

Особенности поведения магнитных подсистем в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$.

Е.А. Попова¹, С.А. Климин², М.Н. Попова², R. Klingeler³, N. Tristan⁴, B. Büchner⁴,

А.Н. Васильев⁵

¹ *Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028 Москва, Россия*

² *Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Москва, Россия*

³ *Kirchhoff Institute for Physics, University of Heidelberg, INF 227 69120, Heidelberg, Germany*

⁴ *Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden, 01171 Dresden, Germany*

⁵ *МГУ им М.В. Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва, Россия*

Исследованы температурные зависимости теплоемкости $C(T)$, магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и величины расщепления $\Delta(T)$ основного крамерсовского дублета иона Nd^{3+} в цепочечном магнетике $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$. Антиферромагнитный фазовый переход проявляется в виде аномалий на всех указанных зависимостях. Оценены параметры взаимодействия Nd-Ni и Nd-Nd. На полевой зависимости намагниченности $M(B)$ обнаружено две аномалии. Сильная анизотропия не позволяет магнитным моментам иона Nd^{3+} отклоняться от оси c кристалла даже в присутствии внешнего магнитного поля. Обсуждаются процессы намагничивания и проявление внутренних особенностей цепочки со спином $S=1$.

Введение.

Интерес к изоструктурным соединениям с общей химической формулой $R_2\text{BaNiO}_5$ (R - редкоземельный ион или ион иттрия), обусловлен существенно одномерным характером их магнитных свойств. В кристаллической структуре $R_2\text{BaNiO}_5$ (пространственная группа $Immm$) слегка сплюснутые октаэдры NiO_6 , соединяясь друг с другом через апикальный кислород, формируют цепочки, направленные вдоль кристаллографической оси a , что позволяет говорить о

цепочках спинов $S(\text{Ni}^{2+}) = 1$. Цепочки не имеют общих ионов кислорода, между ними находятся ионы R^{3+} и Ba^{2+} [1]. Взаимодействие ионов R^{3+} с ионами Ni^{2+} осуществляется через базальные ионы кислорода NiO_6 октаэдров. Y_2BaNiO_5 является типичной халдейновской системой со спиновой щелью в спектре магнитных возбуждений порядка 10 meV [2 - 4]. В этом соединении магнитного упорядочения не происходит, по крайней мере, вплоть до температур ~ 100 мК [4]. Полная или частичная замена иона Y^{3+} на редкоземельный магнитный ион R^{3+} приводит к антиферромагнитному упорядочению. Для соединений $R_2\text{BaNiO}_5$ температура Нееля находится в диапазоне от 12 К ($R=\text{Tm}$) до 65 К ($R=\text{Tb}$) [5 - 15]. Упругое рассеяние нейтронов показывает, что в упорядоченном состоянии магнитная структура редкоземельной и никелевой подсистем характеризуется одним и тем же волновым вектором $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$ [11 - 13]. Ориентация магнитных моментов по отношению к кристаллографическим осям определяется анизотропией редкоземельного иона [13 - 15]. Неупругое рассеяние нейтронов показывает, что халдейновская щель в спектре магнитных возбуждений никеля сохраняется как в парамагнитной области, так и в упорядоченном состоянии. Таким образом, в упорядоченном состоянии наблюдается парадоксальное сосуществование халдейновской фазы и спиновых волн [16 - 18]. В этой ситуации не вполне понятно, как будет вести себя никелевая подсистема при измерении термодинамических характеристик: либо как классический антиферромагнетик с анизотропным поведением магнитных свойств, либо как халдейновская система с изотропным экспоненциальным стремлением к нулю магнитной восприимчивости при $T \rightarrow 0$. Особенности халдейновской системы в $R_2\text{BaNiO}_5$ могут проявиться в низкотемпературной области, так же, как они были выявлены в процессе теоретического и экспериментального исследования допированного Y_2BaNiO_5 . Немагнитные примеси Zn^{2+} и Mg^{2+} , замещающие никель, дают прямые разрывы цепочек. ЭПР [19, 20] и ЯМР [21] исследования показали, что на концах сегментов цепочек возникают нескомпенсированные спины $S=1/2$.

Примесь Ca^{2+} , занимающая позицию Y^{3+} , приводит к образованию дырок внутри цепочки и новых магнитных состояний внутри халдейновской щели [22, 23].

В настоящей работе исследованы магнитные свойства неодимового никелата $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ по результатам изучения намагниченности, теплоемкости и спектроскопии f - f переходов в ионе Nd^{3+} . На основе спектроскопических данных определен вклад неодимовой подсистемы в теплоемкость, температурную и полевую зависимости намагниченности. Обсуждаются процессы намагничивания и проявление внутренних особенностей цепочки со спином $S=1$.

Эксперимент.

Поликристаллические образцы $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ были получены методом твердофазного синтеза по процедуре, описанной в работе [10]. Качество и состав образцов контролировалось рентгеновскими методами. Температурные зависимости намагниченности при охлаждении в поле (FC) и без поля (ZFC) были получены в магнитном поле 0.01 Т в температурном диапазоне 1.8 – 350 К на магнетометре MPMS-XL5 SQUID (Quantum Design). Температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 5 – 300 К в отсутствии внешнего магнитного поля измерена релаксационным микрокалориметром “Termis”. Полевые зависимости намагниченности в полях до 15 Тл при разных температурах были измерены вибрационным магнетометром (VSM) [24], скорость развертки магнитного поля магнетометра составляет 0.2 Тл/мин. Измерения в полях до 50 Тл проводились на импульсном магнетометре с длительностью импульса 0.05 с. Оптические измерения в спектральном диапазоне 10000–15000 см^{-1} в интервале температур 4.2 – 300 К проведены на фурье-спектрометре BOMEM DA3.002.

Экспериментальные результаты.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$, измеренные в поле $B = 0.01$ Тл в режимах ZFC и FC, показаны на рис. 1а и 1б. Температурная зависимость теплоемкости представлена на рис.1с. При высоких

температурах магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса. λ -аномалия на зависимости $C(T)$ и слабовыраженная аномалия на зависимости $\chi(T)$ при $T_N = 47$ К указывают на антиферромагнитный фазовый переход. Температура этого перехода хорошо согласуется с данными спектроскопических [5, 14] и нейтронных исследований [7]. Широкий максимум (аномалия Шоттки), обнаруженный на зависимостях $C(T)$ и $\chi(T)$ при температурах ниже T_N , обусловлен перераспределением электронов при изменении температуры на подуровнях основного кramerсовского дублета иона Nd^{3+} , расщепленного внутренним полем, возникающим при упорядочении. На зависимости $\chi(T)$, измеренной в режиме ZFC при температуре ≈ 3 К обнаружена дополнительная аномалия. Кроме того, в низкотемпературной области наблюдается отличие в поведении магнитной восприимчивости, измеренной в режимах ZFC и FC, что характерно для спин-стекольного состояния.

