

Магнитные аномалии, обусловленные взаимодействием уровней иона Tb^{3+} в $YBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 6.0$) в сильном магнитном поле до 50 Тл

З. А. Казей¹⁾, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брото*²⁾, Х. Ракото*²⁾, Л. П. Козеева⁺

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

*Laboratoire National des Champs Magnetiques Pulses, 31432 Toulouse, France

⁺Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 11 сентября 2006 г.

Обнаружены скачки магнитного момента кристалла $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 6.0$) в импульсных магнитных полях до 50 Тл для ориентации поля вдоль осей [100] и [110], обусловленные взаимодействием уровней (кроссовером) иона Tb^{3+} в структуре слоистого перовскита. На основе определенных ранее параметров кристаллического поля рассчитаны эффект Зеемана, кривые намагниченности и магнитной восприимчивости кристалла $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ в тетрагональной фазе, которые позволяют адекватно описать магнитные аномалии и критические параметры кроссовера. Показано, что значительная ширина скачка на кривых намагничивания может свидетельствовать о неоднородности параметра кристаллического поля второго порядка в разбавленных кристаллах.

PACS: 71.70.-d, 75.30.-m, 75.40.Cx

Взаимодействие с кристаллическим полем (КП) является определяющим для редкоземельных (РЗ) ионов в окисных соединениях $RBa_2Cu_3O_x$ (R – РЗ ион или иттрий) в парамагнитной области, дипольные и обменные взаимодействия в них малы, и обусловленные ими температуры антиферромагнитного упорядочения составляют ~ 1 К [1–4]. При этом РЗ ионы располагаются в структуре достаточно близко к “сверхпроводящим плоскостям” CuO_2 и могут служить датчиками, чувствительными к изменению локальной симметрии окружения и распределению плотности заряда. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [5, 6] показывают, что для ряда медных сверхпроводников спектры РЗ ионов, соответствующие переходам между уровнями основного мультиплета, расщепленного в кристаллическом поле, дополнительно расщепляются на отдельные компоненты, спектральная плотность которых связана с уровнем допирования. Существенную информацию об электронной структуре РЗ иона и кристаллическом поле несут также магнитные свойства в сильном магнитном поле и, в частности, изменение спектра РЗ иона в поле (эффект Зеемана) и пересечение уровней (кроссовер). Для исследуемого семейства соединений $RBa_2Cu_3O_x$ (R123) явление кроссовера изучалось только теоретически [7, 8] и никогда не наблю-

далось экспериментально. Настоящая работа посвящена первому экспериментальному наблюдению эффектов взаимодействия уровней в сильном магнитном поле до 50 Тл для тетрагонального соединения $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ ($x \approx 6.0$).

Монокристаллы $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ были выращены методом раствора в расплаве из алюминиевых тиглей. “As grown” кристаллы далее отжигались при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ в течении 10 ч в воздухе с последующей закалкой до комнатной температуры для того, чтобы уменьшить содержание кислорода до $x \approx 6.0$ и перевести образцы в тетрагональную фазу. По данным химического и микроанализа катионное соотношение для исследуемых кристаллов соответствовало 1:2:3 с точностью определения, а массовая концентрация Al в них составляла около 0.5%, так что состав кристалла можно представить в виде $Tb:YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_x$. Концентрация ионов Tb, заместивших ионы Y, по измерениям начальной магнитной восприимчивости в области высоких температур составляла порядка 10%. Измерения проводились на кристаллах в форме тонких пластинок, имеющих размеры около 1.5–2 мм в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси.

Измерения намагниченности $M(H)$ и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ кристалла $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ при гелиевых температурах для двух ориентаций поля $H||[100]$ и $H||[110]$

¹⁾e-mail:kazei@plms.phys.msu.su

²⁾J.-M. Broto, H. Rakoto.

