

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ДЕМИДОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ (КРОССОВЕР) И  
ИНДУЦИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

01.04.11 - физика магнитных явлений

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2004

Работа выполнена на кафедре общей физики Брянского государственного  
технического университета

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Колмакова Наталья Павловна

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор Попов Александр Иванович  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Ганьшина Елена Александровна

**Ведущая организация:** Научно-технический центр Российского  
федерального ядерного центра –  
Всероссийского научно-исследовательского  
института экспериментальной физики

Защита состоится “ 21 ” октября 2004 г. в 15<sup>30</sup> час. на заседании  
диссертационного совета К 501.001.02 в МГУ им. М.В. Ломоносова по  
адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Воробьевы горы, МГУ, физический  
факультет, аудитория \_\_ЮФА\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического  
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ 16 ” сентября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Никанорова И.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Редкоземельные (РЗ) окисные соединения образуют один из перспективных в практическом отношении класс магнитных материалов. РЗ оксиды характеризуются большим разнообразием магнитных, магнитоупругих, магнитооптических, резонансных, оптических и других физических свойств. Это обстоятельство обуславливает их широкое использование в качестве рабочих материалов в лазерной и вычислительной технике, прикладной магнитооптике, в различных устройствах микроэлектроники, магнитоакустики и т.д. Успехи, достигнутые в последние годы в построении научных основ магнитного материаловедения, необходимого для целенаправленного создания новых магнитных материалов, в значительной степени связаны с исследованием физических свойств окисных РЗ соединений.

Изучение РЗ соединений важно не только с точки зрения практического применения. Поскольку в формировании их физических свойств важнейшую роль играют кристаллическое поле (КП) и магнитоупругое взаимодействие, а для некоторых РЗ соединений также значительное ян-теллеровское (ЯТ) взаимодействие, такое изучение позволяет решать проблемы, имеющие фундаментальное значение для физики твердого тела. В частности, они способствуют выяснению фундаментальных вопросов магнетизма: природы КП, магнитоупругого и квадрупольного взаимодействий, магнитной анизотропии, проявлений сверхтонкого взаимодействия и механизмов спин-решеточной релаксации.

В качестве объектов исследований были выбраны РЗ окисные соединения со структурами циркона  $R\text{XO}_4$  ( $X=\text{P}, \text{V}$ ) и слоистого перовскита  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , которые характеризуются энергетическим спектром благоприятным для эффектов взаимодействия энергетических уровней в магнитном поле. Отсутствие неэквивалентных позиций для РЗ ионов позволяет наблюдать яркие магнитные и магнитоупругие аномалии в этих соединениях, которые связаны с взаимодействием энергетических уровней.

Соединения  $R\text{XO}_4$  характеризуются значительными одноионным магнитоупругим и парным квадрупольным взаимодействиями, которые приводят к существенным магнитоупругим эффектам и в ряде случаев ( $\text{TbVO}_4$ ,  $\text{DyVO}_4$ ,  $\text{TmVO}_4$ ) к спонтанному упорядочению квадрупольных моментов РЗ ионов [1]. Это упорядочение сопровождается ромбической деформацией кристаллической решетки и составляет суть структурных фазовых переходов ЯТ природы – кооперативного эффекта Яна-Теллера.

Свойства купратов  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , где R-редкая земля или иттрий, существенно зависят от дефицита по кислороду  $x$ . При  $x < 0.6$  (орторомбическая симметрия окружения РЗ иона) они являются сверхпроводниками; при  $x > 0.6$  имеют тетрагональную симметрию окружения РЗ иона. Механизм сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  к настоящему времени окончательно не установлен. Для решения этой проблемы весьма существенным является вопрос о взаимодействии магнитной РЗ и сверхпроводящей подсистем. Исследование магнитных свойств РЗ подсистемы позволяет выделить ее вклад в свойства сверхпроводника, что способствует формированию критериев для существующих теоретических моделей механизмов ВТСП.

**Цель и задачи работы.** Целью диссертационной работы являлось теоретическое исследование магнитных свойств РЗ окисных соединений со структурами циркона и слоистого перовскита в рамках единого подхода.

Задачами работы являлись:

- расчет аномалий магнитных характеристик (намагниченность, дифференциальная магнитная восприимчивость, магнитокалорический эффект, теплоемкость, энтропия), связанных с взаимодействием энергетических уровней РЗ иона, для разных направлений и величин магнитного поля в широком температурном интервале в изотермическом и адиабатическом режимах и исследование возможности их наблюдения;
- исследование новых фазовых переходов в ЯТ соединении  $\text{DyVO}_4$ ;

- построение Н-Т фазовых диаграмм для магнитных и квадрупольных фазовых переходов и расчет влияния на них сверхтонкого взаимодействия;
- интерпретация имеющихся экспериментальных данных и определение параметров исследуемых соединений.

**Научная новизна и защищаемые результаты.** Впервые получены и выносятся на защиту следующие научные результаты:

- теоретическое описание аномалий магнитных характеристик, обусловленных кроссовером, в ван-флековском парамагнетике  $TmPO_4$ ; вывод о возрастании времен спин-решеточной релаксации в сильных импульсных полях вблизи кроссовера вследствие охлаждения образца;
- классификация кроссоверов в РЗ цирконах  $RPO_4$  ( $R=Tb-Yb$ ) и  $RVO_4$  ( $R=Pr, Nd, Tb-Yb$ ) и выводы о возможности наблюдения соответствующих магнитных аномалий в импульсных полях;
- предсказание и описание индуцированных магнитным полем фазовых переходов: разрушения квадрупольного упорядочения (повышение симметрии кристалла) и подавления антиферромагнитного упорядочения в ЯТ соединении  $DyVO_4$ ;
- обобщение “compressible model” для описания ЯТ корреляций через квадрупольный момент, рассчитываемый на основном мультиплете РЗ иона;
- результаты расчета эффекта Зеемана и магнитных характеристик в изотермическом и адиабатическом режимах для соединений  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $R=Dy, Ho, Er, Tm$ ; предсказание магнитных аномалий, обусловленных кроссовером, и эффектов от учета обменного взаимодействия; разработка корректной процедуры усреднения магнитных характеристик для поликристаллов;
- теоретическое исследование влияния сверхтонкого взаимодействия на спонтанное и индуцированное магнитным полем магнитное упорядочение в соединениях  $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

### **Научно-практическое значение полученных результатов.**

Полученные результаты позволяют в едином подходе описать большую совокупность особенностей магнитных свойств РЗ цирконов и слоистых перовскитов. В рамках развитых в диссертации представлений объяснены имеющиеся экспериментальные результаты, ряд эффектов предсказан и впоследствии экспериментально обнаружен. Практическая ценность полученных результатов обусловлена возможностью эффективного управления физическими свойствами РЗ соединений с помощью внешнего магнитного поля, температуры и разнообразных замещений в РЗ подсистеме, что особенно важно для решения проблемы создания новых магнитных материалов с заданными свойствами.

