

МАГНІТНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ І НАДПРОВІДНІСТЬ В ОКСОКУПРАТАХ ДИСПРОЗІЮ ТА БІСМУТУ

Бунда В.В.

Ужгородський державний інститут інформатики, економіки і права, 294015,
Ужгород, вул. Заньковецької, 87"Б" email: bunda@ini.uzhgorod.ua

Проведені калориметричні та магнітні дослідження процесів магнітного впорядкування в монокристалі $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ (ВТНП типу I) та керамічних зразків номінального складу $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12.5}I_z$ (ВТНП типу II) в області низьких (4,2К+80К) та ультранизьких (0,03+1 К) температур. Виявлено феномени співіснування надпровідного стану з антиферо-, та феро- та метамагнітним станами. Механізми магнітного впорядкування задовільним чином описуються двоохмірною моделлю Ізінга для ВТНП типу I та моделлю надобмінної взаємодії Рудкрмана-Кіттеля-Касуї-Іошіди (РККІ) для ВТНП типу II.

ВСТУП

Відомо, що значна кількість сполук рідкісноземельних елементів (РЗЕ), поряд з магнітним впорядкуванням, виявляють перехід в надпровідну фазу (НПФ). Дослідження Матіаса дозволили встановити, що ферромагнетизм пригнічує надпровідність, причому головну роль в її пригніченні відіграє магнітна індукція B системи РЗ-іонів. В зв'язку з тим, що локалізовані магнітні моменти РЗ-іонів володіють дуже сильним антагонізмом щодо надпровідності, може здатися, що таке співіснування є абсолютно неможливим. Однак, якщо локальні моменти утворюють розбавлений розчин в надпровідній матриці, вони зв'язані між собою за допомогою непрямої обмінної взаємодії типу РККІ (Рудермана-Кіттеля-Касуї-Іошіди). При цьому відповідна температура Кюрі зростає з концентрацією магнітних домішок, в той час як температура надпровідного переходу падає. Тому тут, по крайній мірі в принципі, повинна існувати область, в якій два типи дальнього порядку могли б співіснувати.

Нещодавно було виявлено, що перехід в антиферомагнітну (АФМ) фазу підсилює надпровідні властивості (в першу чергу критичні поля і критичні струми) [1, 2, 3]. Тому метою нашої роботи були дослідження феномену співіснування магнітного впорядкування і надпровідності у високотемпературних надпровідникових оксокупратах $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ та $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12.5}I_z$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Ультранизькотемпературні дослідження антиферомагнітного впорядкування в монокристалах $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$

Магнітні властивості ізоструктурних сполук ряду $RE_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ (RE - рідкоземельний елемент-лантаноїд) викликають підвищений інтерес із двох головних причин. Перша обумовлена тим, що вивчення магнетизму іонів міді може привести до встановлення фундаментального механізму куперівського спарювання в цих сполуках; друга обумовлена тим фактом, що розглядувані сполуки є ідеальними системами для дослідження явища співіснування магнітно впорядкованого та надпровідного стану. Спільним для них є той факт, що магнітні й надпровідні властивості є дуже чутливими функціями концентрації кисню всередині CuO_2 - шарів. В сполуках $RE_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ спостерігаються два типи антиферомагнітного (АФМ) впорядкування. Перший тип обумовлений Cu^{2+} -іонами із $3d^9$ - конфігурацією і спостерігається в області високих температур. Другий тип АФМ-впорядкування пов'язаний із іонами RE^{3+} із незаповненими $4f$ - оболонками, і спостерігається в області низьких (<4,2К) та ультранизьких (<1К) температур [4]. Дослідження питомої теплоємності розглядуваних керамічних зразків вказують на магнітне впорядкування іонів RE^{3+} [5]. Температури АФМ-впорядкування T_N визначають положення піків(максимумів)

