

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ХАЛДЕЙНОВСКИХ МАГНЕТИКОВ $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ ($x = 1, 0.75, 0.50, 0.25$)

Е. А. Попова^{a}, А. Н. Васильев^b, С. А. Климин^c, М. В. Нарожный^c, М. Н. Попова^{c**}*

^a *Московский государственный институт электроники и математики
109028, Москва, Россия*

^b *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^c *Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Исследованы температурные зависимости теплоемкости и спектры пропускания квазиодномерных халдейновских магнетиков $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ ($x = 1, 0.75, 0.50, 0.25$). Во всех исследованных соединениях происходит магнитное упорядочение. В упорядоченном состоянии внутреннее магнитное поле приводит к расщеплению основного крамерсовского дублета иона Nd^{3+} . Температурная зависимость величины расщепления, полученная из спектроскопических измерений, использовалась для расчета аномалии Шоттки на кривой теплоемкости. В соединениях с $x = 0.75, 0.50, 0.25$ обнаружены неэквивалентные центры ионов неодима.

Исходное соединение Y_2BaNiO_5 семейства квазиодномерных материалов R_2BaNiO_5 , где R — редкоземельный ион или ион иттрия, хорошо известно как типичный халдейновский магнетик со щелью в спектре магнитных возбуждений $\Delta = 108$ К [1]. Кристаллическая структура R_2BaNiO_5 содержит цепочки сильносжатых октаэдров NiO_6 , соединенных апикальными вершинами [2]. Цепочки вытянуты вдоль оси a и разделены в плоскости bc ионами R^{3+} и Ba^{2+} . Полная или частичная замена иона Y^{3+} на редкоземельный магнитный ион приводит к антиферромагнитному упорядочению при температуре Нееля T_N . Однако, как показали нейтронографические исследования [3], щель в спектре магнитных возбуждений цепочки никеля со спином $S = 1$ остается даже в упорядоченном состоянии. Хотя соединения R_2BaNiO_5 исследуются уже в течение длительного времени [4–12], целый ряд принципиальных вопросов, связанных с поведением халдейновской цепочки и ионов редкоземельных металлов, до конца не решен.

В настоящей работе представлены экспериментальные исследования теплоемкости и спектры пропускания соединений семейства $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ с $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25$. Поликристаллические образцы были получены методом твердофазного синтеза [2], качество и состав образцов контролировались рентгенографическими методами. Измерения теплоемкости в интервале температур 2–250 К проводились на установке «Quantum Design» Physical Properties Measurement System (PPMS). Спектры пропускания в области оптических переходов в ионе Nd^{3+} были измерены на фурье-спектрометре высокого разрешения WOMEM DA3.002. Для этого поликристаллические образцы наносились тонким слоем из спиртовой взвеси на прозрачную подложку из BaF_2 .

Температурные зависимости теплоемкости исследованных образцов представлены на рис. 1 в координатах C/T от T . В высокотемпературной области никаких аномалий не обнаружено. В области низких температур на зависимостях C/T для образцов с $x = 1, 0.75, 0.5$ отчетливо видны два максимума: λ -аномалия, указывающая на фазовый переход вто-

*E-mail: eapopova@yahoo.com

**E-mail: popova@isan.troitsk.ru

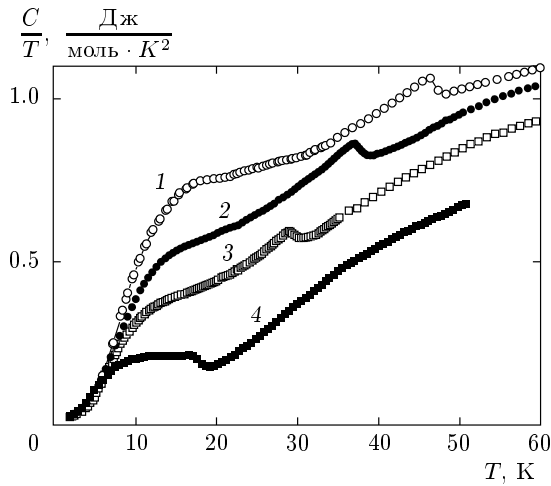


Рис. 1. Зависимости C/T от температуры для составов $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ с $x = 1$ (1), 0.75 (2), 0.5 (3), 0.25 (4)