**Апробация работы.** По теме диссертации сделаны доклады на следующих конференциях: Moscow International Symposium on Magnetism (MSU, Moscow, 2002); 9<sup>th</sup> International Conference on Megagauss Magnetic Fields Generation and Related Topics (Москва – Санкт-Петербург, 2002); 56<sup>я</sup> Научная конференция профессорско-преподавательского состава (Брянск, 2002); Научная сессия МИФИ-2003 (МИФИ, Москва, 2003); X, XI Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2003”, “Ломоносов-2004” (МГУ, Москва, 2003, 2004); 33<sup>е</sup> Совещание по физике низких температур НТ-33 (Екатеринбург, 2003); International Conference on Magnetism 2003 (Rome, Italy, 2003); Международный научно-практический семинар по исследованиям в сверхсильных магнитных полях “Капица-6” (РФЯЦ, Саров, 2003); Международная научная конференция “ФТТ-2003. Актуальные проблемы физики твердого тела” (Минск, Беларусь, 2003); 10<sup>я</sup> Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых “ВНКСФ-10” (Москва, 2004).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 19 печатных работ, список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста и содержит: рисунков - 58, таблиц - 4, список литературы из 140 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность направления и объектов исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Приводятся основные положения диссертации и дается краткая аннотация результатов, изложенных в каждой из последующих глав.

**Первая глава** является литературным обзором. Приведены сведения о взаимодействии нижних энергетических уровней (кроссовер) и связанных с ним магнитных эффектах. Рассмотрены объекты исследования - РЗ окисные соединения со структурами циркона  $R\text{XO}_4$  ( $X=\text{P}, \text{V}$ ) и слоистого перовскита  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

В первом параграфе рассматриваются кристаллическая структура и магнитные свойства РЗ цирконов, структурные фазовые переходы ЯТ природы и взаимодействие энергетических уровней РЗ иона во внешнем магнитном поле. Обсуждаются иерархия взаимодействий, схема нижних энергетических уровней РЗ ионов и типы деформаций, связанных со структурными переходами.

Второй параграф посвящен соединениям  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Приведены данные о кристаллической структуре. Обсуждается важность изучения магнитных свойств РЗ подсистемы и КП, действующего на РЗ ионы, которое определяет положения штарковских уровней энергии и зависит от деформации решетки при изменении кислородного индекса  $x$ , переноса заряда между медь-кислородными цепями и плоскостями и других факторов.

**Во второй главе** рассматриваются методы расчета электронной структуры РЗ ионов и термодинамических характеристик РЗ соединений в

магнитном поле. Обсуждаются и сформулированы приближения, допустимые при корректном описании исследуемых явлений и сопоставлении теоретических результатов с экспериментальными данными.

Для расчетов использовался гамильтониан, включающий гамильтониан КП  $H_{CF}$ , электронного  $H_Z$  и ядерного  $H_I$  зеемановского взаимодействия, одноионного магнитоупругого  $H_{ME}$  и парного квадрупольного  $H_Q$  взаимодействий, гамильтониан обменного и дипольного  $H_M$  и магнитного сверхтонкого  $H_{HF}$  взаимодействий:

$$H = H_{CF} + H_Z + H_I + H_{ME} + H_Q + H_M + H_{HF}. \quad (1)$$

Для  $H_{CF}$  использована форма записи через эквивалентные операторы  $O_n^m$ , поскольку рассматриваемые эффекты не требовали учета смешивания состояний между мультиплетами внутри терма и примешивания возбужденных термов к основному. Гамильтонианы одноионного магнитоупругого  $H_{ME}$  и парного квадрупольного  $H_Q$  взаимодействий записаны в квадрупольном приближении. Показано преобразование их в единый квадрупольный гамильтониан в первом порядке теории возмущений по магнитоупругому взаимодействию.

Поскольку значения сверхтонких параметров обычно определяются в экспериментальных работах в терминах спин-гамильтониана, изложено преобразование  $H_{HF}$  в эффективный спин-гамильтониан с использованием стационарной теории возмущений при проецировании на основной электронный уровень, который при достаточно низких температурах повторяет структуру ядерного мультиплета. Проанализировано явление усиленного ядерного магнетизма в РЗ парамагнетиках с синглетным основным электронным состоянием. Описан магнитокалорический эффект, природа его возникновения и методы расчета изменения температуры образца и теплоемкостей решетки, электронной и ядерной подсистем.

**В третьей главе** приведены результаты исследования магнитных аномалий, обусловленных пересечением нижних энергетических уровней



иона  $Tm^{3+}$  в  $TmPO_4$  во внешнем магнитном поле вдоль тетрагональной оси, в изотермическом и адиабатическом режимах.

В первом параграфе обсуждается гамильтониан, с помощью которого были рассчитаны эффект Зеемана и магнитные характеристики. Результаты расчетов приведены во втором и третьем параграфах. Пересечения нижних энергетических уровней при  $H \parallel [001]$  происходят вблизи 30 и 500 Тл. Как видно из рис. 1, при  $T=4.2$  К они сопровождаются скачками на кривых намагничивания. Адиабатическая кривая намагничивания, рассчитанная с

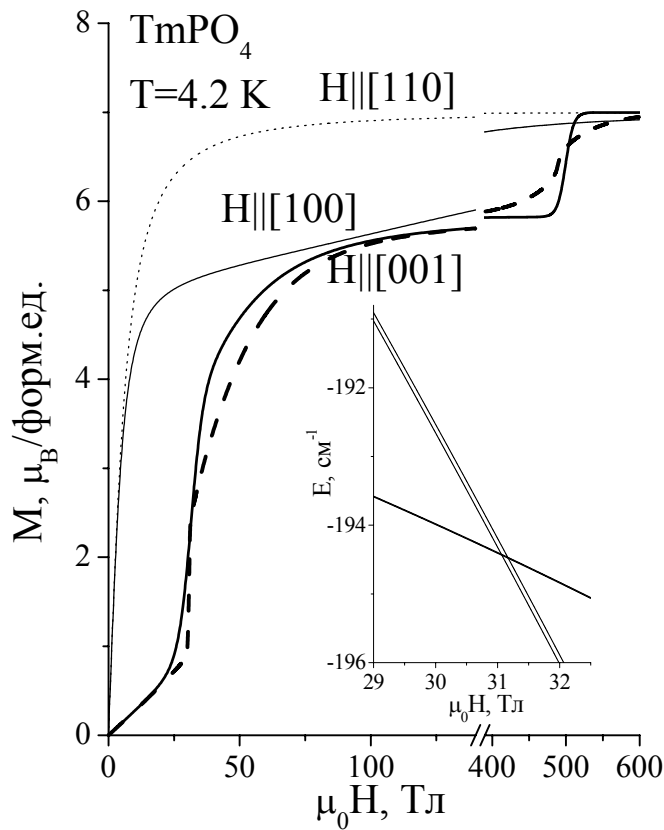


Рис. 1. Рассчитанные изотермические (сплошные линии) и адиабатические (штриховые линии) кривые намагничивания  $TmPO_4$ . На вставке показан фрагмент эффекта Зеемана, рассчитанный с учетом сверхтонкого взаимодействия для  $H \parallel [001]$ .

