

## АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КУПРАТОВ $Dy_2BaCuO_5$ И $Ho_2BaCuO_5$ : МАГНИТНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

М. Баран\*, С. А. Климин\*\*, Р. З. Левитин\*\*\*,  
Б. В. Милль\*\*\*, М. Н. Попова\*\*, Р. Шимчак\*

\* Институт физики Польской академии наук  
02-668, Варшава, Польша

\*\* Институт спектроскопии Российской академии наук  
142092, Троицк, Московская обл., Россия

\*\*\* Физический факультет Московского государственного университета  
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 июня 1996 г.

Методом сквид-магнетометра в полях до 54 кЭ измерена намагниченность монокристаллов купратов  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$  вдоль различных кристаллографических направлений. Проведены также спектроскопические исследования обменного расщепления уровней зондового иона  $Er^{3+}$  в этих купратах. Показано, что исследованные купраты являются сильноанизотропными антиферромагнетиками и обнаруживают квазинизинговское поведение в магнитном поле. Анализируется природа двух спонтанных магнитных фазовых переходов, обнаруженных в  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$ . Показано, что низкотемпературный переход обусловлен возрастанием обмена редкая земля–медь.

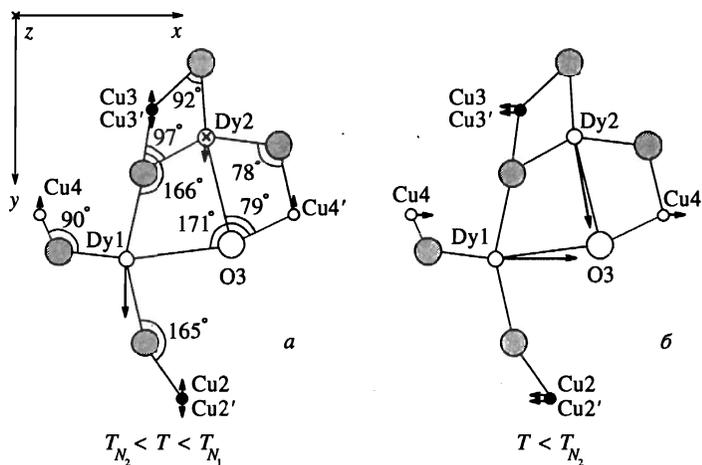
### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сопутствующие высокотемпературным сверхпроводникам типа 1–2–3 редкоземельные купраты состава  $R_2BaCuO_5$  известны с  $R = La, Nd-Gd, Dy-Lu$  и  $Y$ . Соединения с  $La$  и  $Nd$  (так называемая «коричневая фаза») являются тетрагональными с пространственной группой  $P4/mbm$  [1]. Соединения с более мелкими редкоземельными ионами ( $Sm-Gd, Dy-Lu, Y$ ) (они получили название «зеленая фаза») кристаллизуются в ромбической системе с пространственной группой  $Pbnm$  [2, 3].

Кристаллическую структуру зеленой фазы  $R_2BaCuO_5$  можно представить как трехмерный каркас из связанных общими гранями и ребрами полиэдров  $RO_7$  (одношапочные треугольные призмы), в полостях которых расположены ионы  $Cu^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Ионы  $Cu^{2+}$  находятся в изолированных тетрагональных пирамидах  $CuO_5$ , а ионы  $Ba^{2+}$  — в полиэдрах  $BaO_{11}$ . Все катионы занимают четырехкратные позиции с симметрией  $C_s$ , причем для редкой земли имеются две неэквивалентные позиции,  $R1$  и  $R2$ . Катионы расположены на уровнях<sup>1)</sup>  $z = 1/4, 3/4$ , через которые проходят зеркальные плоскости симметрии локальной точечной группы симметрии  $C_s$  позиции катиона. В этих же плоскостях находятся ионы кислорода  $O3$ .

Координационные кислородные полиэдры для ионов редкой земли в двух позициях отличаются мало, однако их ближайшее окружение существенно различно. Редко-

<sup>1)</sup> Здесь и в дальнейшем мы использовали обозначение осей в установке  $Pbnm$ . В некоторых работах используются другие установки, в которых порядок осей иной.



**Рис. 1.** Фрагмент структуры  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  вместе с направлениями магнитных моментов в высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) фазах (по данным работы [3]) в проекции на плоскость  $z = 1/4$ . Атомы, лежащие в этой плоскости ( $\text{Dy1}$ ,  $\text{Dy2}$ ,  $\text{O3}$ ,  $\text{Cu4}$ ,  $\text{Cu4}'$ ) обозначены пустыми кружками. Каждый зачерненный кружок соответствует паре атомов меди (в плоскостях  $z = 3/4$  и  $z = -1/4$ ), расположенных друг над другом; каждый серый кружок — паре атомов кислорода, расположенных симметрично относительно плоскости  $z = 1/4$ , выше и ниже нее. Крестик на рис. а показывает наличие  $z$ -проекции магнитного момента  $\text{Dy2}$ . Номер со штрихом относится к соответствующей позиции меди в соседней ячейке. Линиями показаны связи  $\text{Dy-O-Cu}$ . Указаны углы между связями, рассчитанные по структурным данным работы [3]

земельный ион в первой позиции связан через ионы кислорода с шестью ближайшими ионами меди, причем пять из шести углов связей  $\text{R-O-Cu}$  близки к  $180^\circ$ , в то время как во второй позиции — только с тремя ионами меди при углах связей, близких к  $90^\circ$ .

На рис. 1 на примере  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  показаны два неэквивалентных редкоземельных иона  $\text{R1}$ ,  $\text{R2}$  вместе с их ближайшим окружением, в проекции на плоскость  $z = 1/4$ .

Наличие двух магнитных подсистем, образованных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{R}^{3+}$ , обуславливает сложное магнитное поведение  $\text{R}_2\text{BaCuO}_5$ . Наиболее характерным свойством большинства этих соединений с магнитными редкими землями и, в частности,  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  и  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ , которые исследованы в данной работе, является существование двух температур магнитного упорядочения  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  [4–11]. Высокотемпературный переход в точке  $T_{N1}$  является фазовым переходом второго рода, тогда как переход при более низкой температуре  $T_{N2}$  происходит скачком и является, по-видимому, фазовым переходом первого рода.

