

## Определение параметров спинового гамильтониана в дипольно-гейзенберговском магнетике $\text{LiGdF}_4$ методом ЭПР

С. С. Сосин<sup>+\*1)</sup>, А. Ф. Яфарова<sup>+\*</sup>, И. В. Романова<sup>×</sup>, О. В. Морозов<sup>×</sup>, Р. Г. Батулин<sup>×</sup>, М. Житомирский<sup>°</sup>,  
В. Н. Глазков<sup>+\*1)</sup>

<sup>+</sup>Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 117334 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 101000 Москва, Россия

<sup>×</sup>Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

<sup>°</sup>Институт Лауэ-Ланжевена, 38042 Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 12 октября 2022 г.

После переработки 12 октября 2022 г.

Принята к публикации 22 октября 2022 г.

Изучены низкотемпературные спектры электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  с низкой  $x = 0.005$  и средней  $x = 0.05$  концентрацией ионов гадолиния. Моделирование экспериментальных спектров электронного парамагнитного резонанса позволило точно определить микроскопические параметры спинового гамильтониана исходного соединения  $\text{LiGdF}_4$ , в том числе константу обменного взаимодействия между ближайшими соседями. Полученные значения проверены путем сравнения анизотропной температуры Кюри–Вейсса, определенной для  $\text{LiGdF}_4$  из наших измерений статической восприимчивости, с соответствующим теоретическим расчетом. Оказалось, что основные магнитные взаимодействия в  $\text{LiGdF}_4$  практически уравниваются друг друга, что является скрытой формой магнитной фрустрации, предположительно, приводящей к задержке магнитного упорядочения и усилению магнитокалорического эффекта при низких температурах.

DOI: 10.31857/S1234567822230021, EDN: mcvwga

**Введение.** Редкоземельные литиевые фториды  $\text{LiREF}_4$  представляют собой модельные системы, в которых основным взаимодействием между редкоземельными магнитными ионами является дипольное взаимодействие. Однако их магнитные свойства (в частности, характер магнитного упорядочения) также существенно зависят от одноионных свойств. Например, в случае сильной легкоосной анизотропии изинговского типа ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в соединении  $\text{LiHoF}_4$  дипольное взаимодействие стабилизирует ферромагнитную структуру, при этом температура магнитного упорядочения  $T_C = 1.53 \text{ K}$  приблизительно соответствует величине дипольного поля [1]. Критические свойства этой системы интенсивно изучались, поскольку она является хорошей реализацией известной точно решаемой модели Изинга в поперечном внешнем поле [2–5]. В соединении  $\text{LiErF}_4$ , магнитные ионы  $\text{Er}^{3+}$  которого обладают сильной легкоплоскостной анизотропией, упорядочение оказывается антиферромагнитным, причем температура перехода  $T_N \simeq 0.38 \text{ K}$  существенно ниже, чем в легкоосном магнетике [6]. В последнее время были

подробно изучены магнитное упорядочение и критическое поведение данной системы во внешнем поле [7]. Для объяснения наблюдаемых свойств предполагалось усиление роли флуктуаций за счет внутренней фрустрации дипольного взаимодействия в данной геометрии дипольных связей. Наиболее изотропным в данном семействе оказывается соединение  $\text{LiGdF}_4$ , поскольку его магнитный ион  $\text{Gd}^{3+}$  находится в  $s$ -состоянии и обладает только спиновым угловым моментом  $S = 7/2$ . Сравнительно недавно было отмечено, что  $\text{LiGdF}_4$  является подходящим материалом для применения с целью магнитного охлаждения при низких температурах [8]. Однако, несмотря на достаточно интенсивные исследования в плане практического применения [9–11], основные магнитные свойства этой системы остаются практически неизученными. В частности, в системе не обнаружено никакого магнитного упорядочения вплоть до температур  $0.3\text{--}0.4 \text{ K}$  [8, 11, 12], что, предположительно, может быть обусловлено тонким балансом дипольного и обменного взаимодействий в системе в условиях относительной слабости (по сравнению с вышеупомянутыми родственными соединениями) од-

<sup>1)</sup>e-mail: sosin@kapitza.ras.ru; glazkov@kapitza.ras.ru

ноионной анизотропии. По аналогии с магнетиками с фрустрацией обменного взаимодействия такой баланс может оказаться предпосылкой для возникновения экзотических магнитных фаз и разнообразных фазовых переходов в магнитном поле (см., например, обзор [13] и ссылки в нем). В сочетании с относительно высокой плотностью магнитных ионов с восьмикратно вырожденным основным состоянием (примерно  $1.34 \cdot 10^{22}/\text{см}^3$ ), сравнимой с другими гадолиний-содержащими соединениями (например,  $1.26 \cdot 10^{22}/\text{см}^3$  в  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  и  $1.52 \cdot 10^{22}/\text{см}^3$  в  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), в которых магнитная фрустрация и задержанное магнитное упорядочение приводит к усилению магнитокалорического эффекта [14], данная система также прекрасно подходит для практического применения в целях магнитного охлаждения, как было отмечено выше.

Целью настоящей работы является точное определение констант спинового гамильтониана  $\text{LiGdF}_4$  путем экспериментального изучения и моделирования спектров электронного парамагнитного резонанса изоструктурных немагнитных кристаллов  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  с низкой и средней концентрацией магнитных ионов Gd ( $x = 0.005$  и  $0.05$ ). Показано, что полученные значения параметров прекрасно описывают анизотропию температуры Кюри–Вейсса, наблюдаемую в измерениях статической намагниченности в исходном концентрированном соединении  $\text{LiGdF}_4$ .

