

УДК 537.312.62+538.945+548 : 537.611.45

© 1991

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В. П. Дьяконов, Э. Е. Зубов, Г. Г. Левченко,
В. И. Маркович, И. М. Фита, Н. А. Дорошенко

Экспериментально изучены магнитные свойства ВТСП-керамики $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в тетрагональной модификации ($\delta \approx 0.8$). Измерения магнитной восприимчивости проведены в диапазоне температур 0.1—10 К в магнитных полях до 30 кЭ. Впервые установлена топология H — T фазовой диаграммы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Хорошее согласие фазовой линии $H_c(T)$ с теоретической зависимостью свидетельствует о трехмерном характере магнитного упорядочения магнитных моментов Nd^{3+} .

Интерес к исследованию характера магнитного упорядочения ВТСП-соединений с редкоземельными (РЗ) ионами $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ho}$) обусловлен необходимостью установления взаимосвязи электронной и магнитной подсистем, поскольку магнитное поведение ВТСП существенно зависит как от свойств РЗ иона, так и концентрации кислорода.

В изоморфных двумерных соединениях ReBaCuO реализуются различного типа антиферромагнитные (АФМ) структуры: в соединениях с $\text{Re}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Nd}$ магнитный момент направлен вдоль оси C , а в ErBaCuO он лежит в плоскости ab .

Температура фазового перехода АФМ—ПМ (парамагнетик) сверхпроводящих и несверхпроводящих соединений с $\text{Re}=\text{Gd}, \text{Dy}$ [1–5] практически одинакова, тогда как в системах 1—2—3 с $\text{Re}=\text{Sm}, \text{Er}$ АФМ упорядочение имеет место только в сверхпроводящих образцах, т. е. при значениях кислородного индекса $\delta < 0.5$ [6, 7].

Для $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ также обнаружена сильная зависимость температуры Нееля T_N от концентрации кислородных вакансий; так, для сверхпроводящего образца ($\delta \approx 0.1$) $T_N \approx 0.5$ К [6, 8], тогда как в несверхпроводящих образцах температуры АФМ упорядочения T_N равны 1.47 и 1.66 К при значениях δ , равных 0.5 и 0.7 соответственно [8].

К тому же, согласно результатам исследования восприимчивости и теплоемкости NdBaCuO , температура Нееля не изменяется в магнитных полях $H \leq 10$ кЭ [6], что вызывает необходимость проведения магнитных измерений в сильных магнитных полях $H > 10$ кЭ.

Поэтому были проведены исследования особенностей магнитного упорядочения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в широком диапазоне магнитных полей ($H = 0-30$ кЭ), результаты которых представлены в данной работе.

Мультиплет основного состояния $\text{Nd}^{3+} - ^4I_{9/2}$ испытывает сильное расщепление в кристаллическом поле, в результате нижним уровнем оказывается сильноанизотропный дублет, отделенный на 139 К от первого возбужденного уровня. Поэтому при низких температурах эффективный спин $S_{\text{эфф}} = 1/2$. В связи с этим при $T < T_N$ в магнитном поле, направленном вдоль оси C , в $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ следует ожидать проявления метамагнитного поведения, как и в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [5].

Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости соединения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в тетрагональной модификации

($\delta \approx 0.8$) выполнены на низкочастотном магнитометре ($f=300$ Гц, $h = 0.5 \div 5$ Э) в диапазоне температур 0.1–10 К. Исследовались керамические образцы цилиндрической формы ($\varnothing \approx 2.3$ мм, $l = 6$ мм, $m \sim 0.15$ г). Поляризация низкочастотного поля совпадала с осью цилиндрического образца.

Соединение $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ получали твердофазным взаимодействием нитрита бария с окислами неодима и меди при температурах 900 °С, 2 ч и 970 °С, 1 ч с промежуточным измельчением реакционной смеси. Спрессованные из полученного продукта под давлением $P \sim 1$ ГПа цилиндрические образцы спекали в потоке кислорода: 1 ч при 950 °С, 4 ч при 1050 °С, 15 ч при 950 °С, 3 ч при 900 °С. Изменение температуры при спекании осуществляли со скоростью 20 град/ч, а насыщение образцов кислородом проводили при снижении температуры с 900 °С со скоростью 80 град/ч с промежуточной выдержкой при 575 °С в течение 15 ч. Перевод в тетрагональную фазу осуществлялся в результате термообработки

на воздухе при температуре 910 °С в течение 3 ч с последующей закалкой в жидком азоте, что давало возможность получать образцы с кислородным индексом ≈ 6.2 .

