе и выводе поля. Кривые рассчитаны для набора 1 параметров КП из работы [17] с учетом (кривая 4 – без учета) парных взаимодействий в адиабатическом и изотермическом режиме

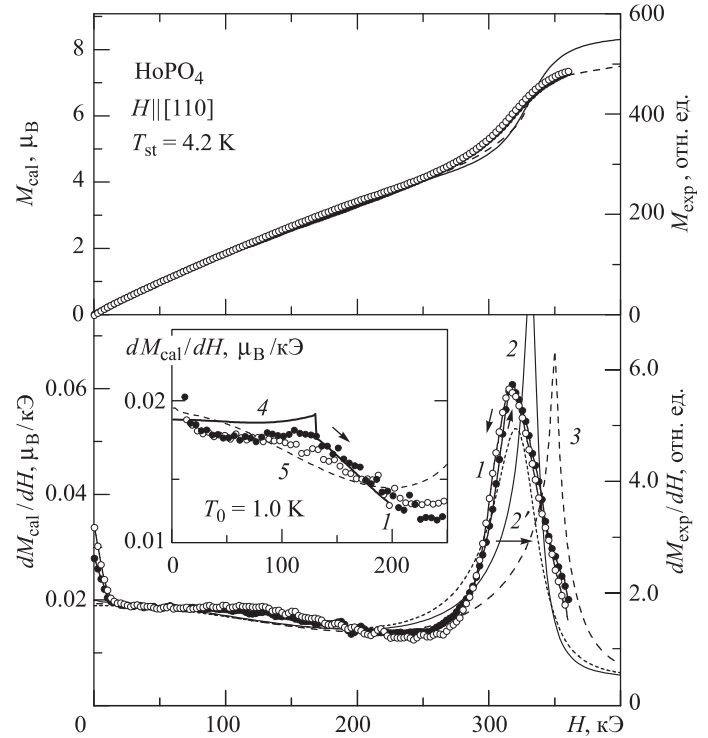


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) кривые намагничивания  $M(H)$  (вверху; пунктирные линии – адиабаты, сплошные линии – изотермы) и дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM/dH(H)$  (внизу) кристалла  $\text{HoPO}_4$  вдоль оси [110] при  $T = 1.4$  К при вводе и выводе поля. Кривые рассчитаны в адиабатическом режиме для набора 1 параметров КП из работы [17] с учетом (кривая 3 – без учета) парных взаимодействий и отклонения магнитного поля от оси симметрии (кривая 2 –  $\Delta\varphi = 0$ , кривая 2' –  $\Delta\varphi = 1.5^\circ$ ). На вставке показана дифференциальная восприимчивость в области спин-флип-перехода. Кривые  $dM/dH(H)$  рассчитаны с учетом (кривая 4) и без учета (кривая 5) билинейных взаимодействий  $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = -0.7$  К

кривых дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$  (см. рис. 2, 3 внизу). При повышении температуры зависимости  $M(H)$  становятся все более и более размытыми и значения критических полей немного меняются. Кривые  $M(H)$  и  $dM/dH$  обнаруживают небольшой гистерезис для поля вдоль оси [100], который отсутствует для  $H \parallel [110]$ . Этот гистерезис обусловлен, на наш взгляд, в значительной степени магнитокалорическим эффектом в возрастающем поле (см. далее).

Кривые намагничивания, рассчитанные с учетом парных взаимодействий, сравниваются с экспериментальными на рис. 2, 3. Для рассчитанных и экспериментальных кривых используются различные оси, масштабы для которых привязаны по намагниченности в слабых полях [17]. Видно, что экспериментальные данные для растущего поля описываются достаточно хорошо адиабатическими кривыми, тогда как для падающего поля лучше описываются изотермическими кривыми (за исключением переходной области сразу после изменение знака производной  $dH/dt$ ). Большая длительность импульса падающего поля ( $\sim 700$  мс), как можно предположить, является главной причиной изменения процесса намагничивания к изотермическому. Различие между адиабатическими и изотермическими кривыми, так же как и гистерезис, сильнее проявляется для ориентации поля вблизи легкой оси (ось [101] на рис. 2), где магнитокалорический эффект

больше. Заметное отличие рассчитанных кривых от экспериментальных для оси [110] можно объяснять небольшой разориентацией поля, которая значительно влияет на величину критического поля и максимум восприимчивости (см. далее).

Для магнитного поля вдоль легкой оси [001] намагниченность резко возрастает до постоянной величины  $8.7\mu_B$  (не показано на рис. 2), которая меньше полного магнитного момента  $10\mu_B$  для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Это значение соответствует вкладу от нижнего дублета  $|\pm 7\rangle$  с фактором Ланде  $g_J = 5/4$  свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Полная намагниченность насыщения будет достигаться, согласно расчетам, скачком в поле  $H_{c2} \approx 300$  Тл, так как уровень с большой компонентой  $|\pm 8\rangle$  лежит достаточно высоко по энергии и не смешивается с нижним дублетом в поле  $H \parallel [001]$ . Рассчитанные кривые намагничивания в базисной плоскости описывают основные экспериментальные особенности. Сближение нижних уровней энергии обуславливает сглаженный скачок намагниченности в поле вдоль оси [100], тогда как пересечение уровней без щели для  $H \parallel [110]$  приводит к более резкому скачку на изотермических кривых.

Магнитный момент после кроссовера не достигает полного насыщения для обеих осей симметрии в базисной плоскости. Намагниченность вдоль оси [100] возрастает с  $2\mu_B$  до  $7\mu_B$  в критическом поле  $H_c \approx 200$  кЭ. Для  $H \parallel [110]$  критическое поле  $H_c \sim 320$  кЭ выше и скачок меньше.

Из-за конечной щели в спектре скачок на кривой  $M(H)$  для поля вдоль оси [100] остается достаточно размытым вплоть до очень низких температур. В случае кроссовера без щели для оси [110] скачок намагниченности и максимум восприимчивости в рамках используемого гамильтониана становятся бесконечно резкими в пределе  $T \rightarrow 0$ . Отметим, что значения критических полей очень близки к экспериментальным при учете квадрупольных взаимодействий (см. далее). Таким образом, критическое поле минимально вдоль оси [100] и возрастает при отклонении  $\Delta\varphi$  от этой оси в базисной плоскости и к тетрагональной оси  $\Delta\theta$  с выходом из плоскости. При углах отклонения  $\Delta\varphi = 5^\circ$  и  $\Delta\theta = 5^\circ$  увеличение  $H_c$  составляет  $\Delta H_c = 7$  кЭ и  $\Delta H_c = 10$  кЭ соответственно.

В адиабатическом режиме по сравнению с изотермическим намагниченность изменяется более плавно вдоль осей [001] и [100] и, наоборот, более резко вдоль оси [110] из-за анизотропного магнитокалорического эффекта в кристалле  $\text{HoPO}_4$ . Таким образом, отличие магнитных аномалий для двух осей в базисной плоскости на адиабатах становится более заметным. Для  $H \parallel [100]$  скачок намагниченности в изотермическом режиме слабо меняется с температурой, так что намагниченность не очень сильно сглаживается для адиабатического режима, в конце которого температура увеличивается на 20 К (см. далее).

