

УДК 537.312.62+538.945:537.611.45

©1995

## МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОДРЕШЕТКИ $Gd^{3+}$ В СИСТЕМЕ $Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

*М. Баран, Э. Е. Зубов, В. И. Маркович*

Донецкий физико-технический институт АН Украины  
Институт физики ПАН, Варшава, Польша  
(Поступила в Редакцию 26 октября 1994 г.)

Путем измерения полевых зависимостей магнитной восприимчивости исследован характер антиферромагнитного упорядочения редкоземельной подрешетки в системе  $Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Определены параметры междодрешеточных обмена и анизотропии, а также параметр влияния кристаллического поля. Теоретически рассчитанные фазовые линии качественно описывают изменение топологии фазовой  $H-T$ -диаграммы и исчезновение спин-флоп фазы при  $x = 0.2$ .

Среди соединений  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $RE$  — редкоземельный ион) упорядочение редкоземельной подрешетки наиболее исследовано для системы  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  как вещества, имеющего самую высокую температуру Нееля  $T_N = 2.2$  К из соединений типа 1-2-3, допускающих установление сверхпроводящего состояния [1-3]. Магнитоупорядоченное состояние ионов  $Gd^{3+}$  в системе  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  изучалось как на керамических [4,5], так и на монокристаллических образцах [6,7]. Были построены магнитные фазовые  $H-T$ -диаграммы для этого соединения и определены параметры спиновых взаимодействий [6,7].

Магниторазбавленные системы типа  $RE_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в основном исследовались с целью выяснения влияния замещения иттрия редкоземельными ионами на структурные и сверхпроводящие свойства [8-12]. Влияние замещения  $Gd^{3+}$  иттрием на упорядочение редкоземельной подсистемы приводит к линейному уменьшению температуры Нееля  $dT_N/dx = 2.7-3.2$  К<sup>-1</sup> [13-15] для  $0 < x < 0.3$ , а при дальнейшем росте  $x$   $T_N$  резко уменьшается. Парамагнитная температура Кюри, так же как и  $T_N$ , практически линейно уменьшается с ростом содержания иттрия  $d\vartheta/dx = 6$  К<sup>-1</sup> ( $0 < x < 0.3$ ) [13-15].

Исследования магнитных свойств и теплоемкости  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  показали, что ниже  $T_N$  в этом соединении устанавливается коллинеарная антиферромагнитная (AFM) структура ионов  $Gd^{3+}$  с магнитным моментом, лежащим вдоль оси  $C$ .  $H-T$ -диаграмма анизотропного антиферромагнетика  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  содержит область спин-флоп (SF) фазы при ориентации магнитного поля  $H$  вдоль легкой оси [6,7,16]. Эту систему нельзя отнести к классу слабоанизотропного AFM, так как

здесь довольно велико поле спин-флоп-перехода при  $T \rightarrow 0$  по сравнению с полем перехода SF-FM (FM — индуцированная полем ферромагнитная фаза) и мала температура бикритической точки.

При изучении магнитных свойств разбавленных растворов  $Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в окрестности AFM упорядочения [15] мы обнаружили переход к метамагнитному поведению при концентрации иона  $Gd^{3+}$ , равной 0.8. Такое поведение может быть обусловлено присутствием анизотропии, происхождение которой не связано ни с обменными, ни с дипольными взаимодействиями, а вызвано влиянием кристаллического поля. Это предположение [15] не лишено оснований, так как из анализа спектра ЭПР и аномалии Шоттки на теплоемкости в соединении  $Eu_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  получено значение параметра одноионной анизотропии  $|D| = 0.13$  K (около 6 kOe) [17]. Экспериментальное и теоретическое исследования магнитной фазовой  $H-T$ -диаграммы монокристалла  $GdBa_2Cu_3O_{6.2}$  в окрестности антиферромагнитного упорядочения с использованием модели двухподрешеточного AFM в приближении молекулярного поля и с учетом внутри- и междошрешеточных обменов и анизотропии, а также одноионной анизотропии позволили определить ансамбль спиновых взаимодействий в системе ионов  $Gd^{3+}$ :  $J_{11}(0) = 0.0377$  K,  $J_{12}(0) = -0.141$  K,  $B = -0.029$  K,  $B_{12} = -0.121$  K,  $D = -0.062$  K, где  $J_{11}(0)$  и  $J_{12}(0)$  — параметры внутри- и междошрешеточного обмена,  $B$  и  $B_{12}$  — параметры внутри- и междошрешеточной анизотропии. Из сравнения параметров анизотропии становится понятной необходимость учета одноионной анизотропии для адекватного описания изменения спиновых взаимодействий при разбавлении.

