

Спектры микроволнового поглощения и проблема кристаллического поля в тетрагональных соединениях $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6.0, 6.3$)

З. А. Казей¹), В. В. Снегирев, Н. П. Данилова, М. Гоаран^{*2)}, Л. П. Козеева⁺, М. Ю. Каменева⁺

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 17 сентября 2008 г.

Обнаружено резонансное поглощение микроволнового излучения на длинах волн 871, 406, 305 и 118 мкм тетрагональных слоистых перовскитов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \approx 6.0, 6.3$) в импульсных магнитных полях до 40 Тл, обусловленное электронными переходами между низко лежащими уровнями иона Ho^{3+} в кристаллическом поле. Для кристалла с $x \approx 6.0$ в магнитном поле вдоль тетрагональной оси положения и интенсивности основных резонансных линий поглощения адекватно описываются в рамках тетрагонального кристаллического поля с известными параметрами взаимодействия. Для объяснения более слабых линий поглощения необходимо учитывать влияние неоднородных орторомбических и моноклинных компонент кристаллического поля, обусловленных беспорядком в кислородной подсистеме. Это влияние сильнее проявляется на спектрах поглощения кристалла с $x = 6.3$, для которого кислородный беспорядок более выражен.

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

В соединениях $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [1, 2] (R – редкоземельный, РЗ, ион) РЗ ион может служить в качестве датчика, чувствительного к локальной симметрии его окружения и распределения плотности заряда, изменение которых влияет на кристаллическое поле (КП), формирующее электронную структуру РЗ иона. Исследованию КП и магнитных возбуждений в слоистых перовскитах посвящены многочисленные нейтронные работы [3–6], но определенные из этих экспериментов электронные структуры РЗ ионов часто не согласуются с результатами детальных исследований магнитных свойств кристаллов в слабых и сильных магнитных полях [7]. Одной из причин этого противоречия может быть влияние низкосимметричных и неоднородных компонент КП на электронную структуру магнитного иона. Структура слоистого перовскита дефектна по своей природе и беспорядок в кислородной подсистеме будет приводить к появлению неоднородных и низкосимметричных компонент КП, прежде всего низкого порядка (типа $B_2^2O_2^2$), вклад в которые от соседей магнитного иона достаточно медленно уменьшается с расстоянием. При этом магнитное поведение синглетных парамагнетиков, например $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, по-видимому, наиболее чувствительно

к наличию этих компонент КП и их изменению при изменении содержания кислорода x .

Исследования спектров неупругого рассеяния нейтронов серии купратов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в зависимости от содержания кислорода x показывают, как первый и второй возбужденные синглеты в орторомбическом соединении сближаются и сливаются в дублет в тетрагональном соединении при $x < 6.4$. Расчеты эффекта Зеемана и магнитных характеристик соединений $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с определенными из нейтронных экспериментов параметрами КП предсказывают пересечение уровней энергии ионов Ho^{3+} для магнитного поля $H \parallel [001]$ [8, 9]. Эксперимент, однако, не обнаруживает ожидаемых магнитных аномалий [7]. Таким образом, наблюдаемое магнитное поведение кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при низких температурах не вполне соответствует электронной структуре иона Ho^{3+} , полученной в работах [3–5], то есть электронная структура и параметры КП должны быть уточнены с учетом экспериментальных магнитных данных. Исследование спектров микроволнового поглощения в сильном магнитном поле может быть полезно в этом вопросе, так как дает прямую информацию об электронной структуре РЗ иона: энергетических интервалах, величинах и анизотропии g -факторов, матричных элементах соответствующих операторов [10, 11].

¹) e-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

²) M. Goiran.

Монокристаллы $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ были выращены методом раствора в расплаве из алундовых тиглей. Кристаллы затем дополнительно отжигались на воздухе или в вакууме при температуре 900 и 650 °С, соответственно, и быстро закаливались до комнатной температуры для того, чтобы перевести образцы в тетрагональную фазу. Метод йодтитрования показал, что после такой термообработки содержание кислорода в кристаллах соответствовало $x = 6.3$ и 6.0. Для измерений использовались кристаллы в форме пластинок, имеющих толщину порядка 0.1 мм и размеры в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси, порядка (3×4) мм².