учетом магнитокалорического эффекта, в области кроссоверов отличается от изотермической для  $H \parallel [001]$ . В следующих параграфах рассмотрены другие формы параметризации гамильтониана сверхтонкого взаимодействия. Исследовано соотношение и влияние разориентации поля и сверхтонкого взаимодействия на характер магнитных аномалий. Показано, что корректный расчет адиабатических процессов намагничивания в ван-флековском парамагнетике  $TmPO_4$  при  $H \parallel [001]$  невозможен без учета сверхтонкого взаимодействия. При разориентации поля важность учета сверхтонкого взаимодействия ослабевает. Проанализировано изменение характера магнитокалорического эффекта в импульсных полях в зависимости от начальной температуры образца.

Проведен анализ экспериментальных данных для магнитной восприимчивости  $dM/dH$  в  $TmPO_4$ , полученных в Берлинском университете им. Гумбольдта в импульсных полях при разных начальных температурах. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных кривых  $dM/dH(H)$  позволило оценить угол разориентации поля в эксперименте как  $\leq 1^\circ$ . Как видно из рис. 2, где для примера приведены результаты для одной из начальных температур, пик рассчитанной изотермической кривой  $dM/dH(H)$  шире, чем экспериментальный, что является доказательством охлаждения образца вследствие магнитокалорического эффекта. Максимумы  $dM/dH$ , рассчитанные в адиабатическом режиме, для всех температур слишком узкие (в несколько раз уже, чем экспериментальные, при расчете со сверхтонкими параметрами из [2] и еще уже при расчете со сверхтонким взаимодействием для свободного иона). Обсуждены причины

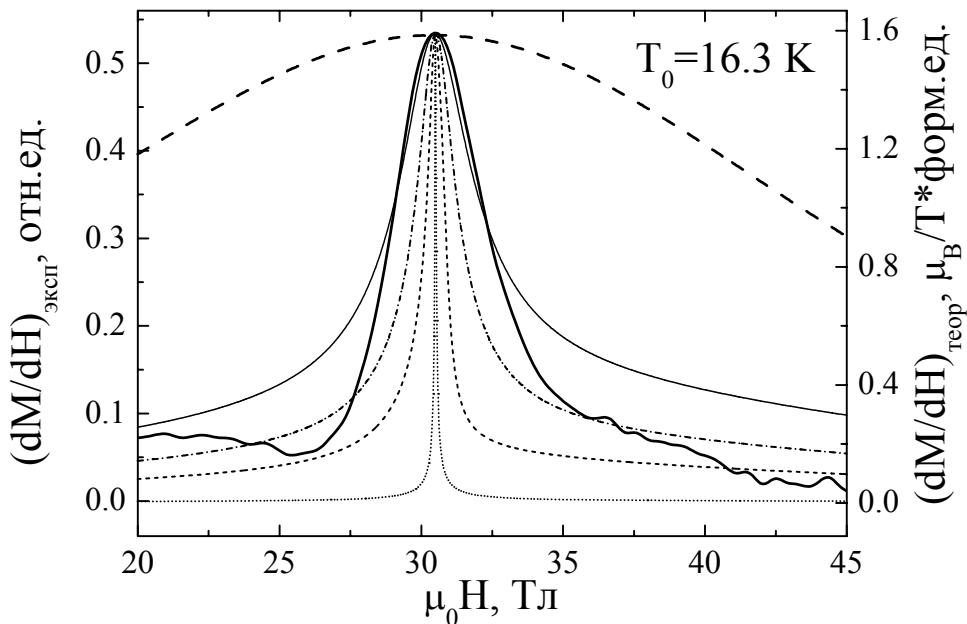


Рис. 2. Сравнение экспериментальной магнитной восприимчивости  $dM/dH$  (жирная непрерывная линия)  $TmPO_4$  с рассчитанными. Жирная штриховая линия - изотермическая кривая  $dM/dH$  (умноженная на 12.2). Рассчитанные адиабатические кривые  $dM/dH$  показаны: тонкой непрерывной линией для  $\vartheta=1^\circ$  ( $\times 3.1$ ), штрих-пунктирной линией для  $\vartheta=0.5^\circ$  ( $\times 1.7$ ), тонкой пунктирной линией для  $\vartheta=0^\circ$  и сверхтонкого параметра из [2] и точечной линией для  $\vartheta=0^\circ$  и сверхтонкого взаимодействия свободного иона ( $\times 1/15$ ).

уширения пиков. Из рис. 2 видно, что учет разориентации в  $0.5^\circ$  улучшает согласие между расчетами и экспериментом. Однако возрастание угла разориентации  $\vartheta$  до  $1^\circ$  показывает, что эффект разориентации полностью не ответствен за весь масштаб этих разногласий. Разница в ширине между экспериментальным и рассчитанным пиками проявляет себя больше для низкотемпературных кривых, когда охлаждение вблизи кроссовера происходит до более низких температур. Это свидетельствует о возрастании времен спин-решеточной релаксации вблизи кроссовера при уменьшении температуры до нескольких десятых долей кельвина.

**В четвертой главе** проведена классификация кроссоверов в РЗ цирконах  $\text{RPO}_4$  ( $\text{R}=\text{Tb}-\text{Yb}$ ) и  $\text{RVO}_4$  ( $\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}-\text{Yb}$ ). Выявлены соединения, имеющие два и даже три кроссовера вдоль одного направления магнитного поля (см. таблицу;  $\Delta M$ -скачок намагниченности при  $T=4.2$  К). Исследована возможность экспериментального наблюдения соответствующих магнитных аномалий в гелиевой области температур в импульсных полях, когда процесс намагничивания близок к адиабатическому.

Рассчитано влияние разбавления РЗ подсистемы немагнитным иттрием на аномалии магнитных характеристик при кроссоверах в адиабатическом режиме. Оно различается для разных РЗ соединений в связи с разным характером энергетического спектра РЗ иона, поскольку разбавление по-разному модифицирует магнитокалорический эффект, изменяя соотношение электронной и решеточной теплоемкостей. Например, в  $(\text{Y}\text{Tb})\text{PO}_4$  разбавление несколько улучшает возможность наблюдения аномалий, в  $(\text{Y}\text{Er})\text{VO}_4$  не изменяет, а в  $(\text{Y}\text{Dy})\text{PO}_4$  даже ухудшает.

