ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.622

ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА И ПЕРЕСЕЧЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, R = Dy, Ho, Er, Tm

А.А. Демидов, З.А. Казей, Н.П. Колмакова

(*кафедра общей физики для естественных факультетов*)

E-mail: kazei@plms.phys.msu.su

Рассчитаны эффект Зеемана, величины намагниченности и магнитной восприимчивости в изотермическом и адиабатическом режимах для соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в тетрагональной ($\delta \approx 1.0$) и орторомбической ($\delta \approx 0$) фазах с ионами Dy, Ho, Er и Tm. Показано, что существуют эффекты взаимодействия энергетических уровней редкоземельных ионов (кроссовер) для всех исследованных соединений. Усреднение магнитных характеристик для поликристаллических образцов позволило определить условия, для которых изучаемые эффекты можно наблюдать экспериментально на поликристаллах.

1. В соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R — редкоземельный ион или иттрий) редкоземельная (РЗ) и сверхпроводящая подсистемы, как известно, слабо взаимодействуют, о чем свидетельствует независимое магнитное упорядочение в РЗ-подсистеме, которое наблюдается при низких температурах как в сверхпроводящих, так и в несверхпроводящих образцах. Однако РЗ-ионы располагаются в структуре достаточно близко к «сверхпроводящим плоскостям» CuO_2 и могут служить идеальными датчиками, чувствительными к изменению локальной симметрии их окружения и распределению плотности заряда. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [1, 2] показывают, что для большинства медных сверхпроводников спектры РЗ-ионов, соответствующие переходам между уровнями основного мультиплета, расщепленного в кристаллическом поле (КП), дополнительно расщепляются на отдельные компоненты, спектральная плотность которых связана с уровнем допирования. Существенную информацию о КП несут также магнитные свойства в сильном магнитном поле, и в частности изменение спектра РЗ-иона в поле (эффект Зеемана) и пересечение уровней (кроссовер). Отметим, что кроссовер для исследуемого семейства соединений исследовался только теоретически и только для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в обеих фазах [3], однако ошибки при записи гамильтонианов КП и приближенный характер вычислений ставят под сомнение найденные количественные результаты.

Известно, что для РЗ-ионов в окисных соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в парамагнитной области определяющим является взаимодействие с КП, дипольные и обменные взаимодействия в них малы, и обусловленные ими температуры антиферромагнитного упорядочения составляют ~ 1 К. Настоящая работа посвящена теоретическому изучению влияния КП на магнитные характеристики соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с РЗ-ионами Dy, Ho, Er, Tm для значений параметра δ, соответствующих тетрагональной и орторомбической структурам, и сравнительному анализу эффектов КП для исследуемых и других окисных соединений.

2. Для расчета эффекта Зеемана и магнитных характеристик в сильном магнитном поле использовался гамильтониан, представляющий собой сумму гамильтониана КП и зеемановского члена:

$$\mathcal{H} = \sum_{n,m} \alpha_n B_n^m O_n^m - g_J \mu_B \mathbf{JH}, \qquad (1)$$

где $n = 2, 4, 6$; $m \leqslant n$; $m = 0, 2, 4, 6$ — для орторомбической симметрии; $m = 0, 4$ — для тетрагональной симметрии.

В (1) O_n^m — эквивалентные операторы, $\alpha_2 = \alpha_J$, $\alpha_4 = \beta_J$, $\alpha_6 = \gamma_J$ — коэффициенты Стевенса, B_n^m — параметры КП, g_J — фактор Ланде, $\mathbf{J}$ — оператор углового момента иона R^{3+}. При расчете адиабатических кривых намагничивания в случае ван-флековских ионов Ho^{3+} и Tm^{3+} учитывалось сверхтонкое взаимодействие, без которого соответствующие расчеты некорректны. При этом в гамильтониан (1) дополнительно включался спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия в обычной форме (см., напр., [4]).

Магнитокалорический эффект ΔT для адиабатического режима намагничивания рассчитывался для каждого значения поля с шагом $\Delta H = 0.1$ кЭ путем численной диагонализации полного гамильтониана (1) по формуле

$$\Delta T = -T \frac{\partial M}{\partial T_H} \frac{\Delta H}{C_H}, \qquad (2)$$

где M — намагниченность, C_H — полная теплоемкость образца в расчете на формульную единицу, включающая решеточную (температура Дебая $\Theta_D = 330$ К [5]), электронную и ядерную теплоемкости.