Спектры микроволнового поглощения исследовались в геометрии Фарадея на длинах волн 871, 406, 305 и 118 мкм в магнитных полях до 40 Тл и температурах от 4.2 до 40 К. Возбуждения в далекой инфракрасной области получались с использованием резонатора Фабри-Перо, с оптической накачкой лазером на CO_2 . Чтобы предохранить образцы от разрушения во время импульса поля, нам приходилось помещать их в каплю эпоксидной смолы. Разориентация поля от тетрагональной оси [001] в условиях нашего эксперимента была одинакова для всех длин волн и температур и не превышала $\sim 1-2^\circ$.

Интенсивности микроволнового излучения с длиной волны 871 и 406 мкм, прошедшего через кристалл $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (прозрачность), в зависимости от приложенного магнитного поля вдоль тетрагональной оси [001] при различных температурах приведены на рис.1. Для каждой длины волны спектры при различных температурах приведены в одинаковом масштабе и смещены вдоль ординаты на произвольную величину. На длине волны 871 мкм при 4.2 К наблюдаются две резонансные линии a и b вблизи 2 и 19 Тл, причем ширина по полю и интегральная интенсивность последней линии в несколько раз больше. Эти линии соответствуют переходам с основного уровня иона Ho^{3+} на ближайший возбужденный, поскольку их интенсивность уменьшается при повышении температуры. Отметим также более слабую линию поглощения c вблизи 4 Тл, связанную с переходом с низко лежащего возбужденного уровня, относительная интенсивность которой растет при повышении температуры. Спектр поглощения на длине 406 мкм обнаруживает качественное похожее поведение, при этом линии d , e и f , g обусловлены переходами с основного и низко лежащего уровней, соответственно, и сильно полевая линия e становится еще более широкой. В спектрах на длинах волн 305 и 118 мкм (не показаны на рис.) наблюдаются только линии, связанные с переходами с низко лежащих возбужденных уровней.

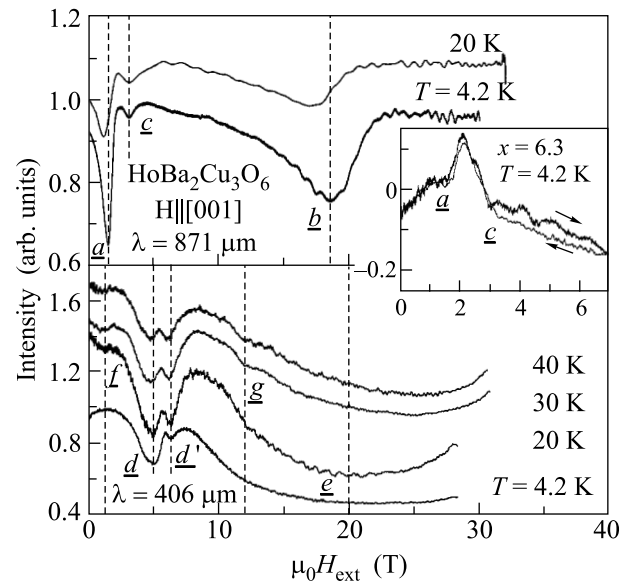


Рис.1. Экспериментальные спектры микроволнового поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в импульсном магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длинах волн 871 и 406 мкм (на каждой длине волны спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину). Линии $a - g$ соответствуют переходам между уровнями энергии иона Ho^{3+} , показанным на рис.2. На вставке показан экспериментальный спектр микроволнового поглощения кристалла с $x = 6.3$ при 4.2 К

Исследования кристалла с $x = 6.3$ на тех же длинах волн обнаруживают сильное нерезонансное поглощение, обусловленное, по-видимому, носителями заряда. Надежно резонансное поглощение удалось наблюдать и исследовать на длине волны 871 мкм (см. типичный спектр на вставке рис.1). На фоне большого нерезонансного поглощения, обнаруживающего широкий максимум в области 10–15 Тл, видны слабые резонансные линии a и c , расположенные симметрично относительно минимума при 2.5 Тл. Эти линии хотя и не разрешаются отчетливо по полю, достаточно хорошо воспроизводятся от опыта к опыту. Отметим также значительное, по сравнению с кристаллом с $x = 6.0$, поглощение в интервале полей от 0 до 1.5 Тл. Из сравнения спектров для образцов с $x = 6.0$ и 6.3 видно, что относительная интенсивность линии c растет при увеличении содержания кислорода и сравнивается с интенсивностью линии a .

