

Аномальный магнитокалорический эффект в ван-флековском парамагнетике HoVO_4 вблизи пересечения уровней

З. А. Казей¹⁾, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брото*²⁾, Х. Ракоото*²⁾

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

*Laboratoire National des Champs Magnetiques Pulses, 31432 Toulouse, France

Поступила в редакцию 20 февраля 2008 г.

После переработки 12 мая 2008 г.

Настоящая работа посвящена первому экспериментальному наблюдению аномального магнитокалорического эффекта в редкоземельных синглетных парамагнетиках вблизи пересечения уровней. Намагниченность и дифференциальная магнитная восприимчивость кристаллов $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ ($x = 0, 0.5$), измеренные вдоль тетрагональной оси в импульсном магнитном поле с различной скоростью изменения в области поля кроссовера dH/dt от $3 \cdot 10^3$ до $2.5 \cdot 10^2$ Тл/с, сравниваются с данными в статических магнитных полях до 0.1 К. Эти данные свидетельствуют о большом отрицательном магнитокалорическом эффекте в импульсном магнитном поле, так что для начальной температуры $T_0 = 4.2$ К кристалл охлаждается значительно ниже 1 К. Экспериментальные данные качественно описываются в модели кристаллического поля с учетом различных взаимодействий, включая сверхтонкие, и использованием известных параметров взаимодействия.

PACS: 71.70.-d, 75.30.Sg

Экспериментальные исследования физических свойств и фазовых переходов для магнитных соединений в импульсных магнитных полях требуют знания возможного изменения температуры образца за счет магнитокалорического эффекта. Согласно термодинамическому рассмотрению, знак “элементарного” магнитокалорического эффекта определяется производной $(\partial M/\partial T)_H$, которая отрицательна для кривой намагничивания, описываемой, например, классической функцией Бриллюэна $B_J(H/T)$. В обычных парамагнетиках магнитокалорический эффект положителен, то есть образец нагревается при увеличении магнитного поля [1, 2]. Для систем, в которых кривые намагничивания обнаруживают скачки или точки перегиба в критическом поле H_c (так же как вблизи фазовых переходов различной природы), ожидается аномальный отрицательный магнитокалорический эффект. В полях ниже H_c скачки намагниченности размываются и намагниченность увеличивается при увеличении температуры, что соответствует положительной производной $(\partial M/\partial T)_H$ и, как результат, охлаждению кристалла.

Целью настоящей работы является экспериментальное наблюдение аномального магнитокалорического эффекта в редкоземельных (РЗ) окисных соеди-

нениях вблизи пересечения уровней на примере синглетного парамагнетика HoVO_4 . Хотя отрицательный магнитокалорический эффект вблизи пересечения уровней был предсказан ранее для некоторых РЗ соединений и оценен косвенно из магнитных данных [3], прямые экспериментальные наблюдения охлаждения образца при увеличении поля отсутствуют.

Аномальный магнитокалорический эффект представляет интерес с нескольких точек зрения. Прежде всего, в адиабатическом режиме намагничивания в импульсном магнитном поле могут быть получены температуры образца, существенно ниже 1 К, начиная с температур жидкого гелия. В синглетных парамагнетиках, например, можно достичь магнитоупорядоченного состояния, начиная с температур, гораздо более высоких, чем их максимальная температура упорядочения $T_{\text{max}}(H)$. Кроме того, различные слабые взаимодействия, например сверхтонкие, могут давать вклад в магнитные свойства и оказывать влияние на магнитокалорический эффект. Следовательно, магнитокалорический эффект является информативным методом для исследования этих слабых взаимодействий.

Ванадат Ho обнаруживает пересечение уровней в относительно слабом (около 11 Тл) критическом поле вдоль тетрагональной оси [4–7], причем кроссовер сопровождается огромным скачком магнитного момента, порядка $8\mu_B$ на формулу, и огромным пиком дифференциальной восприимчивости. С

¹⁾ e-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

²⁾ J.-M. Broto, H. Rakoto.