рого рода, и широкий максимум — аномалия Шоттки — при более низкой температуре. С уменьшением концентрации неодима λ -аномалия и аномалия Шоттки смещаются в сторону более низких температур и максимумы сближаются. Для образца с $x = 0.25$ оба максимума практически не разрешаются, а на наличие λ -аномалии указывает лишь правый край аномалии, имеющей сложную форму. В исследуемых соединениях наличие λ -аномалии связано с магнитным упорядочением в системе. Отметим, что величина скачка теплоемкости при фазовом переходе, $\Delta C \approx 2$ Дж/моль·К для $x = 1$ слегка уменьшается с уменьшением концентрации ионов Nd^{3+} и гораздо меньше теоретической оценки $\Delta C = 16.62$ Дж/моль·К, полученной для иона Ni^{2+} со спином $S = 1$, в рамках теории среднего поля для классических магнетиков по формуле [13]

$$\Delta C = 5R \frac{S(S+1)}{S^2 + (S+1)^2}$$

(R — универсальная газовая постоянная), если предположить, что магнитное упорядочение происходит в подсистеме никеля. Уменьшение величины скачка по сравнению с оценкой, проведенной по теории среднего поля, наблюдавшееся также и в монокристаллическом образце Gd_2BaNiO_5 ($\Delta C \approx 2.5$ Дж/моль·К) [14], по-видимому, связано с наличием спиновых флуктуаций в квазиодномерной системе, приводящих к выделению магнитной энтропии при температурах, существенно превышающих температуру магнитного упорядочения. С уменьшением концентрации ионов Nd^{3+} правый край λ -ано-

малии «расплывается», что указывает на расширение области существования магнитных корреляций в квазиодномерных халдейновских системах в сторону более высоких температур.

Для изучения вклада подсистемы неодима в теплоемкость, проявляющегося в виде аномалии Шоттки, была использована методика спектроскопии крамерсовского иона. Энергетические уровни иона Nd^{3+} , представляющие собой крамерсовские дублеты в отсутствие магнитного поля, расщепляются внутренним магнитным полем, возникающим в кристалле при магнитном упорядочении. Как видно из рис. 2а, спектральные линии, соответствующие четырем переходам между двумя расщепленными крамерсовскими дублетами (см. вставку на рис. 2), легко разделяются для Nd_2BaNiO_5 . Поэтому для случая $x = 1$ в области низких температур ($T < 40$ К) аппроксимация спектра осуществлялась суммой четырех контуров гауссовой формы. Величина расщепления Δ основного состояния определялась по расстоянию между двумя спектральными линиями, соответствующими переходам с двух расщепившихся подуровней основного состояния мультиплетта $^4I_{9/2}$ на один и тот же подуровень мультиплетта $^4F_{3/2}$.

В интервале температур $30 \text{ К} < T < 60 \text{ К}$, где четыре спектральные линии не разрешаются из-за их уширения и малой величины расщепления, аппроксимация спектров проводилась суммой двух контуров, а при более высоких температурах ($T > 60 \text{ К}$) — одним контуром. Температурные зависимости положения спектральных линий с использованием указанных аппроксимаций простыми контурами показаны на рис. 2в. Отметим, что положение средней частоты двух высокочастотных и двух низкочастотных компонент спектра в низкотемпературной области совпадает с положением соответствующих компонент спектра при его аппроксимации суммой двух контуров. Кроме того, положение средней частоты всех линий спектра не меняется с изменением температуры при $T < 80 \text{ К}$. Положение «центра масс» двух высокочастотных (или низкочастотных) компонент спектра относительно нерасщепленной линии определяет величину $\Delta/2$ — половину величины расщепления при учете того факта, что интенсивности компонент одинаковы.

Для остальных трех соединений со значениями x , отличными от единицы, ситуация усложняется. Дело в том, что ионы Nd^{3+} и Y^{3+} имеют заметно различающиеся ионные радиусы (соответственно 0.995 и 0.893 Å), что приводит к локальным искажениям структуры и, как следствие, кристаллического поля. В результате энергия уровней различа-