Полевые зависимости намагниченности $M(B)$ при разных температурах и производные dM/dB представлены на рис.2. На зависимости $M(B)$ при низких температурах отчетливо видны две аномалии в поле $B_{cr1} = 9.4$ Тл ($T = 4.2$ К) и $B_{cr2} = 16.2$ Тл ($T = 4.2$ К) (рис.2а). Заметим, что в работе [5] аналогичные аномалии были зарегистрированы при $B_{cr1} = 11$ Тл ($T = 4.2$ К) и $B_{cr2} = 18$ Тл ($T = 4.2$ К), однако их природа не обсуждалась. С ростом температуры аномалии смещаются в сторону более высоких полей. Исследование поведения аномалии при первом критическом поле B_{cr1} , проводившееся в диапазоне температур от 1.5 К до 60 К (рис.2б), показало, что эта аномалия исчезает при $T=15$ К, что значительно меньше, чем температура антиферромагнитного перехода ($T_N = 47$ К). Это, в свою очередь, не характерно, например, для спин-флоп перехода, поскольку при таком спин-переориентационном переходе смещение критического поля перехода в сторону более высоких полей происходит вплоть до температуры антиферромагнитного перехода. В статье [25] для монокристалла Nd_2BaNiO_5 были представлены полевые

зависимости намагниченности M_a , M_b и M_c , измеренные вдоль кристаллографических осей a , b и c при $T = 4.2$ К. Эти зависимости показаны на рис.3а линиями, а тонкая сплошная линия представляет среднее значение намагниченности $M=(M_a+M_b+M_c)/3$, которое можно было бы сравнивать с результатами для поликристаллического образца. Сравнение этих данных с результатами эксперимента, проведенного нами для поликристаллического Nd_2BaNiO_5 , показывает, что значения критических полей и значения величины намагниченности одинаковы, при учете того, что в реальном поликристалле все переходы происходят более плавно. Отметим, что авторы работы [25], не дают интерпретации своих результатов. Объяснить процессы намагничивания возможно, если известны особенности взаимодействия магнитных подсистем в Nd_2BaNiO_5 .

Для определения вклада Nd подсистемы в теплоемкость, температурную и полевою зависимости намагниченности, мы провели исследование оптических спектров. На рис.4а представлены спектры поглощения Nd_2BaNiO_5 при различных температурах в области оптического перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ в ионе Nd^{3+} . Мультиплет $^4F_{3/2}$ состоит из двух крамеровских дублетов. Показан переход на нижний дублет. В парамагнитном состоянии в данной спектральной области наблюдается одна линия. В магнитно упорядоченном состоянии появляются четыре линии, соответствующие переходам между компонентами расщепленных крамеровских дублетов. Напомним, что никакое возмущение, кроме магнитного поля, внешнего или внутреннего, возникающего при магнитном упорядочении, не может снять крамеровское вырождение. Таким образом, наблюдаемое расщепление спектральной линии однозначно указывает на установление магнитного порядка – оно сопровождается появлением внутреннего магнитного поля на ионах Nd^{3+} .

Обсуждение результатов эксперимента.

Магнитная система $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ содержит два вида магнитных ионов Ni^{2+} ($S = 1$) и Nd^{3+} ($S = 3/2$, $L = 6$, $J = 9/2$). Значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 5.06 \mu_B$ (здесь μ_B – магнетон Бора), оцененное из экспериментальных данных высокотемпературной части ($T > 100$ K) магнитной восприимчивости, близко к значению $\mu_{\text{eff}} = 5.12 \mu_B$ для свободного иона Nd^{3+} в данном соединении с двумя ионами неодима в формульной единице (μ_B – магнетон Бора). Это означает, что в высокотемпературной области никель практически не вносит вклад в магнитную восприимчивость. Это возможно только в том случае, если никель в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ ведет себя так же, как в халдейновской системе Y_2BaNiO_5 . Магнитная восприимчивость Y_2BaNiO_5 имеет широкий максимум при $T \sim 300$ K [3], характерный для низкоразмерных систем. Значение магнитной восприимчивости в Y_2BaNiO_5 в максимуме составляет $8 \cdot 10^{-4}$ (emu/mol), что более чем на порядок меньше значения магнитной восприимчивости в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ при 300 K. Таким образом, в термодинамических измерениях при $T > 100$ K никелевая цепочка ведет себя как халдейновская система со щелью в спектре магнитных возбуждений. Это положение согласуется с данными неупругого рассеяния нейтронов [7].

В упорядоченном состоянии рассчитать вклад никелевой подсистемы в магнитную восприимчивость и теплоемкость не представляется возможным, поскольку, как уже упоминалось выше, не ясно, как ведет себя Ni подсистема в термодинамических измерениях, из-за парадоксального сосуществования халдейновской фазы и антиферромагнитного порядка. Однако, используя оптические экспериментальные данные, мы оценили вклад неодимовой подсистемы.

Кристаллическое поле расщепляет основное состояние $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} на пять крамерсовских дублетов. Спектроскопические данные показывают, что второй крамерсовский дублет расположен на 140 см^{-1} выше, чем основной [14]. Поэтому при температурах ниже 50 K вклад в магнитные свойства вещества вносит только основной крамерсовский дублет. Под действием внутреннего магнитного поля,

возникающего при упорядочении, все крамерсовские дублеты расщепляются. При этом для каждого перехода вместо одной спектральной линии, наблюдающейся в парамагнитной области, появляется четыре, соответствующие переходам с подуровней основного дублета на подуровни возбужденного дублета, как показано на вставке к рис.4а. Величина расщепления основного состояния Δ определялась по расстоянию между двумя спектральными линиями, соответствующим переходам с двух расщепившихся подуровней основного состояния мультиплета $^4I_{9/2}$ на один и тот же подуровень мультиплета $^4F_{3/2}$. На рис.4b представлена температурная зависимость величины расщепления $\Delta(T)$ основного крамерсовского дублета, полученная по данным спектроскопических измерений. Точка перегиба на зависимости $\Delta(T)$ соответствует антиферромагнитному упорядочению (см., например, [14]).

Температурная зависимость величины расщепления основного крамерсовского дублета иона Nd^{3+} была использована для оценки вклада неодимовой подсистемы в теплоемкость, температурную и полевую зависимости намагниченности. По данным нейтронных исследований [7] неодимовую и никелевую подсистемы можно представить как двухподрешеточные подсистемы. В отсутствие внешнего магнитного поля обе подрешетки неодима эквивалентны. Аномалия Шоттки на температурной зависимости теплоемкости обусловлена изменением заселенности подуровней основного крамерсовского дублета иона Nd^{3+} , расщепленного внутренним магнитным полем, появляющимся при упорядочении. Вклад двух подрешеток неодима выражается формулой:

$$C = 2R \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\Delta/kT)}{(1 + \exp(\Delta/kT))^2}, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, k – постоянная Больцмана. Множитель 2 показывает, что в формульной единице находятся два иона Nd^{3+} . Этот вклад в полную теплоемкость,

представленный сплошной линией на рис.1с, хорошо описывает аномалию Шоттки на зависимости $C(T)$.