**Кристаллическая структура и выращивание образцов.** Соединения семейства  $\text{LiREF}_4$  (RE – трехвалентный редкоземельный ион) обладают кристаллической структурой типа шеелита с пространственной группой  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) и точечной симметрией  $S_4$  на каждом редкоземельном узле. Тетрагональная элементарная ячейка, изображенная на рис. 1 (левая панель), содержит четыре формульных единицы и имеет следующие параметры:  $a = 5.219$ ,  $c = 10.97 \text{ \AA}$  для гадолиниевого соединения и  $a = 5.175$ ,  $c = 10.74 \text{ \AA}$  для изоструктурного иттриевого соединения [15]. Соответствующая решетка Бравэ является объемно-центрированной с базисом, состоящим из двух редкоземельных ионов. Каждый редкоземельный узел окружен четырьмя ближайшими соседями, расположенными на расстоянии  $r_{\text{NN}} = \sqrt{(a/2)^2 + (c/4)^2} \simeq 3.79 \text{ \AA}$ , и четырьмя следующими соседями, которые лежат в  $(ab)$ -плоскости на расстоянии  $r_{\text{NNN}} = a$  (см. рис. 1, левая панель).

Все изученные в работе монокристаллические образцы были выращены стандартным методом Бриджмена–Стокбаргера. Направления кристаллографических осей в выращенных монокри-

сталлах точно определялись по рентгеновским Лауэ-диффрактограммам.

**Статическая магнитная восприимчивость.** Намагниченность в  $\text{LiGdF}_4$  измерялась при помощи вибрационного магнетометра на платформе PPMS (Quantum Design). Образец был вырезан из исходного монокристалла в форме тонкой пластины массой 16.8 мг, содержащей кристаллографическую плоскость  $(ac)$ . Измерения проводились в магнитном поле  $H$  величиной  $100 \div 500 \text{ \AA}$ , приложенном вдоль основных кристаллографических осей  $c$  и  $a$  в плоскости пластины, что позволяло исключить влияние размагничивающего поля. Температура эксперимента варьировалась от 2 до 10 К, при этом температурные зависимости, полученные при нагревании и охлаждении, не различались. На рисунке 1 (правая панель) представлены экспериментальные данные в виде температурной зависимости обратного отношения намагниченности к полю. Линейные подгонки участков кривых выше 6 К по парамагнитному закону Кюри–Вейсса  $M = (g\mu_B)^2 S(S+1)H/[3k_B(T - \theta_{CW})]$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k_B$  – константа Больцмана,  $\theta_{CW}$  – температура Кюри–Вейсса), показанные сплошными линиями, позволяют определить соответствующие  $g$ -факторы и температуры Кюри–Вейсса для обоих направлений внешнего поля:  $g^a = 1.99(1)$ ,  $g^c = 2.00(1)$ ,  $\theta_{CW}^a = -1.33(5) \text{ К}$  и  $\theta_{CW}^c = -0.08(5) \text{ К}$ . Необычно большая относительная анизотропия температуры Кюри–Вейсса дополнительно свидетельствует о весьма нетипичной компенсации всех основных взаимодействий в системе, что снова вызывает необходимость точного определения микроскопических параметров спинового гамильтониана.

**ЭПР одиночных ионов.** Ниже описана процедура точного определения параметров микроскопического гамильтониана  $\text{LiGdF}_4$ , которая основана на экспериментальном изучении и моделировании ЭПР-спектров в монокристаллах  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$ , представляющем собой изоструктурную немагнитную матрицу, слабо разбавленную магнитными ионами гадолиния ( $x = 0.005$ ). Образцы были приготовлены в форме тонких пластин, вырезанных в плоскости  $(ac)$  и в тетрагональной плоскости кристалла размером от  $1 \times 1 \times 0.2$  до  $2 \times 2 \times 0.2 \text{ мм}^3$  (массой от 1 до 5 мг). Измерения проводились при помощи набора самодельных микроволновых спектрометров проходного типа с многомодовыми прямоугольными резонаторами, рассчитанными на частоты от 9 ГГц и выше. Минимальная температура измерений в криостате с откачкой паров жидкого  $^4\text{He}$  составляла 1.8 К. Резонаторы, помещенные внутри вакуумированного

