

ИНДУЦИРОВАННЫЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВБЛИЗИ КРОССОВЕРА В ТЕТРАГОНАЛЬНОМ ШЕЕЛИТЕ $TbLiF_4$ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ДО 50 Тл

З. А. Казей^{a*}, В. В. Снегирев^a, Ж.-М. Брото^{b**}, Р. Ю. Абдулсабиров^c, С. Л. Кораблева^c

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *Laboratoire National des Champs Magnetiques Intenses
31432, Toulouse, France*

^c *Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 27 января 2012 г.

Экспериментально и теоретически исследованы аномалии магнитных свойств $TbLiF_4$, обусловленные взаимодействием уровней энергии редкоземельного иона в сильном магнитном поле до 50 Тл вдоль осей [100] и [110]. Обнаружены скачки намагниченности $M(H)$ и максимумы дифференциальной магнитной восприимчивости $dM(H)/dH$ в критических полях $H_c = 28, 31$ Тл, где к основному синглету иона Tb^{3+} приближается нижняя компонента возбужденного дублета. В рамках модели кристаллического поля с известными параметрами взаимодействия рассчитаны эффект Зеемана, кривые намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла $TbLiF_4$, которые адекватно описывают магнитные аномалии и критические параметры кроссовера. Показано, что скачкообразное изменение квадрупольных взаимодействий α - и γ -симметрии в $TbLiF_4$, вызванное изменением соответствующих квадрупольных моментов при пересечении уровней энергии, приводит, в соответствии с экспериментом, к уменьшению критического поля H_c примерно на 4 Тл и к увеличению максимума дифференциальной восприимчивости $dM(H)/dH$ вблизи кроссовера более чем в два раза. Это поведение можно рассматривать как аналог индуцированного квадрупольного перехода, обусловленного сменой основного состояния редкоземельного иона при кроссовере.

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные (РЗ) магнетики, в которых магнитные ионы занимают позиции с достаточно высокой локальной симметрией, представляют значительный интерес для фундаментальных исследований в области физики магнетизма. В этих соединениях наряду с магнитными фазовыми переходами наблюдаются также квадрупольные переходы, обусловленные вырожденным основным состоянием магнитного иона. Определяющими для фазовых переходов различной природы являются электронная структура и характер основного состояния магнитного иона, формируемые кристаллическим полем (КП). Знание параметров КП наряду с пара-

метрами парных взаимодействий для различных РЗ-соединений позволяет анализировать и адекватно описывать их магнитное поведение.

Существенную информацию об электронной структуре РЗ-иона и кристаллическом поле дают исследования в сильном магнитном поле и, в частности, изменение спектра РЗ-иона в поле (эффект Зеемана) и пересечение уровней (кроссовер). Действительно, свойства в сильных магнитных полях, в частности, аномалии намагниченности при кроссовере, также в значительной степени определяются электронной структурой РЗ-иона, формируемой кристаллическим полем. С помощью сильного магнитного поля можно сформировать специфическую электронную структуру РЗ-иона, например, особенность типа вырождения в спектре РЗ-иона при кроссовере, и, таким образом,

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

**J.-M. Broto

индуцировать или подавлять магнитное и квадрупольное упорядочения в этих системах. Кроме того, изменение спектра и волновых функций РЗ-иона при кроссовере сопровождается значительным изменением не только магнитных, но и различных квадрупольных моментов. В сильном магнитном поле вблизи кроссовера возможно появление уровней с большими квадрупольными моментами, способствующими значительным квадрупольным эффектам. Таким образом, можно ожидать изменения квадрупольных вкладов в магнитные свойства, которые зависят как от квадрупольной константы, так и от квадрупольного момента, определяемого электронной структурой РЗ-иона.

Кроссовер был обнаружен и детально изучен для синглетных РЗ-парамагнетиков со структурой циркона HoVO_4 [1–3], TmPO_4 [4] и PrVO_4 [5] для магнитного поля вдоль тетрагональной оси и был также предсказан на основе численных расчетов для ряда РЗ-соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [6]. Зависимости магнитных аномалий вблизи кроссовера от магнитного поля и температуры в значительной степени определяются характером пересекающихся уровней и их волновых функций. В синглетных ван-флековских парамагнетиках «истинное пересечение» (без щели) основного синглета одним из возбужденных уровней в критическом поле H_c обуславливает большой и узкий максимум dM/dH . Магнитное поле, перпендикулярное тетрагональной оси, за счет смешивания волновых функций взаимодействующих уровней чаще всего приводит к отталкиванию уровней и возникновению конечной щели вблизи кроссовера и гораздо более сглаженным магнитным аномалиям, как, например, в HoPO_4 [7].

Для семейства РЗ-шеелитов явление кроссовера исследовано мало. Мы впервые экспериментально наблюдали эффекты взаимодействия уровней в сильном магнитном поле до 30 Тл для шеелита DyLiF_4 [8]. Представляют несомненный интерес аналогичные исследования шеелитов с другими РЗ-ионами, в частности, шеелита тербия. Соединение TbLiF_4 является одним из кристаллов, в котором в отсутствие внешнего магнитного поля не обнаруживаются спонтанные квадрупольные эффекты, но можно ожидать значительных квадрупольных вкладов вблизи кроссовера.

Взаимодействие с кристаллическим полем является определяющим для РЗ-ионов в структуре шеелита RLiF_4 с пространственной группой C_{4h}^6 , $I4_1/a$ (R — РЗ-ион или иттрий), дипольные и обменные взаимодействия в них малы, и обусловленные ими температуры магнитного упорядочения со-

ставляют примерно (1–3) К [9–11]. Эффекты кроссовера, сопровождающиеся значительными магнитными аномалиями, можно ожидать для шеелитов, имеющих значительную магнитную анизотропию в области низких температур. Магнитная восприимчивость $\chi_{M,\perp}(T)$ кристалла TbLiF_4 вдоль трудной оси [100] характеризуется немонотонным поведением, так что магнитная анизотропия в области гелиевых температур достигает огромной величины $\chi_{M,\parallel}/\chi_{M,\perp} \approx 4 \cdot 10^2$ [12]. Множество работ посвящено детальному исследованию различных физических свойств изинговского дипольного ферромагнетика TbLiF_4 : спектров оптического поглощения [13] и спектров комбинационного рассеяния света [14–16], спектров ЭПР [9], магнитного рассеяния нейтронов [10, 17]. Измерения магнитной восприимчивости [12], магнитного момента [18] и теплоемкости [19] шеелита тербия свидетельствуют о его сильной магнитной анизотропии. За изинговское поведение этого кристалла ответственно смешивание в КП, которое приводит к сильноанизотропным нижним уровням энергии иона Tb^{3+} . За счет билинейных взаимодействий, главным образом, магнитных диполь-дипольных, в TbLiF_4 при $T_C = 2.9$ К возникает ферромагнитное упорядочение магнитных моментов иона Tb^{3+} вдоль тетрагональной оси [10, 11].

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию магнитных аномалий, обусловленных взаимодействием уровней энергии иона Tb^{3+} , в тетрагональном кристалле TbLiF_4 в импульсном магнитном поле. Экспериментальная техника и формализм кристаллического поля при наличии квадрупольных взаимодействий описаны в двух последующих разделах статьи, а далее приводятся экспериментальные результаты и их обсуждение в рамках описанного формализма. Сопоставление экспериментальных данных в импульсных магнитных полях с результатами численных расчетов магнитных свойств позволило нам выявить вклад квадрупольных взаимодействий в магнитные аномалии вблизи кроссовера для исследованного соединения. Проведенные исследования обнаружили качественно похожую электронную структуру и магнитное поведение иона Tb^{3+} в структурах шеелита и слоистого перовскита $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Исследования магнитных свойств проводились на кристаллах TbLiF_4 , выращенных методом Бриджмена. Для магнитных измерений из них выреза-

лись образцы размером $1.5 \times 1.5 \times 2.5$ мм³ с осями [100] и [110] вдоль длинного направления. Для измерения вдоль требуемой оси кристаллы ориентировались рентгеновским методом с точностью $1^\circ-2^\circ$ и монтировались на пластиковом стержне. Никакой дополнительной настройки кристалла вдоль магнитного поля в процессе измерений не проводилось, так что суммарная точность ориентации поля вдоль осей [100] и [110] в условиях нашего эксперимента составляла $2^\circ-3^\circ$. Кристаллы РЗ-шеелитов достаточно хрупкие, что осложняет измерение их магнитных свойств в импульсных магнитных полях. Чтобы защищать образцы от разрушения во время импульса поля, они помещались в каплю эпоксидной смолы. Такое жесткое крепление образца, по-видимому, частично «задавливает» магнитоупругую деформацию, которая на свободном образце в сильном магнитном поле достигает гигантской величины порядка 10^{-3} . Однако отсутствие сравнительных экспериментальных данных по тепловому расширению и упругим константам образца и «Sticast» не позволяет оценить «задавливание» эффекта магнитоупругих вкладов. Кроме того, жесткое крепление образца может сказываться на состоянии образца в переходной области вблизи кроссовера, где за счет полей размагничивания возможно возникновение двухфазного состояния [20].