Для расчета спектров поглощения тетрагональных кристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 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 РЗ иона.

В исследуемых кристаллах $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x \leq 6.3$ может иметь место также небольшая орторомбическая и моноклинные компоненты КП. При этом в случае орторомбического КП в гамильтониане (1) появляются четыре дополнительных члена $B_n^2 O_n^2$ ($n = 2, 4, 6$) и $B_6^6 O_6^6$, из которых наибольший эффект обусловлен, по-видимому, членом второго порядка $B_2^2 O_2^2$. Аналогично для описания моноклинные компоненты КП в первом приближении можно использовать член второго порядка $B_2^1 O_2^1$. Различные наборы параметров КП и их применимость для описания имеющихся экспериментальных данных обсуждались в работе [7]. Исследования магнитных возбуждений и взаимодействий в $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ нейтронными методами показали, что обменные взаимодействия в них достаточно малы [12, 13] и не приводят, согласно нашему анализу, к заметным эффектам на спектрах микроволнового поглощения.

Уровни энергии E_i и волновые функции $|i\rangle$ иона Ho^{3+} получаются при численной диагонализации полного гамильтониана. Рассчитанная электронная структура иона Ho^{3+} позволяет далее вычислить относительную интенсивность резонансных линий поглощения, Int , соответствующих различным переходам между уровнями i и j основного мультиплета, расщепленного в КП:

$$\text{Int} \sim g_J^2 \mu_B^2 \sum_i \sum_{j>i} (f_i - f_j) \langle i | J_\alpha | j \rangle \langle j | J_\alpha | i \rangle g(E) \quad (\alpha = x, y), \quad (3)$$

где разность бoльцмановских факторов $f_m = \exp(-E_m/k_B T)/Z$; $m = i, j$; $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ учитывает разную заселенность уровней i и j . В продольной геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}$ и для магнитного поля вдоль тетрагональной оси $[001]$ в формулу входят матричные элементы $\langle i | J_\alpha | j \rangle$ операторов J_x, J_y . Форма линии $g(E)$ и ширина линии по энергии σ_E определялись из экспериментального спектра на длине 871 мкм для резонансной линии a . Ширина линии по магнитному полю $\sigma = \sigma_H = \sigma_E / (\partial E_{ij} / \partial H)$ определяется шириной линии по энергии σ_E и производной $\partial E_{ij} / \partial H$ ($E_{ij} = E_i - E_j$) вблизи резонансного поля H_{ij} . Из-за конечной ширины линии σ_H заметное поглощение может наблюдаться в области $(H_{ij} \pm \sigma_H)$, что в случае малой произ-

водной $(\partial E_{ij} / \partial H)$ может приводить к широким асимметричным линиям.

Расщепление уровней энергии иона Ho^{3+} (пять нижних уровней) в структуре слоистого перовскита $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ для параметров КП из работы [7] (в К, $B_2^0 = 40.7$, $B_4^0 = -298$, $B_6^0 = 39.6$, $B_4^4 = 1643$, $B_6^4 = 1296$) в магнитном поле вдоль оси $[001]$ показано на рис.2. Для этих параметров КП нижние

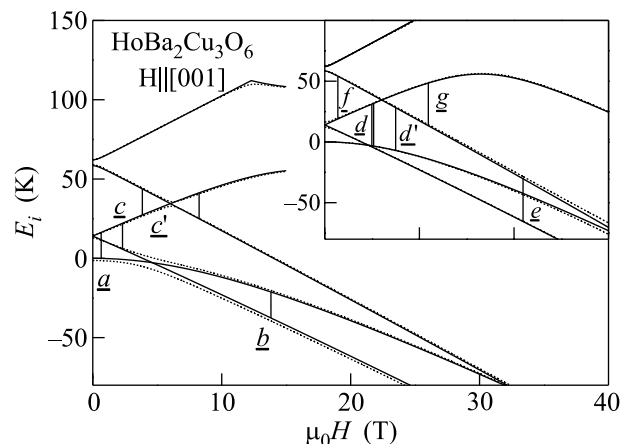


Рис.2. Эффект Зеемана кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ для магнитного поля вдоль тетрагональной оси $[001]$, рассчитанный без учета парных взаимодействий. Пунктирными линиями показано влияние моноклиной ($B_2^1 = 120$ К) и орторомбической (вставка, $B_2^2 = 40$ К) компонент КП. Разрешенные переходы между уровнями энергии иона Ho^{3+} на длинах волн 871 и 406 мкм ($\Delta E_1 = 16.4$ К, $\Delta E_3 = 35.2$ К) соответствуют линиям поглощения, показанным на рис.1

