

## Эффект Фарадея в $Tb_3Ga_5O_{12}$ в быстро нарастающем сверхсильном магнитном поле

© Р.З. Левитин, А.К. Звездин\*, М. фон Ортенберг\*\*, В.В. Платонов\*\*\*, В.И. Плис\*\*\*\*, А.И. Попов\*\*\*\*, Н. Пульман\*\*, О.М. Таценко\*\*\*

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

\* Институт общей физики Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\*\* Институт физики Университета им. Гумбольта,  
D-10115 Берлин, Германия

\*\*\* ВНИИЭФ,  
607189 Саров, Россия

\*\*\*\* Московский государственный институт электронной техники,  
103498 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 января 2002 г.)

В импульсных магнитных полях до 75 Т со скоростью нарастания поля  $10^7$  Т/с измерен эффект Фарадея парамагнитного галлата-граната тербия  $Tb_3Ga_5O_{12}$  на длине волны  $\lambda = 0.63 \mu m$  при 6 К и ориентации поля вдоль кристаллографического направления (110). Экспериментальные данные сравниваются с результатами теоретических расчетов, учитывающими кристаллические поля, действующие на ион  $Tb^{3+}$ , а также различные вклады в фарадеевское вращение. Поскольку измерения в импульсных полях проводятся в адиабатическом режиме, из сопоставления экспериментальной зависимости фарадеевского вращения с теоретически рассчитанными зависимостями эффекта Фарадея в изотермическом режиме при различных температурах получена зависимость температуры образца от магнитного поля во время действия импульса тока.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-17240.

В настоящее время величина экспериментально достижимых стационарных магнитных полей приближается к 50 Т, а поля с более высокой индукцией (их принято называть сверхсильными) генерируются только в импульсном режиме [1].

Эксперименты в сверхсильных магнитных полях вызывают большой интерес, так как в них исследуемые вещества находятся в экстремальных условиях (огромные зеэмановские расщепления спиновых и орбитальных степеней свободы, квантовый предел в полупроводниках и полуметаллах, „разрыв“ обменных связей в магнитоупорядоченных материалах и нанокластерах). В таких экспериментах осуществляются магнитные превращения, недоступные в других условиях.

Хотя методы генерации импульсных магнитных полей в диапазоне 50–100 Т освоены в настоящее время достаточно хорошо, методики измерений в таких полях еще далеки от совершенства. В частности, поскольку скорость изменения поля в экспериментах со сверхсильными полями составляет очень большую величину ( $10^7$ – $10^8$  Т/с), недостаточно ясен вопрос о перераспределении энтропии между магнитной подсистемой, кристаллической решеткой и термостатом и, следовательно, о температурном режиме при импульсном намагничивании. Изучению этого весьма актуального с методической точки зрения и интересного физического вопроса посвящена настоящая работа. Для такого исследования целесообразно выбрать материал с достаточно хорошо изученными свойствами и энергетическим спектром магнитной подсистемы. В данной работе в качестве такового

был выбран тербиевый галлат со структурой граната  $Tb_3Ga_5O_{12}$ . Для „слежения“ за магнитной подсистемой (и температурой образца) использовался эффект Фарадея, особенности которого в редкоземельных соединениях со структурой граната хорошо изучены [2–4]. Немаловажным аргументом в пользу выбора эффекта Фарадея являлось также то, что в этой методике измерительная часть находится вне магнитного поля, что позволяет минимизировать электромагнитные наводки, возникающие в сверхсильных импульсных магнитных полях.

Кристаллы со структурой граната обладают кубической симметрией. Их кристаллографическая структура является весьма сложной и описывается пространственной группой  $O_h^{10}$  [5–7]. Элементарная ячейка граната содержит 160 атомов. Редкоземельные ионы в структуре граната располагаются в шести неэквивалентных додекаэдрических позициях с орторомбической симметрией окружения (точечная группа  $D_2$ ), различающихся ориентацией локальных осей. Ориентацию локальных осей для всех шести неэквивалентных узлов можно получить поворотами кристаллографической системы координат на угол  $\pm\pi/4$  относительно осей [100], [010], [001] (табл. 1).