В третьем параграфе рассмотрен эффект разориентации магнитного поля относительно определенного кристаллографического направления на аномалии магнитных характеристик. Показано, что вид магнитных аномалий, обусловленных кроссоверами, практически не меняется,

Соединение	Ориентация поля	$\mu_0 H_{C1}$ , Тл ( $\Delta M$ , $\mu_B$ )	$\mu_0 H_{C2}$ , Тл ( $\Delta M$ , $\mu_B$ )	$\mu_0 H_{C3}$ , Тл ( $\Delta M$ , $\mu_B$ )
TbPO <sub>4</sub>	H  [100]	4	100 (1.5)	220 (1.5)
DyPO <sub>4</sub>	H  [110]	22 (5.5)	35.5	260 (1.5)
	H  [100]	16 (4)		
HoPO <sub>4</sub>	H  [110]	35 (3.5)		
	H  [100]	20 (1.3)		
ErPO <sub>4</sub>	H  [100]	28 (1.4)	250 (1.4)	
TmPO <sub>4</sub>	H  [001]	31 (3.5)	490 (1.2)	
YbPO <sub>4</sub>	H  [100]	180 (1)		
	H  [001]	280 (2.2)		
PrVO <sub>4</sub>	H  [001]	51 (2.5)		
	H  [110]	260 (0.7)		
NdVO <sub>4</sub>	H  [001]	240 (0.3)		
TbVO <sub>4</sub>	H  [100]	80	150	
	H  [001]	30	170	
DyVO <sub>4</sub>	H  [110]	225 (1.5)		
	H  [001]	19	30 (7)	
HoVO <sub>4</sub>	H  [001]	11.9 (8)	311 (1.5)	
ErVO <sub>4</sub>	H  [100]	60 (1.3)	360 (1.3)	
TmVO <sub>4</sub>	H  [001]	320 (1.3)		
YbVO <sub>4</sub>	H  [110]	91 (0.3)	190 (0.3)	

например, в ErVO<sub>4</sub> и TbPO<sub>4</sub> при H||[001] и очень сильно изменяется в TmPO<sub>4</sub>. В HoPO<sub>4</sub> для любого направления магнитного поля в базисной плоскости имеет место кроссовер, поле которого меняется от ~32 Тл при H||[110] до ~22 Тл при H||[100], при этом величина аномалии меняется также, что связано с разным характером магнитокалорического эффекта.

**Пятая глава** посвящена ЯТ соединению DyVO<sub>4</sub>. Исследованы два новых фазовых перехода: разрушение магнитным полем квадрупольного упорядочения - повышение симметрии кристалла от орторомбической до тетрагональной и разрушение магнитным полем вдоль оси [001] антиферромагнитного упорядочения в базисной плоскости, а также эффект сближения энергетических уровней ионов Dy<sup>3+</sup> в сильном магнитном поле.

В первом параграфе охарактеризован DyVO<sub>4</sub>, который при T>14 К является парамагнетиком с тетрагональной структурой циркона, при T<sub>c</sub>=14 К претерпевает структурный переход (кооперативный эффект ЯТ, квадрупольное упорядочение) с понижением симметрии до орторомбической и ниже T<sub>N</sub>≈3 К становится антиферромагнетиком.

Гамильтониан, который использовался для расчета влияния сильного магнитного поля на низкотемпературные магнитные свойства  $\text{DyVO}_4$ , включает гамильтониан КП, зеемановский член и гамильтонианы обменного и квадрупольного взаимодействий, записанные в приближении молекулярного поля. Поскольку приближение молекулярного поля имеет ограниченную применимость для описания ЯТ корреляций в  $\text{DyVO}_4$ , использован усовершенствованный вариант “compressible model” с обобщением на случай, когда параметром порядка является квадрупольный момент  $Q_2(T, H) = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ , рассчитываемый на основном мультиплете РЗ иона. При этом актуальный параметр КП  $B_2^2$  определяется выражением:

$$B_2^2 = B_2^2(0) \frac{Q_2(T, H)}{Q_2(0, 0)} \left\{ 1 + \hat{\alpha} \left[ \frac{Q_2(T, H)}{Q_2(0, 0)} \right]^2 \right\}, \quad \text{где } \xi = 0 \text{ соответствует обычному приближению молекулярного поля.}$$

Определены параметры КП на основе температурных зависимостей начальной магнитной восприимчивости вдоль кристаллографических осей, компонент g-тензора и имеющейся информации о структуре основного мультиплета [3]:  $B_2^0 = -92$ ,  $B_4^0 = 47.3$ ,  $B_6^0 = -40.6$ ,  $B_4^4 = 900$ ,  $B_6^4 = -75.8 \text{ см}^{-1}$ . При этом щель между двумя крамерсовскими дублетами в тетрагональной фазе составляет  $\sim 3.5 \text{ см}^{-1}$ , что находится в согласии с рамановскими и ИК исследованиями энергетического спектра иона  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{DyVO}_4$  выше 14 К [4, 5], дающими  $\Delta E < 5 \text{ см}^{-1}$ , и противоречит [6] с  $\Delta E \approx 9 \text{ см}^{-1}$ .

Теоретически описаны аномалии на экспериментальных кривых  $dM/dH$ . При  $T > T_C$  возрастание  $dM/dH$  вблизи поля  $\mu_0 H_{c3} \approx 31.5 \text{ Тл}$ , которое слабо зависит от температуры и разориентации, обусловлено сближением энергетических уровней (рис. 3). Разумное соответствие эксперимента и теории служит проверкой КП, найденного из других экспериментальных данных. Любые параметры КП, дающие расщепление нижних крамерсовских дублетов  $\approx 9 \text{ см}^{-1}$ , приводят к пику  $dM/dH$  в кроссовере гораздо более высокому, чем на эксперименте (рис. 3, точечная кривая). При  $T_N < T < T_C$  магнитное поле  $H \parallel [001]$  сначала разрушает квадрупольное