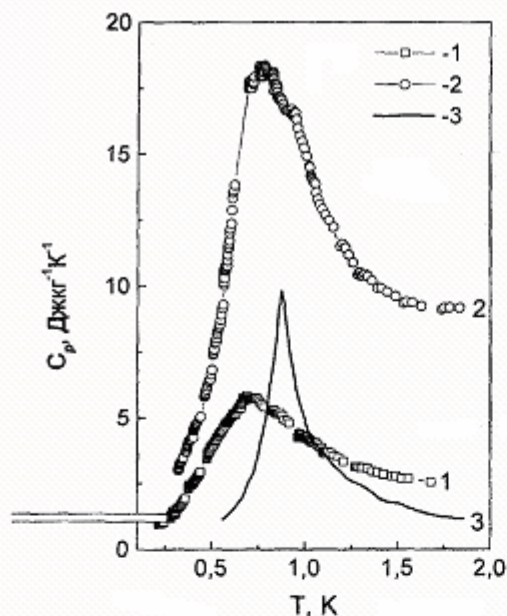


Рис.1. Температурні залежності питомої теплоємності монокристалу (криві 1, 2) та кераміки (крива 3) $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$

на кривих температурних залежностей питомої теплоємності ВТНП- керамік. У випадку сполук $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ величина $T_N \approx 0,9K$ [6]. Перші експериментальні дослідження ультранизькотемпературного магнітного впорядкування на монокристалічних зразках $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ виконані нами і опубліковані в роботі [7]. Фазова діаграма стану, прояви ефектів Шоттки та механізм ультранизькотемпературного АФМ - впорядкування в рамках $2D$ - моделі Ізінга розглянуті нами в роботах [1, 8, 3].

Питому теплоємність зразків вагою $\sim 0,85$ грама, які мали вигляд тонких пластинок, вимірювали за допомогою комерційного рефрижиратора розчинення марки TLE 200 фірми *Oxford Instruments*. В температурному діапазоні 0,1-2К питому теплоємність вимірювали методом подвійного нахилу [9]. Рентгеноструктурні та ме-

талографічні дослідження показали, що в монокристалі $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ співіснують орторомбічна (надпровідна) та тетрагональна (ненадпровідна) фази у відношенні (0,15-0,4) до (0,75-0,6). досліджень питомої теплоємності монокристалу $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ в області низьких та наднизьких температур приведено на рис.1. Крива 1 характеризує залежність $C_p(T)$ вищевказаного монокристалу, відпаленого безпосередньо після вирощування в атмосфері кисню. Крива 2 отримана на тому ж зразку після калориметричних вимірювань та повторного відпалу в кисневій атмосфері. Крива 3 характеризує температурну поведінку питомої теплоємності кераміки номінального складу $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$, відпаленої в атмосфері кисню в подібних до монокристалу умовах.

Вузькі різкі піки, які спостерігаються при температурах $T_N \approx 0,72K-0,769K$, обумовлені магнітним впорядкуванням із далеким порядком. λ - подібна аномалія при $T_N \approx 0,72K$ викликана антиферромагнітним впорядкуванням іонів Dy^{3+} в матриці монокристалу. Наші результати знаходяться у задовільному узгодженні із аномаліями магнітної сприйнятливості при $T \sim 0,6K$ та $1,2K$, котрі приведені в роботі [10]. Як свідчать результати експерименту, в монокристалі $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ співіснують дві фази- ненадпровідна тетрагональна та надпровідна орторомбічна. Тетрагональна фаза характеризується вкладом в сумарну питому теплоємність монокристалу компоненти, обумовленої проявом ефекту Шоттки, поскільки енергетичні рівні $Dy^{3+} (J=1/2)$ розщеплюються в кристалічному полі. Орторомбічна фаза вносить в сумарну питому теплоємність вклад за рахунок антиферромагнітного впорядкування іонів диспрозю. Поведінка магнітної складової