Экспериментальные данные и теоретический анализ показывают, что поведение кривых  $M(H)$  чувствительно к квадрупольным взаимодействиям. Эту зависимость удобно анализировать, используя дифференциальные кривые  $dM/dH$ . На рис. 2, 3 внизу показаны экспериментальные и рассчитанные адиабатические и изотермические производные  $dM/dH$  для  $H \parallel [100]$  при  $T = 4.2$  К и для  $H \parallel [110]$  при  $T = 1.4$  К соответственно. Для  $H \parallel [100]$  сравнение адиабатической кривой при  $T_{st} = 4.2$  К, рассчитанной с учетом (сплошная кривая 2) и без учета (штриховая кривая 4) квадрупольных взаимодействий, показывает, что эти взаимодействия уменьшают критическое поле и сдвигают его ближе к экспериментальному значению. В результате максимум кривой  $dM/dH$  увеличивается и его ширина уменьшается. Для разделения вкладов от различных членов в  $H_{QT}$  (уравнение (5)) кривые  $dM/dH(H)$  были рассчитаны последовательно со включением билинейной и квадрупольных констант  $\alpha$ - и  $\gamma$ -симметрии. Отрицательные билинейные взаимодействия с  $\theta_\perp = -0.5$  К увеличивают  $H_c$  только на  $\sim 2$  кЭ. Напротив, учет квадрупольных взаимодействий с  $G^\alpha = 0.7$  мК и  $G^\gamma = 1$  мК смещает критическое поле вниз до  $\sim 200$  кЭ, тогда как пик на кривой  $dM/dH$  становится более сильным и узким в соответствии с экспериментом. Главный вклад вносит полносимметричная квадрупольная константа  $G^\alpha = 0.7$  мК; низкосимметричная константа  $G^\gamma = 1$  мК только немного меняет кривую. Отметим, что для  $\text{HoPO}_4$  эффект квадру-

польных взаимодействий значительно меньше, чем для  $\text{DyPO}_4$ , где он существенно уменьшает критическое поле  $H_c$  и меняет кривые  $M(H)$  и  $dM/dH$ , приближая их к экспериментальным (см. далее).

Аналогичный эффект наблюдается и для  $H \parallel [110]$ , где влияние квадрупольных взаимодействий больше по величине (см. рис. 3, внизу). Пик на расчетных кривых  $dM/dH$  без учета квадрупольных взаимодействий (кривая 3) больше и уже, но критическое поле кроссовера заметно выше. Небольшая разориентация магнитного поля  $\sim (1-2)^\circ$  от оси симметрии как в плоскости ( $\Delta\varphi$ ), так и с выходом из плоскости ( $\Delta\theta$ ) приводит к сглаживанию магнитных аномалий. При этом критическое поле увеличивается для  $\Delta\theta$ , но уменьшается для  $\Delta\varphi$ , так что для  $\Delta\varphi = 2^\circ$  изменение составляет  $\Delta H_c \sim 10$  кЭ. Невозможно, однако, получить одновременно экспериментальные значения критического поля  $H_c$  и ширины пика  $dM/dH$ , вводя только небольшие углы разориентации  $\Delta\theta$  или  $\Delta\varphi$ .

Квадрупольные взаимодействия уменьшают критическое поле, а максимум на кривых  $dM/dH$  становится больше и уже (кривая 2 на рис. 3 внизу), что находится в лучшем согласии с экспериментом. Экспериментальные данные описываются достаточно хорошо с теми же квадрупольными константами  $G^\alpha = 0.7$  мК и  $G^\delta = 3$  мК при учете небольшой разориентации  $\Delta\varphi \sim (1-2)^\circ$  в базисной плоскости (кривая 2'). При этом основной вклад в изменение кривой  $dM/dH$  также обусловлен квадрупольной константой  $G^\alpha$ .

Подчеркнем, что все расчеты были выполнены без каких-либо подгоночных параметров и основывались только на параметрах взаимодействия, определенных из независимых экспериментов в сравнительно слабых полях. Величины констант  $G^\mu$  были получены из магнитоупругих коэффициентов  $B^\mu$ , найденных из измерений парастрикции, и упругих констант  $C^\mu$ , усредненных по РЗ-ряду цирконов [17]. В РЗ-цирконах вклад в  $G^\mu$  от одноионного магнитоупругого взаимодействия доминирует, поэтому вклад от парных квадрупольных взаимодействий, надежные данные о которых отсутствуют, не принимался во внимание. Учитывая этот факт, согласие с экспериментальными данными следует признать весьма хорошим.

Сильное магнитное поле в базисной плоскости разрушает антиферромагнитный порядок, который возникает в  $\text{HoPO}_4$  вдоль тетрагональной оси ниже 1.4 К. Небольшой размытый максимум на кривой  $dM/dH$  при  $H \parallel [110]$ , который наблюдается вблизи 150 кЭ, только ниже  $T_N = 1.4$  К (вставка на рис. 3, внизу), связан, по-видимому, с разрушением магнитного порядка. При наложении магнитного поля  $H \perp [001]$  магнитный момент вдоль поля растет и в некотором критическом поле спонтанный момент вдоль оси [001] пропадает, т. е. магнитоупорядоченная фаза разрушается. Этот индуцированный фазовый переход проявляется в виде скачка на кривой  $dM_{110}/dH$  в поле  $H_{cm}$  (вставка на рис. 3, внизу). Наши расчеты с упомянутым выше параметром билинейных взаимодействий  $\theta_\parallel = -0.5$  К дают критическое поле спин-флип-перехода  $H_{cm} \sim 150$  кЭ для  $H \parallel [110]$ . Разрушение антиферромагнитного упорядочения магнитным полем  $H \parallel [100]$  при  $T < T_N$  труднее наблюдать на экспериментальных кривых  $dM_{100}/dH$ ,

так как соответствующий скачок находится на фоне широкого максимума, обусловленного кроссовером.

Для кроссовера без щели при  $H \parallel [110]$  возникает интересная проблема магнитного упорядочения вблизи  $H_c$ . Вырожденное основное состояние вблизи  $H_c$ , как известно, неустойчиво по отношению к небольшим парным взаимодействиям, которые могут снять вырождение. Например, слабое билинейное взаимодействие может вызвать появление вблизи  $H_c$  при низкой температуре компоненты магнитного момента, перпендикулярной магнитному полю, в случае  $\text{HoPO}_4$  вдоль оси  $[001]$  или второй эквивалентной оси  $[110]$ . Однако появление поперечной компоненты магнитного момента, или, другими словами, отклонение магнитного момента от направления поля, возникает только при достаточно низких температурах, ниже 1 К, и очень чувствительно к разориентации поля от оси симметрии, которое также снимает вырождение основного состояния вблизи  $H_c$ . По этим причинам индуцированную поперечную компоненту магнитного момента трудно наблюдать на эксперименте в импульсном магнитном поле.

Представляет интерес также сравнение экспериментальных кривых дифференциальной восприимчивости с рассчитанными в адиабатическом и изотермическом режимах. Рассчитанная адиабатическая кривая  $dM/dH$  для  $H \parallel [100]$  (кривая 2 на рис. 2) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для растущего поля. Для изотермической кривой  $dM/dH$  (кривая 3 на рис. 2) максимум немного смещен в область низких полей, что лучше согласуется с экспериментальными данными для падающего поля. Главное отличие между изотермической и адиабатической кривыми  $dM/dH$  заключается в их форме. В адиабатическом режиме кривая асимметрична и более растянута для  $H > H_c$  из-за нагрева образца в полях выше критического. Изотермическая кривая практически симметрична, т.е. положение центра пика одинаково на любой высоте. Сравнение показывает, что экспериментальная кривая  $dM/dH$  так же асимметрична, как адиабатическая кривая, для растущего поля и более симметрична для падающего поля. Таким образом, эксперимент свидетельствует, что процесс намагничивания парамагнетиков близок к адиабатическому в импульсных полях длительностью  $\sim 100$  мс. Для импульсных полей длительностью  $\sim 700$  мс экспериментальные данные лучше описываются изотермическими кривыми.