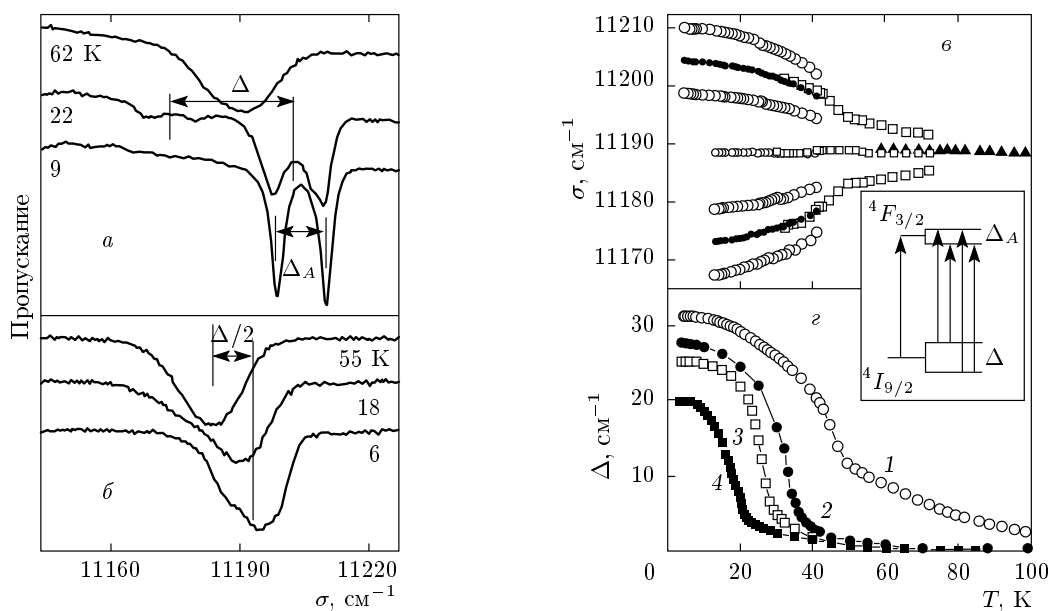


Рис. 2. Спектры поглощения составов $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ с $x = 1$ (а) и $x = 0.25$ (б) при различных температурах в области перехода ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{3/2}$ в ионе Nd^{3+} (Δ и Δ_A — расщепления соответственно основного и возбужденного уровней). в) Температурные зависимости положений спектральных линий для Nd_2BaNiO_5 (аппроксимация спектра суммой четырех (\circ) и двух (\square) контуров гауссовой формы, а также одним контуром (\blacktriangle); \circ , \bullet , \square — соответственно положения средней частоты для четырех контуров (\circ), для двух низкочастотных и для двух высокочастотных компонент четырехкомпонентного спектра (\bullet), для двух контуров (\square). г) Температурные зависимости расщепления основного кramerсовского дублета Δ иона Nd^{3+} в $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ с $x = 1$ (1), 0.75 (2), 0.5 (3), 0.25 (4). На вставке представлена схема расщепления кramerсовских дублетов иона Nd^{3+}

ется для различных кластеров типа $Nd(Nd_zY_{1-z})_2$, где z пробегает значения от нуля до четырех (число ближайших кристаллографических позиций редкоземельного элемента). Наличие неэквивалентных центров неодима приводит к заметному уширению спектральных линий, и расщепившиеся линии не разрешаются. При уменьшении температуры спектр деформируется из-за вымерзания низкочастотных компонент, вызванного опустошением верхнего энергетического уровня основного кramerсовского дублета, расщепленного внутренним магнитным полем (рис. 2б). Используя результаты моделирования расщеплений для Nd_2BaNiO_5 , мы определяли величину $\Delta/2$ для соединений $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$ с $x < 1$ по положению «центра масс» спектральной линии относительно нерасщепленной линии, взятой при более высокой температуре. Положение «центра масс» спектральной линии смещается, отражая изменение величины расщепления кramerсовского дублета.

Используя спектры, измеренные при разных температурах, мы получили расщепление основного состояния иона Nd^{3+} в зависимости от температуры, $\Delta(T)$, для всех исследуемых соединений, как пока-

зано на рис. 2г. С уменьшением концентрации неодима величина расщепления уменьшается. Величина расщепления для Nd_2BaNiO_5 согласуется с результатами нейтронографических исследований [8], где в спектре возбуждений была обнаружена мода 4 мэВ, соответствующая спектру неодима. Для всех исследованных соединений температура, при которой наблюдается точка перегиба на кривой $\Delta(T)$, совпадает с температурой λ -аномалии на зависимости $C(T)$ и является температурой магнитного упорядочения T_N , которая уменьшается с уменьшением x : $T_N = 46.0 \pm 0.5$ К для $x = 1$, $T_N = 37.0 \pm 0.5$ К для $x = 0.75$, $T_N = 29.0 \pm 0.5$ К для $x = 0.50$, $T_N = 17.0 \pm 0.5$ К для $x = 0.25$. Эти значения хорошо согласуются с данными нейтронографических исследований для этих соединений [8].

