

УДК 548:537.611.45; 539.1.06 (088.8)

© 1992

## МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СПИНА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО МЮОНА В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ И $\text{Ho}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

*В. Г. Гребник, В. Н. Дугинов, В. А. Жуков, Б. Ф. Кириллов,  
А. И. Морозов, В. Г. Ольшевский, А. В. Пирогов,  
В. Ю. Помякушин, А. Н. Пономарев*

Исследована температурная зависимость скорости магнитной релаксации спина положительного мюона в нулевом магнитном поле в соединении  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . В области температур ниже 20 К обнаружены медленные флуктуации действующего на мюон магнитного поля. Обсуждены возможные причины возникновения низкотемпературного антиферромагнитного фазового перехода и медленно флуктуирующих магнитных полей в этом соединении.

Хорошо известно, что замещение иттрия в соединениях 1—2—3 на редкоземельный элемент слабо изменяет их сверхпроводящие характеристики. Однако наличие у ионов  $\text{RE}^{3+}$  магнитных моментов приводит к возникновению антиферромагнитного упорядочения при температурах порядка 0.5—2 К для  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$  [1—7].

В соединении  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  также наблюдалось антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, параллельных оси  $c$ , при  $T_N = 140$  мК [8]. Соединение  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  отличается от других антиферромагнитных соединений  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  состоянием иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Если основному состоянию ионов  $\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$  в кристаллическом поле отвечает крамерсовский дублет (у  $\text{Gd}$  восьмикратно вырожденное основное состояние) [1], то основное состояние иона  $\text{Ho}^{3+}$  синглетно и отделено от первого возбужденного состояния энергией  $\Delta = 0.55$  мэВ [9]. Магнитное упорядочение в такой системе возможно в случае, если обменное (или дипольное) взаимодействие между магнитными моментами превосходит критическое значение.

### 1. Эксперимент

Наши  $\mu\text{SR}$ -эксперименты были проведены на мюонном канале фазотрона ЛЯП ОИЯИ (Дубна). Были исследованы два поликристаллических образца типа 1—2—3 с замещением Y на Ho:  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c = 93$  К) и  $\text{Ho}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c = 93$  К). Образцы были приготовлены криохимическим методом [10]. Измерения проводились в температурном интервале 4.2—220 К в нулевом магнитном поле, образцы охлаждались в криостате проточного типа с He в качестве обменного газа. При обработке экспериментальная временная зависимость поляризации мюонов  $P(t)$  описывалась функцией

$$P(t) = \exp[-(\sigma t)^a]. \quad (1)$$

Выражение (1) является хорошей аппроксимацией для случая, когда частота флуктуаций локальных полей на мюоне  $\nu \gg (B_\mu^2)^{1/2} \gamma_\mu$ . Здесь  $(B_\mu^2)^{1/2}$  — среднеквадратичное отклонение распределения магнитных полей в междоузлиях, где локализуются мюоны, а  $\gamma_\mu$  — гидромагнитное отношение для мюона. Справедливость

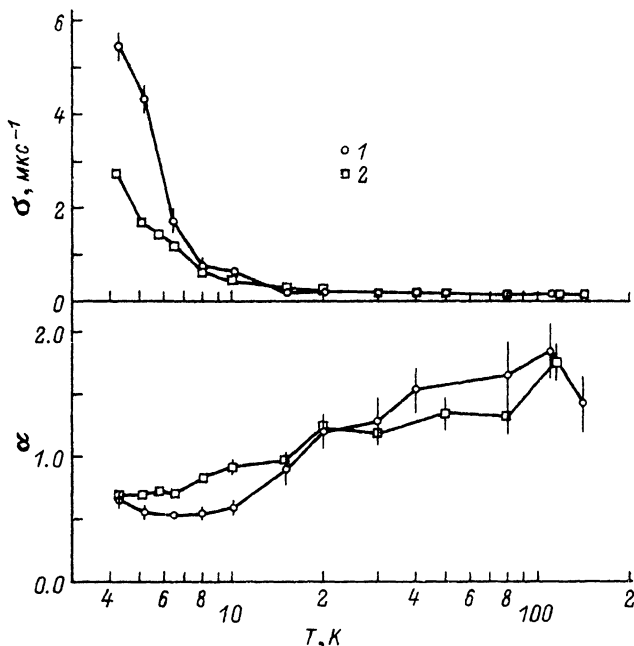


Рис. 1. Скорость релаксации  $\sigma$  и параметр  $\alpha$  для  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (1) и  $\text{Ho}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (2), полученные для функции деполяризации  $P(t) = \exp[-(\sigma t)^\alpha]$ .