Для расчета вклада подсистемы неодима в магнитную восприимчивость и намагниченность надо учесть, что в присутствии внешнего магнитного поля подрешетки неодима становятся неэквивалентными. Одна подрешетка с компонентами магнитных моментов, направленными вдоль внешнего магнитного поля, намагничивается, а другая подрешетка с противоположной ориентацией магнитных моментов размагничивается. Кроме того, для корректного описания вклада неодима в магнитную восприимчивость и намагниченность следует учесть не только поле, действующее на ион Nd^{3+} со стороны никелевой подсистемы B_{ex}^{Nd} , но также и взаимодействие магнитных моментов ионов Nd^{3+} между собой. Компоненты ($\alpha = a, b, c$) эффективного магнитного поля, действующего на ионы Nd^{3+} , принадлежащие к 1-ой и 2-ой подрешеткам определяются выражением [15]:

$$\begin{cases} B_{eff\ 1\alpha} = B_{\alpha} + \kappa_{11\alpha} M_{1\alpha}^{Nd} + \kappa_{12\alpha} M_{2\alpha}^{Nd} + B_{ex\ \alpha}^{Nd} \\ B_{eff\ 2\alpha} = B_{\alpha} + \kappa_{11\alpha} M_{2\alpha}^{Nd} + \kappa_{12\alpha} M_{1\alpha}^{Nd} - B_{ex\ \alpha}^{Nd} \end{cases}, \quad (2)$$

где B_{α} – компонента внешнего магнитного поля; $M_{1\alpha}^{Nd}$ и $M_{2\alpha}^{Nd}$ – компоненты магнитных моментов неодима 1-ой и 2-ой подрешетки. Параметры κ_{11} и κ_{12} – константы эффективного магнитного поля, действующего на ион неодима со стороны других ионов неодима, с тем же (κ_{11}) или противоположным (κ_{12}) направлением магнитного момента. Параметр κ_{11} определяется обменным взаимодействием Nd-O-Ni-O-Nd между магнитными моментами двух ионов Nd^{3+} вдоль оси b кристалла, которое осуществляется через одну и ту же $d_{x^2-y^2}$ орбиталь иона Ni^{2+} . Параметр κ_{12} определяется взаимодействием двух ионов Nd^{3+} , имеющих противоположную ориентацию магнитных моментов. Один из путей обмена Nd-O-Ni-O-Ni-O-Nd включает два иона Ni^{2+} с сильным антиферромагнитным обменом Ni-O-Ni вдоль спиновой цепочки, а другой путь проходит через апикальный ион O^{2-} октаэдра NiO_6 .

Разные значения эффективного поля, действующего на ионы Nd^{3+} , принадлежащие к 1-ой и 2-ой подрешеткам, приводят к разным значениям величины расщепления основного крэммеровского дублета ионов Nd^{3+} :

$$\Delta_{1,2} = \mu_B \sqrt{g_a^2 B_{\text{eff } 1,2 a}^2 + g_b^2 B_{\text{eff } 1,2 b}^2 + g_c^2 B_{\text{eff } 1,2 c}^2}, \quad (3)$$

где $g_a = 0.36$, $g_b = 0.94$, и $g_c = 5.4$ компоненты g -тензора основного состояния иона Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ [14]. В свою очередь, различие в величинах Δ_1 и Δ_2 приводит к разным значениям намагниченности двух подрешеток неодима. Раскладывая магнитные моменты $M_{1\alpha}^{\text{Nd}}$ и $M_{2\alpha}^{\text{Nd}}$ ионов неодима в ряд по степеням $(B_{\text{eff } 1\alpha} - (B_\alpha + B_{\text{ex } \alpha}^{\text{Nd}}))$ и $(B_{\text{eff } 2\alpha} - (B_\alpha - B_{\text{ex } \alpha}^{\text{Nd}}))$ для 1-ой и 2-ой подрешеток соответственно, мы получили следующие выражения для компонент магнитных моментов:

$$M_{1\alpha}^{\text{Nd}} = \frac{M_{0\alpha}^- \kappa_{12\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^+ + M_{0\alpha}^+ (1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^-)}{(1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^-)(1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^+) - \kappa_{12\alpha}^2 \chi_{\alpha\alpha}^- \chi_{\alpha\alpha}^+} \quad (4)$$

$$M_{2\alpha}^{\text{Nd}} = \frac{M_{0\alpha}^+ \kappa_{12\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^- + M_{0\alpha}^- (1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^+)}{(1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^-)(1 - \kappa_{11\alpha} \chi_{\alpha\alpha}^+) - \kappa_{12\alpha}^2 \chi_{\alpha\alpha}^- \chi_{\alpha\alpha}^+} \quad (5)$$

Здесь $M_{0\alpha}^\pm = 2 \frac{g_\alpha^2 B_{\text{eff } \alpha}^2 \mu_B^2}{2\Delta_{1,2}} \text{th}\left(\frac{\Delta_{1,2}}{2kT}\right)$ и $\chi_{\alpha\alpha}^\pm = \frac{\partial M_{0\alpha}^\pm}{\partial B} \Big|_{\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{\text{ex}}}$ - компоненты магнитных

моментов и магнитной восприимчивости в эффективном поле $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{\text{ex}}$, т.е. без учета взаимодействия между ионами Nd^{3+} . Если, например, внешнее магнитное поле $B \parallel a$, то $B_{\text{eff } a} = B \pm B_{\text{ex } a}$, $B_{\text{eff } b} = \pm B_{\text{ex } b}$, $B_{\text{eff } c} = \pm B_{\text{ex } c}$. Знаки «+» и «-» во всех приведенных выражениях относятся к 1-ой и 2-ой подрешеткам соответственно.

Полученные формулы (4) и (5) использовались для расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности подсистемы неодима при ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографических осей a , b и c . Для поликристаллического образца, вклад неодима в намагниченность определяется выражением $M^{\text{Nd}} = \sum_{\alpha=a,b,c} 0.5(M_{1\alpha} + M_{2\alpha})/3$,

а вклад в магнитную восприимчивость $\chi^{Nd} = N_A \sum_{\alpha=a,b,c} 0.5(M_{1\alpha} + M_{2\alpha})/3B$, где N_A – число Авагадро.

При расчете вклада неодимой подсистемы в магнитную восприимчивость $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ температурная зависимость поля $B_{ex}^{Nd}(T)$, действующего со стороны никелевой подсистемы, определялась из данных спектроскопических измерений по температурной зависимости $\Delta(T)$ расщепления основного кramerсовского дублета иона Nd^{3+} . При низких температурах $B_{ex}^{Nd} \approx 15.2$ Тл. Направление магнитного поля B_{ex}^{Nd} по отношению к кристаллографическим осям совпадает с направлением магнитных моментов ионов Ni^{2+} , которые по данным нейтронных исследований [7] лежат в плоскости (ac) кристалла и отклонены на угол 35° от оси c . Вклад неодимовой подсистемы в магнитную восприимчивость $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ представлен на рис. 1b толстой сплошной линией. Значения параметров $\kappa_{11z} = -1.62$ mol/emu, $\kappa_{12z} = -1.3$ mol/emu обеспечивают хорошее описание аномалии типа Шоттки на зависимости $\chi(T)$. Значения других компонент параметров κ_{11} и κ_{12} практически не влияют на результаты расчетов, что согласуется с сильной анизотропией магнитных свойств данного соединения. Отметим, что если положить $\kappa_{11} = \kappa_{12} = 0$, т.е. не учитывать взаимодействие ионов Nd^{3+} друг с другом, то положение максимума на расчетной кривой магнитной восприимчивости сильно смещено относительно максимума на экспериментальной кривой. Полученные значения параметров позволили установить, что магнитный момент неодима лежит вдоль оси c кристалла. Этот результат расчетов и полученная температурная зависимость величины магнитного момента неодима в упорядоченном состоянии полностью согласуются с результатами нейтронных исследований [7]. Таким образом, учет взаимодействия ионов Nd^{3+} друг с другом позволяет корректно описать аномалию Шоттки на зависимости $\chi(T)$ и температурную зависимость величины магнитного момента иона неодима.

