

АНОМАЛИИ МАГНИТОСТРИКЦИИ DyPO_4 , ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ УРОВНЕЙ

З. А. Казей^{a*}, Н. П. Колмакова^b, А. А. Сидоренко^b, В. В. Снегирев^a

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

^b *Брянский государственный технический университет
241035, Брянск, Россия*

Поступила в редакцию 30 ноября 2000 г.

Экспериментально и теоретически исследованы аномалии линейной магнитострикции, обусловленные взаимодействием энергетических уровней редкоземельного иона в DyPO_4 в сильном магнитном поле вдоль осей [100] и [110]. Обнаружены размытые скачки и максимумы на кривых магнитострикции $\lambda(H)$ и ее производной $d\lambda(H)/dH$ вдоль трех перпендикулярных направлений в критических полях $H_c = 140$ и 200 кЭ, в которых происходит сближение нижних энергетических уровней иона Dy^{3+} . В предположении адиабатичности процесса намагничивания в импульсных полях рассчитаны квадрупольные моменты $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$, $\langle P_{xy} \rangle$, которые хорошо описывают анизотропию линейной магнитострикции $\lambda(H)$ и ее зависимости от температуры и магнитного поля. Обнаружено, что скачкообразное изменение квадрупольных взаимодействий α - и $\gamma(\delta)$ -симметрии в DyPO_4 при кроссовере приводит в соответствии с экспериментом к понижению критического поля примерно на 20 кЭ и к более резкому изменению линейной магнитострикции $\lambda(H)$ и ее производной $d\lambda(H)/dH$ вблизи кроссовера.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные парамагнетики с тетрагональной структурой циркона RXO_4 ($X = \text{P}, \text{V}$) являются идеальными объектами для исследования эффектов, обусловленных квадрупольными взаимодействиями, например, спонтанных и стимулированных магнитным полем структурных фазовых переходов ян-теллеровской природы — квадрупольного упорядочения [1, 2]. Наряду с этим они представляют также очень удобными объектами для исследования эффектов кристаллического поля, таких как пересечение уровней редкоземельного иона в магнитном поле. Пересечение или в более общем случае сближение энергетических уровней редкоземельного иона в магнитном поле (кроссовер), как показывают расчеты, имеют место почти для всех редкоземельных ванадатов и фосфатов со структурой циркона в сильных и сверхсильных магнитных полях [3]. Кроссовер был обнаружен и детально исследован для ред-

коземельных цирконов HoVO_4 [4, 5], PrVO_4 [6] с ван-Флекковскими ионами и для YbPO_4 [7] с крамерсовским ионом при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси. В этой геометрии, как правило, имеет место истинное (без щели) пересечение нижних уровней, которое сопровождается резкими скачками на кривых намагничивания при низких температурах. Для ориентации магнитного поля в базисной плоскости ситуация качественно отличается, так как симметрия взаимодействующих уровней такова, что магнитное поле, перпендикулярное тетрагональной оси, чаще всего смешивает их волновые функции (смешивает состояния, отличающиеся проекциями $\Delta J_z = \pm 1$), т. е. приводит к расталкиванию уровней и образованию щели. Это позволяет предполагать наличие качественно иных зависимостей магнитных характеристик от магнитного поля и температуры при пересечении уровней.

Кардинальное изменение электронной структуры редкоземельного иона (его спектра и волновых функций) при кроссовере, в частности изменение

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

основного состояния редкоземельного иона, сопровождается скачкообразным изменением не только магнитного момента, но и различных квадрупольных моментов. Это должно приводить к аномалиям магнитоупругих характеристик, например магнито-стрикции, определяемых квадрупольными моментами. Аномалии магнито-стрикции при кроссовере, которые раньше никогда не исследовались, представляют интерес как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. В частности, при кроссовере может измениться вклад квадрупольных взаимодействий в магнитоупругие эффекты, которые, как известно, зависят не только от квадрупольных констант, но и от квадрупольных моментов, задаваемых электронной структурой редкоземельного иона. Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию аномалий магнито-стрикции при кроссовере на примере DyPO_4 , который интенсивно исследовался в связи с его идеальными изинговскими свойствами при низких температурах [8, 9].

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В работе проведены измерения магнито-стрикции кристалла DyPO_4 в области низких температур. Для ориентации поля вдоль оси трудного намагничивания [100] измерены деформации кристалла вдоль трех взаимно перпендикулярных осей [100], [010] и [001], которые позволяют полностью описать объемную, тетрагональную и орторомбическую деформации кристалла в этой геометрии. При $H \parallel [110]$ деформации кристалла измерялись вдоль осей [110], $[1\bar{1}0]$ и [001]. Для измерения линейной магнито-стрикции в импульсных магнитных полях до 300 кЭ (время импульса составляло 3 мс) в диапазоне температур 4.2–300 К применялся метод наклеенного кварцевого пьезодатчика [10]. Тонкая металлизированная с обеих сторон пластинка монокристалла кварца (x -срез) толщиной 0.1–0.15 мм и размерами $1 \times 2 \text{ мм}^2$ наклеивалась на исследуемый образец. В указанных условиях измеряется только линейная магнито-стрикция вдоль оси y , так как x -срез кварца в направлении оси z пьезочувствительностью не обладает, а существующий модуль сдвига пьезочувствительности не дает вклада при ориентации поля вдоль симметричных направлений, для которых сдвиговые деформации отсутствуют.

