

Инфракрасная спектроскопия иона Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$

© С.А. Климин, М.Н. Попова, Б.В. Милль*

Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Московская обл., Россия* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Измерены спектры поглощения иона Nd^{3+} в тройных оксидах $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ в широком спектральном ($1500\text{--}17\,000\text{ cm}^{-1}$) и температурном ($4.2\text{--}200\text{ K}$) интервалах. Определены положения и ширины штарковских подуровней. Найдены обменные расщепления крамеровских дублетов Nd^{3+} в нескольких мультиплетах для магнитоупорядоченного состояния $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ ($T_N = 7.5\text{ K}$).

Работа поддержана грантом № 01-02-16239 Российского фонда фундаментальных исследований и грантом N 990155 INTAS.

Родственные высокотемпературным сверхпроводникам купраты ($R_2\text{BaCuO}_5$ (R — редкая земля (РЗ) или иттрий) обладают интересными свойствами. В частности, в так называемой „коричневой фазе“ $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ наблюдались квазиодномерные магнитные флуктуации в диапазоне температур до $\approx 10T_N$, где $T_N = 7.5\text{ K}$ — температура антиферромагнитного упорядочения [1,2]. В работе [2] методом нейтронного рассеяния была определена магнитная структура $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и показано, что квазиодномерные магнитные свойства этого соединения, в структуре которого нет квазиодномерных элементов, обусловлены доминированием в основном состоянии антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория.

Для лучшего понимания магнитных взаимодействий в этом соединении важно знать положения штарковских подуровней иона Nd^{3+} и их обменные расщепления в магнитоупорядоченном состоянии. В литературе по спектроскопии иона Nd^{3+} в соединении $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ можно найти только отрывочные сведения. Так, в работе [1], посвященной детектированию магнитного фазового перехода в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ по расщеплению крамеровских дублетов иона Nd^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии, приведены положения штарковских подуровней в мультиплетах ${}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{3/2}$. В [3] сообщалось о штарковской структуре уровней ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2}$.

В данной работе исследованы спектры иона Nd^{3+} в области температур $4.2\text{--}200\text{ K}$ во всем инфракрасном и частично в видимом диапазонах длин волн, определены положения штарковских подуровней, получены обменные расщепления. Для проверки идентификации спектральных линий Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ мы регистрировали в тех же условиях спектры $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$. Замена магнитного иона Cu^{2+} на немагнитный Zn^{2+} приводит к существенному сужению линий в спектре РЗ иона и исчезновению мешающей сильной полосы $d\text{--}d$ переходов в ионе меди, что значительно облегчает идентификацию спектров [4]. Предшествующие работы по спектроскопии соединения $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ [5–7,3] неполны, противоречивы и выполнены с недостаточным спектральным разрешением.

1. Анализ кристаллической структуры

Как $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, так и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Однако пространственные группы для них разные: $P4/mbm$ (D_{4h}^5) для медного соединения [2,8,9] и $I4/mcm$ (D_{4h}^{18}) для цинкового [10,11]. Тем не менее структуры обоих соединений имеют много общего, в частности ближайшее окружение иона Nd^{3+} одинаково. В обоих оксидах ион неодима находится в окружении восьми ионов кислорода (рис. 1). Шесть ионов O^{2-} (2) образуют треугольную призму, в основании которой находится равнобедренный треугольник, ион неодима расположен в центре призмы. Напротив двух прямоугольных граней призмы находятся два иона O^{2-} (1). В структуре имеется одна позиция для иона Nd^{3+} , ее симметрия — C_{2v} . Расстояния $\text{Nd}\text{--}\text{O}$ указаны в табл. 1. Отличие расстояний для двух исследуемых соединений мало, что дает основание ожидать близости кристаллического поля и, следовательно, штарковских расщеплений мультиплетов. Полиэдры NdO_8 , соединяясь друг с другом, образуют слои

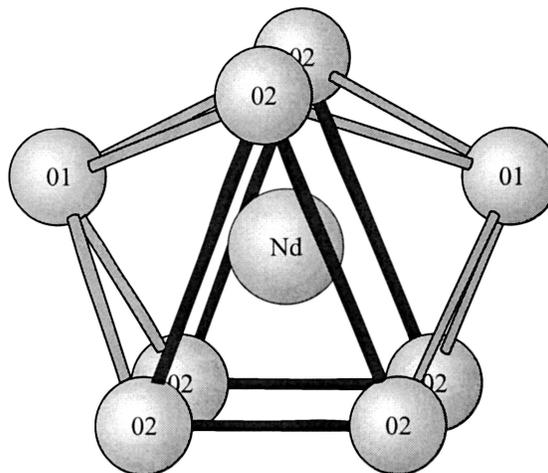


Рис. 1. Ближайшее окружение иона Nd^{3+} в соединениях $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ (полиэдр NdO_8). Использованы данные по структуре $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ из работы [2].

