

РАСЩЕПЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МАГНИТНОГО ПЕРЕХОДА В Dy_2BaCuO_5

М.Н. Попова, Г.Г. Ченурко

Исследованы оптические спектры "зеленой фазы" Dy_2BaCuO_5 и разбавленного соединения $Dy_{0,02}Y_{1,98}BaCuO_5$. Обнаружено, что низкотемпературный магнитный переход в Dy_2BaCuO_5 расщеплен на два фазовых перехода первого рода: при $T_{N2} = 11,26K$ упорядочивается редкоземельная подсистема, следующий за этим переход при $T_R = 11,08K$ соответствует, видимо, спин-переориентации. Медная подсистема упорядочивается при $T_{N1} = 20 \pm 0,5K$ в Dy_2BaCuO_5 и при $T_N = 14,5K$ в $Dy_{0,02}Y_{1,98}BaCuO_5$.

Множество экспериментальных фактов свидетельствуют о том, что в новых высокотемпературных сверхпроводниках тесно связаны антиферромагнетизм и сверхпроводимость. Предложены механизмы высокотемпературной сверхпроводимости, в которых определяющую роль играют магнитные взаимодействия (см., например, ¹). В связи с этим детально изучаются магнитные свойства не только самих ВТСП, но и родственных им соединений. В фазовом треугольнике $R_2O_3 - BaO - CuO$, в котором существуют ВТСП $RBa_2Cu_3O_{7-x}$, образуются при $R = Sm - Lu$ и Y , так называемые "зеленые фазы" R_2BaCuO_5 . Их структура подробно описана в работах ^{2,3}. Отметим только существенные для дальнейшего изложения обстоятельства: имеются две неэквивалентные четырехкратные позиции для R^{3+} иона, обе с локальной симметрией C_4 ¹

В Y_2BaCuO_5 было обнаружено магнитное упорядочение и установлено, что магнитные моменты меди образуют неколлинеарную антиферромагнитную (АФ) структуру, однако для температуры Нееля T_N были получены значения от 14 до 35K ⁴⁻⁸. Недавно в редкоземельных соединениях R_2BaCuO_5 наблюдали два магнитных перехода ^{9,10}. Высокотемпературный переход был интерпретирован как АФ - упорядочение медной подсистемы ($T_{N1} = 17 - 20K$), а низкотемпературный приписан АФ упорядочению РЗ-подсистемы ($T_{N2} = 5 - 10K$) ^{9,10}. В настоящей работе методом оптической спектроскопии показано, что низкотемпературный переход в Dy_2BaCuO_5 происходит в две стадии.

Исследовались поликристаллические образцы Dy_2BaCuO_5 , а также $Dy_{0,02}Y_{1,98}BaCuO_5$. Оптические спектры диффузного отражения при температурах 2,2 - 40K в спектральных областях около 6000 см^{-1} (переход ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ в ионе Dy^{3+}), 7900 см^{-1} (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$), 9000 см^{-1} (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^5F_{9/2}$) были получены на фурье-спектрометре высокого разрешения с фотодиодом $InSb$ в качестве приемника (техника получения таких спектров описана, например, в ¹¹).

Поглощение Dy_2BaCuO_5 в области одного из спектральных переходов в ионе Dy^{3+} показано на рис. 1. Сравнение спектров концентрированной и разбавленной систем при 20K (когда все магнитные моменты разупорядочены) показывает, что число линий и характер их группировки одинаковы в обоих случаях. Число линий превышает максимально возможное без магнитного поля, что связано с наличием двух неэквивалентных позиций в структуре. Частоты линий различны в концентрированной и разбавленной системах, что может быть обусловлено различием межоных расстояний и, следовательно, кристаллического поля в них. Большая ширина спектральных линий в концентрированной системе ($9 - 12 \text{ см}^{-1}$ для низкочастотных линий ²) по сравнению с $3 - 4,5 \text{ см}^{-1}$ в разбавленной

¹) Кристаллическое поле столь низкой симметрии расщепляет уровни редкоземельного иона с нечетным числом электронов (как у Dy^{3+}) на кramerсовы дублеты.

²) Высокочастотные линии дополнительно уширены из-за фононной релаксации.

системе) связана с РЗ-РЗ-взаимодействиями. Из спектральных данных получаем величину $51 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ для энергии первого возбужденного уровня иона Dy^{3+} в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$.