Низкая симметрия кристаллического окружения редкоземельного иона  $R^{3+}$  в структуре граната приводит к максимально возможному снятию вырождения его основного мультиплета. Для некрамерсовского иона  $Tb^{3+}$  низкоэнергетическая часть спектра состоит из квазидублетов: основным состоянием является квазиду-

**Таблица 1.** Ориентация локальных осей симметрии додекаэдрических позиций для шести неэквивалентных положений редкоземельных гранатов

Орт	1	2	3	4	5	6
$e_x$	[001]	[001]	[100]	[100]	[010]	[010]
$e_y$	[110]	[110]	[011]	[011]	[101]	[101]
$e_z$	[110]	[110]	[011]	[011]	[101]	[101]

**Таблица 2.** Параметры кристаллического поля галлата-граната тербия [10] (в  $\text{см}^{-1}$ )

$B_{20}$	$B_{22}$	$B_{40}$	$B_{42}$	$B_{44}$	$B_{60}$	$B_{62}$	$B_{64}$	$B_{66}$
-81	169	-2163	249	945	677	-155	1045	-4

блет со щелью  $2.5 \text{ см}^{-1}$ , первый возбужденный квазидублет лежит выше основного на  $34 \text{ см}^{-1}$ , третий — на  $43 \text{ см}^{-1}$  и т.д. [8]. Энергия обменного взаимодействия в редкоземельных галлатах-гранатах мала по сравнению с энергией кристаллического поля (температура Нееля галлата тербия равна  $T_N = 0.25 \text{ К}$  [9], что соответствует примерно  $0.17 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому при анализе экспериментальных данных при гелиевых температурах обменное взаимодействие можно не учитывать.

Параметры кристаллического поля, действующего на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в галлате-гранате, были определены различными методами (см. [10,11]). С нашей точки зрения, наиболее адекватным является набор параметров, приведенный в [10] (табл. 2). Этот набор параметров позволяет количественно описать явление пересечения энергетических уровней в спектре иона  $\text{Tb}^{3+}$ , экспериментально наблюдаемое в  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  в поле, параллельном направлению  $\langle 110 \rangle$ , а также кривые намагничивания вдоль этого направления в полях до  $15 \text{ Т}$  [10]. Одной из задач данной работы была проверка того, насколько приведенные выше параметры кристаллического поля пригодны для описания свойств галлата-граната тербия в более сильных полях (до  $75 \text{ Т}$ ).

Необходимо отметить, что в работе [10] намагниченность измерялась в статических полях и, следовательно, в изотермическом режиме. В импульсных магнитных полях, которые использовались в нашей работе, измерения проводятся в адиабатическом режиме. Сопоставляя экспериментальные данные в адиабатическом режиме с результатами (экспериментальными и теоретическими), полученными в изотермическом режиме, можно, как впервые было показано в [12], определить магнитокалорический эффект. Это было второй задачей, которую мы решали в данной работе. Отметим, что изучение магнитокалорического эффекта кроме чисто научного имеет и прикладное значение, поскольку редкоземельные парамагнитные гранаты рассматриваются как перспективные материалы для низкотемпературных магнитных рефрижераторов [13].

## 1. Теория

1.1. Эффект Фарадея. Угол поворота плоскости поляризации света в  $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  содержит два вклада

$$\alpha_F = \alpha(\text{Tb}) + \alpha_D, \quad (1)$$

где  $\alpha(\text{Tb})$  представляет собой вклад парамагнитных ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , а  $\alpha_D$  — вклад матрицы, образованной диамагнитными ионами галлия и кислорода. Слагаемое  $\alpha_D$  не зависит от температуры и пропорционально магнитному полю  $B$ ,

$$\alpha_D = VB. \quad (2)$$

В качестве постоянной Верде матрицы  $V$  в первом приближении можно использовать постоянную Верде иттриевого галлата-граната  $V(\text{YGG}) = 0.043 \text{ min}/(\text{см} \cdot \text{Oe})$  [14].

