

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СИНГЛЕТНЫХ ПАРАМАГНЕТИКАХ HoVO_4 И $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ В СИЛЬНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

З. А. Казей^{a*}, В. В. Снегирев^a, М. Гоаран^b, Л. П. Козеева^c, М. Ю. Каменева^c

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

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

^c *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 августа 2007 г.

Проведены сравнительные исследования поглощения микроволнового излучения в импульсных магнитных полях до 40 Тл в области низких температур в тетрагональных синглетных парамагнетиках HoVO_4 (структура циркона) и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 6$, структура слоистого перовскита), для которых характерна синглет-дублетная схема нижних уровней иона Ho^{3+} в кристаллическом поле. Для HoVO_4 в магнитном поле вдоль тетрагональной оси кристалла эксперимент обнаруживает ряд резонансных линий поглощения на длинах волн 871, 406, 305 мкм, соответствующих электронным переходам между низколежащими уровнями иона Ho^{3+} в кристаллическом поле. Положения и интенсивности наблюдаемых линий поглощения в HoVO_4 достаточно хорошо описываются в рамках формализма кристаллического поля с известными параметрами взаимодействия. Для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ на экспериментальных спектрах на длине волны 871 мкм наблюдаются широкие резонансные линии поглощения на фоне сильного нерезонансного поглощения. Обсуждается влияние низкосимметричных (орторомбической и моноклинной) компонент кристаллического поля, отклонения магнитного поля от оси симметрии и различных парных взаимодействий на спектры поглощения в кристаллах HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

PACS: 71.70.Ch, 71.70.-d, 75.40.Mg, 76.30.Kg

1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные (РЗ) окисные соединения HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 6.0$) при комнатной температуре обладают тетрагональными структурами соответственно циркона RXO_4 (пространственная группа $I4_1/amd$) и слоистого перовскита (пространственная группа $P4/mmm$), в которых РЗ-ионы занимают позиции с высокой локальной симметрией [1–3]. Электронная структура иона Ho^{3+} в исследуемых соединениях и, в частности, схема низколежащих уровней основного мультиплетта 5I_8 ,

расщепленного в тетрагональном кристаллическом поле (КП), обнаруживает ряд общих черт.

Согласно спектроскопическим исследованиям HoVO_4 [4] нижними уровнями являются, соответственно, синглет Γ_1 и дублет Γ_5 при $E = 30$ К; следующие синглет Γ_4 и дублет Γ_5 образуют случайный триплет при $E = 68$ К. В тетрагональном купрате $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, согласно экспериментам по неупругому рассеянию нейтронов [5–7], нижними уровнями являются синглет Γ_4 и возбужденный дублет Γ_5 , разделенные щелью порядка 13 К. Следующие два возбужденных синглета, образующие «квазидублет», отделены щелью порядка 45 К. Исследования спектров неупругого рассеяния

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

нейтронов в зависимости от содержания кислорода x показывают, как первый и второй возбужденные синглеты в орторомбическом соединении сближаются и сливаются в дублет в тетрагональном соединении при $x < 6.4$. Таким образом, в обоих соединениях ион Ho^{3+} имеет синглет-дублетную схему нижних уровней, обуславливающую особенности их магнитного поведения при низких температурах.

Расчеты с параметрами КП, определенными из эксперимента, предсказывают необычные магнитные свойства кристаллов HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при низких температурах: немонотонные температурные зависимости восприимчивостей первого $\chi_M(T)$ и третьего $\xi_M^{(3)}(T)$ порядков для магнитного поля вдоль оси $[001]$, а также эффекты пересечения уровней в сильных полях. Детальное экспериментальное исследование магнитных свойств HoVO_4 действительно обнаружило предсказываемые магнитные аномалии. Пересечение уровней энергии синглета Γ_1 , который слабо зависит от поля, и подуровня дублета Γ_5 в HoVO_4 было обнаружено вблизи $H = 12$ Тл при исследованиях рассеяния света [4, 8]. Это пересечение энергетических уровней, согласно исследованиям в постоянных [9] и импульсных [10] магнитных полях, сопровождается большим скачком намагниченности, порядка $8\mu_B$, в области низких температур. Кроме того, эти эксперименты ясно показывают двухступенчатый характер кроссовера при температуре ниже примерно 3 К. Отметим, что в HoVO_4 квадрупольные (ян-теллеровские, ЯТ) взаимодействия недостаточно велики, чтобы привести к спонтанному квадрупольному упорядочению, но проявляют себя в виде наблюдаемых эффектов.

Расчеты эффекта Зеемана в соединениях $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с определенными из эксперимента параметрами КП также предсказывают пересечение уровней энергии ионов Ho^{3+} для магнитного поля $H \parallel [001]$, при этом поле кроссовера составляет 4.2 Тл [11, 12]. Эксперимент, однако, не обнаруживает ожидаемых магнитных аномалий [13]. Таким образом, наблюдаемое магнитное поведение кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при низких температурах не согласуется с рассчитанной электронной структурой иона Ho^{3+} , полученной в работах [5–7]. Схема низколежащих энергетических уровней, по-видимому, не вызывает сомнения, тогда как их волновые функции должны быть уточнены. Хотя эти функции адекватно описывают интенсивности переходов в спектрах неупругого рассеяния нейтронов, это решение, по-видимому, не является единственным.

Ван-флековский характер поведения магнитной восприимчивости в HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ не благо-

приятствует упорядочению магнитной подсистемы. Действительно, для того чтобы индуцировать упорядочение магнитных моментов ионов Ho^{3+} требовалась бы билинейная константа, превышающая 10 К (без учета сверхтонких взаимодействий), т. е. на порядок больше характерной для этих соединений. Измерения магнитной восприимчивости HoVO_4 при адиабатическом размагничивании обнаружили антиферромагнитное упорядочение усиленных сверхтонких ядерных моментов ионов ^{165}Ho при 4.5 мкК [14–16]. Аналогично, синглетный парамагнетик $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ обнаруживает связанное электрон-ядерное упорядочение при температуре $T_N = 0.19$ К, которая убывает до $T_N = 0.10$ К при уменьшении кислородного индекса до $x = 6.8$ [17].

Таким образом, хотя схема низколежащих уровней иона Ho^{3+} в кристаллах HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в принципе очень похожа, их магнитное поведение различается и для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ эксперимент обнаруживает ряд особенностей, которые не объясняются в рамках простой модели кристаллического поля. Дополнительные сравнительные исследования статических и динамических физических свойств этих кристаллов вблизи пересечения уровней и, в частности, с использованием техники микроволнового поглощения могут быть, на наш взгляд, очень полезными. Исследования спектров микроволнового поглощения в сильном магнитном поле дают прямую информацию о нижней части спектра иона Ho^{3+} : положении уровней, величине и анизотропии g -факторов, матричных элементах соответствующих операторов и др. Имеющаяся информация о параметрах взаимодействия для исследуемых соединений, полученная из независимых экспериментов, позволила нам выполнить численные расчеты спектров микроволнового поглощения в рамках формализма КП с учетом низкосимметричных полей и провести их сравнение с экспериментальными данными.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Спектры микроволнового поглощения исследовались в геометрии Фарадея на длинах волн 871, 406, 305 мкм в магнитных полях до 40 Тл и температурах от 4.2 до 60 К. Возбуждения в далекой инфракрасной области получались с использованием резонатора Фабри–Перо, оптически накаченного лазером на CO_2 .

Для роста кристаллов HoVO_4 использовался метод спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на основе $(\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_3\text{BO}_3)$ из платиновых тиглей. Кристаллы были прозрачны и слегка окрашены; их размеры в направлении, перпендикулярном тетрагональной оси, составляли порядка (3×3) мм². Монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ были выращены методом раствора в расплаве из алундовых тиглей. Выращенные таким образом кристаллы далее отжигались при температуре около 900 °С в течение 10 ч в воздухе с последующей закалкой до комнатной температуры, для того чтобы уменьшить содержание кислорода до $x \approx 6.0$ и перевести образцы в тетрагональную фазу. По данным химического и микроанализа катионное соотношение для этих кристаллов соответствовало 1:2:3 с точностью определения. Массовая концентрация Al в кристаллах не превышала 0.5 %, так что их состав можно представить в виде $\text{HoBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_x$. Для измерения использовались кристаллы в форме пластинок, имеющих размеры порядка (3×4) мм² в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси.