в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси, проводились индукционным методом с использованием оборудования Национальной лаборатории импульсных магнитных полей (г. Тулуза, Франция). Поле генерировалось при разряде батареи конденсаторов на медную катушку. Максимальное поле 50 Тл достигалось за 20 мс, время вывода поля составляло ~ 100 мс. Сигнал раскомпенсации измерительной катушки записывался в аналогичных условиях в отсутствие образца и вычитался при программной обработке экспериментальных данных, которая позволяла получить сглаженные функции намагниченности $M(H)$ и ее производной $dM/dH(H)$. Для измерительных катушек, размеры которых сравнимы с размерами образца, индукционный сигнал сильно зависит от формфактора образца, поэтому абсолютная точность определения восприимчивости в нашем случае составляет $\sim 15-20\%$, тогда как относительная точность гораздо выше. Разориентация поля относительно осей [100] и [110] в условиях эксперимента не превышала $1 \div 1.5^\circ$.

Для расчета магнитных свойств кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в сильном магнитном поле использовался гамильтониан, включающий гамильтониан КП H_{CF} и зеемановский член H_Z , записанные в формализме эквивалентных операторов O_n^m :

$$H_{CF} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J (B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4), \quad (1)$$

$$H_Z = -g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}. \quad (2)$$

В этих выражениях B_n^m – параметры кристаллического поля, $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ – параметры Стевенса, g_J и μ_B – фактор Ланде и магнетон Бора, \mathbf{J} – оператор углового момента редкоземельного иона.

При расчетах использовались параметры КП изоморфных тетрагональных соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с ионами Dy^{3+} и Ho^{3+} , известные из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [9, 6, 10, 11]. Для орторомбических соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x > 6.4$) параметры КП изменяются не очень сильно, качественное изменение состоит в появлении небольших коэффициентов B_m^2 ($m = 2, 4, 6$) и B_6^6 , разрешенных симметрией и приводящих к появлению анизотропии магнитной восприимчивости в базисной плоскости. Для структуры слоистого перовскита отношение диагональных и недиагональных параметров четвертого, B_4^0/B_4^4 , и шестого B_6^0/B_6^4 , порядков близко к их значению для кубической симметрии, то есть к величинам $1/5$ и $-1/21$, соответственно. Искажение симметрии локального окружения РЗ иона по отношению к кубической связано главным образом с параметром второго порядка B_2^0 . Это указывает на меньшее ис-

кажение симметрии кислородного додекаэдра от кубической в тетрагональных соединениях $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по сравнению, например, с цирконатами и шеелитами.

Магнитные свойства R^{3+} подсистемы проявляются в наиболее чистом виде в тетрагональных соединениях $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, для которых отсутствует сверхпроводящий вклад, а вклад Cu^{2+} подсистемы, характеризующейся сильным антиферромагнитным взаимодействием, мал. Экспериментальные кривые намагниченности кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ вдоль осей [100] и [110] при температуре $T = 1.6$ К в полях до 50 Тл приведены на рис.1 и 2. Намагниченность мала в полях ниже критического и скачкообразно

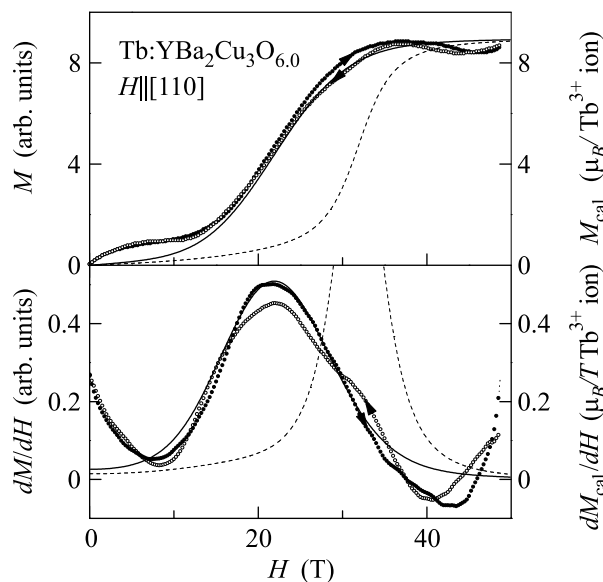


Рис.1. Кривые намагничивания $M(H)$ (вверху) и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ (внизу) кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ вдоль оси [110] при $T = 1.6$ К. Линиями показаны зависимости, рассчитанные для различных наборов параметров КП (набор 1 из работы [9] – штриховые линии, модельный набор 2 – сплошные линии)