Согласно результатам различных исследований (измерения намагниченности, восприимчивости, теплоемкости, модуля Юнга, спектральные измерения) [4–11],  $T_{N1} = 18\text{--}20$  К,  $T_{N2} = 9\text{--}11$  К для  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  и  $T_{N1} = 17$  К,  $T_{N2} = 7\text{--}8$  К для  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ . В диспрозиевом купрате, согласно спектральным данным, низкотемпературный переход расщепляется на два [7].

В ранних работах [4, 5] предполагалось, что высокотемпературный переход в точке  $T_{N1}$  обусловлен антиферромагнитным упорядочением медной подсистемы, тогда как при температуре  $T_{N2}$  происходит антиферромагнитное упорядочение редкоземельной

подсистемы. Однако нейтронографические [3] и спектральные [7] исследования показали, что при низкотемпературном переходе не только резко увеличивается степень магнитного порядка в редкоземельной подсистеме, но и изменяется тип антиферромагнитного упорядочения. Так, например, в купрате диспрозия волновой вектор (вектор распространения) магнитной структуры, равный  $\mathbf{k} = [0, 0, 1/2]$  в интервале температур  $T_{N1} > T > T_{N2}$  (магнитная элементарная ячейка удвоена по сравнению с кристаллографической по оси  $c$  вдвое), ниже  $T_{N2}$  изменяется на вектор распространения  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  (магнитная ячейка совпадает с кристаллографической). Более того, при температуре  $T_{N2}$  изменяются и направления магнитных моментов. Выше  $T_{N2}$  магнитные моменты меди, так же как и магнитные моменты  $Dy_1$ , коллинеарны оси  $b$  кристалла, а магнитный момент  $Dy_2$  лежит в плоскости  $bc$ . Ниже этой температуры магнитные моменты меди коллинеарны оси  $a$ , тогда как магнитные моменты  $Dy_1$  и  $Dy_2$  ориентированы преимущественно вдоль осей  $a$  и  $b$  соответственно (имеется небольшая составляющая магнитного момента вдоль оси  $b$  для  $Dy_1$  и вдоль оси  $a$  для  $Dy_2$ ). Магнитные структуры  $Dy_2BaCuO_5$  выше и ниже  $T_{N2}$  показаны на рис. 1а и б.

Магнитная структура  $Ho_2BaCuO_5$  изучена менее подробно. Известно [3], что выше  $T_{N2}$  вектор распространения  $\mathbf{k} = [0, 0, 1/2]$ , а ниже этой температуры имеются два вектора распространения,  $\mathbf{k}_1 = [0, 0, 1/2]$  и  $\mathbf{k}_2 = [0, 0, 0]$ . Предполагая, что магнитные моменты меди упорядочены так же, как в  $Dy_2BaCuO_5$  и что векторы распространения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  описывают разные компоненты магнитных моментов в одной магнитной фазе, авторы работы [3] установили, что ниже  $T_{N2}$  магнитные моменты гольмия в двух структурных позициях сильно различаются по величине и что, в отличие от  $Dy_2BaCuO_5$ , имеется проекция магнитного момента  $Ho_2$  на ось  $c$ .

Отметим, что все перечисленные выше исследования выполнены на поликристаллических образцах, и мы не знаем работ, в которых исследовались бы магнитные свойства монокристаллов  $R_2BaCuO_5$ . Вместе с тем, низкая кристаллическая симметрия этих купратов, а также результаты нейтронографических исследований их магнитной структуры [3] и исследований методом редкоземельного спектроскопического зонда [7, 10] позволяют предположить, что анизотропия магнитных свойств должна быть существенной.

В связи с этим мы предприняли исследования магнитных свойств монокристаллов  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$ . Были также проведены измерения спектров одного и того же иона  $Er^{3+}$ , введенного в качестве зонда в  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы  $R_2BaCuO_5$  ( $R = Dy$  и  $Ho$ ) длиной 3–4 мм и поперечными размерами 0.1–0.2 мм были выращены из нестехиометрических расплавов систем  $R_2O_3$ – $BaO$ – $CuO$  при охлаждении расплава в тиглях из окиси алюминия от температур 1200–1300°C со скоростью 2° в час. Согласно работе [12], длинная ось кристалла параллельна оси  $c$  элементарной ячейки. В боковой огранке кристаллов присутствуют грани  $\{110\}$  и  $\{010\}$ , так что сечение кристалла представляет собой неправильный шестиугольник. При определении размагничивающего фактора мы принимали сечение образца за круг.

Анализ данных по магнитной нейтронографии [3], а также предварительные измерения намагниченности показали, что в плоскости  $ab$  имеется значительная анизотропия магнитных свойств. Мы определяли оси  $a$  и  $b$  кристаллов по их габитусу. Ориента-