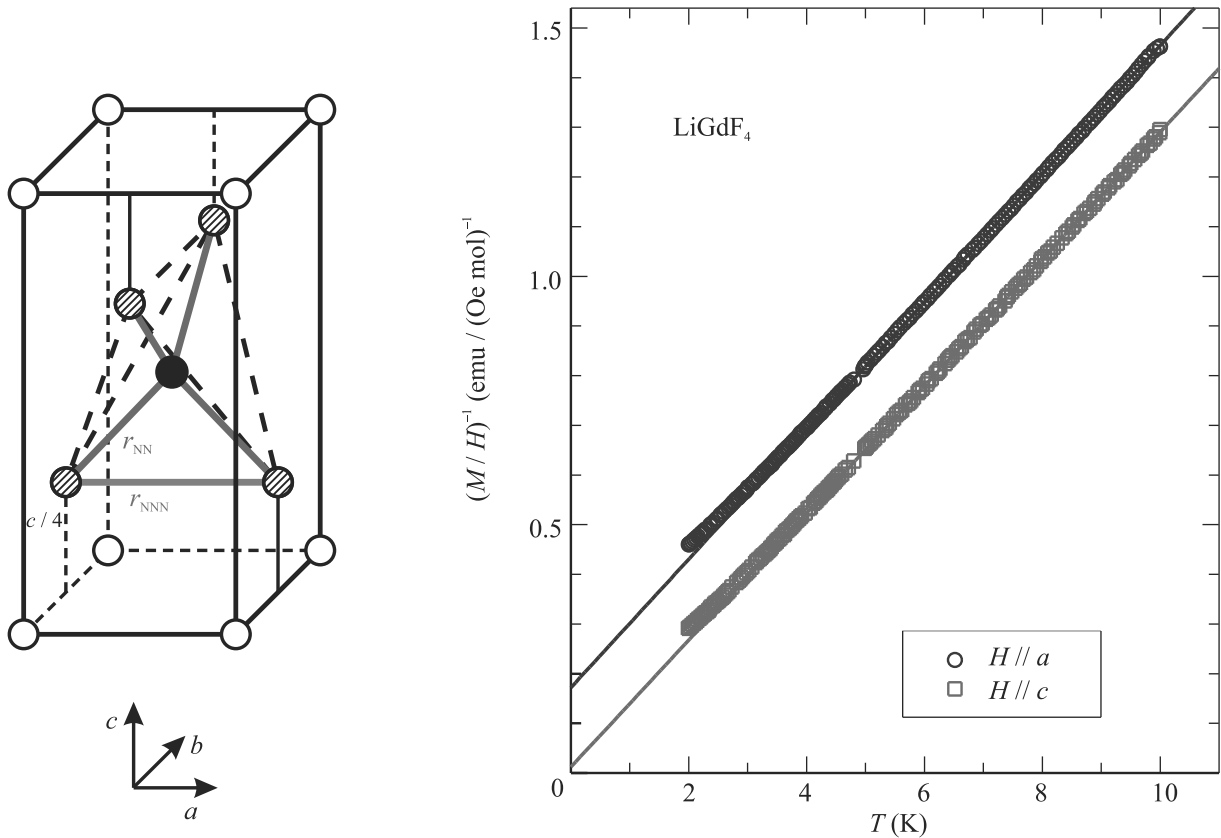


Рис. 1. (Цветной онлайн) (Левая панель): тетрагональная элементарная ячейка соединения типа LiREF<sub>4</sub> (показаны только позиции редкоземельных ионов), заштрихованные кружки соответствуют четырем ближайшим соседям, образующим тетраэдр вокруг центрального (черного) узла (ребра тетраэдра показаны штриховыми линиями). Правая панель: температурная зависимость обратной молярной восприимчивости  $(M/H)^{-1}$  в LiGdF<sub>4</sub>, измеренной в магнитном поле, приложенном вдоль осей  $a$  и  $c$  (символы  $\circ$  и  $\square$ , соответственно). Сплошными линиями показаны линейные подгонки высокотемпературных участков (выше 6 К) с параметрами, указанными в тексте

объема, были оборудованы нагревателем и термометром, что позволяло устанавливать температуру эксперимента в пределах от минимальной до 10 К с точностью около 5%. В некоторых случаях использовалась червячная передача, позволяющая изменять ориентацию образца по отношению к внешнему магнитному полю непосредственно в ходе измерений с точностью не менее 1°. Сигнал, прошедший через резонатор с образцом при постоянных частоте и температуре, детектировался и записывался при прямой и обратной развертке внешнего поля до 70 кЭ, создаваемого сверхпроводящим соленоидом.

Примеры записей линий поглощения в разбавленных образцах LiY<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>4</sub> ( $x = 0.005$ ) при развертке внешнего поля на частоте  $\nu = 27.5$  ГГц при температуре  $T = 4.2$  К приведены на рис. 2 для двух основных направлений поля  $H \parallel c$  и  $H \parallel a$ . Спектры поглощения состоят из семи основных линий, соответствующих переходам между уровнями мультиплета  $S = 7/2$ , расщепленными в кристалличе-

ском и внешнем поле. Результаты, полученные на нескольких частотах, обобщены на соответствующей частотно-полевой диаграмме (положения максимумов поглощения показаны на рис. 3 кружками). При вращении образца от направления  $H \parallel c$  к  $H \parallel a$  наблюдался непрерывный сдвиг спектральных линий, приведенный на угловой зависимости (рис. 4, левая панель). Также был обнаружен небольшой сдвиг резонансных пиков с периодом 90° при вращении образца относительно поля, приложенного в тетрагональной плоскости, что свидетельствует о наличии слабой внутрислойной анизотропии четвертого порядка (рис. 4, правая панель).

Спектры ЭПР моделировались путем точной диагонализации одноионного спинового гамильтониана для спина  $S = 7/2$  с учетом трех инвариантов низшего порядка по проекциям спина:

$$\hat{H}_{SI} = D_2 S_z^2 + D_4 S_z^4 + \frac{E}{2} (S_x^2 S_y^2 + S_y^2 S_x^2) + \mu_B g^{\alpha\beta} H^\alpha S^\beta, \tag{1}$$