### 3.3. Аномальный магнитокалорический эффект

Для интерпретации магнитных свойств в импульсных полях нужно принимать во внимание изменение температуры образца за счет магнитокалорического эффекта. Для кривых намагничивания со скачком при кроссовере в РЗ-парамагнетиках можно ожидать немоного магнитокалорического эффекта и охлаждения образца при увеличении поля. Знак магнитокалорического эффекта определяется, как видно из формулы (10), производной  $(\partial M/\partial T)_H$ . Об изменении температуры в наших экспериментах можно судить по изменению резкости скачков и максимумов на кривых  $M(H)$  и  $dM/dH$  соответственно. Рассчитанные кривые магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  кристалла  $\text{HoPO}_4$  для начальных температур  $T_{st} = 4.2$  и 20 К показаны

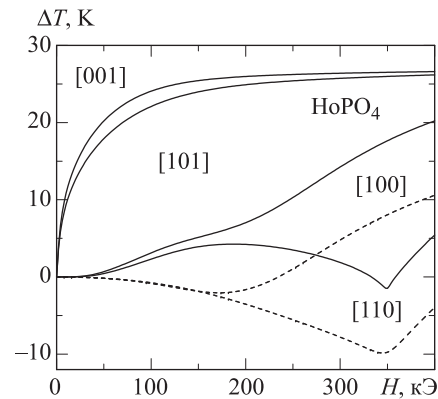


Рис. 4. Рассчитанный магнитокалорический эффект кристалла  $\text{HoPO}_4$  для магнитного поля вдоль различных осей симметрии для начальных температур  $T_{st} = 4.2$  К (сплошные кривые) и 15 К (штриховые кривые)

на рис. 4. Максимальный магнитокалорический эффект  $\Delta T \sim 25$  К наблюдается в поле вдоль легкой оси  $[001]$ . Для обеих осей в базисной плоскости изменение температуры образца невелико ( $\Delta T < 5$  К) в полях, меньших поля кроссовера, так как намагниченность меняется мало. Вблизи и выше поля  $H_c$  образец заметно нагревается для  $H \parallel [100]$  и охлаждается для  $H \parallel [110]$ . Для  $H \parallel [100]$  температура образца в поле меняется монотонно для стартовой температуры  $T_{st} = 4.2$  К, однако скорость изменения температуры уменьшается вблизи  $H_c$ . Для более высокой стартовой температуры  $T_{st} = 20$  К магнитокалорический эффект становится немонотонным для обеих ориентаций поля в базисной плоскости и сопровождается заметным охлаждением образца вблизи  $H_c$  (см. штриховые кривые на рис. 4). Это связано со сложным поведением производной  $(\partial M/\partial T)_H$  с температурой вблизи перехода.

Сравнения кривых дифференциальной восприимчивости синглетного парамагнетика  $\text{HoVO}_4$ , измеренные в статических и импульсных магнитных полях, дают прямые экспериментальные подтверждения отрицательного магнитокалорического эффекта вблизи кроссовера при увеличении поля. Сравнительные исследования магнитных аномалий позволяют оценить температуру образца и магнитокалорический эффект вблизи поля кроссовера при адиабатическом процессе намагничивания в импульсном магнитном поле.

Измерения в статических магнитных полях кристалла  $\text{HoVO}_4$  ясно обнаруживают два скачка на кривых  $M(H)$  ниже 1.5 К с линейной зависимостью намагниченности между ними. Разделение на два скачка хорошо видно по двум пикам на экспериментальных полевых производных  $dM/dH$  (рис. 5, вверху). Сложная аномалия  $dM/dH$  с двумя пиками, возможно, связана со смешанным состоянием вблизи кроссовера. Из-за резкого скачка на кривой намагничивания вблизи  $H_c$  возникает, как известно, смешанное состояние, где сосуществуют низкополевая и высокополевая фазы. Кроссовер в кристалле  $\text{HoVO}_4$  сопровождается огромной магнитоупругой деформацией [4], что может влиять на доменную структуру смешанного состояния. Интересно, что разница  $\Delta H = 11$  кЭ между двумя



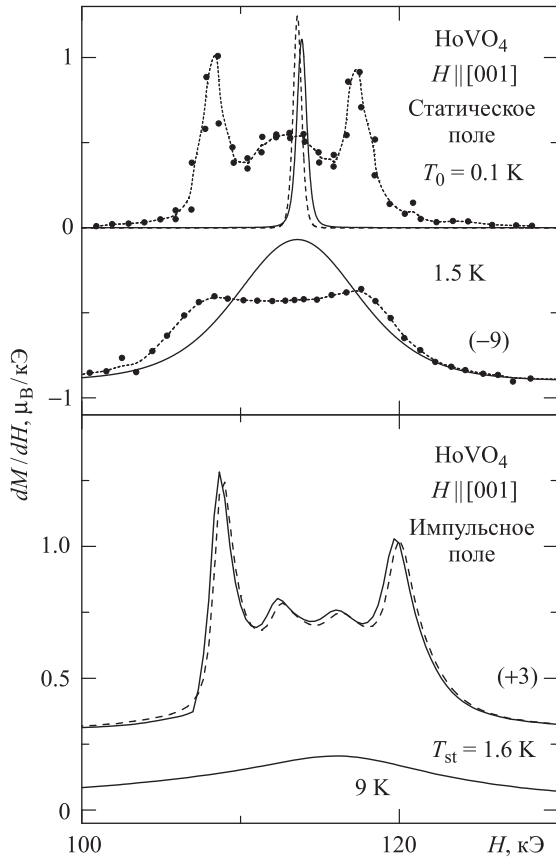


Рис. 5. Вверху: экспериментальная производная намагниченности кристалла  $\text{HoVO}_4$  в статическом магнитном поле  $H \parallel [001]$  для указанных температур (точки; кривые смещены по вертикали). Кривые рассчитаны с учетом только кристаллического поля при наличии ( $\theta = 2^\circ$ , штриховая кривая) и в отсутствие (сплошная кривая) разориентации магнитного поля. Внизу: экспериментальная дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$  кристалла  $\text{HoVO}_4$  в падающем (сплошные кривые; скорость изменения  $dH/dt = 2.5 \cdot 10^3$  кЭ/с) и растущем (штриховые кривые) импульсном магнитном поле  $H \parallel [001]$  для различных начальных температур

пиками на кривых  $dM/dH$ , наблюдаемая в различных экспериментах, имеет порядок размагничивающего поля  $H_{\text{dmg}}$  для размагничивающего фактора  $N_{\text{dmg}} = 1$ .

В импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси  $[001]$  кривые  $dM/dH$  при различных начальных температурах  $T_{\text{st}}$  (рис. 5, внизу) также обнаруживают резкие аномалии с двумя пиками, которые гораздо резче, чем кривые в статическом магнитном поле при той же температуре  $T_0$ . Для возрастающего поля в импульсе кривые  $dM/dH(H)$  практически совпадают для любых исследуемых  $H_{\text{max}}$ , различающихся скоростью изменения поля вблизи кроссовера. Средняя величина поля кроссовера  $H_c = 114$  кЭ хорошо совпадает с данными для статического магнитного поля. Как можно видеть из сравнения кривых на рис. 5 вверху и внизу, пик восприимчивости в импульсном поле при самой низкой температуре  $T_{\text{st}} = 1.6$  К существенно уже, чем пик при 1.5 К в статическом поле; его ширина близка к ширине пика, наблюдаемого при самой низкой температуре 0.1 К. Это свидетельствует об

охлаждении кристалла  $\text{HoVO}_4$  вблизи поля кроссовера. Теоретическая модель позволяет количественно описать экспериментальные данные. Для расчета магнитных свойств кристалла  $\text{HoVO}_4$  в сильных статических и импульсных магнитных полях использовался гамильтониан (1), который дополнительно включал гамильтониан сверхтонких взаимодействий

$$H_{\text{HF}} = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}, \quad (11)$$

где  $A_J$  — константа сверхтонких взаимодействий,  $\mathbf{I}$  ( $I = 7/2$ ) — оператор ядерного спинового момента. Гамильтониан сверхтонких взаимодействий  $H_{\text{HF}}$  описывает взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов во внешнем магнитном поле. В расчетах использовалась сверхтонкая константа  $A_J = 39$  мК для свободного иона  $^{165}\text{Ho}$  [25]. Расчеты магнитных свойств кристалла  $\text{HoVO}_4$  в адиабатических условиях ниже 1 К без учета сверхтонких взаимодействий, как это делается для соединений с  $d$ -ионами, являются некорректными [26].

В изотермическом режиме на рассчитанных кривых  $dM/dH(H)$  при низких температурах наблюдается резкий пик, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 5, вверху). Рассчитанный пик (сплошная и штриховая кривые) симметричен по отношению к двум экспериментальным и становится все более узким (2 кЭ при 0.1 К) из-за уменьшения заселенности верхнего уровня по обе стороны от кроссовера. Каждый из двух экспериментальных пиков на кривых  $dM/dH$  имеет такую же ширину и ее изменение с температурой, что и рассчитанный.

Согласно численным расчетам, в адиабатическом режиме кристалл  $\text{HoVO}_4$  вблизи кроссовера должен был бы охлаждаться примерно до 0.02 К для магнитного поля, ориентированного строго вдоль тетрагональной

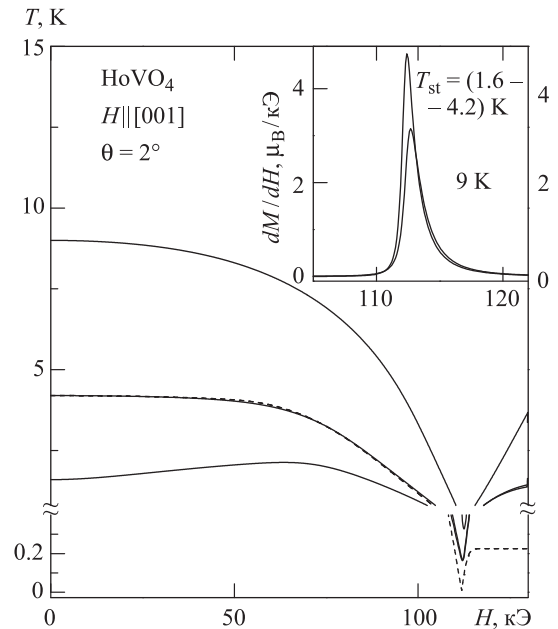


Рис. 6. Рассчитанный магнитокалорический эффект и адиабатическая дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$  (вставка) кристалла  $\text{HoVO}_4$  в магнитном поле  $H$ , отклоненном на  $2^\circ$  от оси  $[001]$  (штриховая кривая при  $T_{\text{st}} = 4.2$  К без разориентации поля), для различных начальных температур  $T_{\text{st}}$

оси (штриховая кривая  $T(H)$  на рис. 6), так что на кривой  $dM/dH(H)$  должен был бы иметь место резкий и очень узкий пик (не показан на вставке рис. 6).

В реальном эксперименте, однако, имеется ряд причин, которые могут уменьшить пик на кривых  $dM/dH$  и сделать его шире. Во-первых, нужно рассмотреть неизбежную разориентацию магнитного поля от оси симметрии. При учете возможной разориентации поля  $\sim 2^\circ$  пик  $dM/dH$  становится на порядок величины меньше и шире. Из-за особенностей электронной структуры иона  $\text{Ho}^{3+}$  эффект разориентации в кристалле  $\text{HoVO}_4$  не является столь разрушительным, как в других синглетных парамагнетиках, и не маскирует полностью вклад сверхтонких взаимодействий. Уменьшение рассчитанного пика  $dM/dH$  за счет отрицательных билинейных взаимодействий полностью компенсируется вкладом небольших полносимметричных квадрупольных взаимодействий. Кроме того, вблизи поля кроссовера существенное влияние может оказывать размагничивающее поле. Комбинированный эффект разориентации и размагничивания с реальными параметрами приводит к рассчитанному пику при  $T_{st}$  в диапазоне (1.6–4.2) К, очень близкому по ширине к экспериментальному (вставка на рис. 6).

### 3.4. Магнитострикция при кроссовере в сильных полях

Кардинальное изменение электронной структуры редкоземельного иона при кроссовере, в частности изменение основного состояния редкоземельного иона, сопровождается скачкообразным изменением не только магнитного момента, но и различных квадрупольных моментов. Это должно приводить к аномалиям магнитоупругих характеристик, например магнитострикции, определяемых квадрупольными моментами. Аномалии магнитострикции при кроссовере, представляющие интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения, впервые были изучены нами на примере  $\text{DyPO}_4$ , который детально исследовался в связи с его идеальными изинговскими свойствами при низких температурах [13, 27]. Как уже отмечалось, при кроссовере может измениться вклад квадрупольных взаимодействий в магнитные и магнитоупругие эффекты, который, как известно, зависит не только от квадрупольных констант, но и от квадрупольных моментов, задаваемых электронной структурой редкоземельного иона.

Экспериментальные полевые зависимости магнито-стрикционных деформаций  $\lambda_{100}^{100}$ ,  $\lambda_{100}^{001}$ ,  $\lambda_{100}^{010}$  вдоль осей [100], [001] и [010] (и производная  $d\lambda_{100}^{100}/dH$ ) монокристалла  $\text{DyPO}_4$  для ориентации магнитного поля вдоль оси [100] приведены на рис. 7. Поведение магнито-стрикции  $\lambda_{100}^{100}$  и  $\lambda_{100}^{001}$  вдоль осей [100] и [001] качественно совпадает. Деформация мала в полях ниже 100 кЭ и скачкообразно возрастает вблизи критического поля  $H_c = 140$  кЭ, приближаясь к насыщению в полях выше критического. Более надежно критическое поле кроссовера  $H_c$  определяется из полевых производных магнито-стрикции (см., например, кривые  $d\lambda_{100}^{100}/dH$  на вставке на рис. 7). Величина критического поля для различных геометрий совпадает, при этом магнито-стрикция достигает гигантской величины  $\sim 10^{-3}$  и имеет разные знаки вдоль двух перпендикулярных осей.