Измерения намагниченности $M(H)$ и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристаллов TbLiF₄ в диапазоне температур 1.4–15 К проводились индукционным методом с использованием оборудования Национальной лаборатории сильных магнитных полей (Тулуза, Франция). Поле генерировалось при разряде батареи конденсаторов на медную катушку. Максимальное поле 50 Тл достигалось за 20 мс, время вывода поля составляло примерно 100 мс. Цифровая регистрация сигналов с измерительной $M(t)$ и полевой $H(t)$ катушек проводилась с шагом около 0.05 Тл в течение импульса поля (приблизительно 1000 точек). 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 $dM(H)/dH$.

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 составляла примерно (15–20) %, тогда как относительная

точность гораздо выше. Намагниченность кристалла TbLiF₄ вдоль оси [100] после кроссовера, которая насыщается при $m_s \approx 8.3\mu_B$, использовалась для калибровки абсолютной величины намагниченности и дифференциальной восприимчивости. Кроме того, для проверки калибровки использовалась экспериментальная намагниченность в полях до 5 Тл из работы [18]. Поправки на эффект размагничивания не вводились, но были сделаны оценки величины размагничивающего поля для наших образцов.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Для расчета магнитных свойств Tb-шеелита использовался одноионный гамильтониан, который 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 число параметров КП B_n^m для тетрагональной структуры шеелита (локальная симметрия S_4) равно семи [21]. В отличие от структуры циркона (локальная симметрия D_{2d}) в гамильтониан H_{CF} входят два дополнительных члена с недиагональными мнимыми операторами Ω_4^4 и Ω_6^4 . Матричные элементы этих операторов с точностью до коэффициента i совпадают с элементами соответствующих операторов Стевенса O_4^4 и O_6^4 .

При расчетах мы использовали параметры КП из работы [22], определенные на основном мультиплете, которые считаются надежно установленными (в см⁻¹, набор 1): $B_2^0 = 237, B_4^0 = -54.1, B_6^0 = 4, B_4^4 = -854.2, B_4^{-4} = -739, B_6^4 = -477, B_6^{-4} = -291$. Анализ показывает, что рассчитанные с указанными параметрами кривые достаточно хорошо описывают как начальную восприимчивость [12], так и магнитные аномалии при кроссовере. В системе координат, повернутой на угол $\varphi \approx 10.2^\circ$ вокруг оси c , параметры КП при мнимых операторах практически обращаются в нуль ($B_4^{-4} = 0, B_6^{-4} = 28.3, |B_6^{-4}/B_6^4| \approx 1/20$ набор 1r), т. е. локальная симметрия РЗ-иона

в структуре шеелита близка к D_2 , характерной для структуры циркона.

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

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

где g_J — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора. При наличии парных билинейных взаимодействий к внешнему магнитному полю добавляется эффективное молекулярное поле, характеризующееся парамагнитной температурой θ :

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

$n = \theta/C$ — билинейная константа. Используя метод эквивалентных операторов и приближение молекулярного поля, гамильтониан квадрупольных взаимодействий можно записать в виде (более подробно см. [23])

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

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

Моды γ - и δ -симметрии в уравнении (5) описывают орторомбическую магнитоупругую деформацию окружения РЗ-иона вдоль локальных осей соответственно $[100]_{loc}$ и $[110]_{loc}$, которая возникает во внешнем магнитном поле или в квадрупольно упорядоченной фазе; α -мода соответствует магнитоупругой деформации, сохраняющей тетрагональную симметрию. В гамильтониане H_Q опущены члены моноклинной симметрии, которые не дают вклада для магнитного поля в базисной плоскости или вдоль тетрагональной оси. Полные квадрупольные константы G^μ ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$), имеющие вклады от одноионного магнитоупругого и парного квадрупольного взаимодействий, определяются из эксперимента.

Параметры парных взаимодействий для TbLiF_4 были определены из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости и парастрикции для ряда симметричных мод при низких температурах в полях примерно до 3 Тл [22]. Отметим, что в билинейную константу в РЗ-шеелитах сравнимый вклад дают суперобменные и диполь-дипольные взаимодействия, которые в рамках нашей модели не разделяются. Билинейные взаимодействия в TbLiF_4 приводят к ферромагнитному упорядочению моментов иона Tb^{3+} при температуре $T_C = 2.9$ К [10, 11]. Расчеты проводились в предположении изотропных билинейных взаимодействий с параметром

$\theta_{\parallel} = n_{\parallel} C = \theta_{\perp} \approx 1.15$ К, величина которого была определена из температуры упорядочения T_C .

Квадрупольные константы G^μ в TbLiF_4 невелики 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 последующих вычислениях используются значения квадрупольных констант $G^\alpha = 5$ мК, $G^\gamma = 10$ мК, $G^\delta = 50$ мК, близкие к их значениям для другого ионного соединения TbVO_4 [24]. Сравнение магнитоупругих эффектов в структуре шеелита и циркона показывает, что в первом случае магнитоупругие коэффициенты несколько меньше, так что эти величины можно рассматривать как максимальные разумные значения констант для учета их вклада.

Намагниченность M_α (дифференциальная магнитная восприимчивость dM_α/dH) и различные квадрупольные моменты $\langle O_2^n \rangle$ определяются спектром E_i и волновыми функциями $|i\rangle$ иона Tb^{3+} в кристаллическом поле:

$$M_\alpha = g_J \mu_B \langle J_\alpha \rangle = g_J \mu_B \sum_i \langle i | J_\alpha | i \rangle Z^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad \alpha = x, y, z, \quad (6)$$

$$\langle O_2^n \rangle = \alpha_J \sum_i \langle i | O_2^n | i \rangle Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (7)$$

$$O_2^n = O_2^0, O_2^2, P_{xy}.$$

Величина и характер магнитоупругой деформации окружения РЗ-иона определяются ориентацией магнитного поля по отношению к локальным осям симметрии, поэтому расчеты магнитных и магнитоупругих свойств следует проводить в локальной системе координат иона Tb^{3+} , повернутой на угол $\Delta\varphi = 10.2^\circ$ относительно кристаллографической системы (набор 1г).

Парные билинейные и квадрупольные взаимодействия в гамильтониане (1), определяющем электронную структуру магнитного иона, описываются наблюдаемыми значениями операторов $\langle J_\alpha \rangle$ и $\langle O_2^n \rangle$, т. е. сами зависят от электронной структуры. Собственные значения и собственные функции, необходимые для расчета магнитных свойств иона Tb^{3+} , определялись путем численной диагонализации полного гамильтониана (1), в котором билинейные и квадрупольные взаимодействия учитывались самоогласованным образом. Определение электронной