Вклад подсистемы неодима в магнитную восприимчивость $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ не описывает аномалию при 3К, наблюдающуюся на зависимости $\chi(T)$, измеренной в режиме ZFC. Подобные аномалии, но при более низких температурах, наблюдались в слабо допированной халдейновской системе Y_2BaNiO_5 . Так, в случае замены Y^{3+} на Ca^{2+} различие в поведении магнитной восприимчивости, измеренной в режимах ZFC и FC, и смещение максимума на ас- восприимчивости с изменением частоты свидетельствуют о спин-стекольном состоянии [26]. При замене Ni^{2+} на немагнитную примесь Zn^{2+} или Mg^{2+} положение максимума на ас-восприимчивости не зависит от частоты [27]. Наличие примесей, в том числе и неконтролируемых примесей в номинально чистом Y_2BaNiO_5 , приводит к аномалии Шоттки на теплоемкости, появляющейся в присутствии внешнего магнитного поля и сдвигающейся в сторону более высоких температур при увеличении поля [28, 29].

Мы попытались объяснить аномалии на зависимости $\chi(T)$, наблюдающиеся в нашем эксперименте в области низких температур, по аналогии с объяснениями, которые были предложены в работах по исследованию допированного Y_2BaNiO_5 . Небольшая нестехиометрия по кислороду в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ может привести, так же, как в Ca-допированном Y_2BaNiO_5 , к образованию дырки на O 2p орбитали вдоль цепочки никеля. Конкуренция антиферро- и ферромагнитного обмена, возникающего между соседними ионами никеля, ведет к спин-стекольному состоянию. Вклад, связанный с образованием дырки на 2p орбитали кислорода внутри цепочки никеля, рассчитать трудно. Но сопоставление экспериментальных данных по теплоемкости для $\text{Y}_{1.088}\text{Ca}_{0.012}\text{BaNiO}_5$ и $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_5$ [29] показывает, что разные виды дефектов - дырки на 2p орбитали кислорода и разрывы цепочек, вызванные замещением ионов Ni^{2+} немагнитными примесями - приводят к аномалии Шоттки при одинаковой температуре, а величина аномалии примерно в два раза больше в случае дырки, при одинаковой концентрации дефектов. Учитывая этот факт и проводя расчет вклада, обусловленного разрывами цепочек, из моделирования нашей экспериментальной

зависимости $\chi(T)$ мы получаем оценку концентрации дефектов цепочки в нашем образце, о чем подробнее говорится ниже.

Наличие неконтролируемых немагнитных примесей в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, так же как в номинально чистом и Zn- или Mg- допированном Y_2BaNiO_5 , может привести к разрывам цепочек никеля и образованию системы сегментов цепочек разной длины. Нижний энергетический уровень сегмента цепочки четырехкратно вырожден [20]. Нескомпенсированные спины $S=1/2$, возникающие согласно модели VBS [30, 31] на концах сегментов цепочки, могут взаимодействовать друг с другом вдоль цепочки и через ионы Nd^{3+} (в нашем случае). Это взаимодействие ведет к расщеплению четырехкратно вырожденного уровня на синглетное ($S=0$) и триплетное состояния ($S=1$) [30], причем какое состояние (синглет или триплет) является основным, зависит от того, четное или нечетное число ионов Ni^{2+} содержит сегмент цепочки. Величина указанного расщепления Δ_1 зависит от длины сегмента цепочки [20]. Расщепление триплета Δ_2 на два подуровня, один из которых двухкратно вырожден, обусловлено анизотропией иона Ni^{2+} внутри цепочки. Анализ данных ЭПР спектроскопии, проведенный в работе [20], показал, что в присутствии однородного внешнего магнитного поля B , направленного вдоль оси c кристалла (т.е. перпендикулярно цепочке), происходит дальнейшее расщепление состояния $S=1$ на три подуровня. Используя эту четырехуровневую модель, мы рассчитали намагниченность и магнитную восприимчивость системы сегментов цепочки никеля.

Из расчета следует, что для объяснения аномалии, наблюдающейся на зависимости $\chi(T)$ при 3K в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, величина расщепления четырехкратно вырожденного уровня на синглет и триплет составляет $\Delta_1 \approx 8\text{K}$, а величина расщепления триплета - $\Delta_2 \approx 1\text{K}$. На рис.1b пунктирной линией показан вклад от разрывов никелевой цепочки с процентным содержанием 6%. Вклад, связанный с образованием дырки на 2p орбитали кислорода внутри цепочки никеля, примерно в

два раза больше, чем вклад, связанный с разрывами цепочек. Поэтому, общее содержание дефектов никелевой цепочки в нашем образце составляет от 3% до 6%, в зависимости от соотношения между общим числом дырок и числом разрывов цепочки. Такие значения общего количества дефектов, полученные из нашего моделирования зависимости $\chi(T)$, согласуются с данными работы [29]. Для моделирования вклада парамагнитных примесей в восприимчивость мы использовали формулу закона Кюри и подбирали постоянную Кюри так, чтобы хорошо описать низкотемпературный загиб вверх на зависимости $\chi(T)$. Отметим, что при этом не удастся определить вид парамагнитных примесей, поскольку подобранная нами постоянная Кюри зависит от концентрации и спина примесей. Суммарный вклад неодимовой подсистемы, парамагнитных примесей и вклад, связанный с дефектами никелевой цепочки, представлен на рис.1b тонкой сплошной линией. Этот суммарный вклад хорошо описывает экспериментальные данные. Таким образом, дефекты кристаллической структуры, позволяют выявить внутренние свойства самой никелевой цепочки. Эффекты, связанные с дефектами никелевой цепочки, указывают на то, что никелевая подсистема в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ в упорядоченной области проявляет такие же свойства, как и в неупорядоченной халдейновской системе Y_2BaNiO_5 .

Значения всех полученных параметров взаимодействия магнитных подсистем позволили оценить вклад этих подсистем в полевую зависимость намагниченности $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$. Процессы намагничивания в данном соединении обусловлены особенностями поведения магнитных подсистем в присутствии внешнего магнитного поля. Компонента g-тензора иона Nd^{3+} вдоль оси c кристалла ($g_c = 5.4$) намного больше, чем в перпендикулярных направлениях ($g_a = 0.34$, $g_b = 0.96$) [14]. Поэтому магнитные моменты неодима даже в присутствии внешнего магнитного поля (по крайней мере, вплоть до 50 Тл) не отклоняются от оси c кристалла. Условие равновесия магнитных моментов иона Ni^{2+} , лежащих в плоскости (ac) и отклоненных

от оси c на угол γ ($\gamma = 35^\circ$ при $B = 0$ [7]), определяется магнитным полем одноионной анизотропии иона Ni^{2+} , стремящимся повернуть магнитный момент никеля вдоль оси a кристалла, и суммарным действием внешнего и внутреннего поля B_{ex}^{Ni} , действующего со стороны иона Nd^{3+} .