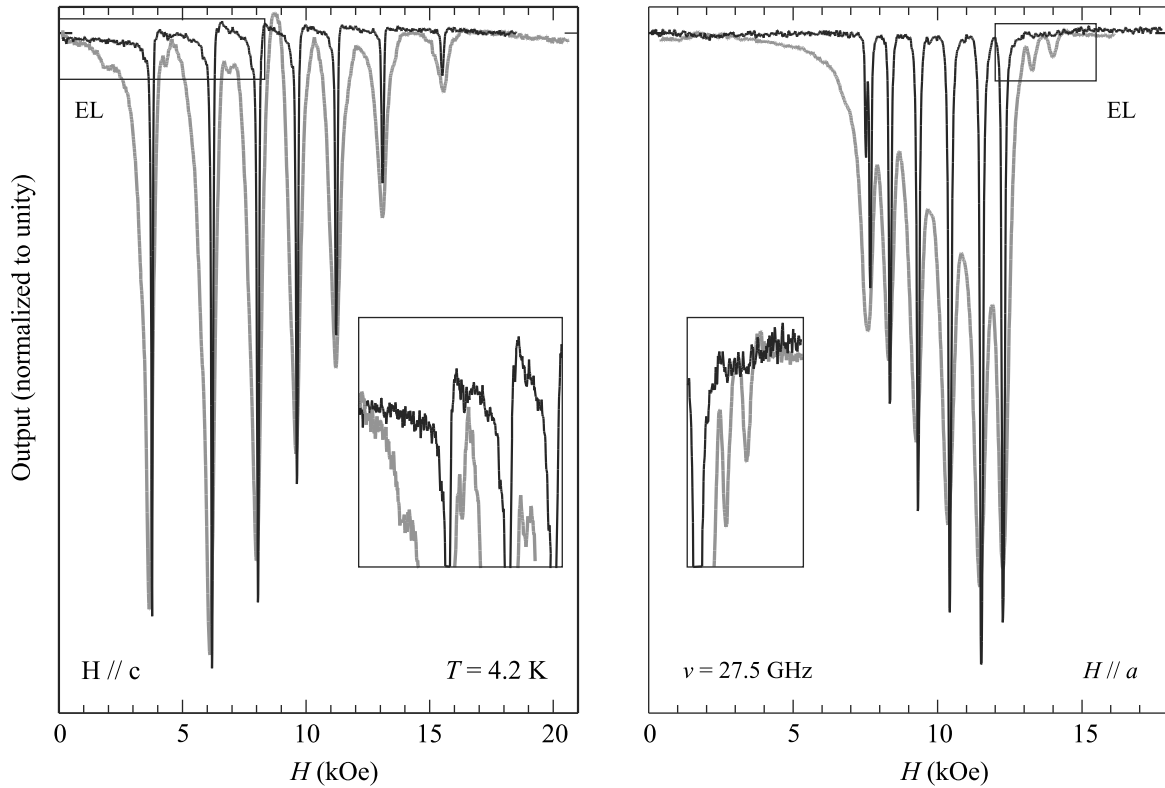


Рис. 2. Спектры поглощения в разбавленных образцах  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  ( $x = 0.005$  – тонкие линии,  $x = 0.05$  – жирные линии), записанные на частоте  $\nu = 27.5$  ГГц при температуре  $T = 4.2$  К:  $H \parallel c$  (левая панель),  $H \parallel a$  (правая панель). На вставках обеих панелей увеличены обведенные прямоугольниками области с “дополнительными линиями” в образце с  $x = 0.05$

где  $z \parallel c$ ,  $x \parallel a$ . Положения резонансных линий, измеренные при всех ориентациях внешнего поля (сплошные линии на рис. 3, 4) прекрасно воспроизводятся для изотропного  $g$ -тензора  $g^a = g^c = 1.984(14)$  и следующего набора констант анизотропии:

$$D_2/k_B = -0.096(2) \text{ К}, \quad D_4/k_B = -0.0018(6) \text{ К},$$

$$E/k_B = 0.0020(2) \text{ К}.$$

Знаки параметров определяются из относительных интенсивностей спектральных линий, вычисляемых с учетом матричных элементов переходов между соответствующими подуровнями и их равновесной заселенности. Надежно определить параметры анизотропии шестого порядка, разрешенной для спинов  $S = 7/2$  в группе точечной симметрии  $S_4$ , из наших данных оказывается невозможным. Полученные величины можно непосредственно пересчитать в коэффициенты при соответствующих операторах Стивенса [16]:

$$b_{20} = -2.619(60) \text{ ГГц}, \quad b_{40} = -0.058(18) \text{ ГГц}, \\ b_{44} = 0.306(30) \text{ ГГц}.$$

Полученные значения находятся в хорошем согласии с опубликованными результатами [17, 18, 19].

**Спектры пар с дипольным и обменным взаимодействием.** Параметры обменного взаимодействия были определены по анализу спектров ЭПР-поглощения в образцах  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  со средней концентрацией магнитных ионов ( $x = 0.05$ ). В этих спектрах поглощения также присутствовали семь основных спектральных линий, положения и относительные интенсивности которых практически идентичны наблюдаемым в образце с низкой концентрацией гадолиния (положения этих спектральных линий отмечены квадратами на рис. 3). При этом линии поглощения в образце с большей концентрацией магнитных ионов  $x = 0.05$  оказываются заметно уширены: полуширина на полувысоте для наблюдаемых в образце с  $x = 0.005$  спектральных линий меняется в диапазоне  $\Delta H_{\text{ПВНМ}} = 30 \div 50$  Э, в то время как в образце со средней концентрацией магнитных ионов  $x = 0.05$  она увеличивается до  $200 \div 300$  Э. Помимо основных компонент в спектре резонансного поглощения образца с большей концентрацией магнитных ионов, наблюдаются слабые резонансные линии, ко-