возрастает вблизи критического поля $H_c \sim 22$ Тл и 28 Тл, приближаясь к насыщению в полях выше критического. Более надежно критическое поле H_c определяется из кривых дифференциальной восприимчивости dM/dH (нижняя часть рис.1 и 2). Небольшой гистерезис на кривых $M(H)$ и $dM/dH(H)$ в полях выше критического свидетельствует, по видимому, о незначительном магнитокалорическом эффекте (МКЭ) для исследуемых разбавленных кристаллов. При повышении температуры скачки на зависимостях $M(H)$ размываются, а критическое поле при этом практически не меняется. Нелинейная зависимость намагниченности в слабых полях может

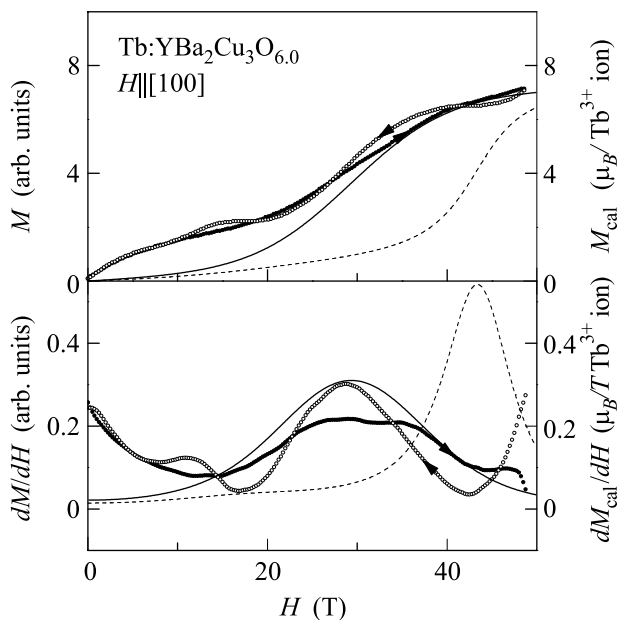


Рис.2. Кривые намагничивания $M(H)$ (вверху) и дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ (внизу) кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ вдоль оси $[100]$ при $T = 1.6\text{ K}$. Линиями показаны зависимости, рассчитанные для различных наборов параметров КП (набор 1 из работы [9] – штриховые линии, модельный набор 2 – сплошные линии)

быть связана, на наш взгляд, с вкладом изолированных парамагнитных центров Cu^{2+} в кислород – дефицитных плоскостях B , которые появляются в кристаллах при отклонении кислородного параметра от значения $x = 6.0$.

Соотношение знаков параметров КП в слоистом перовските и коэффициентов Стевенса для иона Tb^{3+} таково, что КП надежно стабилизирует в качестве основного состояние с максимальной проекцией на тетрагональную ось. Следующие уровни, образующие квазиквартет, отделены значительной щелью от основного уровня. Для такой электронной структуры характерна большая магнитная анизотропия при низкой температуре и, как результат, наличие эффектов взаимодействия/пересечения уровней в сильном магнитном поле вдоль трудной оси. Расчеты эффекта Зеемана подтвердили существование взаимодействия и сближения нижних энергетических уровней (кроссовер) иона Tb^{3+} в структуре слоистого перовскита для направлений магнитного поля $H\parallel[100]$ и $H\parallel[110]$. Кроссовер, как известно (см., например, [12]), проявляется скачками на кривых намагничивания при низких температурах.