Сигнал с кварца, возникающий при деформации образца, усиливался электрометрическим усилителем специальной конструкции. Для уменьшения

вредного влияния емкости соединительного кабеля применялась схема компенсации емкости, в которой использовался коаксиальный кабель с двойным экраном (триаксиальный кабель). Для улучшения температурной однородности образец со смонтированным на нем кварцем помещался в немагнитную ампулу, заполненную обезвоженной смесью (1:1) керосина и диффузионного масла. Калибровка абсолютного значения магнито-стрикции проводилась по известной величине магнито-стрикции электролитического никеля. В течение импульса поля с интервалом 0.02 мс проводилась цифровая запись сигналов с пьезодатчика $\lambda = \Delta l/l(t)$ и с полевой катушки $H(t)$ (около 500 точек). Далее при программной обработке по этим данным вычислялись сплаженные функции линейной магнито-стрикции $\lambda(H)$ и ее производной $d\lambda(H)/dH$.

Для кристаллов редкоземельных цирконов характерна значительная слоистость и хрупкость, что существенно затрудняет измерения магнито-стрикции в импульсных полях. Наши предварительные исследования показали, что свободный кристалл DyPO_4 с наклеенным на него датчиком разрушается по плоскостям спайности уже при первом импульсе поля. Для предохранения образца от разрушения он вместе с наклеенным на него датчиком помещался в каплю эпоксидной смолы (Araldite). При импульсах поля, не превышающих критического поля кроссовера, когда деформация кристалла не превышает примерно $5 \cdot 10^{-4}$, сигнал от кварцевого датчика был стабилен и воспроизводим, что свидетельствовало о полной сохранности образца. При больших значениях поля наблюдалась разница сигнала при вводе и выводе поля и постепенное уменьшение максимального сигнала после двух-трех импульсов поля, после чего ситуация стабилизировалась. Это, на наш взгляд, свидетельствовало о частичном расслоении кристалла, при котором толщина образца, связанного с датчиком, уменьшалась примерно до 0.3–0.5 мм. Стабильность сигнала позволяла далее проводить надежные исследования зависимости магнито-стрикции от поля и температуры. Однако, поскольку упругие константы кварца больше, чем у исследуемых образцов, измерения на тонком кристалле приводят к заметному занижению («съеданию») магнито-стрикционной деформации. Для оценки абсолютной величины магнито-стрикции в полях выше критического использовалась привязка к первым измерениям в слабых полях до расслоения кристалла.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальные полевые зависимости магнитострикционных деформаций λ_{100}^{100} , λ_{100}^{001} , λ_{100}^{010} вдоль осей [100], [001] и [010] и их производные $d\lambda_{100}^{100}/dH$, $d\lambda_{100}^{001}/dH$, $d\lambda_{100}^{010}/dH$ монокристалла DyPO₄ при ориентации магнитного поля вдоль оси [100] приведены соответственно на рис. 1, 2 и 3. Поведение магнитострикции λ_{100}^{100} и λ_{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 по полевым производным магнитострикции $d\lambda_{100}^{100}/dH$, $d\lambda_{100}^{001}/dH$ (см. вставки на рисунках). Величина критического поля для двух геометрий совпадает, при этом магнитострикция достигает гигантской величины, примерно 10^{-3} , и имеет разные знаки вдоль двух перпендикулярных осей. При повышении температуры зависимости $\lambda_{100}^{100}(H)$ и $\lambda_{100}^{001}(H)$ размываются, а критическое поле немного увеличивается.

Зависимости $\lambda_{100}^{010}(H)$ более сложные: при низких температурах ($T < 15$ К) магнитострикция положительна в слабых полях и меняет знак вблизи критического поля H_c . При более высокой температуре магнитострикция $\lambda_{100}^{010}(H)$ меняется монотонно во всем исследованном интервале полей. Такое поведение $\lambda_{100}^{010}(H)$ определяется, как будет показано далее, конкуренцией различных вкладов в магнитострикцию.

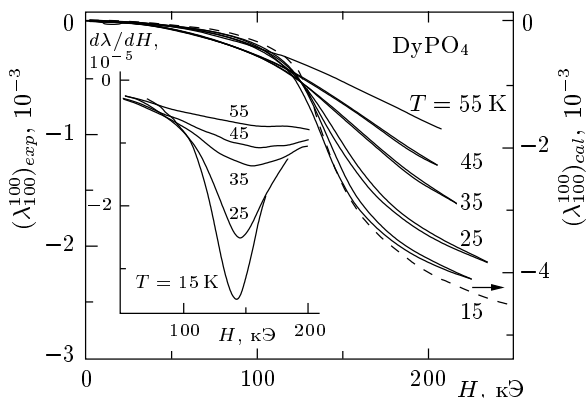


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанная адиабатическая (штриховая линия, $T_{st} = 15$ К) кривые линейной магнитострикции λ_{100}^{100} и ее производной $d\lambda_{100}^{100}/dH$ (вставка) для кристалла DyPO₄, измеренные вдоль оси [100] при ориентации магнитного поля вдоль оси [100] и различных температурах

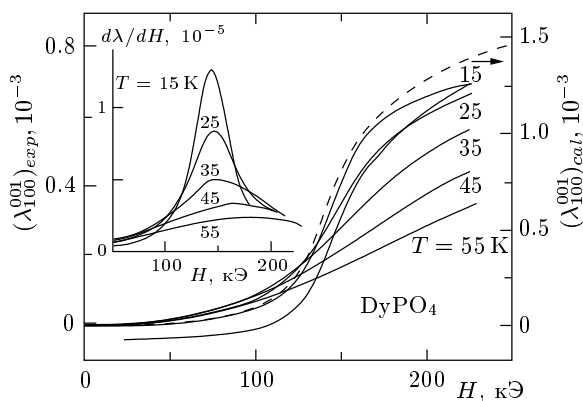


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанная адиабатическая (штриховая линия, $T_{st} = 15$ К) кривые линейной магнитострикции λ_{100}^{001} и ее производной $d\lambda_{100}^{001}/dH$ (вставка) для кристалла DyPO₄, измеренные вдоль оси [001] при ориентации магнитного поля вдоль оси [100] и различных температурах