Nd–O, перпендикулярные кристаллографической оси c (рис. 2). Ионы Ba^{2+} и Cu^{2+} (или Zn^{2+}) расположены между слоями и окружены соответственно четырьмя и десятью ионами кислорода. В то время как в медном соединении на элементарную ячейку приходится только один слой Nd–O, в цинковой — два слоя, повернутые друг относительно друга на 90° вокруг винтовой оси, проходящей через позицию иона Zn^{2+} . Соответственно постоянная решетки вдоль оси c удваивается для цинкового соединения по сравнению с медным (табл. 1, рис. 2). Окружение ионов меди и цинка — разное. Медь находится внутри прямоугольников, цинк — внутри тетраэдров.

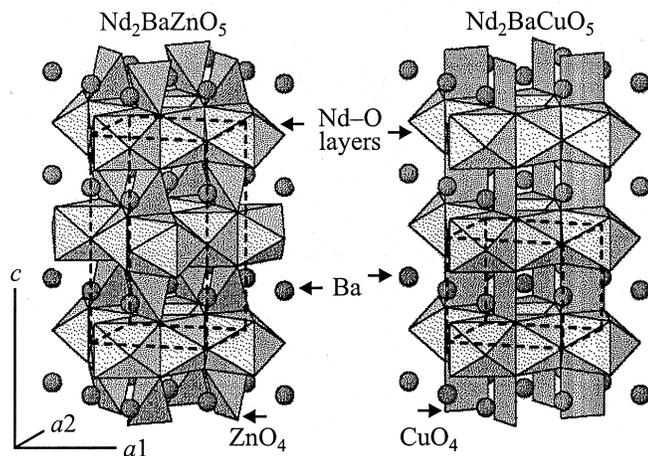


Рис. 2. Кристаллическая структура соединений Nd_2BaCuO_5 и Nd_2BaZnO_5 . Изображены полиэдры NdO_8 и MO_4 . Элементарные ячейки показаны штриховой линией.

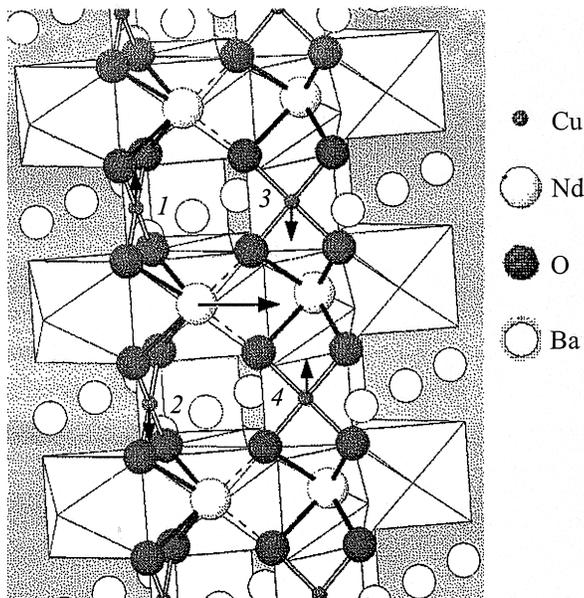


Рис. 3. Квазиодномерные магнитные цепочки в Nd_2BaCuO_5 . Стрелки изображают направления и относительные величины магнитных моментов ионов меди и неодима в магнитоупорядоченном состоянии по данным работы [2].

Таблица 1. Расстояния Nd–O и параметры кристаллической решетки (в nm) для Nd_2BaMO_5

	$M = Cu$ [9]	$M = Zn$ [5]
Nd–O(1)×2	0.248	0.249
Nd–O(2)×2	0.232	0.230
Nd–O(2)×4	0.259	0.263
a	0.670	0.675
c	0.582	1.154

Координационный полиэдр для Ba^{2+} — прямоугольная призма с двумя „шапочками“ в медном соединении и антипризма — в цинковом.

