

УДК 537.611.45

© 1992

К ВОПРОСУ О МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЕ Y_2BaCuO_5

О. Д. Колотий, В. А. Блинкин

Проведен анализ магнитной структуры Y_2BaCuO_5 на основе нейтронографических данных, полученных в [3]. Показано, что эти данные не позволяют сделать однозначный вывод о характере антиферромагнитного упорядочения. Значительно более вероятным нам представляется другой, коллинеарный тип упорядочения магнитных моментов ионов Cu^{2+} , отвечающий единственному волновому вектору $k_1 = (00\frac{1}{2})$. Второй магнитный рефлекс при $\theta \approx 28.8^\circ$, отмеченный в [3] и приписанный второму волновому вектору $k_2 = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, по нашему мнению, может объясняться также и рассеянием нейтронов антиферромагнитно упорядоченными ионами Cu^{2+} примесной фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

Впервые кристаллы Y_2BaCuO_5 исследовались рентгенографическим методом в [1], где было показано, что их симметрия описывается орторомбической пространственной группой $Pnma = D_{2h}^{16}$ с постоянными решетки $a = 1.22$, $b = 0.56$ и $c = 0.71$ нм, и ионы Y могут быть замещены большинством редкоземельных элементов. В [2-4] были уточнены параметры решетки и найдены координаты атомов. В [4] было проведено нейтронографическое исследование Y_2BaCuO_5 при температурах 77 и 294 К. Постоянные решетки (в нм): при $T = 294$ К $a = 1.21820$, $b = 0.56607$, $c = 0.71343$, а при $T = 77$ К $a = 1.21651$, $b = 0.56542$, $c = 0.712253$. Для обеих этих температур были также найдены атомные координаты. Авторы этой работы обнаружили, что в области температур от 77 до 294 К никакие структурные изменения не происходят. В элементарной ячейке содержатся четыре формульные единицы. Четыре иона меди в элементарной ячейке окружены пятью ионами кислорода, образующими деформированную пирамиду CuO_5 с почти квадратным основанием.

В [5] измерения магнитной восприимчивости и структуры поликристаллов Y_2BaCuO_5 методом дифракции неполяризованных нейтронов показали, что в этих кристаллах наблюдается антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов меди при $T = 28$ К. Наблюдались два магнитных пика при $T = 1.9$ К, которые, согласно [5], соответствуют двум независимым волновым векторам $k_1 = (00\frac{1}{2})$ и $k_2 = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, описывающим упорядочение составляющих магнитных моментов на ионах Cu вдоль оси c (рис. 1) и вдоль оси a (рис. 2) соответственно. Суммарная магнитная структура Y_2BaCuO_5 из работы [5] в плоскости (xz) изображена на рис. 3, где показаны только ионы меди. Магнитные моменты Cu ориентированы под углом 39° к c -оси в плоскости (a, c) . Также была найдена величина магнитного момента, которая составляет $0.87\mu_B$. Однако авторы не вполне уверены в полученной ими структуре из-за недостаточного большого числа статистических данных.

В [6] методом изучения частот прецессии спина мюона μ^+ показано, что в Y_2BaCuO_5 антиферромагнитное упорядочение происходит при температуре около 15 К. Магнитный момент Cu составляет $0.5\mu_B$. Это качественно согласуется с

Рис. 1. Магнитная структура на ионах Cu при переходе по волновому вектору k_1 .

Светлые кружки — ионы Cu с $y=1/4$, темные кружки — ионы Cu с $y=3/4$.

результатами [5]; различие в температуре и моменте может быть связано с составом образцов. В [7] также наблюдалось антиферромагнитное поведение Y_2BaCuO_5 . Изучалось поведение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ во внешнем поле $H=1.2 T$. Найден локальный магнитный момент меди $1.79\mu_B$ и температура Вейсса $\theta=63 K$. В [8] измерялась удельная теплоемкость и найдена слабая особенность на зависимости $c(T)$ в районе температуры 230 K. Следует заметить, что в соединении $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ также существует аномалия при $T \approx 220 K$, связываемая с возможным фазовым переходом сегнетоэлектрик—антисегнетоэлектрик [9]. Поэтому особенность, наблюдаемая в [8], может объясняться также и примесью фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ в темно-зеленой фазе Y_2BaCuO_5 , тем более что в [4] никаких изменений структуры в Y_2BaCuO_5 при этих температурах не обнаружено.

