

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И ЭФФЕКТЫ КРОССОВЕРА В $\text{ErVO}_4$

*З. А. Казей\*, В. В. Снегирев*

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

Поступила в редакцию 23 июня 2004 г.

Экспериментально и теоретически исследованы эффект Зеемана, намагниченность и дифференциальная восприимчивость кристалла  $\text{ErVO}_4$  в импульсном магнитном поле. Обнаружено, что в  $\text{ErVO}_4$  для магнитного поля  $H \parallel [001]$  и  $H \parallel [100]$  имеет место сближение или пересечение уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  (кроссовер), обуславливающие пики дифференциальной магнитной восприимчивости  $dM/dH$  и скачки на кривых намагниченности  $M(H)$  при низких температурах. Показано, что магнитные аномалии при кроссовере в  $\text{ErVO}_4$  для  $H \parallel [001]$  очень чувствительны к электронной структуре иона  $\text{Er}^{3+}$ , что позволяет использовать их для уточнения параметров кристаллического поля. Проанализировано влияние температуры, разориентации поля от оси симметрии, параметров парных взаимодействий и других факторов на величину и характер магнитных аномалий при кроссовере.

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

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическое поле (КП), формирующее электронную структуру редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах, определяет во многом их магнитные и магнитоупругие (МУ) свойства. Знание параметров КП наряду с параметрами парных взаимодействий для различных РЗ-соединений позволяет анализировать и адекватно описывать их магнитное поведение. Методы определения/уточнения параметров КП для кристаллов средней категории, гексагональной и тетрагональной симметрии, остаются до настоящего времени актуальной задачей. Наряду со спектроскопическими данными для этих целей часто используются магнитные свойства в слабых полях, в частности начальная магнитная восприимчивость. Можно ожидать, что свойства в сильных магнитных полях, в частности, аномалии намагниченности при кроссовере, также будут в большой степени определяться параметрами КП.

Действительно, исследование эффектов пересечения уровней в РЗ-соединениях дает ценную информацию об электронной структуре РЗ-иона, формируемой кристаллическим полем. Кроссовер

был обнаружен и детально исследован для ряда РЗ-цирконов  $\text{RVO}_4$  (см., например, [1, 2]) и был также предсказан на основе численных расчетов для РЗ-соединений  $\text{RVO}_4$  [3]. Зависимости магнитных аномалий вблизи кроссовера от магнитного поля и температуры в значительной степени определяются характером пересекающихся уровней и их волновых функций. Наиболее выраженные аномалии наблюдаются в синглетных ван-флековских парамагнетиках, для которых «истинное пересечение» (без щели) основного синглета одним из возбужденных уровней в критическом поле  $H_c$  обуславливает большой и узкий максимум  $dM/dH$ . Смешивание волновых функций пересекающихся уровней магнитным полем приводит к конечной щели и гораздо более сглаженным магнитным аномалиям. Более слабые аномалии при кроссовере ожидаются для крамерсовских ионов, когда нижняя компонента нижнего крамерсовского дублета пересекается с одной из компонент возбужденного или того же самого дублета.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию магнитных аномалий, обусловленных пересечением уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в парамагнетике  $\text{ErVO}_4$  со структурой циркона в импульсном магнитном поле  $H \parallel [001]$  и  $H \parallel [100]$ .

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

Сравнение экспериментальных данных в импульсных магнитных полях с результатами численных расчетов магнитных свойств позволило нам уточнить параметры кристаллического поля и парных взаимодействий для исследованного соединения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе проведены измерения намагниченности  $M(H)$  кристалла  $\text{ErVO}_4$  для ориентации поля вдоль трудной оси  $[001]$  при гелиевых температурах. Кристаллы  $\text{ErVO}_4$  были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на основе  $(\text{PbO}-\text{PbF}_2)$  и имели средние размеры  $2 \times 2 \times 3 \text{ мм}^3$ . Измерения намагниченности были выполнены индукционным методом в импульсных магнитных полях до 280 кЭ (время возрастания поля в импульсе составляло примерно 3 мс). В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись сигналов с измерительной  $M(t)$  и полевой  $H(t)$  катушек (около 500 точек). Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в ана-

логичных условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных, которая позволяла получить сглаженные функции намагниченности  $M(H)$  и ее производной  $dM(H)/dH$ .

Кроме того, были проведены измерения кривых намагничивания кристалла  $\text{ErVO}_4$  в стационарных магнитных полях до 80 кЭ вдоль симметричных направлений  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[001]$  в интервале температур (1.5–300) К. Полученные магнитные данные представлялись в координатах  $H/M = \chi_M^{-1} + bM^2$  как функция  $M^2$  для определения магнитных восприимчивостей первого и третьего порядков. Зависимости  $H/M(M^2)$  в достаточно слабых полях являются линейными, при этом значение  $H/M$  для  $M^2 = 0$  дает обычную магнитную восприимчивость  $\chi_M^{-1}$ , а наклон прямой  $b$  связан с нелинейной восприимчивостью соотношением  $\chi_M^{(3)} = -b/(\chi_M^{-1})^4$ .

Магнитная восприимчивость  $\text{ErVO}_4$  анизотропна вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси (рис. 1), но при этом в силу симметрии остается изотропной вдоль осей  $[100]$  и  $[110]$  в базисной плоскости. В соответствии с изменением параметра Стевенса  $\alpha_J$  по РЗ-ряду для ванадатов с ионами от Ть до Но при высоких температурах трудной является тетрагональная ось, которая меняется на базисную плоскость для ванадатов с ионами Ер, Тм и Уь. На рисунке видно, что для  $\text{ErVO}_4$  выше 150 К зависимость  $\chi_M^{-1}(T)$  следует закону Кюри–Вейсса, однако наклоны линейных участков для осей  $c$  и  $a$  несколько различаются. Это означает, что эффекты кристаллического поля при температурах примерно 300 К играют еще существенную роль и эффективный магнитный момент не достигает своего значения  $\mu_{\text{eff}} = 9.59\mu_B$  для свободного иона  $\text{Er}^{3+}$ .