Поведение  $\lambda_{100}^{010}(H)$  определяется, как будет показано далее, конкуренцией различных вкладов в стрикцию. При низких температурах ( $T < 15$  К) стрикция положительна в слабых полях и меняет знак вблизи критического поля  $H_c$ . При более высокой температуре стрикция  $\lambda_{100}^{010}(H)$  меняется монотонно во всем исследованном интервале полей. Похожее поведение стрикции наблюдается и для ориентации поля  $H \parallel [110]$ .

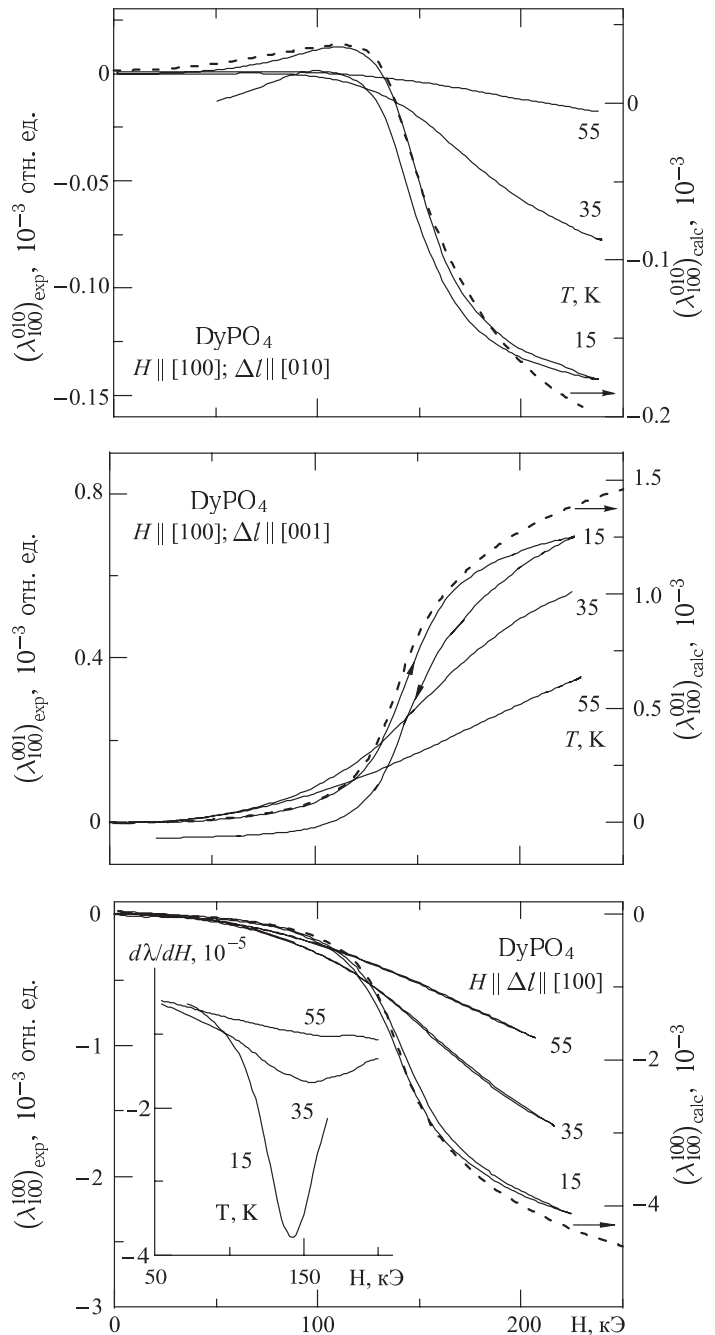


Рис. 7. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные адиабатические (штриховые линии),  $T_{st} = 15$  К) кривые линейной магнито-стрикции  $\lambda_{100}^{010}$ ,  $\lambda_{100}^{001}$ ,  $\lambda_{100}^{100}$  вдоль осей [010], [001], [100] соответственно и производная  $d\lambda_{100}^{100}/dH$  (вставка) кристалла  $\text{DyPO}_4$  для ориентации магнитного поля вдоль оси [100] при различных температурах

Магнитострикционная деформация  $\lambda_{\beta 1 \alpha 2 \alpha 3}^{\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3}$  для  $H \parallel [100]$  описывается двумя квадрупольными моментами  $\langle O_2^0 \rangle$  и  $\langle O_2^2 \rangle$ , линейная комбинация которых с соответствующими коэффициентами  $A^{\alpha 1}$ ,  $A^{\alpha 2}$ ,  $A^{\gamma}$  определяет деформацию кристалла вдоль трех взаимно перпендикулярных осей  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  (см. формулы (8), (9)). Изменения квадрупольных моментов  $\langle O_2^0 \rangle$  и  $\langle O_2^2 \rangle$  в поле  $H \parallel [100]$  в изотермическом режиме при  $T = 5$  К приведены на рис. 8 (сплошные кривые). Квадрупольный момент  $\langle O_2^0 \rangle$  для тетрагонального кристалла отличен от нуля уже в отсутствие поля и, как видно из рисунка, мало меняется в слабых полях, но скачкообразно падает в критическом поле, меняет знак и насыщается в полях выше критического. Квадрупольный момент  $\langle O_2^2 \rangle$ , наоборот, равен нулю в отсутствие поля, но резко возрастает в критическом поле, достигая в полях выше  $H_c$  величины  $\sim 50$ , сравнимой с той, что наблюдается при квадрупольном упорядочении в РЗ-цирконах [1]. Так как эти квадрупольные моменты имеют разные зависимости от магнитного поля и температуры, их линейная комбинация может в принципе приводить к немонотонным полевым зависимостям линейной магнитострикции вдоль определенных направлений в кристалле. В дальнейших расчетах для  $\text{DyPO}_4$  используются значения  $A^{\alpha 1} = 17 \cdot 10^{-6}$ ,  $A^{\alpha 2} = -27 \cdot 10^{-6}$ ,  $A^{\gamma} = -66 \cdot 10^{-6}$  и  $A^{\delta} = 281 \cdot 10^{-6}$ , которые определены непосредственно из эксперимента [17].

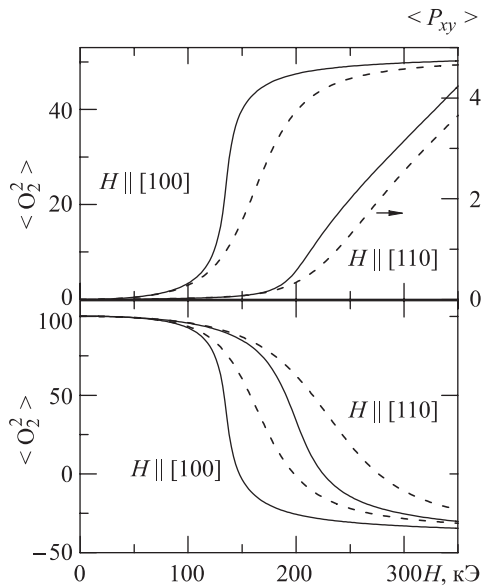


Рис. 8. Квадрупольные моменты  $\langle O_2^0 \rangle$  (внизу) и  $\langle O_2^2 \rangle$ ,  $\langle P_{xy} \rangle$  (вверху) кристалла  $\text{DyPO}_4$  при  $T = 5$  К для ориентации поля вдоль осей  $[100]$  и  $[110]$ , рассчитанные в изотермическом режиме с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) квадрупольных взаимодействий