На рис. 3 показана ориентация магнитных моментов иона Nd^{3+} и ближайших к нему ионов Cu^{2+} в магнитоупорядоченном состоянии Nd_2BaCuO_5 по данным работы [2]. Симметричная часть обменного взаимодействия

$$H = \sum_{j=1}^4 (J_{xj} M_x S_{xj} + J_{yj} M_y S_{yj} + J_{zj} M_z S_{zj}),$$

где $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ — магнитный момент иона неодима, \mathbf{S}_j — спины ближайших ионов меди, зануляется для каждого j в силу того, что вектор \mathbf{M} перпендикулярен вектору \mathbf{S}_j . В антисимметричной части обменного взаимодействия доминирует взаимодействие Дзялошинского–Морийа [2]

$$H_{as} = \sum_j \mathbf{D}_j (\mathbf{M} \times \mathbf{S}_j),$$

где \mathbf{D}_j — вектор Дзялошинского–Морийа

$$\mathbf{D}_j = d_j (\mathbf{r}_{0j} \times \mathbf{r}_j),$$

\mathbf{r}_{0j} и \mathbf{r}_j — это радиус-векторы, соединяющие в цепочке Cu–O–Nd ион кислорода с ионами неодима и меди соответственно. Этот член отличен от нуля только для взаимодействия иона неодима с ионами меди 1 и 2. Для ионов меди, обозначенных номерами 3 и 4, вектора Дзялошинского–Морийа зануляются в силу того, что угол связи Cu–O–Nd практически равен 180° . Таким образом, только анизотропное взаимодействие Дзялошинского–Морийа может объяснить упорядочение магнитных моментов системы; при этом эффективная магнитная связь осуществляется только вдоль цепочек Cu1–Nd–Cu2, параллельных оси c .

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы Nd_2BaCuO_5 и Nd_2BaZnO_5 были приготовлены из стехиометрической смеси химически чистых оксидов (Nd_2O_3 , CuO или ZnO) и карбоната бария $BaCO_3$ методом твердофазного