Намагниченность  $\text{ErVO}_4$  вдоль оси  $[001]$  при низких температурах в полях  $H < 200$  кЭ имеет характерный для парамагнетика вид и скачкообразно возрастает вблизи критического поля  $H_c \sim 235$  кЭ, 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 не полностью учтенным сигналом фазовой раскомпенсации измерительных катушек. При повышении температуры выше 10 К скачки на зависимостях  $M(H)$  быстро размываются, а критическое поле при этом практически не меняется.

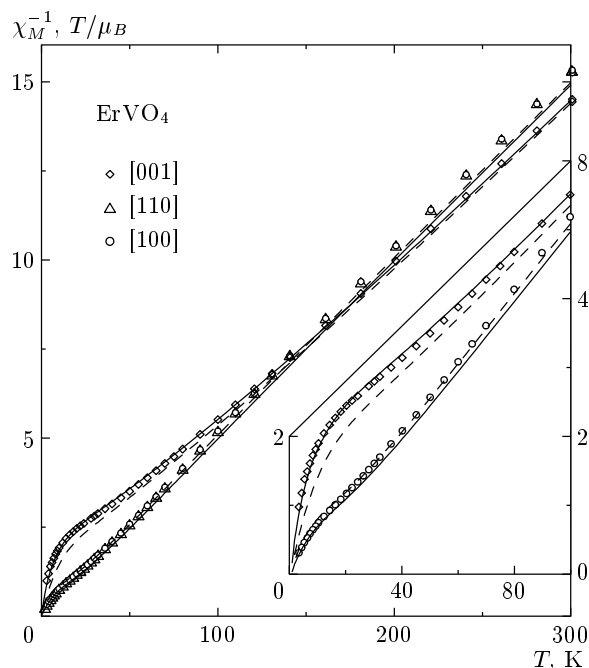


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости кристалла  $\text{ErVO}_4$  вдоль осей  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[001]$ . Линиями показаны зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП из табл. 1 (набор 1 — сплошные линии, набор 2 — штриховые линии)

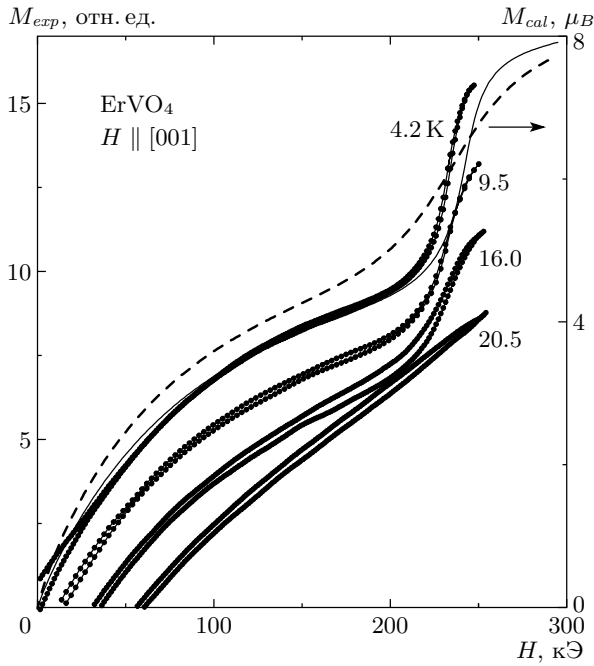


Рис. 2. Кривые намагничивания кристалла  $\text{ErVO}_4$  вдоль оси  $[001]$  (кривые для температур 9.5, 16.0 и 20.5 К смещены по оси  $y$  последовательно на величину  $-1.5$ ). Линиями показаны зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (набор 1 — сплошная линия, набор 2 — штриховая линия)

### 3. 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  $H_B$  и квадрупольных  $H_{QT}$  взаимодействий:

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

С помощью метода эквивалентных операторов и приближения молекулярного поля для парных билинейных и квадрупольных взаимодействий эти члены можно записать в виде (более подробно см., например, [4])

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

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

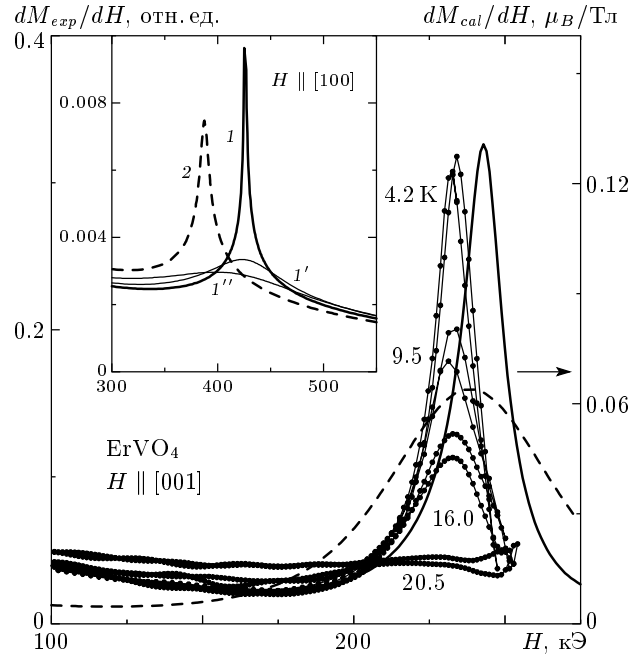


Рис. 3. Дифференциальная восприимчивость кристалла  $\text{ErVO}_4$  вдоль оси  $[001]$  для различных температур. Линиями показаны адиабатические зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (набор 1 — сплошная линия, набор 2 — штриховая линия). На вставке показаны дифференциальная восприимчивость вдоль оси  $[100]$  при  $T = 2.1$  К, рассчитанная для тех же наборов параметров КП, а также влияние температуры ( $1' - T = 8$  К) и разориентации ( $1'' - \Delta\varphi = 2^\circ$ ) на пик  $dM/dH$  для набора параметров 1

$$H_B = -g_J \mu_B \mathbf{H}_B \cdot \mathbf{J}, \quad \mathbf{H}_B = n g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle, \quad (4)$$

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy}, \quad (5)$$

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

В этих выражениях  $O_n^m$  и  $B_n^m$  ( $n = 2, 4, 6; m = 0, 4; m \leq n$ ) — соответственно операторы Стевенса и параметры кристаллического поля,  $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$  — параметры Стевенса,  $g_J$  и  $\mu_B$  — фактор Ланде и магнетон Бора,  $n$  — параметр билинейного обмена.