синглетный и дублетный уровни разделены щелью порядка 13 К, в соответствии с экспериментом, и их волновые функции в представлении J, J_z имеют вид $\{0.54|6\rangle - 0.46|2\rangle - 0.46|-2\rangle + 0.54|-6\rangle\}$ и $\{0.64|\pm 7\rangle + 0.72|\pm 3\rangle + \dots\}$. Разрешенные по энергии переходы между низко лежащими уровнями на длинах волн 871 и 406 мкм ($\Delta E_1 = 16.4$ К, $\Delta E_2 = 35.2$ К), интенсивности которых составляют не менее 3% от интенсивности основной линии, показаны вертикальными линиями соответствующей длины. Отметим, что для ряда линий (c, d', f) переходы в тетрагональном КП запрещены по симметрии из-за отсутствия в волновых функциях уровней компонент, которые бы смешивались оператором J_x . Однако эти линии имеют заметную интенсивность при включении в гамильтониан КП моноклиной ($B_2^1 = 120$ К) или орторомбической ($B_2^2 = 40$ К) компонент. Орторомбическая компонента обуславливает заметное расщепление первого возбужденного дублета (пунктирные линии на вставке рис.2), тогда как моноклиная ком-

пунктирные линии на основном рис.2) приводит, главным образом, к возникновению заметной щели между пересекающимися уровнями вблизи поля кроссовера H_c . Видно, что на обеих длинах волн ожидаются две основные линии поглощения, соответствующие переходам с основного на первый или второй возбужденные уровни.

Рассчитанные спектры поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ для ориентации поля $H \parallel [001]$ на исследованных длинах волн (рис.3, положения экс-

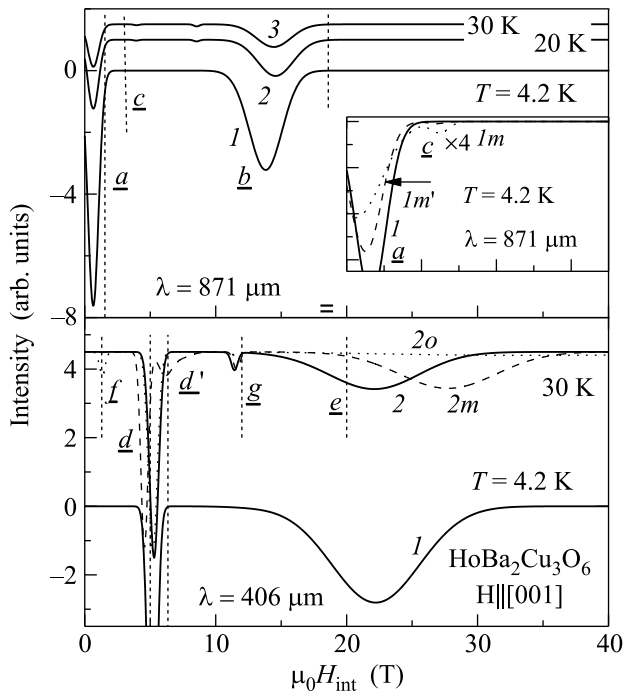


Рис.3. Спектры микроволнового поглощения кристалла $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ в магнитном поле вдоль тетрагональной оси на длинах волн 871 и 406 мкм (на каждой длине волны спектры при различных температурах смещены по оси ординат на произвольную величину), рассчитанные без учета (сплошные кривые 1, 2, 3) и с учетом моноклинной ($B_2^1 = 120$ К, штриховая кривая 2m) и орторомбической ($B_2^2 = 40$ К, пунктирная кривая 2o) компонент КП. Положения экспериментальных линий поглощения $\underline{a} - \underline{g}$ показаны вертикальными штриховыми линиями. На вставке показано влияние на спектр микроволнового поглощения моноклинной компоненты ($B_2^1 = 0$ – кривая 1, $B_2^1 = 80$ К – $1m'$, $B_2^1 = 120$ К – $1m$)

