

УДК 537.312.62+538.945+548 : 537.611.45

© 1991

ТОПОЛОГИЯ ФАЗОВОЙ $H-T$ ДИАГРАММЫ $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

В. П. Дьяконов, Г. Г. Левченко, В. И. Маркович, И. М. Фита,
Н. А. Дорошенко

Экспериментально изучены магнитные свойства системы $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в тетрагональной модификации ($\delta \approx 0.8$). Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости проведены в диапазоне температур 0.4–100 К в магнитных полях до 30 кЭ. Построены концентрационные зависимости температуры Нееля $T_N(x)$ и температуры Кюри $\Theta(x)$. Обнаружено изменение топологии фазовой диаграммы при замещении гадолиния иттрием: при $x=1.0, 0.9$ поведение в магнитном поле характерно для слабоанизотропного антиферромагнетика, т. е. переход из АФМ в ПМ состояние реализуется через спин-флоп фазу, а для $x=0.8$ при $T < T_N$ на $\chi(H)_T$ обнаружен лишь один максимум в магнитном поле, соответствующий переходу из АФМ в ПМ состояние.

Среди соединений $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($Re=Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Pr$), в которых реализуется антиферромагнитное упорядочение редкоземельной подрешетки [1], наиболее исследованной системой является соединение $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, имеющее температуру Нееля $T_N=2.20$ К; у всех остальных $T_N < 1.0$ К (кроме соединения с Pr, у которого $T_N=17.0$ К).

Интерес к магниторазбавленным твердым растворам типа $Re_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ обусловлен необходимостью получения информации о закономерностях формирования магнитоупорядоченного состояния при изоморфном магнитном разбавлении и связанном с ним изменении параметров, характеризующих взаимодействие между редкоземельными ионами.

В основном такие системы исследовались с целью определения влияния частичного замещения иттрия Re-ионами на структурные и сверхпроводящие свойства: температуру сверхпроводящего перехода и электросопротивление [2–4], параметры решетки [5, 6], рамановский спектр [7, 8] у соединений с $Re=La, Gd, Ho, Eu, Tm, Lu, Sm, Yb, Pr$ или выяснения особенностей электронной структуры у соединений с $Re=Pr, Tb$ [9, 10]. Влияние замещения редкоземельного иона иттрием на низкотемпературное АФМ упорядочение исследовано лишь для $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [11] и $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12, 13]. В системе $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ наблюдалось линейное уменьшение температуры Нееля при уменьшении концентрации ионов празеодима до $x=0.5$. В сверхпроводящей и несверхпроводящей системах $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, по данным измерения магнитной восприимчивости [12, 13], температура Нееля линейно уменьшается с уменьшением концентрации ионов Gd^{3+} вплоть до $x=0.7$; при более низких концентрациях T_N резко падала. В работе [12] эти данные интерпретируются в модели диполь-дипольного взаимодействия, объясняющей линейную зависимость $T_N(x)$ при $0.7 < x < 1$, однако не описывающей поведение T_N при $x < 0.7$.

Согласно результатам исследования магнитных свойств и теплоемкости в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ниже T_N устанавливается коллинеарная АФМ структура с магнитным моментом вдоль оси C . При этом подсистема ионов Gd^{3+} образует квазидвумерную решетку и проявляет низкоразмерные магнитные свойства [14, 15].

В настоящей работе исследовано влияние замещения иттрием иона Gd^{3+} в системе $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на температуру АФМ упорядочения и топологию магнитной фазовой $H-T$ диаграммы.

Были проведены измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости образцов $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в тетрагональной модификации ($\delta \approx 0.8$) на переменном токе ($f=300$ Гц, $\hbar \sim 10$ Э) в диапазоне температур $T=0.4 \div 100$ К и магнитных полей $0 < H < 30$ кЭ. Постоянное магнитное поле и модулирующее поле создавались сверхпроводящими соленоидом и модулирующей катушкой. Исследования выполнены на цилиндрических керамических образцах ($\phi \approx 2.4$ мм, $l \approx 6$ мм, $m \sim 0.15$ г), изготовленных по стандартной технологии.