ван-флековским поведением при низкой температуре связано значительное (~ 175) усиление эффективного ядерного момента ионов Ho в плоскости (001) [8], так что HoVO_4 является подходящим кандидатом для экспериментов по ядерному охлаждению [9]. Исследования магнитной восприимчивости вслед за охлаждением при размагничивании обнаруживают, что усиленные сверхтонкие ядерные моменты ионов ^{165}Ho упорядочиваются антиферромагнитно при 4.5 мК [10–12]. Магнитное поведение кристалла HoVO_4 в основном описывается в рамках формализма кристаллического поля (КП), однако некоторые особенности, а именно, сложный двухступенчатый характер магнитной аномалии при кроссовере, остаются необъясненными. Согласно исследованиям в статических магнитных полях, магнитные свойства очень чувствительны к температуре образца. Таким образом, величина и ширина пика дифференциальной восприимчивости могут использоваться как внутренний датчик для определения температуры образца для экспериментов в импульсном магнитном поле.

Для роста монокристаллов $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ ($x = 0, 0.5$) использовался хорошо известный метод спонтанной кристаллизации из раствора $\sim 5\%$ $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3$ в расплаве $\text{PbO-PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_3\text{BO}_3$. Размеры исследуемых кристаллов в направлениях вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси были порядка 3 и 1 мм, соответственно ($N_{\text{dmg}} < 0.2$). Мы измеряли намагниченность $M(H)$ и дифференциальную магнитную восприимчивость $dM/dH(H)$ кристаллов $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ в статическом и импульсном магнитных полях $H\parallel[001]$. Импульсные измерения выполнялись индукционным методом с использованием оборудования Национальной лаборатории импульсных магнитных полей (National Laboratory of Pulsed Magnetic Fields, Toulouse, France). Поле генерировалось при разряде батареи конденсаторов через медную катушку. Максимальное поле H_{max} достигалось за 20 мс, время уменьшения поля составляло ~ 100 мс. Меняя H_{max} (50, 30, 15 Тл), мы могли реализовать существенно различную величину скорости изменения dH/dt вблизи поля кроссовера. Ориентированный кристалл фиксировался внутри тefлоновой трубки (держатель образца) с помощью капли Araldite. Такая система обеспечивала надежное закрепление образца в течение импульса поля, хотя и несколько ухудшала тепловой контакт образца с ванной. Из исследований в статическом магнитном поле известно, что намагниченность кристалла HoVO_4 после кроссовера насыщается при $M_s^1 = 8.75 \mu_B$; это значение использовалось для калибровки магнитных

данных в импульсном магнитном поле. Разориентация магнитного поля по отношению к оси [001] в условиях нашего эксперимента не превышала $1-2^\circ$.

Измерения в статических магнитных полях кристалла HoVO_4 ясно обнаруживают два скачка на кривых $M(H)$ ниже 1.5 К с линейной зависимостью намагниченности между ними. Разделение на два скачка хорошо подтверждается двумя пиками на экспериментальных полевых производных (рис.1). Природа