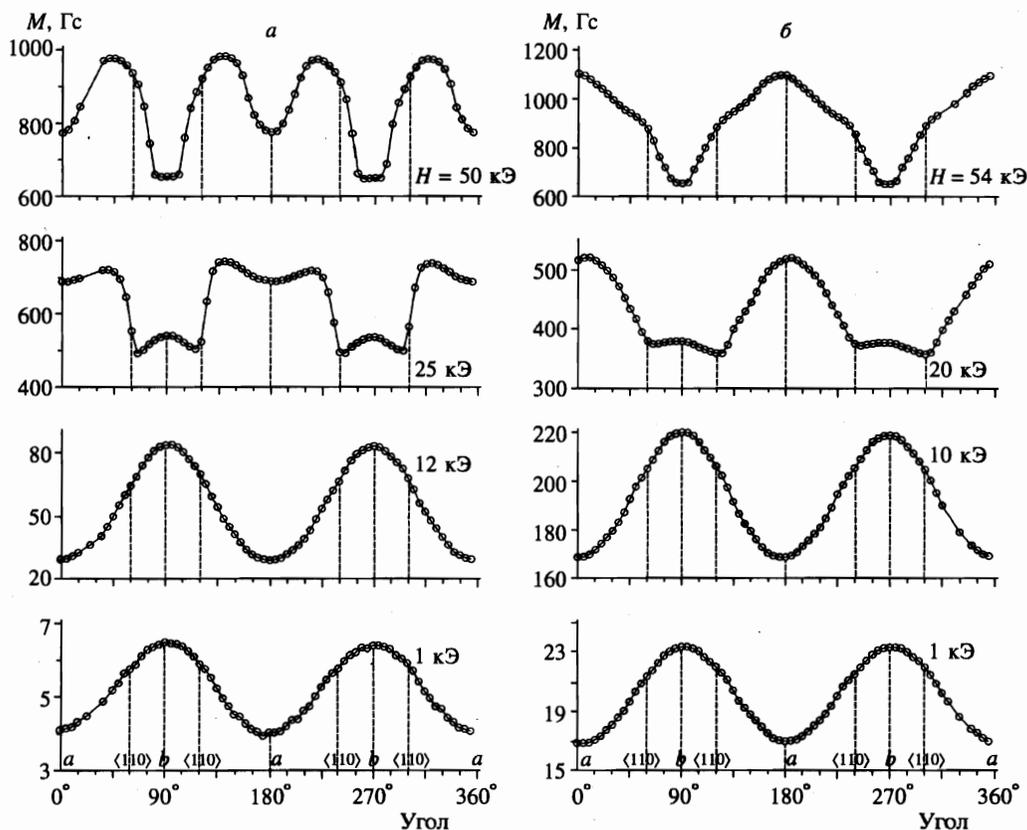


Рис. 2. Угловые зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  (а) и  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$  (б) в различных внешних магнитных полях при 5 К

ция осей проверялась по симметрии магнитных свойств в плоскости  $ab$ , и, как видно из рис. 2, удалось достаточно точно (в пределах  $3\text{--}4^\circ$ ) определить различные направления в этой плоскости.

Измерения намагниченности выполнялись в полях до 54 кЭ в интервале температур  $2\text{--}100$  К с помощью сквид-магнетометра. Ошибка измерения абсолютной величины намагниченности составляла  $5\text{--}10\%$ . Столь невысокая точность связана, главным образом, с малостью массы и размеров образца (ошибка измерения абсолютной величины магнитного момента образца методом сквид-магнетометра не превышает  $0.1\%$ ).

Определение магнитной восприимчивости проводилось из измерений намагниченности в полях до 1 кЭ.

Для спектральных измерений использовались рентгеновски однофазные поликристаллические образцы  $\text{Dy}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{BaCuO}_5$  и  $\text{Ho}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{BaCuO}_5$ , полученные из оксидов методом твердофазного синтеза при  $1030^\circ\text{C}$ .

Регистрировались спектры диффузного пропускания в области разрешенного как магнитодипольный в свободном ионе  $\text{Er}^{3+}$  интенсивного оптического перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  (около  $6500\text{ см}^{-1}$ ) с помощью фурье-спектрометра BOMEM DA3.002 со спектральным разрешением до  $0.1\text{ см}^{-1}$ . Образцы находились в парах гелия при температурах от 2.1 до 100 К.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Магнитная восприимчивость

На рис. 3 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$  вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла. Стрелками на этих рисунках показаны температуры антиферромагнитного упорядочения медной подсистемы  $T_{N1}$  и редкоземельной подсистемы  $T_{N2}$ , определенные в работе [8] по измерениям теплоемкости. Видно, что переход медной подсистемы в антиферромагнитное состояние мало заметен: он сопровождается лишь слабым изменением наклона зависимости  $\chi(T)$  вдоль оси  $a$  кристалла. Как впервые было отмечено в [4], это связано с тем, что вклад медной подсистемы в полную магнитную восприимчивость мал. Вклад  $i$ -й магнитной подсистемы в полную парамагнитную восприимчивость определяется величиной константы Кюри этой подсистемы:

$$C_i = n_i g_i^2 J_i (J_i + 1) \mu_B^2 / 3k_B, \quad (1)$$

где  $n_i$  — число ионов типа  $i$  на формульную единицу,  $g_i$  —  $g$ -фактор,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $J_i$  — полный момент иона,  $\mu_B$  — магнетон Бора. Для медной подсистемы ( $n_{Cu} = 1$ ,  $g_{Cu} = 2$ ,  $J_{Cu} = 1/2$ ) имеем  $C_{Cu} = 1 \mu_B^2 / k_B$ , что на два порядка меньше, чем константа Кюри редкоземельной подсистемы обоих изученных соединений:  $C_{Dy} = 75.5 \mu_B^2 / k_B$  ( $n_{Dy} = 2$ ,  $g_{Dy} = 4/3$ ,  $J_{Dy} = 15/2$ ),  $C_{Ho} = 75 \mu_B^2 / k_B$  ( $n_{Ho} = 2$ ,  $g_{Ho} = 5/4$ ,  $J_{Ho} = 8$ ). Хотя приведенные выше величины являются приближенными, так как магнитные моменты в кристалле могут отличаться от магнитных моментов свободных ионов, видно, что аномалия восприимчивости, связанная с магнитным упорядочением медной подсистемы, незаметна на фоне большой восприимчивости редкоземельной подсистемы.

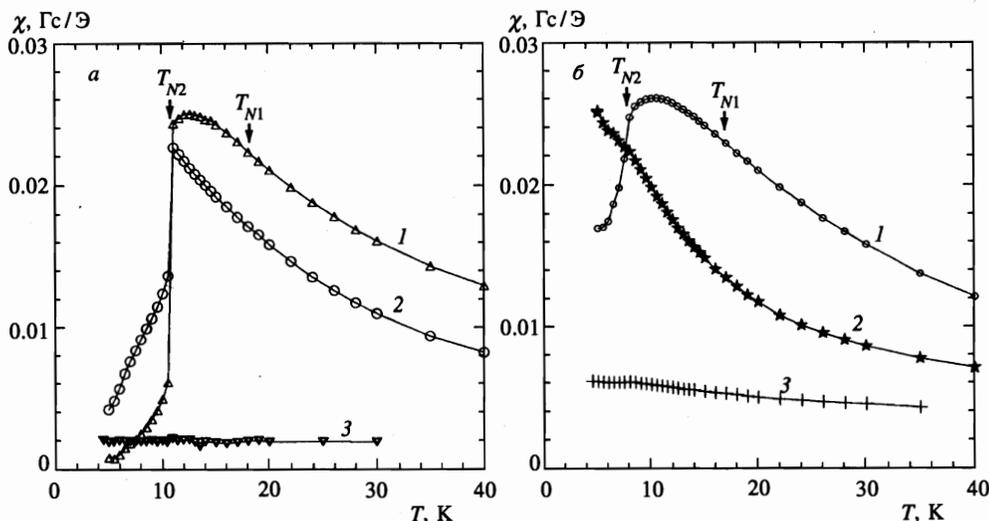


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $Dy_2BaCuO_5$  (а) и  $Ho_2BaCuO_5$  (б) вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2) и  $c$  (3)

Переход в антиферромагнитное состояние редкоземельной подсистемы при температуре  $T_{N2}$  сопровождается уменьшением восприимчивости. В  $Dy_2BaCuO_5$  это уменьшение наблюдается вдоль осей  $a$  и  $b$  и является очень резким, тогда как в  $Ho_2BaCuO_5$  при температуре  $T_{N2}$  испытывает аномалию только магнитная восприимчивость вдоль оси  $a$ , и переход в антиферромагнитное состояние Ho-подсистемы более размыт.