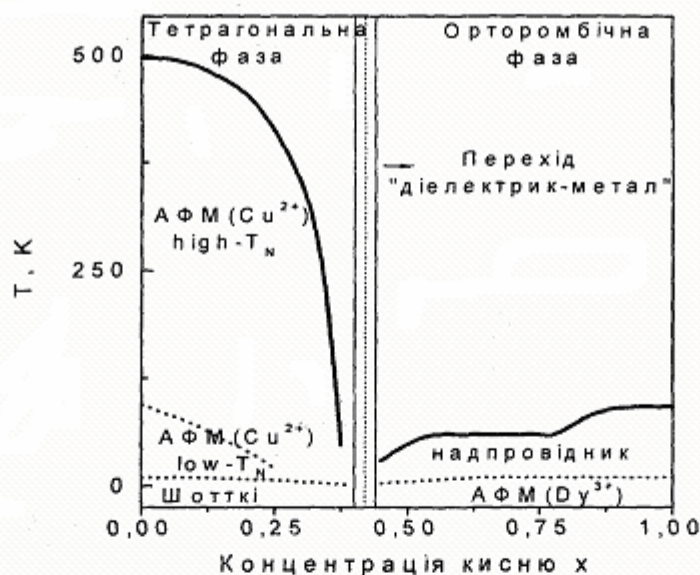


Рис.2. Фазова діаграма "температура-концентрація кисню" монокристалу $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$.

питомої теплоємності може бути описана в рамках двомірної (2D-) моделі Ізінга із врахуванням анізотропії обмінної взаємодії між іонами диспрозю всередині- та між шарами Dy_2O_3 [1, 6].

Фазова діаграма "температура-концентрація кисню" була побудована нами на основі результатів калориметричних і магнітних досліджень [1, 3, 7] і приведена на рис.2. Монокристали $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ існують в орторомбічній модифікації в області концентрацій надстехіометричного кисню $x > x_{OT}$ (x_{OT} - гранична концентрація, при якій має місце структурний фазовий перехід "ОРТО \leftrightarrow ТЕТРА"), при цьому параметри ґратки $a \approx b$ і $c \approx 3a$ [1]. Структурний фазовий перехід "ОРТО \leftrightarrow ТЕТРА" є, по суті, переходом метал-діелектрик, і відділяє область антиферомагнетизму від надпровідної. При відносно малих значеннях x в монокристалах $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ реалізується стан тетрагонального діелектрика Мотта, який стає орторомбічним надпровідником при зростанні концентрації кисню. Положення фазових границь, зображених на рис.2, залежить від певних особливостей технології одержання монокристалу; тому положення лінії $x = x_{OT}$ має деякий ступінь невизначеності і апроксимовано вертикальною пунктирною лінією. Як показує аналіз діаграми стану, магнітні

та надпровідні властивості монокристалів $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ є дуже чутливими до концентрації надстехіометричного кисню. Оксидований (тобто повністю насичений киснем) зразок $Dy_1Ba_2Cu_3O_7$ є високотемпературним надпровідником із значенням $T_c \sim 92K - 95K$. В стані магнітного діелектрика Мотта ($x < x_{OT}$) спостерігаються два різні стани АФМ-впорядкування із дальнім впорядкуванням спінів іонів міді, причому в обох випадках домінуючим є дипольний характер взаємодії

Магнітні властивості надпровідників системи $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}I_z$

Нами були проведені дослідження температурно-польових залежностей магнітної сприйнятливості та ізотемпературних кривих намагнічування окремих зразків галогенвмісних надпровідників серії $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}I_z$ в інтервалах температур і зовнішніх магнітних полів $4,2 \pm 200K$ і $2,5mT \div 6T$ відповідно. Температурна залежність дійсної частини магнітної сприйнятливості зразка номінального складу $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}I_{0.25}$ приведена на рис.3. Надпровідний фазовий перехід для ВТНП-зразків, недопованих йодом (власної 2234- фази; $z=0,00$) спостерігається при температурі $T_c \approx 108K$. Напроти, у зраз-