выражения (1) была показана в работе [11] численными расчетами. Уменьшение  $\alpha$  в области, где  $\alpha < 1$ , является следствием уменьшения частот флуктуаций локальных полей. Для случая статических локальных полей обычно используется функция Кубо—Тоябе, которая соответствует гауссовскому типу распределения полей с  $\langle V_{\text{лп}} \rangle = 0$ . В области, где частоты флуктуаций очень велики и видимый на  $\mu\text{SR}$ -спектрах эффект от флуктуаций усредняется до нуля, зависимость  $P(t)$  отражает статическое распределение локальных полей, производимых ядерными дипольными моментами. В этом случае мы видим только затухающую часть зависимости Кубо—Тоябе, поскольку величина среднеквадратичного отклонения в распределении полей на мюоне мала, а время наблюдения ограничено величиной  $\sim 5\tau_\mu$ , где  $\tau_\mu$  — среднее время жизни мюона (2.2 мкс). Таким образом, изменяющаяся часть  $P(t)$  может быть приближенно описана также гауссовским законом ( $\alpha$  близко к 2). Уменьшение величины  $\alpha$  до единицы можно рассматривать как указание на возрастающее влияние флуктуаций локальных полей на зависимость  $P(t)$  вследствие их замедления.

На рис. 1 изображены температурные зависимости величин  $\sigma$  и  $\alpha$ , полученные при описании экспериментальных данных с помощью функции (1). Скорость релаксации мюонного спина в  $\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ведет себя аналогично случаю образца чистого  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

## 2. Обсуждение результатов

Рассмотрим антиферромагнитное упорядочение ионов гольмия в рамках двухуровневой модели синглетного магнетизма (см., например, [12]), которая принимает во внимание основное и первое возбужденное синглетные состояния иона  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллическом поле. Гамильтониан модели имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{кр}}^i - (1/2) \sum_{i,j} I_{i,j} \hat{J}_i \hat{J}_j, \quad (2)$$

Численные значения параметров, используемых при расчете резонансного отражения—преломления для гексагональных подложек, граничащих с жидким азотом ( $\rho_f = 0.81 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $v_f = 942$  м/с) и с жидким гелием ( $\rho_f = 0.12 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $v_f = 220$  м/с)

Подложка	$v_R$ , м/с	$\lambda$	$\eta$	$\nu$		$k_{if}^i/k_R$	
				азот	гелий	азот	гелий
Pb <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> )(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[11] 1767	-0.05	$1.1 \cdot 10^{-1}$	0.19	0.16	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Pb <sub>5</sub> (GeO <sub>4</sub> )(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[12] 1712	0.25	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0.19	0.16	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
GaSe	[13] 2460	1.32	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0.17	0.16	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
InSe	[14] 2330	1.41	$9.2 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.15	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+\delta</sub>	[15] 1773	0.97	$5.2 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.12	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$
CeF <sub>3</sub>	[16] 2546	0.68	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.14	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$

Примечание. В первом столбце указана литература, из которой взяты данные о материальных константах соответствующих сред.

где суммирование происходит по ионам гольмия,  $\hat{J}_j$  — оператор полного углового момента иона,  $I_{i,j}$  — обменный интеграл, а одноионный гамильтониан  $\mathcal{H}_{\text{кр}}^i$ , действуя на  $\psi$ -функции  $|0\rangle$  основного и  $|1\rangle$  возбужденного состояний, дает соответственно

$$\mathcal{H}_{\text{кр}}^i |0\rangle = -\Delta/2 |0\rangle, \quad \mathcal{H}_{\text{кр}}^i |1\rangle = \Delta/2 |1\rangle,$$

$$\langle 0 | \hat{J}_x | 1 \rangle = \langle 0 | \hat{J}_y | 1 \rangle = 0,$$

$$\langle 0 | \hat{J}_z | 1 \rangle = M, \quad \tilde{I}_{i,j} = M^2 I_{i,j}.$$

Для возникновения дальнего порядка с волновым вектором  $Q_0$ , отвечающим максимальному значению Фурье-компоненты обменного взаимодействия  $\tilde{I}(Q)$  между спинами ионов, должно удовлетворяться условие

$$2\tilde{I}(Q_0) > \Delta \quad (3)$$

(в дальнейшем  $\tilde{I}(\Theta_0) \equiv \tilde{I}$ ).