3. Параметры КП для соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для орто- и тетрафазы известны, в частности, из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [6–9]. Используемые нами параметры КП для соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ тетрагональной симметрии приведены в табл. 1 вместе с параметрами КП других тетрагональных соединений RPO_4. Характерной особенностью КП тетрагональных $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ является то, что отношение диагональных и недиагональных параметров четвертого B_4^0/B_4^4 и шестого B_6^0/B_6^4 порядков близко к их значению для кубической симметрии, т. е. к величинам 1/5 и $-1/21$ соответственно. Например, для Dy-соединения в кристаллографической системе координат (не совпадающей с локальной системой) имеем $B_4^0/B_4^4 \approx -0.209$ и $B_6^0/B_6^4 \approx 0.037$. Таким образом, искажение симметрии локального окружения РЗ-иона по отношению к кубической связано главным образом с параметром второго порядка B_2^0. Для РЗ-соединений со структурой циркона эти величины очень далеки от отношений для кубической симметрии [10] (см. табл. 1). Такая закономерность указывает на меньшее отклонение симметрии кислородного додекаэдра от кубической в тетрагональных и орторомбических соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по сравнению с цирконами и гранатами соответственно, которое для орторомбических соединений обсуждалось, например, в работе [11].

Таблица 1

Параметры КП для тетрагональных соединений $RBa_2Cu_3O_6$ и RPO_4

Соединение	B_2^0, см$^{-1}$	B_4^0, см$^{-1}$	B_6^0, см$^{-1}$	B_4^4, см$^{-1}$	B_6^4, см$^{-1}$	Ссылки
$DyBa_2Cu_3O_6$	127	−191	15	912	405	[6]
$DyPO_4$	140	15	−40	712	10	[10]
$HoBa_2Cu_3O_6$	167	−230	27.5	1041	900	[7]
$HoPO_4$	184	2,8	−42	715	37	[10]
$ErBa_2Cu_3O_6$	51	−271	29	1261	843	[8]
$ErPO_4$	140	19	−33	794	100	[10]
$TmBa_2Cu_3O_6$	32	−250	32	1335	807	[9]
$TmPO_4$	179	33	−47	687	42	[10]

Как показывают наши расчеты, меньшее искажение проявляется в меньшей анизотропии начальной восприимчивости в соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, чем в цирконах и гранатах, в частности, начальная восприимчивость $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ становится практически изотропной при $B_2^0 = 0$. Общеизвестным фактом для РЗ-металлов [12] и цирконов [13] является смена направления легкого намагничивания при высокой температуре: переход от легкой оси к легкой плоскости (или, наоборот, от легкой плоскости к легкой оси — в зависимости от знака B_2^0) при переходе от Ho к Er, когда изменяется знак коэффициента Стевенса α_J. Разные знаки параметра B_2^0 в ванадатах RVO_4 и фосфатах RPO_4 ответственны за разный тип анизотропии в этих тетрагональных соединениях. Эта же закономерность для анизотропии начальной восприимчивости прослеживается в соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при комнатной температуре, тогда как при более низкой температуре возможна смена направления легкого намагничивания, что имеет место, например, для Ho-соединения (табл. 2).

4. Расчеты эффекта Зеемана, изотермических и адиабатических кривых намагничивания и дифференциальной восприимчивости показали, в частности, что существует взаимодействие энергетических уровней РЗ-ионов, которое имеет место для разных направлений и величин магнитного поля в зависимости от типа иона. Явление кроссовера, как известно (см., напр., [14]), состоит в пересечении (или сближении) нижних энергетических уровней и при низких температурах проявляется в виде скачков на кривых намагничивания. В табл. 2 представлены полученная при наших расчетах информация об анизотропии начальной восприимчивости (направления легкого и трудного намагничивания), величины полей кроссовера и скачков намагниченности при кроссовере, а также начальное ($H = 0$) расщепление нижних уровней основного мультиплета для соединений $RBa_2Cu_3O_6$ с РЗ-ионами от Dy до Tm. Отметим, что для орторомбической симметрии ($\delta < 0.6$) все величины в табл. 2 изменяются не очень существенно, качественное изменение состоит только в появлении небольшой анизотропии начальной магнитной восприимчивости в базисной плоскости. Для соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ удивительным фактом является существование кроссовера при направлении внешнего магнитного поля вдоль оси легкого намагничивания, в то время как известные нам случаи кроссовера с наименьшей величиной критического поля H_c для РЗ-парамагнетиков имеют место при направлении поля вдоль оси трудного намагничивания.

