

УДК 537.312.62+538.945+548:537.611.45

©1994

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ Nd^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ $NdBa_2Cu_3O_{6.3}$

И.М.Фита, В.П.Дьяконов, Г.Г.Левченко, В.И.Маркович, Л.П.Козеева

Экспериментально исследован характер магнитного упорядочения Nd^{3+} в тетрагональном монокристалле $NdBa_2Cu_3O_{6.3}$ ($T_N = 1.42$ К). Измерена восприимчивость в направленных, параллельном и перпендикулярном оси C кристалла, в нулевом и внешнем магнитном поле до 25 кОе при температурах 0.1–5 К. Данные восприимчивости указывают на трехмерный характер антиферромагнетизма порядка Nd , обусловленный сильным межслоевым взаимодействием, и подтверждают сложную магнитную структуру, предсказанную нейтронными данными. Построена магнитная T - H -диаграмма, показывающая области существования антиферромагнетизма фазы при ориентации магнитного поля $H \parallel$ и \perp оси C . При намагничивании кристалла в плоскости ab обнаружены гистерезис при АФМ-ФМ переходе и аномалия восприимчивости в поле 2.5 кОе при $T < 1.2$ К; эти особенности, возможно, отражают связь магнитного порядка Nd с моментами Cu -подрешеток.

Сосуществование сверхпроводимости и антиферромагнетизма (АФМ) редкоземельных R^{3+} -ионов в соединениях $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ при температурах $\simeq 1$ К объясняется относительно хорошей изоляцией магнитных R^{3+} -ионов от сверхпроводящих CuO_2 -слоев. Однако степень существующей связи $4f$ -электронов с ионами меди и кислорода зависит от сорта R -иона: так, известно, что сверхпроводимость разрушается быстрее в соединениях с большим R -ионом (Nd, Sm, Eu) при уменьшении содержания кислорода. Еще более ярко указанная связь проявляется в сильной зависимости магнитного порядка в R -подрешетке от содержания кислорода.

Особенно интересное изменение с содержанием кислорода магнитного порядка Nd в $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$ установлено в последних измерениях теплоемкости [1–5] и дифракции нейтронов [6]. Обнаружено более чем трехкратное увеличение температуры Нееля при уменьшении кислородного индекса от $x = 1$ ($T_N = 0.53$ К) до $x = 0.13$ ($T_N = 1.75$ К). Высокое значение T_N при $x < 0.3$ предполагает наличие косвенного обмена между ионами Nd , в десятки раз превышающего возможное дипольное взаимодействие [8]. Характер магнитного упорядочения также драматически меняется от трехмерного (3D) АФМ с магнитным моментом вдоль оси C [5] при $x = 1$ к двумерному гейзенберговскому поведению с отсутствием дальнего порядка в области $0.6 < x < 0.9$ [1,2,6] (при $0.6 < x < 0.9$ изотропное поведение предсказывают также расчеты кристаллического поля и данные теплоемкости хорошо описываются в 2D гейзенберговской кластерной модели [2]). Далее, при $x < 0.6$,

появляются $3D$ корреляции, и дальний АФМ порядок вновь восстанавливается в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при $x \leq 0.3$, но теперь нейтронные данные показывают, что магнитные моменты Nd отклонены от оси C на угол $\approx 45^\circ$ [6,7]. Сложную магнитную структуру Nd связывают с появлением при низких значениях x неколлинеарно упорядоченных моментов $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$, ориентированных перпендикулярно оси C .

В настоящей работе с целью изучения характера магнитного упорядочения Nd исследованы температурные и полевые зависимости восприимчивости монокристалла $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в направлениях вдоль и перпендикулярно оси C при низких температурах до 0.1 К: В предыдущих наших измерениях [9], выполненных на керамическом образце $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ ($T_N = 1.7$ К), мы не могли наблюдать те особенности магнитной структуры Nd, которые предсказывают нейтронные данные.