В видимой и ультрафиолетовой областях спектра вклад редкоземельных ионов в фарадеевское вращение определяется в основном разрешенными  $f-d$ -электродипольными переходами, за исключением узких спектральных областей вблизи резонансных частот запрещенных  $f-f$ -переходов. В общем случае величина  $\alpha(\text{Tb})$  включает в себя три слагаемых: парамагнитный вклад, вклад смешивания и диамагнитный вклад [2–4,15]. Диамагнитный вклад линеен по магнитному полю  $B$ , существует только в узком спектральном диапазоне вблизи резонансных частот оптических переходов и сводится к перенормировке константы  $V$  в (2). Парамагнитный вклад и вклад смешивания, согласно [3], имеют вид

$$\alpha(\text{Tb}) = A \left( M_0 - \frac{gJ_0}{2 - gJ_0} M_{VV} \right), \quad (3)$$

где  $M_0$  — намагниченность, связанная с расщеплением уровней основного мультиплета  ${}^7F_6$ ,  $M_{VV}$  — ван-Флековская поправка к намагниченности [3,4], обусловленная примешиванием в магнитном поле первого возбужденного мультиплета  ${}^7F_5$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  к основному,  $gJ_0 = 3/2$  — фактор Ланде основного мультиплета этого иона,  $A$  — константа, зависящая от частоты падающего излучения и сил осциллятора разрешенных  $f-d$ -переходов. Для того чтобы рассчитать  $M_0(B)$  и  $M_{VV}(B)$  и тем самым вычислить  $\alpha_F(B)$ , необходимо определить электронную структуру ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , которая формируется под воздействием ионного окружения (описываемым гамильтонианом кристаллического поля) и магнитного поля. Актуальным гамильтонианом задачи является [6]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cr}} + \hat{H}_Z, \quad (4)$$

где

$$\hat{H}_{\text{cr}} = \sum_{kqi} B_{kq} (C_q^k(i) + C_{-q}^k(i)), \quad (5)$$

$C_q^k$  — неприводимые тензорные операторы [16];  $k = 2, 4, 6$ ;  $q \leq k$ ; суммирование по  $i$  проводится по

всем  $4f$ -электронам иона  $Tb^{3+}$ . В (4)  $\hat{H}_Z$  представляет собой гамильтониан взаимодействия иона с магнитным полем

$$\hat{H}_Z = \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})\mathbf{B}. \quad (6)$$

При расчетах, как уже указывалось, использовался набор параметров кристаллического поля из работы [10] (табл. 2).

По этой схеме были рассчитаны уровни энергии  $E_n$  и определены собственные функции ионов  $Tb^{3+}$  в широком интервале магнитных полей, параллельных оси  $\langle 110 \rangle$ , при учете наличия неэквивалентных позиций, занимаемых ионами  $Tb^{3+}$  в структуре граната (табл. 1). При этом оказалось, что, как уже было отмечено в [10], нижние уровни энергии иона  $Tb^{3+}$ , расположенного в позиции 1, пересекаются в поле  $B \approx 9.5$  Т. Затем были проведены вычисления намагниченности  $M_0(B)$  и  $M_{VV}(B)$  в  $Tb_3Ga_5O_{12}$  в зависимости от величины магнитного поля при различных температурах ( $6 \leq T \leq 41$  К). Отметим, что величина  $M_{VV}(B)$ , согласно расчетам, оказалась весьма малой (в полях порядка 100 Т она составляет 1% от  $M_0(B)$ ) и ей в первом приближении можно пренебречь. Далее по формуле (3) вычисляется вклад тербия в эффект Фарадея (в относительных единицах) при различных температурах в изотермическом режиме.

1.2. Магнитокалорический эффект. Поскольку фарадеевское вращение измерялось в адиабатическом режиме, при расчетах необходимо учесть магнитокалорический эффект — изменение температуры образца при намагничивании. Изменение температуры при адиабатическом намагничивании можно рассчитать, решая уравнение адиабаты (см., например, [17])<sup>1</sup>

$$S_M(T_0, 0) + S_P(T_0) = S_M(T, B) + S_P(T), \quad (7)$$

где  $S_P = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T}$  представляет фонный вклад в энтропию,  $C_V$  — молярная теплоемкость, которую при низких температурах можно приближенно представить в виде

$$C_V = \frac{12}{5} R \pi^4 n (T/\Theta_D)^3, \quad (8)$$

$n = 20$  — число атомов в молекуле  $Tb_3Ga_5O_{12}$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\Theta_D$  — температура Дебая, точное значение которой для  $Tb_3Ga_5O_{12}$  в настоящее время нам неизвестно, однако сопоставление имеющихся данных по температуре Дебая для алюминатов-гранатов [18] позволяет оценить ее величину как  $\Theta_D \approx 500$  К. Следует отметить, что аппроксимация теплоемкости выражением (8) является достаточно грубой и носит оценочный характер, особенно для кристаллов со столь сложной кристаллографической структурой, как в редкоземельных гранатах. Об этом,

<sup>1</sup> Здесь предполагается, что энтропия достаточно быстро передается от магнитной подсистемы в решетку, так что магнитную подсистему и решетку можно описывать одной температурой.