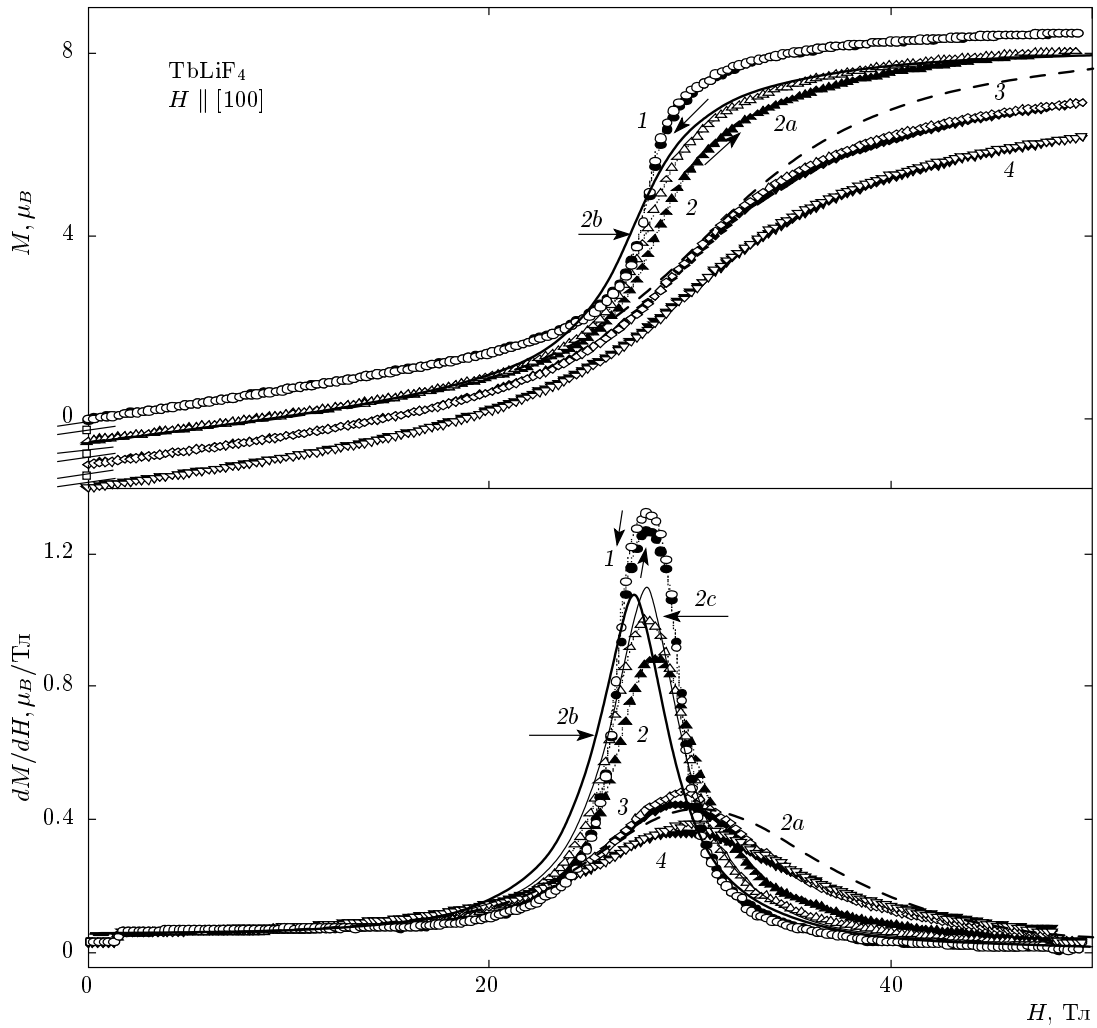


Рис. 1. Кривые намагничивания $M(H)$ (вверху) и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ (внизу) кристалла $TbLiF_4$ вдоль оси $[100]$ для различных температур (кривая 1 — 1.4 К, 2 — 4.2 К, 3 — 10 К, 4 — 15 К) при вводе (темные точки) и выводе (светлые точки) поля. Кривые $M(H)$ смещены по вертикальной оси последовательно на величину -0.5 . Линиями показаны зависимости при $T = 4.2$ К, рассчитанные для набора 1 параметров КП из работы [22] без учета (кривые 2a) и с учетом (кривые 2b) билинейных и квадрупольных взаимодействий $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК (кривая 2c — при разориентации в базисной плоскости $\Delta\varphi = 5$)

структуры при учете парных взаимодействий проводилось методом итераций, где в качестве начального решения использовались максимальные значения величин $\langle J_{\alpha} \rangle$ и $\langle O_2^n \rangle$.

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 нашем эксперименте близка к оценке верхней границы условия адиабатичности, сделанной в работе [25].

Многочисленные эксперименты на парамагнитных цирконах RXO_4 подтверждают эти оценки [4–7].

При расчете магнитных характеристик в адиабатическом режиме для каждого значения поля от 0 до 50 Тл с шагом $\Delta H = 0.1$ Тл проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для определения спектра и волновых функций иона Tb^{3+} и рассчитывался «элементарный» магнитокалорический эффект ΔT при изменении поля от H до $H + \Delta H$:

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

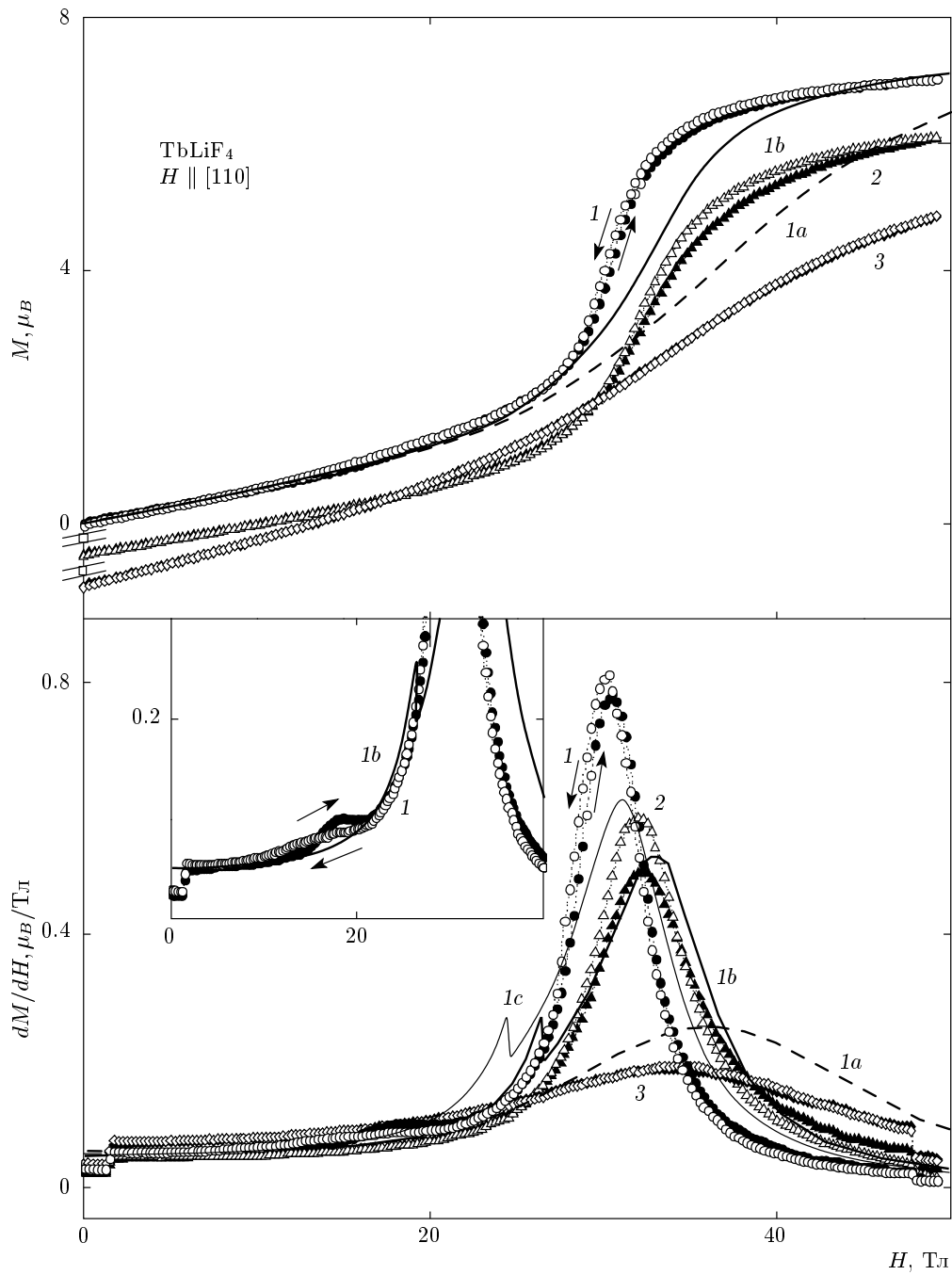


Рис. 2. Кривые намагничивания $M(H)$ (вверху) и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ (внизу) кристалла $TbLiF_4$ вдоль оси $[110]$ для различных температур (кривая 1 — 1.4 К, 2 — 10 К, 3 — 15 К) при вводе (темные точки) и выводе (светлые точки) поля. Кривые $M(H)$ смещены по вертикальной оси последовательно на величину -0.5 . Линиями показаны зависимости при $T = 1.4$ К, рассчитанные для набора 1 параметров КП из работы [22] без учета (кривые 1a) и с учетом (кривые 1b) билинейных и квадрупольных взаимодействий; $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК (кривая 1c — при разориентации в базисной плоскости $\Delta\varphi = 5$). На вставке в большем масштабе для тех же параметров показана аномалия в области $H = 20$ Тл (кривая 1b)

В формуле (8) полная теплоемкость кристалла C_H включает теплоемкость решетки C_{lat} и магнитную теплоемкость C_{mag} , рассчитываемую при каждом значении поля и температуры, исходя из спектра РЗ-иона. Эти данные позволяют рассчитать температуру и адиабатическую намагниченность кристалла $TbLiF_4$ для заданных направлений поля.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования в импульсном магнитном поле кристалла $TbLiF_4$ обнаруживают резкие магнитные аномалии при $T = 1.4$ К. Намагниченность вдоль оси $[100]$ демонстрирует резкий скачок в критическом поле $H_c \sim 28$ Тл, достигает величины около $8\mu_B$ выше H_c и слабо меняется в более высоких полях (рис. 1, сверху). Для $H \parallel [110]$ величина критического поля возрастает до 31 Тл, причем кривая $M(H)$ меняется менее резко вблизи H_c (рис. 2, сверху). Критическое поле H_c для обеих осей в базисной плоскости может быть определено более точно из дифференциальной восприимчивости dM/dH (рис. 1 и 2, внизу). Отметим также небольшую аномалию при $T = 1.4$ К ниже поля кроссовера для $H \parallel [110]$, которая на порядок величины меньше основного пика (вставка на рис. 2, внизу). Экспериментальные кривые $M(H)$ и dM/dH на рис. 1 и 2 даны в зависимости от внешнего поля для образцов с $N_{dmg} \approx (0.2-0.3)$, а рассчитанные кривые — для образца с $N_{dmg} = 0$. При этом учет размагничивающего поля, которое для наших образцов выше H_c составляет около 0.5 Тл, приводит к увеличению «наблюдаемого» критического поля H_c на рассчитанных кривых.