Исследуемые кристаллы, как оказалось, сильно поглощают на используемых длинах волн. Поэтому измерения проводились на тонких пластинках, толщина которых перпендикулярно тетрагональной оси, составляла около 0.1 мм. Измерения спектров микроволнового поглощения в сильном магнитном поле вдоль трудной оси на свободном кристалле, как показывает опыт, невозможны из-за вращающего момента, возникающего при небольшой разориентации поля. Чтобы предохранить образцы от разрушения во время импульса поля, нам приходилось помещать их в каплю эпоксидной смолы. Разориентация поля от тетрагональной оси [001] в условиях нашего эксперимента была одинакова для всех длин волн и температур и не превышала примерно 2–3° для HoVO_4 и 1° для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

3. СПЕКТРЫ МИКРОВОЛНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

HoVO_4 , $\mathbf{H} \parallel [001]$. Интенсивности микроволнового излучения с длиной волны 871 мкм, 406 мкм, 305 мкм, прошедшего через кристалл HoVO_4 (прозрачность), в зависимости от приложенного магнитного поля вдоль тетрагональной оси [001] при различных температурах приведены на рис. 1. Для каждой длины волны спектры при различных температурах приведены в одинаковом масштабе и смещены вдоль ординаты на произвольную величину.

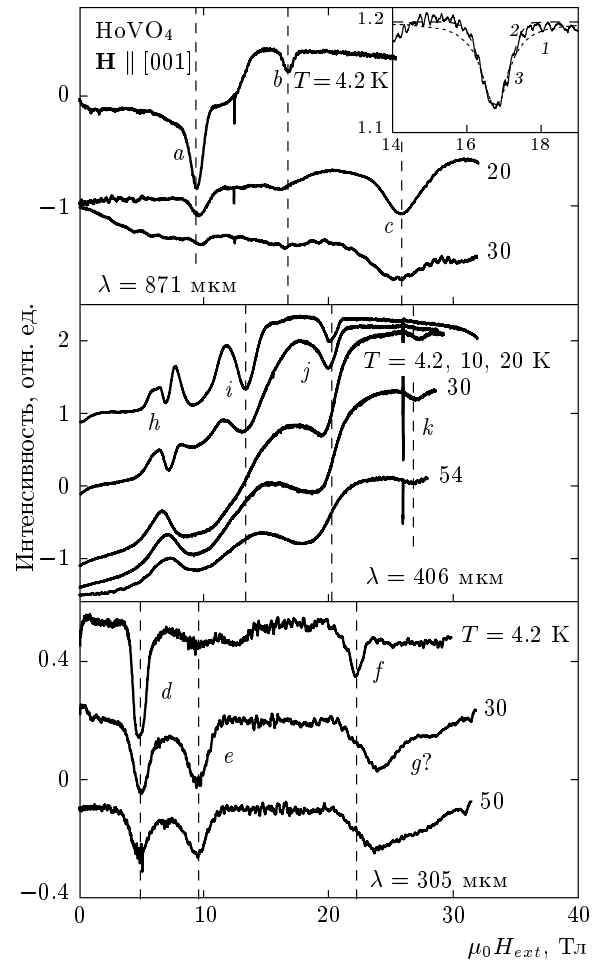


Рис. 1. Экспериментальные спектры микроволнового поглощения кристалла HoVO_4 в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длинах волн 871, 406, 305 мкм (на каждой длине волны спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину). Линии $a-k$ соответствуют переходам между уровнями энергии иона Ho^{3+} , показанным на рис. 3. На вставке показана аппроксимация экспериментальной линии поглощения (кривая 1) при $H = 17$ Тл гауссовской (кривая 2) и лоренцевской (кривая 3) формами линии

Спектры поглощения на разных длинах волн имеют некоторые общие черты. В частности, на всех длинах волн симметрично относительно поля кроссовера $H_c = 12$ Тл наблюдаются две резонансные линии поглощения (например, на длине волны 305 мкм линии d и f), расстояние между которыми тем больше, чем больше энергия фотона. Эти линии соответствуют переходам между пересекающимися уровнями энергии.

Рассмотрим более подробно особенности спектров на длине 871 мкм. При $T = 4.2$ К наблюдаются две резонансные линии, a и b , различной интенсивности вблизи $H = 9$ Тл и $H = 17$ Тл. Эти линии соответствуют переходам с основного уровня на ближайший возбужденный, поскольку их интенсивность уменьшается при повышении температуры. Отметим асимметричную форму низко полевого линии поглощения a , которая обнаруживает большой «хвост» со стороны слабых полей. При повышении температуры в спектре появляется новая линия поглощения c вблизи $H = 26$ Тл, связанная с переходом с низколежащего возбужденного уровня. Кроме того, при $T = 4.2$ К наблюдается сильное поглощение в интервале полей от нуля до 14 Тл. Резкое изменение этого поглощения в интервале (10–14) Тл совпадает с резким увеличением намагниченности. Нерезонансное поглощение уменьшается при повышении температуры и почти исчезает при $T = 20$ К.

В спектре на длине волны 305 мкм при $T = 4.2$ К наблюдаются две резонансные линии, d и f , вблизи $H = 5$ Тл и $H = 22$ Тл, соответствующие переходам с основного уровня на возбужденный. При повышении температуры появляются две новые линии, e и g , вблизи $H = 10$ Тл и $H = 25$ Тл, обусловленные переходами с низколежащих возбужденных уровней. Спектр поглощения на длине 406 мкм является более сложным. Наряду с резонансными линиями поглощения h, i, j, k соответственно при $H = 7, 13, 20, 27$ Тл, в спектре имеются также дополнительные широкие нерезонансные линии поглощения. По нашему мнению, это поглощение может быть обусловлено переходами между уровнями в кристаллическом поле, характеризующимися большими матричными элементами $\langle i | J_{\perp} | j \rangle$, для которых энергии близки к (но не точно удовлетворяют) резонансному условию $E_j - E_i = hc/\lambda$. Для $\lambda = 406$ мкм дополнительные линии поглощения, как будет показано далее, могут появиться за счет небольшой, порядка $3-5^\circ$, разориентации поля от тетрагональной оси.

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\mathbf{H} \parallel [001]$. Наши исследования показали, что кристаллы Ho-купрата на исследуемых длинах волн обнаруживают сильное нерезонансное поглощение, обусловленное, по-видимому, носителями заряда. Поэтому надежно резонансное поглощение удалось наблюдать и исследовать только на длине волны 871 мкм. Типичный спектр в полях до 20 Тл показан на рис. 2. На фоне большого нерезонансного поглощения, обнаруживающего широкий максимум в области (10–15) Тл, видны несколько более слабых резонансных линий. Эти линии хотя и не разрешаются отчетливо по полю, достаточно

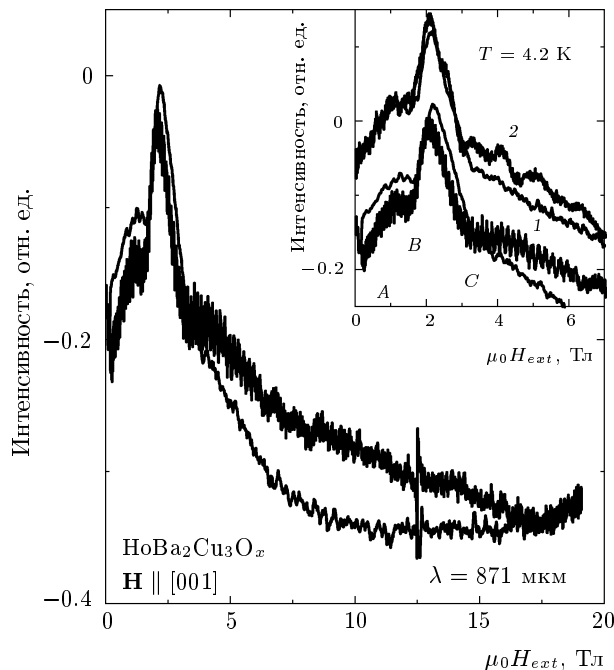


Рис. 2. Экспериментальный спектр микроволнового поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длине волны 871 мкм при $T = 4.2$ К. На вставке показан спектр в области слабых полей для двух различных импульсов поля