Наш интерес к измерениям на монокристалле обусловлен также тем, что в керамике $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ мы обнаружили сильный ферромагнитный вклад в восприимчивость, доминирующий при $T < 1$ К, происхождение которого мы связываем с образованием ферронных состояний в d -подсистеме Cu. Поведение этого «ферронного» вклада в восприимчивость при низких температурах в зависимости от содержания кислорода подробно исследовано в $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [10] и теоретически описано в модели Хаббарда [11].

Объемные монокристаллы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ тетрагональной структуры выращивались из раствора в расплаве CuO – BaO эвтектического состава в стандартных алундовых тиглях (в Институте неорганической химии РАН, Новосибирск). В результате термической обработки образцов (5Н. при 900°C на воздухе с последующей закалкой в жидком азоте) их кислородный индекс составлял ≈ 6.3 . Исследуемый образец имел форму диска диаметром 1.9 mm, толщиной 0.75 mm ($m = 14$ mg), ось C направлена перпендикулярно плоскости диска.

Исследования магнитных свойств $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в области температур 0.1–5 К проведены в рефрижераторе растворения ^3He – ^4He [12]. Измерительные катушки, содержащие образец, размещались непосредственно в камере растворения, температура которой стабилизировалась с помощью нагревателей и контролировалась термометрами сопротивления типов ТСУ (ВНИИФТРИ) и Speer, 200 Ω.

Дифференциальная магнитная восприимчивость $\chi = dM/dH$ измерялась индукционным методом в измерительном поле h ($h_0 = 0$ е, $f = 300$ Hz), направление которого совпадало с направлением внешнего магнитного поля сверхпроводящего соленоида. Образец ориентировался так, что магнитное поле было направлено по нормали к плоскости образца (\parallel оси C) или вдоль его плоскости (\perp оси C). В этих направлениях кристалла в эксперименте измерялись температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ в нулевом поле ($H = 0$) и полевые зависимости $\chi(H)$ при постоянной температуре (последние дают информацию о характере намагничивания образца).

На рис. 1 и 2 представлена температурная зависимость восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, измеренная в нулевом поле ($H = 0$) в направлениях вдоль и перпендикулярно оси C . На обеих зависимостях $\chi_{\parallel}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ хорошо наблюдается излом при температуре $T_N = 1.42$ К, отвечающий переходу в АФМ состояние. Полученное значение темпе-

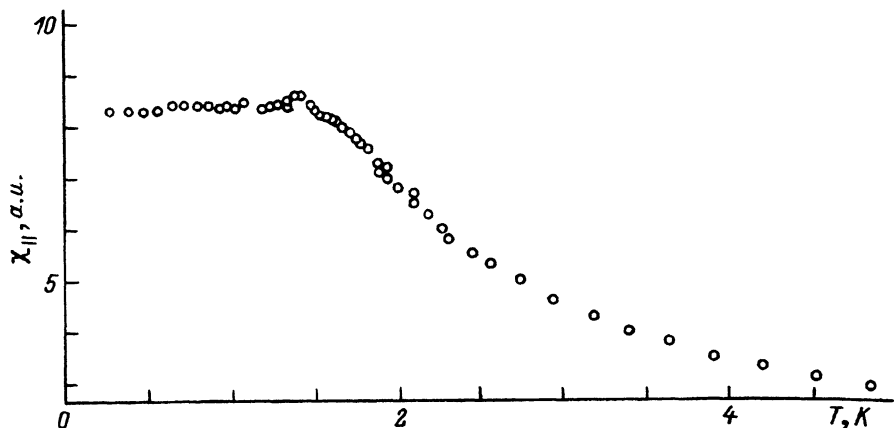


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в направлении, параллельном C , измеренная в нулевом поле ($h_0 \approx 3 \text{ Oe}$, $f = 300 \text{ Hz}$).