Кристаллическая структура соединения 1—2—3 является существенно анизотропной. Поэтому обменное взаимодействие  $I_{\perp}$  между ионами гольмия, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , может существенно превосходить обменное взаимодействие  $I_{\parallel}$  вдоль оси  $c$ . В этом случае упорядочение носит квазидвумерный характер и описывается в рамках двумерной модели Изинга, а температура перехода определяется величиной  $I_{\perp}$ .

В случае выполнения неравенства (3) температура фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние находится из уравнения

$$\chi_{\text{в-ф}} \tilde{I} = 1, \quad (4)$$

где  $\chi_{\text{в-ф}}$  — ванфлековская восприимчивость иона. После подстановки  $\chi_{\text{в-ф}}$  в рамках модели [12] получаем

$$\frac{2\tilde{I}}{\Delta} \text{th}(\Delta/2T_k) = 1. \quad (5)$$

В случае, когда  $1 \gg \eta = 2I/\Delta - 1 > 0$ , величина  $T_k$  равна

$$T_k = \Delta / |\ln(\eta/2)|. \quad (6)$$

Поэтому, если считать, что  $T_k = 140$  мК, как это следует из эксперимента по дифракции нейтронов [8], то мы должны признать, что в рамках нашей модели величины  $\Delta$  и  $2I$  совпадают с точностью до 27-го знака.

На самом деле, даже в случае  $\eta < 0$  в синглетном магнетике происходит фазовый переход, обусловленный либо сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами, либо взаимодействием с парамагнитными примесями, основному состоянию которых в кристаллическом поле отвечает кramerсовский дублет [13]. Возникновение дальнего порядка вызвано дополнительным вкладом указанных подсистем в обратную обобщенную восприимчивость вещества, который ведет себя как  $T^{-1}$ , где  $T$  — температура.

Пусть доля  $x$  ионов гольмия замещена ионами, основному состоянию которых отвечает кramerсовский дублет с  $J_z = \pm M^*$ . Тогда гамильтониан системы принимает вид

$$\mathcal{H} = \sum_i c_i \mathcal{H}_{\text{кр}}^i - (1/2) \sum_{i,j} \{ c_i c_j I_{i,j} \hat{J}_i \hat{J}_j + [(1 - c_i) c_j + (1 - c_j) c_i] I'_{i,j} \hat{J}_i \hat{J}_j + (1 - c_i) (1 - c_j) I''_{i,j} \hat{J}_i \hat{J}_j \}, \quad (7)$$

где  $c_i = 1$ , когда данное место в подрешетке занято атомом гольмия, и  $c_i = 0$ , если оно занято парамагнитной примесью. Величины  $I_{i,j}$  и  $I'_{i,j}$  представляют собой обменные интегралы между ионом примеси и ионом матрицы и двумя примесными ионами соответственно. В области концентраций  $x \ll 1$  квадратичными по  $(1 - c_i)$  слагаемыми можно пренебречь. В приближении молекулярного поля парамагнитные примеси дают следующий вклад в восприимчивость  $\chi$ :

$$\chi^{-1} - \chi_0^{-1} = -x \tilde{I}^2 / T, \quad (8)$$

где  $\tilde{I} = I' (Q_0) M^{*2}$ , а восприимчивость чистого вещества

$$\chi_0^{-1} = \frac{\Delta}{2} \text{th}^{-1} (\Delta / 2T) - \tilde{I}. \quad (9)$$

Из уравнения (8) с учетом (9) для случая  $\eta < 0$ ,  $|\eta| \ll 1$  и  $T_k \ll \Delta$  с точностью до  $\exp(-\Delta T_k)$  получаем

$$T_k = 2x \tilde{I}^2 / (\Delta - 2\tilde{I}). \quad (10)$$

Для значений  $\tilde{I} \sim 5$  К,  $x \sim 10^{-4}$  и  $\eta \sim -0.01$  мы получаем искомое значение  $T_k = 140$  мК. Отметим, что  $x$  — концентрация парамагнитных примесей в расчете на один атом гольмия.