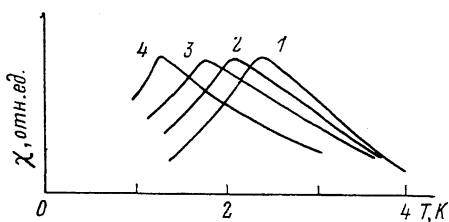


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости системы $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. $x=1.0$ (1), 0.9 (2), 0.8 (3), 0.7 (4).

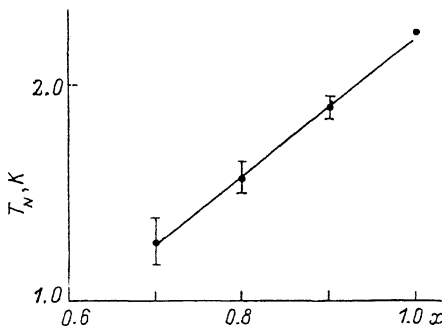


Рис. 2. Зависимость температуры Нееля от концентрации ионов Gd^{3+} .

Температуру 0.4—4.2 К получали, используя криостат ^3He . Измерения температуры в рабочем объеме проводили как по давлению паров ^3He , так и с помощью угольного термометра сопротивления ТСУ-2 (ВНИИФТРИ).

Экспериментальные результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ системы $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$) при различных концентрациях иона Gd^{3+} ($x=1.0, 0.9, 0.8, 0.7$) представлены на рис. 1. Представленные зависимости получены следующим образом. Сигнал измерительных катушек компенсировался при $T=4.2$ К и при понижении температуры $T < 4.2$ К измеряли изменение восприимчивости относительно ее значения при 4.2 К. Поэтому ординаты максимумов $\chi(T)$ почти совпадают для разных значений концентрации иона Gd^{3+} , хотя абсолютные значения восприимчивости, естественно, существенно различны и зависят от концентрации ионов Gd^{3+} .

Температуру Нееля определяли по точке перегиба на зависимости $\chi(T)$ аналогично тому, как это делалось для $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [15]. При $x < 0.7$ кривая $\chi(T)$ становится очень размытой и определение T_N таким способом становится практически невозможным. Возможно, это обусловлено тем, что концентрация иона Gd^{3+} $x=0.7$ находится вблизи критической концентрации. Концентрационная зависимость температуры Нееля $T_N(x)$ (рис. 2) показывает, что T_N пропорциональна концентрации ионов гадолиния. Этот результат близок к данным работ [12, 13], различие состоит лишь в том, что, по нашим данным, $dT_N/dx \approx 3.2$ К $^{-1}$, а, согласно [12, 13], $dT_N/dx \approx 2.7$ К $^{-1}$.

Из измерений восприимчивости в области температур 5—100 К определено, что зависимость $\chi(T)$ следует закону Кюри—Вейсса. Путем экстраполяции зависимости обратной восприимчивости от температуры

к осей температур получены значения парамagnetной температуры Кюри—Вейсса Θ при $x=0.6, 0.7, 0.9, 1.0$ (рис. 3). Значение температуры Кюри—Вейсса при $x=1.0$ $\Theta = -2.6 \pm 0.3$ К хорошо согласуется с данными работы [14], а при $x < 1.0$ значения Θ близки к полученным в работе [13]. Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что Θ и соответственно константа Кюри приблизительно пропорциональны концентрациям ионов гадолиния.