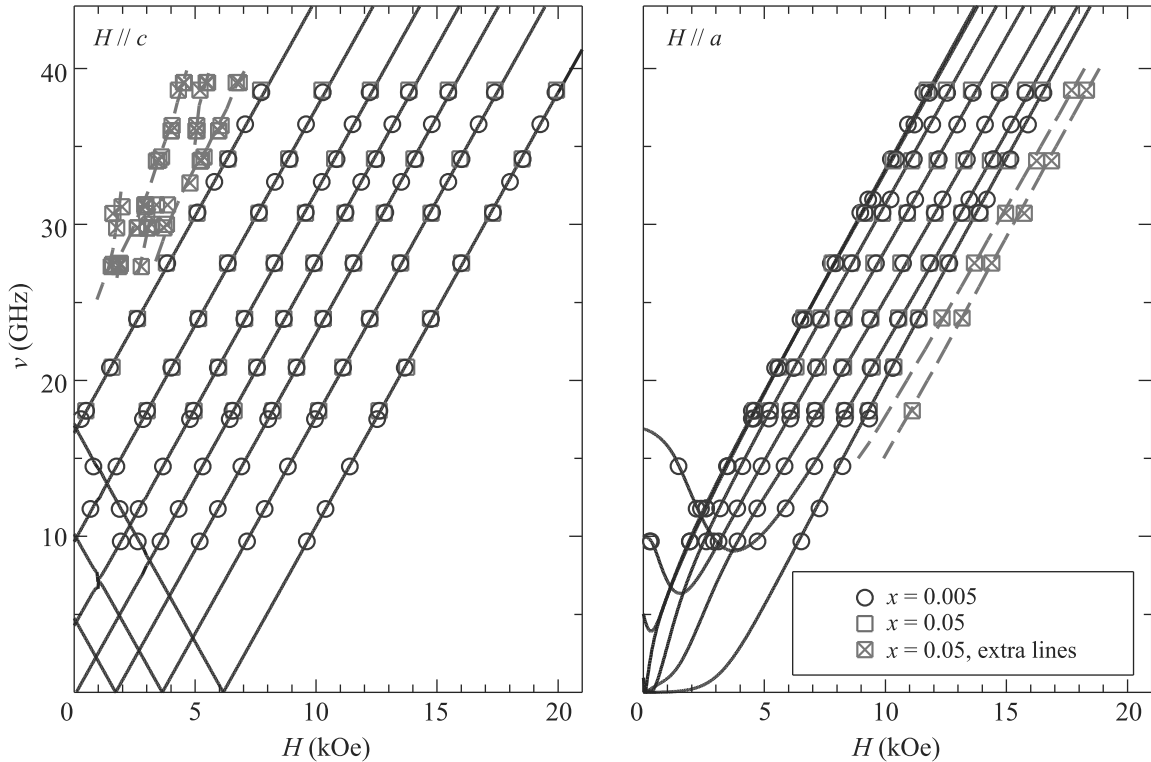


Рис. 3. (Цветной онлайн) Частотно-полевые диаграммы образцов  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  с  $x = 0.005$  (основные линии показаны символами  $\circ$ ) и  $0.05$  ( $\square$ ), полученные при  $T = 4.2\text{ K}$  для двух основных ориентаций образца во внешнем поле. Символы  $\boxtimes$  на обеих панелях соответствуют “дополнительным линиям”, присутствующим только в образце с  $x = 0.05$ . Положения пиков резонансного поглощения, рассчитанные на основе гамильтониана (1) с параметрами, указанными в тексте, показаны сплошными линиями; штриховые линии соответствуют спектрам пар ближайших соседей

торые либо отсутствуют, либо имеют пренебрежимо малую интенсивность в образце с  $x = 0.005$ . Эти линии отмечены на рис. 2 как “EL” (*extra lines*, дополнительные линии). Их можно, предположительно, отнести к спектрам пар магнитных ионов, связанных дипольным или обменным взаимодействием, так как концентрация таких пар квадратична по  $x$ . Положения наиболее четко определенных линий такого типа показаны на общей частотно-полевой зависимости (рис. 3) символами  $\boxtimes$ .

Мы провели моделирование спектров ЭПР поглощения, аналогично описанному выше, для пары ионов  $\text{Gd}^{3+}$  с  $S = 7/2$ . Спиновый гамильтониан использованной модели учитывал гейзенберговское обменное взаимодействие и дипольное взаимодействие этих ионов, а также одноионную анизотропию для каждого иона и внешнее магнитное поле.

$$\hat{H}_{12} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_{\text{SI}}(\mathbf{S}_i) + J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + (g\mu_B)^2 \left[ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{|\mathbf{r}_{12}|^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{|\mathbf{r}_{12}|^5} \right]. \quad (2)$$

В использованной модели рассматривались пары спинов как на ближайших, так и на следующих за ближайшими кристаллографических позициях (число этих позиций в  $\text{LiGdF}_4$  одинаково и равно  $z = 4$ ) со значениями обменных констант  $J_{\text{NN}}$  и  $J_{\text{NNN}}$ , соответственно. Для произвольных ориентаций магнитного поля учитывалось, что некоторые из пар оказываются неэквивалентными при отклонении поля от тетрагональной оси. Параметры одноионной анизотропии и значение  $g$ -фактора были ранее определены при анализе одноионных спектров, дипольное взаимодействие полностью определяется структурой кристалла. Таким образом, в модели остаются два свободных параметра:  $J_{\text{NN}}$  и  $J_{\text{NNN}}$ .

Моделированные спектры ЭПР для пары ионов со спином  $S = 7/2$  содержат большое количество линий поглощения различной интенсивности. Большая часть из них оказывается в интервале полей, в котором наблюдаются интенсивные основные линии поглощения спектров ЭПР одиночных магнитных ионов, и теряются на их фоне. Поэтому мы выделяем для анализа только те компоненты спектра