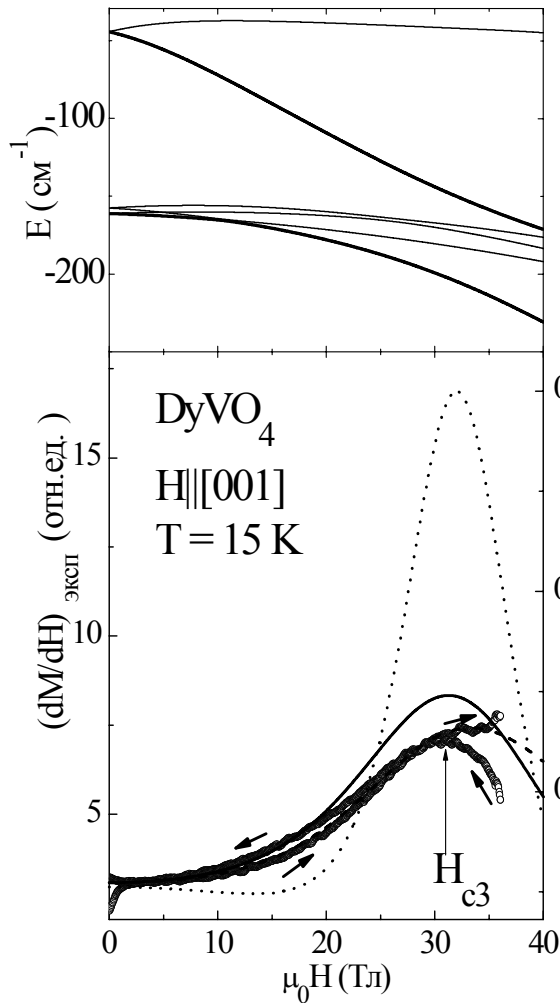


Рис. 3. Магнитная восприимчивость  $dM/dH$  (нижняя часть) и фрагмент эффекта Зеемана (верхняя часть).  $dM/dH$  показана сплошной линией для изотермического режима и штриховой - для адиабатического; точечная линия - расчет для КП, дающего  $\Delta E \approx 9 \text{ см}^{-1}$ .

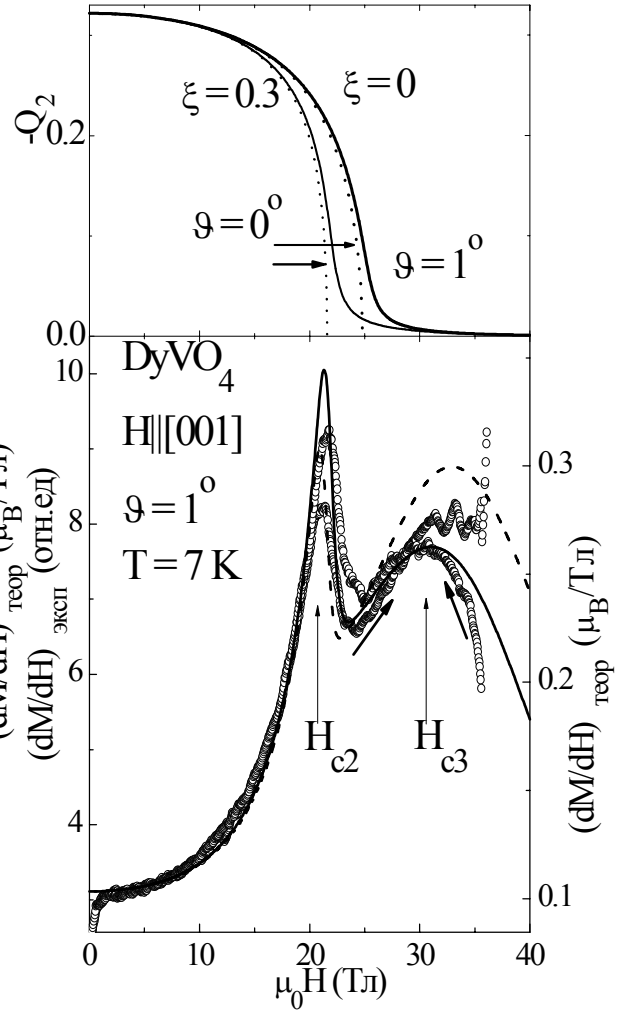


Рис. 4. Магнитная восприимчивость  $dM/dH$  DyVO<sub>4</sub> для T=7 К. Рассчитанные кривые показаны сплошной (изотермический) и штриховой (адиабатический режим) линиями,  $\xi=0.3$ . Рассчитанная полевая зависимость квадрупольного момента  $Q_2 = \alpha_1 \langle O_2^2 \rangle$  (верхняя часть) показана для двух разных  $\vartheta$  и  $\xi$ .

упорядочение и переводит кристалл из орторомбической фазы в тетрагональную, что соответствует резкому пику на кривой  $dM/dH(H)$  в поле  $\mu_0 H_{c2} \approx 21$  Тл, а затем приводит к сближению энергетических уровней иона Dy<sup>3+</sup> и аномалии восприимчивости, аналогичной описанной выше для T=15 К. Эта ситуация изображена на рис. 4 для T=7 К, который свидетельствует о хорошем согласии эксперимента и расчетов,

проведенных без подгоночных параметров. На рис. 5 изображена Н-Т фазовая диаграмма разрушения квадрупольного упорядочения, рассчитанная различными способами, и экспериментальные точки. Теоретические кривые 1 и 2 получены как решения уравнения  $Q_2(T, H) = 0$ .

При  $T < T_N$  в поле  $H_{c1}$ , которому соответствует первый пик на кривой восприимчивости (рис. 6), происходит разрушение антиферромагнитного упорядочения вдоль оси  $[100]$  и переход  $DyVO_4$  в парамагнитное состоя-

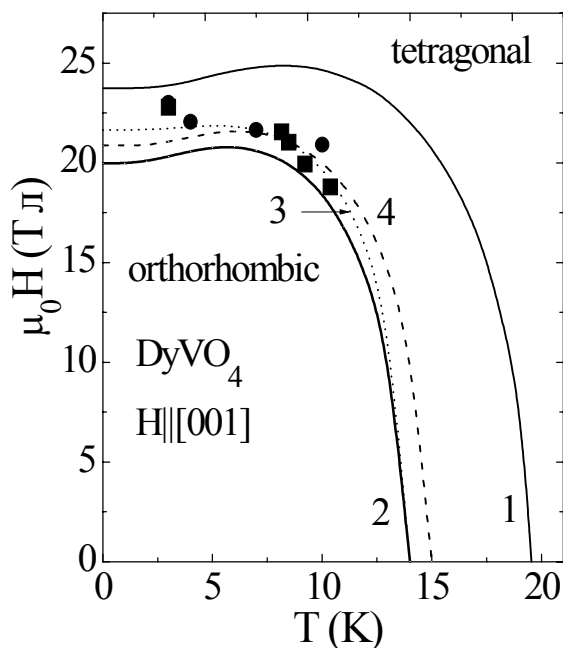


Рис. 5. Н-Т фазовая диаграмма. Кривые рассчитаны с:  $\vartheta=0^\circ$ ,  $\xi=0$  (1);  $\vartheta=0^\circ$ ,  $\xi=0.39$  (2);  $\vartheta=2^\circ$ ,  $\xi=0.39$  (3); и  $\vartheta=1^\circ$ ,  $\xi=0.3$  (4). Значки – экспериментальные данные: ■ -при вводе поля (с учетом магнитокалорического эффекта); • - при выводе.