Квадрупольные константы

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

в обобщенном квадрупольном гамильтониане  $H_{QT}$  имеют вклад как от одноионного магнитоупругого  $B^\mu$ , так и от парного квадрупольного  $K^\mu$  взаимодействий ( $C_0^\mu$  — базовая упругая константа в отсутствие

взаимодействий). Для описания квадрупольных и магнитоупругих взаимодействий/искажений мы используем симметризованные обозначения. Магнитоупругие моды  $\gamma$ - и  $\delta$ -симметрии в квадрупольном гамильтониане описывают орторомбическую деформацию тетрагонального кристалла соответственно вдоль осей  $[100]$  и  $[110]$ , возникающую во внешнем магнитном поле или в квадрупольно упорядоченной фазе, а  $\alpha$ -мода соответствует искажению кристалла, сохраняющему тетрагональную симметрию, т.е. объемной ( $\alpha 1$ ) и тетрагональной ( $\alpha 2$ ) деформациям. В гамильтониане  $H_{QT}$  опущены члены  $\varepsilon$ -симметрии, соответствующие моноклинной деформации в  $ac$ -плоскости, которые не дают никакого вклада в гамильтониан для ориентации магнитного поля в базисной плоскости или вдоль тетрагональной оси.

Для оценки влияния квадрупольных взаимодействий  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -симметрии на магнитные аномалии при кроссовере использовались параметры взаимодействий для соседнего соединения  $\text{HoVO}_4$ , пересчитанные в соответствии с изменением по РЗ-ряду [5]. Коэффициенты магнитоупругости для тетрагональных мод  $\alpha 1$  и  $\alpha 2$  в  $\text{HoVO}_4$  сравнимы по величине:  $B^{\alpha 1}/\alpha_J = -4.05 \cdot 10^3$  К и  $B^{\alpha 2}/\alpha_J = 6.75 \cdot 10^3$  К, что приводит для  $\text{ErVO}_4$  к значению  $G^\alpha \sim 0.2$  мК. Из коэффициентов магнитоупругости для орторомбических мод в Ho-ванадате  $B^\gamma/\alpha_J = 13.5 \cdot 10^3$  К и  $B^\delta/\alpha_J = -24.3 \cdot 10^3$  К для  $\text{ErVO}_4$  получены оценки  $G^\gamma \sim 1$  мК и  $G^\delta \sim 20$  мК. Билинейные взаимодействия в  $\text{ErVO}_4$  невелики, поэтому, учитывая слабо магнитное основное состояние в КП, магнитное упорядочение можно ожидать при температурах существенно ниже 1 К [6]. Однако вблизи вырожденного основного состояния при кроссовере без щели слабые билинейные взаимодействия могут привести к появлению поперечной компоненты магнитного момента. Из температуры упорядочения  $T_N = 3$  К изоморфного соединения  $\text{DyVO}_4$  была оценена для него величина билинейной константы  $n = \theta/C$  ( $\theta = -1.4$  К). С учетом изменения  $\theta$  по РЗ-ряду согласно эмпирическому правилу де Жена для  $\text{ErVO}_4$  было получено значение  $\theta \approx -0.5$  К. Собственные значения и собственные функции иона  $\text{Er}^{3+}$ , необходимые для расчета намагниченности и различных восприимчивостей, определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана, в котором билинейные и квадрупольные взаимодействия  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -симметрии, также зависящие от электронной структуры, учитывались самосогласованным образом.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Магнитные восприимчивости первого и третьего порядков

Данные о кристаллическом поле для чистого  $\text{ErVO}_4$  отсутствуют, имеются только его параметры для допированного соединения  $\text{Er:YVO}_4$  (табл. 1, набор 3 [7]). Кроме того, в литературе известны наборы параметров КП, полученные Гуо и др. (набор 4, [8]) по экстраполяционной процедуре Морриса и Левита. Мы попытались также описать полученные экспериментальные данные на основе КП для соседнего ванадата  $\text{HoVO}_4$ , параметры которого, определенные на основном мультиплете, считаются надежно установленными на основе многочисленных экспериментальных данных:  $B_2^0 = -126$  К,  $B_4^0 = 55$  К,  $B_4^4 = 1105$  К,  $B_6^0 = -62$  К,  $B_6^4 = -112$  К (набор 2, [5]). 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 КП для  $\text{HoVO}_4$ , сравнение с которым приводится далее.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости первого порядка для  $\text{ErVO}_4$  (рис. 1) позволяют уточнить параметры его КП. Кривые, рассчитанные с набором 2, описывают основные закономерности поведения  $\chi_M^{-1}(T)$ : небольшую анизотропию при высоких температурах и смену легкой оси при  $T \sim 150$  К. Рассчитанная кривая  $\chi_M^{-1}(T)$  вдоль трудной оси  $[001]$ , однако, заметно отличается от экспериментальной при температурах ниже 80 К (см. вставку на рис. 1). 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).