5. Обсудим более подробно явление кроссовера в Ho-соединении, поскольку значение его критического поля находится в диапазоне, удобном для экспериментального исследования (табл. 2). На изотермических кривых намагничивания $HoBa_2Cu_3O_6$ для основных кристаллографических направлений в широком интервале значений поля (рис. 1) хорошо видны все три скачка намагниченности, указанные в табл. 2. Они связаны с пересечением энергетических уровней, как видно из врезки на рис. 1, где приведен эффект Зеемана вблизи поля кроссовера при $H \parallel [001]$ в относительно слабых полях. При намагничивании в импульсных полях температура образца вблизи кроссовера меняется достаточно сильно и по-разному для различных начальных температур

Таблица 2

Магнитные характеристики тетрагональных соединений $RBa_2Cu_3O_6$ при низких температурах

Соединение	Направление легкого намагничивания	Направление трудного намагничивания	Направление поля	H_c, кЭ	ΔM, μ_B	Δ, см$^{-1}$
$DyBa_2Cu_3O_6$	[001]	[110]	$H \parallel [110]$ $H \parallel [001]$	~900 ~3500 ~500 ~2600	~1.2 ~1.2 ~1.2 ~1.2	22
$HoBa_2Cu_3O_6$	[100]	[001]	$H \parallel [100]$ $H \parallel [001]$	~3500 ~ 41.5 ~1100	~3 ~1.5 ~1	9
$ErBa_2Cu_3O_6$	[100]	[001]	$H \parallel [110]$ $H \parallel [001]$	~890 ~390	~2 ~2.5	64
$TmBa_2Cu_3O_6$	[110]	[001]	$H \parallel [100]$	~5100	~1	127

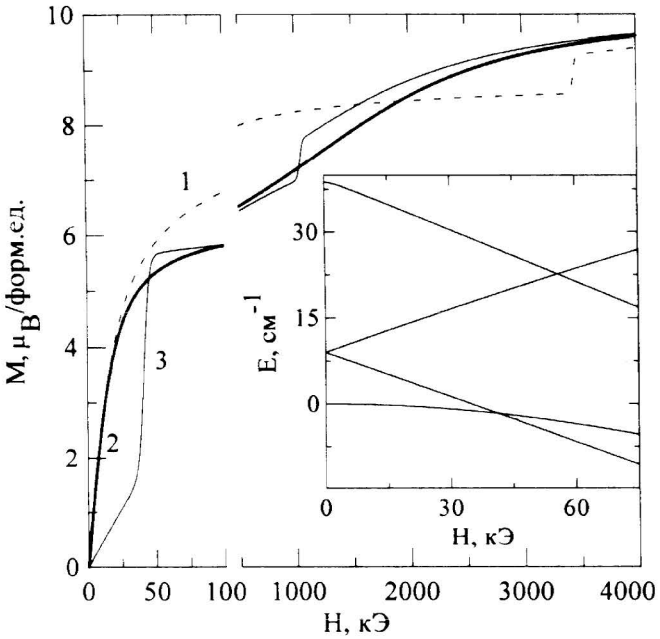

Рис. 1. Изотермические кривые намагничивания соединения $HoBa_2Cu_3O_6$ при $T = 0.5$ К для разной ориентации поля: $H \parallel [100]$ (*1*), $H \parallel [110]$ (*2*), $H \parallel [001]$ (*3*). На врезке показан эффект Зеемана при $H \parallel [001]$ (приведены четыре нижних энергетических уровня основного мультиплета)