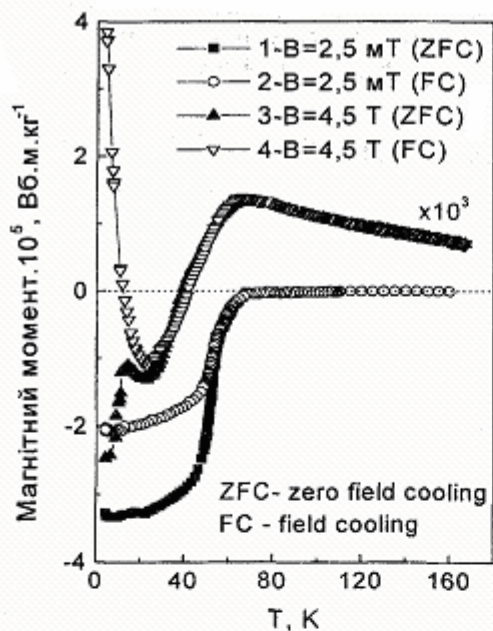


Рис.3. Температурні залежності дійсної частини магнітної сприйнятливості для надпровідників номінального складу $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}I_z$ в зовнішніх магнітних полях 2,5 мТ (криві 1,2) та 4,5 Т (криві 3,4). Залежності досліджено в режимах нагрівання в нульовому (ZFC; криві 1 і 3) та ненульовому (FC; криві 2 і 4) зовнішніх магнітних полях.

ках із вмістом йоду $z > 0,025$ ваг.% ми спостерігаємо два надпровідні переходи (криві 1 і 2 на рис.3) із значеннями $T_{c1} = 108K$ (високотемпературна НП-фаза; "high- T_c ") і $T_{c2} = 65K$ (низькотемпературна НП-фаза; low- T_c) відповідно. При цьому значення величин індукції зовнішнього магнітного поля є меншими за 2,5 мТ. Перший надпровідний перехід при $T_c = 108K$ ми пов'язуємо із γ -модифікацією бісмутової 2234-фази [2, 11]. З нашої точки зору друга "низькотемпературна" фаза при $T_c = 65 K$ має номінальний склад $Bi_{2-a}Sr_{2+a}Ca_{1+b}Cu_{2-b}O_yI_z$ ($a=0,3-0,5$; $b=0,4-0,5$; $y \sim 8$), належить до псевдотетрагональної сингонії $P4/mmm$ з параметрами елементарної ґратки $a=b=5.42A$, $c = 27.65 \div 28.3A$. Ця фаза повинна характеризуватися частково розпорядкованою кристалічною структурою і бути сильно дефектною по кисню та міді. Вміст цієї "low- T_c " фази зростає при збільшенні концентрації йоду в матриці надпровідника. Температурна залежність магнітної сприйнятливості характери-

зується наявністю температурного гістерезису, тобто криві $\chi = \chi(T)$ носять незворотній характер (криві 1 і 2 на рис.3).

У зовнішньому магнітному полі напруженістю $H > 2,5T$ температурні залежності магнітної сприйнятливості суттєво змінюють свій характер для окремих ВТНП-зразків системи $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}I_z$. При низьких концентраціях йоду залежності $\chi = \chi(T)$ задовільно описуються законом Кюрі в області достатньо високих температур (дані для $T > 200K$ не приведено). Для концентрації йоду $z = 0,025$ ваг.% температурна залежність, характерна для закону Кюрі, виконується тільки для температур, вищих від 67-70K; при вищих концентраціях йоду криві магнітної сприйнятливості мають дві особливі участки (куполи), які обумовлені процесами антиферромагнітного (АФМ) та ферромагнітного (ФМ) впорядкування. Із зростанням вмісту йоду інтенсивності цих куполів зростають, а температури їх прояву (T_N і T_C) проявляють слабо виражену тенденцію до зменшення. Так, для зразка ВТНП кераміки номінального складу $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12-y}I_z$ ці температури мають значення 67,8K та 14,625K відповідно.

