

ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ ИОНАМИ Li^+ И Ga^{3+} НА МАГНИТНЫЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА CuGeO_3

© Г.А.Петраковский, А.М.Воротынов, К.А.Саблина,
А.И.Панкрац, Д.А.Великанов

Институт физики им. Л.В.Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 19 апреля 1996 г.
В окончательной редакции 13 июня 1996 г.)

Приводятся результаты исследования магнитной восприимчивости и магнитного резонанса поликристаллических образцов CuGeO_3 , разбавленных ионами Li^+ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) и Ga^{3+} ($0.02 \leq x \leq 0.1$). Полученные результаты интерпретируются в рамках предложенного нами ранее представления о влиянии кислородной нестехиометрии на магнитные свойства CuGeO_3 . Показано, что кроме известного влияния диамагнитного разбавления на спин-пайерлсовский переход разбавление разновалентными ионами вызывает изменение кислородной нестехиометрии в сторону уменьшения или увеличения в зависимости от валентности примеси. Приведены также результаты измерения магнитной восприимчивости монокристалла CuGeO_3 с ионами Li^+ для концентрации $x = 0.05$, позволяющие выделить влияние диамагнитного разбавления.

С открытием высокотемпературной сверхпроводимости проявляется большой интерес к исследованию магнитных свойств оксокупратов и, в частности, CuGeO_3 . Связано это с необычным низкотемпературным поведением магнитной восприимчивости этого соединения. В первых измерениях магнитных и резонансных свойств монокристаллического CuGeO_3 [1] обнаружена низкотемпературная аномалия магнитной восприимчивости при $T_{SP} = 14$ К, которая в последующих публикациях была интерпретирована как спин-пайерлсовский (SP) переход [2,3].

В настоящее время установлено [4], что существуют два типа данного соединения с различным низкотемпературным поведением магнитной восприимчивости. Эти кристаллы имеют различную окраску, зависящую от степени кислородной нестехиометрии, которая зависит от условий синтеза.

В ряде работ [5-8] изучено влияние замещения ионов Cu^{2+} двухвалентными ионами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} . В этих работах показано, что малое количество замещающих ионов приводит к разрушению SP.

Целью настоящей работы является изучение влияния на магнитные и резонансные свойства CuGeO_3 диамагнитного разбавления ионами лития и галлия с валентностью, отличной от валентности меди.

1. Образцы и техника эксперимента

Поликристаллические образцы в виде таблеток синтезировались по стандартной керамической технологии. Таблетки прессовались под давлением $5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ и отжигались: 1) образцы с добавками Li^+ при 920°C в течение 12 h; 2) образцы с добавками Ga^{3+} при 920°C в течение 12 h с последующим повторным растиранием и отжигом при 940°C в течение 3 h.

Содержание замещающих ионов в образцах не контролировалось, приведенные в работе значения χ соответствуют их закладке в шихту. Рентгеновский анализ полученных поликристаллических образцов на установке ДРОН-2 с излучением Cu-K_α подтвердил их однофазность в пределах погрешности установки, хотя при больших содержаниях галлия в рентгеновском спектре появляются слабые рефлексы, идентифицировать которые не удалось.

Монокристаллические образцы CuGeO_3 с добавками лития выращивались раствор-расплавным методом. По данным ЯМР, полученным на ядрах ^7Li в этом монокристалле, ионы лития в CuGeO_3 предпочитают октаэдрические позиции.

Магнитная восприимчивость χ полученных образцов измерялась на вибрационном магнитометре с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ в поле 5 kOe при температурах 4.2–300 K. Резонансные свойства исследовались на стандартных спектрометрах РЭ-1307 ($\nu = 9.4 \text{ GHz}$) и РЭ-1308 ($\nu = 37 \text{ GHz}$) в температурном диапазоне 4.2–300 K. На всех образцах измерялось электросопротивление. Не было замечено изменения величины электросопротивления в зависимости от концентрации замещающих ионов по сравнению с чистым CuGeO_3 .

2. Экспериментальные результаты

1) Магнитная восприимчивость. На рис. 1 показаны результаты измерения приведенной магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0-0.1$). Приведенная магнитная восприимчивость получена делением экспериментальных значений восприимчивости на коэффициент $(1-x)$, чтобы исключить уменьшение восприимчивости за счет изменения содержания ионов меди при разбавлении. Температурная зависимость χ чистого CuGeO_3 характерна для образцов с кислородной нестехиометрией [4] с резким уменьшением χ при температурах ниже $T_{\text{SP}} = 14 \text{ K}$ и низкотемпературным ростом восприимчивости. На вставке к рис. 1 показана низкотемпературная часть приведенной магнитной восприимчивости. Качественно поведение χ выше T_{SP} одинаково для всех составов. Ниже T_{SP} температурная зависимость χ характерна для диамагнитно разбавленных систем [5–7] с постепенным разрушением SP-состояния при увеличении содержания примеси.