Сопоставление экспериментальных зависимостей $M(B)$ для поликристаллического (данная работа) и монокристаллического [25] образцов при $T=4.2K$ (рис.3а) показывает, что изменение ориентации магнитных моментов происходит, когда внешнее магнитное поле параллельно оси c кристалла. Поэтому мы отдельно рассмотрели процессы намагничивания при ориентации внешнего поля относительно кристаллографических осей a , b и c . Как уже говорилось выше, вклад подсистемы неодима в полную намагниченность оценивался по формулам (4)-(5) с использованием параметров взаимодействия магнитных подсистем, полученных из оценки вклада в температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

При моделировании процессов намагничивания учитывалась взаимосвязь величин магнитных моментов никеля и неодима обеих подрешеток. В отсутствие внешнего магнитного поля в упорядоченной области связь между величинами магнитных моментов никеля и неодима хорошо описывается эмпирическим соотношением [7]

$$M^{Ni} = 1.27 \cdot \arctg(1.06 \cdot M^{Nd}). \quad (6)$$

Внешнее магнитное поле не может оказывать непосредственное влияние на величину магнитного момента никеля. Это утверждение следует из предположения, что сильное взаимодействие внутри цепочки ($J \approx 280K$) не позволяет магнитным моментам ионов никеля поворачиваться под действием внешнего поля друг относительно друга. Кроме того, намагниченность халдейновской системы равна нулю вплоть до полей, соответствующих «схлопыванию» халдейновской щели. Это было экспериментально подтверждено для системы NENP [32], в которой величина халдейновской щели составляет $\Delta \approx 11 K$ и $\Delta \approx 17 K$ (для направлений вдоль и

перпендикулярно цепочки), а критические поля 7.5 и 11 Тл соответственно. Для $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ халдейновская щель значительно больше, $\Delta \approx 115 \text{ K}$ [7], и предполагаемое поле «схлопывания» превышает 100 Тл, то есть существенно больше полей, использованных в данной работе и работе [25] для монокристалла. Мы предположили, что в присутствии внешнего поля связь (6) между магнитными моментами никеля и неодима видоизменяется из-за намагничивания системы сегментов цепочки никеля. Учесть изменение магнитного момента иона никеля, связанное с разрывами цепочки, можно, добавляя в (6) к M^{Nd} слагаемое, пропорциональное величине намагничивания системы сегментов цепочки.

Если внешнее поле $B \parallel c$ и $B < B_{cr1}$, то магнитные моменты Ni^{2+} и Nd^{3+} первой подрешетки практически не изменяются, поскольку магнитные моменты иона Nd^{3+} первой подрешетки направлены вдоль поля, и при $T = 4.2 \text{ K}$ достигают своего максимального значения порядка $2.7 \mu_B$. Поле, действующее на ионы Ni^{2+} второй подрешетки со стороны подсистемы неодима, уменьшается, поскольку магнитный момент неодима M^{Nd} второй подрешетки уменьшается с ростом внешнего поля. Однако величина магнитного момента M^{Ni} второй подрешетки увеличивается. Это обусловлено тем, что с ростом внешнего поля увеличивается величина расщепления между подуровнями триплетного состояния сегментов цепочки, при этом намагничивается система сегментов цепочки, возникающих из-за разрывов Ni цепочки. Отметим, что если варьировать угол γ между \mathbf{M}^{Ni} и осью c , наилучшее согласие расчетной кривой намагничивания с экспериментальной зависимостью $M_c(B)$ в области $B < B_{cr1}$ достигается при неизменном положении магнитных моментов ионов никеля ($\gamma = 35^\circ$, как для $B=0$ [7]) вплоть до B_{cr1} . Оценки показывают, что в поле $B = B_{cr1}$ один из подуровней состояния $S=1$ пересекается с синглетом ($S=0$). Возможно, именно это приводит к изменению ориентации магнитных моментов никеля при $B = B_{cr1}$.

При $B = B_{cr1}$ ($B \parallel c$) магнитные моменты иона Nd^{3+} остаются параллельными оси c , а магнитные моменты никеля отклоняются от исходного положения, образуя угол $\gamma \approx 60^\circ$ с осью c кристалла. При моделировании процессов намагничивания в Nd_2BaNiO_5 значение угла γ варьировалось, и $\gamma \approx 60^\circ$ обеспечило наилучшее описание высоты ступеньки на экспериментальной зависимости $M_c(B)$. Ход этой кривой при дальнейшем увеличении поля в интервале полей $B_{cr1} < B < B_{cr2}$ лучше всего описывается, если принять, что происходит непрерывный поворот магнитных моментов ионов Ni^{2+} от $\gamma \approx 60^\circ$ (при $B = B_{cr1}$) до $\gamma \approx 30^\circ$ (при $B = B_{cr2}$), причем магнитные моменты двух подрешеток никеля остаются антиферромагнитно направленными друг к другу.

В указанном интервале полей магнитный момент иона Nd^{3+} второй подрешетки практически равен нулю и слабо зависит от внешнего поля, а магнитный момент иона Ni^{2+} второй подрешетки изменяется, в основном, за счет намагничивания сегментов цепочек. При $B = B_{cr2} = 16.2$ Тл магнитные моменты обеих подрешеток иона Nd^{3+} ориентируются вдоль направления внешнего магнитного поля $B \parallel c$ (обратим внимание, что значение $B = B_{cr2} = 16.2$ Тл близко к величине эффективного обменного поля на неодиме, $B_{ex}^{Nd} \approx 15.2$ Тл), а магнитные моменты иона Ni^{2+} составляют с направлением внешнего магнитного поля угол 65° . При $B > B_{cr2}$ величина магнитного момента иона Ni^{2+} обеих подрешеток достигает максимального значения за счет намагничивания сегментов цепочки. Это вносит дополнительный не зависящий от поля вклад в результирующую намагниченность.

Если внешнее магнитное поле направлено параллельно оси b (или оси a) кристалла, то обе подрешетки неодимовой и никелевой подсистем эквивалентны (или почти эквивалентны) по отношению к внешнему полю. Поэтому резкого изменения направления магнитных моментов никеля не происходит во всем исследованном интервале полей.

Экспериментальные зависимости $M_\alpha(B)$ ($\alpha=a, b, c$) для монокристалла (взятые из работы [25]) хорошо описываются суммарным вкладом подсистемы неодима и парамагнитных примесей (дающих линейный по полю вклад в общую намагниченность). На рисунке 3b представлен результат нашего расчета по формулам (4), (5) средней намагниченности подсистемы неодима $M(B) = (M_a + M_b + M_c)/3$, с добавлением намагниченности парамагнитных примесей (при этом константа Кюри подбиралась так, чтобы воспроизвести начальный наклонный участок в экспериментальной зависимости $M(B)$ для монокристалла [25]). Видно хорошее согласие расчетной и экспериментальной [25] зависимостей. За исключением области полей $B > B_{cr2} (B||c)$, вклад никелевой подсистемы гораздо меньше, чем можно было бы ожидать для антиферромагнитно упорядоченной подсистемы. Сильный антиферромагнитный обмен внутри цепочки ($J \sim 100K$) не позволяет магнитным моментам ионов никеля изменять своё направление по отношению друг к другу под действием внешнего поля. При $B > B_{cr2} (B||c)$ обе подрешетки подсистемы никеля становятся эквивалентными по отношению к внешнему полю и к полю со стороны неодима, что ведет к дополнительному вкладу в результирующую намагниченность.