Таким образом, малую по сравнению с  $\Delta$  величину  $T_k$  в соединении  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  можно объяснить тем, что в этом случае  $\eta < 0$ , а фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние обусловлен действием парамагнитных примесей малой концентрации.

Если же фазовый переход связан со сверхтонким взаимодействием, то, согласно [13],

$$T_k = \frac{2A^2 S (S + 1)}{3(\Delta - 2I)}, \quad (11)$$

где  $A$  — константа сверхтонкого взаимодействия, а  $S$  — величина спина ядра. Для объяснения наблюдаемого значения  $T_k$  на основе данного механизма необходимо

при характерных значениях  $A$  сделать предположение о сильной степени компенсации ( $|\eta| \sim 10^{-3}$ ) величин  $\Delta$  и  $\bar{I}$ .

Характер антиферромагнитных флуктуаций в парафазе при  $T > T_N$  при наличии парамагнитных примесей существенно отличается от такового в чистом соединении.

Сверхтонкое взаимодействие приводит к возникновению электронных магнитных моментов порядка  $\chi_{B-\phi} AS$ . Для характерных значений  $A = 0.001 - 0.01$  К и  $T \gg T_N$  вклад наведенных электронных магнитных моментов, флуктуирующих вместе с ядерными моментами, в дипольное магнитное поле, действующее на спин мюона, не превосходит вклад ядерных магнитных моментов. Поскольку время изменения ядерного и наведенного электронного магнитного моментов намного превосходит время наблюдения, в отсутствие парамагнитных примесей в  $\mu SR$ -эксперименте должна наблюдаться практически не зависящая от температуры скорость релаксации спина мюона в статическом случайном магнитном поле.

Совершенно другой характер имеют флуктуации магнитного поля, обусловленные наличием парамагнитных примесей. В парамагнитной фазе такая примесь поляризует вокруг себя область матрицы, размер которой вдаль от  $T_k$  порядка радиуса корреляции в чистом соединении  $r_{c0}$ . Величина  $r_{c0}$  в синглетном магнетике с  $|\eta| \ll 1$  намного превосходит межатомное расстояние  $d$ . При  $T_k < T < \Delta$  по порядку величины

$$r_{c0} = d/|\eta|^{1/2}, \quad (12)$$

а при  $T \gg \Delta$

$$r_{c0} = d/(T/\bar{I} - 1)^{1/2}. \quad (13)$$

Следовательно, с понижением температуры до  $T \sim \Delta$  размер намагниченной области вблизи парамагнитной примеси сильно возрастает.

Условие применимости приближения молекулярного поля для системы парамагнитных примесей имеет вид  $4\pi x (r_{c0}/d)^3 \gg 1$ , что для  $|\eta| \sim 0.01$  эквивалентно неравенству  $x \gg 10^{-4}$ . Таким образом,  $x \sim 10^{-4}$  соответствует границе области применимости. Это позволяет применить для оценки  $T_k$  по порядку величины формулу (10).

Возникновение намагниченной области вокруг примеси аналогично поляронному эффекту и приводит к таким же следствиям. Вероятность когерентного перехода в состояние с противоположным значением проекции эффективного спина примеси резко уменьшается. Некогерентный переход (с разрушением спин-поляронной шубы вокруг парамагнитной примеси) происходит активационным образом. В результате время переориентации примесного спина  $\tau$  начинает быстро возрастать с понижением температуры. Это в свою очередь приводит к увеличению вклада электронных магнитных моментов в скорость релаксации мюонного спина. С увеличением  $\tau$  до значений порядка  $\tau = 10^{-8}$  с вклад электронных магнитных моментов в скорость релаксации спина мюона становится определяющим [14]. Поскольку с понижением температуры  $\tau$  растет, то в случае наличия в  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  парамагнитных примесей должен наблюдаться быстрый рост  $\sigma$  с уменьшением  $T$ . Когда значение  $\tau$  превзойдет характерное время релаксации спина мюона  $\sigma^{-1}$ , рост  $\sigma$  прекратится и будет наблюдаться релаксация в статическом случайном магнитном поле, созданном парамагнитными примесями [14].