В настоящей работе экспериментальные результаты по исследованию магнитного упорядочения ионов  $Gd^{3+}$  в керамике  $Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  анализируются в модели двухподрешеточного AFM в приближении молекулярного поля с учетом одноионной анизотропии.

Используемая нами методика измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости описана в [6]. Измерения магнитной восприимчивости проведены на несверхпроводящих образ-

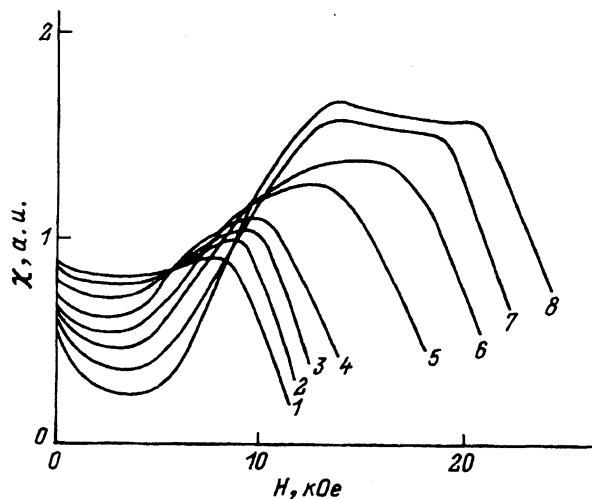


Рис. 1. Полевые зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе ( $f = 300$  Hz,  $h \sim 0.5$  Oe)  $Gd_{0.9}Y_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  при постоянных температурах.  $T$  (K): 1 — 1.99, 2 — 1.79, 3 — 1.70, 4 — 1.64, 5 — 1.46, 6 — 1.23, 7 — 0.96, 8 — 0.64.

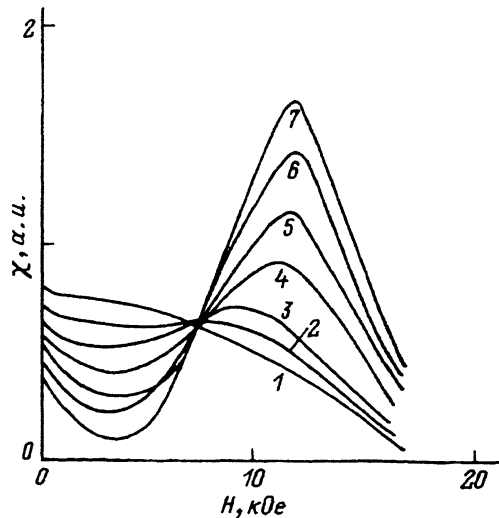


Рис. 2. Полевые зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе ( $f = 300 \text{ Hz}$ ,  $h \sim 0.5 \text{ Oe}$ )  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при постоянных температурах.  
 $T(\text{K})$ : 1 — 1.80, 2 — 1.56, 3 — 1.42, 4 — 1.05, 5 — 0.86, 6 — 0.65, 7 — 0.39.

цах  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  во избежание вклада диамагнитного сигнала со сверхпроводимостью. Изменение кислородного индекса образцов осуществлялось путем термообработки в атмосфере воздуха с последующей закалкой в жидком азоте.