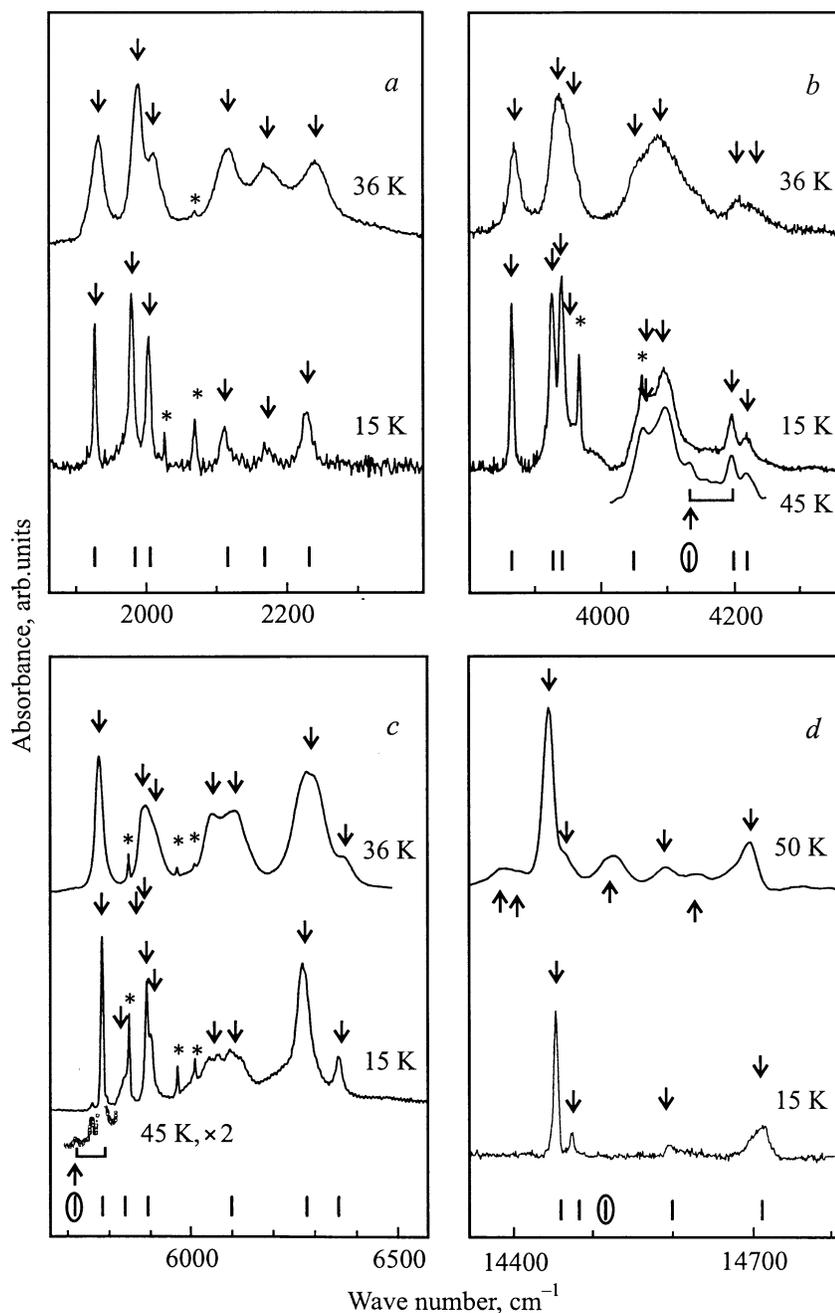


Рис. 4. Спектры поглощения иона Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (верхние спектры в каждой рамке) и в $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ (нижние спектры) и положение уровней в $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ по данным работы [3] (вертикальные черточки под стрелками). Изображены спектральные области, соответствующие переходам: (a) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, (b) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, (c) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, (d) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

синтеза на воздухе при температуре 1100–1200°C. Рентгенофазовый анализ показал наличие небольшой примеси других фаз в образцах $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ и отсутствие примесей в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$.

Образцы смешивались с этанолом, наносились на сапфировую подложку и помещались в криостат с парами гелия, где находились при регулируемой температуре 4.2–200 К. Спектры пропускания $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ были измерены на фурье-спектрометре

DA3.002 канадской фирмы BOMEM в спектральном диапазоне 1800–18000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . При этом в области 1800–5000 cm^{-1} был использован светоделитель KBr и детектор MCT, в качестве источника излучения — глобар. Для диапазона 4500–12000 cm^{-1} использовались кварцевый светоделитель, детектор InSb, глобар. Для диапазона 10000–18000 cm^{-1} — кварцевый делитель, кремниевый приемник и галогенная лампа.

Таблица 2. Уровни энергии (E) и ширины линий ($\delta\nu$) в Nd₂BaCuO₅ и в Nd₂BaZnO₅; расщепления крамерсовых дублетов ($\Delta\nu$) в магнито-упорядоченном Nd₂BaCuO₅

Терм	Nd ₂ BaZnO ₅		Nd ₂ BaCuO ₅			Терм	Nd ₂ BaZnO ₅		Nd ₂ BaCuO ₅			
	E	$\delta\nu$	E	$\delta\nu$	$\delta\nu$		E	$\delta\nu$	E	$\delta\nu$	$\delta\nu$	
	cm ⁻¹						cm ⁻¹					
⁴ I _{9/2}	0		0		7	⁴ F _{5/2}	12278	8	12265	18	8	
	67		64				12293	7	12281	21	≈ 0	
	228		–				12379	12	12373	25	≈ 0	
	287		–				² H _{29/2}	12399	14	12386	25	1.5
	460		–					12474	18	12472	30	
					12510	21	12491	35				
⁴ I _{11/2}	1928	4	1935	20	8	12552		12548	30			
	1980	8	1991	20	≤ 1	12625	40	12620	39			
	2004	7	2012	17	18	⁴ F _{7/2}	13219	9	13206	24	6	
	2114		2120	37			13306	12	13296	34	≈ 0	
	2176	28	2174	51			13329	12	13322	34	7	
	2230	14	2242	43	7		13375	18	13359	41		
					⁴ S _{3/2}		13541		13539			
							⁴ F _{9/2}	14454	6	14447	16	≈ 0
⁴ I _{13/2}	3866	8	3870	20	4	14475	4	14468	16			
	3928	9	3936	27	6	14595	11	14593	21			
	3941	8	3961	17	≤ 2	14698	20	14671	36			
	4072	21	4054	40		14714	20	14699	24			
	4096	35	4092	67		⁴ G _{5/2}	16540	15	16514	44		
	4198	9	4206	32			16770	22	16743	37		
	4223	18	4234	63			16974	18	16955	48		
⁴ I _{15/2}	5784	10	5779	19	7	⁴ G _{7/2}	17056	22	17026	22		
	–	24	5838	33			–		–			
	5891	24	5893	38			⁴ G _{5/2}	–		17161	46	
	5910	29	5902	57		–			17205			
	6061	23	6057	80								
	6119	38	6112	80								
	6278		6295									
	6362	19	6376	54								
	⁴ F _{3/2}	11262	9	11260	20	3						
11323		19	11319	31	32							