В разбавленном соединении при  $x = 0.5$  поляронная «шуба» менее плотна, чем при  $x = 0$ , так как ионы иттрия не обладают магнитным моментом. Величина  $|\eta|$  растет вследствие увеличения среднего расстояния между ионами Ho и связанного с этим уменьшения  $\bar{I}$ . Поэтому и характерный размер поляризованной области  $r_{c0}$  в  $\text{Ho}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  будет меньшим. Уменьшение поляронного эф-

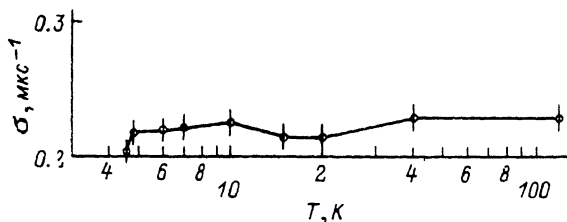


Рис. 2. Скорость релаксации  $\sigma$  в соединении  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

фекта приводит к уменьшению величины  $\tau$  и скорости релаксации спина мюона  $\sigma$ , что и наблюдается в эксперименте.

В обычном несинглетном магнетике величина  $r_{c0} = d/\beta^{1/2}$ , где  $\beta = T/T_N - 1$  и спин-поляронные состояния не образуются, время изменения  $\tau$  магнитного поля, созданного электронными магнитными моментами на мюоне в парафазе, по порядку величины равно

$$\tau = h/(T - T_N), \quad (14)$$

что для случая  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Er}$ ) дает величину  $\tau = 10^{-11} \text{ с}/\beta$ . При  $\beta \gg 1$  столь быстрые изменения магнитного поля приводят к незначительному вкладу этого механизма в скорость релаксации спина мюона  $\sigma$ . Поэтому в этих соединениях наблюдаемое значение  $\sigma$  обусловлено вкладом ядерных магнитных моментов и при  $\beta \gg 1$  практически не зависит от  $T$  в широком интервале температур (рис. 2) [15].

Таким образом, мы установили наличие в  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  медленных флуктуаций действующего на спин мюона магнитного поля, которые могут быть обусловлены переориентацией парамагнитных примесей в поляризующейся матрице. Это позволяет сделать предположение об индуцированном характере антиферромагнитного фазового перехода в этом соединении.

Авторы благодарны Б. А. Никольскому и И. Г. Ивантеру за критические замечания.

#### Список литературы

- [1] Lee B. W., Ferreira J. M., Dalichaouch Y. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V 37. N 4. P. 2368—2371.
- [2] Goldman A. I., Yang B. X., Tranquada J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7234—7236.
- [3] McK Paul D., Mook H. A., Hewat A. W. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 4. P. 2341—2344.
- [4] Lynn J. W., Clinton T. W., Li W.-H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. N 23. P. 2606—2609.
- [5] Chattopadhyay T., Brown P. J., Sales B. C. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 4. P. 2624—2626.
- [6] Yang K. N., Ferreira J. M., Lee B. W. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N 16. P. 10963—10972.
- [7] Fischer P., Schmid B., Bruesch P. et al. // Z. Phys. B. 1989. V 74. N 2. P. 183—189.
- [8] Fischer P., Kakurai K., Steiner M. et al. // Physica C. 1988. V. 152. P. 145.
- [9] Furrer A., Bruesch P., Unternahrer P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 7. P. 4616—4623.
- [10] Кауль А. Р., Грабой И. Э., Третьяков Ю. Д. и др. // Сверхпроводимость. 1987. В. 1. С. 8—10.
- [11] Nishida N., Miyatake H., Okuma S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 1. P. L94—L97.
- [12] Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. А., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М., 1985. 295 с.
- [13] Moller H. B., Jensen J. Z., Wulff M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1982. V 49. N 7. P. 482—485.
- [14] Birrer P., Gygax F. N., Hitti B. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 16. P. 11449—11456.
- [15] Grebinnik V. G., Duginov V. N., Zhukov V. A. et al. // Hyperfine Int. 1990. V. 63. P. 241—248.

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики

Поступило в Редакцию  
13 ноября 1991 г.  
В окончательной редакции  
23 марта 1992 г.