Полевые зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(H)_T$  системы  $\text{Gd}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  представлены на рис. 1. Видно их сходство с подобными зависимостями для керамических образцов  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [18]. Некоторое отличие состоит в значениях полей, при которых происходят переходы из AFM в SF фазу и из SF в FM фазу. Другое отличие — большая размытость особенностей на зависимостях  $\chi(H)_T$  в разбавленном соединении по сравнению с  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Это может быть связано как с некоторой неоднородностью состава по объему образца, так и с образованием кластеров, подобно тому как это имело место в  $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [19].

Полевые зависимости восприимчивости  $\chi(H)_T$   $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (рис. 2) демонстрируют совершенно отличную картину: на зависимости  $\chi(H)_T$  ниже  $T = 1.4 \text{ K}$  появляется максимум, амплитуда которого монотонно возрастает с понижением температуры, а поле перехода возрастает приблизительно до  $11.7 \text{ kOe}$  при температуре  $0.9 \text{ K}$  и при дальнейшем понижении температуры вплоть до  $0.5 \text{ K}$  практически не изменяется ( $\approx 11.9 \text{ kOe}$  при  $T = 0.5 \text{ K}$ ). Такое поведение возможно в случае метамагнитного перехода из AFM в FM фазу без промежуточной SF фазы. Для соединений с  $x \geq 0.3$  особенности на полевой зависимости восприимчивости не проявляются вплоть до  $T = 0.5 \text{ K}$ . Это может быть связано со срывом зависимости  $T_N(x)$  при  $x > 0.3$  [13,17,20].

На рис. 3–5 представлены магнитные фазовые  $H-T$ -диаграммы керамических образцов  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $x = 0, 0.1, 0.2$ , построенные по полевым зависимостям магнитной восприимчивости  $\chi(H)_T$ . Экспериментальная магнитная фазовая  $H-T$ -диаграмма  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  приведена из ранее опубликованной работы [18]. Видно, что экспериментальные фазовые  $H-T$ -диаграммы соединений  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $x = 0$  и  $0.1$  качественно похожи, в соединении с  $x = 0.1$  лишь уменьши-

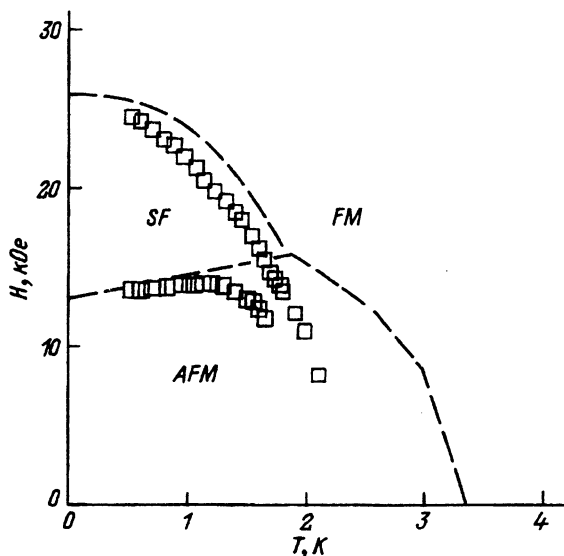


Рис. 3. Магнитная фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Светлые квадраты — экспериментальные точки, определенные по аномалиям на полевой зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(H)$ . Штриховые линии — расчетные зависимости полей AFM-FM-, AFM-SF- и SF-FM-переходов.

лась область существования SF фазы в основном за счет уменьшения значений поля фазового перехода из SF в FM фазу ( $H_E$ ). Поле фазового перехода из AFM в SF фазу ( $H_P$ ) также уменьшилось, но его уменьшение очень мало ( $\approx 0.5$  kOe при  $T = 0.5$  K). Топология экспериментальной магнитной фазовой  $H$ - $T$ -диаграммы соединения с  $x = 0.2$  (рис. 5) радикально отличается от двух предыдущих: на ней имеется лишь одна линия фазовых переходов из AFM в FM фазу, минуя промежуточную SF фазу.