При измерении $\chi(H)_T$ для концентраций гадолиния $x=1.0, 0.9$ наблюдались характерные для слабоанизотропного антиферромагнетика зависимости, а именно максимум $\chi(H)_T$, появляющийся при $T < T_N$, при дальнейшем понижении температуры трансформируется в два максимума, связанные, как установлено в [15], со спин-флор и спин-флип переходами в полях H_{c1} и H_{c2} соответственно. Характерные зависимости $\chi(H)$ при $T=0.50$ К и концентрациях Gd^{3+} $x=1.0$ и 0.9 приведены на рис. 4. Размытие максимумов $\chi(H)_T$ связано с тем, что эксперименты проводились на керамических образцах, которые состоят из кри-

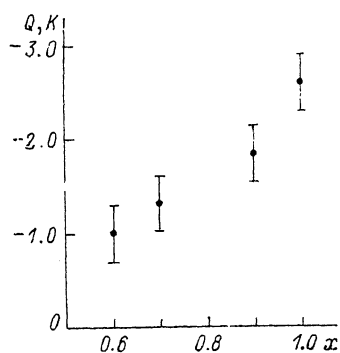


Рис. 3. Зависимость парамagnetной температуры Кюри от концентрации ионов Gd^{3+} в системе $Cd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

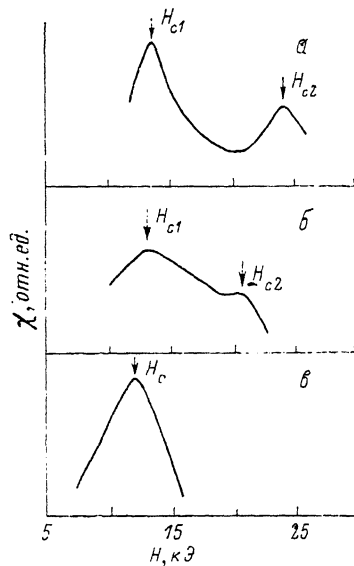


Рис. 4. Характерные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости образцов $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$) для $x=1.0$ (а), 0.9 (б), 0.8 (в) при $T=0.50$ К.

сталлитов с произвольной ориентацией осей легкого намагничивания по отношению к направлению магнитного поля.

На основании полученных экспериментальных результатов построена магнитная фазовая $H-T$ диаграмма (рис. 5). Фазовые диаграммы для образцов с $x=1.0$ и 0.9 топологически идентичны: переход из АФМ в ПМ состояние реализуется через спин-флор фазу, причем поле спин-флор перехода H_{c1} при $T < 1.5$ К практически одинаково при этих концентрациях, тогда как область существования СФ-фазы при $x=0.9$ значительно уменьшилась.

На рис. 4 представлена характерная полевая зависимость магнитной восприимчивости $\chi(H)_T$ $Gd_{0.8}Y_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$) при $T=0.5$ К, которая в отличие от $\chi(H)_T$ соединений с $x=1.0$ и 0.9 имеет лишь один максимум в магнитном поле. Появляющийся при $T < T_N$ пик восприимчивости при уменьшении температуры возрастает по амплитуде и смещается в область высоких полей. Подобное поведение наблюдалось нами у соединения $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [16], при этом положение максимума на $\chi(H)_T$ характеризовало поле метамagnetного перехода АФМ—ПМ. Величина максимума определяется лишь той частью кристаллитов образца, ось C которых совпадает или очень близка к направлению внешнего магнитного поля. По данным $\chi_{max}(H)$ построена $H-T$ магнитная фазовая диаграмма соединения $Gd_{0.8}Y_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 5), где экспериментальные точки опре-

делают линию $H_c(T)$, ограничивающую область существования АФМ-фазы в магнитном поле, приложенном в направлении оси C .

Отметим, что при $0.8 < x < 1.0$ максимумы на $\chi(H)_T$ появляются при температурах, существенно меньших T_N , а на зависимостях $\chi(H)_T$ для $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $x \leq 0.7$ вплоть до $T=0.4$ К максимумы обнаружены не были. Это может быть связано, как уже отмечалось, со срывом зависимости $T_N(x)$ при $x < 0.7$.