ВИСНОВКИ

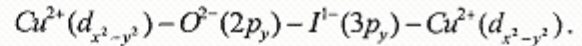
При охолодженні парамагнітної фази від високих ($T > 110K$) температур спіни іонів міді в CuO_2 -шарах антиферромагнітно впорядковуються, причому це магнітне впорядкування характеризується далекодією і носить трьохмірний характер [1-4]. При цьому деякі спіни в CuO -ланцюжках є частково розпорядкованими, що пов'язано із наявністю в них вакансій кисню і/або йоду. Спінова взаємодія в такій системі є дуже слабою.

В температурному інтервалі $T < 25K$ всі магнітні моменти іонів міді є ферромагнітно орієнтованими паралельно до осі c , а в діапазоні температур $25K < T < 80K$ вони орієнтуються антиферромагнітним чином відносно чотирьох найближчих CuO -ланцюжків. Існування в близьких температурних інтервалах ферромагнітної і антиферромагнітної взаємодії не є несподіваним,

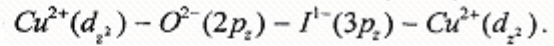
поскілки у зразках бісмутових над-
провідників, допованих іонами йоду, існує
непрямий шлях надобміну *Сu-О-Сu* [1, 2,
11].

Порівняно низьке значення темпера-
тури Нееля $T_N=67,8\text{K}$ свідчить про
відсутність прямого шляху *Сu-О-Сu*- над-
обміну в структурі йодвмісних надпро-

відних бісмут – стронцій - кальцієвих оксо-
купратів [2]. На нашу думку, шлях *анти-*
ферромагнітної Сu-О-Сu- взаємодії має на-
ступний вигляд:



Ферромагнітне впорядкування виникає за
рахунок непрямого надобміну типу



ЛІТЕРАТУРА

1. V.V. Bunda et al. , *Ferroelectrics*,. **192**, 257, (1997).
2. V.V. Bunda et al. , *Ferroelectrics*,. **192**, 249, (1997).
3. V. Bunda et al., *IEEE Transaction on Magnetics*, **30**, 2, 1154 (1994).
4. M. Ginzberg, *Physical Properties of High temperature superconductors*, World Scientific, Singapore (1989) 329 p.
5. M.B. Maple, Y. Dalichaouch, J. Ferreira and R.R. Hake, *Physica B*, **148**, 155, (1987).
6. M.B. Maple, J.M. Ferreira and R.R. Hake, *Journal of Less-Common Metals*,. **249**, 405 (1989).
7. V. Bunda, A. Feher, M. Orendac et al., *EPS Europhysics Conf. Abstracts of 13th General Conf. of the Condensed Matter Division, Regensburg, Germany*, 1080 (1993).
8. V.V. Bunda, *Book of Abstracts "Workshop on the International use of Centres of excellence and joint projects on Materials science"*, Budapest, Hungary, 127, (1993).
9. S. Riegel and G. Weber, *J.Phys.E: Sci. Instrum*, **19**, 790, (1986).
10. V.P. Dyakonov, L.P. Kozeeva, G.G. Levchenko and V.I. Markovich, *Solid State Physics(USSR)*, **34**, 1220, (1992).
11. O.K. Antson, T.T. Kalremo, M.J. Karppinen and K.M. Ullako, *Physica C*, **173**, 65, (1991).

MAGNETIC ORDERING AND SUPERCONDUCTIVITY IN DYSPROSIUM- AND BISMUTH COOPEROXIDES

V.V. Bunda

Uzhgorod state Institute of Information science, economics and law, 294015, Uzhgorod,
Zankovetska Str., 87B, email: bunda@ini.uzhgorod.ua

The calorimetric and magnetic researches of magnetic ordering processes in a $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ single crystal (HTSC of a type 1) and in ceramic of nominal composition $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_3Cu_4O_{12.5}I_2$ (HTSC of a type 2) in the low (4,2K + 80K) and superlow (0,03 + 1 K) region of temperatures are carried out . The phenomena of coexisting of a superconducting state with antiferro-, ferro- and metamagnetic condition are detected. The mechanisms of magnetic ordering by a satisfactory image are described by a two-dimensional Ising model for HTSC of a type 1 and model of RKKI superexchange interaction for HTSC of a type 2.