периментальных резонансных линий $\underline{a} - \underline{g}$ показаны вертикальными пунктирными линиями) позволяют проанализировать экспериментальные данные. Относительная интенсивность, положение и ширина основных линий поглощения удовлетворительно описываются в рамках тетрагонального КП (сплошные линии на рис.3). Положение экспериментальных

линий по полю систематически несколько выше, что может быть связано, на наш взгляд, с магнитной релаксацией в импульсном поле. Слабые или запрещенные линии \underline{c} , \underline{d}' , \underline{f} за счет переходов с возбужденных уровней на экспериментальных спектрах, однако, являются более интенсивными. Причиной этого расхождения может быть влияние низко симметричных компонент КП, обусловленных беспорядком в кислородной подсистеме. То, что запрещенная линия \underline{c} становится еще более интенсивной в кристалле с $x = 6.3$, для которого беспорядок в кислородной подсистеме выражен сильнее, подтверждает это предположение. Численное моделирование спектров поглощения действительно показывает, что относительная интенсивность линии \underline{c} растет при увеличении параметра B_2^1 (сравните кривые $1m$ и $1m'$ на вставке рис.3). Аналогично, численное моделирование обнаруживает появление на длине волны 406 мкм запрещенных линий \underline{d}' и \underline{f} при наличии моноклинной или орторомбической, соответственно, компонент КП (кривые $2m$ и $2o$ на рис.3).

Таким образом, в кристалле слоистого перовскита $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ для магнитного поля вдоль тетрагональной оси обнаружен ряд резонансных линий поглощения на длинах волн 871, 406, 305 и 118 мкм, обусловленных переходами между низко лежащими уровнями энергии иона Ho^{3+} . Положения и интенсивности основных резонансных линий поглощения адекватно описываются в рамках тетрагонального КП с известными из независимых экспериментов параметрами. Присутствие на экспериментальных спектрах значительных линий поглощения, запрещенных в тетрагональной симметрии, позволяет предположить наличие значительных орторомбической и моноклинной компонент КП. Результаты численного моделирования показывают, что члены второго порядка моноклинного и орторомбического КП меняют спектры микроволнового поглощения, так же, как и магнитные свойства [7], ближе к наблюдаемым на эксперименте. Эти члены отсутствуют для идеальной кристаллической структуры, но могут возникать за счет беспорядка в кислородной подсистеме для кристаллов с $x > 6.0$. Влияние низкосимметричного КП сильнее проявляется на спектрах поглощения кристалла с $x = 6.3$, для которого положения и интенсивности широких линий резонансного поглощения плохо согласуются с электронной структурой иона Ho^{3+} в тетрагональном КП. В заключение отметим, что аналогичные эффекты, по-видимому, могут иметь место и в других купратах [14], для ко-

торых магнитное поведение РЗ подсистемы не вполне согласуется с электронной структурой РЗ иона.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 07-02-01043) и EuroMagNet (EU контракт RII-2004-506239).

1. I. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno et al., *Solid State Commun.* **63**, 385 (1987).
2. J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks et al., *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
3. P. Allenspach, A. Furrer, P. Bruesch et al., *Physica C* **157**, 58 (1989).
4. A. Furrer, P. Bruesch, and P. Unterhahner, *Phys. Rev. B* **38**, 4616 (1988).
5. U. Staub, J. Mesot, M. Guillaume et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4068 (1994).
6. U. Staub and L. Soderholm, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*, Eds. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, and M. B. Maple, Elsevier Science B. V. (2000), v. 30. p. 491.
7. Z. A. Kazei, G. Fillion, A. Harat et al., *J. Phys. C* **18**, 10455 (2006).
8. Э. А. Завадский, Ю. Д. Заворотнев, *СФХТ* **4**, 2113 (1991).
9. Z. A. Kazei, A. A. Demidov, and N. P. Kolmakova, *JMMM* **258-259**, 590 (2003).
10. M. Goiran, R. Klingeler, Z. A. Kazei, and V. V. Snegirev, *JMMM* **318**, 1 (2007).
11. З. А. Казей, В. В. Снегирев, М. Гоаран и др., *ЖЭТФ* **133**, 632 (2008).
12. W. Henggeler and A. Furrer, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2579 (1998).
13. B. Roesli, P. Fischer, U. Staub et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 6337 (1994).
14. L. Soderholm, C.-K. Loong, U. Staub et al., *Physica C* **246**, 11 (1995).