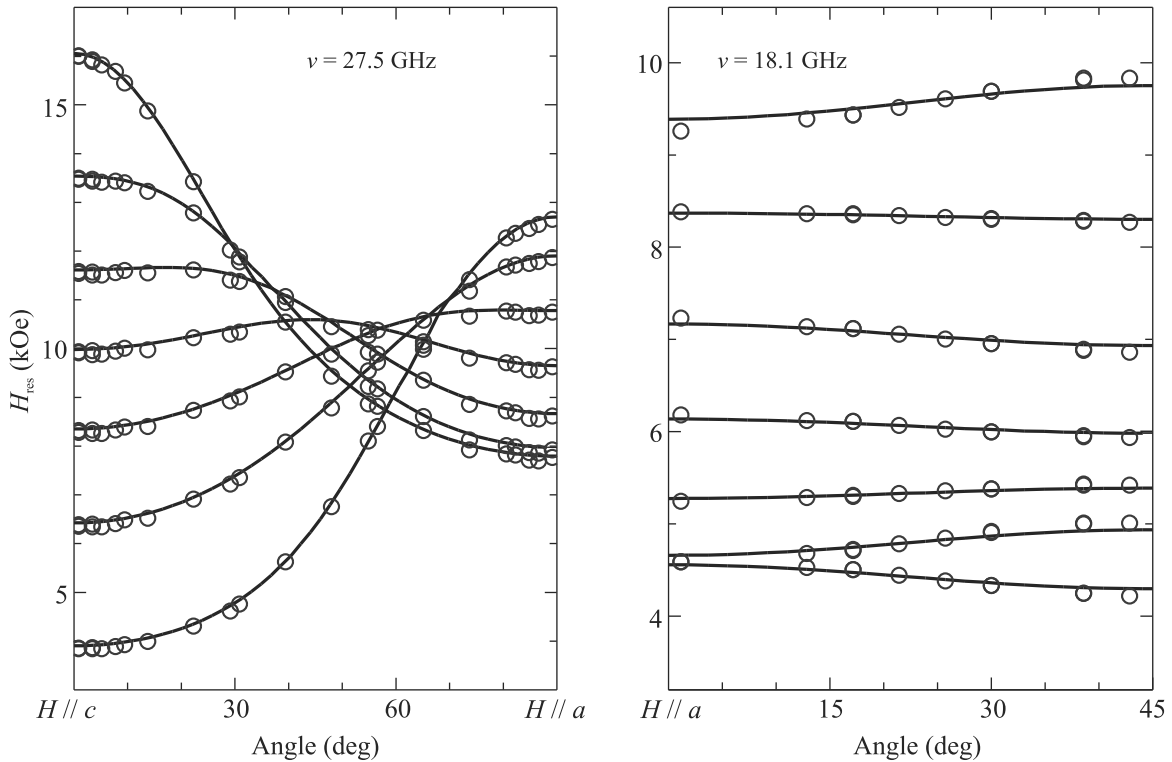


Рис. 4. (Цветной онлайн) Угловые зависимости основных спектральных компонент в  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  ( $x = 0.005$ ) при вращении образца от  $H \parallel c$  к  $H \parallel a$  (левая панель) и в тетрагональной плоскости (правая панель). Резонансные поля показаны кружками, сплошные линии проведены по результатам одноионного моделирования

ЭПР, которые удалены от линий поглощения одиночных ионов. Некоторые из этих линий, в частности, линии поглощения в слабом поле, наблюдаемые при  $H \parallel c$ , оказались очень чувствительны к величине обменных констант. Примеры таких линий поглощения отмечены на верхней панели рис. 5 стрелками а, б, с. Мы обнаружили, что наблюдаемые положения этих компонент могут быть воспроизведены только в модели, учитывающей обменную связь ближайших соседей. Моделируя спектры поглощения с различными значениями обменной константы  $J_{\text{NN}}$ , мы построили зависимость положения этих спектральных компонент (рис. 5, нижняя панель), из которой можно определить доверенный интервал для обменной константы  $J_{\text{NN}}$ :  $0.07 \text{ K} \lesssim J_{\text{NN}}/k_B \lesssim 0.08 \text{ K}$  или  $J_{\text{NN}} = 1.55(10) \text{ ГГц}$ . Положительный знак  $J$  указывает на антиферромагнитный характер взаимодействия. Наблюдаемые спектральные компоненты, которые не описываются в модели пары ионов в ближайших позициях (например, линия “d” на рис. 5), могут быть воспроизведены в модели пары ионов в следующей за ближайшими кристаллографической позиции. Однако в результате моделирования оказалось, что положения слабых линий поглощения от тех пар, кото-

рые наблюдаются на фоне интенсивных линий поглощения одиночных ионов, практически не зависят от  $J_{\text{NNN}}$ .

Чтобы окончательно убедиться в том, что дополнительные слабые спектральные линии действительно связаны с парами ионов гадолиния, мы измерили угловую зависимость спектров резонансного поглощения на фиксированной частоте и сравнили ее с результатами моделирования спектров ЭПР с учетом возможного формирования пар в ближайших и следующих за ближайшими кристаллографических позициях для всех возможных ориентаций пар относительно магнитного поля. При моделировании были приняты следующие параметры обменного взаимодействия:  $J_{\text{NN}}/k_B = 0.075 \text{ K}$  и  $J_{\text{NNN}} = 0$ . На рисунке 6 видно хорошее согласие между экспериментом и результатами моделирования для компонент спектра, надежно определяемых на фоне интенсивного сигнала поглощения от одиночных ионов: большая часть дополнительных спектральных линий следует предсказанным угловым зависимостям. Также для некоторых наиболее четко видимых компонент спектра поглощения по результатам моделирования была получена частотно-полевая зависимость для двух ос-

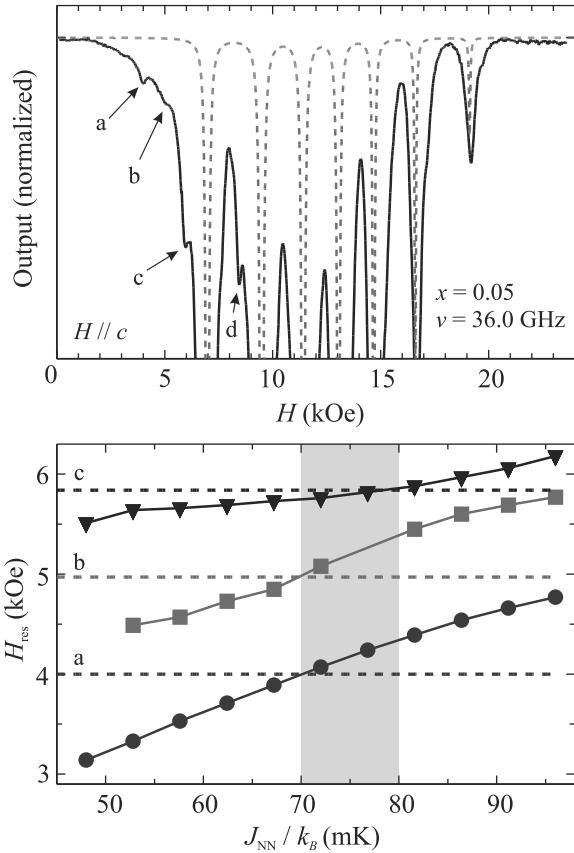


Рис. 5. (Цветной онлайн) Вверху: фрагмент кривой резонансного поглощения в  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  ( $x = 0.05$ ) на частоте  $\nu = 36.0$  ГГц для  $H \parallel c$ ; наиболее четко видимые дополнительные слабые компоненты поглощения отмечены стрелками, пунктирной линией показан моделированный спектр ЭПР поглощения для одноионной модели. Внизу: Определенные в результате моделирования спектров ЭПР положения линий поглощения а, б, с в зависимости от заложенного в модели параметра обменного взаимодействия ближайших соседей, горизонтальными штриховыми линиями отмечены наблюдаемые положения линий поглощения, закрашенный интервал соответствует согласующимся с экспериментом значениям параметра обменного взаимодействия ближайших соседей  $J_{\text{NN}}$

новых направлений магнитного поля  $H \parallel c$ , а (также для  $J_{\text{NN}}/k_B = 0.075$  К,  $J_{\text{NNN}} = 0$ ). Полученные кривые (штриховые линии на рис. 3) также хорошо соответствуют экспериментальным данным.