При увеличении температуры аномалии на зависимостях $M(H)$ и $dM(H)/dH$ становятся более сглаженными и пропадают выше 20 К. При этом величины критических полей вдоль осей $[100]$ и $[110]$ возрастают соответственно до 31 и 35 Тл. Кривые $M(H)$ и dM/dH обнаруживают заметный гистерезис для исследованных ориентаций поля при $T \leq 4.2$ К, там где наблюдается высокое значение dM/dH . Этот гистерезис обусловлен, по-видимому, изменением режима намагничивания от адиабатического к политропному в возрастающем поле. Кроме того, резкое изменение величины магнитной аномалии в интервале (4.2–10) К (ср. кривые 2, 3 на рис. 1 и 2, внизу) может свидетельствовать о заметном нагреве образца вблизи и выше H_c при $T > 4.2$ К.

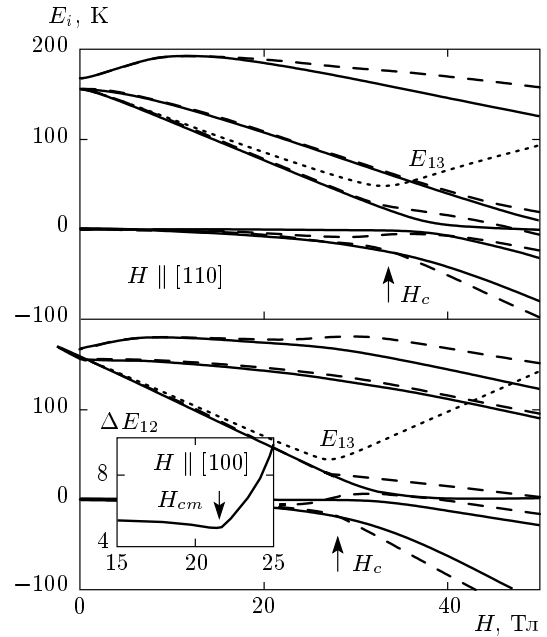


Рис. 3. Изменение энергии нижних уровней иона Tb^{3+} в $TbLiF_4$ в магнитном поле (эффект Зеемана) вдоль осей $[110]$ (вверху) и $[100]$ (внизу), рассчитанное для набора 1 параметров КП без учета (сплошные линии) и с учетом (штриховые линии) билинейных и квадрупольных взаимодействий ($\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК) при $T = 4.2$ К. Критическое поле H_c соответствует максимальному сближению уровней 1 и 3 (пунктирная кривая E_{13}). На вставке показано расщепление ΔE_{12} нижнего квазидублета при $T = 1.4$ К в поле $H \parallel [100]$, рассчитанное для тех же параметров

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Параметры кристаллического поля и эффект Зеемана

Для описания полученных экспериментальных данных мы использовали кристаллическое поле $TbLiF_4$, параметры которого, определенные на основном мультиплете, считаются надежно установленными [22]. Отметим, однако, что все известные в литературе наборы параметров КП для $TbLiF_4$ очень близки и дают практически одинаковое описание магнитных данных в сильном поле.

Спектры иона Tb^{3+} в парамагнитной области при $T > T_C$ в магнитном поле вдоль кристаллографических осей $[100]$ и $[110]$ (эффект Зеемана), рассчитанные с указанными параметрами КП, приведены на рис. 3 (показаны только пять нижних уровней). Общее расщепление мультиплета при $H = 0$ составляет около 600 К. В кристаллическом поле шее-

лита основной мультиплет 7F_6 иона Tb^{3+} расщепляется так, что основным состоянием является квазидублет с волновой функцией $\{a_6|+6\rangle \pm a_{-6}|-6\rangle + \dots\}$ ($|a_6| = |a_{-6}| \approx 0.7$) с небольшой производной $dE_{1,2}/dH_{\perp}$, отделенный щелью порядка 160 К от группы возбужденных уровней, состоящей из дублета и синглета. Волновые функции второго дублета и синглета в J, J_z -представлении имеют вид соответственно

$$\{a_{\pm 5}|\pm 5\rangle \pm a_{\pm 1}|\pm 1\rangle \pm a_{\mp 3}|\mp 3\rangle \pm \dots\} \times \\ \times (|a_1| = |a_{-1}| \approx 0.57, \quad |a_3| = |a_{-3}| \approx 0.47, \\ |a_5| = |a_{-5}| \approx 0.68);$$

$$\{a_4|+4\rangle \pm a_0|0\rangle \pm a_{-4}|-4\rangle\} (|a_4| = |a_{-4}| \approx 0.54, \\ |a_0| \approx 0.64)$$

и характеризуются значительной производной $dE_{3,4}/dH_{\perp} \gg dE_{3,4}/dH_z$. Благодаря этой особенности электронной структуры $TbLiF_4$ является изинговским магнетиком [8, 11] и характеризуется большой магнитной анизотропией при низкой температуре. Для такой электронной структуры характерно также наличие эффектов взаимодействия/пересечения уровней, сопровождающихся резкими магнитными аномалиями, в сильном магнитном поле, перпендикулярном легкой оси [001].

Основной квазидублет $E_{1,2}$ полем $H \perp [001]$ расщепляется мало, тогда как энергия нижней компоненты дублета сильно понижается в поле. В результате этого в полях порядка 32 и 37 Тл для ориентации поля соответственно $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ к основному уровню с небольшой проекцией магнитного момента $\langle M_{100} \rangle / \langle M_{110} \rangle$ приближается возбужденный уровень с большой проекцией, что приводит к скачкообразному увеличению магнитного момента. Поскольку магнитное поле $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ смешивает волновые функции взаимодействующих уровней, в спектре остается конечная щель при H_c , величина которой в значительной степени определяет характер магнитных аномалий при кроссовере.

Электронная структура иона Tb^{3+} в $TbLiF_4$, и в частности, изолированный квазидублет $\{a_6|+6\rangle \pm a_{-6}|-6\rangle + \dots\}$ определяется, в основном, тремя максимальными параметрами КП, B_2^0, B_4^0, B_4^4 , учет других параметров КП только незначительно модифицирует спектр. Это обусловлено тем, что при указанных знаках параметров оба диагональных оператора, O_2^0, O_4^0 (с учетом знаков $\alpha_J < 0, \beta_J > 0$ для иона Tb^{3+}) стабилизируют в качестве основного состояние $\pm|6\rangle$, которое оказывается, таким образом,

хорошо отделенным щелью порядка 160 К от ближайших возбужденных уровней.

При расчете с учетом только КП и зеемановского члена критическое поле кроссовера H_c , соответствующее максимальному сближению уровней (пунктирные кривые E_{13} на рис. 3) и максимуму на кривой дифференциальной восприимчивости dM/dH , получается соответственно примерно 32 Тл и 37 Тл, что существенно больше наблюдаемого в эксперименте (ср. кривые 2 и 1 и штриховые кривые 2а и 1а на рис. 1 и 2, внизу). Расчеты показывают, что критическое поле минимально вдоль оси $[100]_{loc}$ и возрастает на $\Delta H_c \approx 0.5$ Тл при отклонении на угол $\Delta\varphi = 10.2^\circ$ в базисной плоскости к оси $[100]$ и на величину $\Delta H_c \approx 3.2$ Тл при выходе поля из плоскости к тетрагональной оси на угол $\Delta\theta = 5^\circ$. Поскольку параметры КП для $TbLiF_4$ надежно установлены, это расхождение можно рассматривать как наличие дополнительного вклада, обусловленного билинейными и квадрупольными взаимодействиями. При учете квадрупольных взаимодействий эффект Зеемана для нижних уровней носит более сложный характер и существенно зависит от констант квадрупольных взаимодействий. Сравнение спектров, рассчитанных с учетом и без учета квадрупольных взаимодействий (сплошные и штриховые линии на рис. 3), показывает, что их роль существенно возрастает в полях вблизи и выше поля кроссовера. Совпадение спектров в полях ниже критического означает, что при $H < H_c$ вкладом квадрупольных взаимодействий можно пренебречь.