По-видимому, изменения параметров, определяющих взаимодействие ионов Gd^{3+} (поля обмена и анизотропии), при диамагнитном разбавлении иттрием таковы, что приводят к изменению характера намагничивания в магнитном поле и топологии магнитной фазовой $H-T$ диаграммы.

Хотя поведение магнитной теплоемкости вблизи T_N удовлетворительно описывается в модели квадратной решетки Изинга, что указывает на наличие большой анизотропии в $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, оценки анизотропии H_A дипольного происхождения и эффективного взаимодействия H_E (H_E — сумма обменного и дипольного полей) $H_E > H_A$ [14] показали, что магнитоупорядоченная система $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ не может проявлять явно изинговского поведения. Это подтверждается результатами наших измерений полевой зависимости магнитной восприимчивости монокристалла $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и исследованных в данной работе соединений $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Изменение характера намагничивания в магнитном поле и топологии магнитной фазовой $H-T$ диаграммы $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $x \leq 0.8$, по-видимому, обусловлено изменением параметров взаимодействия ионов

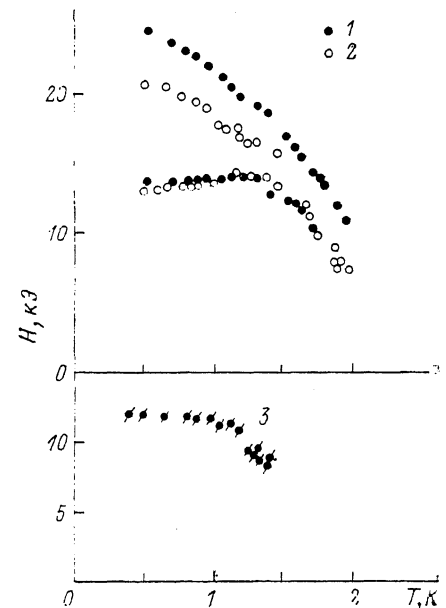


Рис. 5. Магнитная $H-T$ фазовая диаграмма системы $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ для $x=1.0$ (1), 0.9 (2), 0.8 (3).

Gd^{3+} , формирующих магнитные свойства и характер магнитного упорядочения редкоземельной подрешетки в $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Согласно рис. 5, экспериментальные значения критических полей H_{c1} и H_{c2} , экстраполированные к $T=0$ К, равны: $H_{c1} \approx 13.3$ кЭ, $H_{c2} \approx 25.5$ кЭ при $x=1$; $H_{c1} \approx 13.0$ кЭ, $H_{c2} \approx 21.0$ кЭ при $x=0.9$.

Используя соотношения приближения молекулярного поля для $H_{c1}^2(0) = 2H_A H_E + H_A^2$ и $H_{c2} = 2H_E - H_A$, оценим значения H_E и H_A : при $x=1.0$ $H_E \approx 15.2$ кЭ, $H_A \approx 5.0$ кЭ; при $x=0.9$ $H_E \approx 13.1$ кЭ, $H_A \approx 5.2$ кЭ.

При уменьшении концентрации РЗ иона наблюдаются уменьшение эффективного взаимодействия между ионами Gd^{3+} и слабое увеличение поля анизотропии. Отметим, что оценки H_E и H_A для $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ близки к значениям, приведенным в работе [14] ($H_A=4.5$ кЭ, $H_E=14.5$ кЭ) и полученным из анализа данных ЭПР [17] ($H_E \approx 12$ кЭ). При дальнейшем разбавлении ($x < 0.9$), по-видимому, происходит существенное изменение соотношения полей H_E и H_A , а когда они становятся сравнимы, происходит переход от слабоанизотропного поведения к изинговскому.