**Теоретический анализ.** Для независимой проверки параметров спинового гамильтониана, полученных из ЭПР экспериментов, можно использовать результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в концентрированном  $\text{LiGdF}_4$ . Теоретический анализ этих данных позволяет, в частности, объяснить сильную анизо-

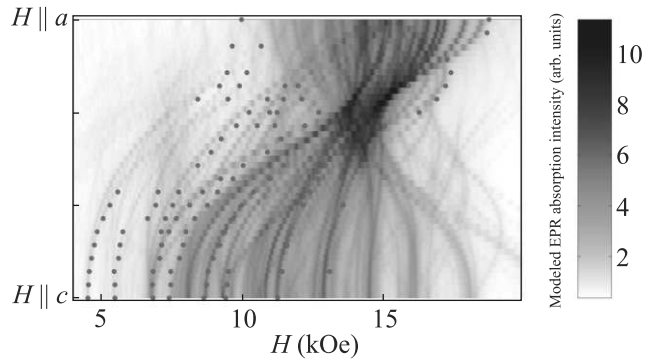


Рис. 6. (Цветной онлайн) Экспериментально определенная угловая зависимость резонансного поля для спектральных компонент, происхождение которых приписывается связанным парам ионов (символы), и результаты моделирования спектров ЭПР поглощения для связанных пар с учетом ближайших и следующих за ближайшими позиций (оттенки цвета); частота  $\nu = 39.0$  ГГц, вращение происходит от оси с к оси а. Необходимо отметить, что в экспериментально измеряемом спектре поглощения в интервале полей  $7 \div 18$  кЭ доминируют интенсивные линии поглощения от одиночных ионов, что не позволяет последовательно проследить поведение всех слабых линий поглощения

тропию температуры Кюри–Вейсса  $\theta_{CW}$ , обнаруженную при обработке высокотемпературной части магнитной восприимчивости  $\chi \propto 1/(T - \theta_{CW})$ , как показано на рис. 1.

Различные взаимодействия в спиновом гамильтониане (обмен, одноионная анизотропия, дипольное взаимодействие) дают аддитивные вклады в температуру Кюри–Вейсса [20, 21]:  $\theta_{CW}^\alpha = \theta_{ex} + \theta_{\text{SI}}^\alpha + \theta_{dd}^\alpha$ , здесь индекс  $\alpha$  обозначает ориентацию приложенного магнитного поля. Соответствующие вклады могут быть вычислены как  $\theta_{CW}^\alpha = -C_2^\alpha/C_1$ , где  $C_1 = S(S+1)/3$  и

$$C_2^\alpha = -\frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle (S_i^\alpha S_j^\alpha) \mathcal{H} \rangle_c, \quad (3)$$

где  $N$  – полное число магнитных ионов, а  $\langle \dots \rangle_c$  – кумулянт вида  $\langle AB \rangle_c = \langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0$ , где  $\langle \dots \rangle_0$  обозначает парамагнитное среднее.

Вклад изотропного обменного взаимодействия определяется стандартным выражением:

$$k_B \theta_{ex} = -\frac{1}{3} (z_{\text{NN}} J_{\text{NN}} + z_{\text{NNN}} J_{\text{NNN}}) S(S+1), \quad (4)$$

где  $z_{\text{NN}}$  и  $z_{\text{NNN}}$  – соответствующие координационные числа. Для  $\text{LiGdF}_4$  со спином  $S = 7/2$  и  $z_{\text{NN}} = z_{\text{NNN}} = 4$  получаем  $k_B \theta_{ex} = -21(J_{\text{NN}} + J_{\text{NNN}})$ . Одноионная анизотропия (1) вносит в значения тем-

пературы Кюри–Вейсса вклады разного знака для двух основных ориентации магнитного поля:

$$k_B\theta_{SI}^c = -2k_B\theta_{SI}^a = \frac{(2S-1)(2S+3)}{15} \times \left[ -D_2 - \frac{D_4}{7}(6S^2+6S-5) + \frac{E}{7}(S^2+S+5) \right]. \quad (5)$$

Наконец, учет дипольного взаимодействия приводит к вкладу

$$k_B\theta_{dd}^\alpha = -\frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3N} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} \left[ 1 - \frac{3(r_{ij}^\alpha)^2}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \right]. \quad (6)$$

Для вычисления условно сходящейся решеточной суммы в (6) использовался метод суммирования Эвальда (см. [21]). Для исключения сингулярного члена необходимо обращение в ноль размагничивающего фактора  $N_\alpha = 0$ . Это условие точно выполнено в геометрии нашего эксперимента для магнитного поля, приложенного вдоль обеих оси кристалла  $a$  и  $c$ . В результате для  $\text{LiGdF}_4$  получаем:

$$\theta_{dd}^c = 1.019\text{K}, \quad \theta_{dd}^a = 0.580\text{K}.$$

Если просуммировать все полученные вклады и учесть определяемые с высокой точностью в ЭПР эксперименте параметры одноионной анизотропии, то из определенных экспериментально значений  $\theta_{CW}^{c,a}$  можно извлечь параметры обменного взаимодействия. Значение  $\theta_{CW}^c = -0.08(5)\text{K}$  дает  $(J_{NN} + J_{NNN})/k_B = 0.077(3)\text{K}$ , в то время как значение  $\theta_{CW}^a = -1.33(5)\text{K}$  соответствует  $(J_{NN} + J_{NNN})/k_B = 0.079(3)\text{K}$ . Полученные величины оказываются в пределах определенного из ЭПР экспериментов интервала для параметра обменного взаимодействия ближайших соседей  $0.07 \leq J_{NN}/k_B \leq 0.08\text{K}$ . Следовательно, обменное взаимодействие следующих за ближайшими соседями оказывается очень слабым:  $J_{NNN}/k_B \lesssim 0.005\text{K}$ . Необходимо отметить, что обменное взаимодействие между ионами гадолиния в  $\text{LiGdF}_4$  существенно отличается от известных обменных параметров в родственных системах: обменное взаимодействие между ионами гольмия в изинговской системе  $\text{LiHoF}_4$  заметно слабее ( $J \sim 1\text{mK}$  [3]), а обменный интеграл в парах  $\text{Gd-Yb}$ , определенный из ЭПР экспериментов на разбавленном гадолинием соединении  $\text{LiY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$ , оценивается как  $0.18 \pm 0.12\text{K}$  [18].

**Выводы.** В результате подробного ЭПР исследования на монокристаллах  $\text{LiY}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_4$  с различной концентрацией магнитных ионов гадолиния ( $x = 0.005$  и  $0.05$ ), дополненного измерениями статической магнитной восприимчивости в исходном

соединении  $\text{LiGdF}_4$ , удалось с высокой точностью определить все параметры спинового гамильтониана, включая  $g$ -фактор, константы одноионной анизотропии и гейзенберговского обменного взаимодействия ближайших соседей. Характерные масштабы всех основных магнитных взаимодействий в системе оказываются одного порядка величины. Энергию дипольного взаимодействия можно оценить как  $E^{dd} = (g\mu_B S)^2 / r_{NN}^3 \simeq 0.6\text{K}$ , энергия обменного взаимодействия ближайших соседей составляет  $E_{NN}^{ex} = J_{NN} S^2 \simeq 0.9\text{K}$ . Эффект одноионной анизотропии может быть охарактеризован расщеплением между нижними подуровнями  $|S_z\rangle = \pm 7/2$  и  $\pm 5/2$ , величина которого измеряется непосредственно в нашем эксперименте и соответствует наибольшей из щелей на частотно-полевой диаграмме на рис. 3, равной примерно  $17\text{ГГц}$  ( $\simeq 0.8\text{K}$ ). Таким образом, полученные результаты доказывают присутствие в  $\text{LiGdF}_4$  практически компенсирующих друг друга взаимодействий, что может приводить к задержанному магнитному упорядочению и усиленному магнитокалорическому эффекту, а также способствовать возникновению необычных упорядоченных фаз в этой системе при низких температурах.

Авторы благодарны В. А. Шустову за предоставление данных рентгенографических измерений.

Часть работы (выращивание образцов и ЭПР измерения) была поддержана Российским научным фондом, грант 22-12-00259. Работа по анализу данных (численное моделирование ЭПР спектров) была поддержана Программой фундаментальных исследований ВШЭ. Эксперименты по исследованию намагниченности были поддержаны в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (PRIORITY-2030).

1. A. H. Cooke, D. A. Jones, J. F. A. Silva, and M. R. Wells, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 4083 (1975).
2. D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 940 (1996).
3. H. M. Rønnow, R. Parthasarathy, J. Jensen, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, and D. F. McMorrow, *Science* **308**, 389 (2005).
4. H. M. Rønnow, J. Jensen, R. Parthasarathy, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, D. F. McMorrow, and C. Kraemer, *Phys. Rev. B* **75**, 054426 (2007).
5. I. Kovacevic, P. Babkevich, M. Jeong, J. O. Piatek, G. Boero, and H. M. Rønnow, *Phys. Rev. B* **94**, 214433 (2016).
6. P. Beauvillain, J. P. Renard, and P. E. Hansen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, L709 (1977).
7. C. Kraemer, N. Nikseresht, J. O. Piatek et al. (Collaboration), *Science* **336**, 1416 (2012).



8. T. Numazawa, K. Kamiya, P. Shirron, M. DiPirro, and K. Matsumoto, AIP Conf. Proc. **850**, 1579 (2006).
9. P. Shirron, E. Canavan, M. DiPirro, J. Francis, M. Jackson, J. Tuttle, T. King, and M. Grabowski, Cryogenics **44**, 581 (2004).
10. T. Numazawa, K. Kamiya, P. Shirron, and K. Mitsuda, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 012032 (2009).
11. P. Wikus, E. Canavan, S. Trowbridge Heine, K. Matsumoto, and T. Numazawa, Cryogenics **62**, 150 (2014).
12. P. Babkevich, A. Finco, M. Jeong, B. Dalla Piazza, I. Kovacevic, G. Klughertz, K. W. Krämer, C. Kraemer, D. T. Adroja, E. Goremychkin, T. Unruh, T. Strässle, A. Di Lieto, J. Jensen, and H. M. Rønnow, Phys. Rev. B **92**, 144422 (2015).
13. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).
14. S. S. Sosin, L. A. Prozorova, A. I. Smirnov, A. I. Golov, I. B. Berkutov, O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, and M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **71**, 094413 (2005).
15. C. Keller and H. Scmutz, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 900 (1965).
16. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
17. S. K. Misra, M. Kahrizi, P. Mikolajczak, and L. Misiak, Phys. Rev. B **32**, 4738 (1985).
18. L. E. Misiak, S. K. Misra, and P. Mikolajczak, Phys. Rev. B **38**, 8673 (1988).
19. L. K. Aminov, M. R. Gafurov, S. L. Korableva, I. N. Kurkin, and A. A. Rodionov, Phys. Solid State **59**, 564 (2017).
20. J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism: Structure and Excitations*, Clarendon Press, Oxford (1991).
21. E. Lhotel, L. Mangin-Thro, E. Ressouche, P. Steffens, E. Bichaud, G. Knebel, J.-P. Brison, C. Marin, S. Raymond, and M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **104**, 024427 (2021).