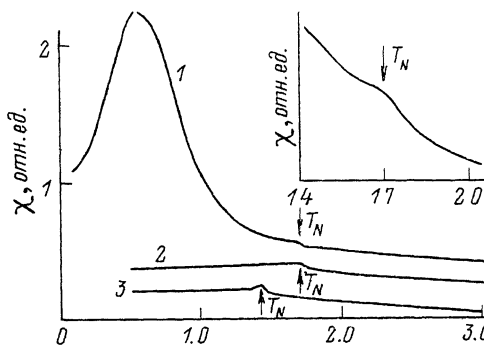


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от температуры в постоянном магнитном поле.

$H=0$ (1), 5 (2), 18 кЭ (3). На вставке — зависимость $\chi(T)_{H=0}$ в области T_N .

Данные по восприимчивости $\chi(T)$ при различных фиксированных значениях магнитного поля представлены на рис. 1. Зависимость $\chi(T)_{H=0}$ имеет нестандартный вид, отличный от таковой для исследованных нами ранее GdBaCuO и DyBaCuO : очень слабо выраженная особенность $\chi(T)_{H=0}$ при $T_N=1.7$ К (в увеличенном масштабе $\chi(T)$ в окрестности T_N показана на вставке к рис. 1), которая, согласно [6], соответствует АФМ упорядочению магнитных моментов Nd^{3+} , и широкий максимум при $T_{\text{max}} \approx 0.55$ К. В магнитных полях до 10 кЭ особенность при T_N практически не сдвигается по температуре, однако становится более явно выраженной. При $H > 10$ кЭ наблюдается уменьшение T_N с ростом магнитного поля.

Максимум $\chi(T)$ при $T \approx 0.55$ К исчезает уже в полях 100 Э, хотя след от него остается и в полях ~ 1 кЭ, согласно измерениям $\chi(T)_{H=1 \text{ кЭ}}$ с помощью магнитометра Фарадея [6]. Возрастание $\chi(T)_{H=0}$ ниже T_N является довольно необычным эффектом и отличным от поведения восприимчивости в соединениях GdBaCuO и DyBaCuO [2–5].

Аналогичный рост восприимчивости $\chi(T)$ при $T < T_N=17$ К вплоть до температур ~ 2 К обнаружен в соединении $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9, 10]. Как следует из этих работ, магнитная структура соединений с $\text{Re}=\text{Pr}$, Nd одинакова [6, 8], а именно моменты соседних редкоземельных ионов во всех трех направлениях лежат антипараллельно. Результаты измерения дифракции нейтронов, а также тепловых и магнитных свойств [9, 10] не позволяют ответить на вопрос о причине роста $\chi(T)$ при $T < T_N$ у соединения с $\text{Re}=\text{Pr}$. Высказывается предположение [10], что магнитная структура может быть более сложной, чем установлено из дифракции нейтронов, а также возможно присутствие упорядочения вдоль других направлений (а не только вдоль C). Однако это трудно установить из-за низкого значения магнитного момента Pr ($\mu_{\text{эфф}}=0.74 \mu_B$, где μ_B — магнетон Бора). Подобные предположения вполне могут быть справедливыми и для $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Анализ температурной зависимости восприимчивости при $H=0$ показывает, что в интервале температур 1–7 К зависимость $\chi(T)$ следует