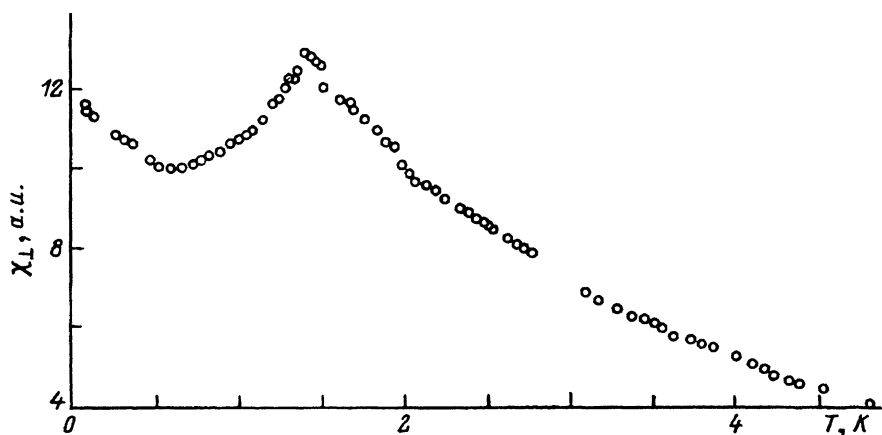


Рис. 2. Температурная зависимость восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в направлении, перпендикулярном C , измеренная в нулевом поле ($h_0 \approx 3 \text{ Oe}$, $f = 300 \text{ Hz}$).

ратуры Нееля очень близко к величине $T_N = 1.5 \text{ K}$, определенной из данных дифракции нейтронов на керамическом образце $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ [6,7], где кислородный индекс можно определить точнее. Заметим, что уже по виду кривых $\chi_{||}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ нельзя предполагать простую одноосную АФМ структуру, по крайней мере, магнитный момент Nd не лежит вдоль оси C . На зависимости $\chi_{||}(T)$ не проявляется тот широкий максимум при $T > T_N$, характеризующий двумерное магнитное поведение, который мы систематически наблюдали в диэлектрических монокристаллах $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ [13] и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ [14] в измерениях восприимчивости в направлении магнитного момента Ga и Dy (ось C). Отсутствие 2D-особенностей на $\chi_{||}(T)$ и характерные для 3D АФМ упорядочения изломы на $\chi_{||}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ в точке Нееля согласуются с представлением о трехмерном дальнем порядке Nd при $x \leq 0.3$, обусловленным развитием взаимодействия вдоль оси C с увеличением

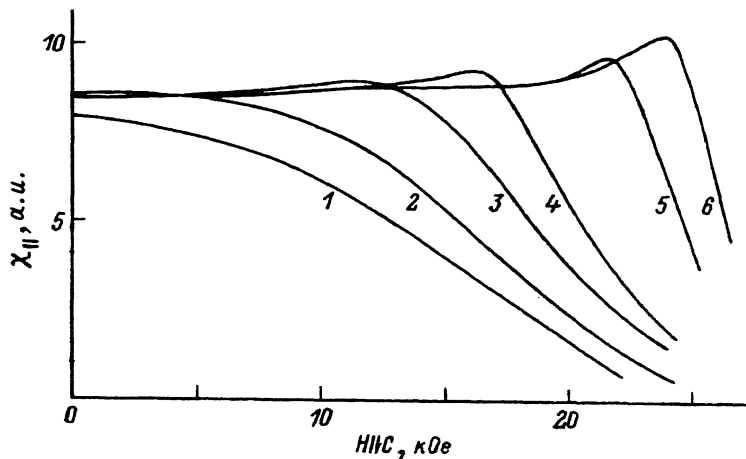


Рис. 3. Полевые зависимости восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel$ оси C при температурах $T = 1.53$ (1), 1.40 (2), 1.285 (3), 1.18 (4), 0.87 (5), 0.685 K (6).