Величины эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Нееля, полученные из высокотемпературной части обратной магнитной восприимчивости, в зависимости от концентрации ионов Ga^{3+} показаны на рис. 2.

Результаты измерения приведенной магнитной восприимчивости поликристаллов CuGeO_3 с добавками Li^+ показаны на рис. 3. Разбавление литием, как и в случае с ионами галлия, не меняет качественного

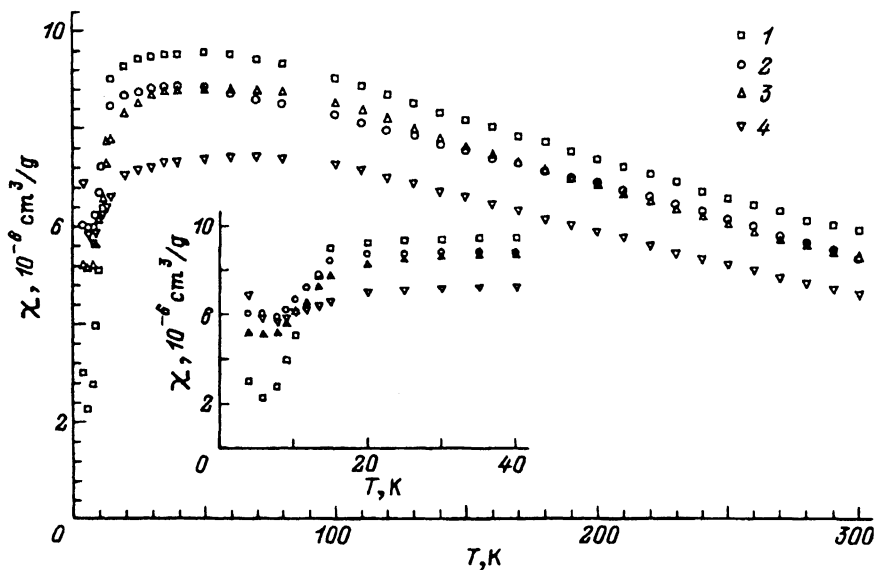


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_3$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.1.

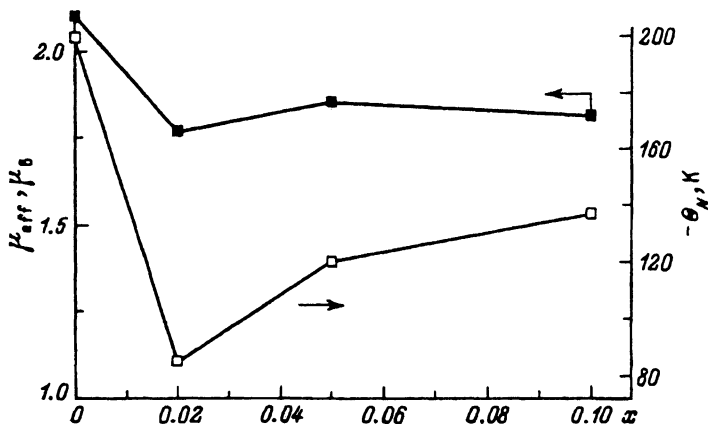


Рис. 2. Концентрационные зависимости эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Нееля поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_3$.

поведения χ при температурах выше T_{SP} . Однако при температурах ниже T_{SP} наблюдаются отличия в поведении магнитной восприимчивости образцов с Li^+ от чистого CuGeO_3 и разбавленного галлием. Разбавление ионами Li^+ приводит к исчезновению низкотемпературного роста восприимчивости и уменьшению ее величины по сравнению с чистым CuGeO_3 . Такое поведение не характерно для диамагнитного разбавления.

Величины эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Нееля, полученные из высокотемпературной части обратной восприимчивости, в зависимости от концентрации ионов Li^+ показаны на рис. 4.