Что касается источников анизотропии и ее зависимости от концентрации иона Gd^{3+} , то необходимы дополнительные исследования, так как учет только обменной и дипольной анизотропии не позволяет объяснить наблюдаемую трансформацию фазовой $H-T$ диаграммы, и это позволяет предположить присутствие в $GdBaCuO$ одноионной анизотропии, не зависящей от концентрации Gd^{3+} либо других механизмов обмена, кроме изо-

тропного. Предположение о присутствии одноионной анизотропии и необходимости ее учета не лишено оснований, так как из анализа данных ЭПР и аномалии Шоттки на теплоемкости в разбавленном соединении $Gd_xEu_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ получено значение параметра одноионной анизотропии $|D| \sim 0.13$ К (около 6 кЭ) [18].

В заключение констатируем: в работе установлено изменение топологии фазовой $H-T$ диаграммы при уменьшении концентрации иона Gd^{3+} от вида, характерного для слабоанизотропного АФМ и содержащего спин-флор-фазу к метамагнитному поведению, характерному для изинговского АФМ.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполняется в рамках проекта № 619 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д. М. Гинзберга. М., 1990. 544 с.
- [2] Poddar A., Mandal P., Choudhury P., Das A. N., Chosh B. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 17. P. 3323—3331.
- [3] Natarajan S., Varadaraju U. V., Subba G. V., Sankaranarayanan V., Raju N. P., Srinivasan R. // Proc. Indian Sci. Acad. 1988. V. 54A. N 5. P. 706—710.
- [4] Hwang I. R., Tai M. F., Wang W. N., Lii K. H. // Intern. J. Mod. Phys. B. 1988. V. 2. N 6. P. 1395—1398.
- [5] Oota A., Sasaki Y., Ohkubo M., Hioki T. // Japan J. Applied Phys. 1988. V. 27. N 8. P. L1425—L1428.
- [6] Taguch I. // Japan J. Applied Phys. 1988. V. 27. N 6. P. L1028—L1060.
- [7] Radousky H. B., McCarty R. F., Peng I. L., Shelton R. N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 16. P. 12383—12386.
- [8] Choudhury R., Sukla A. R., Mavi H. S., Gaiu R. P., Abbi S. C., Mandal P., Poddar A., Das A. H., Chosh B. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 2. P. L41—L45.
- [9] Голосовский И. В., Егоров А. И., Каражанова Г. И., Плахтий В. П., Смирнов Ю. П., Совестнов А. Е., Сумбаев О. Н., Тюнис А. В., Шабуров В. А. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 89—93.
- [10] Григорьев Б. В., Егоров А. И., Каржанова Г. И., Смирнов Ю. П., Совестнов А. Е., Тюнис А. В., Шабуров В. А. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 155—160.
- [11] Kebede A., Lee C. S., Schwegler I., Crow I. E., Minalisin T., Myer G. H., Salamon R. E., Schlottman P. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 4453—4462.
- [12] Nakamura F., Ochai Y., Tominaga A., Nakamura Y. // Physica C. 1988. V. 153—155. Pt 1. P. 180—181.
- [13] Nakamura F., Fukuda T., Akisue M., Uchiyama T., Ochiai Y., Tominaga A., Nakamura Y. // Solid State Commun. 1988. V. 65. N 11. P. 1339—1341.
- [14] Van den Berg J., Van der Beek C. J. Kes P. N., Mydosh I. A. // Solid State Commun. 1987. V. 63. N 5. P. 699—705.
- [15] Дьяконов В. П., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Свистунов В. М., Таренков В. Ю., Фита И. М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 74—81.
- [16] Дьяконов В. П., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Свистунов В. М., Фита И. М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 90—96.
- [17] Nakamura F., Ochiai Y., Shimizu H., Narahara Y. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 4. P. 2558—2561.
- [18] Causa M. T., Fainstein C., Nieva G., Sanchez R., Steren L. B., Tovar M., Zysler R., Vier D. C., Schultz S., Oseroff S. B., Fisk Z., Smith J. L. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 257—261.