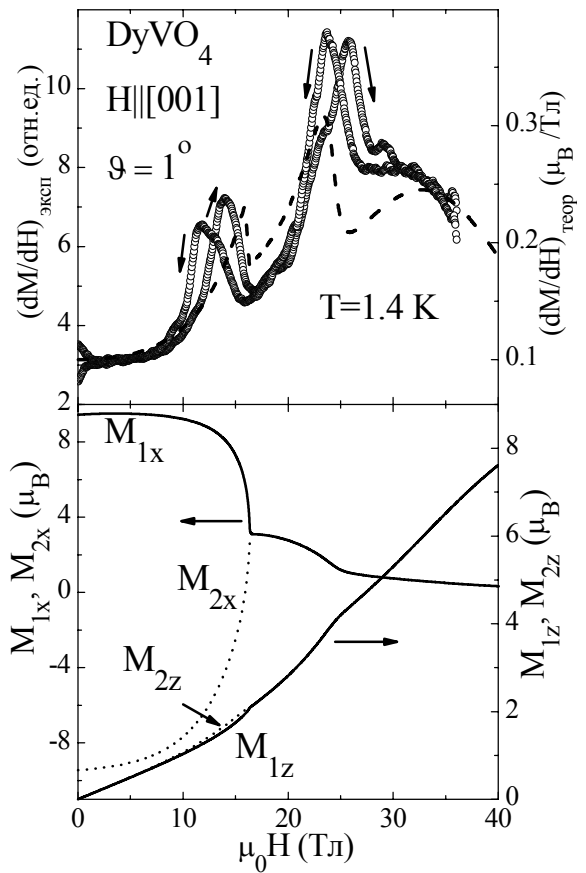


Рис. 6. Магнитная восприимчивость  $dM/dH$  (верхняя часть) и полевая зависимость проекций магнитных моментов  $M_1$  и  $M_2$  (нижняя часть)  $DyVO_4$  при  $T=1.4$  К,  $\vartheta=1^\circ$ . Рассчитанная кривая  $dM/dH$  (верхняя часть) показана штриховой линией (адиабата и изотерма совпадают из-за слабого магнитокалорического эффекта).

ние, при больших полях наблюдаются эффекты, описанные выше. Гистерезис не связан с магнитокалорическим эффектом, а обусловлен релаксационными процессами. Экспериментальные данные для начальной и дифференциальной магнитной восприимчивости  $\text{DyVO}_4$ , обсуждаемые в этой главе, получены З.А. Казей (МГУ).

**Шестая глава** посвящена исследованию магнитных свойств купратов  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с РЗ ионами от Dy до Tm. В первом и втором параграфах приведены результаты и анализ расчетов эффекта Зеемана, намагниченности и магнитной восприимчивости в изотермическом и адиабатическом режимах для тетрагональной ( $x \approx 1.0$ ) и орторомбической ( $x \approx 0$ ) фаз. Показано существование эффектов взаимодействия энергетических уровней РЗ ионов для всех исследованных соединений, которое для разных РЗ имеет место для разных направлений и величин магнитного поля.

В третьем параграфе исследовано магнитное упорядочение вблизи кроссовера при  $H \parallel [001]$  в семействе  $\text{Ho}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с разной величиной дефицита по кислороду  $x$ . Показано, что учет обменного взаимодействия в РЗ подсистеме приводит к снятию вырождения в энергетическом спектре вблизи кроссовера за счет появления  $M_{\perp}$  - перпендикулярной магнитному

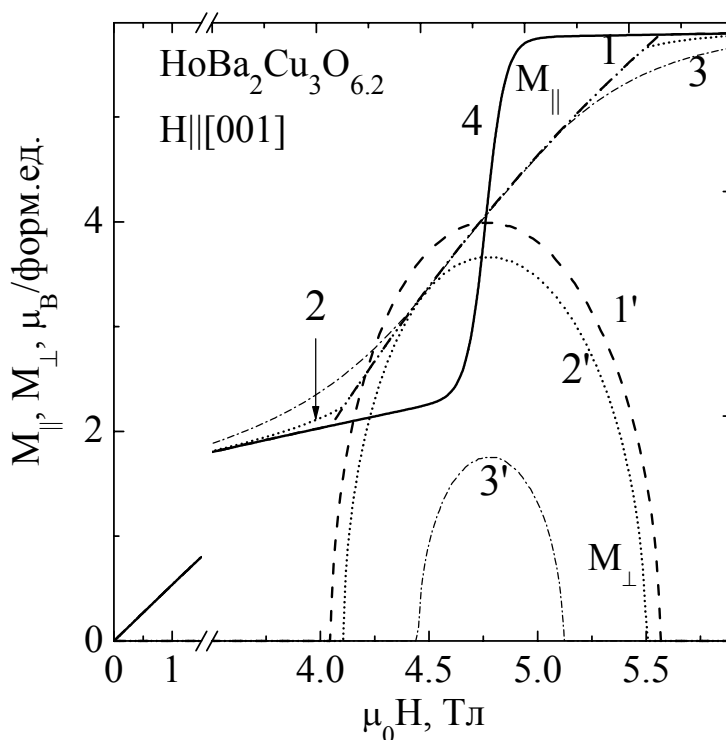


Рис. 7. Изотермические полевые зависимости  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$ , рассчитанные с учетом (1, 1'- 0.1 К; 2, 2'- 0.5 К; 3, 3'- 0.8 К) и без учета (4 - 0.1 К) обменного взаимодействия.



полю компоненты магнитного момента (рис. 7). Понижение температуры вблизи кроссовера при адиабатическом намагничивании вследствие магнитокалорического эффекта приводит к возникновению магнитного упорядочения вблизи кроссовера при начальных температурах, значительно выходящих за пределы фазовой H-T диаграммы (рис. 8). В четвертом параграфе исследовано влияние сверхтонкого взаимодействия на кривые намагничивания (рис. 9), эффект Зеемана (рис. 10) и фазовую диаграмму антиферромагнитного упорядочения, как индуцированного внешним магнитным полем, так и спонтанного. Показана невозможность объяснения спонтанного упорядочения в  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  без учета сверхтонкого взаимодействия. Установлено, что сверхтонкое взаимодействие слабо влияет на магнитное упорядочение в области кроссовера при  $T \gg T_N$  (для  $x=0$  при  $T > 0.8$  К) и оказывает весьма существенное влияние при температурах близких к  $T_N$ . Анализ влияния сверхтонкого и обменного взаимодействий на аномалии магнитных характеристик при кроссовере позволил предсказать возможный вид экспериментальных кривых намагничивания как адиабатических, так и изотермических в широком интервале температур.