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что в Y_2BaCuO_5 может быть, имеются высокотемпературный фазовый переход (скорее всего неструктурный) вблизи 230 K и антиферромагнитный фазовый переход при $T \approx 28 K$, предположительно происходящий с участием двух волновых векторов $k_1=(00^{1/2})$ и $k_2=(^{1/2}0^{1/2})$, описывающих составляющие магнитных моментов на ионах Cu вдоль осей c и a соответственно. Магнитная структура, соответствующая вектору k_1 , показана на рис. 1. Она имеет магнитную симметрию

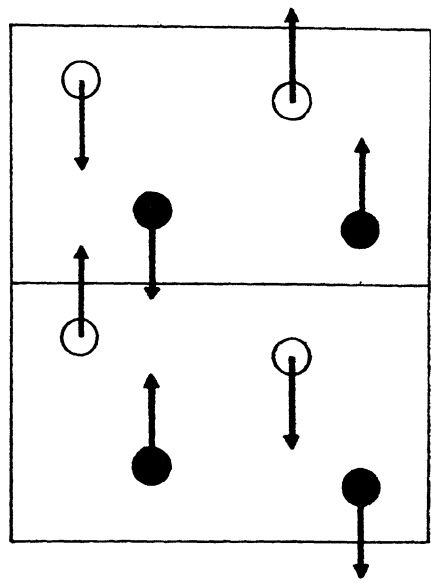


Рис. 1. Магнитная структура на ионах Cu при переходе по волновому вектору k_1 .

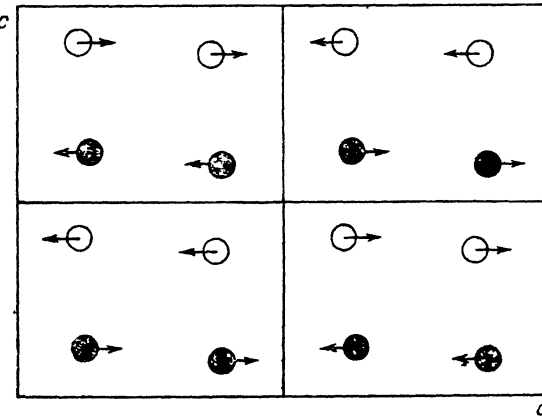


Рис. 2. Магнитная структура на ионах Cu при переходе по волновому вектору k_2 .

Светлые кружки — ионы Cu с $y=1/4$, темные кружки — ионы Cu с $y=3/4$.

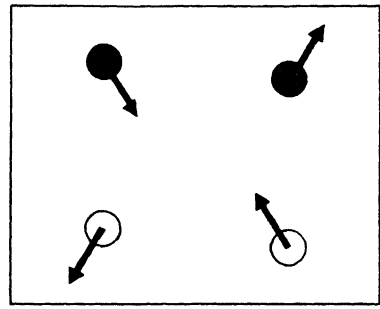


Рис. 3. Магнитная структура Y_2BaCuO_5 . Спиновая конфигурация, получающаяся в результате перехода по обоим волновым векторам k_1 и k_2 . Проекция на плоскость (xy) , показаны только ионы Cu.

Светлые кружки — ионы Cu с $y=1/4$, темные кружки — ионы Cu с $y=3/4$.

$P_c 2_1' / m_y'$, описывающую моноклинную ячейку с размерами $a \times b \times 2c$ с антицентрированным ребром вдоль оси z . Магнитная структура с волновым вектором k_2 показана на рис. 2. Она имеет магнитную симметрию $B_c 2_1 / m_y'$ и описывает моноклинную решетку с размерами $2a \times b \times 2c$ с центрированным основанием и антицентрированным ребром. Суммарная магнитная конфигурация, предложенная в работе [5], имеет магнитную симметрию $P_c m_y'$ с моноклинной ячейкой с размерами $2a \times b \times 2c$ с антицентрированным ребром вдоль оси z (рис. 3).