в частности, свидетельствуют результаты работы [19], в которой показано, что температура Дебая галлата-граната гадолия достаточно сильно зависит от температуры ее измерения.

В выражении (7) энтропия  $S_M$  равна (в расчете на одну молекулу  $Tb_3Ga_5O_{12}$ )

$$S_M = -\frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sum_n \left( \exp\left(-\frac{E_n(m)}{T}\right) Z_m^{-1} \right) \times \ln \left( \exp\left(-\frac{E_n(m)}{T}\right) Z_m^{-1} \right), \quad (9)$$

где  $Z_m = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n(m)}{T}\right)$  является усредненным по неэквивалентным позициям (индекс  $m$ ) магнитным вкладом в энтропию. Решение уравнения (7) дает магнитокалорический эффект — зависимость  $T(B)$ .

Полученные в этом разделе теоретические формулы использовались для анализа экспериментальных данных (см. далее).

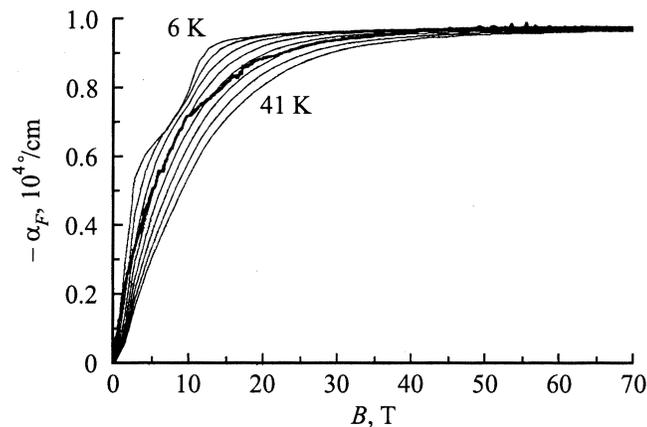
## 2. Экспериментальная методика и образец

В настоящей работе измерялся эффект Фарадея  $Tb_3Ga_5O_{12}$  при начальной температуре образца 6 К. Измерения выполнялись на длине волны  $0.63 \mu\text{m}$ , лежащей в окне прозрачности вдалеке от линий поглощения редкоземельных ионов, и проводились по обычной интенсивностной схеме с использованием газового лазера. Импульсное магнитное поле до 75 Т генерировалось разрядом батареи конденсаторов на одновитковый соленоид. Охлаждение до низких температур осуществлялось в продувном гелиевом криостате, так что образец во время измерения находился в парах гелия. Длительность импульса составляла  $6 \mu\text{s}$ . Ранее [12] теоретически и экспериментально было показано, что при таком режиме охлаждения процесс намагничивания является адиабатическим, если скорость нарастания поля превышает примерно 100 Т/с. Поскольку в нашем случае магнитное поле изменялось со значительно большей скоростью (более  $10^7$  Т/с), можно утверждать, что измерения проводились в адиабатическом режиме.

Монокристалл галлата-граната тербия  $Tb_3Ga_5O_{12}$  был выращен методом из раствора в расплаве. Из него была вырезана пластинка толщиной  $0.64 \text{ mm}$ , ориентированная перпендикулярно кристаллографическому направлению  $\langle 110 \rangle$ .

## 3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведена экспериментальная полевая зависимость эффекта Фарадея  $Tb_3Ga_5O_{12}$  в импульсных полях при начальной температуре образца 6 К. Видно,



**Рис. 1.** Зависимости эффекта Фарадея  $Tb_3Ga_5O_{12}$  от магнитного поля. Жирная линия — экспериментальная зависимость  $\alpha_F(B)$  в адиабатическом режиме при начальной температуре образца 6 К; тонкие линии — теоретические зависимости  $\alpha_F(B)$  в изотермическом режиме, полученные при температурах от 6 до 41 К через 5 К.