Магнитная восприимчивость третьего порядка  $\chi_M^{(3)}(T)$  для  $\text{ErVO}_4$  слабо анизотропна и следует закону Кюри–Вейсса,  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3} \propto (T - \theta^*)$  в ин-

Таблица 1. Параметры кристаллического поля  $B_n^m$  иона  $Er^{3+}$  в структуре ванадата

$RXO_4$	Набор	Ссылка	$B_2^0, K$	$B_4^0, K$	$B_4^4, K$	$B_6^0, K$	$B_6^4, K$
$ErVO_4$	1	Наст. раб.	-126	55	1215	-56	-90
$HoVO_4$	2	[5]	-126	55	1105	-62	-112
$Er:YVO_4$	3	[7]	-148	65.5	1394	-62	32
$ErVO_4$	4	[8]	-113	56.3	1187	-59	-122

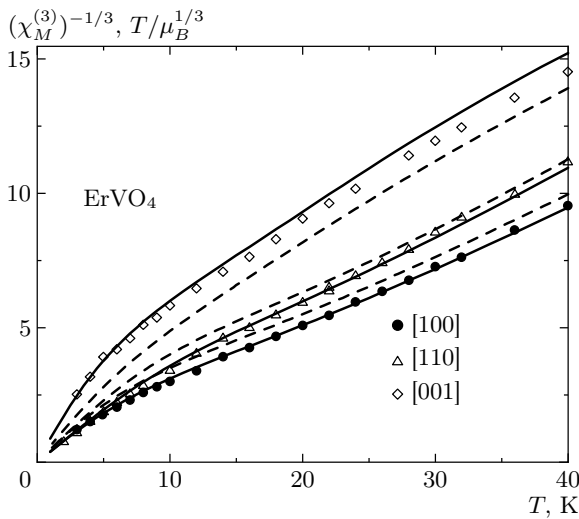


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости третьего порядка  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$  кристалла  $ErVO_4$  вдоль осей [100], [110] и [001]. Линиями показаны зависимости, рассчитанные без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (набор 1 — сплошные линии, набор 2 — штриховые линии)

тервале температур (10–40) К (рис. 4). Отметим, что билинейные и квадрупольные взаимодействия для  $ErVO_4$  не приводят к заметной перенормировке восприимчивости  $\chi_M^{(3)}$ . Сравнение кривых, рассчитанных с различными наборами параметров КП (сплошные и штриховые кривые на рис. 4), показывает, что оптимизированное КП также лучше описывает экспериментальные данные.

#### 4.2. Кристаллическое поле и эффект Зеемана

Рассчитанные с оптимизированным КП спектры иона  $Er^{3+}$  в магнитном поле вдоль осей [001] и [100] (эффект Зеемана) приведены на нижней части рис. 5. Общее расщепление мультиплета при  $H = 0$  составляет примерно 420 К. На рисунке показаны только четыре нижних дублета, взаимодействие

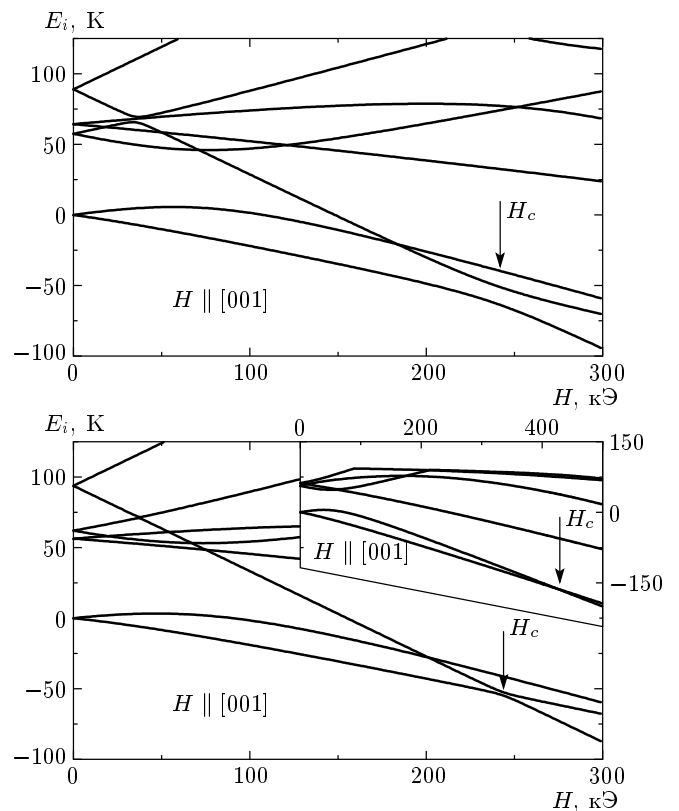


Рис. 5. Эффект Зеемана кристалла  $ErVO_4$  (четыре нижних дублета) при ориентации поля вдоль тетрагональной оси [001], рассчитанный без учета парных взаимодействий для двух наборов параметров КП (внизу — набор 1, вверху — набор 2). На вставке показан эффект Зеемана (три нижних дублета) при ориентации поля вдоль оси [100], рассчитанный для набора 1

между которыми в магнитном поле  $H \parallel [001]$  определяет особенности кроссовера. В кристаллическом поле ванадата основной мультиплет  $^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  расщепляется так, что основным состоянием является «слабо магнитный» крамерсовский дублет с волновой функцией  $\{-0.82|\pm 7/2\rangle - 0.42|\mp 9/2\rangle + \dots\}$  с небольшой компонентой  $g$ -тензора  $g_2^{gr}$ , отделен-

ный щелью порядка 60 К от первого и второго возбужденных дублетов, образующих квазиквартет, также с небольшими значениями  $g_z^{ex1,2}$  (см. табл. 2). Наоборот, третий возбужденный дублет имеет максимальную компоненту  $g$ -тензора вдоль оси  $z$  ( $g_z^{ex3} \gg g_x^{ex3}$ ) и его волновая функция в  $J$ -,  $J_z$ -представлении имеет вид  $\pm 0.99|\pm 15/2\rangle$ . Именно эта особенность спектра и волновых функций иона  $\text{Er}^{3+}$  в ванадате и обуславливает пересечение уровней при ориентации поля вдоль тетрагональной оси [001]. Интересно отметить, что два набора параметров КП, оптимизированный и для  $\text{HoVO}_4$  (рис. 5 вверху), дают очень похожие спектры иона  $\text{Er}^{3+}$  и различаются только инверсным положением первого и второго возбужденных дублетов (см. табл. 2).