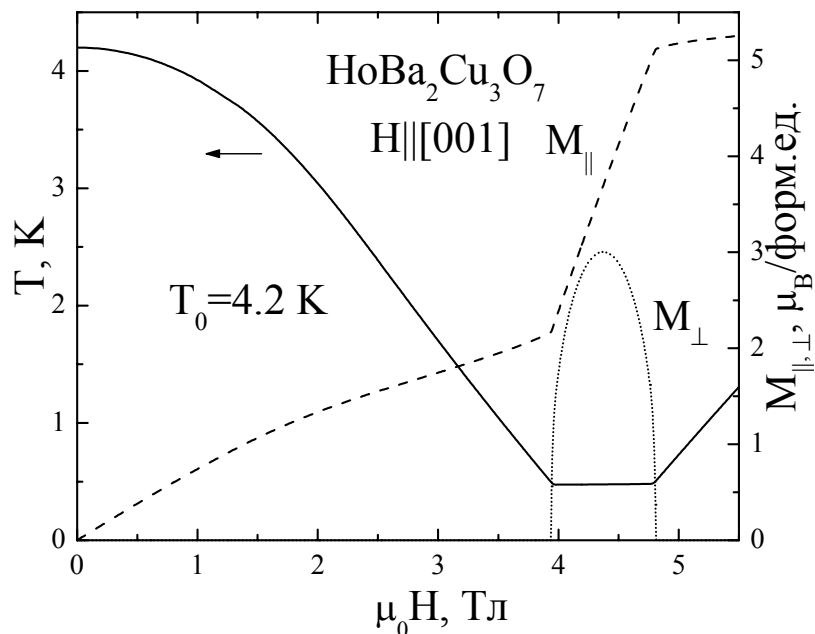


Рис. 8. Адиабатические полевые зависимости  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$  и магнитокалорический эффект  $T(H)$ .

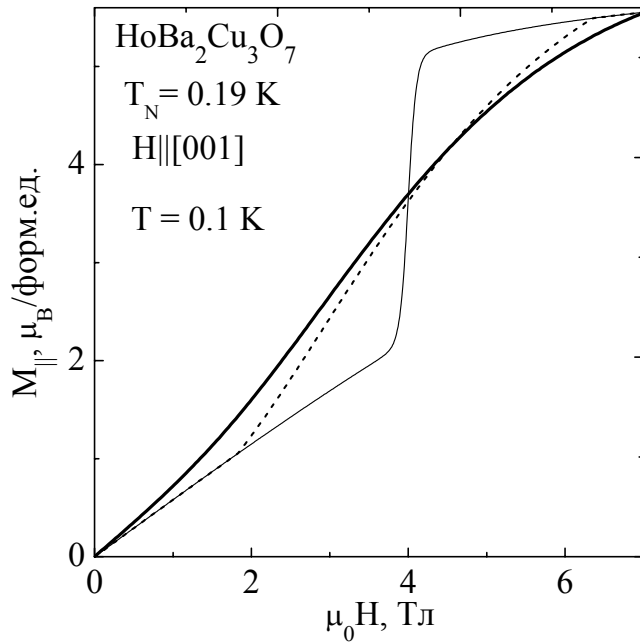


Рис. 9. Изотермические кривые  $M_{||}(H)$ , рассчитанные без учета обменного и сверхтонкого взаимодействий (тонкая сплошная линия), с учетом обменного (штриховая) и с учетом обменного и сверхтонкого взаимодействий (толстая сплошная линия).

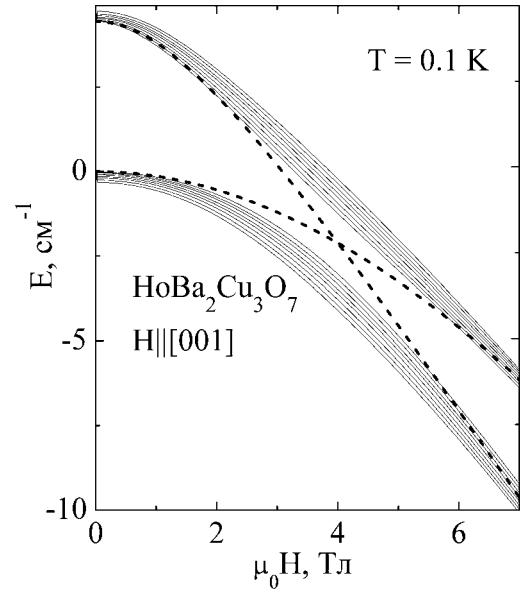


Рис. 10. Фрагмент эффекта Зеемана для  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , рассчитанного с учетом (непрерывные линии) и без учета (штриховые линии) сверхтонкого и обменного взаимодействий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главный результат диссертации – это предсказание и расчет эффектов, связанных с пересечением энергетических уровней РЗ ионов в магнитном поле и квадрупольными взаимодействиями, в РЗ цирконах (чистых и разбавленных) и соединениях со структурой слоистого перовскита, а также количественная интерпретация имеющихся экспериментальных данных и определение параметров исследованных соединений.

1. Теоретически исследованы магнитные аномалии, обусловленные пересечением нижних энергетических уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$  во внешнем магнитном поле вдоль тетрагональной оси ван-флековского соединения  $\text{TmPO}_4$ . Выявлено соотношение эффектов разориентации поля и сверхтонкого взаимодействия для характера магнитных аномалий. Рассмотрены разные формы параметризации гамильтониана сверхтонкого

взаимодействия. Рассчитан и проанализирован магнитокалорический эффект в импульсных полях для разных начальных температур образца. Из сравнения с экспериментальными данными сделан вывод о возрастании времен спин-решеточной релаксации вблизи кроссовера вследствие охлаждения образца.

2. Проведено теоретическое исследование возможности наблюдения аномалий магнитных характеристик, связанных с кроссовером, в тетрагональных парамагнетиках со структурой циркона в гелиевой области температур в импульсных полях, когда процесс намагничивания близок к адиабатическому. Рассчитано влияние разбавления РЗ подсистемы немагнитным иттрием на магнитные аномалии при кроссоверах в адиабатическом режиме. Рассмотрен эффект разориентации магнитного поля относительно определенного кристаллографического направления на аномалии магнитных характеристик.

3. Изучено влияние сильного магнитного поля  $H_{\parallel[001]}$  на низкотемпературные магнитные свойства ЯТ соединения  $DyVO_4$ . Обнаружены и теоретически исследованы новые фазовые переходы: разрушение квадрупольного упорядочения (повышение симметрии кристалла) и разрушение антиферромагнитного упорядочения, а также эффект сближения энергетических уровней иона  $Dy^{3+}$ . Показано, что при  $T < T_N$  поле сначала разрушает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов  $Dy^{3+}$  вдоль оси  $[100]$  и переводит кристалл в парамагнитную фазу; затем происходит разрушение квадрупольного упорядочения и повышение симметрии кристалла до тетрагональной; при дальнейшем возрастании поля имеет место сближение нижних энергетических уровней ионов  $Dy^{3+}$ . При  $T_N < T < T_C$  имеют место второе и третье события из перечисленных выше, при  $T > T_C$  - только третье. Все эти эффекты, сопровождаемые значительными пиками на полевой зависимости

дифференциальной магнитной восприимчивости, адекватно описаны в едином теоретическом подходе.