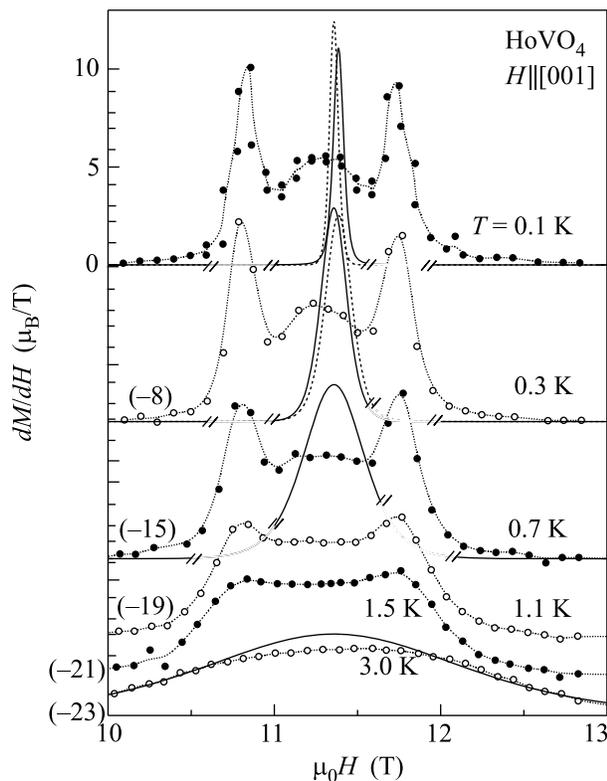


Рис.1. Экспериментальные полевые производные намагниченности кристалла HoVO_4 в статическом магнитном поле $H\parallel[001]$ для температур, указанных справа. Кривые смещены по вертикали; величины смещения указаны около кривых слева в скобках. Кривые рассчитаны с учетом только кристаллического поля при наличии ($\theta = 2^\circ$, штриховые линии) и без (сплошные линии) разориентации магнитного поля

двойной аномалии dM/dH неясна. Из-за резкого скачка на кривой намагничивания вблизи H_c возникает, как известно, смешанное состояние, где сосуществуют низкополевая и высокополевая фазы. Кроссовер в кристалле HoVO_4 сопровождается огромной магнитоупругой деформацией порядка 10^{-3} , что может влиять на доменную структуру смешанного состояния и приводить, в частности, к сложному виду пика dM/dH . Интересно, что разница $\Delta H = 1.1$ Тл между двумя пиками на кривых dM/dH ,

наблюдаемая в различных экспериментах, имеет порядок размагничивающего поля H_{dmg} для размагничивающего фактора $N_{dmg} = 1$. Магнитное упорядочение в $HoVO_4$ в магнитном поле вблизи кроссовера, по-видимому, маловероятно из-за особенностей электронной структуры иона Ho^{3+} .

Ниспадающие ветви петель в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси $[001]$ при различных начальных температурах T_0 (рис.2) обнаруживают резкие двухпиковые аномалии на

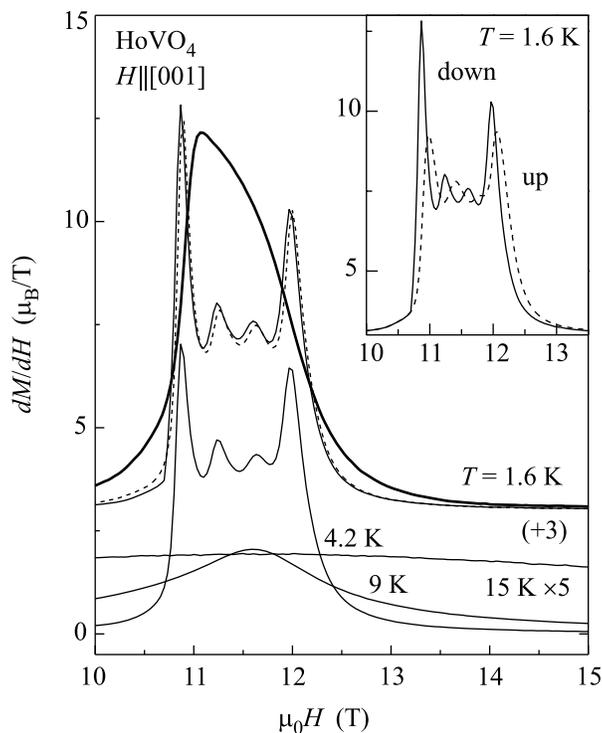


Рис.2. Экспериментальная дифференциальная магнитная восприимчивость dM/dH кристалла $HoVO_4$ (сплошная жирная линия для кристалла $Ho_{0.5}Y_{0.5}VO_4$) в импульсном магнитном поле $H||[001]$, характеризуемом скоростью изменения $dH/dt = 2.5 \cdot 10^2$ Тл/с для падающих ветвей и различных начальных температур (вставка: $dH/dt = 3 \cdot 10^3$ и $5.8 \cdot 10^2$ Тл/с для растущих и падающих ветвей). Данные для растущих ветвей магнитного поля показаны штриховыми линиями. Кривая при 15 К приведена в увеличенном масштабе

кривых dM/dH , которые гораздо резче, чем кривые в статическом магнитном поле при той же температуре. При $T_0 = 15$ К кривая $dM/dH(H)$ не имеет выраженного максимума, указывая практически на отсутствие скачка намагниченности при этой температуре. Небольшой, порядка 0.15 Тл по ширине, гистерезис наблюдается для $H_{max} = 50$ Тл (см. вставку на рис.2) за счет магнитной релаксации.