Проблема КП в $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ остается пока открытой, поскольку спектроскопические данные для

иона Tb^{3+} в тетрагональной фазе отсутствуют. При записи гамильтониана КП в форме (1) параметры КП являются характеристиками серии изоморфных соединений и мало меняются в пределах РЗ ряда. Мы проанализировали все наборы параметров КП, имеющиеся для изоморфных соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с соседними ионами Dy^{3+} и Ho^{3+} , на предмет применимости их для описания нашего эксперимента. Для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в литературе известны два различных набора параметров КП [6, 11], основное отличие которых состоит в различной величине параметра B_2^0 . На их основе в работе [13] был получен еще один набор, который использовался для описания спектра и магнитных свойств $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в области гелиевых температур. Отметим, что анизотропия начальной магнитной восприимчивости кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в области высоких температур подтверждает не очень большое значение параметра B_2^0 , при этом восприимчивость вдоль легкой оси очень близка для различных наборов, то есть мало чувствительна к электронной структуре и параметрам КП. Наш анализ показывает, что из перечисленных наборов лучше всего магнитные данные для $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в сильном поле описывает набор параметров КП для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ из работы [9] (в К, набор 1): $B_2^0 = 183$, $B_4^0 = -275$, $B_6^0 = 22$, $B_4^4 = 1313$, $B_6^4 = 583$, который используется в дальнейших расчетах.

Спектры иона Tb^{3+} в магнитном поле вдоль осей $[100]$ и $[110]$ (эффект Зеемана), рассчитанные с параметрами КП для $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, приведены на рис.3 (показаны только шесть нижних уровней). Общее расщепление мультиплета при $H = 0$ составляет $\sim 600\text{ K}$. В кристаллическом поле слоистого перовскита основной мультиплет 7F_6 иона Tb^{3+} расщепляется так, что основным состоянием является квазидублет с волновой функцией $\{0.70|+6\rangle \pm 0.70|-6\rangle + \dots\}$ с небольшой производной dE_{gr}/dH_{\perp} , отделенный щелью $\sim 200\text{ K}$ от следующих возбужденных уровней, образующих квазиквартет. Волновые функции синглета и второго дублета в J, J_z -представлении имеет вид $\{0.91|0\rangle + \dots\}$ и $\{+0.61|+1\rangle + 0.31|-3\rangle \mp 0.31|+3\rangle \mp 0.61|-1\rangle + \dots\}$, соответственно, и характеризуются значительной производной $dE_{ex2,3}/dH_{\perp} \gg dE_{ex2,3}/dH_z$. Эта особенность спектра и волновых функций иона Tb^{3+} в перовските обуславливает пересечение нижних уровней при ориентации поля перпендикулярно тетрагональной оси $[001]$. Наборы параметров КП для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ дают качественно похожий спектр иона Tb^{3+} , для которого щель и, соответственно, критическое поле, несколько больше.