Для обоих соединений восприимчивость вдоль оси  $c$  значительно меньше, чем восприимчивость в плоскости  $ab$ , и в исследованном температурном интервале слабо зависит температуры.

### 3.2. Намагниченность

**$Dy_2BaCuO_5$ .** На рис. 4а приведены зависимости намагниченности от поля вдоль различных направлений при 5 К. Видно, что в исследованном интервале полей намагниченность вдоль оси  $c$  кристалла мала и практически линейно зависит от поля. В то же время намагниченность в плоскости  $ab$  вдоль всех исследованных направлений испытывает метамагнитный переход. Критические поля метамагнитных переходов примерно одинаковы для направлений поля вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла и несколько больше при ориентации поля вдоль промежуточных направлений. В этих направлениях намагниченность испытывает еще один размытый метамагнитный переход в более сильных полях. Обращает на себя внимание заметная анизотропия намагниченности в сильных магнитных полях, больших полей метамагнитных переходов (см. также рис. 2).

С повышением температуры характер кривых намагничивания существенно не меняется за исключением того, что метамагнитный переход в поле, ориентированном вдоль оси  $b$  кристалла, также раздваивается (рис. 4б). В то же время второй метамагнитный переход в направлении  $\langle 110 \rangle$  при повышении температуры быстро размывается и становится незаметным.

Зависимости критических полей метамагнитных переходов вдоль различных на-

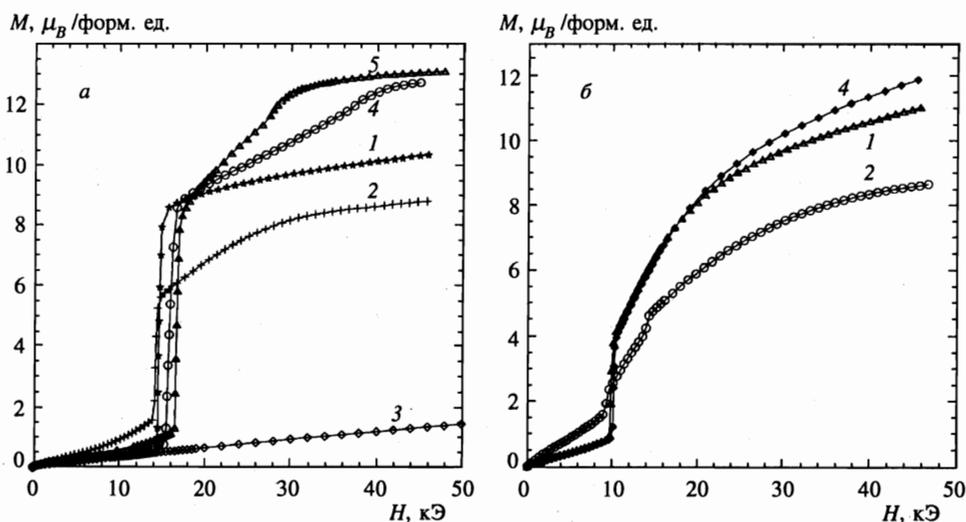


Рис. 4. Зависимости намагниченности монокристалла  $Dy_2BaCuO_5$  от поля при 5 К (а) и 9 К (б) вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2),  $c$  (3), направления  $\langle 110 \rangle$  (4) и под углом 45° к оси  $a$  (5)

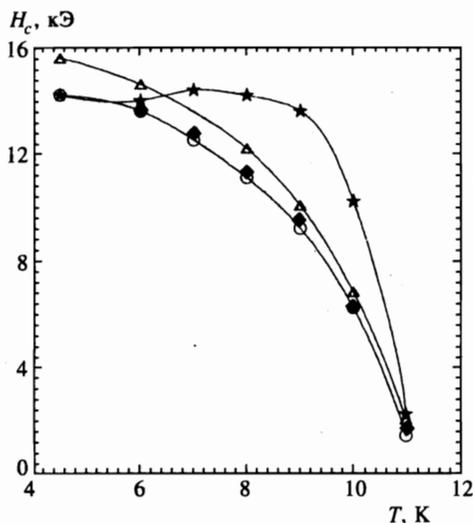


Рис. 5. Температурные зависимости полей метаманнитных переходов  $\text{Dy}_2\text{BaCuO}_5$  вдоль осей  $a$  ( $\blacklozenge$ ),  $b$  ( $\circ$ ),  $\star$ ) и направления  $\langle 110 \rangle$  ( $\triangle$ )

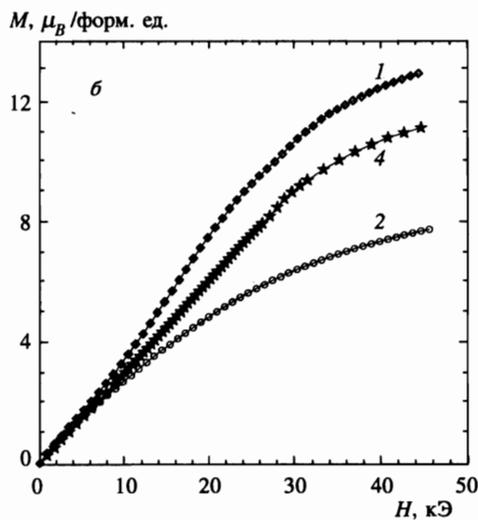
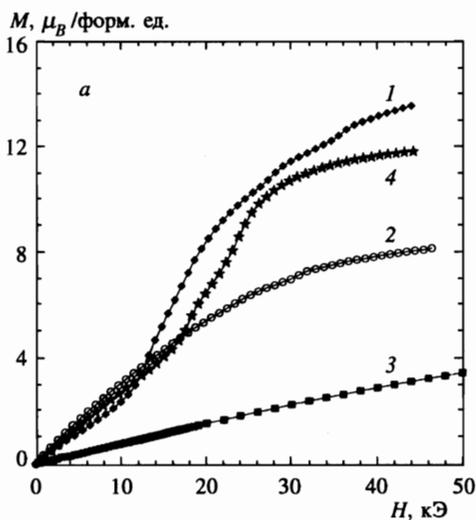


Рис. 6. Зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$  от поля при 5 К (а) и 8 К (б) вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2),  $c$  (3) и направления  $\langle 110 \rangle$  (4)

правлений от температуры показаны на рис. 5. Обращает на себя внимание тот факт, что значения критических полей уменьшаются при повышении температуры и их величина стремится к нулю при приближении к точке низкотемпературного превращения  $T_{N2}$ . Выше этой температуры метаманнетизм исчезает.