Когда H_{max} и dH/dt уменьшаются, гистерезис также уменьшается и исчезает для $H_{max} = 15$ Тл (сравните сплошную и штриховую кривые при 1.6 К). Для ниспадающих ветвей петель кривые $dM/dH(H)$ практически совпадают для любых исследуемых H_{max} . Средняя величина поля кроссовера $H_c = 11.4$ Тл хорошо совпадает с данными для статического магнитного поля. Как можно видеть из сравнения рис.1 и 2, пик восприимчивости в импульсном поле при самой низкой доступной температуре $T_0 = 1.6$ К существенно уже, чем пик при 1.5 К в статическом поле; его ширина близка к ширине пика, наблюдаемого при самой низкой температуре 0.1 К. Это свидетельствует об охлаждении образца вблизи поля кроссовера. Для кристалла $Ho_{0.5}Y_{0.5}VO_4$ два пика на кривых $dM/dH(H)$ шире и сливаются в один несимметричный широкий пик (жирная сплошная кривая на рис.2).

Далее мы приводим теоретическую модель, которая позволит нам качественно описать экспериментальные данные. Для расчета магнитных свойств кристаллов $Ho_{1-x}Y_xVO_4$ в сильных статических и импульсных магнитных полях мы используем гамильтониан, который включает гамильтониан КП, H_{CF} , записанный в терминах эквивалентных операторов O_n^m , зеемановский, H_Z , и билинейный, H_B , члены, а также гамильтониан сверхтонких взаимодействий H_{HF}

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

$$H_Z + H_B = -g_J \mu_B (\mathbf{H} + \mathbf{H}_B) \cdot \mathbf{J}, \quad (2)$$

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

$$H_{HF} = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}. \quad (3)$$

В этих выражениях B_n^m – параметры КП, α_J , β_J , γ_J – параметры Стевенса; g_J и μ_B – фактор Ланде и магнетон Бора, n и A_J – константы билинейных и сверхтонких взаимодействий, \mathbf{J} и \mathbf{I} ($I = 7/2$) – операторы электронного углового и ядерного спинового моментов, соответственно. Параметры КП B_n^m были получены в [7] на базе многочисленных экспериментальных данных, включая спектроскопические [4]; они хорошо согласуются с параметрами, полученными позже из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [13]. Гамильтониан сверхтонких взаимодействий H_{HF} описывает взаимодействие электронного и ядерного магнитного моментов во внешнем магнитном поле. В наших расчетах использовалась сверхтонкая константа $A_J = 39$ мК для свободного иона ^{165}Ho [14]. Расчеты магнитных свойств кристалла $HoVO_4$ в адиабатических условиях ниже

1 К без учета сверхтонких взаимодействий, как это делается для соединений с d -ионами, являются некорректными [3, 15].

Оценки наряду с экспериментальными результатами показали, что процесс намагничивания становится близок к адиабатическому при скоростях разворота поля порядка 10^2 – 10^3 Тл/с, если образец с размерами порядка нескольких миллиметров находится в хорошем тепловом контакте с охлаждающей ванной. Уменьшение скорости изменения поля до 1–10 Тл/с делает процесс намагничивания практически изотермическим. В адиабатическом режиме “элементарный” магнитокалорический эффект ΔT при изменении магнитного поля от H до $(H + \Delta H)$ описывается, как известно, формулой

$$\Delta T = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H T \frac{\Delta H}{C_H} = - \left(\frac{\partial S_{\text{mag}}}{\partial H} \right)_T T \frac{\Delta H}{C_H}, \quad (4)$$