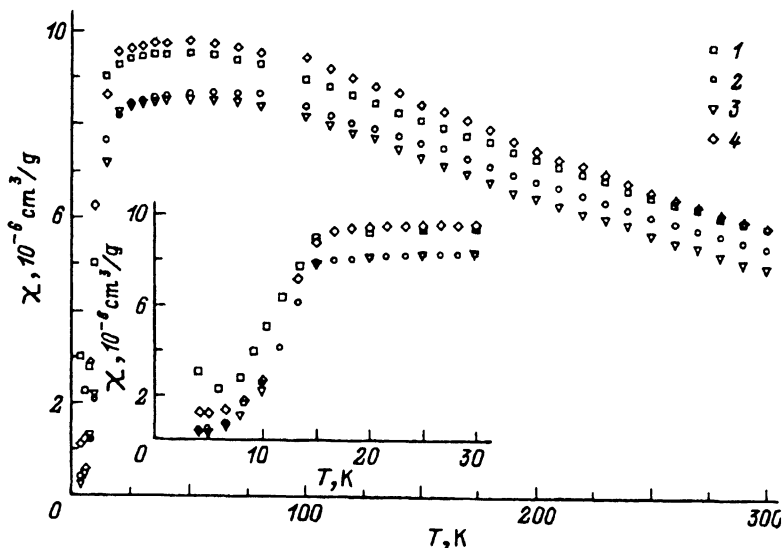


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{GeO}_3$.

x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.1, 4 — 0.2.

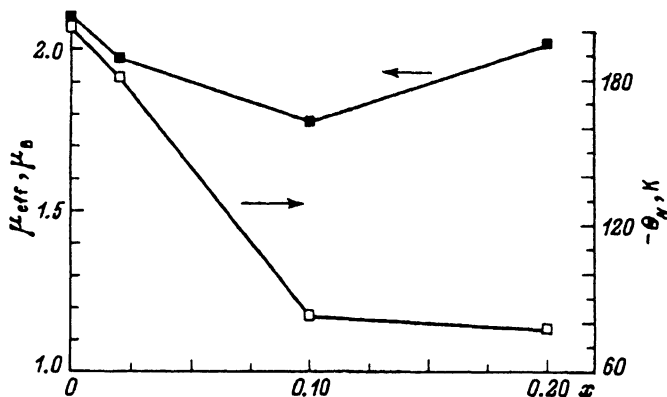


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Нееля поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{GeO}_3$.

На рис. 5 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{CuGeO}_3 + 0.05\text{Li}^+$, снятая на СКВИД-магнетометре в поле 150 Ое, ориентированном параллельно осям а и б.

2) М а г н и т н ы й р е з о н а н с. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0-0.1$) показана на рис. 6. Ширина линии уменьшается с понижением температуры для всех составов вплоть до температур порядка 30 К. При дальнейшем понижении температуры наблюдается резкий рост ширины линии, характерный для магнитного фазового перехода. При температурах порядка 8–10 К линия магнитного резонанса исчезает. При увеличении концентрации ионов Ga^{3+} ширина линии возрастает. На вставке к рис. 6 показана концентрационная зависимость ширины линии, измеренная при температуре $T = 100$ К.

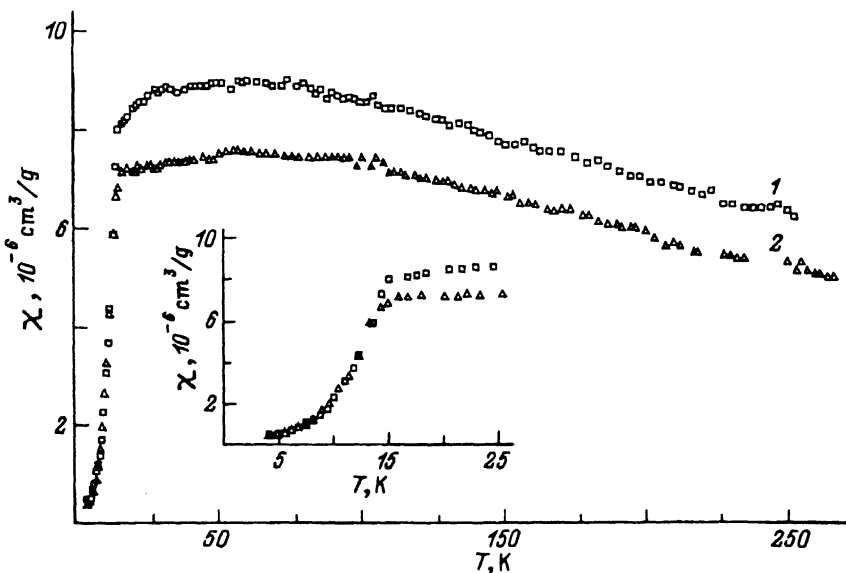


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{CuGeO}_3 + 0.05\text{Li}^+$, измеренная в поле 150 Oe. 1 — χ_a , 2 — χ_b .