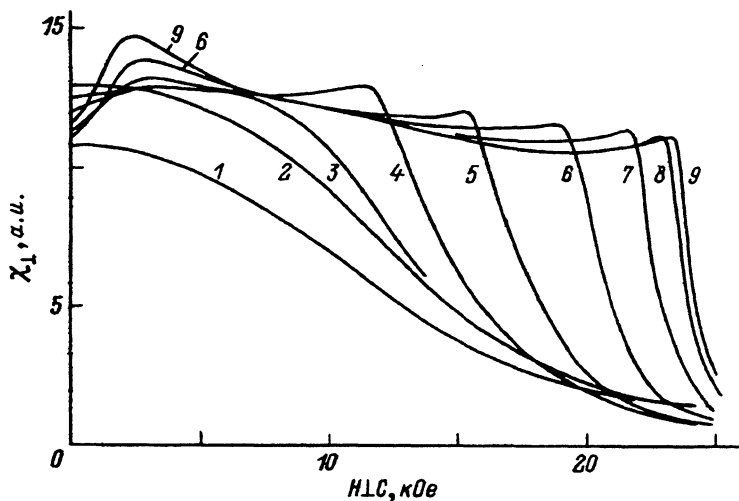


Рис. 4. Полевые зависимости восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \perp$ оси C при температурах $T = 1.96$ (1), 1.485 (2), 1.33 (3), 1.21 (4), 1.14 (5), 0.95 (6), 0.57 (7), 0.39 (8), 0.14 K (9).

перекрытия волновых функций Nd с Cu и O ионами при уменьшении содержания кислорода [1,6]. Заметное возрастание χ_{\perp} ниже 0.5 K, возможно, есть следствие усиления неколлинеарности АФМ упорядоченных \perp оси C подрешеток Cu1 и Cu2 под влиянием возрастающего при $T \rightarrow 0$ магнитного момента Nd, как предполагается в работе [6].

На рис. 3 и 4 представлены типичные полевые зависимости χ_{\parallel} и χ_{\perp} при постоянных температурах, показывающие характер намагничивания подрешетки Nd в направлениях вдоль оси C и перпендикулярно ей. Кривые $\chi(H)$ при высоких температурах показывают обычное парамагнитное поведение ($\partial\chi/\partial H < 0$ во всей области H): кривая 1 на

рис. 3 и кривые 1 и 2 на рис. 4. Другие кривые $\chi(H)$, записанные в АФМ состоянии, характеризуются возрастанием χ при включении поля H , температура появления возрастающего участка на $\chi(H)$ точно совпадает с $T_N = 1.42$ К, определенной изломом на $\chi(T)$. Отметим здесь, что этот факт характеризует именно трехмерное упорядочение в отличие от поведения в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ ($T_N = 0.55$ К), где сильно выражен $2D$ -характер магнитного порядка, поэтому максимум на $\chi_{\parallel}(T)$, отвечающий ближнему порядку, наблюдается даже при $T \simeq 2.5T_N$ [14].

При более низких температурах в обоих направлениях кристалла хорошо выражен переход из АФМ состояния в насыщенную ферромагнитную (ФМ) фазу; поле АФМ-ФМ перехода H_c монотонно возрастает при $T \rightarrow 0$. По характеру зависимостей $\chi(H)$ можно судить, что в обоих случаях переход в ФМ фазу происходит путем подгиба моментов в направлении поля, но не с переворотом момента подрешетки, как в метамагнитном переходе при намагничивании вдоль легкой оси. Это поведение согласуется с нейтронными данными [6,7], что момент Nd отклонен от оси C на 45° .

Хотя анизотропия по H_c в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси C , невелика ($\approx 10\%$ при $T \simeq 0.7$ К), фазовый переход АФМ-ФМ при $H \perp C$ выражен более резко и сопровождается небольшим гистерезисом по полю ($\Delta H \approx 500$ Ое) во всей области температур ниже T_N , т.е. это переход первого рода. Вдоль оси C АФМ-ФМ переход полностью обратим. Ниже 1.2 К на зависимости $\chi_{\perp}(H)$ хорошо проявляется максимум в полях $\simeq 2.5$ кОе (кривые 5, 6, 9 на рис. 4). Отмеченные особенности на $\chi_{\perp}(H)$: гистерезис при фазовом переходе и аномалия при $T < 1.2$ К, возможно, отражают взаимодействие моментов Nd с моментами Cu подрешеток при намагничивании кристалла \perp оси C . Это предположение подкрепляет и тот факт, что перпендикулярная намагниченность M_{\perp} (грубо оцениваемая как $M \approx \int \chi dH$ по данным $\chi(H)$) оказывается на $\simeq 25\%$ выше M_{\parallel} , может быть, в результате подмагничивания Cu-подрешеток.