хорошо воспроизводятся от опыта к опыту (ср. кривые 1 и 2 на вставке рис. 2). Отметим прежде всего две линии B и C , расположенные практически симметрично относительно минимума при $H = 2.5$ Тл, а также значительное поглощение (линия A) в интервале полей от 0 до 1.5 Тл.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

4.1. Гамильтониан и расчет спектров поглощения

Полный гамильтониан для одного $4f$ -иона в общем случае включает гамильтониан кристаллического поля H_{CF} , зеемановский член H_Z , описывающий взаимодействие углового момента \mathbf{J} с внешним полем \mathbf{H} (с учетом размагничивающих эффектов), а также гамильтониан билинейных H_B и квадрупольных H_{QT} взаимодействий [9, 18]:

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

Используя метод эквивалентных операторов [19] и приближение молекулярного поля для парных взаи-

модействий, эти члены можно записать в виде (более подробно см., например, [18])

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

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

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

(n — параметр билинейного обмена),

$$H_{QT} = -G^\alpha \langle O_2^0 \rangle O_2^0 - G^\gamma \langle O_2^2 \rangle O_2^2 - G^\delta \langle P_{xy} \rangle P_{xy} - \left(P_{xy} = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \right). \quad (5)$$

В этих выражениях O_n^m и B_n^m ($n = 2, 4, 6; m = 0, 4; m \leq n$) — соответственно операторы Стевенса и параметры кристаллического поля, $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ — параметры Стевенса, g_J и μ_B — фактор Ланде и магнетон Бора. В обеих исследуемых структурах РЗ-ионы занимают в ячейке эквивалентные позиции, для которых ориентация локальных осей анизотропии одинакова и совпадает с осями тетрагональной ячейки кристалла. Отметим, что в исследуемых кристаллах HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ может иметь место также небольшая орторомбическая или моноклинная компонента КП. При этом в случае орторомбического КП в гамильтониане (2) появляются четыре дополнительных члена типа $B_n^2 O_n^2$, из которых наибольший эффект обусловлен членом второго порядка $B_2^2 O_2^2$. Аналогично для описания моноклинной компоненты КП в первом приближении можно использовать член второго порядка $B_2^1 O_2^1$.

Парные билинейные и квадрупольные взаимодействия в гамильтониане (1), определяющем электронную структуру магнитного иона, описываются наблюдаемыми значениями операторов $\langle \mathbf{J} \rangle$ и $\langle O_2^m \rangle$, т.е. сами зависят от электронной структуры. Поэтому определение электронной структуры при учете парных взаимодействий проводилось самосогласованным образом методом итераций и с максимальными возможными значениями величин $\langle \mathbf{J} \rangle$ и $\langle O_2^m \rangle$ в качестве начального решения. Предыдущие исследования и анализ показали, что квадрупольные взаимодействия, описываемые членом H_{QT} , достаточно малы как в HoVO_4 [9], так и в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [13], и не приводят к заметным эффектам в спектрах микроволнового поглощения. Билинейные взаимодействия H_B также в дальнейшем полагаются равными нулю, поскольку эффект от них, как оказалось, очень мал.

Уровни энергии E_i и волновые функции $|i\rangle$ иона Ho^{3+} получаются при численной диагонализации полного гамильтониана H (1) для заданных значений (H, T) . Рассчитанная электронная структура иона Ho^{3+} далее позволяет рассчитать относительную интенсивность резонансных линий поглощения, Int , соответствующих различным переходам между уровнями i и j основного мультиплетта, расщепленного в кристаллическом поле:

$$\text{Int} \sim g_J^2 \mu_B^2 \sum_i \sum_{j>i} (f_i - f_j) \langle i | J_\alpha | j \rangle \langle j | J_\alpha | i \rangle g(E) \quad (6)$$

$(\alpha = x, y, xy),$

где разность больцмановских факторов $f_m = \exp(-E_m/k_B T)/Z$ ($m = i, j; Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$) учитывает разную заселенность уровней i и j . В продольной геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}$ и для магнитного поля вдоль тетрагональной оси [001] в формулу входят матричные элементы $\langle i | J_\alpha | j \rangle$ операторов J_x, J_y . Для ориентации магнитного поля вдоль осей [100] и [110] расчеты проводились в системе координат, повернутой так, чтобы ось квантования совпадала с направлением поля, с использованием известных для такого поворота преобразований операторов Стевенса и параметров КП [20]. Форма линии $g(E)$ и ширина линии по энергии σ_E определялись из экспериментального спектра на длине 871 мкм для резонансной линии вблизи 15 Тл.

Форма линии $g(E)$ в нашем эксперименте, как оказалось, лучше описывается гауссовской функцией

$$g(E) = \exp \left[-\frac{(E - E_{ij})^2}{2\sigma_E^2} \right] / \left(\sqrt{2\pi} \sigma_E \right),$$

$$E_{ij} = E_j - E_i,$$

чем лоренцевской функцией (см. вставку на рис. 1). Ширина линии по магнитному полю $\sigma = \sigma_H = \sigma_E / (\partial E_{ij} / \partial H)$ определяется шириной линии по энергии σ_E и производной $\partial E_{ij} / \partial H$, т.е. зависимостью разности энергий E_{ij} от магнитного поля вблизи резонансного поля H_{ij} . Изменение ширины и формы линии в зависимости от температуры и энергии не учитывалось. Отметим, что из-за конечной ширины линии σ_H заметное поглощение может наблюдаться в области $(H_{ij} \pm \sigma_H)$ вблизи резонансного поля H_{ij} , что в случае малой производной $(\partial E_{ij} / \partial H)$ может приводить к широким асимметричным линиям.

Для расчета спектров резонансного поглощения сначала находились резонансные поля H_{ij} , при ко-

торых выполняется условие $E_j - E_i = hc/\lambda$, затем по формуле (6) с $g(E) = 1$ рассчитывались интегральные интенсивности линий поглощения при H_{ij} и, наконец, интенсивность поглощения «размывалась» в соответствии с экспериментальной формой линии $g(E)$ (первый метод расчета). Кроме того, использовался другой способ расчета резонансного поглощения. Для различных значений H с шагом $\Delta H = 0.01$ Тл рассчитывались матричные элементы $\langle i | J_\alpha | j \rangle$ с учетом бoльцмановского фактора для каждой пары уровней i, j и умножались на функцию $g(E)$, которая учитывала, насколько разность энергий ($E_j - E_i$) близка к резонансному условию (второй метод расчета). Отметим, что в большинстве случаев (в отсутствие «квазирезонансного» поглощения) этот метод расчета приводит практически к такому же результату, что и первый метод, при учете изменения нормировки. Второй метод, более чувствительный к форме линии $g(E)$, использовался при расчете интенсивностей линий поглощения для переходов между уровнями, расщепленными в кристаллическом поле, для которых энергии близки (но не точно удовлетворяют) резонансному условию $E_j - E_i = hc/\lambda$ («квазирезонансное» поглощение) и которые при этом характеризуются большими матричными элементами $\langle i | J_\alpha | j \rangle$.

Длительность импульса в наших экспериментах была такова, что процесс намагничивания можно рассматривать как близкий к адиабатическому для растущего поля и к промежуточному для падающего. Это требует учета магнитокалорического эффекта (МКЭ) при анализе экспериментальных данных. Для адиабатического режима магнитокалорический эффект ΔT при изменении поля от H до $H + \Delta H$ рассчитывался по известной формуле:

$$\Delta T = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \frac{T \Delta H}{C_H}, \quad (7)$$

с шагом $\Delta H = 0.01$ Тл, где полная теплоемкость C_H включала решеточную и магнитную теплоемкости.