(в рамках экспериментальной погрешности) закону Кюри—Вейсса $\chi = C/(T-\Theta)$ при $\Theta \approx +0.7$ К. Знак параметра Θ указывает на доминирующий вклад в восприимчивость ферромагнитных взаимодействий, которые существуют наряду с антиферромагнитными, ответственными за АФМ порядок ниже 1.7 К (вклад последних мал и не определяет температурный ход $\chi(T)$). Этим же можно объяснить и сильную зависимость восприимчивости от магнитного поля при низких температурах (рис. 1). Так, в поле 5 кЭ ферромагнитный вклад в восприимчивость уже практически подавлен, а вклад, связанный с АФМ упорядочением моментов Nd при этом значении H , почти не изменился, поэтому излом на зависимости $\chi(T)_{H=5 \text{ кЭ}}$ при T_N выражен лучше. Величина парамагнитной температуры Θ близка к температуре, при которой наблюдается широкий максимум χ . Это дает основание интерпретировать максимум χ как проявление ближнего ферромагнитного порядка. Дальний магнитный порядок (т. е. спонтанный ферромагнитный момент) не обнаружен при $T < T_{\text{max}}$ вплоть до 0.1 К. Происхождение сильного вклада в восприимчивость от корреляций ферромагнитного характера на фоне АФМ упорядочения моментов Nd остается неясным.

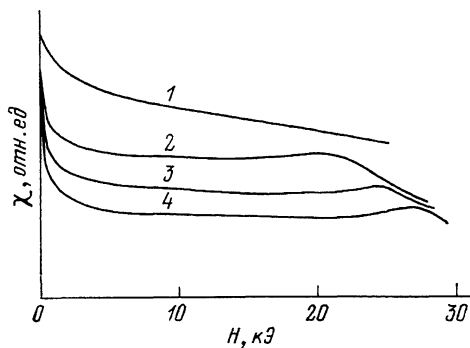


Рис. 2. Зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$) от поля при фиксированных температурах.

T , К: 1 — 1.85, 2 — 1.35, 3 — 1.12, 4 — 0.76 (кривые сдвинуты относительно друг друга по оси ординат).

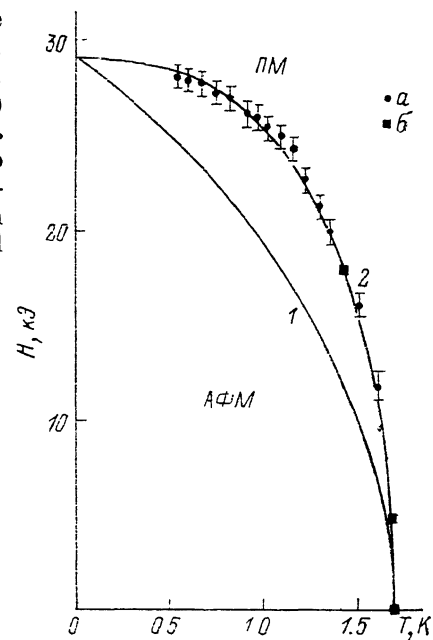


Рис. 3. Магнитная $H-T$ фазовая диаграмма $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$).

Экспериментальные значения полей метамгнитного перехода АФМ—ПМ получены по зависимости $\chi(H)_T$ (а) и $\chi(T)_H$ (б). Линии — теоретическая зависимость поля перехода $H_c(T)$ для изинговского АФМ [13]: 1 — плоская квадратная решетка, 2 — простая кубическая решетка.

Вместе с тем необходимо отметить, что наблюдаемые зависимости восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi(H)$ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при низких температурах в главных чертах совпадают с магнитным поведением полупроводника EuTe [11]. Большая величина ферромагнитной восприимчивости EuTe , сосуществующей с АФМ порядком, и ее сильная зависимость от магнитного поля объясняются наличием локализованных ферронов в АФМ матрице кристалла, обусловленных концентрацией n носителей тока в полупроводнике [12]. При этом температура максимума, характеризующего ферромагнитный вклад в восприимчивость, и соответственно величина температуры Θ пропорциональны концентрации n .

Для проверки указанной аналогии с EuTe и выяснения природы магнитного поведения NdBaCuO необходимы исследования электрических свойств в магнитном поле, а также влияния концентрации кислорода на характер магнитного упорядочения и проводимость исследуемого ВТСП.

На рис. 2 показана зависимость восприимчивости от магнитного поля. Значение восприимчивости в нулевом и малых полях определяется при-

существованием в керамическом образце кристаллитов, магнитные моменты которых не ориентированы по полю.