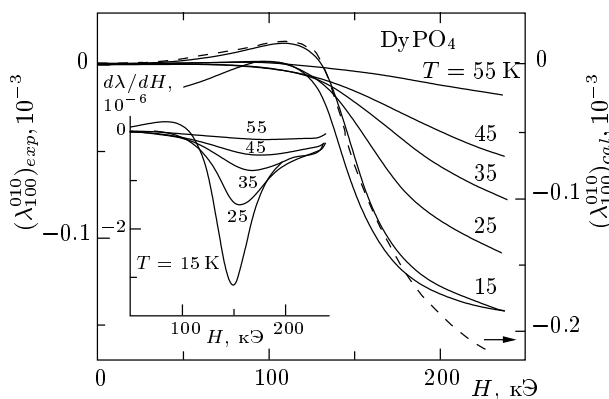


Рис. 3. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанная адиабатическая (штриховая линия, $T_{st} = 15$ К) кривые линейной магнитострикции λ_{100}^{010} и ее производной $d\lambda_{100}^{010}/dH$ (вставка) для кристалла DyPO₄, измеренные вдоль оси [010] при ориентации магнитного поля вдоль оси [100] и различных температурах

Похожее поведение магнитострикции наблюдается и для ориентации поля $H \parallel [110]$. На рисунке 4 в качестве примера приведены зависимости $\lambda_{110}^{001}(H)$ для этой геометрии. Видно, что основные закономерности для кривых $\lambda_{100}^{001}(H)$, приведенных на рис. 2, воспроизводятся на рис. 4, только критическое поле возрастает со 140 до 200 кЭ.

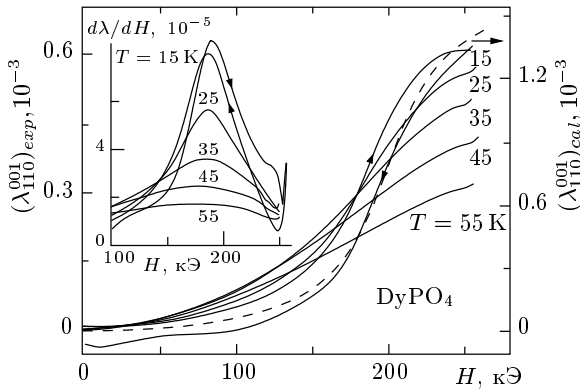


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанная адиабатическая (штриховая линия, $T_{st} = 15$ K) кривые линейной магнитоstriction λ_{110}^{001} и ее производной $d\lambda_{110}^{001}/dH$ (вставка) для кристалла $DyPO_4$, измеренные вдоль оси $[001]$ при ориентации магнитного поля вдоль оси $[110]$ и различных температурах

4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Полный гамильтониан для одного $4f$ -иона включает гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зеемановский H_Z и билинейный H_B члены, описывающие взаимодействие магнитного момента с внешним \mathbf{H} и обменным \mathbf{H}_B полями, а также гамильтониан квадрупольных взаимодействий H_{QT} :

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

Используя метод эквивалентных операторов и приближение молекулярного поля для парных билинейных и квадрупольных взаимодействий, эти члены можно записать в виде (более подробно см., например, [11])

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

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

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

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

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

где n — параметр билинейного обмена. В этих выражениях O_m^n и $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — операторы и параметры

Стевенса, B_m^n — параметры кристаллического поля, g_J и μ_B — фактор Ланде и магнетон Бора,

$$\langle O_m^n \rangle = \alpha_J \sum_i \langle i | O_m^n | i \rangle \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{Z}$$

$$(O_m^n = O_2^0, O_2^2, P_{xy})$$

— квадрупольные моменты. Полные квадрупольные константы

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

имеют вклад как от одноионного магнитоупругого B^μ , так и от парного квадрупольного K^μ взаимодействий (C_0^μ — базовая упругая константа в отсутствие взаимодействий). В гамильтониане H_{QT} опущены члены ϵ -симметрии, которые не дают никакого вклада для ориентации магнитного поля в базисной плоскости и вдоль тетрагональной оси.

Значения параметров парных взаимодействий для $DyPO_4$ были определены из измерений восприимчивости первого и третьего порядков и парастрикции при низких температурах в относительно слабых полях для всех симметричных мод [12]. Билинейные взаимодействия для $DyPO_4$ не являются пренебрежимо малыми и приводят к антиферромагнитному упорядочению ионов Dy^{3+} при $T_N \sim 3.4$ K [13]. По оценкам для структуры циркона вклады суперобменных и диполь-дипольных взаимодействий в полную константу билинейных взаимодействий сравнимы по величине. Константа билинейных взаимодействий $n = \theta/C$ достаточно надежно определена для оси легкого намагничивания $[001]$, однако не очевидно, что билинейные взаимодействия полностью изотропны. Квадрупольные взаимодействия G^μ в $DyPO_4$ в отсутствие магнитного поля не приводят к существенным квадрупольным эффектам, например к спонтанному квадрупольному упорядочению, но их роль значительно возрастает вблизи кроссовера. В дальнейших расчетах используются значения $\theta = -1.5$ K ($H \parallel [001]$), $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, $G^\delta = 16.6$ мК из работы [12].

Собственные значения и собственные функции, необходимые для расчета термодинамических свойств, определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана, в котором квадрупольные взаимодействия α -, γ (δ)-симметрии, зависящие от электронной конфигурации, учитывались самосогласованным образом. Симметризованные магнитоупругие деформации ϵ^μ ($\mu = \alpha 1, \alpha 2, \gamma, \delta$) линейно связаны с квадрупольными моментами $\langle O_m^n \rangle$:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\alpha 1,2} &= A^{\alpha 1,2} \langle O_2^0 \rangle, \\ A^{\alpha 1,2} &= \frac{B^{\alpha 1,2} C_0^{\alpha 2,1} - B^{\alpha 2,1} C_0^{\alpha 1,2}}{C_0^{\alpha 1} C_0^{\alpha 2} - (C_0^{\alpha 12})^2}, \\ \varepsilon^\gamma &= A^\gamma \langle O_2^2 \rangle = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \langle O_2^2 \rangle, \\ \varepsilon^\delta &= A^\delta \langle P_{xy} \rangle = \frac{B^\delta}{C_0^\delta} \langle P_{xy} \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Коэффициенты $A^{\alpha 1}$, $A^{\alpha 2}$, A^γ , A^δ , зависящие от отношения магнитоупругих коэффициентов B^μ и упругих констант C_0^μ , были определены по измерениям парастрикции в относительно слабых полях. В дальнейших расчетах 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 экспериментально [12].