В настоящей работе использована модель двухподрешеточного антиферромагнетика типа «легкая ось» с одноионной анизотропией  $D$ , междоузельной анизотропией  $B_{12}$  и междоузельным обменом  $J_{12}(0)$ . В рамках данной модели критические поля фазовых переходов

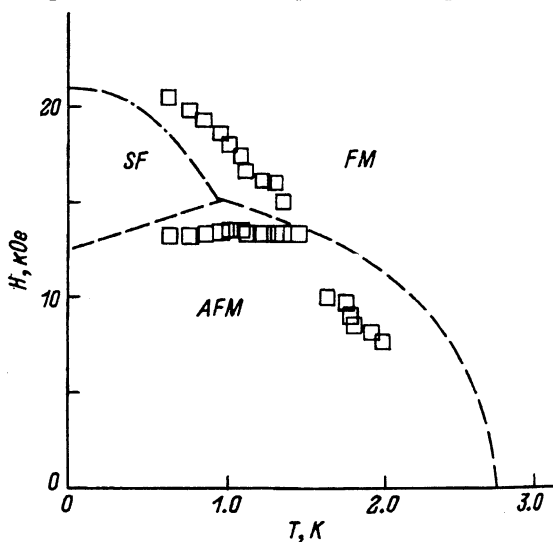


Рис. 4. Магнитная фазовая  $H$ - $T$ -диаграмма  $\text{Gd}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Обозначения те же, что и на рис. 3.

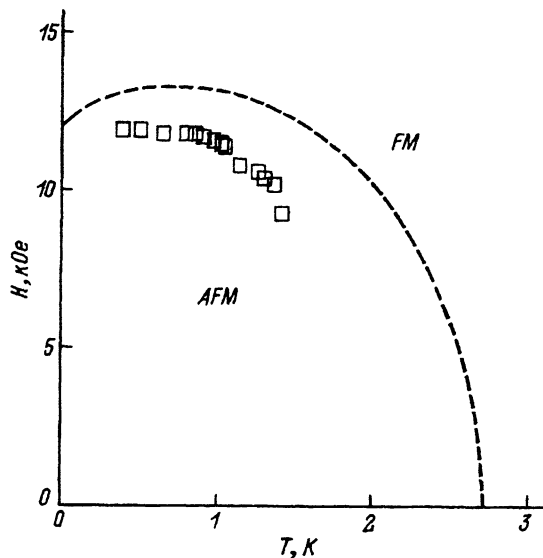


Рис. 5. Магнитная фазовая  $H-T$ -диаграмма  $Gd_{0.8}Y_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Светлые квадраты — экспериментальные точки, определенные по аномалиям на полевой зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(H)$ . Штриховая линия — расчетная зависимость поля AFM-FM-перехода.

из SF в FM фазу ( $H_E$ ) и из AFM в SF фазу ( $H_P$ ) при  $T = 0$  записываются соответственно в следующей форме:

$$H_E = S(4|\mathcal{J}_{12}(0)| - 2B_{12}) + D(2S - 1), \quad (1)$$

$$H_P = \sqrt{\{-2SB_{12} - D(2S - 1)\}} H_E. \quad (2)$$

Из анализа высокотемпературной восприимчивости можно записать выражение для продольной (вдоль оси анизотропии  $Oz$ ) и поперечной парамагнитной температуры Кюри

$$\vartheta_{\parallel} = \frac{2}{3}S(S+1)\{\mathcal{J}_{12}(0) + B_{12}\} - \frac{2D}{3}(2S-1),$$

$$\vartheta_{\perp} = \frac{2}{3}S(S+1)\mathcal{J}_{12}(0) + \frac{D}{3}(2S-1).$$

Для керамических соединений со спином  $S = 7/2$  парамагнитная температура  $\vartheta = \vartheta_{\parallel}/3 + 2\vartheta_{\perp}/3$  запишется в виде

$$\vartheta = 10.5\mathcal{J}_{12}(0) + 3.5B_{12}. \quad (3)$$

Из выражения (3) видно, что парамагнитная температура Кюри для керамических образцов не зависит от параметра одноионной анизотропии  $D$ .