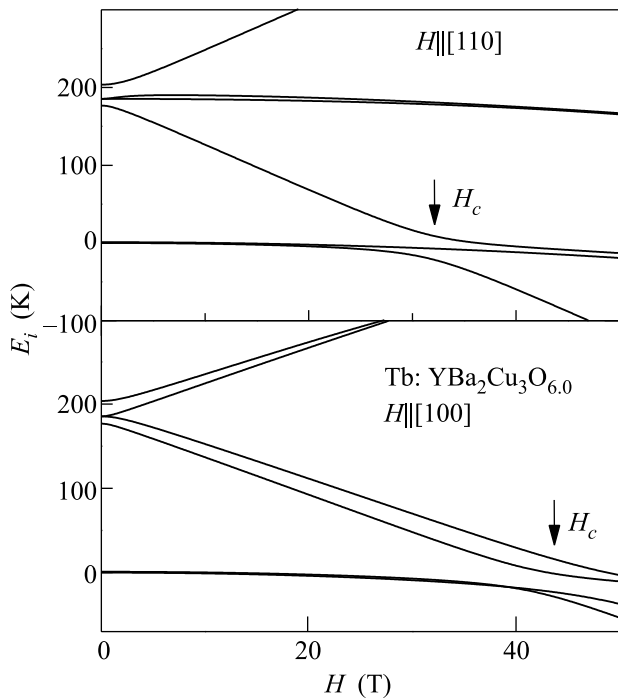


Рис.3. Эффект Зеемана кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (шесть нижних уровней) для ориентации поля вдоль осей $[110]$ и $[100]$, рассчитанный для набора параметров КП $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Основной квазидублет поля $H \perp [001]$ расщепляется очень мало, тогда как энергия ближайших синглетных и дублетных уровней сильно понижается в поле. В результате этого в полях порядка 42 и 32 Тл для ориентации поля $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$, соответственно, к основному уровню с небольшой проекцией магнитного момента $\langle M_{\perp} \rangle$ приближаются два возбужденных уровня с большой проекцией $\langle M_{\perp} \rangle$, что приводит к скачкообразному увеличению $\langle M_{\perp} \rangle$. Поскольку магнитное поле $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ смешивает волновые функции взаимодействующих уровней, в спектре остается конечная щель при H_c , величина которой определяет характер магнитных аномалий при кроссовере.

На рассчитанных кривых намагниченности кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ для направлений $[110]$ и $[100]$ видны скачки, связанные с пересечением энергетических уровней (рис.1 и 2; масштабы на рисунках выбраны так, чтобы экспериментальные и теоретические кривые намагниченности совпадали в сильных полях). Кривые, рассчитанные с набором параметров КП для Dy123 , находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом, при этом величина рассчитанного критического поля составляет $H_c = 42$ Тл и $H_c = 32$ Тл для ориентаций поля $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$,

соответственно. При сравнении экспериментальных и рассчитанных кривых необходимо учитывать изменение температуры образца за счет МКЭ, которая может меняться достаточно сильно при намагничивании в импульсных магнитных полях. Согласно расчетам, величина МКЭ зависит от ориентации поля: для поля, перпендикулярного тетрагональной оси $[001]$, при $T_{st} = 1.6$ К кристалл при намагничивании до критического поля нагревается на $\sim 3-4$ К, тогда как небольшая разориентация поля к оси $[001]$ на $\sim 5^\circ$ значительно увеличивает МКЭ в полях $H < H_c$.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных кривых $dM/dH(H)$ кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ для $H \parallel [100]$ и $H \parallel [110]$ показаны в нижней части рис.1 и 2. Максимумы на экспериментальных кривых $dM/dH(H)$ гораздо более размыты, по-видимому, из-за неоднородностей в сильно разбавленном образце. Хотя аномалия на рассчитанных кривых расположена в более сильных полях, небольшими вариациями параметров КП в пределах $\pm 30\%$ можно добиться лучшего согласия с экспериментом. Однако ширина пика при этом остается достаточно узкой. Наш анализ показывает, что критическое поле H_c наиболее чувствительно к величине параметров B_2^0 , B_4^0 и B_4^4 . Таким образом, только на основе кривых намагничивания в области гелиевых температур невозможно получить единственный набор параметров КП и необходимы дополнительные исследования, например, магнитной анизотропии в области высоких температур. При оптимизации КП мы варьировали в основном параметр B_2^0 , так как его значение для Dy123 , на наш взгляд, заметно завышено, по сравнению с соединением Ho . Уменьшение этого параметра до значения, наблюдаемого в кристалле Ho123 , позволяет получить приемлемое описание величин критических полей кроссовера для двух ориентаций поля, перпендикулярных тетрагональной оси. При этом значительная ширина максимума на кривых $dM/dH(H)$ может быть объяснена вариациями этого параметра по объему разбавленного кристалла. Расчеты в предположении гауссовского распределения величины параметра КП второго порядка с параметрами $B_2^0 = 90$ К и $\Delta B_2^0 = 30$ К (модельный набор 2) позволяют получить приемлемое описание экспериментальных магнитных данных для кристалла $\text{Tb:YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Таким образом, проведенные ранее численные расчеты предсказали существование эффектов пересечения и сближения уровней у ряда соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [8]. Эти эффекты должны приводить к аномалиям магнитных характеристик, доступных для экспериментального наблюдения в импульсных полях. При этом характер магнитных аномалий чув-