При температурах ниже T_N на зависимости $\chi(H)_T$ появляется максимум, который с понижением температуры сдвигается в область более высоких полей. Максимум интерпретируется как фазовый переход АФМ—ПМ в магнитном поле. Размытие максимума при переходе АФМ—ПМ обусловлено тем, что он реализуется лишь в тех кристаллитах образца, ось C которых совпадает или близка к направлению внешнего магнитного поля. Уменьшение восприимчивости в магнитном поле при $T < T_N$ явно видно и на зависимости $\chi(H)_T$: в поле ~ 100 Э $\chi(H)$ резко падает, оставаясь практически неизменной до полей, в которых реализуется переход АФМ—ПМ.

По данным $\chi_{\max}(H)$ построена магнитная $H-T$ фазовая диаграмма $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$) (рис. 3), где экспериментальные точки определяют линию метамгнитного перехода АФМ—ПМ $H_c(T)$, ограничивающую область существования АФМ-фазы в магнитном поле, приложенном вдоль направления C . Экспериментальные значения полей, полученные из зависимостей $\chi(H)_T$ и $\chi(T)_H$, как видно из рис. 3, хорошо согласуются друг с другом.

Экспериментальная линия фазовых переходов $H_c(T)$ сравнивалась с теоретической зависимостью для изинговского АФМ [13], рассчитанной методом высокотемпературного разложения по сдвигу аномалии χ в магнитном поле

$$T_c(H)/T_c(0) = [1 - (H/H_c)^2]^\xi,$$

где $\xi = 0.87$ для квадратной решетки, $\xi = 0.35$ для простой кубической решетки.

Сильное расхождение экспериментальных точек с результатом для квадратной решетки и хорошее согласие с зависимостью для простой кубической решетки свидетельствуют о трехмерном характере магнитного поведения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Из экстраполяции зависимости $H_c(T)$ к $T=0$ К определено значение $H_c(0) = 29.0 \pm 0.3$ кЭ.

Таким образом, в данной работе установлены зависимости $\chi(T)$ и $\chi(H)$ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, имеющие вид, не характерный для двумерных АФМ. Построена магнитная фазовая $H-T$ диаграмма $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.8$); установлено хорошее согласие экспериментальной зависимости поля метамгнитного перехода $H_c(T)$ с зависимостью для изинговского АФМ (ПКР), свидетельствующее о трехмерном поведении $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Подобие магнитного поведения NdBaCuO и полупроводникового соединения EuTe позволяет предположить существование в NdBaCuO ферронных состояний.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнялась в рамках проекта 619 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д. М. Гинзберга. М., 1990. 544 с.
- [2] Van den Berg J., van der Beek C. J., Kes P. H., Mydosh J. A., Nienwenhuys G. J., de Jong L. J. // Solid State Commun. 1987. V. 63. N 5. P. 699—703.
- [3] Hodges J. A., Imbert P., Marimon da Cunha J. B., Hamann J., Vincent E., Sanches J. P. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 143—156.
- [4] Дьяконов В. П., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Свистунов В. М., Таренков В. Ю., Фита И. М. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 74—81.
- [5] Дьяконов В. П., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Свистунов В. М., Фита И. М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 90—96.
- [6] Yang K. N., Ferreira J. M., Lee B. W., Maple M. B., Li W. H., Lynn J. W., Erwin R. W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10963—10972.
- [7] Maletta H., Pörschke E., Chattopadhyay T. // Physica C. 1990. V. 166. N 1. P. 9—14.
- [8] Fischer P., Schmid B., Bruesch P., Stucki F., Unternährer P. // Z. Phys. B. 1989. V. 74. P. 183—189.

- [9] Kebede A., Lee C. S., Schwegler J., Grow J. E., Mihalisin T., Myer G. H., Salamon R. E., Schlottmann P. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 4453—4462.
- [10] Li W. H., Lynn J. W., Skanthakumar S., Clinton T. W., Kebede A., Lee C. S., Crow J. E., Mihalisin T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 7. P. 5300—5303.
- [11] Oliveira N. F., Foner S., Shapira V., Reed T. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 7. P. 2634—2648.
- [12] Нагаев Э. Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. 232 с.
- [13] Bienenstock A. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1459—1461.

Донецкий
физико-технический институт

Поступило в Редакцию
4 июня 1991 г.