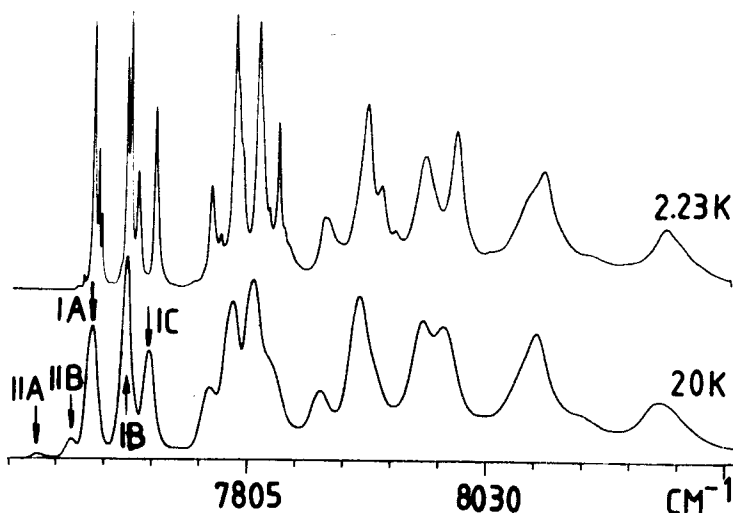


Рис. 1. Поглощение $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ в области перехода ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ в ионе Dy^{3+} . Идентификация низкочастотных линий дана в соответствии со схемой рис.2, без разделения по центрам

Спектральный метод исследования магнитных фазовых переходов основан на регистрации расщепления крамеровских дублетов при магнитном упорядочении. Спектральная линия при этом расщепляется, в общем случае, на четыре компоненты, как это видно на схеме рис. 2. На рис.2а показана температурная трансформация спектральных линий в $\text{Dy}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{BaCuO}_5$, которую естественно сопоставить с магнитным упорядочением меди в этом соединении (см. также ⁴). При $T_N = 14,5\text{K}$ одиночные линии расщепляются, при дальнейшем понижении температуры расщепления увеличиваются, интенсивности длинноволновых компонент уменьшаются (в соответствии с уменьшением населенности верхней компоненты расщепленного крамерсова дублета основного состояния), линии сужаются. Аналогично ведут себя соответствующие спектральные линии для $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ в высокотемпературной области от $T_{N1} \approx 20\text{K}$ до $T \approx 11,3\text{K}$. При $11,26\text{K}$ наблюдается скачкообразное изменение расщеплений и резкое сужение линий, при $11,18\text{K}$ - еще один скачок в расщеплении. Рис. 3 демонстрирует зависимости расщепления и ширины одной из линий от температуры. Здесь же показано расщепление соответствующей линии в спектре разбавленной системы.

Высокотемпературный переход в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ мы, как и авторы работы ¹⁰, связываем с АФ-упорядочением медной подсистемы. В пользу этого говорит и сопоставление с результатами для малоконцентрированного соединения $\text{Dy}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{BaCuO}_5$, где ион Dy^{3+} практически находится под влиянием только медной подсистемы: АФ-упорядочение меди при $T_N = 14,5\text{K}$ в этом соединении вызывает примерно такое же расщепление спектральных линий, как и высокотемпературный переход в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ (см.рис.3). Температура упорядочения медной подсистемы $T_{N1} \approx 20\text{K}$ по нашим данным, 18K по измерениям теплоемкости ¹⁰.

Скачок расщепления при $T_{N2} = 11,26\text{K}$, сопровождающийся резким сужением спектральных линий (до их ширины в разбавленной системе) естественно сопоставить с магнитным упорядочением РЗ-подсистемы, которое снимает дипольное уширение уровней из-за взаимодействия с большими по величине и меняющимися направлением магнитными моментами Dy^{3+} в концентрированной неупорядоченной системе. Очень близкий по температуре последующий резкий скачок расще-

пления может быть связан со спин-переориентационным переходом, $T_R = 11,08\text{K}$. По-видимому, образовавшаяся при T_{N2} конфигурация спинов неустойчива и дальнейшее понижение температуры на $\Delta T \geq 0,18\text{K}$ вызывает ее изменение. В очень узкой области температур ($\Delta T \approx 0,15\text{K}$) сосуществуют домены двух фаз (см. спектр при $T = 11,10\text{K}$, который есть суперпозиция спектров до и после перехода): мы имеем дело с фазовым переходом первого рода. Таким образом, нам удалось наблюдать (спектральным методом) расщепление низкотемпературного магнитного перехода в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ на два последовательных перехода (по-видимому, упорядочение редкоземельной подсистемы и спин-переориентация). По измерениям теплоемкости и восприимчивости был зарегистрирован один переход около 10K ¹⁰.