5.2. Намагниченность и дифференциальная восприимчивость

Сближение нижних уровней иона Tb^{3+} в сильном магнитном поле обуславливает аномалии намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM(H)/dH$. Изотермические (сплошные) и адиабатические (штриховые) кривые намагничивания вдоль трех кристаллографических осей [001], [100] и [110], рассчитанные без учета квадрупольных взаимодействий, и соответствующие кривые МКЭ ΔT для начальной температуры $T = 4.2$ К приведены на рис. 4. При сравнении экспериментальных и рассчитанных кривых намагничивания необходимо учитывать изменение температуры образца за счет МКЭ, которая может меняться достаточно сильно при намагничивании в импульсных магнитных полях. Согласно расчетам, величина МКЭ сильно зависит от ориентации поля: для поля, строго

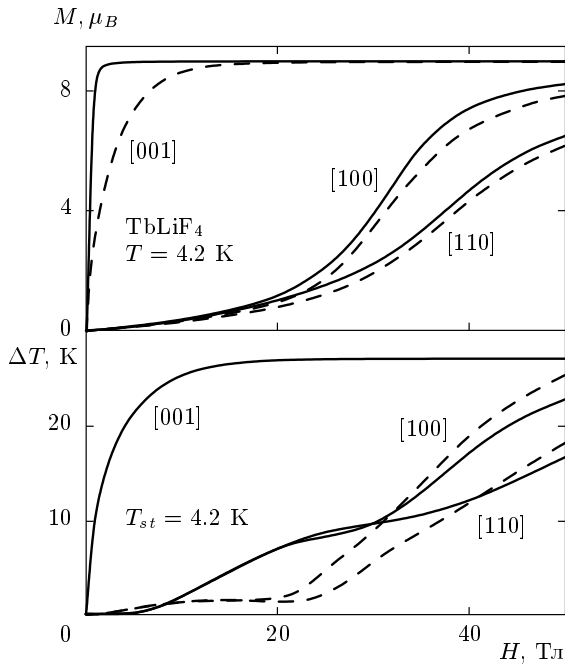


Рис. 4. Изотермические (сплошные) и адиабатические (штриховые) кривые намагничивания кристалла TbLiF₄ вдоль осей [100], [110] и [001] для $T = T_{st} = 4.2$ К, рассчитанные без учета парных взаимодействий для набора 1 параметров КП (вверху). Магнитокалорический эффект кристалла TbLiF₄ для начальной температуры $T_{st} = 4.2$ К в отсутствие (сплошные кривые) и при наличии (штриховые кривые, $\Delta\theta = 2^\circ$) разориентации поля к тетрагональной оси (внизу)

перпендикулярного тетрагональной оси [001], кристалл при намагничивании до критического поля нагревается примерно на (8–10) К (сплошные кривые на рис. 4 внизу), тогда как небольшая разориентация поля примерно на 2° к оси [001] делает скачок на кривой $M(H)$ более резким и, как результат, значительно уменьшает МКЭ в полях $H < H_c$ (штриховые кривые на рис. 4 внизу). При учете парных взаимодействий, главным образом, квадрупольных, скачок становится еще более резким (см. далее) и МКЭ в полях $H < H_c$ еще больше уменьшается и может даже изменить знак. Достаточно резкие аномалии на экспериментальных кривых при $T \leq 4.2$ К (см. рис. 1 и 2) свидетельствуют о том, что в этом диапазоне температур нагрев образца в импульсном поле невелик. И, наоборот, резкое уменьшение максимума на кривых dM/dH при $T > 4.2$ К указывает на значительный нагрев образца в области критического поля H_c .

Используя оценку по ширине пика, можно сделать вывод, что для $T_{st} = 15$ К образец в области H_c нагревается до температур порядка 30 К. Из-за отсутствия полной информации о параметрах, влияющих на величину МКЭ (например, о величине и характере разориентации магнитного поля), в дальнейшем на рисунках представлены расчеты для изотермических магнитных характеристик.

Учет билинейных взаимодействий в TbLiF₄ приводит к спонтанному ферромагнитному упорядочению моментов иона Tb³⁺. Согласно расчетам, упорядочение со спонтанным моментом $m_{s0} \sim 8.6\mu_B$ возникает вдоль оси [001] при температуре $T_C \approx 2.9$ К. Спонтанное ферромагнитное упорядочение, сопровождающееся возникновением эффективного поля на ионах Tb³⁺, приводит к увеличению расщепления квазидублета ΔE_{12} примерно до 6 К, которое слабо меняется с полем в упорядоченной фазе и резко возрастает выше H_{cm} (вставка на рис. 3). Для различных наборов параметров КП поведение упорядоченной фазы как в отсутствие, так и при наличии магнитного поля практически совпадает. При наложении магнитного поля $H \perp [001]$ магнитный момент вдоль поля растет и в некотором критическом поле $H_{cm} \sim 22\text{--}26$ Тл (для $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К) спонтанный момент M_z вдоль оси [001] пропадает, т. е. магнитоупорядоченная фаза разрушается (рис. 5, левая ось).

Этот индуцированный фазовый переход проявляется в виде скачка на кривых dM_{\parallel}/dH в поле H_{cm} (рис. 5, правая ось). Для ориентации поля $H \parallel [110]$ аномалия на кривой dM_H/dH более выражена на фоне основного максимума, а величина критического поля H_{cm} несколько больше (рис. 5, вверху). Следует отметить, однако, что небольшая разориентация магнитного поля по отношению к легкой оси [001] быстро размывает эту аномалию, так что уже при $\Delta\theta \sim 1^\circ$ этот индуцированный переход становится практически ненаблюдаемым на экспериментальных кривых дифференциальной восприимчивости dM_{\parallel}/dH . Это связано с тем, что вследствие огромной магнитной анизотропии небольшая компонента поля вдоль легкой оси [001] индуцирует значительный магнитный параметр порядка M_z в парамагнитной области выше T_C и H_{cm} . Небольшая аномалия на экспериментальной кривой dM/dH для $H \parallel [110]$ и $T = 1.4$ К по характеру и величине критического поля соответствует рассчитанной (вставка на рис. 2, внизу) и может быть обусловлена именно этим индуцированным переходом.