Полученные по данным $\chi_{\parallel}(H)$ и $\chi_{\perp}(H)$ фазовые линии АФМ-ФМ переходов в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при ориентации магнитного поля \parallel и \perp оси C представлены на магнитной T - H -диаграмме (рис. 5). Линия фазовых переходов вдоль C $H_c(T)$ определена лишь в области температур 0.7-1.42 К, так как в эксперименте мы не располагали магнитным полем выше 25 кОе. На линии $H_c(T)$ наблюдается небольшой гистерезис $\Delta H \approx 500$ Ое. Поле перехода H_c при $T \sim 0$ составляет 23.0 кОе за вычетом размагничивающего поля $H_{\text{demagn}}^{\perp}(0) = 4\pi N_{\perp} m_0 \approx 80$ Ое ($H_{\text{demagn}}^{\perp}$ невелико, так как $\mu = 0.85\mu_B$ [7] и $N_{\perp} \approx 0.14$).

Экспериментальная линия фазовых переходов $H_c^{\perp}(T)$ сравнивалась с теоретической зависимостью для изинговского АФМ [15], рассчитанной методом высокотемпературных разложений по сдвигу аномалии χ в магнитном поле:

$$T/T_N = \{1 - [H_c/H_c(0)]^2\}^{\xi},$$

где $\xi = 0.35$ для простой кубической решетки и $\xi = 0.87$ для квадратной решетки.

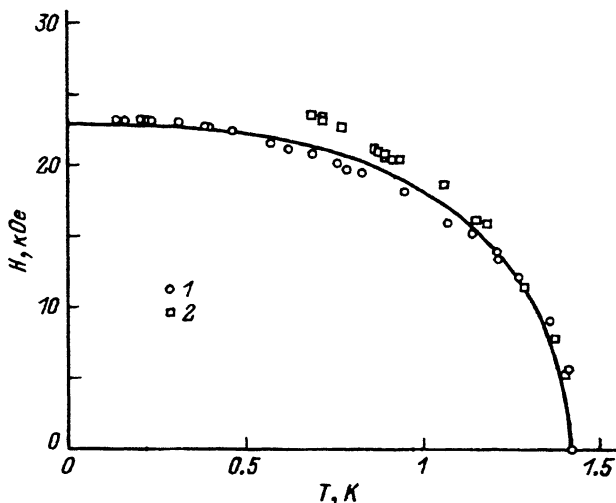


Рис. 5. Магнитная T - H диаграмма $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$.

1 — точки фазового АФМ-ФМ перехода при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$; 2 — при ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$; теоретическая линия $H_c(T)$ рассчитана для изинговского АФМ (простая кубическая решетка) [15] с параметрами $T_N = 1.42$ К, $H_c(0) = 23.0$ кОе.

Хорошее согласие эксперимента с линией $H_c(T)$ на рис. 5, рассчитанной для кубической решетки с параметрами $T_N = 1.42$ К и $H_c(0) = 23.0$ кОе, и сильное расхождение ($\approx 25\%$ при 1 К) с результатом для квадратной решетки свидетельствуют о трехмерном характере магнитного поведения в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. Аналогичный вывод из анализа $H_c(T)$ мы сделали ранее для керамики $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ с $T_N = 1.7$ К и $H_c(0) = 29$ кОе [10]. Интересно, что отношение параметров $T_N/H_c(0)$ в монокристалле с $x = 0.3$ и керамике с $x = 0.2$ почти совпадает, наверное потому, что величины T_N и $H_c(0)$ определяются, главным образом, величиной обменного взаимодействия, доминирующего здесь при $x \leq 0.3$.