ствителен к электронной структуре иона R^{3+} и ее изменению в магнитном поле, которые можно изучать, в частности, по измерениям кривых $dM/dH(H)$ в импульсных магнитных полях. Экспериментальные исследования кристалла $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ в сильном поле до 50 Тл обнаружили сближение уровней иона Tb^{3+} в поле $H \perp [001]$, сопровождающееся значительными магнитными аномалиями – скачком на кривой намагничивания и максимумом на полевой зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости. Наши исследования показали, что магнитное поведение кристалла $Tb:YBa_2Cu_3O_x$ удается описать в рамках модели неоднородного кристаллического поля, причем наибольший вклад в уширение магнитных аномалий вносит, по-видимому, неоднородность параметра B_2^0 . Для описания магнитного поведения другого слоистого перовскита, $HoBa_2Cu_3O_x$, при низких температурах, как показывают наши исследования, приходится учитывать наличие низкосимметричных полей, обусловленных беспорядком в кислородной и медной подрешетках [13].

На основе кривых намагничивания в области гелиевых температур не удается, как правило, получить единственный набор параметров КП. Дополнительную информацию о кристаллическом поле и электронной структуре иона Tb^{3+} в $YBa_2Cu_3O_x$ может дать исследование магнитной анизотропии кристалла. Расчеты предсказывают значительную магнитную анизотропию в области гелиевых температур, обусловленную ионом Tb^{3+} . Магнитная восприимчивость Ho перовскита, согласно нашим экспериментам, обнаруживает небольшую анизотропию в области высоких температур и смену направления

легкого намагничивания при понижении температуры. Определенный интерес в случае кроссовера без щели представляет также исследование снятия вырождения в энергетическом спектре при $H = H_c$ и появления магнитного упорядочения в базисной плоскости за счет обменного взаимодействия в РЗ подсистеме.

1. D. McK. Paul, H. A. Mook, A. W. Hewart et al., Phys. Rev. B **37**, 2341 (1988).
2. A. I. Goldman, B. X. Yang, J. Tranquada et al., Phys. Rev. B **36**, 7234 (1987).
3. P. Fischer, K. Kakurai, M. Steiner et al., Physica C **152**, 145 (1988).
4. T. Chattopadhyay, P. J. Brown, D. Bonnenberg et al., Europhys. Lett. **6**, 363 (1988).
5. J. Mesot, P. Allenspach, U. Staub et al., Phys. Rev. B **47**, 6027 (1993).
6. U. Staub, J. Mesot, M. Guillaume et al., Phys. Rev. B **50**, 4068 (1994).
7. Э. А. Завадский, Ю. Д. Заворотнев, Сверхпроводимость: физ. хим. техн. **4**, 2113 (1991).
8. А. А. Демидов, Э. А. Казей, Н. П. Колмакова, Вестн. Моск. ун-та, физ. астрон. **3**, 53 (2002).
9. P. Allenspach, A. Furrer, and F. Hulling, Phys. Rev. B **39**, 2226 (1989).
10. P. Allenspach, A. Furrer, P. Bruesch et al., Physica C **157**, 58 (1989).
11. A. Furrer, P. Bruesch, and P. Unterhahrer, Phys. Rev. B **38**, 4616 (1988).
12. P. Morin, J. Rouchy, and Z. Kazei, Phys. Rev. B **51**, 15103 (1995).
13. Z. A. Kazei, A. Harat, G. Fillion et al., J. Phys. C: Condens. Matter (in print).