Линейная магнитоупругость $\lambda_{\beta_1 \beta_2 \beta_3}^{\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3}$ 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 [14]:

$$\begin{aligned} \lambda_{100}^{001} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} + \frac{2}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2}, \\ \lambda_{100}^{100,010} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} - \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon^\gamma, \\ \lambda_{110}^{001} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} + \frac{2}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2}, \\ \lambda_{110}^{110, \bar{1}10} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^{\alpha 1} - \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon^{\alpha 2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon^\delta. \end{aligned} \quad (7)$$

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

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Кристаллическое поле и эффект Зеемана

Кристаллическое поле для DyPO₄ считается надежно установленным на основе многочисленных экспериментальных данных, включая неупругое рассеяние нейтронов [15]. Мы использовали параметры кристаллического поля из работы [12], определенные на основном мультиплете: $B_2^0 = 202$ К, $B_4^0 = 22$ К, $B_4^4 = 1024$ К, $B_6^0 = -57$ К, $B_6^4 = 15$ К. Рассчитанные с этими параметрами спектры иона Dy³⁺ в магнитном поле вдоль осей [100] и [110] (эффект Зеемана) приведены на рис. 5. Общее расщепление мультиплета при $H = 0$ составляет ~ 430 К.

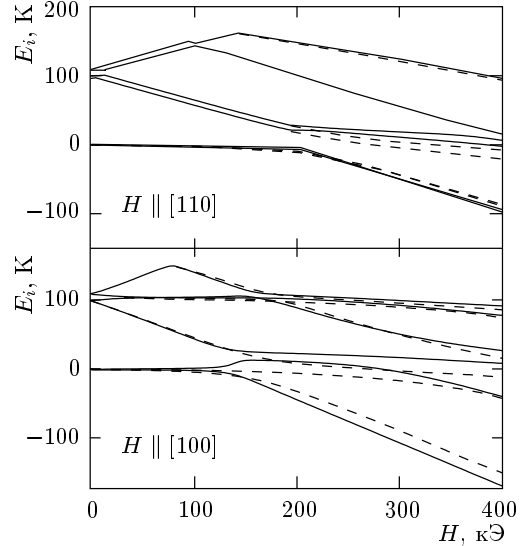


Рис. 5. Изменение энергии нижних уровней иона Dy³⁺ в DyPO₄ в магнитном поле (эффект Зеемана) вдоль осей [110] (вверху) и [100] (внизу) без учета (штриховые линии) и с учетом (сплошные линии) квадрупольных взаимодействий ($G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, $G^\delta = 16.6$ мК) при $T = 5$ К

На рисунке показаны только шесть нижних уровней, которые дают основной вклад в термодинамические свойства при низких температурах. В кристаллическом поле фосфата основной мультиплет ⁶H_{15/2} иона Dy³⁺ расщепляется так, что основным состоянием является «изолированный» крамерсовский дублет с практически максимальной проекцией момента на ось z (минимальной на ось x). Ближайший возбужденный дублет отделен щелью порядка ~ 100 К и имеет, наоборот, максимальную компоненту g -тензора вдоль оси x ($g_x^{e_x} \gg g_z^{e_x}$). В JJ_z -представлении волновая функция нижнего дублета имеет вид $\pm 0.98|15/2\rangle$, а для возбужденного дублета — $\{\pm 0.57|\mp 9/2\rangle, \pm 0.62|\pm 7/2\rangle, \pm 0.51|\mp 1/2\rangle\}$. Именно эта особенность спектра и волновых функций иона Dy³⁺ определяет его изинговские свойства и является благоприятной для пересечения уровней при ориентации поля в базисной плоскости.

Как и следовало ожидать, основной дублет с максимальной компонентой $g_z^{g^r}$ для $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ расщепляется слабо, тогда как первый возбужденный дублет расщепляется значительно сильнее и по-разному для двух симметричных направлений поля в базисной плоскости. Это приводит к тому, что в полях порядка 140 и 200 кЭ, соответственно, к основному уровню с небольшой проекцией магнитно-

го момента $\langle M_{\perp} \rangle$ приближаются расщепленные подуровни от возбужденных дублетов с большими проекциями $\langle M_{\perp} \rangle$, что приводит к резкому увеличению магнитного момента.

Характерной особенностью эффекта Зеемана в данной геометрии является наличие значительной щели, приблизительно 30 К, между взаимодействующими уровнями, которая сохраняется в критическом поле H_c . Это обусловлено тем, что поле смешивает волновые функции этих уровней. Для ориентации поля вдоль тетрагональной оси щель между нижними уровнями при кроссовере в рамках используемого гамильтониана, как правило, отсутствует и возникает только при небольшом отклонении поля от оси симметрии, т. е. когда появляется компонента поля в базисной плоскости. Наличие конечной щели при кроссовере обуславливает особенности магнитных свойств в этом случае, в частности, их зависимости от температуры и магнитного поля. Понятно, что разориентация поля как в базисной плоскости, так и с выходом из плоскости менее существенна, чем для поля вдоль тетрагональной оси.