По данным T_N и $H_c(0)$ сделаем оценки взаимодействия между ионами Nd в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в теории молекулярного поля. Для двухподрешеточного изинговского антиферромагнетика поле перехода в ФМ фазу при $T = 0$ определяется межподрешеточным взаимодействием $J_{12} : \mu H_c(0) = |J_{12}|$ [16]. При $H_c(0) = 23.0$ кОе и величине магнитного момента Nd $\mu = (0.85 \pm 0.04)\mu_B$ [7] получим $J_{12} = -1.31$ К (АФМ взаимодействие между ближайшими соседями). Учитывая, что $T_N = J_{11} - J_{12}$, получим внутривершинное взаимодействие ферромагнитного характера: $J_{11} = +0.11$ К (ФМ знак J_{11} обеспечивает устойчивость при АФМ-ФМ переходе [16]).

Таким образом, в работе исследован характер магнитного упорядочения ионов Nd в монокристалле $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$. Данные восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(H)$ указывают на трехмерный характер и сложную структуру магнитного порядка ниже $T_N = 1.42$ К. Исследована магнитная T - H -фазовая диаграмма $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси кристалла. Переход АФМ-ФМ при $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ сопровождается гистерезисом по полю. Особенности на $\chi_{\perp}(T)$

и $\chi_{\perp}(H)$ ниже 12 К указывают на возможную связь магнитного момента Nd с моментом Cu-подрешеток.

В заключение отметим также, что в настоящих измерениях восприимчивости монокристалла $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ мы не обнаружили каких-либо признаков того особенного ферромагнитного поведения при $T < < 1$ К, которое в керамике $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ связывалось с существованием ферромагнитных образований (ферронов) в диэлектрической матрице кристалла.

Авторы благодарны Дж. Линну, Т. Клинтону, П. Алленспаху и П. Фишеру за предоставленную возможность ознакомиться с работами [1,2,6,7] до их опубликования.

Работа поддержана Международным научным фондом Дж. Сороса и проектом 601 «Феррон» Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Allenspach P., Lee B.W., Gajewski D., Maple M.B., Yoo S.I., Kramer M.J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 10. P. 6317-6219.
- [2] Allenspach P., Maple M.B., Furrer A. // Rare-Earth Conf., Monterey, Sept. 1993. To be publ. in «Journal of Alloys and Compounds».
- [3] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гринзберга. М., 1990. 544 с.
- [4] Yang K.N., Ferreira J.M., Lee B.W., Maple M.B., Li W.H., Lynn J.W., Erwin R.W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10963-10972.
- [5] Fischer P., Schmid B., Bruesch P., Stucki F., Unternährer P. // Z. Phys. B. 1989. V. 74. P. 183-189.
- [6] Clinton T.W., Lynn J.W., Lee B.W., Buchgeister M., Maple M.B. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. N 10. P. 6320-6322.
- [7] Clinton T.W. / Ph. D. Thesis, University of Maryland, U.S.A. 1992.
- [8] MacIsaac A.B., Whitehead J.P., De'Bell K., Sowmya Narayanan K. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 10. P. 6387-6394.
- [9] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Фита И.М., Дорошенко Н.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3275-3279.
- [10] Фита И.М., Дорошенко Н.А., Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Левченко Г.Г., Маркович В.И. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2559-2564.
- [11] Зубов Э.Е. // ФНТ. 1993. Т. 19. № 3. С. 274-283.
- [12] Дьяконов В.П., Фита И.М. // ПТЭ. 1984. № 6. С. 238.
- [13] Dyakonov V.P., Zubov E.E., Kozeeva L.P., Levchenko G.G., Markovich V.I., Pavlyuk A.D., Fita I.M. // Physica C. 1991. V. 178. N 1-3. P. 221-224.
- [14] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Козеева Л.П., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Павлюк А.А., Фита И.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 520-524.
- [15] Bienenstock A. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1459-1461.
- [16] Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985. 296 с.

Донецкий физико-технический институт АН Украины

Поступило в Редакцию
16 марта 1994 г.