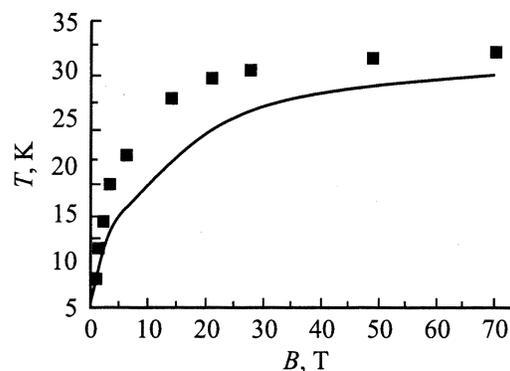
что фарадеевское вращение в сравнительно слабых полях  $B \approx 40$  Т достигает насыщения. Отметим, что на экспериментальной зависимости не наблюдаются особенности, обусловленные пересечением энергетических уровней иона  $Tb^{3+}$  в магнитном поле. На этом же рисунке показаны теоретические зависимости эффекта Фарадея галлата-граната тербия в изотермическом режиме при низких температурах. Для построения этих зависимостей в абсолютных единицах мы воспользовались тем обстоятельством, что, согласно расчетам, при низких температурах ( $T \leq 50$  К) намагниченность тербиевой подрешетки  $M_0$  в сильных полях ( $B \geq 50$  Т) практически не зависит от температуры, т.е. при этих условиях адиабатическая и изотермическая намагниченности совпадают. Это дает возможность определить константу  $A$  в формуле (3) для эффекта Фарадея из сопоставления теоретических данных, полученных для изотермического режима, с экспериментальными данными при адиабатическом намагничивании в области высоких полей ( $B = 70$  Т):  $A = 1500^\circ/(\mu_B \cdot \text{см})$ .

Из рис. 1 видно, что экспериментальная адиабата эффекта Фарадея пересекает теоретически рассчитанные изотермические зависимости  $\alpha_F(B)$ . В точках пересечения температура образца в адиабатическом режиме равна температуре соответствующей изотермической зависимости. Таким образом, сопоставление экспериментальной адиабатической кривой фарадеевского вращения плоскости поляризации падающего света с изотермами  $\alpha_F(B)$  позволяет непосредственно определить магнитокалорический эффект — зависимость температуры образца от магнитного поля в адиабатическом режиме.

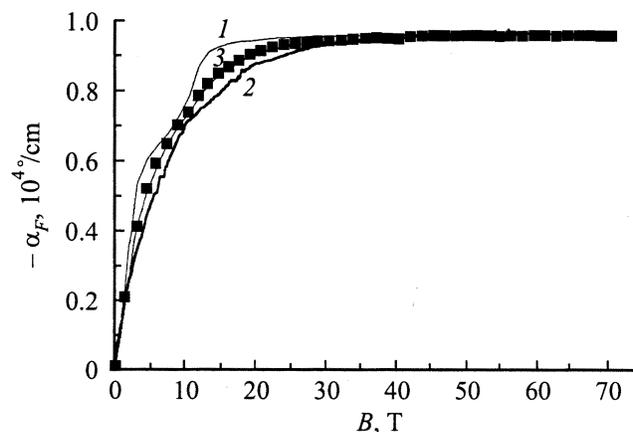
На рис. 2 показана определенная таким образом зависимость  $T(B)$  для тербиевого галлата-граната. Видно, что возрастание температуры при адиабатическом намагничивании в поле 75 Т достигает 35 К. На этом же

рисунке приведена теоретическая зависимость, рассчитанная по формулам (7)–(9) с использованием значения температуры Дебая  $\Theta_D = 500$  К. Видно, что экспериментальная и теоретическая зависимости  $T(B)$  имеют одинаковый характер, а величины теоретически рассчитанного и экспериментально определенного магнитокалорического эффекта близки друг к другу, хотя экспериментальный эффект несколько больше (на 3–4 К). Причина такого расхождения в настоящее время не выяснена. Как показывают оценки, величина изменения температуры при адиабатическом намагничивании слабо зависит от значения температуры Дебая; ее изменение в пределах 20–30% не позволяет существенно улучшить согласие теории и эксперимента. Возможно, это расхождение обусловлено, как отмечалось выше, недебаевским характером фононного спектра в гранатах.