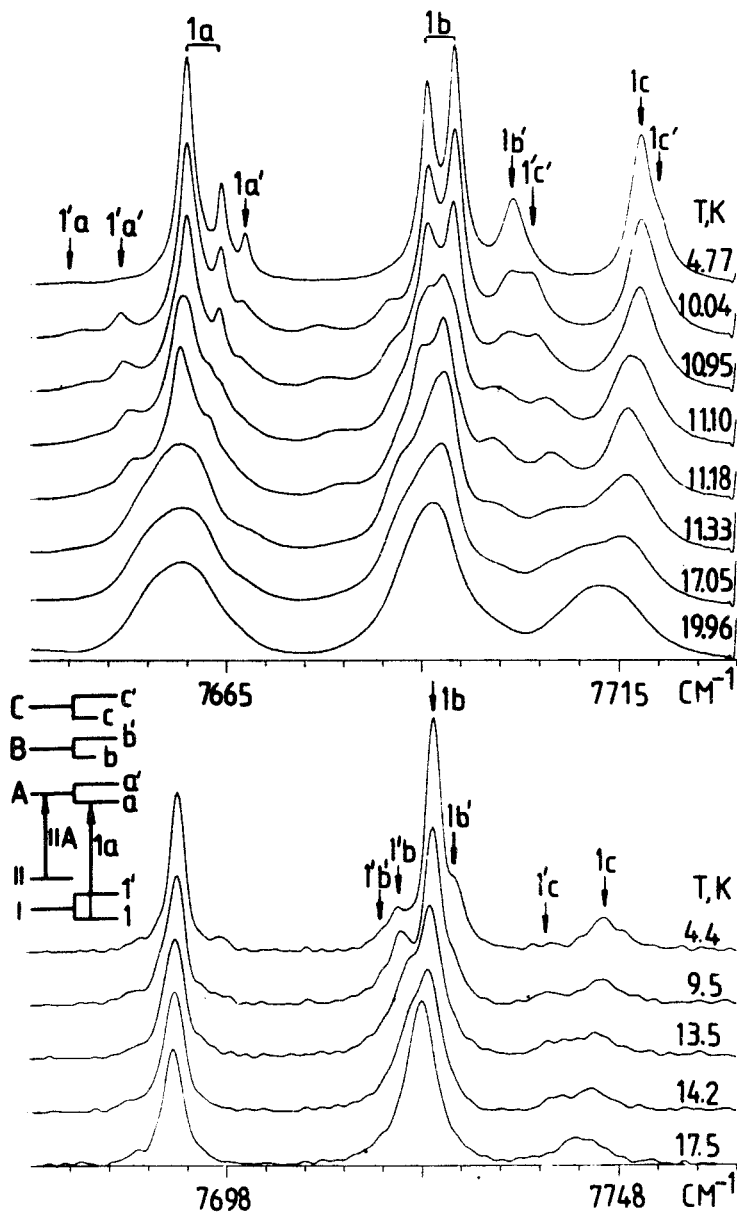


Рис. 2. Температурная трансформация спектра: а - $\text{Dy}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{BaCuO}_5$ и б - $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ в области низкочастотных линий перехода ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ в ионе Dy^{3+} . Идентификация линий в соответствии с приведенной сбоку схемой проведена на основании положений и температурной зависимости интенсивностей линий