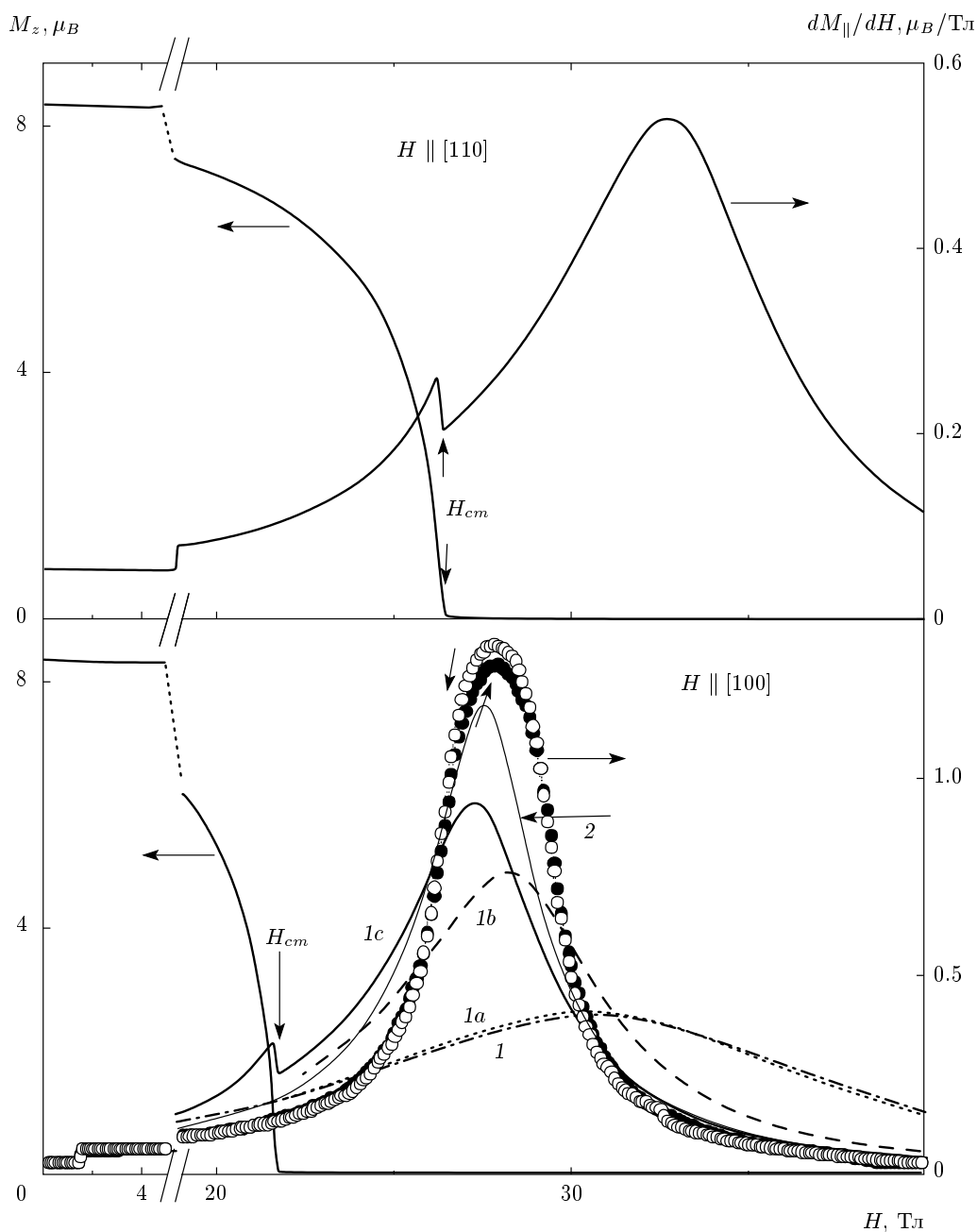


Рис. 5. Спонтанная намагниченность $M_z(H)$ (левая ось) и дифференциальная магнитная восприимчивость вдоль поля $dM_{||}/dH(H)$ (правая ось) кристалла $TbLiF_4$ при $T = 1.4$ К, рассчитанные для набора 1 параметров КП с учетом билинейных и квадрупольных взаимодействий ($\theta_{||} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК; точки — эксперимент). Разрушение упорядоченного состояния в поле H_{cm} сопровождается скачком на кривой $dM_{||}/dH$. Кривые $dM_{||}/dH(H)$ для $H \parallel [100]$ рассчитаны без учета (кривая 1) и последовательно с учетом билинейных (кривая 1a, $\theta_{||} = \theta_{\perp} = 1.15$ К), квадрупольных α -симметрии (кривая 1b, $G^{\alpha} = 5$ мК) и γ -симметрии (кривая 1c, $G^{\gamma} = 10$ мК, кривая 2 — $G^{\gamma} = 10$ мК при $T = 6$ К) парных взаимодействий

5.3. Квадрупольные моменты и квадрупольные эффекты

Экспериментальные данные для TbLiF₄, таким образом, свидетельствуют о наличии дополнительных вкладов в намагниченность, обусловленных парными дипольными и квадрупольными взаимодействиями. Для обсуждения этих вкладов следует проанализировать зависимость дипольного момента и различных квадрупольных моментов от температуры, а также величины и ориентации магнитного поля. Зависимости от ориентации/разориентации поля оказываются очень существенными для систем с сильной магнитной анизотропией и систем, в которых локальные оси симметрии повернуты относительно кристаллографических.

Для изинговского магнетика TbLiF₄ при гелиевых температурах характерна огромная магнитная анизотропия $\chi_{M,\parallel}/\chi_{M,\perp} \approx 4 \cdot 10^2$ между легкой осью [001] и перпендикулярной ей плоскостью [12]. В сильном магнитном поле выше критического H_c становится существенной также магнитная анизотропия в базисной плоскости. Величина компоненты магнитного момента M_{\parallel} вдоль поля (продольная компонента) в базисной плоскости меняется от $8.3\mu_B$ до $5\mu_B$ при вращении магнитного поля 50 Тл соответственно от локальной оси $[100]_{loc}$ к оси $[110]_{loc}$ (рис. 6, левая ось). Магнитный момент направлен по полю только для ориентации поля вдоль локальных осей симметрии. Для всех других случаев, в том числе и для поля вдоль кристаллографических осей [100] и [110], имеется перпендикулярная компонента магнитного момента M_{\perp} (и соответственно вращающий момент), которая может достигать величины порядка $4\mu_B$ (штриховые кривые на рис. 6).

Квадрупольные моменты $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$, $\langle P_{xy} \rangle$, описывающие локальные магнитоупругие деформации, также принимают экстремальные или нулевые значения для ориентации поля вдоль локальных осей симметрии (рис. 6). В частности, низкосимметричные квадрупольные моменты $\langle O_2^2 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$ обращаются в нуль для ориентации поля соответственно вдоль локальных осей $[110]_{loc}$ и $[100]_{loc}$. Это означает, что для кристаллографических осей [110] и [100] все три квадрупольных момента и магнитоупругие моды имеют ненулевое значение и могут давать магнитоупругий вклад в магнитные характеристики. Учитывая величины квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$, $\langle P_{xy} \rangle$ и полных квадрупольных констант G^{μ} ($\mu = \alpha, \gamma, \delta$), можно сделать вывод, что наибольший магнитоупругий вклад дают квадрупольные взаимо-

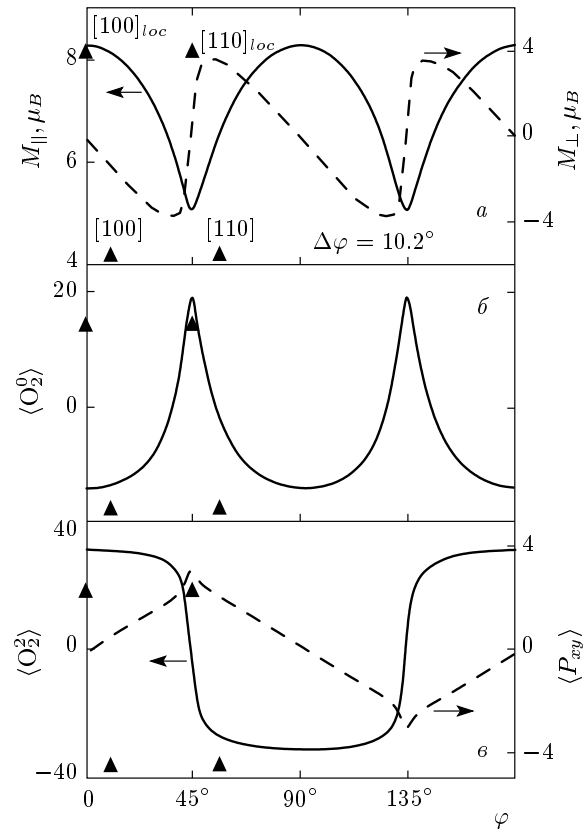


Рис. 6. Угловые зависимости продольной M_{\parallel} (а, сплошная кривая, левая ось) и поперечной M_{\perp} (штриховая кривая, правая ось) компонент магнитного момента, квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$ (б), $\langle O_2^2 \rangle$ (в, сплошная кривая, левая ось), $\langle P_{xy} \rangle$ (штриховая кривая, правая ось) кристалла TbLiF₄ при $T = 1.4$ К для ориентации поля $H = 50$ Тл в базисной плоскости, рассчитанные для набора 1 параметров КП с учетом билинейных и квадрупольных взаимодействий; $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК

действия α - и γ -симметрии.

Квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle$ обнаруживает узкий максимум вблизи локальной оси $[110]_{loc}$ и широкий минимум. Низкосимметричные квадрупольные моменты $\langle O_2^2 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$ характеризуются различными угловыми зависимостями. Квадрупольный момент $\langle O_2^2 \rangle$ имеет значение, близкое к максимальному в широкой области вблизи локальной оси $[100]_{loc}$, и резко меняет знак вблизи оси $[110]_{loc}$. Таким образом, для кристаллографических осей [100] и [110] величина момента $\langle O_2^2 \rangle$ по модулю близка к максимальной. Наоборот, квадрупольный момент $\langle P_{xy} \rangle$ имеет резкий экстремум вблизи оси $[110]_{loc}$ и меняется практически линейно между экстремумами. На рис. 6 видно,

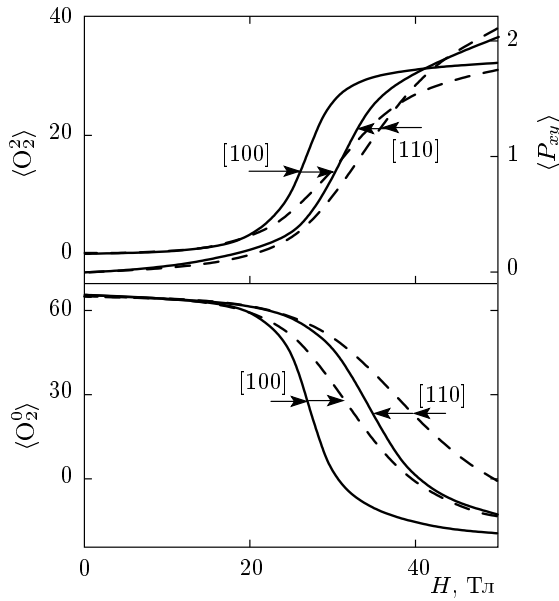


Рис. 7. Квадрупольные моменты $\langle O_2^0 \rangle$ (внизу), $\langle O_2^2 \rangle$ (вверху, левая ось), $\langle P_{xy} \rangle$ (вверху, правая ось) кристалла TbLiF₄ при $T = 1.4$ К для ориентации поля вдоль кристаллографических осей [100] и [110], рассчитанные для набора 1 параметров КП без учета (штриховые кривые) и с учетом (сплошные кривые) билинейных и квадрупольных взаимодействий; $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК

что для поля вдоль кристаллографической оси [110] величина квадрупольного момента $\langle O_2^2 \rangle$ и его вклад преобладают над вкладом от основного по симметрии момента $\langle P_{xy} \rangle$.

Полевые зависимости всех разрешенных симметрией квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$, $\langle P_{xy} \rangle$ для $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ в изотермическом режиме при $T = 1.4$ К приведены на рис. 7. Квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle$ для тетрагонального кристалла отличен от нуля уже в отсутствие поля и, как видно на рисунке, для обеих осей 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 $H \parallel [100]$, но резко возрастает в критическом поле, достигая в полях выше H_c величины равной примерно 30, сравнимой с той, что наблюдается, например, при квадрупольном упорядочении в РЗ-цирконках.

Для $H \parallel [110]$ наблюдается похожая картина в отношении квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$ и $\langle P_{xy} \rangle$ (рис. 7). При этом изменение квадрупольного момента $\langle O_2^0 \rangle$ практически такое же, а изменение момента

$\langle P_{xy} \rangle$ — на порядок меньше, чем изменение момента $\langle O_2^2 \rangle$ для $H \parallel [100]$. Отметим, что квадрупольный момент $\langle P_{xy} \rangle$ не насыщается при $H > H_c$, в отличие от момента $\langle O_2^2 \rangle$.

Поскольку сближение энергетических уровней в TbLiF₄ сопровождается существенным возрастанием/изменением квадрупольных моментов, при расчетах необходимо принимать во внимание квадрупольные взаимодействия. Учет квадрупольных взаимодействий α -, γ -симметрии (взаимодействия δ -симметрии не дают заметного вклада) приводит к заметному уменьшению критического поля и делает скачки более резкими для обеих ориентаций поля (сравните 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 существен только вблизи и выше критического поля.

Резкое возрастание этого вклада связано с изменением квадрупольных моментов иона Tb³⁺ вблизи кроссовера. Из-за модификации электронной структуры иона Tb³⁺ квадрупольный момент $\langle O_2^0 \rangle$ уменьшается по величине, и одновременно возникает большой квадрупольный момент $\langle O_2^2 \rangle \approx 30$. Это означает, что в гамильтониане H_Q (формула (5)) вклад от двух первых членов сильно меняется. Вклад, обусловленный квадрупольными взаимодействиями α -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 $\Delta B_2^0 / B_2^0 \approx 15\%$. Учет этого вклада заметно изменяет положение первой группы возбужденных уровней. Изменение вклада от взаимодействий α -симметрии $-G^{\alpha} \Delta Q_0 \langle O_2^0 \rangle$ ($\Delta Q_0 = \langle O_2^0 \rangle(H) - \langle O_2^0 \rangle(0) < 0$; $\alpha_J = -0.01$) эквивалентно уменьшению эффективного параметра КП второго порядка B_2^0 и приводит к понижению критического поля. Аналогично, квадрупольные взаимодействия γ -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 3.5 Тл.

Модификация электронной структуры иона Tb³⁺ при кроссовере за счет квадрупольных взаимодействий (ср. сплошные и штриховые кривые на рис. 3) должна приводить к изменению различных термодинамических характеристик, в частности, кривых намагничивания. Это изменение удобно анализировать, используя дифференциальные

кривые dM/dH . На рис. 5 внизу показаны экспериментальная и рассчитанные изотермические производные dM/dH для $H \parallel [100]$ при $T = 1.4$ К. Для разделения вкладов от различных членов в полном гамильтониане кривые $dM/dH(H)$ были рассчитаны последовательно с учетом билинейной и квадрупольных констант α - и γ -симметрии. Расчеты проводились с использованием констант парных взаимодействий, определенных из экспериментов в слабых полях или полученных оценкой для родственных соединений. Билинейные взаимодействия с $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, как и следовало ожидать, уменьшают H_c примерно на 0.3 Тл (ср. кривые 1 и 1а на рис. 5).

Квадрупольные взаимодействия уменьшают критическое поле еще больше и делают максимум dM/dH более сильным и узким. Учет квадрупольных взаимодействий с $G^{\alpha} = 5$ мК (рис. 5, кривая 1b), $G^{\alpha} = 5$ мК и $G^{\gamma} = 10$ мК (кривая 1c) для $H \parallel [100]$ приводит к снижению критического поля примерно до 27 Тл и к увеличению максимума дифференциальной восприимчивости почти в три раза, что соответствует эксперименту. При этом изменения, обусловленные квадрупольными взаимодействиями α - и γ -симметрии, составляют соответственно $\Delta H_c \approx 2.2$ Тл и $\Delta H_c \approx 1.1$ Тл. Экспериментальная кривая dM/dH для $H \parallel [100]$ и $T_{st} = 1.4$ К (рис. 5, точки) достаточно близка к рассчитанной кривой при $T_0 = 7$ К (кривая 3) в предположении небольшого нагрева образца за счет МКЭ. Аналогично, для $H \parallel [110]$ учет парных взаимодействий приводит к уменьшению H_c примерно до величины 35 Тл, которая остается несколько выше наблюдаемой в эксперименте. Отличие от эксперимента может быть обусловлено более сильной зависимостью критических параметров кроссовера от разориентации поля в этой геометрии. Сравнение показывает, что при разориентации на угол $\Delta\varphi = 5^{\circ}$ в базисной плоскости от кристаллографической оси [100] изменение ΔH_c составляет 0.6 Тл, тогда как для оси [110] это изменение $\Delta H_c = 1.9$ Тл в несколько раз больше (см. кривые 2с и 1с на рис. 1 и 2). Этот вывод следует также из более резкой угловой зависимости квадрупольных моментов $\langle O_2^0 \rangle$, $\langle O_2^2 \rangle$ вблизи кристаллографической оси [110], по сравнению с зависимостью вблизи оси [100] (см. рис. 6).

Значения критических полей кроссовера вдоль двух осей практически не меняются при повышении температуры до 5 К и плавно растут выше $T = 5$ К, увеличиваясь примерно на (6–7) Тл при нагреве до $T = 30$ К. Смещение поля H_c за счет парных взаимодействий при этом остается постоянным на уровне

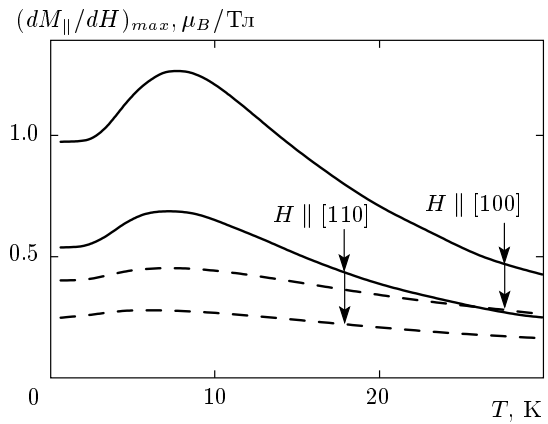


Рис. 8. Температурные зависимости максимума дифференциальной восприимчивости $(dM_{\parallel}/dH)_{max}$ для ориентации поля вдоль кристаллографических осей [100] и [110], рассчитанные для набора 1 параметров КП без учета (штриховые кривые) и с учетом (сплошные кривые) билинейных и квадрупольных взаимодействий; $\theta_{\parallel} = \theta_{\perp} = 1.15$ К, $G^{\alpha} = 5$ мК, $G^{\gamma} = 10$ мК