На рис. 3 приведено сопоставление теоретически рассчитанной адиабаты эффекта Фарадея, полученной при использовании величины магнитокалорического эффекта, найденного из решения (8), с экспериментальной зависимостью  $\alpha_F(B)$  (при начальной температуре 6 К). Видно, что согласие экспериментальной и теоретиче-



**Рис. 2.** Магнитокалорический эффект  $\alpha_F(B)$  в  $Tb_3Ga_5O_{12}$ . Точки — данные эксперимента, сплошная линия — расчет.



**Рис. 3.** Изотерма  $\alpha_F(B)$  при 6 К (расчет) (1) и адиабаты  $\alpha_F(B)$  при начальной температуре образца 6 К (2 — эксперимент, 3 — расчет).

ской кривых является достаточно хорошим, что подтверждает справедливость модели и правильность использования приведенных выше параметров кристаллического поля. Заметим, что другие наборы параметров кристаллического поля, имеющиеся в литературе [11], хуже описывают экспериментальные данные.

Отметим, что, по всей видимости, небольшие вариации величин параметров кристаллического поля, использованных в данной работе, позволили бы достичь еще лучшего согласия экспериментальных и теоретических результатов.

На рис. 3 показана также теоретически рассчитанная изотерма эффекта Фарадея при 6 К. На ней хорошо видна особенность вблизи 9.5 Т, обусловленная пересечением энергетических уровней. Отсутствие этой особенности при адиабатических измерениях обусловлено повышением температуры образца из-за магнитокалорического эффекта, что приводит к размытию этой особенности.

Таким образом, использование параметров кристаллического поля, действующего на ионы  $Tb^{3+}$  в  $Tb_3Ga_5O_{12}$ , из работы [10] (см. табл. 2) позволяет описать не только поведение намагниченности тербиевого галлата-граната в слабых магнитных полях в изотермическом режиме, но и полевую зависимость эффекта Фарадея в сильных магнитных полях в адиабатическом режиме, а также зависимость температуры образца от магнитного поля во время действия импульса.

## Список литературы

- [1] F. Herlach. Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications. Springer-Verlag (1985). 176 p.
- [2] У.В. Валиев, А.К. Звездин, Г.С. Кринчик, Р.З. Левитин, К.М. Мукимов, А.И. Попов. ЖЭТФ **79**, 235 (1980).
- [3] У.В. Валиев, А.К. Звездин, Г.С. Кринчик, Р.З. Левитин, К.М. Мукимов, А.И. Попов. ЖЭТФ **85**, 3111 (1983).
- [4] А.К. Zvezdin, V.A. Kotov. Modern magneto-optics and magneto-optical materials. IOP publishing, Bristol and Philadelphia (1997). 386 p.
- [5] С. Круничка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 2. 504 с.
- [6] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [7] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. Атомиздат, М. (1981). 312 с.
- [8] J.A. Koningstein, C.J. Kaue-Maguire. Can. J. Chem. **52**, 3445 (1974).
- [9] F. Harbus, H.E. Stanly. Phys. Rev. **88**, 1156 (1973).
- [10] M. Guillot, A. Marchand, V. Nekvasil, F. Tcheou. J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 3547 (1985).
- [11] V. Nekvasil, I. Veltruski. J. Magn. Magn. Mater. **86**, 315 (1990).
- [12] R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, A.V. Kopylov, A.S. Lagutin, A. Gerber. J. Magn. Magn. Mater. **170**, 223 (1997).
- [13] M.D. Kuz'min, A.M. Tishin. Cryogenics **32**, 545 (1992).
- [14] У.В. Валиев, А.А. Клочков, А.И. Попов, Б.Ю. Соколов. Опт. и спектр. **66**, 613 (1989).

- [15] R. Serber. Phys. Rev. **41**, 489 (1932).
- [16] B.G. Wybourne. Spectroscopic properties of rare earth. Wiley, N.Y. (1965). 218 p.
- [17] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. Ориентационные фазовые переходы. Наука, М. (1979). 320 с.
- [18] B. Nagaian, M. Pam Babu, D.B. Sirdeshmukh. Indian J. Pure Appl. Phys. **17**, 838 (1979).
- [19] Wen Dai, E. Gmelin, R. Kremer. J. Phys. **D21**, 628 (1988).