4.2. Параметры кристаллического поля и эффект Зеемана

Необходимой предпосылкой для расчета эффекта Зеемана и резонансного поглощения является надежная информация о кристаллическом поле, поэтому сначала были проанализированы имеющиеся данные для HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Для HoVO_4 имеется ряд работ, в которых были получены очень близкие наборы параметров КП [4, 8, 9, 21, 22], при-

веденные в таблице. Оптимизация магнитных данных [9] дает набор параметров 1, который очень близок к наборам 3 и 4. Параметры КП, полученные из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [22] (пересчитанные к формализму операторов Стевенса, набор 2), использовались с коэффициентом 0.9 (набор 2с), чтобы скорректировать несколько большие расстояния между низколежащими уровнями энергии, по сравнению с другими наборами.

Проблема КП и электронной структуры иона Ho^{3+} в слоистом перовските $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ до настоящего времени не решена. Существуют многочисленные исследования с использованием нейтронной спектроскопии магнитных возбуждений в серии соединений $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода [5–7]. Эта техника дает прямую информацию о расщеплении основного мультиплета. Однако хотя спектры неупругого рассеяния нейтронов относительно легко анализировать в терминах магнитных дипольных матричных элементов, определение единственного набора из пяти параметров КП для тетрагональной симметрии требует одновременного анализа магнитных данных.

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ позволили восстановить структуру основного мультиплета, расщепленного в кристаллическом поле, и определить параметры КП на базисе основного мультиплета [5, 6] или с учетом смешивания по J или L - S -смешивания [7]. Для формализма эквивалентных операторов параметры КП, определенные в формализме тензорных операторов, должны быть перенормированы и дополнительно скорректированы, чтобы учесть некоторое изменение положения энергетических уровней за счет J -или L - S -смешивания. Без дополнительной корректировки перенормированный набор параметров КП из работы [7] (набор 3р), как оказалось, приводит к схеме энергетических уровней, сильно отличающейся от экспериментальной. Это обусловлено конкуренцией различных членов в гамильтониане КП кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, которая приводит к существенному изменению низколежащих уровней при небольших изменениях параметров КП, например, к схеме с нижним основным дублетным уровнем. Кроме того, в случае $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ расщепление основного мультиплета в КП достаточно велико и межмультиплетное смешивание, по-видимому, играет существенную роль. Отметим различную величину параметра B_2^0 для наборов 1р и 3р, причем его величина для набора 3р находится в лучшем согласии с наблюдаемой величиной магнитной анизотропии в области высоких температур.

Различные наборы параметров КП для тетрагональных кристаллов HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в формализме операторов Стевенса

Соединение	Набор	B_2^0 , К	B_4^0 , К	B_4^4 , К	B_6^0 , К	B_6^4 , К	Ссылка
HoVO_4	1	-126	55	1105	-62	-112	[9]
HoVO_4	2	-118	54	1340	-67	-115	[22] ^{*)}
HoVO_4	2cr	-106	48.6	1206	-60.3	-103.5	—
HoVO_4	3	-127	57	1114	-61	-112	[8]
HoVO_4	4	-131	66	1087	-65	-132	[21]
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	1p	240.5	-331.2	1499	39.6	1296	[5]
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2p	40.7	-298	1643	39.6	1296	—
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3p	40.7	-49.1	2043	2.7	952	[7]

^{*)} На базисе 97 состояний

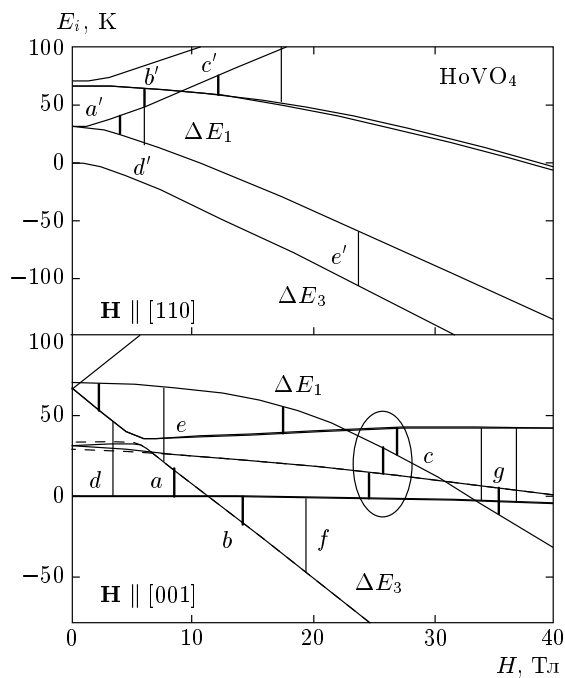


Рис. 3. Эффект Зеемана кристалла HoVO_4 для магнитного поля вдоль осей [001] (внизу) и [110] (наверху), рассчитанный без учета парных взаимодействий для набора 1 параметров КП (таблица). Переходы $a-g$ между уровнями энергии иона Ho^{3+} на длинах волн 871, 305 мкм ($\Delta E_1 = 16.4$ К, $\Delta E_3 = 46.8$ К) соответствуют линиям поглощения, показанным на рис. 1. Влияние небольшой орторомбической компоненты КП показано штриховыми линиями

Для HoVO_4 все известные наборы параметров КП из таблицы дают качественно похожие спектры микроволнового поглощения. Далее, если это специально не оговорено, приводятся и обсуждаются спектры, рассчитанные для набора 1 параметров КП. На рис. 3 показано расщепление уровней энергии иона Ho^{3+} (эффект Зеемана) в кристалле HoVO_4 для набора 1 в магнитном поле соответственно вдоль осей [001] и [110]. Общее расщепление мультиплета при $H = 0$ составляет порядка 420 К. На рис. 3 представлены данные только для шести нижних уровней, которые определяют основные особенности спектров микроволнового поглощения в нашем эксперименте. Резонансные переходы на длинах волн 871 и 305 мкм ($\Delta E_1 = 16.4$ К, $\Delta E_3 = 46.8$ К) показаны в виде вертикальных отрезков соответствующей длины. Показаны только переходы, интенсивность которых составляет не менее 5–10 % от интенсивности самой сильной линии. Обозначения переходов от a до g соответствуют линиям поглощения на экспериментальных спектрах для $\mathbf{H} \parallel [001]$, показанным на рис. 1. Небольшая орторомбическая компонента КП, как видно на рис. 3 (штриховые линии), приводит к расщеплению первого возбужденного дублета. Видно также, что на длинах волн 871 и 305 мкм имеются две линии поглощения, соответствующие переходам между пересекающимися уровнями и расположенные практически симметрично относительно поля кроссовера $H_c = 11.4$ Тл. Для перпендикулярной ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [110]$ разрешенных по энергии переходов между нижними уровнями иона Ho^{3+} ожидается меньше.

Расщепление уровней энергии иона Ho^{3+} в кристалле $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (пять нижних уровней) для на-

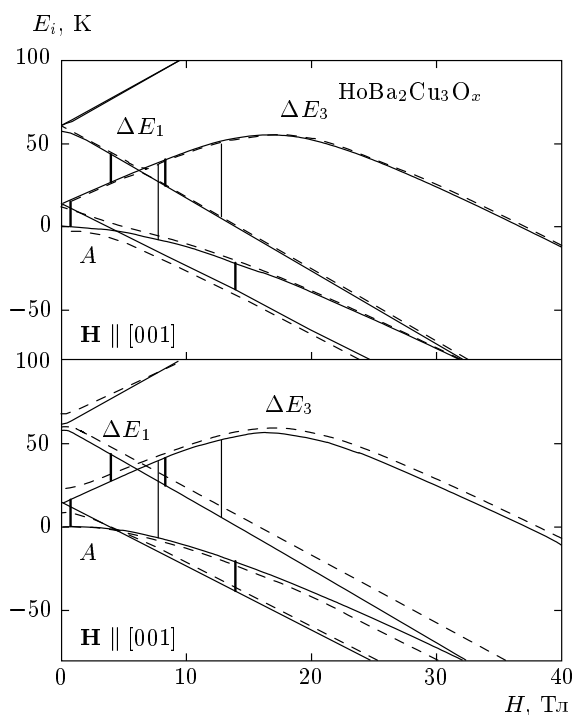


Рис. 4. Эффект Зеемана кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для магнитного поля вдоль тетрагональной оси $[001]$, рассчитанный без учета парных взаимодействий для набора $2p$ параметров КП (таблица). Штриховыми линиями показано влияние небольшой орторомбической ($B_2^0 = 72$ К, внизу) или моноклинной ($B_2^1 = 150$ К, наверху) компонент КП. Разрешенные переходы между уровнями энергии иона Ho^{3+} на длинах волн 871, 305 мкм ($\Delta E_1 = 16.4$ К, $\Delta E_3 = 46.8$ К) показаны вертикальными линиями соответствующей длины