Сравнение спектров, рассчитанных с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) квадрупольных взаимодействий (рис. 5) показывает, что их роль существенно возрастает в полях выше поля кроссовера и они приводят к заметному смещению критического поля и изменению магнитных и магнитоупругих характеристик в области кроссовера. При этом даже в парамагнитной и квадрупольно неупорядоченной фазах спектр становится зависим не только от магнитного поля, но и от температуры, так как полевые зависимости квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle(H)$, $\langle O_2^2 \rangle(H)$, $\langle P_{xy} \rangle(H)$ меняются с температурой. В отсутствие поля зависимость спектра от температуры обусловлена квадрупольным моментом $\langle O_2^0 \rangle(T)$. Подчеркнем, что семейство редкоземельных цирконов является исключительным классом ян-теллеровских магнетиков, в которых полносимметричные квадрупольные взаимодействия приводят к наблюдаемым эффектам.

5.2. Кривые намагничивания и магнитокалорический эффект

Для интерпретации магнитных и магнитоупругих 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,

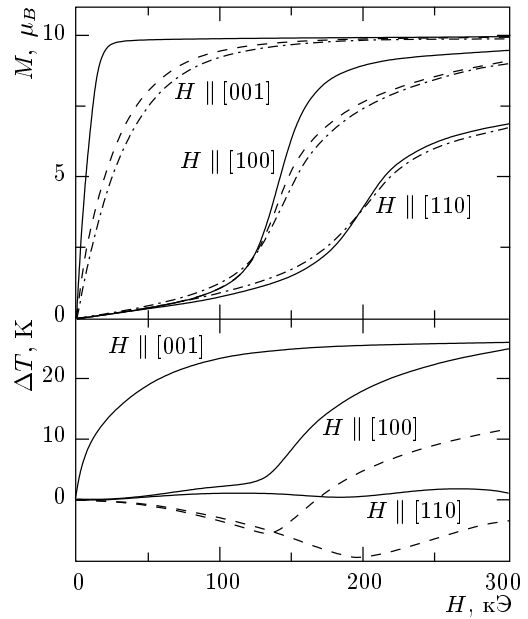


Рис. 6. Изотермические (сплошные линии, $T = 5$ К) и адиабатические (штриховые — $T_{st} = 5$ К, штрихпунктирные — $T_{st} = 20$ К) кривые намагниченности $M(H)$ (вверху) и магнитокалорический эффект ΔT (внизу; сплошные линии — $T_{st} = 5$ К, штриховые — $T_{st} = 20$ К) монокристалла $DyPO_4$ для ориентации поля вдоль осей [001], [100] и [110], рассчитанные с учетом квадрупольных взаимодействий

сделанной в работе [16], поэтому мы рассматриваем процесс намагничивания монокристалла $DyPO_4$ в условиях нашего эксперимента как адиабатический. Дальнейшее сравнение расчетов с экспериментом подтверждает это предположение.

При расчете магнитных характеристик для каждого значения поля от 0 до 400 кЭ с шагом $\Delta H = 2$ кЭ проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для определения спектра и волновых функций иона Dy^{3+} и рассчитывался «элементарный» магнитокалорический эффект ΔT при изменении поля от H до $H + \Delta H$:

$$\Delta T = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \frac{T \Delta H}{C_H}. \quad (8)$$

В формуле (8) полная теплоемкость кристалла C_H включает теплоемкость решетки $C_{lat} = (12\pi^4 k_B \nu / 5) (T/T_D)^3$ (дебаевская температура для решетки фосфата $T_D = 275$ К [17], $\nu = 6$) и магнитную теплоемкость C_{mag} , рассчитываемую при каждом значении поля и температуры, исходя из спектра редкоземельного иона. Эти данные позво-

ляют рассчитать адиабатическую намагниченность DyPO₄ и температуру образца для заданных направлений поля. Изотермические и адиабатические кривые намагничивания вдоль трех симметричных направлений, [001], [100] и [110], и соответствующие кривые магнитокалорического эффекта ΔT для начальных температур $T = 5$ и 20 К изображены на рис. 6. Размытые скачки намагниченности в поле вдоль осей [100] и [110] соответствуют сближению нижних энергетических уровней, показанному на рис. 5.

Для $H \parallel [100]$ в критическом поле $H_c \sim 140$ кЭ намагниченность DyPO₄ скачком возрастает примерно от $1\mu_B$ до значения близкого к насыщению, примерно $10\mu_B$. Для $H \parallel [110]$ критическое поле $H_c \sim 200$ кЭ выше, а скачок меньше и магнитный момент после кроссовера не достигает насыщения. Это позволяет предполагать наличие еще одного кроссовера в более сильных полях. Действительно, расчеты показывают, что при $H_{c2} \sim 3000$ кЭ имеет место еще одно пересечение уровней, при котором магнитный момент скачком возрастает примерно на $2\mu_B$ и достигает насыщения. Скачки намагниченности в изотермическом режиме слабо меняются при низких температурах. Из-за конечной величины щели в спектре скачок на кривых $M(H)$ при $T = 5$ К для обоих направлений поля остается более размытым, чем, например, в HoVO₄ в аналогичных условиях [18]. Для случая кроссовера без щели скачок намагниченности и, соответственно, максимум дифференциальной восприимчивости в рамках используемого гамильтониана становятся бесконечно резкими при приближении к абсолютному нулю.