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 4 изображены спектральные переходы в ионе Nd³⁺ в двух исследованных оксидах. Спектры для Nd₂BaCuO₅ представлены при более высокой температуре, чем спектры для Nd₂BaZnO₅. Это связано с тем, что при понижении температуры спектральная картина в медном соединении значительно усложняется вследствие магнитного фазового перехода. Относительно высокая температура приводит к тому, что в спектре видны линии, соответствующие переходам с возбужденных штарковских подуровней основного состояния. Эти линии исчезают при понижении температуры вследствие опустошения верхних штарковских подуровней. На рисунках они обозначены стрелками, направленными вверх. Из рис. 4 видно, что авторы работ [3,7] ошибочно приняли некоторые из таких линий в Nd₂BaZnO₅ за переходы из основного состояния, т.е. проинтерпретировали их как штарковские подуровни верхнего

мультиплета (обведены овалом на рис. 4). Положения штарковских подуровней были определены нами с учетом температурной зависимости поведения линий. Стрелки, направленные вниз, указывают эти положения. Из температурной зависимости удалось также определить положения линий, соответствующих переходам с верхних штарковских подуровней основного состояния, заселенных при высокой температуре, и по разности положения линий восстановить положения некоторых штарковских уровней энергии для основного состояния ⁴I_{9/2}. Все экспериментально измеренные положения уровней энергии иона Nd³⁺ приведены в табл. 2.

Сравнивая спектры двух соединений, важно отметить, что положения уровней энергии иона Nd³⁺ в Nd₂BaCuO₅ и Nd₂BaZnO₅ близки. Этот факт хорошо согласуется с результатами анализа кристаллических структур соединений и говорит в пользу того, что кристаллическое поле определяется в основном ближайшим окружением иона неодима, которое в двух соединениях одинаково.

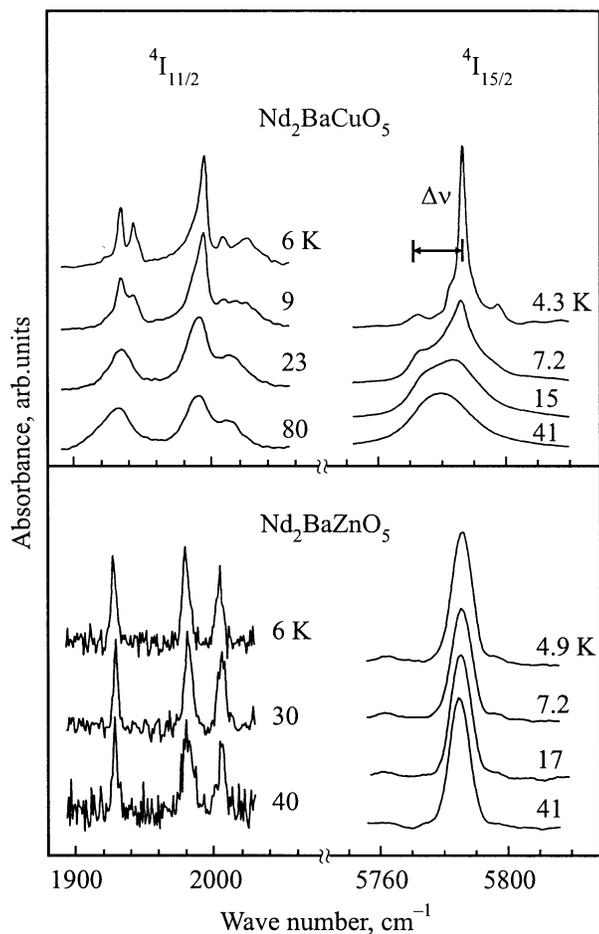


Рис. 5. Низкочастотная часть спектральных переходов $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ при разных температурах.

Заметим, что мы не обнаружили спектральных линий, которые можно было бы отнести к переходам в ионе неодима, находящегося на месте бария [3]. Поскольку в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ точечная группа симметрии позиции бария (C_{4h}) содержит центр инверсии, такого рода переходы могут быть разрешены только как магнитодипольные. Они должны были бы быть наиболее сильными в переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, который в свободном ионе разрешен как магнитодипольный. Для $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ позиция бария нецентросимметрична (D_4), и спектр неодима, находящегося в этой позиции, был бы обусловлен в основном электродипольными переходами, проявляющимися во всех мультиплетах. Дополнительные узкие линии (отмечены звездочками на рис. 4), наблюдаемые почти во всех мультиплетах как в медном, так и в цинковом соединениях и совпадающие по частоте в обоих, не могут по этой причине принадлежать неодиму на месте бария, они обусловлены какой-то паразитной фазой. Эти линии гораздо сильнее в $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа наших образцов. Очевидно, спектроскопия РЗ ионов является более

чувствительным методом обнаружения малых примесей других фаз, чем рентгенофазовый анализ.