Основной дублет, так же как первый и второй, возбужденные не очень сильно, расщепляется полем  $H \parallel [001]$ . Кроссовер в  $\text{ErVO}_4$  обусловлен третьим возбужденным дублетом, нижний подуровень которого быстро понижается в поле  $H \parallel [001]$  и становится основным в полях выше  $H_c \sim 235$  кЭ. В результате этого в полях порядка 235 кЭ к основному уровню с небольшой проекцией магнитного момента  $\langle M_z \rangle$  приближается расщепленный подуровень от третьего дублета с большой проекцией  $\langle M_z \rangle$ , что приводит к скачкообразному увеличению  $\langle M_z \rangle$ .

Поскольку магнитное поле  $H \parallel [001]$  смешивает волновые функции взаимодействующих уровней (основного и третьего возбужденных дублетов), в спектре остается конечная щель при  $H_c$ , величина которой существенным образом определяет характер магнитных аномалий при кроссовере. Для оптимизированного КП величина щели невелика и составляет примерно 2 К, что обуславливает резкий скачок и большой максимум соответственно на кривых  $M(H)$  и  $dM(H)/dH$ . Для набора параметров кристаллического поля  $\text{HoVO}_4$ , наоборот, щель существенно больше, примерно 13 К, и поэтому магнитные аномалии при кроссовере меньше по величине и более размыты. Величина щели, в свою очередь, определяется величиной компоненты  $|+15/2\rangle$  в волновой функции основного состояния перед кроссовером. Для набора параметров кристаллического поля  $\text{HoVO}_4$  эта компонента значительна, так как волновая функция ближайшего к основному возбужденного дублета имеет такую компоненту. Таким образом, характер волновых функций первого возбужденного дублета в значительной степени влияет на характер магнитных аномалий при кроссовере.

Кроме того, в  $\text{ErVO}_4$  ожидается достаточно необычный кроссовер для ориентации поля в базисной плоскости  $H \parallel [100]$ , при котором нижняя ком-

понента основного дублета пересекается его верхней компонентой (см. вставку на рис. 5). При этом имеет место кроссовер без щели, так как волновые функции взаимодействующих уровней не смешиваются полем. Этот кроссовер сопровождается небольшими, но резкими магнитными аномалиями при низких температурах, которые, однако, быстро размываются при разориентации поля от оси симметрии, повышении температуры за счет магнитокалорического эффекта в импульсном магнитном поле и других факторов. Характер аномалий практически одинаков для двух обсуждавшихся наборов параметров КП, а критическое поле  $H_c$  несколько выше для оптимизированного набора (см. далее).

### 4.3. Кривые намагничивания в сильных полях

Пересечение или сближение уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в сильном магнитном поле и изменение основного состояния выше  $H_c$  обуславливают 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  $\Delta T$  для начальных температур  $T = 4.2$  К и  $T = 15$  К изображены на рис. 6. Сближение уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  для  $H \parallel [001]$ , показанное на рис. 5, приводит к резкому и значительному скачку  $\Delta M \sim 7\mu_B$  на изотермах намагниченности в критическом поле, которая практически достигает значения насыщения  $M_s = 9\mu_B$  после кроссовера. Для  $H \parallel [100]$  критическое поле  $H_c \sim 430$  кЭ выше, а скачок значительно меньше,  $\Delta M \sim 1.5\mu_B$ , и магнитный момент после кроссовера не достигает полного насыщения. Расчеты для более сильных полей показывают, что намагниченность достигает значения насыщения скачком ( $\Delta M \sim 1.5\mu_B$ ) после кроссовера, который имеет место примерно при 3600 кЭ. Намагниченность вдоль легкой оси [110], хотя и не обнаруживает аномалий, достигает насыщения только в достаточно сильных полях, больших 600 кЭ. Величина щели в спектре для  $H \parallel [001]$  существенно сказывается на характере аномалий на кривых  $M(H)$  и  $dM(H)/dH$ . Для оптимизированного КП, характеризующегося щелью примерно 2 К, аномалии очень резкие, увеличение же щели приблизительно до 13 К для набора параметров кристаллического поля  $\text{HoVO}_4$  значительно уменьшает и размывает эти аномалии (ср. сплошные и штриховые кривые на рис. 2 и 3).

**Таблица 2.** Энергии и волновые функции нижних уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в структуре ванадата и их  $g$ -факторы, рассчитанные для наборов параметров КП 1 и 2 из табл. 1

$E_i, \text{K}$	$g_z$	$ i\rangle$
Набор 1, $H = 0$		
0	3.85	$\{-0.84 \pm 7/2\rangle - 0.42 \mp 9/2\rangle + 0.35 \mp 1/2\rangle + \dots\}$
56.4	2.84	$\{0.83 \pm 5/2\rangle - 0.53 \mp 3/2\rangle + 0.16 \mp 11/2\rangle + \dots\}$
62.0	6.52	$\{\pm 0.88 \pm 9/2\rangle \mp 0.47 \mp 7/2\rangle + \dots\}$
93.8	18.00	$\{\pm 0.99 \pm 15/2\rangle + \dots\}$
$H \approx H_c$		
-54.4		$\{0.66 +15/2\rangle - 0.72 +7/2\rangle + 0.19 -1/2\rangle + \dots\}$
-52.1		$\{-0.75 +15/2\rangle - 0.64 +7/2\rangle + 0.17 -1/2\rangle + \dots\}$
Набор 2, $H = 0$		
0	5.12	$\{-0.89 \pm 7/2\rangle - 0.36 \mp 9/2\rangle + 0.30 \mp 1/2\rangle + \dots\}$
57.5	7.62	$\{\pm 0.91 \pm 9/2\rangle \mp 0.39 \mp 7/2\rangle + \dots\}$
64.3	3.30	$\{0.85 \pm 5/2\rangle - 0.51 \mp 3/2\rangle + 0.12 \mp 11/2\rangle + \dots\}$
89.0	17.83	$\{\pm 0.99 \pm 15/2\rangle + \dots\}$
$H \approx H_c$		
-62.9		$\{-0.72 +15/2\rangle - 0.69 +7/2\rangle + 0.16 -1/2\rangle + \dots\}$
-50.3		$\{0.70 +15/2\rangle - 0.69 +7/2\rangle + 0.17 -1/2\rangle + \dots\}$