Анализ данных нейтронографии

В [5] на поликристаллических образцах Y_2BaCuO_5 при температуре 1.9 К на нейтронограммах при длине волны нейтронов $\lambda = 0.25251$ нм заметны два пика с максимумами при углах $\theta_1 \approx 15.7$ и $\theta_2 \approx 28.8^\circ$. Из положения пиков авторы сделали вывод, что первый максимум соответствует волновому вектору $k_1 = (00\frac{1}{2})$, а второй — вектору $k_2 = (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, описывающим возникающую при фазовом переходе магнитную структуру. Угол θ связан с волновым вектором k упругого рассеяния нейтронов соотношением Брэгга

$$\sin(\theta/2) = \lambda/2 \{(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2\}^{1/2}, \quad (1)$$

где (hkl) — индексы Миллера плоскости отражения или направления волнового вектора рассеяния нейтронного пучка, λ — длина волны нейтронов. Оценка параметров решетки вблизи T_N дает: при $T = 39$ К $a = 1.2162$, $b = 0.5653$ и $c = 0.7120$ нм; при $T = 1.9$ К $a = 1.2159$, $b = 0.5652$, $c = 0.7118$ нм. Расчет по формуле (1) с параметрами решетки при $T = 1.9$ К дает для $k = (10\frac{1}{2})$ угол $\theta_1 = 15.70^\circ$, а для $k = (\frac{1}{2}1\frac{1}{2})$ угол $\theta_2 = 28.47^\circ$, что согласуется с нейтронограммами для k_1 , а для k_2 эксперимент дает θ на 0.3° больше. Это кажущееся небольшим, на первый взгляд, отличие в угле θ заставляет усомниться в выводах работы [5], тем более что в ней не приведена разностная нейтронограмма $I_{1.9\text{К}} - I_{39\text{К}}$, дающая чисто магнитные рефлексы без фундаментальных пиков для Y_2BaCuO_5 и линий от вещества держателя.

На нейтронограмме имеются большие пики, предположительно соответствующие брэгговским линиям с целыми h , k , l . Расчет дает, в частности, что близки к наблюдаемым пики, приведенные в табл. 1.

Мы видим, что вблизи угла $\theta \approx 30^\circ$ экспериментальные результаты дают примерно на $0.4-0.6^\circ$ угол меньший, чем расчет. В табл. 2 приведены углы θ и относительные интенсивности четырех спиновых мод F, A, B и C для различных векторов k . Приведенный в работе [5] магнитный пик при $\theta' \approx 15.7^\circ$ отвечает звезде k_1 . Расчет для рефлекса $(\frac{1}{2}1\frac{1}{2})$ дает угол $\theta_p \approx 28.47^\circ$, и в экспериментах

Таблица 1

Расчетные и наблюдаемые в опытах [5] нейтронографические пики $k = (hkl)$ с целыми h , k и l (ядерные пики) при $T = 1.9$ К. В области углов от 20 до 30° эксперимент дает отклонение от расчетного значения угла на ≈ 0.5 угловых градусов (по-видимому, систематическая погрешность работы [5])

k	θ_r	θ_{exp}	$\theta_r - \theta_{\text{exp}}$	k	θ_r	θ_{exp}	$\theta_r - \theta_{\text{exp}}$
	град				град		
101	23.7	23.3	0.4	002	41.6	41.0	0.6
011	33.2	32.7	0.5	111	35.3	34.9	0.4
020	53.1	52.6	0.5	201	31.7	31.1	0.6
200	24.0	23.4	0.6	012	49.6	49.5	0.1