Деформация вдоль тетрагональной оси  $\lambda_{100}^{001}$  полностью описывается квадрупольным моментом  $\langle O_2^0 \rangle$ , и ее знак определяется соотношением коэффициентов  $A^{\alpha 1}$  и  $A^{\alpha 2}$ , имеющих разные знаки. В деформации  $\lambda_{100}^{100}$  и  $\lambda_{100}^{010}$  вдоль осей  $[100]$  и  $[010]$ , кроме того, имеет вклад от квадрупольного момента  $\langle O_2^2 \rangle$ , который одинаков по величине, но имеет разный знак для двух

осей. В силу соотношений различных магнитоупругих и упругих коэффициентов линейная магнитострикция в  $\text{DyPO}_4$  сильно анизотропна и максимальна вдоль оси  $[100]$ , когда все три члена в формуле (9) имеют одинаковый знак, и минимальна вдоль оси  $[010]$ . Полевые зависимости моментов  $\langle O_2^0 \rangle$  и  $\langle O_2^2 \rangle$  размываются при повышении температуры, а критическое поле  $H_c$  при этом возрастает.

Рассчитанные адиабаты линейной магнитострикции вдоль осей  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  для  $H \parallel [100]$  приведены на рис. 7 для сравнения с экспериментальными данными. Расчеты хорошо описывают полевые зависимости линейной магнитострикции вдоль трех перпендикулярных направлений, включая немонотонное поведение в слабых полях и изменение знака для  $\lambda_{100}^{010}(H)$  при  $H \parallel [100]$ . Такие немонотонные зависимости  $\lambda_{100}^{010}(H)$  наблюдаются только при определенном соотношении вкладов от квадрупольных моментов  $\langle O_2^0 \rangle$  и  $\langle O_2^2 \rangle$ , т. е. при определенном соотношении коэффициентов  $A^{\alpha 1}$ ,  $A^{\alpha 2}$ ,  $A^{\gamma}$ . В частности, для описания экспериментальных кривых  $\lambda_{100}^{010}(H)$  необходимо использовать коэффициент  $A^{\gamma}$ , на  $\sim 10\%$  больше определенного ранее из измерений в слабых полях.

Абсолютные величины рассчитанной линейной стрикции оказываются систематически в 1.5–2 раза больше экспериментальных. Это, как уже обсуждалось, может быть связано с расслоением образца по плоскостям спайности в импульсных полях. Малая по сравнению с датчиком толщина образца приводит на эксперименте к заниженной величине стрикции.

### 3.5. Вклад билинейных и квадрупольных взаимодействий

Так как сближение энергетических уровней в РЗ-парамагнетиках сопровождается существенным возрастанием/изменением квадрупольных моментов, при расчетах необходимо принимать во внимание квадрупольные взаимодействия. Рассмотрим этот эффект более подробно на примере кристалла  $\text{DyPO}_4$ . Учет квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -симметрии приводит к заметному уменьшению критического поля и делает скачки более резкими для обеих ориентаций поля в базисной плоскости (сравните сплошные и штриховые кривые на рис. 8). Отметим, что зависимости, рассчитанные с учетом и без учета квадрупольных взаимодействий, практически совпадают в слабых полях и начинают расходиться вблизи критического поля. Это означает, что вклад квадрупольных взаимодействий существенно возрастает в полях выше критического.

Сравнение спектров, рассчитанных с учетом и без учета квадрупольных взаимодействий, показывает, что их роль существенно возрастает в полях выше поля кроссовера. Совпадение спектров в полях ниже критического означает, что вкладом квадрупольных взаимодействий можно пренебречь. При расчете с учетом только гамма-члена критическое поле кроссовера  $H_c$ , соответствующее максимальному сближению уровней и максимуму на кривой дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$  (рис. 9 кривая 1), получается  $\sim 160$  кЭ, что существенно больше наблюдаемого в экс-

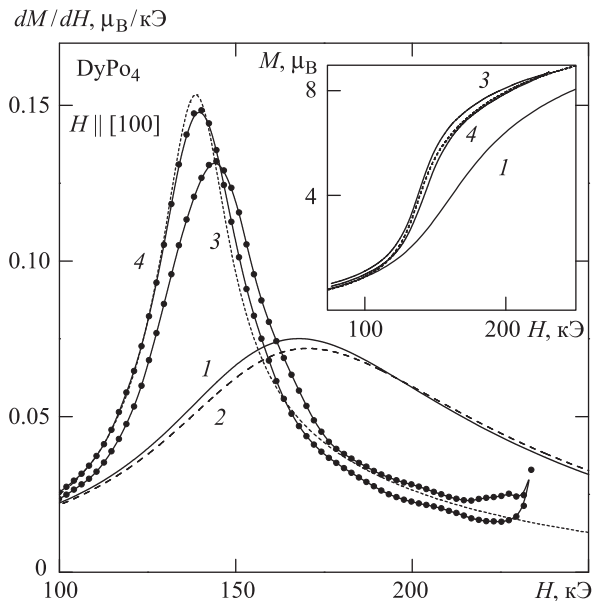


Рис. 9. Экспериментальные (кривые 4) и рассчитанные адиабатические кривые дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$  и намагниченности  $M(H)$  (вставка)  $\text{DyPO}_4$  для ориентации поля  $H \parallel [100]$  и начальной температуры  $T_{st} = 17$  К. Расчеты проведены без учета парных взаимодействий (кривые 1) и с учетом билинейных ( $\theta = -1.5$  К, кривая 2) и квадрупольных ( $G^\alpha = 1.5$  мК,  $G^\gamma = 4.4$  мК, кривые 3) взаимодействий

перименте (кривая 4). Так как параметры КП для  $\text{DyPO}_4$  надежно установлены, это расхождение указывает на наличие дополнительного вклада, обусловленного квадрупольными взаимодействиями.

Резкое возрастание этого вклада связано с изменением квадрупольных моментов иона  $\text{Dy}^{3+}$  при  $H > H_c$ . Вблизи кроссовера из-за сильной модификации электронной структуры иона  $\text{Dy}^{3+}$  квадрупольный момент  $\langle O_2^0 \rangle$  падает по величине, и одновременно возникает большой квадрупольный момент  $\langle O_2^2 \rangle \approx 50$ . Это означает, что в гамильтониане  $H_{QT}$  (формула (5)) вклад от обоих членов сильно меняется. Изменение вклада от взаимодействий  $\alpha$ -симметрии —  $G^\alpha \Delta Q_0 O_2^0$  ( $\Delta Q_0 = \langle O_2^0 \rangle(H) - \langle O_2^0 \rangle(0) < 0$ ) приводит к уменьшению эффективного параметра КП второго порядка  $B_2^0$  и к понижению критического поля. Аналогично взаимодействия  $\gamma$ -симметрии —  $G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2$ , пренебрежимо малые в отсутствие магнитного поля, приводят к заметному уменьшению критического поля, когда момент  $\langle O_2^2 \rangle$  скачкообразно возрастает вблизи кроссовера. Таким образом, оба типа взаимодействий понижают критическое поле в сумме примерно на 20 кЭ.