бора $2p$ в магнитном поле вдоль оси $[001]$ показано на рис. 4. Общее расщепление основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} составляет порядка 900 К (74 мэВ) при $H = 0$ как в тетрагональной, так и в орторомбической структуре. Видно, что на длине волны 871 мкм ожидаются две линии поглощения, соответствующие переходам между пересекающимися уровнями и расположенные по обе стороны от поля кроссовера $H_c = 4.2$ Тл. Эффекты от небольшой орторомбической и моноклинной компонент КП показаны штриховыми линиями соответственно на нижней и верхней частях рисунка. Орторомбическая компонента обуславливает заметное расщепление первого возбужденного дублета, тогда как моноклинная компонента приводит, главным образом, к возникновению заметной щели между пересекающимися уровнями вблизи H_c . Для перпендикулярной ориентации

поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ (не показана на рисунке) разрешенных по энергии переходов между нижними уровнями иона Ho^{3+} ожидается меньше.

Оба исследуемых соединения характеризуются синглет-дублетной схемой нижних уровней, которая обуславливает особенности их магнитного поведения для ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [001]$. В кристаллическом поле ванадата основное состояние иона Ho^{3+} соответствует немагнитному синглету с волновой функцией $\{-0.23|4\rangle + 0.95|0\rangle + 0.23|-4\rangle + \dots\}$ и практически нулевой величиной $g_z = dE_1/dH_z$, отделенному щелью порядка 31 и 68 К от первого возбужденного дублета и следующего случайного триплета. Отметим, что для набора $2c$ нижние части спектра иона Ho^{3+} очень похожи, за исключением инверсного положения дублета и синглета, образующих случайный триплет. Характер магнитных аномалий вблизи кроссовера и величина критического поля $H_c \approx 11.4$ Тл практически одинаковы для наборов 1 и $2c$ параметров КП.

В структуре слоистого перовскита $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для параметров КП из работы [6] нижние синглетный и дублетный уровни разделены щелью порядка 13 К и их волновые функции в представлении J, J_z имеют соответственно вид $\{0.54|6\rangle - 0.46|2\rangle - 0.46|-2\rangle + 0.54|-6\rangle\}$ и $\{0.64|\pm 7\rangle + 0.72|\pm 3\rangle + \dots\}$. Синглетное состояние характеризуется более сильной зависимостью от поля $g_z = dE_1/dH_z = 0.87$, так что магнитные аномалии вблизи пересечения уровней при сравнимых условиях менее выражены, чем в HoVO_4 .

Немагнитный основной синглет обуславливает ван-Флековское поведение кристаллов HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Малая величина восприимчивостей первого и третьего порядков, особенно для HoVO_4 , наблюдаемая вдоль трудной оси $[001]$ при низкой температуре, является следствием слабой зависимости энергии основного состояния от поля. Для HoVO_4 волновая функция основного состояния на 95 % состоит из компоненты $|0\rangle$, что обуславливает близкое к нулю значение M_z в полях ниже критического при низких температурах. Для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ заметный вклад состояний $\pm|6\rangle$ в волновую функцию основного синглета приводит к более быстрому росту намагниченности в поле $\mathbf{H} \parallel [001]$. При этом для обоих соединений выполняется условие, необходимое для пересечения с возбужденным магнитным уровнем, который расположен достаточно близко по энергии.

Таким образом, особенности спектра и волновых функций иона Ho^{3+} в исследуемых соединениях благоприятны для пересечения энергетических уровней

для магнитного поля вдоль тетрагональной оси. Согласно расчетам, для HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ожидается качественно похожее поведение. Энергия основного синглета слабо уменьшается в поле $\mathbf{H} \parallel [001]$, тогда как один из возбужденных дублетов сильно расщепляется. В результате нижняя компонента расщепленного дублета с большой компонентой $\langle M_z \rangle$ магнитного момента приближается и пересекает в критическом поле H_c основной синглет. В рамках используемого гамильтониана для магнитного поля, ориентированного строго вдоль оси $[001]$, между пересекающимися уровнями при кроссовере щели нет и щель остается небольшой (менее 3 К) при отклонении поля до 10° . Пересечение уровней без щели должно сопровождаться ярко выраженными аномалиями на кривых $M(H)$ и $dM(H)/dH$ при низких температурах.

Для набора 1 параметров КП пересечение энергетических уровней в HoVO_4 имеет место вблизи 11.4 Тл, что хорошо согласуется с экспериментом. Этот эффект сопровождается выраженными магнитными аномалиями, которые были детально исследованы в зависимости от температуры в постоянных магнитных полях вплоть до 15 Тл [9]. Для кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 6.0$) [13] наши исследования, однако, не обнаружили ожидаемых аномалий. Это означает, что электронная структура иона Ho^{3+} и параметры КП должны быть проанализированы и уточнены с учетом экспериментальных данных по магнитным свойствам.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы ожидали, что исследования спектров микроволнового поглощения дадут ценную информацию об энергетическом спектре и волновых функциях иона Ho^{3+} , сформированных КП. Исследуемые кристаллы, особенно HoVO_4 , обнаруживают значительную магнитную анизотропию при низких температурах. Поэтому интенсивность линий поглощения может сильно зависеть от различных факторов, таких как небольшая разориентация магнитного поля от оси симметрии, орторомбическая (или более низкосимметричная) компонента кристаллического поля, наблюдаемая в различных экспериментах, различные парные взаимодействия и др. Для адекватного описания экспериментальных спектров для различных длин волн и температур необходимо было исследовать роль всех этих факторов. Рассчитанные спектры поглощения кристалла HoVO_4 для ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [001]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ и кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

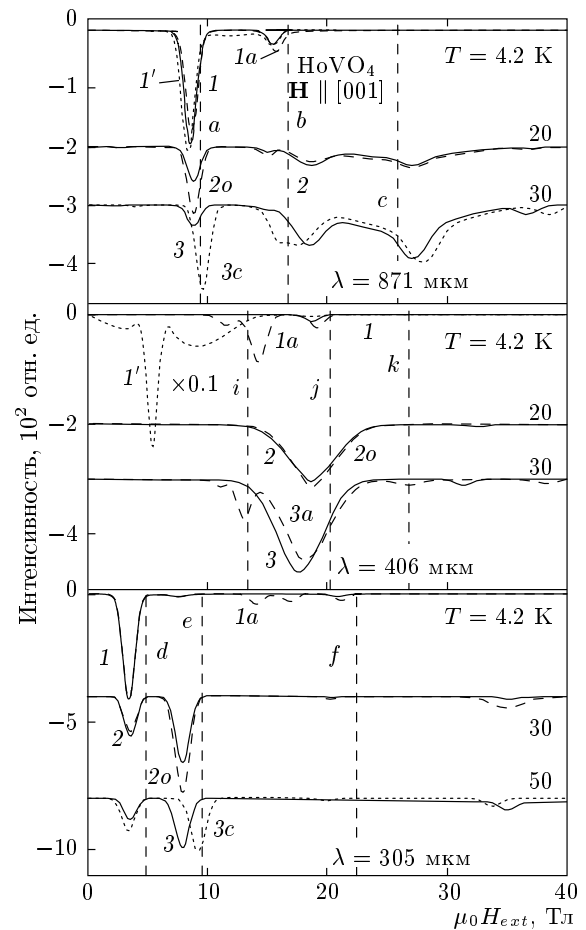


Рис. 5. Спектры микроволнового поглощения кристалла HoVO_4 в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длинах волн 871, 406, 305 мкм (на каждой длине волн спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину), рассчитанные для наборов 1 (сплошные кривые 1, 2, 3) и 2сг (штриховые кривые 3с) параметров КП без учета и с учетом небольшой орторомбической компоненты КП (штриховые кривые 2о), а также небольшой разориентации $\Delta\theta = 5^\circ$ к оси $[100]$ (штриховые кривые 1а, 3а). Кривые 1' соответствуют расчетам без поиска резонансного поля (2 метод). Положения экспериментальных линий поглощения $a-k$ показаны вертикальными штриховыми линиями

для $\mathbf{H} \parallel [001]$ на трех длинах волн приведены соответственно на рис. 5, 6 и рис. 7, 8.