$\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ . На рис. 6а приведены зависимости  $M(H)$  при 5 К для различных направлений. Видно, что намагниченность вдоль оси  $a$  и вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  имеет метаманнитный характер, причем в последнем случае имеются два метаманнитных перехода. В то же время на зависимости  $M(H)$  вдоль оси  $b$  метаманнитных переходов не

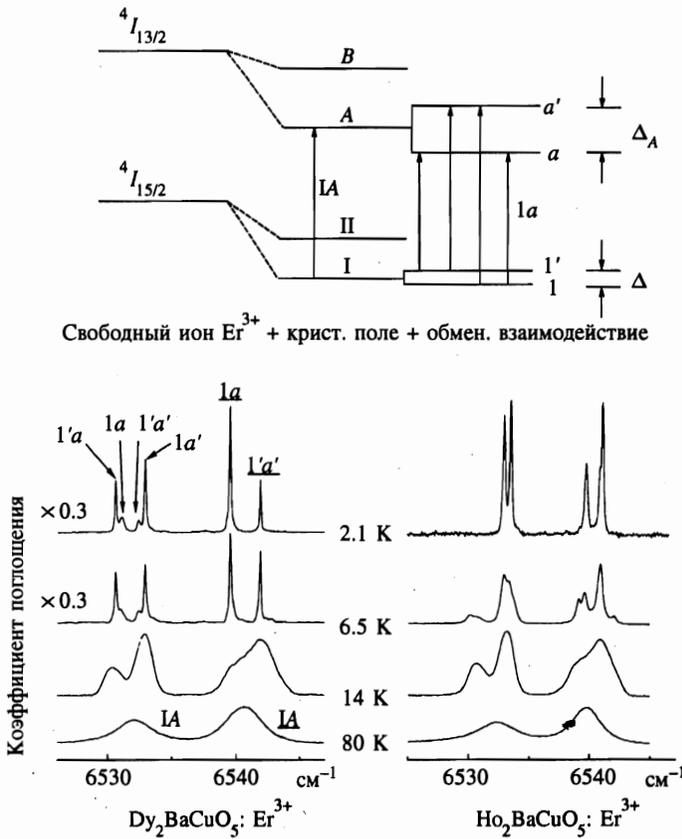


Рис. 7. Две линии спектра  $Er^{3+}$  в  $Dy_2BaCuO_5:Er(1\%)$  и  $HoBaCuO_5:Er(1\%)$ , соответствующие двум неэквивалентным позициям редкой земли, при разных температурах. Схема в верхней части рисунка поясняет наблюдаемые при магнитном упорядочении расщепления спектральных линий. Обозначения перехода в одной из структурных позиций подчеркнуты, в другой нет

наблюдается. Имеет также место большая анизотропия намагниченности в плоскости  $ab$  в сильных магнитных полях (см. также рис. 2).

Намагниченность вдоль оси  $c$  (перпендикулярно плоскости  $ab$ ) значительно меньше, чем в плоскости  $ab$ , и почти линейно зависит от поля, испытывая слабую тенденцию к насыщению в сильных полях.

Уже при 5 К метамагнитные переходы являются размытыми. Это размытие быстро растет при повышении температуры, и метамагнитное поведение не наблюдается выше  $T_{N2}$ , что хорошо видно из рис. 6б, на котором показаны зависимости  $M(H)$  вдоль разных направлений при 8 К.

### 3.3. Оптические спектры зондового иона $Er^{3+}$

Низкосимметричное кристаллическое поле в соединениях  $R_2BaCuO_5$  полностью снимает вырождение, кроме крамерсова, уровней зондового иона  $Er^{3+}$ , замещающего

ионы R1 и R2. В магнитоупорядоченном состоянии крамерсовы дублеты расщепляются из-за магнитных взаимодействий, и в результате каждая спектральная линия расщепляется на, как максимум, четыре компоненты (см. схему в верхней части рис. 7). Экспериментальные данные показывают, что эти расщепления определяются, главным образом, обменным взаимодействием  $Eg-Cu$ , в то время как взаимодействия  $Eg-R$  не существенны, и что обмен  $Eg-Cu$  сильно анизотропен [13–15]. Поэтому спектр зондового иона зависит от ориентации ближайших к нему магнитных моментов меди.

На рис. 7 показано, как расщепляются при понижении температуры две спектральные линии около  $6532$  и  $6540$   $cm^{-1}$  (см. спектры при  $80$  К в парамагнитной фазе), соответствующие двум неэквивалентным структурным позициям эрбиевого зонда в диспрозиевом и гольмиевом купратах.

В области температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$  спектры для обоих соединений практически идентичны (см. спектры при  $14$  К), что согласуется с выводами работы [3] об идентичности магнитных структур медной подсистемы в указанной области температур.

При температуре  $T_{N2}$  спектральные линии как в  $Dy_2BaCuO_5$ , так и в  $Ho_2BaCuO_5$  резко сужаются вследствие упорядочения редкоземельной подсистемы. Однако вид спектра эрбиевого зонда при  $T < T_{N2}$  существенно различен для диспрозиевого и гольмиевого соединений (см. спектры при  $6.5$  и  $2.1$  К). Если для  $Dy_2BaCuO_5$  картина хорошо описывается простой схемой с одним набором расщеплений уровней  $Eg^{3+}$  для каждой структурной позиции (при  $2.1$  К  $\Delta = 0.5$   $cm^{-1}$ ,  $\Delta_A = 1.8$   $cm^{-1}$  для той из структурных позиций, которой соответствует линия  $6532$   $cm^{-1}$ ;  $\Delta = 1.3$   $cm^{-1}$ ,  $\Delta_A = 3.7$   $cm^{-1}$  для другой, соответствующей линии  $6540$   $cm^{-1}$ ), то для  $Ho_2BaCuO_5$  таких наборов по крайней мере два, причем каждый из них существенно отличается от приведенного выше набора для  $Dy_2BaCuO_5$ .