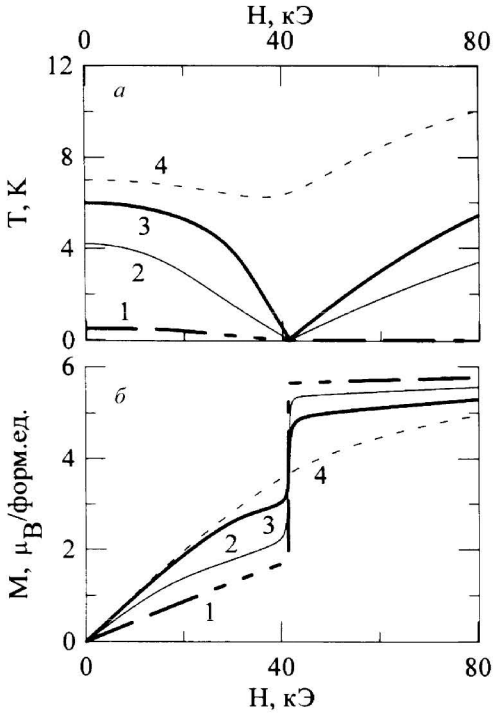

Рис. 2. Адиабатические кривые намагничивания (*б*) и магнитокалорический эффект (*а*) соединения $HoBa_2Cu_3O_6$ при $H \parallel [001]$ для разных начальных температур: $T_0 = 0.5$ (*1*), 4.2 (*2*), 6 (*3*) и 7 К (*4*)

(рис. 2, *а*). Для начальной температуры $T_0 = 4.2$ К в поле кроссовера образец остывает до ~ 0.01 К. Напомним, что расчет магнитокалорического эффекта для $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ проводился с учетом сверхтонкого взаимодействия, которое необходимо учитывать в случае синглетных парамагнетиков. Из сравнения кривых *3* и *4* на рис. 2, *а, б* видно, что характер адиабатических кривых намагничивания, как и магнитокалорического эффекта, сильно меняется с повышением температуры в характерном узком диапазоне, определяемом электронной структурой РЗ-иона, которая формируется кристаллическим полем (см. также [15]).

Рассмотрим для сравнения также результаты, полученные для $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, содержащего крамерсовские ионы Er. В обеих фазах кроссовер наблюдается при ориентации поля вдоль осей, соответствующих трудному [001] и промежуточному [110] направлению намагничивания (рис. 3). В тетрагональной фазе величины критических полей составляют 390 и 890 кЭ, в ортофазе первое значение увеличивается до ~570 кЭ, а второе уменьшается до ~830 кЭ, т. е. критические поля в ортофазе сближаются. В отличие от Но-соединения скачки на изотермах намагничивания $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ наблюдаются вплоть до температур ~10 К, поскольку в полях $H \lesssim H_c$ дифференциальная восприимчивость dM/dH меньше и скачок виден лучше. Наоборот, в адиабатическом режиме скачки достаточно быстро

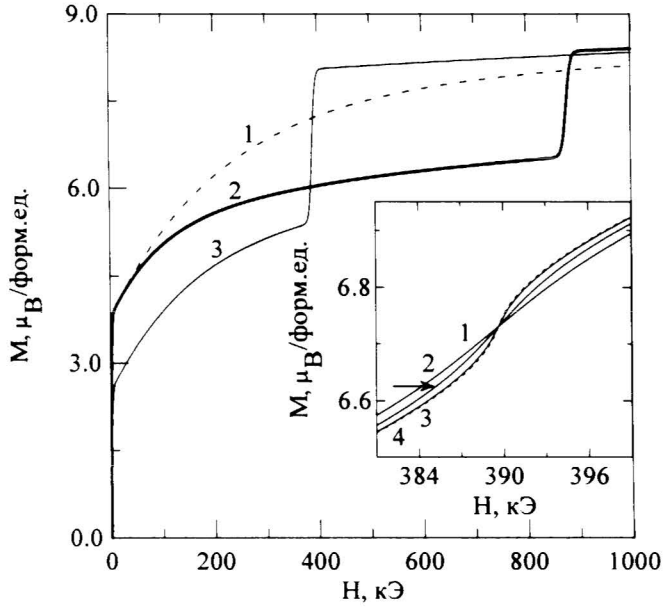

Рис. 3. Изотермические кривые намагничивания соединения $ErBa_2Cu_3O_6$ при $T = 0.5$ К для разной ориентации поля: $H \parallel [100]$ (*1*), $H \parallel [110]$ (*2*), $H \parallel [001]$ (*3*). На врезке показаны адиабатические кривые намагничивания $ErBa_2Cu_3O_6$ при $H \parallel [001]$ для разных начальных температур: $T_0 = 6$ (*1*), 4.2 (*2*), 0.5 (*3*) и 0.1 К (*4*)