Отметим, что вклад, обусловленный квадрупольными взаимодействиями  $\alpha$ -симметрии, отличен от нуля и в отсутствие магнитного поля и дает добавку —  $G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$  к параметру КП второго порядка  $B_2^0$ , которая в нулевом поле при гелиевых температурах составляет  $\sim 10\%$  от статического параметра  $B_2^0$ . Определенный из эксперимента при низких температурах эффективный параметр  $B_2^0 = B_2^0 - G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$  уже содержит эту добавку, так как описывает низколежащие уровни иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Расчеты только с параметром  $B_2^0$  (без учета вклада  $G^\alpha \langle O_2^0 \rangle / \alpha_J$ ) дали бы, например, положение

первого возбужденного дублета на  $\sim 20$  К выше, чем наблюдается в эксперименте.

Модификация спектра иона  $\text{Dy}^{3+}$  при кроссовере за счет включения квадрупольных взаимодействий должна приводить к изменению различных термодинамических характеристик, в частности кривых намагничивания. Для оценки роли различных взаимодействий на рис. 9. приведены кривые  $M(H)$  и  $dM(H)/dH$ , рассчитанные с учетом билинейных и квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ - и  $\gamma$ -симметрии (кривые 2 и 3). Видно, что отрицательные билинейные взаимодействия с  $\theta = -1.5$  К, как и следовало ожидать, немного увеличивают  $H_c$ . Квадрупольные взаимодействия, наоборот, критическое поле уменьшают и делают скачок более резким, а максимум  $dM/dH$  более сильным и острым. Учет квадрупольных взаимодействий с  $G^\alpha = 1.5$  мК,  $G^\gamma = 4.4$  мК приводит к снижению критического поля до  $\sim 140$  кЭ и увеличению максимума дифференциальной восприимчивости в два раза в соответствии с экспериментом. Подчеркнем, что все расчеты проводились без каких-либо подгоночных параметров с использованием величин, определенных ранее из независимых экспериментов в слабых полях.

Исследуемый кристалл  $\text{DyPO}_4$  в отсутствие поля не относится к ян-теллеровским соединениям в отличие от  $\text{DyVO}_4$ , который обнаруживает спонтанное квадрупольное упорядочение. Это обусловлено тем, что изменение параметров КП  $B_n^m$  в фосфатах по сравнению с ванадатами привело к изменению электронной структуры иона  $\text{Dy}^{3+}$  в фосфате, для которой при  $H = 0$  отсутствуют значительные квадрупольные моменты. Магнитное поле формирует такую электронную структуру, что квадрупольные эффекты для иона Dy в фосфате вблизи поля кроссовера  $H_c$  и в ванадате при  $H = 0$  становятся сравнимы. Значительное возрастание (или изменение) вблизи кроссовера квадрупольных моментов, которые невелики в отсутствие поля, приводит к увеличению вклада от квадрупольных членов в гамильтониане  $H_{QT}$ . При этом в критическом поле  $H_c$  скачкообразно возрастает не только магнитный момент, но и квадрупольный момент  $\langle O_2^2 \rangle$ , что характерно для индуцированного ян-теллеровского перехода. Однако поскольку магнитное поле индуцирует деформацию той же симметрии, что и квадрупольные взаимодействия, параметр порядка индуцированного перехода  $\langle O_2^2 \rangle$  отличен от нуля уже в слабом поле, а квадрупольные взаимодействия приводят к более резкому его изменению в области кроссовера. Эта ситуация полностью аналогична той, что наблюдается, например, для ян-теллеровских магнетиков со спонтанным переходом при  $T > T_c$  в поле вдоль направления спонтанной деформации кристалла [28].

Аналогичные эффекты имеют место и для РЗ-ионов в структуре шеелита, например в  $\text{TbLiF}_4$ . Для  $H \parallel [100]$  вблизи поля кроссовера  $H_c = 280$  кЭ квадрупольный момент  $\langle O_2^0 \rangle$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  резко падает по величине, и одновременно возникает большой квадрупольный момент  $\langle O_2^2 \rangle \approx 30$ . При этом в гамильтониане  $H_{QT}$  (формула (5)) сильно меняется вклад от обоих членов. Для оценки вклада различных взаимодействий были проведены расчеты кривых  $dM(H)/dH$  с учетом билинейных и квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ -

и  $\gamma$ -симметрии. Положительные билинейные взаимодействия с  $\theta = 1.15$  К, как и следовало ожидать, немного уменьшают  $H_c$ . Квадрупольные взаимодействия, главным образом  $\alpha$ -симметрии, критическое поле уменьшают еще больше и делают максимум  $dM/dH$  более сильным и узким. Таким образом, оба типа квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ - и  $\gamma$ -симметрии приводят к понижению критического поля в сумме примерно на 50 кЭ и увеличению максимума дифференциальной восприимчивости  $dM(H)/dH$  вблизи кроссовера более чем в два раза.

### Заключение

В заключение сформулируем основные результаты. В настоящей работе систематизируются результаты экспериментального и теоретического исследования электронной структуры, магнитных и магнитоупругих свойств при кроссовере в сильном магнитном поле на примере РЗ тетрагональных парамагнетиков со структурой циркона и шеелита. Для целого ряда соединений из этих семейств был предсказан, обнаружен и детально исследован кроссовер для различной ориентации поля. На примере  $\text{HoPO}_4$  показано, что скачки намагниченности  $M(H)$  (максимумы производной  $dM(H)/dH$ ) для случая кроссовера со щелью и без щели иона  $\text{Ho}^{3+}$  в магнитном поле вдоль осей [100] и [110] соответственно имеют различные зависимости от температуры и магнитного поля. Аномалии линейной магнитоупругости, обусловленные кроссовером иона  $\text{Dy}^{3+}$  в сильном магнитном поле, обсуждаются на примере  $\text{DyPO}_4$ .

Существенным достоинством исследуемых систем является их относительная простота и наличие достоверной информации о параметрах взаимодействий, что позволяет провести не только качественное, но и количественное сравнение расчетов с экспериментом. Расчет в формализме кристаллического поля с использованием известных параметров взаимодействия, включая сверхтонкие, и в предположении адиабатичности процесса намагничивания в импульсных полях позволяет получить адекватное описание эффекта Зеемана, магнитных и магнитоупругих аномалий и критических параметров кроссовера исследованных кристаллов. В частности, сравнение расчетов с экспериментом показывает, что в условиях импульсных полей процесс намагничивания близок к адиабатическому и сопровождается значительным магнитокалорическим эффектом.

Показано, что для кривых намагничивания со скачком при кроссовере в РЗ-парамагнетиках можно ожидать немонотонного магнитокалорического эффекта и охлаждения образца при увеличении поля в области кроссовера. На примере синглетного парамагнетика  $\text{HoVO}_4$  обсуждается аномальный магнитокалорический эффект вблизи кроссовера. Сравнение адиабатической дифференциальной восприимчивости в импульсном магнитном поле с данными в статических полях свидетельствует о большом отрицательном магнитокалорическом эффекте, так что для начальной температуры  $T_0 = 4.2$  К кристалл охлаждается до температур порядка 0.1 К. Численные расчеты в рамках формализма кристаллического поля в адиабатическом режиме с учетом сверхтонких взаимодействий количественно

описывают эксперимент и позволяют выявить существенные факторы, влияющие на магнитокалорический эффект.