Кристалл HoVO_4 в поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$. Рассчитанные спектры поглощения кристалла HoVO_4 позволяют проанализировать и описать экспериментальные данные. Для удобства сравнения положения экспериментальных резонансных линий

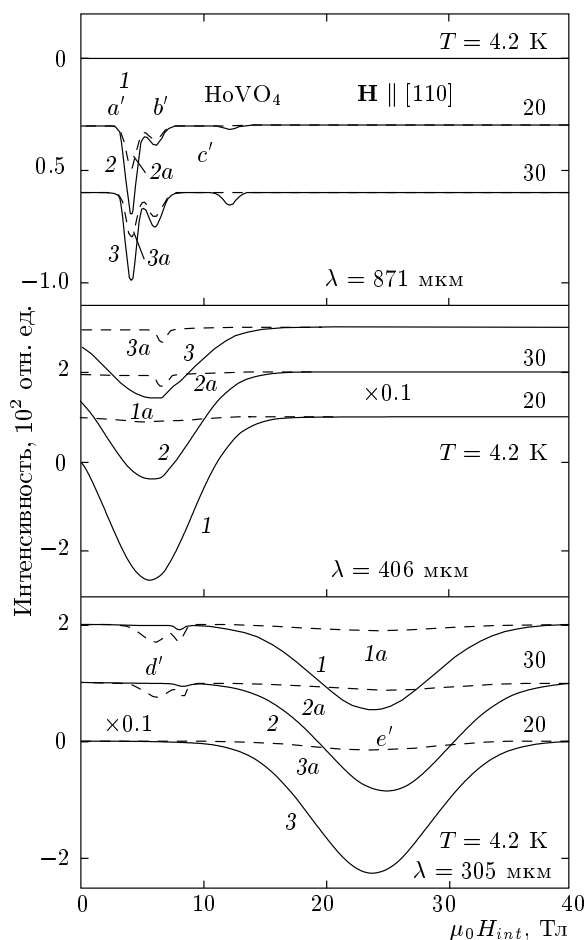


Рис. 6. Спектры микроволнового поглощения кристалла HoVO_4 в импульсном магнитном поле вдоль оси $[110]$ на длинах волн 871, 406, 305 мкм (на каждой длине волн спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину), рассчитанные для набора 1 параметров КП без учета орторомбической компоненты КП в геометрии $H \sim \parallel [1-10]$ (сплошные кривые 1, 2, 3 умножены на коэффициент 0.1) и $H \sim \parallel [001]$ (штриховые кривые 1a, 2a, 3a)

$a-k$ на расчетных спектрах показаны штриховыми линиями. На длине волны 871 мкм относительная интенсивность и положение линий поглощения в спектре при $T = 4.2$ К описываются достаточно хорошо, если учесть размагничивающее поле $H_{dmg} = 4\pi NM$. Отметим, что лучшее описание положения резонансных линий поглощения a и b получается для набора параметров 2. В нашем эксперименте для образца в виде тонкой пластинки выше критического поля кроссовера размагничивающее поле H_{dmg} достигает величины порядка 1.5 Тл. Из-за скачкообразного характера кривой

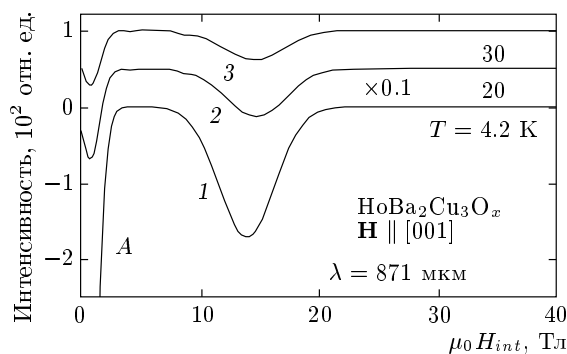


Рис. 7. Спектры микроволнового поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длине волны 871 мкм (спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину), рассчитанные для набора 2р параметров КП без учета орторомбической и моноклинной компонент КП. Кривые приведены в уменьшенном масштабе (умножены на коэффициент 0.1)

намагничивания при $T = 4.2$ К смещается только линия поглощения b . Повышение температуры до 20 К и размытие скачка на кривой намагничивания приводят к дополнительному смещению линий a и b навстречу друг другу.

Согласно расчетам (см. рис. 3), в пик c вносят вклад три линии поглощения с резонансными полями 24.7 Тл, 25.9 Тл, 27.1 Тл и относительными интенсивностями 1.0, 0.22, 0.04 (данные для набора 1). Это приводит (в хорошем согласии с экспериментальными данными) к широкой асимметричной линии. Максимум результирующей линии с совпадает с максимумом средней компоненты, характеризуется большей производной $\partial E_{ij}/\partial H$ и, следовательно, меньшей шириной линии. Отметим, что достаточно интенсивная резонансная линия на рассчитанных спектрах вблизи $H = 18$ Тл в эксперименте не наблюдается. Интенсивность этой линии значительно варьируется для различных наборов параметров КП и различных величин орторомбической компоненты. Небольшая разориентация магнитного поля от оси симметрии, как оказалось, заметно меняет соотношение интенсивностей линий поглощения a и b . Для угла отклонения $\theta = 5^\circ$ к оси $[100]$ интенсивность пика a уменьшается, а интенсивность пика b увеличивается и, таким образом, соотношение интенсивностей становится ближе к наблюдаемому в эксперименте (ср. кривые 1 и 1a при $T = 4.2$ К на рис. 5). Орторомбическая компонента КП увеличивает интенсивность всех пиков a, b, c (кривая 2o при $T = 20$ К на рис. 5), причем наиболее сильно для пи-

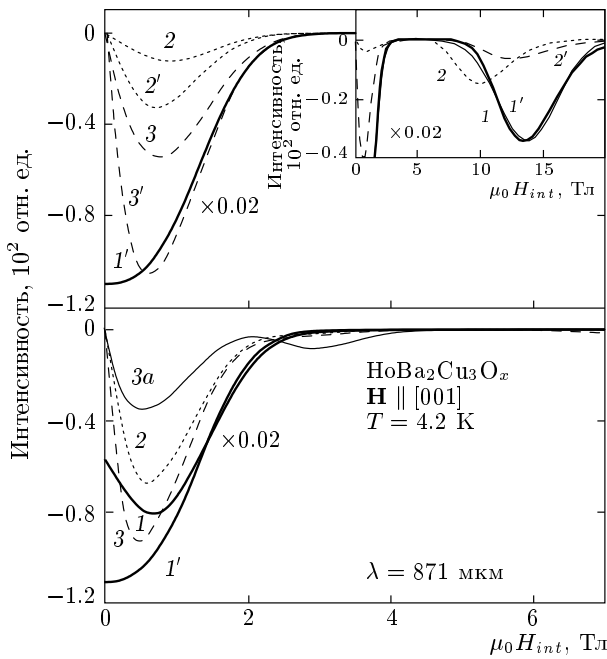


Рис. 8. Спектры микроволнового поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси при $T = 4.2$ К на длине волны 871 мкм, рассчитанные для набора 2р параметров КП без учета (сплошные кривые 1, 1') и с учетом низкосимметричных компонент КП. Кривые 1' соответствуют расчетам без поиска резонансного поля (метод 2). Влияние орторомбической деформации с $B_2^0 = 72$ К вдоль осей [100], [010] (кривые 2, 2') и осей [110], [1-10] (кривые 3, 3') показано в верхней части рисунка, а моноклинной деформации с $B_2^1 = 150$ К в плоскостях xz (кривая 2) и xuz (кривая 3) — на нижней. На вставке показан комбинированный эффект моноклинной ($B_2^1 = 150$ К) и орторомбической ($B_2^2 = \pm 72$ К, кривые 2, 2') компонент. Кривые приведены в уменьшенном масштабе (умножены на коэффициент 0.02)

ка *a*. Как уже отмечалось, расчет вторым способом (без определения резонансного поля) приводит практически к таким же спектрам поглощения в отсутствие квазирезонансного поглощения (ср. кривые 1 и 1' при $T = 4.2$ К на длине волны 871 мкм).