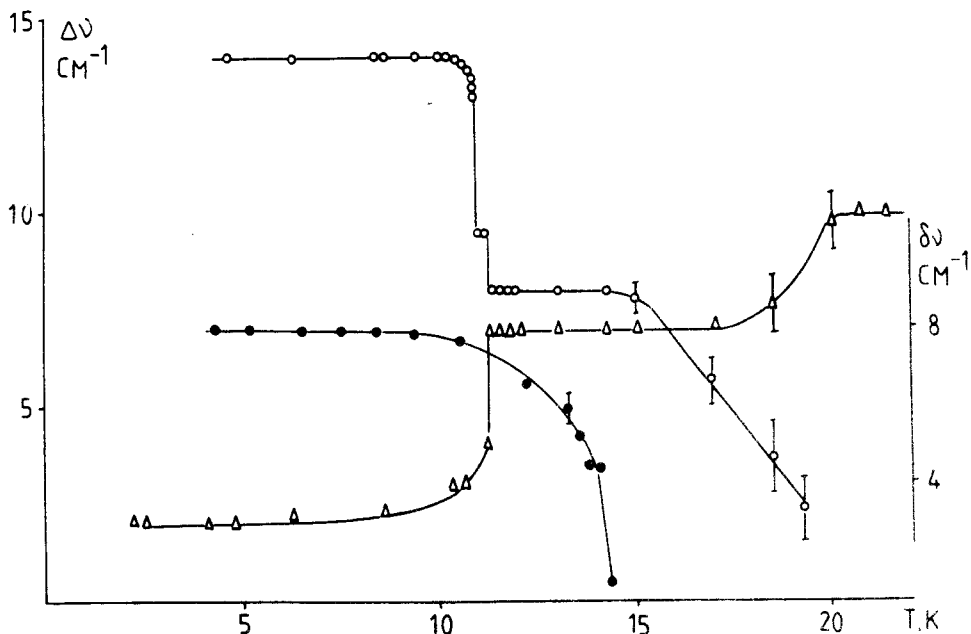


Рис. 3. Зависимости от температуры расщепления $\Delta\nu$ (кружки) и полуширины $\delta\nu$ (треугольники) линии поглощения около 7714 см^{-1} в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ и расщепления соответствующей ей линии в $\text{Dy}_{0,02}\text{Y}_{1,98}\text{BaCuO}_5$ (черные кружки)

Анализ всей совокупности спектральных данных приводит к следующим значениям обменных расщеплений основного состояния диспрозия в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$: $\Delta = 7 \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ при $T_{N2} < T < T_{N1}$ и $\Delta = 14 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ при $T < T_R$ (в обеих позициях). Для Dy^{3+} в Y_2BaCuO_5 $\Delta = 7 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения укажем, что в $\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, по нашим спектральным данным, $\Delta = 13 \text{ см}^{-1}$, и в этом соединении медная и редкоземельная подсистемы упорядочиваются при одной температуре $T_N = 11 \text{ К}$ (¹² и наши измерения). Отметим, что для самых узких линий в $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$ видно дополнительное расщепление ($3 - 4 \text{ см}^{-1}$) компонент перехода между расщепленными крамерсовыми подуровнями, отсутствующее в разбавленной системе (линии 1а, 1б на рис. 2б). По-видимому, это давидовское расщепление из-за взаимодействия эквивалентных ионов диспрозия в элементарной ячейке друг с другом. Из четырех таких ионов можно выделить две одинаковые пары с существенно более слабым взаимодействием между парами, чем внутри них. Этим может объясняться давидовское расщепление на две, а не четыре компоненты.

В заключение отметим, что соединения R_2BaCuO_5 по своим магнитным свойствам являются промежуточными между $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и тетрагональной фазой ВТСП $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: как и в ВТСП, в них слабо связаны медная и редкоземельная магнитные подсистемы, что приводит к их раздельному по температуре упорядочению (хотя разница в T_{N1} и T_{N2} не так велика, как для ВТСП); в то же время, как и в $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, магнитные моменты меди в них локализованы ^{10,12}.

Авторы благодарят Б.В.Милля, Я.Зоубкову и Е.П.Хлыбова за предоставление образцов, Р.З.Левитина, и Б.В.Милля - за обсуждения и знакомство с работами ^{9,10} до их выхода из печати.

Литература

1. Schrieffer J.R., Wen X., Zhang S. Phys. Rev. B, 1989, 39, 11663.
2. Michel C., Raveau B. J. Solid State Chem., 1982, 43, 73.
3. Watkins S.F., Fronczek F.R. et al. Acta Cryst., 1988, 44, 3.
4. Агладзе Н.И., Попова М.Н., Хлыбов Е.П., Чепурко Г.Г. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 43.

5. *Weidinger A., Budnick J.I., Chamberland B. et al. Physica C, 1988, 153 - 155, 168.*
6. *Parkin S.S.P., Engler E.M., Lee V.Y., Beyers R.B. Phys. Rev. B, 1988, 37, 131.*
7. *Kanoda K., Takahashi T., Kawagoe T. et al. Jap. Journ. Appl. Phys., 1987, 26, 12018.*
8. *Chattopadhyay T., Brown P.J., Köbler U., Wilhelm M. Europhysics Lett., 1989, 8, 685.*
9. *Levitin R.Z., Müll B.V., Moshchalkov V.V., Samarin N.A. et al. Yamada Conf. XXV Magnetic Phase Transitions. Osaka Apr. 1990, 4PB8.*
10. *Levitin R.Z., Müll B.V., Moshchalkov V.V., Samarin N.A. et al. Solid State Comm., 1990, 73, 433.*
11. *Agladze N.I., Chepurko G.G., Hlybov E.P., Popova M.N. SPIE vol. 1145 Fourier Transform Spectroscopy, 1989, 321.*
12. *Troc R., Klamut J., Bukowski Z. et al. Physica B., 1989, 154, 189.*

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 ноября 1990 г.