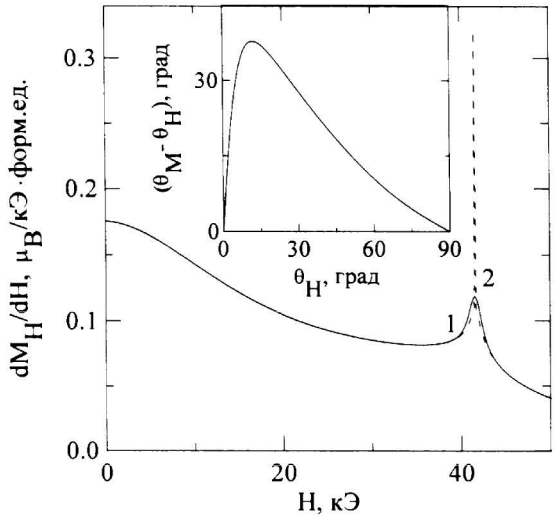

Рис. 4. Усредненная дифференциальная магнитная восприимчивость dM_H/dH для поликристалла $HoBa_2Cu_3O_6$ в изотермическом (кривая *1*, $T = 0.1$ К) и адиабатическом (кривая *2*, $T_0 = 1.5$ К) режимах. На врезке показана зависимость угла между направлениями магнитного момента и магнитного поля от ориентации поля в плоскости (010) при $T = 1.5$ К и $H = 38$ кЭ

размываются, так что уже для начальной температуры $T_0 = 6$ К не видны (врезка на рис. 3). Это отличие связано с различным характером магнитокалорического эффекта для двух соединений. Большая величина намагниченности Er-соединения в слабом поле приводит к значительному нагреванию образца при $H < H_c$ (~ 20 К), так что минимальная температура при охлаждении в критическом поле не столь низкая, как для Ho-соединения.

С целью выяснения возможности экспериментального наблюдения рассмотренных эффектов на обычных керамических образцах было проведено корректное усреднение магнитных характеристик для нетекстурированного поликристалла. Сходимость процедуры усреднения была достигнута при шаге $\Delta\theta \approx \Delta\varphi \approx 0.5°$ по углам θ и φ, задающим ориентацию поля в кристаллографической системе координат. При расчетах учитывался известный эффект КП, состоящий в отклонении магнитного момента от направления магнитного поля. Этот эффект продемонстрирован для $HoBa_2Cu_3O_6$ на врезке к рис. 4, где показана зависимость угла между направлениями магнитного момента и внешнего магнитного поля от ориентации внешнего поля в плоскости (010) в изотермическом режиме при $T = 1.5$ К вблизи поля кроссовера ($H = 38$ кЭ, полярный угол θ отсчитывается от оси [001]). Расчеты показали, что в изотермическом режиме аномалия, связанная с кроссовером, наблюдается на поликристалле при $T \leqslant 0.1$ К. В адиабатическом режиме пик дифференциальной восприимчивости остается очень острым вплоть до начальной температуры $T_0 = 1.5$ К, но очень быстро уменьшается по величине при дальнейшем повышении температуры (рис. 4). Отметим, что при усреднении магнитокалорический эффект в адиабатическом режиме рассчитывался отдельно для каждого кристаллита в предположении, что температура по образцу не успевает выровняться. Это предположение, на наш взгляд, является вполне оправданным для обычно используемых импульсных режимов измерений.

6. Проведенные расчеты показывают, что у всех исследованных соединений $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ существуют эффекты пересечения уровней, которые приводят к аномалиям магнитных характеристик, доступных для экспериментального наблюдения на моно- и поликристаллических образцах в импульсных полях. Подчеркнем, что учет обменного взаимодействия в РЗ-подсистеме может привести к снятию вырождения в энергетическом спектре при $H = H_c$ за счет появления магнитного упорядочения в базисной плоскости [14]. Однако этот интересный и достаточно сложный вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 00-02-17756).

Литература

1. *Allenspach P., Furrer A., Fauth F.* et al. // Physica B. 1995. **213–214**, No. 1. P. 78.
2. *Staub U., Mesot J., Guillaume M.* et al. // Phys. Rev. 1994. **B50**, No. 6. P. 4068.
3. *Завадский Э.А., Заворотнев Ю.Д.* // Сверхпроводимость: физ. хим. техн. 1991. **4**, №11. С. 2113.
4. *Bleaney B., Harley R.T., Ryan J.F.* et al. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1978. **11**, No. 12. P. 3059.