В табл. 2 приведены также значения ширин спектральных линий переходов из основного состояния на соответствующие штарковские подуровни. Поскольку измерения проводились для поликристаллических образцов, эти значения следует рассматривать как оценочные. Тем не менее видно (рис. 4, табл. 2), что линии в цинковом соединении заметно уже, чем в медном. Это связано с уширением, вызванным разупорядочением магнитных моментов меди. Действительно, после установления магнитного порядка в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ линии поглощения заметно сужаются (см. далее).

На рис. 5 изображены участки спектров иона Nd^{3+} в медном и цинковом соединениях при разных температурах. Видно, что в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ некоторые линии расщепляются и сильно сужаются при понижении температуры, что является следствием магнитного упорядочения в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ ($T_N = 7.5$ K). Упорядочение магнитных моментов меди приводит к появлению эффективного внутреннего магнитного поля, которое расщепляет кримерсовы дублеты иона неодима. Опустошение верхней компоненты расщепленного кримерсова дублета при понижении температуры сопровождается сужением линий. Температурная зависимость параметров линий для обоих соединений приведена на рис. 6. В медном соединении наиболее резкое изменение величины расщепления Δv и полуширины линии δv наблюдается при $T_N = 7.5$ K. Однако расщепления существуют и при температурах, существенно больших T_N . Это следствие квазиодномерных магнитных корреляций, обусловленных особенностями магнитных взаимодействий [1,2]. В цинковом соединении не наблюдается ни расщепления линий, ни уменьшения их ширины вплоть до температуры 4.2 K, что указывает на отсутствие магнитного упорядочения в $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$. Измеренные экспериментально значения обменных расщеплений для $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ приведены в табл. 2.

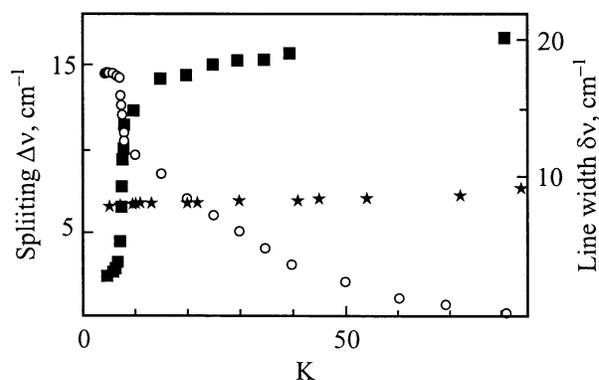


Рис. 6. Температурные зависимости расщеплений самой низкочастотной линии в переходе $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (кружки) и полуширины той же линии в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (квадраты) и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ (звездочки).

Список литературы

- [1] I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill. Phys. Lett. **A157**, 4–5, 306 (1991).
 - [2] I.V. Golosovsky, P. Böni, P. Fischer. Phys. Lett. **A182**, 1, 161 (1993).
 - [3] B. Dareys, P. Thurian, M. Dietrich, M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, C. Thomsen, A. de Andrés, S. Taboada. Phys. Rev. **B55**, 11, 6871 (1997).
 - [4] M.N. Popova, S.A. Klimin, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, M. Taïbi, J. Aride. J. Alloys Comp. **284**, 1, 138 (1999).
 - [5] M. Taïbi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, P. Caro. J. Solid State Chem. **74**, 329 (1988).
 - [6] M. Taïbi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher. Phys. Stat. Sol. (a) **115**, 523 (1989).
 - [7] A. de Andrés, S. Taboada, L.L. Martínez, M. Dietrich, A. Litvinchuk, C. Thomsen. Phys. Rev. **B55**, 6, 3568 (1997).
 - [8] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau. J. Solid State Chem. **39**, 161 (1981).
 - [9] J.K. Stalich, W. Wong-Ng. Mater. Lett. **9**, 10, 401 (1990).
 - [10] C. Michel, B. Raveau. J. Solid State Chem. **49**, 150 (1983).
 - [11] M. Taïbi, J. Aride, L. Darriet, A. Moqine, A. Boukhari. J. Solid State Chem. **86**, 233 (1990).
-