Экспериментальный спектр при $T = 20$ К, и в частности, соотношение пиков лучше описывается рассчитанным спектром при $T = 30$ К, по-видимому, из-за заметного магнитокалорического эффекта выше H_c . Согласно расчетам магнитокалорический эффект ΔT вблизи поля кроссовера является немонотонным: он отрицателен ниже и положителен выше критического поля. Наши расчеты показывают, что при $T_{st} = 20$ К и угле разориентации $\theta = 5^\circ$

увеличение температуры образца в адиабатическом режиме достигает величины порядка 13 К в поле $\mu_0 H_{ext} = 30$ Тл.

На длине волны 305 мкм низко полевые линии поглощения *d*, *e* при $H = 5, 10$ Тл качественно описываются нашими численными расчетами, тогда как интенсивность резонансной линии *f* вблизи $H = 22$ Тл в спектре при $T = 4.2$ К заметно больше, чем рассчитанная. Орторомбическая компонента КП (кривая 2*o*) и разориентация поля порядка 5° к оси [100] (кривая 1*a*) увеличивают интенсивность этого пика. Кроме того, расчет предсказывает сильную широкую линию выше $T = 30$ К, которая значительно усиливается орторомбической компонентой. Эта линия, однако, появляется в достаточно высоком поле 35 Тл, для того чтобы наблюдаться в нашем эксперименте. Сравнение различных наборов параметров КП показывает, что для набора 2сг интенсивности линий поглощения *a* и *d* на длинах волн 871, 305 мкм (кривые 3*c*) заметно увеличиваются.

Ситуация более сложная для спектра на длине волны 406 мкм. Согласно расчетам для магнитного поля строго вдоль тетрагональной оси [001] ожидается только одна широкая линия поглощения вблизи 18 Тл, в которую вносят вклад два перехода с близкими резонансными полями (см. рис. 3). При низкой температуре основной вклад обусловлен переходом между нижней компонентой первого возбужденного дублета и основным синглетом, тогда как при более высокой температуре основной вклад дает переход между другой компонентой этого дублета и возбужденным синглетом. Небольшая разориентация поля порядка 5° к осям [100] (кривые 1*a*, 3*a*) или [110] приводит к появлению дополнительных линий поглощения при $H = 12, 14$ Тл. Расчеты показывают, что из-за особенностей эффекта Зеемана существенную роль на этой частоте в интервале полей 0–11 Тл может играть «квазирезонансное» поглощение (см. кривую 1' на рис. 5). Анализ показывает, что основной вклад в поглощение при этом обусловлен переходами с основного на четвертый и третий уровни, для которых разницы $(E_4 - E_1)$ и $(E_3 - E_1)$ вблизи $H = 6$ Тл очень близки к энергии фотона $h\omega = 35.2$ К на этой частоте.

Для полноты картины обсудим также спектры поглощения микроволнового излучения кристалла HoVO_4 при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [110]$, хотя экспериментально они не исследовались. На длине волны 871 мкм заметные интенсивности поглощения имеют место для переходов с одной из компонент первого возбужденного дублета, расщепленного в магнитном поле, на другую его компоненту или ближайший

возбужденный синглет (см. верхнюю часть рис. 3). Для этой геометрии имеет место существенная зависимость интенсивности линии поглощения от поляризации излучения, как можно видеть, например, из сравнения кривых 2 и 2а, для которых поле $H \sim$ электромагнитной волны ориентировано соответственно вдоль осей [1–10] и [001]. На длинах волн 406 и 305 мкм в геометрии $H \parallel$ [1–10] доминирует одна сильная и широкая линия поглощения, интенсивность которой почти в 10 раз превышает интенсивность наиболее сильных линий, обсуждавшихся ранее. Эта линия обусловлена переходом в магнитном поле между нижней компонентой первого возбужденного дублета и основным синглетом (см. рис. 3, верхняя часть), для которого характерны большой матричный элемент, малая величина производной dE_{12}/dH вблизи резонансного поля и большая зависимость интенсивности от поляризации излучения.

Кристалл $\text{HoVa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в поле $H \parallel$ [001]. Спектры поглощения на длине волны 871 мкм при различных температурах, рассчитанные для модельного набора 2р параметров КП из работы [13], приведены на рис. 7. Для удобства сравнения с кристаллом HoVO_4 по оси ординат выбран сравнимый масштаб, а для уменьшения интенсивности на рисунке используется коэффициент 0.1. Согласно расчетам, при $T = 4.2$ К ожидалось две сильные линии поглощения, соответствующие переходу с основного уровня на ближайший возбужденный (см. рис. 4). Отметим, что интенсивность самой сильной линии в малых полях в расчете на ион Ho^{3+} (см. также рис. 8) превышает резонансное поглощение в HoVO_4 на полтора порядка, а с учетом разной концентрации магнитных ионов — на порядок. Интересно, что второй способ расчета спектров (кривая 1' на рис. 8) приводит к линии поглощения, максимум интенсивности которой не совпадает с резонансным полем. Это обусловлено тем, что соответствующий матричный элемент $\langle 1|J_x|2 \rangle$ максимален при $H = 0$ и его резкое уменьшение с ростом поля преобладает над увеличением функции формы $g(E)$ при приближении к резонансному полю. При этом линия поглощения в области $H = 13$ Тл практически одинакова для двух методов расчета (ср. кривые 1 и 1' на вставке рис. 8). На длинах волн 406 и 305 мкм из-за малой величины щели E_{12} переходы с основного уровня отсутствуют, так что можно ожидать только переходы с первого или второго возбужденных уровней.

Экспериментальные спектры на длине волны 871 мкм в $\text{HoVa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ обнаруживают, однако, качественно иное поведение (см. рис. 2), которое плохо согласуется с электронной структурой, опреде-

ленной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Две линии поглощения B , C , расположенные симметрично относительно минимума при $H = 2$ Тл, можно в принципе было бы рассматривать как разрешенные переходы вблизи поля кроссовера (см. рис. 4). Такая ситуация могла бы иметь место при качественно ином поведении эффекта Зеемана, в частности если бы сближение нижних уровней было более резким и симметричным относительно поля кроссовера. Однако такой эффект Зеемана должен был бы сопровождаться ярко выраженными магнитными аномалиями вблизи кроссовера, которые в эксперименте не наблюдаются.

Другой причиной, приводящей к модификации электронной структуры и спектров поглощения иона Ho^{3+} в структуре слоистого перовскита, могут быть низко симметричные и неоднородные кристаллические поля. Рассмотрим влияние КП орторомбической и моноклинной симметрии на эффект Зеемана и спектры поглощения. Наибольшего эффекта, по-видимому, следует ожидать от членов второго порядка B_2^2 и B_2^1 соответствующих гамильтонианов КП. В этом случае вклад в потенциал КП от соседей убывает достаточно медленно с расстоянием, так что некоторый беспорядок в кислородной подсистеме в реальном кристалле с $x > 6.0$ может привести к заметным по величине коэффициентам B_2^2 и B_2^1 даже в отсутствие макроскопической деформации орторомбической или более низкой симметрии.