Что касается нашего поликристаллического образца, то, как показывает Рис. 1a, экспериментальные точки в некоторых областях значений поля идут выше зависимости $(M_a + M_b + M_c)/3$, построенной по экспериментальным данным для монокристалла. Это может быть обусловлено бóльшим количеством парамагнитных примесей в нашем образце по сравнению с монокристаллом, исследованным в работе [25]. На рисунке 3c сплошной линией показана расчетная зависимость средней намагниченности $M(B)$ для образца с параметрами системы парамагнитных примесей, полученными при оценке магнитной восприимчивости $\chi(T)$ нашего образца. Результирующая расчетная намагниченность включает вклад, связанный с дефектами никелевой цепочки с параметрами, определенными для $\chi(T)$. Отличие

экспериментальной зависимости, полученной для поликристалла, и расчетной при $B > B_{cr1}$ объясняется тем, что в поликристалле существуют различные ориентации направления внешнего поля относительно кристаллических осей. При этом поворот магнитных моментов никеля может происходить, например, не только в поле, параллельном оси c кристалла, но и в поле, ориентированном под некоторым углом к оси c кристалла.

Выводы

Исследованы температурные зависимости теплоемкости, магнитной восприимчивости и величины расщепления основного крамерсовского дублета иона Nd^{3+} в Nd_2BaNiO_5 . Для корректного описания экспериментальных данных учтено не только действие никелевой подсистемы на подсистему ионов Nd^{3+} , но и взаимодействие магнитных моментов неодима друг с другом. Анализ температурной зависимости восприимчивости показывает, что внутренняя разупорядоченность никелевой подсистемы проявляется как в парамагнитной области, так и в области низких температур. Низкотемпературная (при $T \sim 3K$) аномалия на магнитной восприимчивости объяснена присутствием дефектов цепочек. Показано, что особенности на полевой зависимости намагниченности поликристаллического образца при $B_{cr1} = 9.4$ Тл ($T = 4.2K$) и $B_{cr2} = 16.2$ Тл ($T = 4.2K$) (данная работа) соответствуют хорошо выраженным ступенькам на зависимости $M_c(B)$, измеренной в поле, параллельном оси c монокристалла Nd_2BaNiO_5 , (литературные данные). Обсуждается интерпретация такого характера полевой зависимости намагниченности. Предложенная модель поведения намагниченности в зависимости от поля учитывает, что (1) сильная магнитная анизотропия иона Nd^{3+} не позволяет магнитным моментам неодима отклоняться от оси c даже в присутствии сильного внешнего магнитного поля; (2) сильный антиферромагнитный обмен внутри цепочки

($J \sim 280\text{K}$) не позволяет магнитным моментам ионов никеля изменять своё направление по отношению друг к другу под действием внешнего поля; (3) разрывы никелевых цепочек, всегда имеющиеся в образце из-за, например, парамагнитных примесей, дают вклад в намагниченность и приводят к изменению магнитного момента иона никеля.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2013 г. (проект №112), при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00858-а) и Российской Академии Наук в рамках программы ОФН РАН «Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах».

Литература

1. E. Garcría-Matres, J. L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J.A. Alonso, A. Salinas-Sánchez, and R. Sáez-Puche, J. Solid State Chem. **103**, 322 (1993).
2. R. Sáez-Puche, J.M. Corondo, C.L. Otero-Díaz and J.M. Martín-Llorente, J. Solid State Chem. **93**, 461 (1991).
3. J. Darriet and L. P. Regnault, Solid State Commun. **86**, 409 (1993).
4. K. Kojima, A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, B. Nachumi, W. D. Wu, Y. J. Uemura, K. Kiyono, S. Miyasaka, H. Takagi, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **74**, 3471 (1995).
5. G.G.Chepurko, Z.A.Kazei, D.A.Kudrjavitsev, R.Z.Levitin, B.V.Mill, M.N.Popova, V.V.Snegirev, Phys. Lett. A **157**, 81 (1991).
6. E. A. Popova, A. N. Vasil'ev, S. A. Klimin, M. V. Narozhnyi, and M. N. Popova, JETP **111**, 204 (2010).
7. T. Yokoo, S.A. Raymond, A. Zheludev, S. Maslov, E. Ressouche, I. Zaliznyak, R. Erwin, M. Nakamura, J. Akimitsu, Phys. Rev. B **58** 14424 (1998).
8. E. Garcría-Matres, J.L. Garcia-Muñoz, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J. Magn. Magn. Mater. **149**, 363 (1995).
9. A. Zheludev, J.M. Tranquada, T. Vogt, D.J. Buttrey, Europhys. Lett. **35**, 385 (1996).
10. V. Sachan, D. J. Buttrey, J. M. Tranquada, and G. Shirane, Phys. Rev. B **49**, 9658 (1994).
11. J.A. Alonso, J. Amador, J. L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal, and R. Sáez-Puche, Solid State Commun. **76**, 467 (1990).
12. E. Garcría-Matres, J. Rodríguez-Carvajal, J. L. Martínez, A. Salinas-Sánchez, and R. Sáez-Puche, Solid State Commun. **85**, 553 (1993).
13. E. García-Matres, J.L. Martínez, and J. Rodríguez-Carjaval, Eur. Phys. J. B **24**, 59 (2001).
14. M.N. Popova, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, E.A. Romanov, B.Z. Malkin, E. Antic-Fidancev, B.V. Mill, and G. Dhalenne, Phys. Rev. B, **71**, 024414 (2005).
15. M. N. Popova, S. A. Klimin, E. P. Chukalina, B. Z. Malkin, R. Z. Levitin, B. V. Mill and E. Antic-Fidancev, Phys. Rev. B **68**, 155103 (2003).
16. A. Zheludev, J. M. Tranquada, T. Vogt, and D. J. Buttrey, Phys. Rev. B **54**, 7210 (1996).
17. S. Maslov and A. Zheludev, Phys. Rev. Lett. **80**, 5786 (1998)
18. A. Zheludev, S. Maslov, T. Yokoo, J. Akimitsu, S. Raymond, S. E. Nagler, K. Hirota, Phys. Rev. B **1**,1601 (2000).