Появление неэквивалентных спектроскопических позиций для эрбиевого зонда в  $Ho_2BaCuO_5$  при  $T < T_{N2}$  может быть связано либо с установлением сложной магнитной структуры в медной подсистеме, либо с появлением двух различных магнитных фаз. Анализ магнитной структуры  $Ho_2BaCuO_5$ , предложенный в работе [3], дает по одной спектроскопической позиции для зондового иона  $Eg^{3+}$  в каждой из двух структурно-неэквивалентных позиций. Авторы работы [3], однако, указывают, что из-за слабости магнитных рефлексов от меди возможны неточности в определении магнитной структуры медной подсистемы и что не исключена возможность того, что два вектора распространения, обнаруженные для  $Ho_2BaCuO_5$ , относятся к двум различным магнитным фазам. Надо также иметь в виду, что при порошковой нейтронографии сложных соединений экспериментальные данные обычно можно одинаково хорошо описать несколькими различными магнитными структурами [16, 17].

Таким образом, спектроскопические данные согласуются с магнитной структурой купрата  $Dy_2BaCuO_5$ , предложенной в работе [3], и не согласуются с низкотемпературной магнитной структурой  $Ho_2BaCuO_5$  из той же работы. Магнитная структура  $Ho_2BaCuO_5$  более сложная, чем  $Dy_2BaCuO_5$ , и нуждается в уточнении.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно отметить общие, характерные для обоих исследованных купратов особенности их магнитного поведения.

Во-первых, в этих соединениях наблюдаются два спонтанных магнитных перехода при температурах  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ .

Во-вторых, отсутствуют (или очень малы) аномалии магнитной восприимчивости в высокотемпературной точке Нееля  $T_{N1}$  и наблюдается значительное уменьшение магнитной восприимчивости при низкотемпературном фазовом переходе в точке  $T_{N2}$ .

В-третьих, имеет место резкая анизотропия магнитных свойств: намагниченность и магнитная восприимчивость в плоскости  $ab$  значительно больше, чем вдоль оси  $c$ .

В-четвертых, при намагничивании в плоскости  $ab$  при низких температурах (ниже  $T_{N2}$ ) наблюдаются метамагнитные переходы.

Как следует из приведенных выше данных, восприимчивость вдоль оси  $c$  кристаллов  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$  значительно меньше восприимчивости в плоскости  $ab$  (кроме случая самых низких температур в  $Dy_2BaCuO_5$ , при которых восприимчивости вдоль осей  $a$  и  $c$  сравнимы). В слабоанизотропных антиферромагнетиках это обстоятельство указывало бы на то, что вектор антиферромагнетизма коллинеарен оси  $c$ . Однако нейтронографические данные [3] показывают, что магнитные моменты лежат преимущественно в плоскости  $ab$  кристалла и, следовательно, при ориентации магнитного поля вдоль оси  $c$  кристалла измеряется поперечная магнитная восприимчивость.

Таким образом, из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости можно сделать вывод, что в исследованных купратах анизотропные магнитные взаимодействия, приводящие к ориентации магнитных моментов преимущественно в плоскости  $ab$ , значительно превышают изотропные обменные взаимодействия.

Изученные купраты, однако, нельзя рассматривать как легкоплоскостные антиферромагнетики, так как существование метамагнитных переходов при  $T < T_{N2}$  при намагничивании в плоскости  $ab$  свидетельствует о том, что анизотропные взаимодействия в этой плоскости при низких температурах сравнимы по величине с изотропными обменными взаимодействиями.

Структура диспрозиевой подсистемы при  $T < T_{N2}$  в нулевом магнитном поле по данным нейтронографических исследований [3] показана на рис. 8а. В простейшей изинговской модели наблюдаемые вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла метамагнитные переходы можно представить так, как показано на рис. 8б и в, т. е. при этих переходах переориентируются на  $180^\circ$  магнитные моменты, ориентация которых с полем составляла тупой угол. Такая простая модель позволяет также объяснить наличие двух метамагнитных переходов, наблюдаемых в ряде случаев в  $Dy_2BaCuO_5$ , тем, что переориентация магнитных моментов в двух неэквивалентных положениях происходит не одновременно. Более того, такая модель качественно объясняет тот факт, что намагниченность насыщения вдоль оси  $a$  больше, чем вдоль оси  $b$ , тем, что, согласно нейтронографическим исследованиям, сумма проекций магнитных моментов диспрозия на ось  $a$  кристалла больше, чем сумма проекций на ось  $b$  кристалла. Согласуется с рассмотренной моделью и величина момента насыщения вдоль других направлений в кристалле (из наших экспериментальных данных имеем  $M_a : M_b : M_{45^\circ} = 1 : 0.875 : 1.3$ , из работы [3] в изинговской модели следует  $1 : 0.93 : 1.37$ ). Также в изинговской модели объясняется величина критического поля перехода при ориентации поля под углом  $45^\circ$  к осям  $a$  и  $b$ : согласно этой модели величина этого поля при 5 К должна быть 16.6 кЭ, тогда как экспериментальное значение равно 17 кЭ.

Приведенные выше качественные соображения могут быть, по-видимому, применены для описания магнитного поведения купрата гольмия. Однако в этом случае ситуация является более сложной, так как низкотемпературная антиферромагнитная