4 Тл. Значения дифференциальной восприимчивости в максимуме $(dM_{\parallel}/dH)_{max}$ немонотонно зависят от температуры, достигая наибольшей величины при $T = 8$ К (рис. 8). Парные взаимодействия увеличивают максимум почти в три раза в этой области температур (ср. сплошные и штриховые кривые для одинаковой ориентации поля на рис. 8). Согласно расчетам, при нагреве от $T = 1.4$ К до $T = 15$ К величина максимума практически не меняется. В эксперименте, однако, максимум сильно (более чем в три раза) уменьшается, что может быть связано со значительным нагревом образца вблизи поля кроссовера при $T_{st} > 4.2$ К. Величина максимума на экспериментальной кривой dM_{\parallel}/dH для $T_{st} = 15$ К позволяет оценить температуру образца вблизи кроссовера на уровне 30 К.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального и теоретического исследования магнитных свойств в сильном магнитном поле тетрагонального шеелита $TbLiF_4$, для которого был предсказан и обнаружен кроссовер для ориентации поля $H \perp [001]$. Эксперимент показывает, что кроссовер в $TbLiF_4$ сопровождается ярко выраженными магнитными аномалиями, которые определяются электрон-

ной структурой иона Tb^{3+} , сформированной кристаллическим полем. Существенными достоинствами исследуемой системы являются ее относительная простота и наличие информации о параметрах взаимодействий, что позволяет провести количественное сравнение расчетов с экспериментом. Специфика $TbLiF_4$ состоит в том, что для ориентации H в базисной плоскости между сближающимися уровнями при кроссовере имеется значительная щель. За счет этого магнитные аномалии остаются конечными и не испытывают расхождений при $T \rightarrow 0$.

Анализ в рамках модели кристаллического поля показывает, что при наложении магнитного поля $H \perp [001]$ магнитоупорядоченная фаза разрушается и спонтанный момент вдоль оси $[001]$ пропадает в некотором критическом поле $H_{cm} \sim 22\text{--}26$ Тл. Этот индуцированный фазовый переход сопровождается скачком на кривой dM/dH при H_{cm} , признаки которого наблюдаются на кривой dM/dH для $H \parallel [110]$ и $T = 1.4$ К.

В работе показано, что модификация электронной структуры РЗ-иона в $TbLiF_4$ вблизи кроссовера и смена основного состояния приводят к существенному изменению вклада квадрупольных взаимодействий и к наблюдаемым квадрупольным эффектам. Исследуемый кристалл $TbLiF_4$ в отсутствие поля не относится к квадрупольным магнетикам и не обнаруживает спонтанного квадрупольного упорядочения. Магнитное поле формирует такую электронную структуру, что квадрупольные эффекты для иона Tb в шеелите вблизи поля кроссовера H_c становятся сравнимы с тем, что наблюдается в системах со спонтанным квадрупольным упорядочением. Расчеты последовательно с учетом билинейной и квадрупольных констант α - и γ -симметрии позволили разделить вклады в кривые $dM/dH(H)$ от различных членов в полном гамильтониане. Показано, что квадрупольные взаимодействия уменьшают критическое поле H_c примерно на 4 Тл и делают максимум dM/dH более сильным и узким.

Значительное возрастание (или изменение) вблизи кроссовера квадрупольных моментов приводит к увеличению вклада от квадрупольных членов в гамильтониане H_Q . 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 квадрупольного перехода. Однако, поскольку магнитное поле индуцирует деформацию той же симметрии, что и квадрупольные взаимодействия, параметр порядка индуцированного квадрупольного перехода $\langle O_2^2 \rangle$ отличен от нуля уже в слабом поле, а квадрупольные взаимо-

действия приводят к более резкому его изменению в области кроссовера. Эта ситуация аналогична той, что наблюдается для квадрупольных магнетиков со спонтанным переходом при $T > T_Q$ в магнитном поле вдоль направления спонтанной деформации кристалла [26].

Кроссовер в редкоземельных соединениях при низких температурах сопровождается скачками не только магнитного момента, но и различных квадрупольных моментов редкоземельного иона, обуславливающих аномалии линейной магнитострикции. Поэтому представляет несомненный интерес исследование магнитострикции при кроссовере в $TbLiF_4$, которые кроме значения критического поля H_c позволяют определить/уточнить значения магнитоупругих коэффициентов, а также оценить роль квадрупольных взаимодействий в исследуемых эффектах.

Из расчетов следует, что эффект Зеемана в $TbLiF_4$ для нижних уровней иона Tb^{3+} при учете квадрупольных взаимодействий носит более сложный характер и существенно зависит от констант квадрупольных взаимодействий. В связи с этим представляют интерес не только изучение термодинамических характеристик, но и прямое исследование эффекта Зеемана в $TbLiF_4$ при кроссовере. Поскольку вклад квадрупольных взаимодействий α -, γ - и δ -симметрии сильно возрастает при кроссовере, это открывает еще один метод исследования этих взаимодействий и определения/уточнения констант квадрупольных взаимодействий.

Проведенные ранее экспериментальные исследования кристалла $Tb_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_x$ ($x \approx 6.0$) в сильном поле до 50 Тл также обнаружили сближение уровней иона Tb^{3+} в поле $H \perp [001]$, сопровождающееся аналогичными магнитными аномалиями [27]. Сравнение показывает, что магнитное поведение иона Tb^{3+} в структуре шеелита в сильном магнитном поле оказывается очень близким к его поведению в кристалле $Tb_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_x$ со структурой слоистого перовскита. Таким образом, магнитное поведение одного и того же РЗ-иона (и даже разных РЗ-ионов) в различных кристаллических структурах могут быть очень похожи. Многочисленные эффекты, обусловленные кристаллическим полем и квадрупольными взаимодействиями, такие как спонтанные и индуцированные сильным магнитным полем квадрупольные переходы (ян-теллеровские структурные переходы) и кроссовер, были ранее обнаружены и детально исследованы в РЗ-цирконах [28]. Аналогичные эффекты, индуцированные сильным магнитным

полем в РЗ-шеелитах и слоистых РЗ-перовскитах, проявляются значительно реже. Сравнение кристаллических полей и квадрупольных взаимодействий для структуры циркона, с одной стороны, и структур шеелита и слоистого перовскита, — с другой, показывает, что в последних спектр РЗ-иона менее благоприятен для эффектов кроссовера и квадрупольных эффектов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00532-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Battison, A. Kasten, M. J. M. Leask et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 323 (1977).
2. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1613 (1986).
3. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).
4. A. Kirste, N. Puhmann, I. Stolpe et al., *Physica B* **294–295**, 132 (2001).
5. Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, V. V. Platonov et al., *Physica B* **284–288**, 1483 (2000).
6. А. А. Демидов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова, *ВМУ. Физ. Астрон.* **3**, 53 (2002).
7. J.-M. Broto, H. Rakoto, and Z. A. Kazei, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8767 (2003).
8. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Р. И. Чаниева и др., *ФТТ* **48**, 682 (2006).
9. J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain et al., *Phys. Rev. B* **21**, 18 (1980).
10. J. Als-Nielsen, L. M. Holmes, F. K. Larsen et al., *Phys. Rev. B* **12**, 191 (1975).
11. R. Frowein, J. Kotzler, B. Schaub et al., *Phys. Rev. B* **25**, 4905 (1982).
12. L. M. Holmes, T. Johansson, H. J. Guggenheim, *Sol. St. Comm.* **12**, 993 (1973).
13. H. P. Christensen, *Phys. Rev. B* **17**, 4060 (1978).
14. С. Л. Кораблева, А. К. Купченко, Б. З. Малкин и др., *ФТП* **26**, 3700 (1984).
15. W. Dorfler, H. D. Hochheimer, and G. Schaack, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **51**, 153 (1983).
16. W. Dorfler and G. Schaack, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **59**, 283 (1985).
17. L. M. Holmes, J. Als-Nielsen, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **12**, 180 (1975).
18. И. В. Романова, Б. З. Малкин, И. Р. Мухамедшин и др., *ФТТ* **44**, 1475 (2002).
19. G. Ahlers, A. Kornblit, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1227 (1975).
20. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брото и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 787 (2008).
21. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
22. В. И. Кротов, Б. З. Малкин, А. А. Миттельман, *ФТТ* **24**, 542 (1982).
23. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **37**, 5401 (1988).
24. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **50**, 12625 (1994).
25. R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Korylov et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **170**, 233 (1997).
26. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 7967 (1996).
27. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брото и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 519 (2006).
28. З. А. Казей, В. В. Снегирев, *ВМУ. Физ. Астрон.* **6**, 5 (2011).