Относительные интенсивности возможных магнитных рефлексов упругого рассеяния нейтронов с данным волновым вектором k для (анти)ферромагнитных мод F , A , B , и C в Y_2BaCuO_5 при $T < T_N = 28$ К ($T = 1.9$ К). В последнем столбце отмечено, наблюдался ли этот рефлекс в экспериментах работы [5]

k	I_F	I_A	I_B	I_C	$\sigma_i^{\text{град}}$	Выявляемые моды	Есть в опытах
$00^{1/2}$	0.492	0.008	0.492	0.008	10.18	F_x, F_y, B_x, B_y	Нет
$10^{1/2}$	0.015	0.047	0.001	0.937	15.70	C_x, C_y, C_z	Есть
$01^{1/2}$	0.492	0.008	0.492	0.008	27.81	$F_x, F_y, F_z, B_x, B_y, B_z$	Нет?
$00^{3/2}$	0.432	0.068	0.432	0.068	30.86	F_x, F_y, B_x, B_y	Нет
$11^{1/2}$	0.001	0.937	0.015	0.047	30.36	A_x, A_y, A_z	*
$20^{1/2}$	0.871	0.002	0.113	0.014	26.10	F_x, F_y, F_z	*
$02^{1/2}$	0.492	0.008	0.492	0.008	54.19	$F_x, F_y, F_z, B_x, B_y, B_z$	*
$1/2 0^{1/2}$	0.479	0.087	0.145	0.288	11.80	$F'_x, F'_y, F'_z, C'_x, C'_y, C'_z$	*
$1/2^{1/2}$	0.145	0.288	0.479	0.087	28.47	$B'_x, B'_y, B'_z, A'_x, A'_y, A'_z$	Есть?

его местоположение должно было быть при $\theta_3 \approx 28.0^\circ$, что не отвечает результатам [5]. Однако если предположить, что в исследованном в [5] порошке Y_2BaCuO_5 были следы фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, то на нейтронограмме при $T = 1.9$ К должен присутствовать пик именно при $\theta = 28.8^\circ$. В самом деле, из результатов [10] следует, что уже при температуре 415 К в $YBa_2Cu_3O_6$ пик с $k = (1/2^{1/2} 1)$ при $\lambda = 0.25251$ нм должен появиться при $\theta_p \approx 29.23^\circ$ (рис. 4). Учитывая систематическую погрешность в -0.4° , получим угол $\theta \approx 28.8^\circ$. Но тогда этот пик может наблюдаться и при $T = 39$ К. Однако нельзя сказать с уверенностью, что на рис. 2, *b* работы [5] при $T = 38.5$ К такой линии точно нет. Из того, что не наблюдаются рефлексы с k , равными $(00^{1/2})$, $(01^{1/2})$, $(11^{1/2})$, $(00^{3/2})$, $(20^{1/2})$ с углами θ в интервале $10-31^\circ$, можно сделать вывод, что отсутствуют спиновые моды F , A , B . Относительно направления единственной ненулевой спиновой моды C по одному информативному рефлексу $k = (10^{1/2})$ сказать ничего нельзя, и для выяснения истинной магнитной структуры следует провести дополнительный нейтронографический анализ структуры Y_2BaCuO_5 . Но можно сделать предположение, что магнитная структура в Y_2BaCuO_5 ниже $T_N \approx 28$ К коллинеарная,

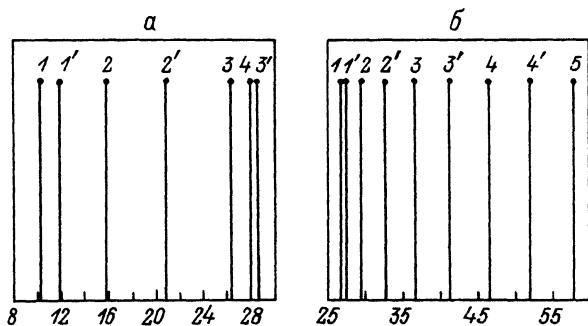


Рис. 4. Нейтронографические рефлексы для Y_2BaCuO_5 (а) и $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (б). Индексы даны в кристаллохимической ячейке каждого из веществ.