Адиабатические кривые намагничивания для $H \parallel [001]$ и $H \parallel [100]$ идут более полого, чем изотермические, что связано с нагреванием кристалла DyPO₄ в поле. Максимальный магнитокалорический эффект, $\Delta T \sim 25$ К, наблюдается для поля вдоль оси легкого намагничивания [001]. Для обоих направлений поля в базисной плоскости изменение температуры образца в полях ниже поля кроссовера мало ($\Delta T < 5$ К), так как мала намагниченность. В полях выше H_c образец заметно нагревается для $H \parallel [100]$ и остается практически при начальной температуре для $H \parallel [110]$. Таким образом, для $H \parallel [100]$ изменение температуры образца с ростом поля при стартовой температуре $T_{st} = 5$ К имеет монотонный характер, но скорость изменения температуры неодинакова. При более высокой стартовой температуре для обеих ориентаций поля в базисной плоскости магнитокалорический эффект становится немонотонным и сопровождается охлаждением

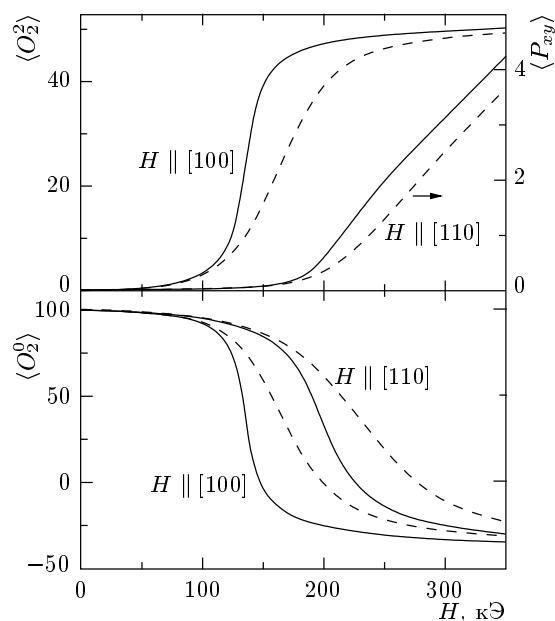


Рис. 7. Квадрупольные моменты $\langle O_2^0 \rangle$ (внизу) и $\langle O_2^2 \rangle$, $\langle P_{xy} \rangle$ (вверху) монокристалла DyPO₄ при $T = 5$ К и ориентации поля вдоль осей [100] и [110], рассчитанные в изотермическом режиме с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) квадрупольных взаимодействий

образца в полях ниже H_c (см. штриховые кривые на рис. 6). Это связано со сложным характером изменения $(\partial M / \partial T)_H$ в области кроссовера.

5.3. Магнитоэлектричество

Магнитоэлектрическая деформация $\lambda_{\beta_1\beta_2\beta_3}^{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}$ для $H \parallel [100]$ описывается с помощью двух квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle O_2^2 \rangle$, линейная комбинация которых с соответствующими коэффициентами A^{α_1} , A^{α_2} , A^γ и определяет деформацию кристалла вдоль трех взаимно перпендикулярных осей [100], [010] и [001] (см. формулы (6), (7)). 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. 7 (сплошные кривые). Квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle$ для тетрагонального кристалла отличен от нуля уже в отсутствие поля и, как видно на рисунке, мало меняется в слабых полях, но скачкообразно убывает в критическом поле, меняет знак и стремится к насыщению в полях выше критического. Квадрупольный момент $\langle O_2^2 \rangle$, наоборот, равен нулю в отсутствие поля, но резко увеличивается в критическом поле, достигая в полях выше H_c величины ~ 50 , сравнимой с той, что наблюдается при ква-

друпольном упорядочении в редкоземельных циркониях. Так как эти квадрупольные моменты имеют разные полевые зависимости, их линейная комбинация может, в принципе, приводить к немонотонным полевым зависимостям линейной магнитострикции вдоль определенных направлений в кристалле.

Деформация вдоль тетрагональной оси λ_{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 λ_{100}^{100} и λ_{100}^{010} вдоль осей [100] и [010], кроме того, имеется 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 DyPO_4 сильно анизотропна и максимальна вдоль оси [100], когда все три члена в формуле (7) имеют одинаковый знак, и минимальна вдоль оси [010].

Для $H \parallel [110]$ ($H_c \sim 200$ кЭ) наблюдается похожая картина в отношении квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$. При этом изменение квадрупольного момента $\langle O_2^0 \rangle$ практически такое же, а момента $\langle P_{xy} \rangle$ — на порядок меньше, чем $\langle O_2^2 \rangle$ для $H \parallel [100]$. Отметим, что квадрупольный момент $\langle P_{xy} \rangle$ не стремится к насыщению при $H > H_c$ в отличие от момента $\langle O_2^2 \rangle$. Полевые зависимости моментов $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$ размываются при повышении температуры, а критическое поле H_c при этом возрастает для обеих ориентаций поля. Таким образом, критическое поле минимально вдоль оси [100] и возрастает при отклонении от этой оси, как в базисной плоскости, так и с выходом из плоскости к тетрагональной оси. При углах отклонения $\Delta\varphi = 5^\circ$ и $\Delta\theta = 5^\circ$ увеличение H_c составляет соответственно $\Delta H_c = 7$ и 10 кЭ.

Так как сближение энергетических уровней в DyPO_4 сопровождается существенным возрастанием/изменением квадрупольных моментов, при расчетах необходимо принимать во внимание квадрупольные взаимодействия. Учет квадрупольных взаимодействий α -, $\gamma(\delta)$ -симметрии приводит к заметному уменьшению критического поля и делает скачки более резкими для обеих ориентаций поля (ср. сплошные и штриховые кривые на рис. 7). 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.