Имея экспериментальные данные по значениям критических полей  $H_E$ ,  $H_P$ , а также значения парамагнитной температуры  $\vartheta$  [15], получаем следующие значения параметров для концентраций  $x$ :

$x$	$\mathcal{J}_{12}(0), K$	$B_{12}, K$	$D, K$
0	-0.224	-0.071	-0.056
0.1	-0.128	-0.130	-0.006
0.2	-0.105	-0.113	-0.122

Из полученных значений видно, что с разбавлением величина межподрешеточного обмена монотонно уменьшается, это указывает на нахождение системы вдали от точки протекания. Что касается параметров анизотропии, немонотонность их изменения с разбавлением может быть обусловлена погрешностями в определении значений критических полей и условиями фиксации SF фазы вблизи кроссовера от поведения с SF фазой (для  $x = 0, 0.1$ ) к метамагнитному (для  $x = 0.2$ ).

Запишем уравнение для линии фазовых переходов AFM-FM

$$\frac{T_N(H)}{2|\mathcal{J}_{12}(0) + B_{12}|} = \varphi_s(T) - \langle S^z \rangle^2, \quad (4)$$

где

$$\varphi_s(T) = \sum_{m=-s}^s m^2 e^{-\beta \varepsilon_m} / \sum_{m=-s}^s e^{-\beta \varepsilon_m},$$

$1/\beta = T$  — температура,  $\varepsilon_m = Dm^2 - mH_0$ , где  $H_0 = H + 2(\mathcal{J}_{12}(0) + B_{12})\langle S^z \rangle$ .

Для фазового перехода SF-FM уравнение фазовой линии записывается в виде

$$\frac{\sum_{m=-s}^s e^{-\beta \varepsilon_m} \left\{ \frac{(S-m)(S+m+1)}{D(2m+1)-H_0} - \frac{(S+m)(S-m+1)}{D(2m-1)-H_0} \right\}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} = \frac{1}{-\mathcal{J}_{12}(0)}. \quad (5)$$

При  $T = 0$  из этого выражения получаем критическое поле перехода из спин-флоп в FM фазу (1).

Уравнения (4) и (5) решались совместно с уравнением для намагниченности

$$\langle S^z \rangle = \sum_{m=-s}^s m e^{-\beta \varepsilon_m} / \sum_{m=-s}^s e^{-\beta \varepsilon_m}. \quad (6)$$

Для систем с одноионной анизотропией расчет  $T-H$ -линий AFM-SF перехода может быть произведен только численно на основе численной диагонализации гамильтониана. На фазовой диаграмме две точки — трикритическая и  $H_{SF}$  (поле спин-флоп-перехода при  $T = 0$ ) — соответствуют указанной линии. Поэтому на расчетных фазовых диаграммах (рис. 3-5) она изображена штриховой прямой. Это обусловлено слабой температурной зависимостью поля FM-SF-перехода.

Все линии фазовых переходов соединений  $Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  для соответствующих концентраций изображены штриховыми линиями на рис. 3-5. Указанные расчеты проводились в рамках приближения молекулярного поля, которое в данном случае хорошо работает при низких температурах. При высоких температурах вблизи и выше  $T_N$  из графиков видно отличие полученных теоретических кривых от экспериментальных. Это обстоятельство указывает на необходимость учета флуктуаций в этой области температур и влияния низкоразмерности спиновой системы.