4. Рассчитаны эффект Зеемана, намагниченность и магнитная восприимчивость в изотермическом и адиабатическом режимах для соединений  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в тетрагональной и орторомбической фазах с ионами от Dy до Tm. Показано существование эффектов взаимодействия энергетических уровней РЗ ионов для всех исследованных соединений. Разработана процедура усреднения магнитных характеристик для поликристаллических образцов, позволившая определить условия, при которых можно наблюдать изучаемые эффекты. Учет обменного взаимодействия приводит к снятию вырождения в энергетическом спектре вблизи кроссовера за счет появления магнитного упорядочения в базисной плоскости и сглаживанию кривой намагничивания.

5. Исследовано влияние сверхтонкого взаимодействия на фазовую диаграмму антиферромагнитного упорядочения как индуцированного внешним магнитным полем, так и спонтанного на примере семейства  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с разной величиной дефицита по кислороду  $x$ . Показана невозможность объяснения спонтанного упорядочения в  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  без учета сверхтонкого взаимодействия. Установлено, что сверхтонкое взаимодействие слабо влияет на магнитное упорядочение в области кроссовера при  $T \gg T_N$  и оказывает весьма существенное влияние при температурах близких к  $T_N$ .

#### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Демидов А.А., Казей З.А., Колмакова Н.П. Эффект Зеемана и пересечение уровней в сильном магнитном поле в редкоземельных соединениях  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ //Вестник Московского Университета, Серия 3. Физика. Астрономия. - 2002. - №3. - С.53-57.
2. Kazei Z.A., Demidov A.A., Kolmakova N.P. Magnetic ordering near crossover in singlet paramagnets//JMMM. - 2003. - V.258-259. - P.590-593.

3. Kirste A., von Ortenberg M., Demidov A.A., Kazei Z.A., Kolmakova N.P., Platonov V.V., Sidorenko A.A., Tatsenko O.M. Crossover in the Van Vleck paramagnet  $\text{TmPO}_4$ //Physica B. - 2003. - V.336.- P.335-343.
4. Демидов А.А., Казей З.А., Колмакова Н.П., Брото Ж.-М., Ракото Х. Разрушение сильным магнитным полем квадрупольного и магнитного упорядочений и кроссовер в ян-теллеровском магнетике  $\text{DyVO}_4$ //ЖЭТФ. - 2004. - Т.126. - №1. - С.224-228.
5. Demidov A.A., Kazei Z. A., Kolmakova N. P., Broto J.-M., Racoto H. Phase transitions and crossover at high magnetic fields in the Jahn-Teller compound  $\text{DyVO}_4$ //Phys. Rev. B. - 2004 (in print).
6. Kazei Z.A., Demidov A.A., Kolmakova N.P. Magnetic ordering near crossover in singlet paramagnets//Abstr. of Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, MSU, 2002. - P.357.
7. Kazei Z.A., Kirste A., Kolmakova N.P., von Ortenberg M., Sidorenko A.A., Tatsenko O.M., Demidov A.A. Crossover peculiarities in Van Vleck paramagnets:  $\text{TmPO}_4$ //Abstr. of 9<sup>th</sup> International Conf. on Megagauss Magn. Fields Generation and Related Topics, Moscow-St.-Petersburg, 2002. - P.60.
8. Demidov A.A., Kazei Z.A., Kolmakova N.P., Platonov V.V., Tatsenko O.M. Are two and more crossovers observable at high pulsed fields in rare-earth zircons?//Abstr. of 9<sup>th</sup> International Conf. on Megagauss Magn. Fields Generation and Related Topics, Moscow-St.-Petersburg, 2002. - P.55-56.
9. Демидов А.А. Магнитное упорядочение вблизи кроссовера в соединениях  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , R=Dy, Ho, Er, Tm//Тез. докл. Научной сессии МИФИ-2003, Москва, МИФИ, 2003. - Т.4. - С.189-190.
10. Демидов А.А., Казей З.А., Колмакова Н.П. Кроссовер и разрушение магнитным полем магнитного и квадрупольного упорядочения в  $\text{DyVO}_4$ //Тез. докл. X Международной конф. студ., асп. и мол. ученых по фонд. наукам “Ломоносов -2003”, Москва, МГУ, 2003. - С.208-210.
11. Демидов А.А., Казей З.А., Кирсте А., Колмакова Н.П., фон Ортенберг М., Платонов В.В., Сидоренко А.А., Таценко О.М. Кроссовер в

- синглетном парамагнетике  $TmPO_4$ //Тез. докл. Совещания по физике низких температур НТ-33, Екатеринбург, 2003. - С.123-124.
12. Kazei Z.A., Kolmakova N.P., Platonov V.V., Sidorenko A.A., Tatsenko O.M., Demidov A.A. Effects of the energy level interaction at high magnetic fields in rare-earth compounds//Abstr. of International Conference on Magnetism 2003, Rome, Italy, 2003. - P.443.
13. Демидов А.А., Казей З.А., Колмакова Н.П. Магнитные аномалии в  $DyVO_4$ , связанные с подавлением квадрупольного и магнитного упорядочений и взаимодействием энергетических уровней//Тез. докл. Международной научной конференции “Актуальные проблемы физики твердого тела, ФТТ-2003”, Минск, Беларусь, 2003. - С.19.
14. Демидов А.А. Влияние сверхтонкого взаимодействия на спонтанное и индуцированное магнитным полем упорядочение в синглетных системах:  $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )//Тез. докл. 10<sup>й</sup> Всероссийской научной конференции студ.-физиков и молодых ученых “ВНКСФ-10”, Москва, 2004. - С.462-464.

### Цитированная литература

1. Gehring G. A., Gehring K. A.//Rep. Prog. Phys. - 1975. - V.38. - P.1-89.
2. Bleaney B., Pasman J.H.T., Wells M.R.//Proc. R. Soc. Lond. A.-1983.-V.387.- P.75.
3. Kasten A.//Z. Phys. B - Condens. Matter.- 1980. - V.38 - P.65.
4. Harley R.T., Hayes W. and Smith S.R.P.//Sol. St. Comm.- 1971.- V.9. - P.515.
5. Cooke A.H., Ellis C.J., Gehring K.A. et al.//Sol. St. Comm.-1970.-V.8.-P.689.
6. Gehring G.A., Malozemoff A.P., Staude W. and Tyte R.N.//J. Phys. Chem. Solids.-1972.-V.33.-P.1499.