19. J. Das, A. V. Mahajan, J. Bobroff, H. Alloul, F. Alet, and E. S. Sørensen, *Phys. Rev. B* **69**, 144404 (2004).
20. C. D. Batista, K. Hallberg, and A. A. Aligia, *Phys. Rev. B* **60**, R12 553 (1999).
21. F. Tedoldi, R. Santachiara, and M. Horvatić, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 412 (1999).
22. Z. Hu, M. Knupfer, M. Kielwein, U.K. Rößler, M.S. Golden, J. Fink, F.M.F. de Groot, T. Ito, K. Oka, and G. Kaindl, *Eur. Phys. J. B* **26**, 449(2002).
23. J. F. DiTusa, S.-W. Cheong, J.-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1857 (1994).
24. R.Klingeler, B.Büchner, K.-Y. Choi, V.Kataev, U.Ammerahl, A.Revcolevschi, J.Schnack, *Phys. Rev. B* **73** 014426 (2006).
25. S. Okubo, H. Ohta, T. Tanaka, T. Yokoo, J. Akimitsu, *Physica B* **284**, 1475 (2000).
26. E. Janod, C. Payen, F.-X. Lannuzel, and K. Schoumacker *Phys. Rev. B*, **63**, 212406 (2001).
27. V. Villar, R. Mélin, C. Paulsen, J. Souletie, E. Janod, and C. Payen, *Eur. Phys. J. B* **25**, 39 (2002).
28. A. P. Ramirez, S-W Cheong, and M.L. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3108 (1994).
29. T. Ito, H. Takagi, *Physica B* **329–333**, 890 (2003).
30. I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki, *Phys. Rev. Lett.***59**, 799 (1987).
31. E.S. Sørensen and I. Affleck, *Phys. Rev. B* **49**, 15771 (1994).
32. K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi, J.P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 86 (1989).

Подписи к рисункам.

Рис.1. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, измеренной в поле $B = 0.01$ Тл в режимах ZFC (закрашенные символы) и FC (светлые символы), в широкой температурной области. (b) Температурная зависимость магнитной восприимчивости и (с) теплоемкости в области низких температур. Экспериментальные данные представлены символами, расчетные кривые - линиями. Толстая сплошная линия – вклад подсистемы неодима в магнитную восприимчивость (b) и теплоемкость (с); штриховая линия (b) – вклад подсистемы никеля, связанный с дефектами никелевой цепочки (см. текст); пунктирная линия (b) – вклад парамагнитных примесей; тонкая сплошная линия (b) – результирующий вклад в магнитную восприимчивость парамагнитных примесей, подсистем неодима и никеля.

Рис.2. Полевые зависимости намагниченности $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ (a,b) и их производных (с,d) при различных температурах.

Рис.3. (а) Полевые зависимости намагниченности $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ при $T = 4.2$ К для поликристаллического (данная работа) и монокристаллического [25] образцов. Экспериментальные данные для поликристалла представлены символами. Для монокристалла зависимости $M_a(B)$, $M_b(B)$ и $M_c(B)$, измеренные в полях, параллельных осям a, b или c кристалла, представлены линиями. Тонкая сплошная линия - полевая зависимость средней намагниченности $(M_a+M_b+M_c)/3$, построенная по экспериментальным данным для монокристалла. (b) Полевая зависимость $(M_a+M_b+M_c)/3$, построенная по экспериментальным данным для монокристалла [25] (символы) и расчетная кривая (сплошная линия) - см. текст. (с) Полевая зависимость намагниченности для поликристаллического образца (символы, данная работа) и расчетная кривая средней намагниченности (сплошная линия).

Рис.4. (а) Спектр пропускания поликристаллического образца $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ в области низкочастотной линии перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ в ионе Nd^{3+} при различных температурах;

схема на вставке поясняет наблюдаемые переходы. (b) Температурная зависимость расщепления Δ основного состояния иона Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$.

Рисунки.

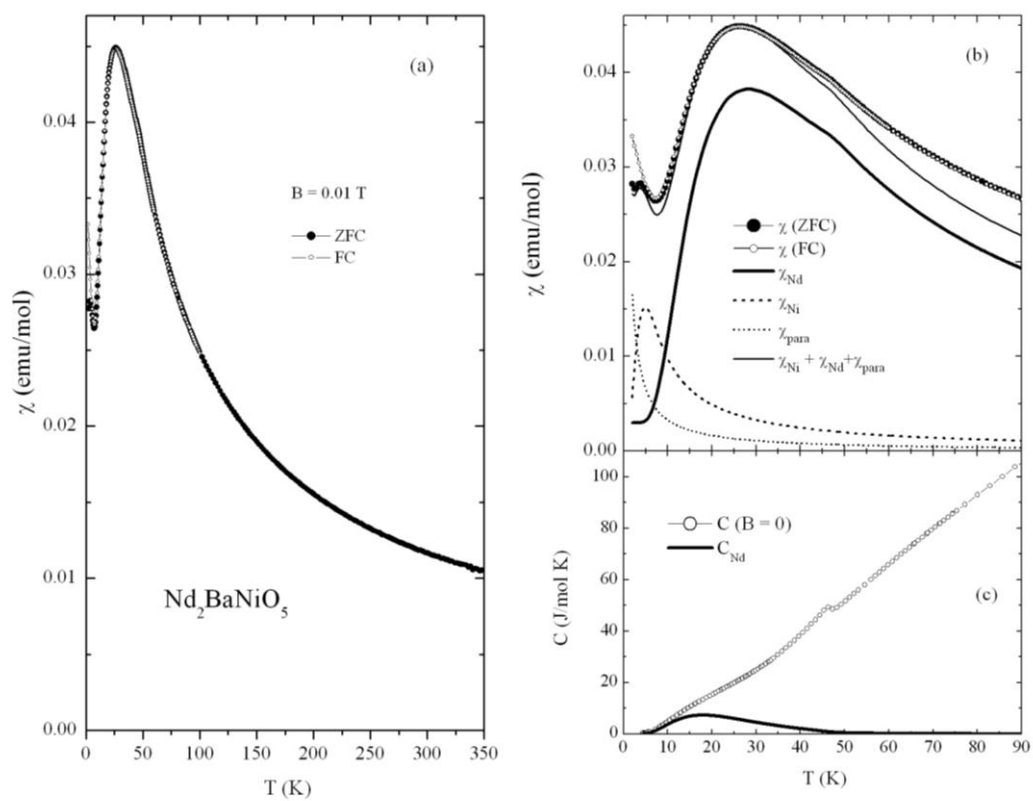


Рис.1.