В заключение констатируем, что включение в рассмотрение параметра одноионной анизотропии позволило качественно описать изменение топологии фазовой  $H-T$ -диаграммы соединений

$Gd_{1-x}Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при разбавлении. Использование только параметров внутри- и междодрешеточной анизотропии не могло дать такого результата, поскольку эти параметры при разбавлении изменяются пропорционально величинам обменных взаимодействий и не могут привести к изменению топологии фазовой  $H-T$ -диаграммы. Справедливость использованного подхода видна, в частности, из сравнения теоретической и экспериментальной фазовой диаграмм для соединения  $Gd_{0.8}Y_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ : поле метамагнитного перехода в обоих случаях очень слабо изменяется в области температур 0.5–0.9 К.

Авторы благодарны В.А.Дьяконову, Г.Г.Левченко, И.М.Фита за полезное обсуждение результатов работы, Н.А.Дорошенко за приготовление образцов.

Работа частично поддержана Государственным комитетом по науке (KBN) Польши, контракт № 2P30208205.

### Список литературы

- [1] Fisk Z., Thompson J.D., Zirngiebl E., Smith J.L., Cheong S.W. *Solid State Commun.* **62**, 11, 743 (1987).
- [2] Maple M.B., Dalichaouch Y., Ferreira J.M., Hake R.R., Lee B.W., Neumeier J.J., Torikachvili M.S., Yang K.N., Zhou H., Guertin R.P., Kuric M.V. *Physica B* **148**, 155 (1987).
- [3] Hor P.H., Meng R.L., Wang Y.Q., Gao L., Huang Z.L., Bechtold J., Forster K., Chu C.W. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 18, 1891 (1987).
- [4] Smit H.H.A., Dirken M.W., Thiel R.C., de Jongh L.J. *Solid State Commun.* **64**, 5, 695 (1987).
- [5] Van den Berg J., Van der Beek C.J., Kes P.H., Mydosh J.A. *Solid State Commun.* **63**, 5, 699 (1987).
- [6] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Козеева Л.П., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Павлюк А.А., Фита И.М. *Сверхпроводимость* **4**, 9, 1694 (1991).
- [7] Левченко Г.Г., Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Маркович В.И., Фита И.М. ФТТ В печати.
- [8] Poddar A., Mandal P., Choudhury P., Das A.N., Chosh B. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 17, 3323 (1988).
- [9] Hwang I.R., Tai M., Wang W.N., Liu K.N. *Int. J. Mod. Phys. B* **2**, 6, 1395 (1988).
- [10] Oota A., Sasaki Y., Ohkubo M., Hioki T. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 8, L1425 (1988).
- [11] Radousky H.B., McCarty R.F., Peng I.L., Shelton R.N. *Phys. Rev.* **B39**, 16, 12383 (1989).
- [12] Fernandes A.A.R., Santamaria J., Budko S.L., Nakamura O., Guimpel J., Schuller I.K. *Phys. Rev.* **B44**, 14, 7601 (1991).
- [13] Nakamura F., Ochai Y., Tominaga A., Nakamura Y. *Physica C* **153–155**, Pt. 1, 180 (1988).
- [14] Nakamura F., Fukuda T., Akisue M., Uchiyama T., Ochai Y.Y., Tominaga A., Nakamura Y. *Solid State Commun.* **65**, 11, 1339 (1988).
- [15] Дьяконов В.П., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Фита И.М., Дорошенко Н.А. *ФТТ* **33**, 12, 3556 (1991).
- [16] Dyakonov V.P., Zubov E.E., Kozeeva L.P., Levchenko G.G., Markovich V.I., Pavlyuk A.A., Fita I.M. *Physica C* **178**, 221 (1991).
- [17] 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.* **B38**, 1, 257 (1988).
- [18] Дорошенко Н.А., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Ревенко Ю.Ф., Фита И.М. *ФТТ* **31**, 8, 282 (1989).
- [19] Дьяконов В.П., Зубов Э.Е., Левченко Г.Г., Маркович В.И., Фита И.М. *ФНТ* **17**, 2, 233 (1991).
- [20] Ochiai Y., Tamura T., Narahara Y., Nakamura F., Terashima T., Shimura K., Bando Y. *Physica C* **185–189**, 1131 (1991).