α : 1 — $[00\ 1/2]$, $\theta = 10.2^\circ$; 2 — $[10\ 1/2]$, $\theta = 15.7^\circ$; 3 — $[20\ 1/2]$, $\theta = 26.6^\circ$; 4 — $[01\ 1/2]$, $\theta = 27.9^\circ$; 1' — $[1/2\ 0\ 1/2]$, $\theta = 11.8^\circ$; 2' — $[3/2\ 0\ 1/2]$, $\theta = 20.7^\circ$; 3' — $[1/2\ 1\ 1/2]$, $\theta = 28.6^\circ$; 6: 1 — $[1/2\ 1/2\ 0]$, $\theta = 26.6^\circ$; 2 — $[1/2\ 1/2\ 1]$, $\theta = 29.3^\circ$; 3 — $[1/2\ 1/2\ 2]$, $\theta = 36.5^\circ$; 4 — $[1/2\ 1/2\ 3]$, $\theta = 46.3^\circ$; 5 — $[1/2\ 1/2\ 4]$, $\theta = 57.8^\circ$; 1' — $[1/2\ 1/2\ 1/2]$, $\theta = 27.3^\circ$; 2' — $[1/2\ 1/2\ 3/2]$, $\theta = 32.5^\circ$; 3' — $[1/2\ 1/2\ 5/2]$, $\theta = 41.1^\circ$; 4' — $[1/2\ 1/2\ 7/2]$, $\theta = 51.8^\circ$.

а не неколлинеарная, как описано в работе [5]. Симметрия этой структуры есть $P_c 2_1' / m_y'$.

В [11] показано, что при $T \ll 12$ К в ряду соединений $\text{Re}_2\text{BaCuO}_5$ ($\text{Re} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) наблюдаются фазовые переходы с антиферромагнитным упорядочением ионов меди и редкой земли с волновыми векторами $k_1 = (0 \ 1/2 \ 0)$, $k_2 = (000)$, $k_3 = (0 \ 1/2 \ 1/2)$. Однако магнитное упорядочение в Y_2BaCuO_5 при $T < 28$ К не определяется пропагаторами k_1 и k_2 , так как в окрестности $\theta = 15.7^\circ$ и $\theta = 28.8^\circ$ нет соответствующих рефлексов. Пропагатор k_3 дал бы рефлексы $\theta = 16.4^\circ$ (для $k = (0 \ 1/2 \ 1/2)$) и $\theta = 29.2^\circ$ ($k = (2 \ 1/2 \ 1/2)$), которые близки к наблюдаемым, в особенности второй. Это позволяет предположить, что пропагатор $k = (0 \ 1/2 \ 1/2)$ также может быть ответствен за рефлекс при $\theta = 28.8^\circ$ [5].

Список литературы

- [1] Michel C., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. N 1. P. 78—81.
- [2] Hazen R. M., Finger L. W., Angel R. J. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 13. P. 7238—7241.
- [3] Watkins S. F., Fronczek F. R., Wheelock K. S. et al. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1988. V. 44. N 1. P. 3—8.
- [4] Hunter B. A. et al. // Physica C. 1989. V. 161. N 5—6. P. 594—597.
- [5] Chattopadhyay T., Brown P. J., Kobler U., Wilhelm M. // Europhys. Lett. 1989. V. 8. N 7. P. 685—689.
- [6] Weidinger A., Golnik A. et al. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 168—169.
- [7] Erle A. et al. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 296—297.
- [8] Junod A. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 1078—1081.
- [9] Ищук В. М., Семиноженко В. П., Соболев В. Л. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 98—103.
- [10] Rossat-Mignod J., Burllet P., Jurgens M. J. G. M., Henry J. Y. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 19—24.
- [11] Голосовский И. В., Плахтий В. П., Харченко В. П., Зоубкова Я., Милль Б. В., Бонне М., Рудо Е., Швейцер Ж. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 5. С. 1473—1481.

Институт монокристаллов
АН Украины
Харьков

Поступило в Редакцию
31 октября 1991 г.