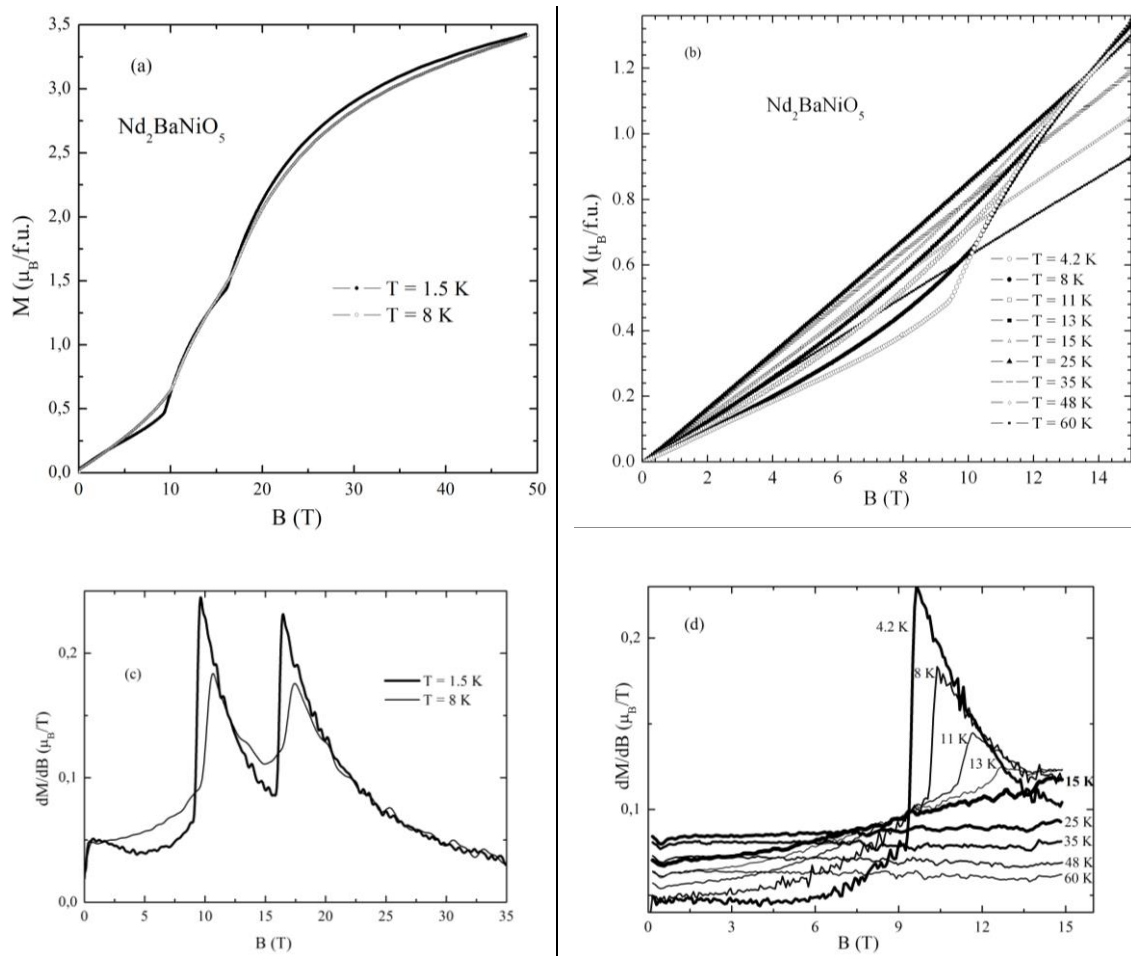


Рис.2.

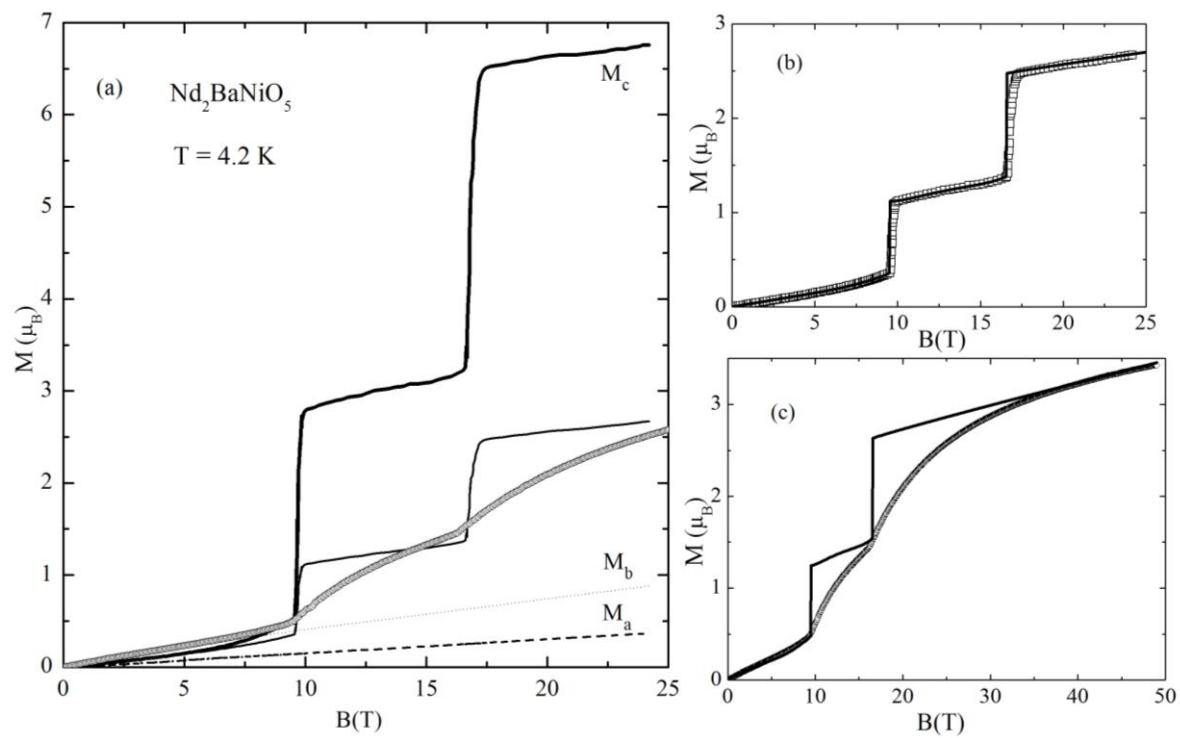


Рис.3.

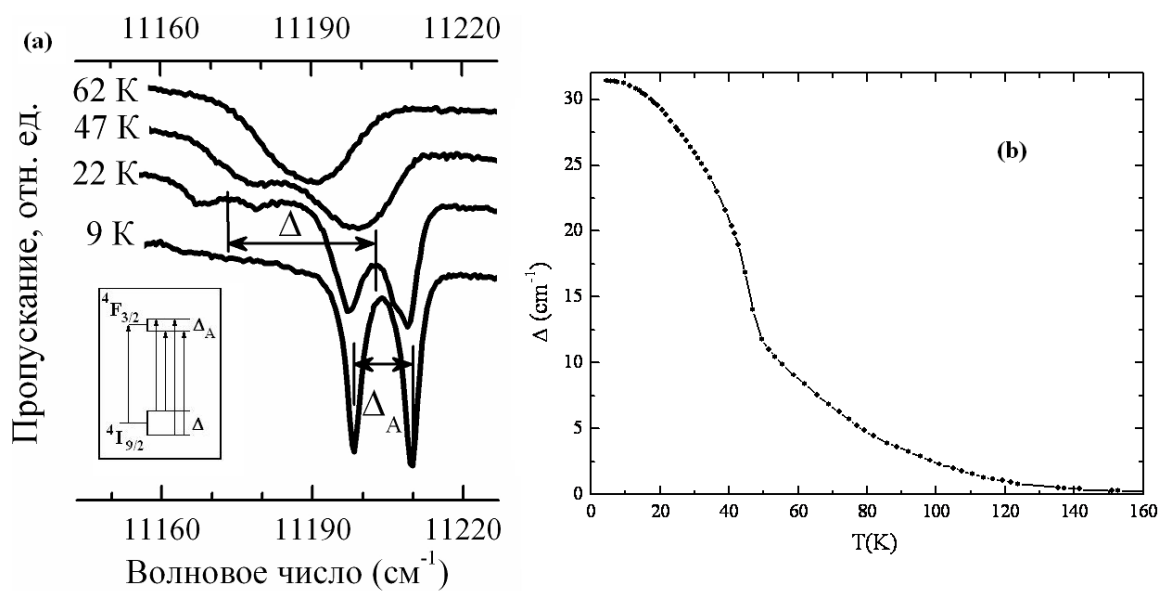


Рис.4.