где знак ΔT определяется знаком производной $(\partial M / \partial T)_H$. Полная теплоемкость C_H включает решеточный, $C_{\text{lat}} \sim (T/T_D)^3$, и магнитный, C_{mag} , вклады. Последний вклад обусловлен связанными электронно-ядерными моментами и рассчитывается на основе энергетического спектра иона Ho^{3+} с учетом сверхтонкого взаимодействия. За счет сверхтонкого взаимодействия каждый электронный уровень расщепляется на $(2I + 1)$ ядерных подуровней, что существенно влияет на магнитную теплоемкость. Для получения спектра и волновых функций иона Ho^{3+} проводилась численная диагонализация полного гамильтониана для каждого значения поля от 0 до 15 Тл с шагом $\Delta H = 0.01$ Тл и вычислялся “элементарный” магнитокалорический эффект. Адиабатический процесс полностью обратим, так что кривые $dM/dH(H)$ и $T(H)$ для возрастающего и падающего внешнего поля совпадают.

Расчеты в изотермическом режиме для поля $H \parallel [001]$ обнаруживают резкий пик на кривых $dM/dH(H)$ при низких температурах, в хорошем соответствии с экспериментальными данными (рис.1). Единственный рассчитанный пик (сплошная и штриховая кривые) полностью симметричен по отношению к двум экспериментальным и становится все более узким (0.2 Тл при 0.1 К), в соответствии с уменьшением термической заселенности верхнего уровня по обе стороны от кроссовера. Оба экспериментальных пика на кривых dM/dH имеют ширину и изменение с температурой того же порядка, что и единственный рассчитанный. Согласно численным расчетам, в адиабатическом режиме кристалл HoVO_4 вблизи кроссовера должен был бы

охлаждаться примерно до 0.02 К для магнитного поля, ориентированного строго вдоль тетрагональной оси (штриховая кривая $T(H)$ на вставке), так что резкий и очень узкий пик должен был бы иметь место на кривой $dM/dH(H)$ (не показан на рис.3).

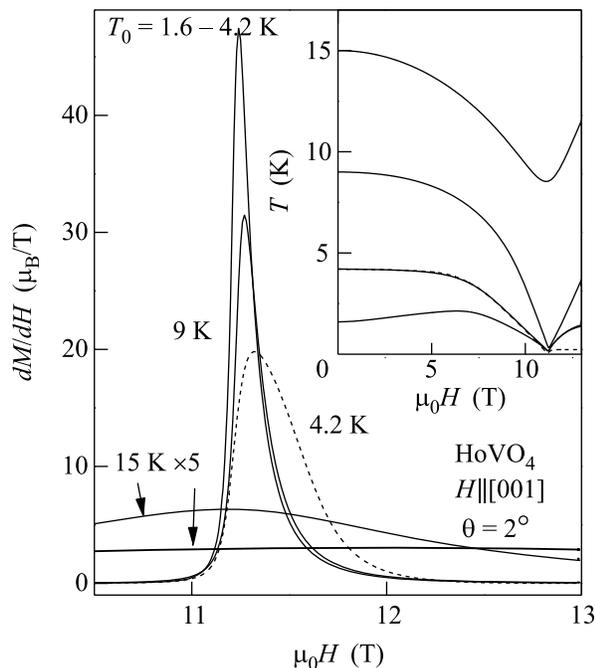


Рис.3. Рассчитанные адиабатические и изотермическая (сплошная жирная линия при $T_0 = 15$ К) кривые дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH кристалла HoVO_4 в магнитном поле H , отклоненном на угол $\theta = 2^\circ$ от оси $[001]$, для различных начальных температур T_0 . Эффект размативающего поля ($N_{\text{dmag}} = 0.2$) при $T_0 = 4.2$ К показан штриховой кривой. Кривые при 15 К приведены в увеличенном масштабе. На вставке показан магнитокалорический эффект $T(H)$ кристалла HoVO_4 при тех же условиях (штриховая кривая: $T_0 = 4.2$ К и $\theta = 0$)