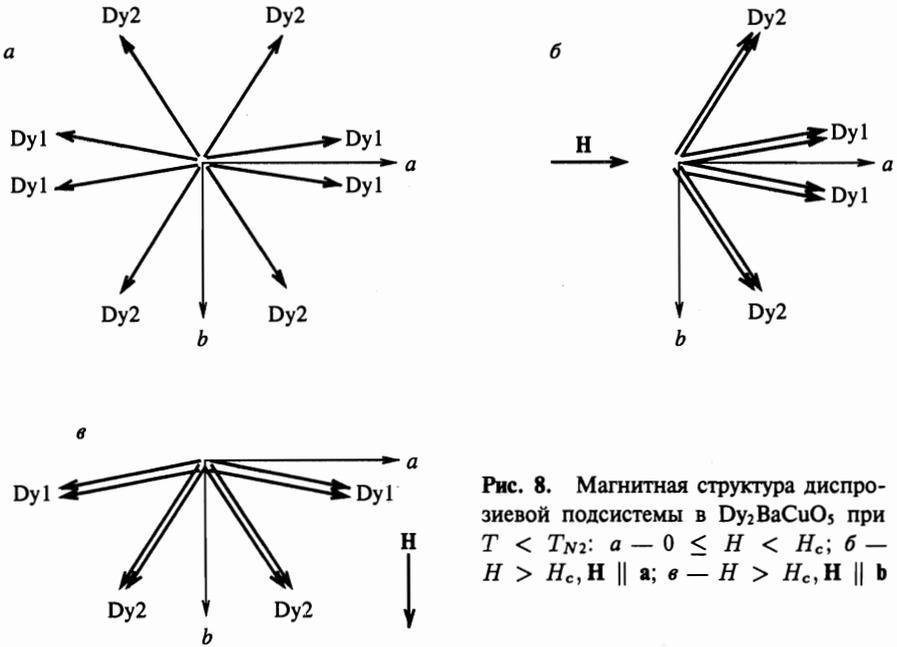


Рис. 8. Магнитная структура диспрозиевой подсистемы в  $Dy_2BaCuO_5$ , при  $T < T_{N2}$ : а —  $0 \leq H < H_c$ ; б —  $H > H_c, H \parallel a$ ; в —  $H > H_c, H \parallel b$

структура  $Ho_2BaCuO_5$  описывается, как уже отмечалось выше, предположительно двумя векторами распространения  $k_1 = [0, 0, 1/2]$  и  $k_2 = [0, 0, 0]$ , и в отличие от  $Dy_2BaCuO_5$  в гольмиевом купрате имеется при низких температурах проекция магнитного момента гольмия на ось  $c$  кристалла. Кроме того, полученные нами спектроскопические данные нельзя описать в рамках предложенной в [3] магнитной структуры и необходимы ее дополнительные исследования.

Следует подчеркнуть, что рассмотренная выше простая изинговская модель является весьма приближенной, так как в ней пренебрегается медной подсистемой и не рассматривается взаимосвязь медной и редкоземельной подсистем. В то же время имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в низкотемпературной фазе обменное взаимодействие редкая земля–медь существенно влияет на свойства купратов. Это следует, во-первых, из того, что, как показали наши магнитные и спектроскопические исследования изоморфных соединений  $R_2BaZnO_5$ , обменное взаимодействие редкая земля–редкая земля мало (в исследованной области температур  $T \geq 2.1$  К магнитное упорядочение в этих соединениях не наблюдалось) и не может объяснить наблюдаемые в купратах диспрозия и гольмия величины  $T_{N2}$ . И, во-вторых, как было показано выше, из результатов спектроскопических [7] и нейтронографических [3] исследований следует, что магнитное упорядочение редкоземельной подсистемы в точке  $T_{N2}$  сопровождается изменением магнитной структуры не только в редкоземельной, но и в медной подсистемах.

Таким образом, обменное взаимодействие редкая земля–медь наряду с магнитной анизотропией определяет поведение редкоземельной подсистемы. Можно предположить, что ниже  $T_{N1}$ , когда в медной подсистеме возникает антиферромагнитная структура с вектором распространения  $k = [0, 0, 1/2]$ , медная подсистема слабо взаимодействует с редкоземельной, лишь частично ее поляризуя. При дальнейшем охлаждении

до температуры  $T_{N2}$  под влиянием изотропных и анизотропных взаимодействий между медной и редкоземельной подсистемами происходит изменение типа магнитного упорядочения в медной подсистеме, что в свою очередь ведет к возрастанию обменного взаимодействия редкая земля–медь и к резкому (путем фазового перехода первого рода) увеличению степени магнитного порядка в редкоземельной подсистеме.

Качественно изменение величины обменного взаимодействия диспрозий–медь при изменении магнитной структуры медной подсистемы в точке низкотемпературного фазового перехода  $T_{N2}$  можно понять, анализируя рис. 1, на котором изображено окружение двух неэквивалентных ионов диспрозия и показана по данным [3] ориентация магнитных моментов диспрозия и меди в высокотемпературной и низкотемпературной магнитных фазах.

Как уже указывалось, окружение  $Dy1$  таково, что углы большинства связей  $Dy-O-Cu$  близки к  $180^\circ$ . Это способствует, как правило, симметричному обмену, т. е. ведет к большим значениям обменных интегралов  $I_{ij}$  в выражении для симметричной части обменного взаимодействия:

$$E_{ex}^{sym} = \sum_{ij} I_{ij} M_i m_{ij}, \quad (2)$$

здесь  $i = x, y, z$ ;  $M_i$  и  $m_{ij}$  — компоненты магнитных моментов редкоземельного иона и ближайших к нему ионов меди, нумеруемых индексом  $j$ .

Выше  $T_{N2}$ , когда вектор распространения магнитной структуры  $\mathbf{k} = [0, 0, 1/2]$ , магнитные моменты меди в соседних по оси  $c$  ячейках направлены противоположно (см. рис. 1а), и обменное взаимодействие  $Dy1$  с каждой из пар  $Cu3-Cu3'$  и  $Cu2-Cu2'$  зануляется. В этой области температур основной вклад в упорядочение магнитных моментов  $Dy1$  дает, по-видимому, антиферромагнитное обменное взаимодействие  $Dy1-Cu4'$ .

Ниже температуры  $T_{N2}$   $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  и спины в парах  $Cu3-Cu3'$ ,  $Cu2-Cu2'$  направлены параллельно. Таким образом, при  $T < T_{N2}$  величина обмена  $Dy1-Cu$  возрастает, что приводит к увеличению степени магнитного порядка в диспрозиевой подсистеме.

Необходимо отметить, что, по-видимому, определяющим фактором, влияющим на ориентацию магнитных моментов диспрозия при температурах ниже  $T_{N2}$ , является анизотропия, обусловленная кристаллическим полем. Об этом свидетельствует тот факт, что в этой области температур магнитные моменты диспрозия в каждой из неэквивалентных позиций направлены примерно одинаково по отношению к соответствующему координационному полиэдру  $DyO_7$ .