Как показали результаты спектроскопических исследований, для всех исследованных соединений второй кramerсовский дублет иона Nd^{3+} отстоит от первого на величину около 140 см^{-1} . Увеличение заселенности второго и вышестоящих дублетов с повышением температуры, а также уменьшение решеточного вклада в теплоемкость, вызван-

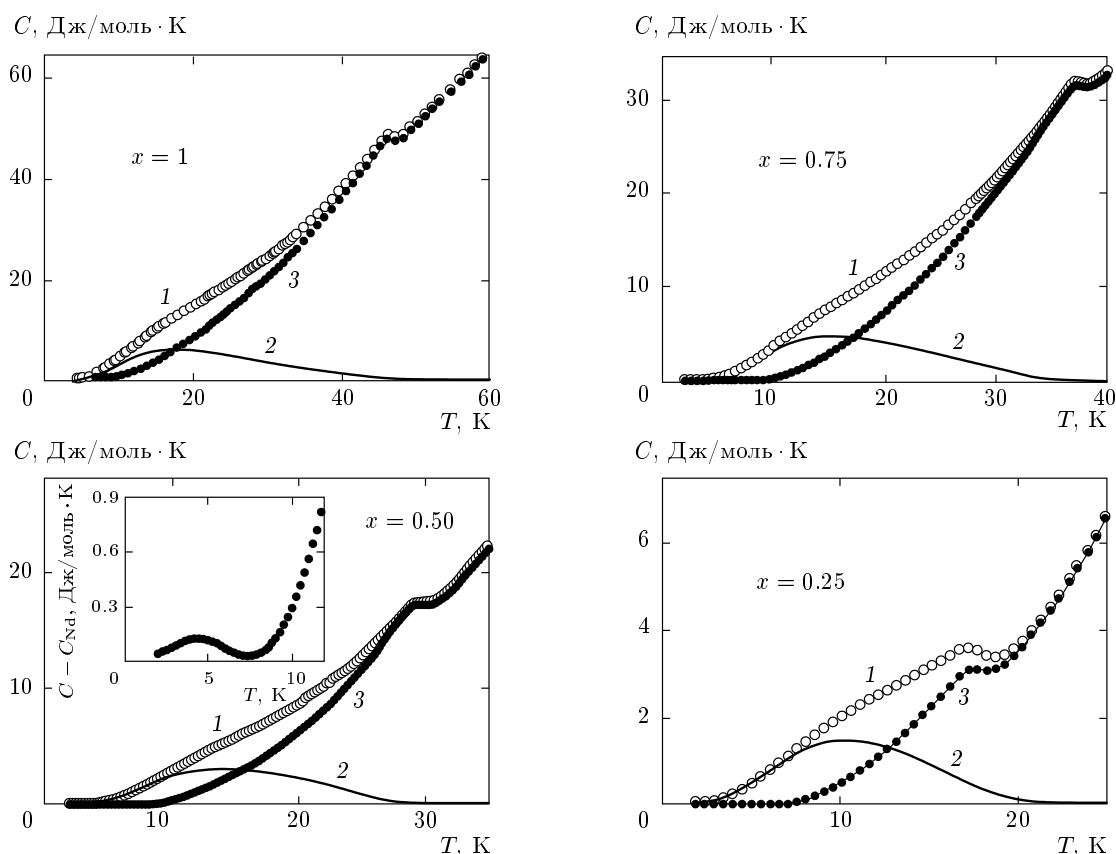


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ (кривые 1) $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$. Сплошные кривые 2 — вклад подсистемы неодима C_{Nd} в полную теплоемкость. Кривые 3 — результат вычитания вклада подсистемы неодима из экспериментальной зависимости. На вставке представлена низкотемпературная аномалия Шоттки (для соединения с $x = 0.50$), выявленная при вычитании вклада ионов Nd^{3+} с расщеплением Δ из экспериментальной зависимости

ное различием масс ионов Nd^{3+} и Y^{3+} , обуславливают уменьшение величины теплоемкости с уменьшением концентрации ионов неодима в соединениях $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$. В низкотемпературной области только первый крамерсовский дублет вносит вклад в магнитные свойства $(Y_{1-x}Nd_x)_2BaNiO_5$. Аномалия Шоттки (рис. 3) на зависимости $C(T)$ обусловлена изменением заселенности уровней основного крамерсовского дублета ионов Nd^{3+} , расщепленного внутренним магнитным полем, возникающим при упорядочении. Используя температурные зависимости расщепления основного состояния иона Nd^{3+} , мы оценили вклад подсистемы неодима в полную теплоемкость системы:

$$C_{Nd}(T) = 2xR \left(\frac{\Delta(T)}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\Delta(T)/kT)}{[\exp(\Delta(T)/kT) + 1]^2},$$