5. Landolt–Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 27f2, ed. H.P.J. Wijn. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 231.
6. *Allenspach P., Furrer A., Hulliger F.* // Phys. Rev. 1989. **B39**, No. 4. P. 2226.
7. *Allenspach P., Furrer A., Bruesch P.* et al. // Physica C. 1989. **157**, No. 1. P. 58.
8. *Mesot J., Allenspach P., Staub U.* et al. // Phys. Rev. 1993. **B47**, No. 10. P. 6027.
9. *Bakharev O.N., Dooglav A.V., Egorov A.V.* et al. // Appl. Magn. Reson. 1992. **B3**, No. 3. P. 613.
10. *Morin P., Kazei Z.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**, No. 4. P. 1289.
11. *Nekvasil V.* // Solid State Commun. 1988. **65**, No. 10. P. 1103.
12. *Ирхин Ю.П.* // УФН. 1988. **154**, № 2. С. 321.
13. *Kazei Z.A., Kolmakova N. P., Shishkina O.A.* // Physica B. 1998. **245**, No. 1. P. 164.
14. *Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И.* Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. М.: Наука, 1985.
15. *Казей З.А., Колмакова Н.П., Платонов В.В.* и др. // ЖЭТФ. 2000. **118**, № 3(9). С. 602.

Поступила в редакцию
10.12.01

УДК 669.017.3; 533.77

ВЕЙВЛЕТ-СГЛАЖИВАНИЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ КРИВЫХ

А.Ю. Лавренов

(*кафедра физики твердого тела*)

E-mail: anton@solst.phys.msu.su

Рассмотрена процедура вейвлет-сглаживания экспериментальных данных, представляющих собой совокупность шума и нескольких кривых, форма которых считается априорно известной. Показано, что вейвлет-сглаживание значительно эффективнее метода сглаживания Савицкого–Голая. Вейвлет-метод позволяет получить решение обратной задачи, устойчивое к выбору точки начального приближения, а также дает возможность определить количество кривых простой формы, на которые следует раскладывать экспериментальные данные.

Введение

Проблема решения обратной задачи существует дастаточно давно, но ее актуальность не снижается и в настоящее время. Избыточная, зашумленная информация вместе с недостатком знаний о природе явления приводит к тому, что анализ экспериментальных данных может дать несколько физических картин, причем выбор «правильной» оказывается затруднительным. В основе настоящей работы лежит анализ экспериментальных данных, полученных для насыщенных водородом сплавов Pd–Ta, Pd–Mo, Pd–Er и др. [1, 2]. В этих сплавах наблюдаются быстропротекающие процессы, из-за которых эксперимент нельзя повторить — в том смысле, что полученные в разных временных интервалах данные будут относиться к разным состояниям образца. Поэтому объективная процедура анализа экспериментальных результатов является важным моментом исследования.

Для образцов сплавов рентгеноструктурными методами определялись основные параметры внутреннего строения металлической матрицы. В результате эксперимента были получены дифракционные максимумы, состоящие из 100–200 точек. При разных измерениях для одного и того же образца изменялись положения дифракционных максимумов, их ширина и асимметрия, что указывало на многофазность исследуемой системы. В ряде случаев определить параметры получающихся фаз разложения однозначным образом было невозможно.

Наличие шума приводит к нескольким вариантам решения обратной задачи, т. е. разложение профиля на составляющие происходит по-разному в зависимости от того, где выбираются положения кривых разложения в качестве первого приближения. Еще одной проблемой является то, что принцип минимизации суммы квадратов невязок не всегда приводит к физически правильному результату. Например, чем большее количество фаз входит в разложение, тем более точно можно подобрать профиль, однако некоторые кривые оказываются уже, чем аппаратная ошибка, и их надо исключить из рассмотрения. В этих процедурах отсутствуют твердые критерии, и выбор того или иного решения может оказаться субъективным.

Для того чтобы лучше выявить особенности структуры, обычно применяется процедура сглаживания методом Савицкого–Голая полиномами второй степени по девяти точкам. Количество точек подбирается так, чтобы на сглаженной кривой оставалось «оптимальное» число деталей. Большая часть шума устраняется этим методом, однако некоторая остаю-