Скачки на кривых  $M(H)$  для ориентации поля  $H \parallel [100]$  и  $H \parallel [001]$  имеют различную зависимость от температуры. Для  $H \parallel [001]$  скачки намагниченности при  $T = 4.2 \text{ K}$  в изотермическом режиме остаются достаточно резкими вплоть до температур примерно 12 K. В случае кроссовера без щели для  $H \parallel [100]$  скачок намагниченности и максимум дифференциальной восприимчивости быстро размываются с повышением температуры уже примерно до 6 K. Это размытие связано, главным образом, с близкими значениями факторов  $g_x$  пересекающихся уровней. Наоборот, при приближении к абсолютному нулю для ориентации поля строго вдоль оси  $[100]$  аномалии, рассчитанные в рамках используемого гамильтониана, становятся бесконечно резкими (см. тонкие кривые на рис. 6 для  $T = 0.5 \text{ K}$ ).

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 [9]. Многочисленные эксперименты на парамагнитных

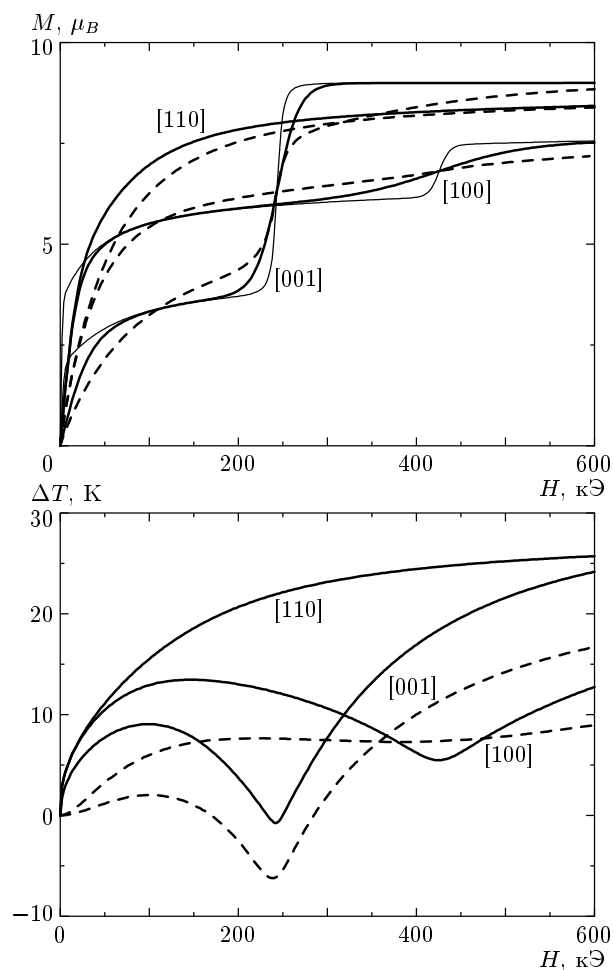
цирконах  $\text{RVO}_4$  подтверждают эти оценки.

При расчете магнитных характеристик в адиабатическом режиме для каждого значения поля от 0 до 600 кЭ с шагом  $\Delta H = 1 \text{ кЭ}$  проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для определения спектра и волновых функций иона  $\text{Er}^{3+}$  и рассчитывался «элементарный» магнитокалорический эффект  $\Delta T$  при изменении поля от  $H$  до  $H + \Delta H$ :

$$\Delta T = -(\partial M / \partial T)_{HT} \Delta H / C_H. \quad (6)$$

В формуле (6) полная теплоемкость  $C_H$  кристалла включает теплоемкость решетки  $C_{lat} = (12\pi^4 k_B \nu / 5)(T/T_D)^3$  (дебаевская температура для решетки ванадата  $T_D = 275 \text{ K}$  [10],  $\nu = 6$ ) и магнитную теплоемкость  $C_{mag}$ , рассчитываемую при каждом значении поля и температуры, исходя из спектра РЗ-иона. Эти данные позволяют определить температуру и адиабатическую намагниченность кристалла  $\text{ErVO}_4$  для заданных направлений поля.

Скачки на адиабатических кривых намагниченности (штриховые кривые на рис. 6) значительно размыты из-за существенного нагревания кристал-



**Рис. 6.** Изотермические (сплошные —  $T = 4.2$  К, тонкие —  $T = 0.5$  К) и адиабатические (штриховые,  $T_{st} = 4.2$  К) кривые намагничивания кристалла  $\text{ErVO}_4$  вдоль осей [100], [110] и [001], рассчитанные без учета парных взаимодействий для набора 1 параметров КП (вверху). Магнитокалорический эффект кристалла  $\text{ErVO}_4$  для начальных температур  $T_{st} = 4.2$  К (сплошные кривые) и  $T_{st} = 15$  К (штриховые кривые) (внизу)

ла  $\text{ErVO}_4$ . Максимальный магнитокалорический эффект  $\Delta T \sim 25$  К наблюдается для поля вдоль легкой оси [110] (нижняя панель на рис. 6). Для направлений поля вдоль трудной [001] и средней [100] осей изменение температуры образца в полях ниже поля кроссовера меньше, так как намагниченность меньше, и образец начинает охлаждаться при приближении к критическому полю  $H_c$ . В полях выше  $H_c$  образец опять начинает нагреваться для указанных направлений поля, что сильно размывает магнитные аномалии вблизи кроссовера. Охлаждение образца вблизи кроссовера более заметно для труд-