где k — постоянная Больцмана. Здесь множитель $2x$ показывает, что в формульной единице содержится

два редкоземельных иона с концентрацией x . Теоретическая зависимость $C_{Nd}(T)$ хорошо согласуется с экспериментальной в области максимума аномалии Шоттки. В области низких температур вычитание вклада подсистемы неодима $C_{Nd}(T)$ из экспериментальной зависимости $C(T)$ дает еще одну аномалию Шоттки на полученной температурной зависимости величины $C - C_{Nd}$, которая представлена на вставке к рис. 3 для соединения с $x = 0.5$. Величина этой второй аномалии Шоттки в исследованных соединениях различна, а температура, при которой она наблюдается, практически не зависит от концентрации неодима. Температура максимума (около 5 К) соответствует расщеплению основного крамерсовского дублета иона неодима, $\Delta_1 \approx 8 \text{ см}^{-1}$ (при низких температурах). Наличие низкотемпературной аномалии Шоттки, по-видимому, связано с парамагнитными примесями, создающими во всех исследованных соединениях одинаковое внутреннее магнитное поле,

действующее на небольшую часть ионов неодима. Оценки показывают, что основной вклад в магнитные свойства системы вносят ионы Nd^{3+} с расщеплением Δ (примерно 95 % от общего числа ионов неодима в соединении). Остальные 5 % приходятся на долю ионов Nd^{3+} с расщеплением Δ_1 . На рис. 3 сплошной линией представлен вклад всей подсистемы неодима для каждого исследованного соединения. На температурной зависимости, полученной после вычитания вклада подсистемы неодима из экспериментальной зависимости $C(T)$, λ -аномалия становится четко выраженной.

Представленные в настоящей работе экспериментальные данные калориметрических и спектроскопических исследований квазиодномерных халдейновских магнетиков $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{BaNiO}_5$ составов $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25$ позволили выявить влияние иона Nd^{3+} на магнитные свойства системы. Во всех исследованных соединениях происходит магнитное упорядочение. Температура магнитного фазового перехода уменьшается с уменьшением концентрации неодима в соединении. В упорядоченном состоянии внутреннее магнитное поле приводит к расщеплению основного крэммеровского дублета иона Nd^{3+} . Локальные искажения структуры и кристаллического поля, вызванные заметным различием ионных радиусов Nd^{3+} и Y^{3+} , приводят к изменению спектров поглощения. Температурная зависимость величины расщепления, $\Delta(T)$, полученная из спектроскопических измерений, использовалась для расчета вклада подсистемы неодима в полную теплоемкость.

В заключение авторы выражают благодарность А. И. Желудеву за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-00690_а, 08-02-90401-Укр_а) и Программы Президиума

РАН «Квантовая физика конденсированных сред» (проект № 57).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Darriet and L. P. Regnault, *Sol. St. Comm.* **86**, 409 (1993).
2. V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada et al., *Phys. Rev. B* **49**, 9658 (1994).
3. T. Yokoo, S. Raymond, A. Zheludev et al., *Phys. Rev. B* **58**, 11424 (1998).
4. G. G. Chepurko, Z. A. Kazei, D. A. Kudrjavnsev et al., *Phys. Lett. A* **157**, 81 (1991).
5. E. García-Matres, J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez et al., *Sol. St. Comm.* **85**, 553 (1993).
6. A. Zheludev, J. M. Tranquada, T. Vogt et al., *Phys. Rev. B* **54**, 6437 (1996).
7. S. Okubo, M. Hayashi, H. Ohta et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **177**, 763 (1998).
8. A. Zheludev, S. Maslov, T. Yokoo et al., *Phys. Rev. B* **61**, 11601 (2000).
9. G. A. Stewart, S. J. Harker, M. Strecker et al., *Phys. Rev. B* **61**, 6220 (2000).
10. E. García-Matres, J. L. Martínez, and J. Rodríguez-Carvajal, *Eur. Phys. J. B* **24**, 59 (2001).
11. J. P. Sanchez, N. Kernavanois, E. Ressouche et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 434 (2001).
12. M. N. Popova, S. A. Klimin, E. P. Chukalina et al., *Phys. Rev. B* **68**, 1151 (2003).
13. A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York (1965).
14. E. A. Popova, A. N. Vasiliev, N. Tristan et al., in *Book of Abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow (2008), p. 424.