Рассчитанные адиабаты линейной магнитострикции вдоль осей [100], [010] и [001] при $H \parallel [100]$ и

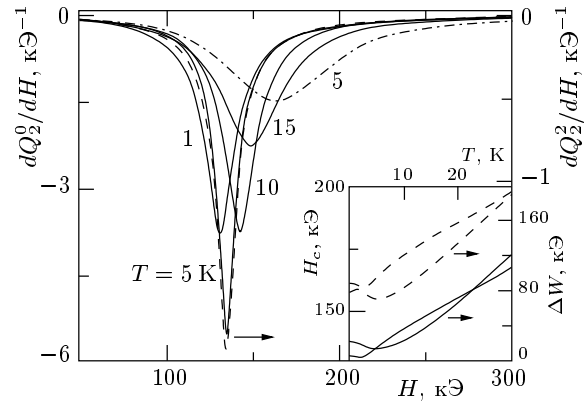


Рис. 8. Изотермические производные dQ_2^0/dH и dQ_2^2/dH (штриховая линия, $T = 5$ К) DyPO_4 при ориентации поля $H \parallel [100]$ и различных температурах, рассчитанные с учетом (сплошные линии, $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК) и без учета (штрихпунктирная линия, $T = 5$ К) квадрупольных взаимодействий. На вставке показаны зависимости критического поля H_c и ширины максимума ΔW от температуры, рассчитанные с учетом (сплошные линии) и без учета (штриховые линии) квадрупольных взаимодействий

вдоль оси [001] при $H \parallel [110]$ приведены на рис. 1–4 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 $H \parallel [100]$ (рис. 3). 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^γ . В частности, для описания экспериментальных кривых $\lambda_{100}^{010}(H)$ необходимо использовать коэффициент A^γ , примерно на 10% больший определенного ранее путем измерений в слабых полях.

Абсолютные величины рассчитанной линейной магнитострикции 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 в эксперименте к заниженной величине магнитострикции.

5.4. Магнитоэлектрическая восприимчивость

Экспериментальные данные и теоретический анализ показывают, что аномальное поведение кривых $\lambda(H)$, так же как и $M(H)$, очень чувствительно к квадрупольным взаимодействиям. Эту зависимость лучше исследовать на дифференциальных кривых dQ_2^0/dH и dQ_2^2/dH , которые приведены на рис. 8. Видно, что в области максимума полевые зависимости dQ_2^0/dH и dQ_2^2/dH подобны, но несколько различаются в полях, существенно меньших и больших критического. Изменение характера зависимостей с температурой проследим на примере квадрупольного момента Q_2^0 . Для температур, меньших 1 К, полевые зависимости dQ_2^0/dH в области кроссовера совпадают, небольшое различие наблюдается только в слабых полях. С повышением температуры максимумы смещаются в область более сильных полей и уширяются для обоих квадрупольных моментов Q_2^0 и Q_2^2 . Зависимости критического поля $H_c(T)$ и ширины максимума $\Delta W(T)$ (определенной на половине высоты пика dQ_2^0/dH) от температуры не монотонны (вставка), а обнаруживают экстремумы соответственно при $T \sim 3$ и 5 К. Эти зависимости практически совпадают с аналогичными кривыми, определенными из аномалий магнитного момента dM/dH . Экстремумы на кривых $H_c(T)$ и $\Delta W(T)$ коррелируют с немонотонной зависимостью начальной магнитной восприимчивости $\chi_a(T)$ вдоль оси [100] при низких температурах [12].

Сравнение кривых для $T_{st} = 5$ К, рассчитанных с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) квадрупольных взаимодействий, показывает, что эти взаимодействия понижают критическое поле, приближая его к экспериментальному значению. При этом высота максимума dQ_2^0/dH увеличивается, а его ширина уменьшается почти в три раза. При расчете без квадрупольных взаимодействий зависимость $H_c(T)$ смещается практически параллельно на 20 кЭ в область больших полей, а ширина пика $\Delta W(T)$ при низких температурах увеличивается с 25 до 75 кЭ. В области высоких температур эффект от квадрупольных взаимодействий уменьшается.

Дифференциальные кривые позволяют также провести наглядное сравнение эксперимента с расчетами в изотермическом и адиабатическом режимах. На рисунке 9 приведены экспериментальные и рассчитанные адиабатические и изотермические производные $d\lambda_{100}^{100}/dH$ и $d\lambda_{110}^{001}/dH$, нормированные на их значения в максимуме, при $T = 15$ К для $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$. Рассчитанная адиабата $d\lambda_{100}^{100}/dH$ при

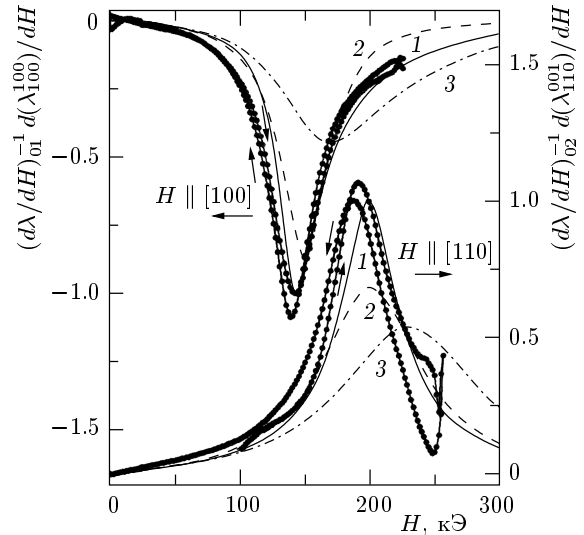


Рис. 9. Экспериментальные (точки) и рассчитанные адиабатические (1) и изотермические (2) кривые магнитоэлектрической восприимчивости $d\lambda_{100}^{100}/dH$ и $d\lambda_{110}^{001}/dH$ для кристалла DyPO₄, нормированные на их значения в максимуме ($(d\lambda/dH)_{01} = (d\lambda_{100}^{100}/dH)_{max}$, $(d\lambda/dH)_{02} = (d\lambda_{110}^{001}/dH)_{max}$) при ориентации поля соответственно $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ при $T=15$ К. Расчеты проведены без учета (штрих-пунктирные линии 3) и с учетом (линии 1, 2, $G^\alpha = 1.5$ мК, $G^\gamma = 4.4$ мК, $G^\delta = 16.6$ мК) квадрупольных взаимодействий

$T_{st} = 15$ К достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую. Небольшое превышение критического поля H_c над экспериментальным можно убрать за счет увеличения квадрупольных констант на 30%. Подчеркнем, что все расчеты проводились без каких-либо подгоночных параметров с использованием величин, определенных ранее в результате измерений в относительно слабых полях. Для изотермической кривой $d\lambda_{100}^{100}/dH$ максимум несколько сдвинут в сторону сильных полей по сравнению с адиабатой. Основное различие изотермической и адиабатической кривых $d\lambda_{100}^{100}/dH$ заключается в форме кривой. Изотермическая кривая практически симметрична, т. е. положение центра пика одинаково на любой высоте. В адиабатическом режиме кривая асимметрична и более растянута при $H > H_c$, что связано с сильным нагревом образца в полях выше критического. Сравнение показывает, что экспериментальная кривая столь же асимметрична, как и адиабатическая кривая $d\lambda_{100}^{100}/dH$. Таким образом, эксперимент свидетельствует, что в импульсных полях этой длительности процесс намаг-

ничивания на исследуемых образцах близок к адиабатическому.