Обсуждается, что модификация электронной структуры РЗ-иона вблизи кроссовера и смена основного состояния может приводить к существенному изменению вклада квадрупольных взаимодействий и к наблюдаемым квадрупольным эффектам. Скачкообразное изменение квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ - и  $\gamma$ - (или  $\delta$ -) симметрии в ряде кристаллов ( $\text{HoPO}_4$ ,  $\text{DyPO}_4$ ,  $\text{TbLiF}_4$ ), обусловленное изменением соответствующего квадрупольного момента при кроссовере, приводит, в соответствии с экспериментом, к уменьшению критического поля  $H_c$  и более резкому изменению магнитных  $M(H)$  ( $dM(H)/dH$ ) и магнитоупругих  $\lambda(H)$  ( $d\lambda(H)/dH$ ) свойств вблизи кроссовера. В критическом поле  $H_c$  квадрупольный момент  $\langle O_2^z \rangle / \langle P_{xy} \rangle$  скачкообразно возрастает, что характерно для индуцированного квадрупольного перехода. Это поведение можно рассматривать как аналог индуцированного квадрупольного перехода, обусловленного сменой основного состояния РЗ-иона при кроссовере. Исследуемые кристаллы в отсутствие поля не относятся к квадрупольным магнетикам и не обнаруживают спонтанного квадрупольного упорядочения. Магнитное поле формирует такую электронную структуру, что квадрупольные эффекты для РЗ-иона вблизи поля кроссовера  $H_c$  становятся сравнимы с тем, что наблюдается в системах со спонтанным квадрупольным упорядочением.

Отмечается, что в РЗ-магнетиках возможны ситуации, когда магнитное поведение одного и того же РЗ-иона (и даже разных РЗ-ионов) в различных кристаллических структурах очень похоже. В частности, экспериментальные исследования обнаружили качественно похожую электронную структуру иона  $\text{Tb}^{3+}$  в структуре шеелита  $\text{TbLiF}_4$  и слоистого перовскита  $\text{Tb}_y\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [29], а их магнитное поведение в сильном магнитном поле оказывается очень близким.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 10-02-00532-а).

### Список литературы

1. *Gehring G.A., Gehring K.A.* // Rep. Prog. Phys. 1975. **38**. P. 1.
2. *Battison J.E., Kasten A., Leask M.J.M., Lowry J.B.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1977. **10**. P. 323.
3. *Goto T., Tamaki A., Fujimura T., Unoki H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. **55**. P. 1613.
4. *Morin P., Rouchy J., Kazei Z.* // Phys. Rev. B. 1995. **51**. P. 15103.
5. *Kirste A., Puhlmann N., Stolpe I. et al.* // Physica B. 2001. **294–295**. P. 132.
6. *Kazei Z.A., Kolmakova N.P., Platonov V.V. et al.* // Physica B. 2000. **284–288**. P. 1483.
7. *Kazei Z.A., Kolmakova N.P., Levitin R.Z. et al.* // Physica B. 1998. **246–247**. P. 483.
8. *Казей З.А., Снегирев В.В., Чаниева Р.И. и др.* // ФТТ. 2006. **48**, № 4. С. 682.
9. *Cooke A.H., Swithenby S.J., Wells M.R.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. **6**. P. 2209.
10. *Magarino J., Tuchendler J., Beauvillain P., Laursen I.* // Phys. Rev. B. 1980. **21**, N 1. P. 18.
11. *Als-Nielsen J., Holmes L.M., Larsen F. K., Gignenheim H.J.* // Phys. Rev. B. 1975. **12**. P. 191.

12. Frowein R., Kotzler J., Schaub B., Schuster H. // Phys. Rev. B. 1982. **25**. P. 4905.
13. Wright J.C., Moos H.W., Colwelle J.H. et al. // Phys. Rev. B. 1971. **3**. P. 843.
14. Holmes L.M., Johansson T. // Solid State Communications. 1973. **12**. P. 993.
15. Laugsch J., Kahle H.G., Schwab M., Wuchner W. // Physica B. 1975. **80**. P. 269.
16. Neogy D., Harabhusan Sen, Wanklyn B.M. // J. Magn. Magn. Mater. 1989. **78**. P. 387.
17. Morin P., Kazei Z. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**. P. 1289.
18. Levitin R.Z., Milov V.N., Popov Yu.F., Snegirev V.V. // Physica B. 1992. **177**. P. 59.
19. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972.
20. Morin P., Rouchy J., Schmitt D. // Phys. Rev. B. 1988. **37**. P. 5401.
21. Morin P., Rouchy J., Kazei Z. // Phys. Rev. B. 1994. **50**, N 17. P. 12625.
22. de Lacheisserie E. // Ann. Phys. 1970. **5**. P. 267.
23. Levitin R.Z., Snegirev V.V., Kopylov A.V. et al. // JMMM. 1997. **170**. P. 233.
24. Loong C.-K., Soderholm L., Hammonds J.P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. **5**. P. 5121.
25. Roessli B., Fischer P., Staub U. et al. // J. Appl. Phys. 1994. **75**. P. 6337.
26. Kazei Z.A., Kirste A., Kolmakova N.P. et al. // JMMM. 2001. **224**. P. 76.
27. Jahn I.R., Smith S.H. // Phys. Stat. Sol. b. 1975. **68**. P. 531.
28. Morin P., Rouchy J., Kazei Z. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. **8**. P. 967.
29. Снегирев В.В., Брото Ж.-М., Ракото Х., Козеева Л.П. // Письма в ЖЭТФ. 2006. **84**, № 8. С. 519.

### Magnetic and quadrupolar effects at energy level crossing in strong magnetic fields in rare-earth tetragonal compounds

Z. A. Kazei<sup>a</sup>, V. V. Snegirev<sup>b</sup>

Department of General Physics and Physics of Condensed Matter, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> kazei@plms.phys.msu.ru, <sup>b</sup> vvs@plms.phys.msu.ru.

Anomalies of magnetic and magnetoelastic properties of rare-earth (RE) tetragonal paramagnets with zircon and scheelite structure, resulting from interaction of the energy levels (crossover) of RE ion in a strong magnetic field up to 400 kOe are discussed. By the example of HoPO<sub>4</sub>, specific features of magnetic properties are compared for the case of a crossover with and without a gap in a magnetic field along the [100] and [110] axes. Anomalies of linear magnetostriction, caused by a crossover in a strong magnetic field, are discussed by the example of DyPO<sub>4</sub>. Calculations within the crystal field formalism is shown to give the adequate description of magnetic and magnetoelastic anomalies and critical parameters of the crossover of the investigated crystals when using of known interaction parameters and in the assumption of adiabatic magnetization process in pulsed fields. By the example of HoVO<sub>4</sub>, anormal magnetocaloric effect near to the crossover is discussed, when a crystal is cooled up to temperatures of about 0.1 K at the field increase for starting temperature  $T_{sl} = 4.2$  K. It is shown that the jump-like change of the contribution of the quadrupolar interactions in a number of the crystals, caused by the change of the quadrupolar moments at the crossover, can be interpreted as an analogue of induced quadrupolar transition.

*Keywords:* rare-earth ions, crystal field, Zeeman effect, crossover, magnetization, differential susceptibility, magnetostriction, magnetocaloric effect, pulse magnetic fields.

PACS: 71.70.-d, 75.30.-m, 75.40.Cx.

Received 20 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

#### Сведения об авторах

1. Казей Зоя Александровна — докт. физ.-мат. наук, доцент, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-11-42, e-mail: kazei@plms.phys.msu.ru.
2. Снегирев Вячеслав Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-11-42, e-mail: vvs@plms.phys.msu.ru.