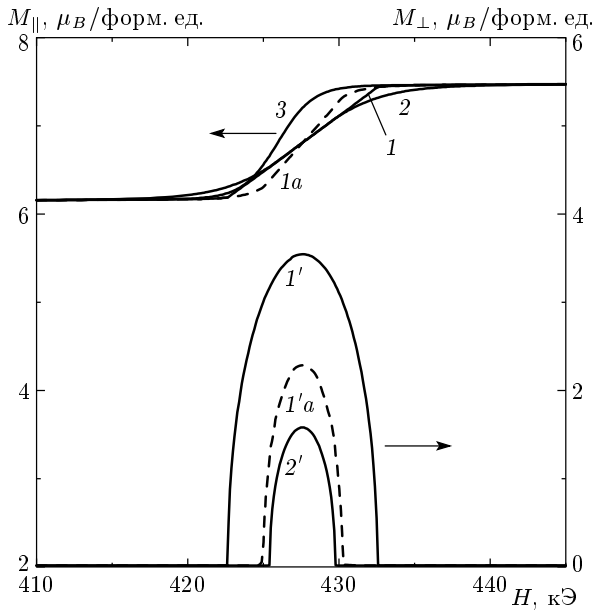
ного направления [001] и проявляется меньше с повышением начальной температуры  $T_{st}$  (см. штриховые кривые на рис. 6 для  $T_{st} = 15$  К).

В случае кроссовера со щелью в  $\text{ErVO}_4$  для  $H \parallel [001]$  скачок намагниченности в изотермическом режиме меньше меняется с температурой, поэтому скачок меньше размывается в адиабатическом цикле, в конце которого температура увеличивается на 20 К (ср. изотермические и адиабатические кривые  $M(H)$  на рис. 6). Согласно расчетам, аномалии на адиабатических кривых  $M(H)$  и  $dM/dH(H)$  в этом случае слабо меняются при нагревании до 10 К, начинают быстро размываться и уменьшаться при повышении температуры выше 10 К и практически исчезают при  $T > 20$  К. Это связано, главным образом, с характером магнитокалорического эффекта вблизи кроссовера. При стартовых температурах  $T_{st} < 10$  К кристалл  $\text{ErVO}_4$  вблизи кроссовера заметно охлаждается, так что в максимуме  $dM/dH(H)$  температура понижается примерно до 3 К. При  $T_{st} > 10$  К охлаждение кристалла менее эффективно, температура в максимуме становится выше и аномалии начинают размываться.

Адиабатические кривые намагниченности вдоль оси [001] при низких температурах, рассчитанные с оптимизированным КП, описывают основные экспериментальные особенности: замедление роста намагниченности в полях примерно 150 кЭ, скачкообразное возрастание вблизи критического поля  $H_c \sim 240$  кЭ и приближение к насыщению в полях выше критического (сплошные кривые на рис. 2). Небольшая разница между рассчитанным и экспериментальным критическим полем  $H_c$  уменьшается при учете квадрупольных взаимодействий. Расчеты с другими параметрами КП, например для  $\text{HoVO}_4$ , дают аномалии вблизи кроссовера гораздо более размывтые по сравнению с экспериментом (штриховые кривые на рис. 2).

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 квадрупольные 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. Так как эти эффекты могут, в принципе, иметь место в  $\text{ErVO}_4$  для кроссовера без щели при  $H \parallel [100]$ , было исследовано влияние парных взаимодействий различной природы на маг-





**Рис. 7.** Изотермы продольной  $M_{\parallel}$  и поперечной  $M_{\perp}$  намагниченностей  $\text{ErVO}_4$  для  $H \parallel [100]$ , рассчитанные с учетом (1, 1' –  $T = 0.1$  К; 2, 2' –  $T = 0.2$  К;  $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = -0.5$  К) и без учета (3 –  $T = 0.1$  К) билинейных взаимодействий. Кривые 1a и 1'a соответствуют ориентации  $M_{\perp}$  вдоль оси [010]

нитные аномалии вблизи  $H_c$ .

Учет билинейных взаимодействий в  $\text{ErVO}_4$  приводит к спонтанному магнитному упорядочению при  $H = 0$  и индуцированному упорядочению вблизи  $H_c$ . Спонтанное магнитное упорядочение моментов иона  $\text{Er}^{3+}$ , согласно расчетам, возникает вдоль оси [100] при температурах  $T < 0.2$  К ( $M_s \sim 3.5\mu_B$ ). Изотермы продольной намагниченности  $M_{\parallel}$  и полевые зависимости параметра порядка  $M_{\perp}$  для  $H \parallel [100]$  вблизи поля кроссовера, рассчитанные для изотропного антиферромагнитного обмена с параметрами  $n_{\parallel} = n_{\perp} = \theta/C$  ( $\theta = -0.5$  К), показаны на рис. 7. Билинейные взаимодействия вдоль магнитного поля сводятся к эффективному полю  $H_B^z$ , которое добавляется к внешнему и меняет ширину скачка кривой намагниченности (ср. кривые 1 и 3 на рис. 7).

Перпендикулярная по отношению к внешнему полю  $H \parallel [100]$  компонента магнитного момента  $M_{\perp}$  в слабом поле отсутствует, однако вблизи  $H_c$  возможно ее появление при достаточно низких температурах (рис. 7). Упорядоченная фаза с компонентой  $M_{\perp} \neq 0$  при  $T = 0.1$  К стабильна в интервале полей от 423 до 433 кЭ (кривая 1' на рис. 7), а с повышением температуры эта область сокращается и исчезает при  $T > 0.22$  К. Ориентация компоненты

$M_{\perp}$  вдоль оси [001] в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, определяется анизотропией. Для оси [010] (кривые 1a, 1'a) величина компоненты  $M_{\perp}$  заметно меньше и область ее существования уже.