Обратим внимание, что ниже  $T_{N2}$  магнитные моменты диспрозия в одной из позиций ( $Dy1$ ) почти коллинеарны магнитным моментам меди, тогда как в другой ( $Dy2$ ) почти перпендикулярны им. Отсюда следует, что при низких температурах для позиции  $Dy2$  симметричная часть обменного взаимодействия невелика. Более того, из рис. 1 следует, что константы симметричного обмена  $Dy2-Cu$  должны быть малы из-за близких к  $90^\circ$  углов связи  $Dy-O-Cu$ , т. е., по-видимому, симметричный обмен не оказывает существенного влияния на упорядочение магнитных моментов  $Dy2$ . Однако из экспериментальных данных [3] следует, что величины моментов  $Dy1$  и  $Dy2$  как выше, так и ниже  $T_{N2}$  примерно одинаковы, т. е. примерно равны молекулярные поля, действующие на моменты диспрозия в этих положениях со стороны медной подсистемы. По-видимому, для  $Dy2$  определяющим является антисимметричное обменное взаимо-

действие Дзялошинского–Мория, которое может быть представлено в виде

$$E_{ex}^{antisym} = \sum_j D_j [\mathbf{Mm}_j], \quad (3)$$

где параметр антисимметричного обмена  $D_j$  выражается (см., например, [18]) как

$$D_j = d_j [\mathbf{r}_0 \mathbf{r}_j]. \quad (4)$$

Здесь  $\mathbf{r}_0$  и  $\mathbf{r}_j$  — векторы, соединяющие промежуточный ион кислорода соответственно с ионами  $Dy_2$  и  $Cu_j$ ,  $d_j$  — константа.

Как следует из формулы (4), близкие к  $90^\circ$  углы связей способствуют большой величине параметра антисимметричного обмена  $Dy_2$ – $Cu$ , а из формулы (3) видно, что антисимметричный обмен ориентирует магнитные моменты диспрозия и меди перпендикулярно друг другу, как это и наблюдается для позиции  $Dy_2$  (рис. 1)<sup>2)</sup>.

При этом выше температуры  $T_{N2}$ , как легко видеть из рис. 1, антисимметричное обменное взаимодействие иона  $Dy_2$  с ионом  $Cu_4'$  равно нулю, а с парой  $Cu_3$ – $Cu_3'$  не зануляется только за счет наличия у этого иона проекции на ось  $c$ . Ниже же этой температуры все ближайшие ионы меди дают сравнимый вклад в антисимметричный обмен и, следовательно, молекулярное поле, действующее на  $Dy_2$  со стороны ближайших ионов меди, в низкотемпературной фазе также возрастает.

Суммируя сказанное, сформулируем кратко, какова, на наш взгляд, природа двух магнитных фазовых переходов в  $Dy_2BaCuO_5$  и  $Ho_2BaCuO_5$ . В купратах  $R_2BaCuO_5$  доминирующим является обменное взаимодействие внутри медной подсистемы, обменное взаимодействие редкая земля–медь значительно слабее, а взаимодействием редкая земля–редкая земля можно пренебречь. Из-за того что медь изолирована и отсутствуют прямые связи  $Cu$ – $O$ – $Cu$  через один ион кислорода, различные связи  $Cu$ – $O$ – $O$ – $Cu$  и  $Cu$ – $O$ – $R$ – $O$ – $Cu$  способствуют тому, что две магнитные структуры в медной подсистеме с векторами распространения  $\mathbf{k} = [0, 0, 1/2]$  и  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$  и направлениями магнитных моментов меди вдоль осей соответственно  $a$  и  $b$  обладают близкими энергиями. При температуре  $T_{N1}$  под влиянием взаимодействий медь–медь в медной подсистеме происходит упорядочение в структуру с  $\mathbf{k} = [0, 0, 1/2]$ , магнитный момент меди параллелен оси  $b$ . Редкая земля слабо поляризуется. При понижении температуры возрастает роль одноионной анизотропии, обусловленной кристаллическим полем, что приводит к определенной ориентации магнитных моментов редкой земли в двух неэквивалентных положениях относительно координационного полиэдра. При температуре  $T_{N2}$  под влиянием обменных взаимодействий медь–редкая земля в медной подсистеме происходит переориентация в структуру с  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$ , при этом магнитный момент меди параллелен оси  $a$ . Проигрыш в энергии медной подсистемы по сравнению с энергией высокотемпературной фазы компенсируется выигрышем за счет возрастания обменного взаимодействия медь–редкая земля.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 96-02-19474а и 95-02-03796-а), а также Госкомвузом Российской Федерации (грант 95-0-74-157).

<sup>2)</sup> Небольшая составляющая магнитного момента  $Dy_2$ , коллинеарная магнитным моментам меди, обусловлена, очевидно, небольшим симметричным антиферромагнитным обменом.

## Литература

1. J. K. Stalick and W. Wong-ng, *Mater. Lett.* **9**, 401 (1990).
2. C. Michel and B. Raveau, *J. Sol. St. Chem.* **43**, 73 (1982).
3. И. В. Голосовский, В. П. Плахтий, В. П. Харченков и др., *ФТТ* **34**, 1473 (1992).
4. R. Z. Levitin, B. V. Mill, V. V. Moshchalkov et al., *Sol. St. Comm.* **73**, 433 (1990).
5. R. Z. Levitin, B. V. Mill, V. V. Moshchalkov et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **90-91**, 536 (1990).
6. A. Salinas-Sanchez, R. Saez-Puche, and M. A. Lario-Franco, *J. Sol. St. Chem.* **89**, 361 (1990).
7. М. Н. Попова, Г. Г. Чепурко, *Письма в ЖЭТФ* **52**, 1157 (1990).
8. В. В. Мошchalkов, Н. А. Самарин, И. О. Грищенко и др., *СФХТ* **4**, 1892 (1991).
9. V. V. Moshchalkov, N. A. Samarin, I. O. Grishchenko et al., *Sol. St. Comm.* **73**, 879 (1991).
10. M. N. Popova and I. V. Paukov, in *Excited States of Transition Elements*, ed. by W. Strek, W. Ryba-Romanowski, J. Legend-Ziewicz, and B. Jezowska-Trzebiatowska, World Sci., publ., Singapore (1992), p. 211.
11. R. Burriel, M. Castro, C. Pique et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107**, 627 (1992).
12. T. Kobayashi, H. Katsuda, K. Hayashi et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L670 (1988).
13. М. Н. Попова, И. В. Пауков, *Опт. и спектр.* **76**, 285 (1994).
14. M. N. Popova, *Proc. SPIE* **2706**, 182 (1995).
15. I. V. Paukov, M. N. Popova, and B. V. Mill, *Phys. Lett. A* **169**, 301 (1992).
16. I. V. Golosovsky, P. Boni, and P. Fischer, *Sol. St. Comm.* **87**, 1035 (1993).
17. I. V. Golosovsky, P. Boni, and P. Fischer, in: *Progress-Report 1992, Labor. für Neutronenstreuung LNS-167, Februar 1993*, p. 110.
18. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).