Для ориентации поля $H \parallel [110]$ кривые $d\lambda_{110}^{001}/dH$ обнаруживают аналогичные особенности. Квадрупольные взаимодействия также уменьшают критическое поле примерно на 20 кЭ. При этом максимум на кривых $d\lambda_{110}^{001}/dH$ становится больше и уже примерно в два раза, что гораздо лучше согласуется с экспериментом. При расчетах с известными параметрами квадрупольных взаимодействий, определенными из независимых экспериментов, критическое поле H_c практически совпадает или оказывается очень близким к экспериментальному значению как для $H \parallel [100]$, так и для $H \parallel [110]$. Подчеркнем, что значения констант G^μ были определены на основе магнитоупругих коэффициентов B^μ , найденных в результате измерений парастрикции, и средних по редкоземельному ряду фосфатов значений упругих констант C^μ . При этом учитывался только вклад в G^μ , обусловленный одноионным магнитоупругим взаимодействием, так как надежные данные о параметрах парного квадрупольного взаимодействия (дающего, как правило, существенно меньший вклад в цирконах) отсутствуют. Учитывая этот факт, совпадение с экспериментом следует признать очень хорошим.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты. Наши исследования DyPO_4 показали, что кроссовер в редкоземельных соединениях при низких температурах сопровождается не только скачками магнитного момента, но и обуславливает аномалии линейной магнитострикции, которые определяются изменением различных квадрупольных моментов редкоземельного иона. Исследование аномалий магнитострикции при кроссовере, на наш взгляд, является более информативным, так как кроме значения критического поля H_c позволяет определить/уточнить значения магнитоупругих коэффициентов. Кроме того, аномалии магнитострикции, напрямую связанные с изменением квадрупольных моментов, дают возможность оценить роль квадрупольных взаимодействий в исследуемых эффектах.

Спецификой DyPO_4 является то, что при кроссовере для ориентации H в базисной плоскости имеется конечная щель ~ 30 К между сближающимися уровнями. За счет этого кривые намагничивания и

магнитострикции остаются достаточно размытыми вплоть до самых низких температур.

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. В частности, это сравнение показывает, что в условиях импульсных полей процесс намагничивания близок к адиабатическому и сопровождается значительным магнитокалорическим эффектом.

В работе установлено, что вклад квадрупольных взаимодействий α - и $\gamma(\delta)$ -симметрии при $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ сильно возрастает при кроссовере, что открывает еще один метод исследования этих взаимодействий и определения/уточнения констант квадрупольных взаимодействий. Исследуемый кристалл DyPO_4 в отсутствие поля не относится к ян-теллеровским соединениям, однако для $H \parallel [100]$ вблизи кроссовера вклад от квадрупольных взаимодействий γ -симметрии становится сравнимым по величине с наблюдаемым для ян-теллеровского магнетика DyVO_4 , который обнаруживает спонтанное квадрупольное упорядочение. 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. При этом в критическом поле H_c скачкообразно возрастает не только магнитный момент, но и квадрупольный момент (O_2^2), что характерно для стимулированного ян-теллеровского перехода. Из расчетов следует, что эффект Зеемана для нижних уровней при наличии квадрупольных взаимодействий носит более сложный характер и существенно зависит от констант квадрупольных взаимодействий. В связи с этим представляет интерес не только изучение термодинамических характеристик, но и прямое исследование эффекта Зеемана в DyPO_4 при кроссовере.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-02-17756).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Gehring and K. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **38**, 1 (1975).
2. P. Morin and Z. Kazei, Phys. Rev. B **55**, 8887 (1997).

3. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, V. V. Platonov et al., *Abstracts of 3rd Int. Conf. on f-Elem.*, Paris, 396 (1997).
4. J. E. Battison, A. Kasten, M. J. M. Leask, and J. B. Lowry, *J. Phys. C* **10**, 323 (1977).
5. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 1613 (1986).
6. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, V. V. Platonov et al., *Physica B* **284–288**, 1483 (2000).
7. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, R. Z. Levitin et al., *Physica B* **246–247**, 483 (1998).
8. J. C. Wright, H. W. Moos, J. H. Colwelle et al., *Phys. Rev. B* **3**, 843 (1971).
9. I. R. Jahn and S. H. Smith, *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 531 (1975).
10. R. Z. Levitin, V. N. Milov, Yu. F. Popov, and V. V. Snegirev, *Physica B* **177**, 59 (1992).
11. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **37**, 5401 (1988).
12. P. Morin and Z. Kazei, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1289 (1999).
13. J. Hoffmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **165**, 517 (1991).
14. E. de Lacheisserie, *Ann. Phys.* **5**, 267 (1970).
15. C.-K. Loong, L. Soderholm, J. Simon Xue et al., *J. Alloy. Comp.* **207**, 165 (1994).
16. R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov et al., *JMMM* **170**, 223 (1997).
17. A. Kasten, H. G. Kahle, P. Klofer, and D. Schafer-Siebert, *Phys. Stat. Sol. (b)* **144**, 423 (1987).
18. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).