#### 4.4. Дифференциальная восприимчивость в сильных полях

Дифференциальная восприимчивость  $dM/dH$  позволяет проследить зависимость критических параметров кроссовера от различных факторов, таких как разориентация поля от оси симметрии, температура, константы парных взаимодействий и др. Для  $H \parallel [001]$  магнитные аномалии мало меняются при небольшой разориентации поля от оси симметрии, так как в спектре  $\text{Er}^{3+}$  при кроссовере остается конечная щель. Учет квадрупольных взаимодействий с параметром  $G^{\alpha} = 0.2$  мК, как показывают расчеты, увеличивает максимум  $dM/dH$  почти в два раза и уменьшает критическое поле кроссовера почти на 10 кЭ.

Для случая кроссовера без щели при  $H \parallel [100]$  расчеты предсказывают узкий пик  $dM/dH$  при  $H_c \sim 430$  кЭ, который мал по сравнению с начальной восприимчивостью при  $H = 0$  (сплошные кривые на вставке рис. 3). Для набора параметров кристаллического поля  $\text{HoVO}_4$  критическое поле и величина пика  $dM/dH$  немного уменьшаются (штриховая кривая 2 на вставке рис. 3). Небольшая разориентация магнитного поля от оси симметрии приводит к значительному уменьшению магнитных аномалий, что делает их трудными для экспериментального наблюдения. Так, разориентация поля от оси [100] в базисной плоскости на  $\Delta\varphi = 2^\circ$  (кривая 1'') или повышение начальной температуры до 8 К (кривая 1') практически превращают пик в плато. При исследовании  $\text{ErVO}_4$  в импульсном магнитном поле  $H \parallel [100]$  до 600 кЭ на кривой  $dM/dH$  при  $T = 2.1$  К обнаруживается изменение наклона вблизи 450 кЭ, что можно интерпретировать как особенность типа плато или размытый пик («следы» аномалии) [11].

Отметим, что для случая  $H \parallel [100]$  охлаждение образца вблизи кроссовера за счет магнитокалорического эффекта существенно влияет на величину пика при  $H_c$ . Если бы процесс намагничивания отклонился от адиабатического и магнитная подсистема не охладилась бы вблизи  $H_c$  примерно до 3 К, никаких аномалий вблизи  $H_c$  не наблюдалось бы. За счет сильного возрастания при низких температурах времен спин-решеточной релаксации процесс намагничивания может отклоняться от адиабатического режима к изолированному, что может приве-

сти к значительному сглаживанию магнитных аномалий.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты исследования эффектов кроссовера в  $\text{ErVO}_4$ . 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. Для  $\text{ErVO}_4$  был предсказан и обнаружен кроссовер различного типа для двух ориентаций поля. Спецификой  $\text{ErVO}_4$  является то, что для ориентации  $H \parallel [001]$  при кроссовере имеется конечная щель, равная примерно 2 К, между сближающимися уровнями, тогда как для  $H \parallel [100]$  реализуется кроссовер без щели. За счет этого магнитные аномалии для указанных направлений поля имеют различную чувствительность к отклонению поля от оси симметрии и изменению температуры. В частности, для случая кроссовера без щели при  $H \parallel [100]$  повышение начальной температуры, небольшая разориентация поля от оси симметрии, увеличение времени спин-решеточной релаксации (изолированный режим) заметно уменьшают и сглаживают магнитные аномалии и делают их трудными для экспериментального наблюдения. Учет квадрупольных взаимодействий  $\alpha$  симметрии для  $H \parallel [001]$ , наоборот, делает магнитные аномалии вблизи  $H_c$  значительно более резкими.

Кроссовер со щелью в  $\text{ErVO}_4$  для  $H \parallel [001]$ , как показывает эксперимент, сопровождается ярко выраженными магнитными аномалиями. Эти аномалии определяются во многом электронной структурой РЗ-иона, сформированной кристаллическим полем, и поэтому могут быть использованы для его уточнения. Для определения параметров КП приходится решать обратную задачу, так как прямых методов их определения не существует. При этом в пространстве параметров  $B_m^n$  ищется минимум функции отклонения экспериментальных данных от рассчитанных для различных наборов параметров КП. Однозначность и достоверность решения этой обратной задачи существенным образом зависят от симметрии КП (количества независимых параметров КП) и набора экспериментальных данных, используемых для их определения. При этом уже для кристаллов средней категории, гексагональной и тетрагональной

симметрии, описывающихся четырьмя или пятью параметрами КП, обратная задача часто не имеет однозначного решения, а дает несколько локальных минимумов, разница между которыми находится в пределах экспериментальных ошибок. Методы определения/уточнения параметров КП на основе эксперимента для этих кристаллов остаются актуальной задачей. Настоящие исследования показали, что свойства в сильных магнитных полях, в частности аномалии намагниченности при кроссовере, в которые существенный вклад дают возбужденные уровни, могут быть очень информативны для определения параметров КП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16809) и МНТЦ (грант № 2029).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, V. V. Platonov et al., *Physica B* **284–288**, 1483 (2000).
2. A. Kirste, N. Puhmann, I. Stolpe et al., *Physica B* **294–295**, 132 (2001).
3. А. А. Демидов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова, *Вестник МГУ, серия 3*, № 3, 53 (2002).
4. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **37**, 5401 (1988).
5. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).
6. W. Kockelmann, Schafer, and G. Will, *Eur. J. Sol. St. Inogr. Chem.* **25**, 515 (1991).
7. D. Kuse, *Z. Phys.* **203**, 49 (1967).
8. M.-D. Guo, A. T. Aldred, and S.-K. Chan, *J. Phys. Chem. Sol.* **48**, 229 (1987).
9. R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **170**, 223 (1997).
10. A. Kasten, H. G. Kahle, P. Klofer, and D. Schaffer-Siebert, *Phys. St. Sol. B* **144**, 423 (1987).
11. Z. A. Kazei, A. Kirste, M. von Ortenberg et al., *Physica B* **346–347**, 241 (2004).