Основной эффект от орторомбической компоненты КП с параметром $B_2^2 = 72$ К (соответствующем значению этого параметра в орторомбическом соединении с $x = 7.0$) состоит в значительном расщеплении первого возбужденного дублета при $H = 0$, тогда как моноклинная компонента с $B_2^1 = 150$ К приводит к заметной щели вблизи поля кроссовера (см. штриховые линии на рис. 4). При этом для нижней линии поглощения разница $E_2 - E_1 = hc/\lambda$ не удовлетворяет резонансному условию на длине волны 871 мкм, но достаточно близка к нему и поглощение остается заметным из-за конечной ширины линии. Расчеты спектров поглощения в этом случае следует проводить вторым способом. Ромбическая компонента КП вдоль осей [100], [010] (кривые 2, 2' в верхней части рис. 8) или осей [110], [1–10] (кривые 3, 3') приводит к заметному изменению интенсивности поглощения и выраженному максимуму в области $H \sim 0.8$ Тл. Эта компонента оказывает также влияние на положение и интенсивность линии поглощения в области $H = 13$ Тл (см. вставку на рис. 8).

Аналогично моноклинные компоненты КП в плоскости типа xz (кривая 2 в нижней части рис. 8) или xyz (кривая 3), не меняя заметно интенсивности поглощения, приводит к выраженному максимуму в области $H \sim 0.7$ Тл. При этом появляется также слабая линия вблизи $H \sim 3.0$ Тл, соответствующая переходу с возбужденного уровня, интенсивность которой значительно возрастает при повышении температуры и разориентации магнитного поля от тетрагональной оси (кривая 3а, $T = 15$ К, $\Delta\theta = 10^\circ$). Комбинированный эффект моноклиновой компоненты $B_2^1 = 150$ К и орторомбической компоненты ($B_2^2 = \pm 72$ К, кривые 2, 2') не аддитивен, как можно видеть на вставке рис. 8.

Таким образом, сильная и широкая линия поглощения A на экспериментальных спектрах кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в поле $\mathbf{H} \parallel [001]$ в области (0–2) Тл может быть в принципе объяснена на основе приведенного выше анализа. Более последовательное численное моделирование спектров поглощения в настоящий момент затруднено из-за отсутствия данных о средних величинах орторомбической и моноклиновой компонент и их распределении по кристаллу.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кристаллах HoVO_4 и $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ион Ho^{3+} имеет синглет-дублетную схему нижних уровней. Для этой схемы было предсказано пересечение уровней в магнитном поле вдоль тетрагональной оси, которое должно сопровождаться скачком намагниченности соответственно порядка $8\mu_B$ и $4\mu_B$. Учитывая характер эффекта Зеемана при кроссовере, мы ожидали увидеть заметное резонансное поглощение микроволнового излучения в интервале энергий (15–50) К для исследуемых кристаллов.

Действительно, наши экспериментальные исследования на кристалле HoVO_4 в импульсном магнитном поле до 40 Тл обнаруживают ряд сильных линий поглощения на длинах волн 871, 406, 305 мкм, обусловленных переходами между основным и низколежащими уровнями энергии иона Ho^{3+} в кристаллическом поле ванадата. Расчеты в рамках формализма кристаллического поля адекватно описывают основные особенности экспериментальных спектров, т. е. положения и интенсивности линий поглощения и их зависимости от температуры. Из двух альтернативных наборов 2сг и 1 параметров КП (наборы 3 и 4 практически эквивалентны набору 1) экспериментальные данные лучше описываются набором 1 из работы [9], который описывает также спек-

троскопические, магнитные и магнитоупругие свойства. Были проанализированы различные факторы, которые могут влиять на резонансное поглощение. Небольшая орторомбическая компонента КП не меняет заметно спектры поглощения для исследуемых магнитных полей и длин волн, а изменяет только относительные интенсивности некоторых линий поглощения. Вследствие огромной магнитной анизотропии кристалла HoVO_4 при низкой температуре небольшая разориентация магнитного поля от тетрагональной оси [001] приводит к существенной модификации волновых функций иона Ho^{3+} и, в результате, к интенсивным линиям поглощения, которые запрещены для строгой ориентации магнитного поля.

Таким образом, наши результаты на кристаллах HoVO_4 показывают, что спектры микроволнового поглощения в импульсном магнитном поле находятся в соответствии с электронной структурой иона Ho^{3+} , задаваемой кристаллическим полем. Точные измерения интенсивностей линий поглощения в абсолютных (а не в относительных) единицах на различных длинах волн позволят проверить альтернативные наборы параметров КП, а также обнаружить наличие орторомбической компоненты КП. Из-за особенностей эффекта Зеемана в кристалле HoVO_4 существенный вклад на длине волны 406 мкм в полях ниже 15 Тл, по-видимому, вносит «квазирезонансное» поглощение. Для того чтобы выяснить природу и особенности «квазирезонансного» поглощения, необходимы более детальные исследования и анализ.

В кристалле $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для $\mathbf{H} \parallel [001]$ экспериментальные спектры обнаруживают качественно иное поведение, которое плохо согласуется с электронной структурой иона Ho^{3+} , определенной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. На экспериментальных спектрах на длине волны 871 мкм наблюдаются широкие резонансные линии поглощения в области полей до 6 Тл на фоне сильного нерезонансного поглощения. Расчеты для известного КП, однако, предсказывают в спектрах на длине волны 871 мкм две сильные линии поглощения, соответствующие переходу с основного уровня на ближайший возбужденный. Согласно расчетам, интенсивности этих линий на порядок превышают резонансное поглощение в HoVO_4 с учетом разной концентрации магнитных ионов Ho^{3+} . Проанализировано влияние на эффект Зеемана и спектры поглощения в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ членов второго порядка гамильтонианов КП орторомбической и моноклиновой симметрий, которое позволило качественно объ-

яснить основные особенности спектров поглощения. Такие вклады могут возникать за счет беспорядка в кислородной подсистеме в реальном кристалле с $x > 6.0$ даже в отсутствие макроскопической деформации орторомбической или более низкой симметрии. Для более последовательного численного моделирования спектров поглощения в этом случае необходимы данные о средних величинах орторомбической и моноклинной компонент КП и их распределении по кристаллу.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-01043) и EuroMagNet (EU-контракт RII-2004-506239).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Wyckoff, in: *Crystal Structure*, Interscience, New York (1965), Vol. 3, p. 15.
2. I. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno et al., *Sol. St. Comm.* **63**, 385 (1987).
3. J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks et al., *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
4. J. E. Battison, A. Kasten, M. J. M. Leask, and J. B. Lowry, *J. Phys. C* **10**, 323 (1977).
5. P. Allenspach, A. Furrer, P. Bruesch et al., *Physica C* **157**, 58 (1989).
6. A. Furrer, P. Bruesch, and P. Unterhahrer, *Phys. Rev. B* **38**, 4616 (1988).
7. U. Staub, J. Mesot, M. Guillaume et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4068 (1994).
8. B. Bleaney, J. F. Gregg, P. Hansen et al., *Proc. R. Soc. London A* **416**, 63 (1988).
9. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, *Phys. Rev. B* **51**, 15103 (1995).
10. З. А. Казей, Ю. Ф. Попов, *ФТТ* **36**, 2099 (1994).
11. Э. А. Завадский, Ю. Д. Заворотнев, *СФХТ* **4**, 2113 (1991).
12. Z. A. Kazei, A. A. Demidov, and N. P. Kolmakova, *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 590 (2003).
13. Z. A. Kazei, G. Fillion, A. Harat et al., *J. Phys. C* **18**, 10455 (2006).
14. H. Suzuki, N. Nambudripad, B. Bleaney et al., *J. de Phys.* **39**, C6-800 (1978).
15. H. Suzuki, T. Ohtsuka, S. Kawarazaki et al., *Sol. St. Comm.* **49**, 1157 (1984).
16. B. Bleaney, *Proc. R. Soc. Lond. A* **370**, 313 (1980).
17. B. Roesli, P. Fischer, U. Staub et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 6337 (1994).
18. P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **37**, 5401 (1988).
19. K. H. J. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 209 (1952).
20. M. T. Hutchings, *Sol. St. Phys.* **16**, 227 (1964).
21. H. Bischoff, B. Pilawa, A. Kasten, and H. G. Kahle, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 10057 (1991).
22. S. Skanthakumar, C.-K. Loong, L. Soderholm et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12451 (1995).