Однако в реальном эксперименте имеется ряд причин, которые могут уменьшить пик на кривых dM/dH и сделать его шире. Прежде всего, должен быть рассмотрен эффект неизбежной разориентации поля от оси симметрии. При учете возможной разориентации магнитного поля порядка 2° пик dM/dH становится на порядок величины меньше и шире. Благодаря особенностям электронной структуры иона Ho^{3+} в кристалле HoVO_4 эффект разориентации не является столь подавляющим, как в TmPO_4 [3], и не маскирует полностью эффект сверхтонких взаимодействий. Уменьшение рассчитанного пика dM/dH за счет отрицательных билинейных взаимодействий почти компенсируется вкладом небольших квадрупольных взаимодействий, которые действуют

в направлении увеличения величины пика. Кроме того, вблизи поля кроссовера существенное значение может иметь эффект размагничивания, хотя размагничивающий фактор N_{dmg} для нашего образца не превышает 0.2. Комбинированный эффект разориентации и размагничивания с реальными параметрами приводит к пику, очень близкому по ширине к экспериментальному (штриховая кривая на рис.3).

Рассчитанные адиабатические пики dM/dH при $T_0 = 1.6$ и 4.2 К практически совпадают и очень близки по ширине к экспериментально наблюдаемым в импульсном магнитном поле. При более высокой температуре, $T_0 = 15$ К, экспериментальная магнитная аномалия (показана в большем масштабе) становится ближе к рассчитанному изотермическому пику, чем к адиабатическому. Следовательно, в этой температурной области имеет место изменение режима намагничивания, а при 9 К реализуется, по видимому, промежуточный режим.

Таким образом, мы представили результаты первого экспериментального наблюдения отрицательно магнитокалорического эффекта в синглетном парамагнетике HoVO_4 вблизи пересечения уровней. Сравнительные исследования магнитных аномалий кристалла HoVO_4 в статическом и импульсном магнитных полях позволили нам оценить температуру образца и магнитокалорический эффект вблизи поля кроссовера при адиабатическом процессе намагничивания в импульсном магнитном поле. Наши численные расчеты в рамках формализма КП в адиабатическом режиме с учетом различных взаимодействий, включая сверхтонкие, качественно описывают эксперимент и позволяют выявить существенные взаимодействия и факторы, влияющие на магнитные характеристики и магнитокалорический эффект в кристалле HoVO_4 .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 07-02-01043) и EuroMagNet (EU контракт RII3-CT-2004-506239).

1. M. D. Kuz'min and A. M. Tishin, *Cryogenics* **32**, 545 (1992).
2. R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, A. V. Kopylov et al., *JMMM* **170**, 233 (1997).
3. A. Kirste, M. von Ortenberg, A. A. Demidov et al., *Physica B* **336**, 335 (2003).
4. J. E. Battison, A. Kasten, M. J. M. Leask, and J. B. Lowry, *J. Phys. C* **10**, 323 (1977).
5. B. Bleaney, J. F. Gregg, P. Hansen et al., *Proc. R. Soc. London A* **416**, 63 (1988).
6. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 1613 (1986).
7. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).
8. B. Bleaney, F. H. N. Robinson, and M. R. Well, *Proc. R. Soc. London A* **362**, 179 (1978).
9. B. Bleaney, *Physica* **69**, 317 (1973).
10. H. Suzuki, N. Nambudripad, B. Bleaney et al., *J. Phys. (Paris) Colloq.* **39**, C6-800 (1978).
11. H. Suzuki, T. Ohtsuka, S. Kawarazaki et al., *Solid State Commun.* **49**, 1157(1984).
12. B. Bleaney, *Proc. R. Soc. London A* **370**, 313 (1980).
13. S. Skanthakumar, C.-K. Loong, L. Soderholm et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12451 (1995).
14. B. Roessli, P. Fischer, U. Staub et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 6337 (1994).
15. Z. A. Kazei, A. Kirste, N. P. Kolmakova et al., *JMMM* **224**, 76 (2001).