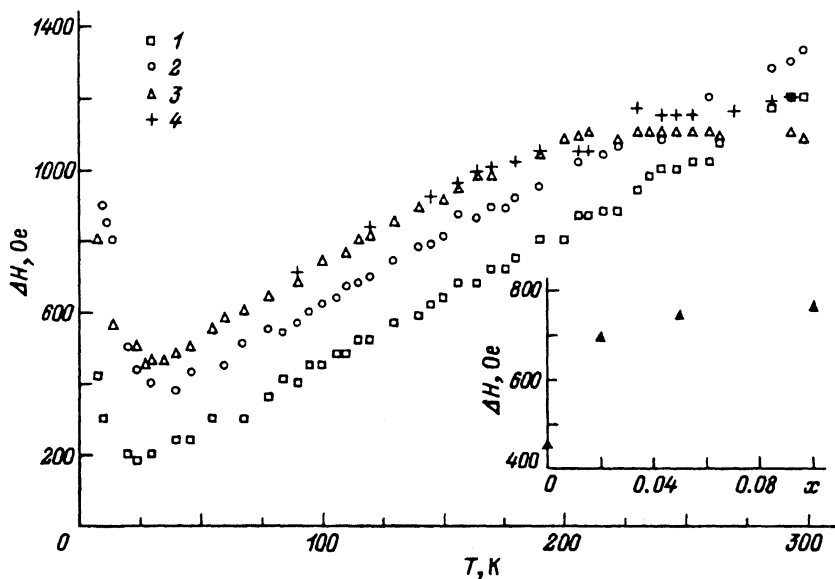


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса ($\nu = 9.4 \text{ GHz}$) поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_3$. x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.1.

В отличие от соединений CuGeO_3 с добавками Ga^{3+} ширина линии магнитного резонанса поликристаллов CuGeO_3 с добавками Li^+ (рис. 7) практически не зависит от их концентрации в области температур выше 20 K. Низкотемпературное поведение ширины линии магнитного резонанса образцов с Li^+ , измеренное на частоте $\nu = 37.6 \text{ GHz}$,

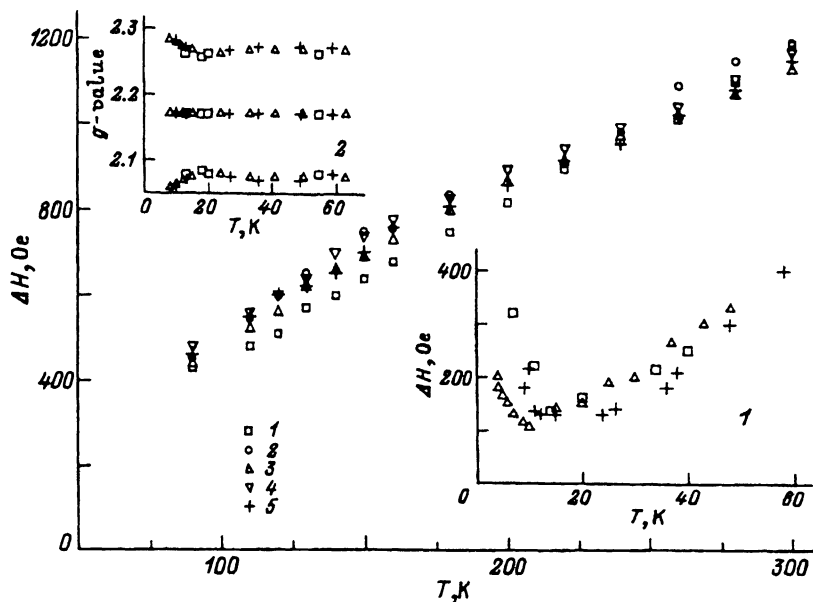


Рис. 7. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса ($\nu = 9.4 \text{ GHz}$) поликристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{GeO}_3$.

x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.05, 4 — 0.1, 5 — 0.2. На врезках показаны результаты измерений при $\nu = 37.6 \text{ GHz}$.

показано на вставке 1 к рис. 7. Низкотемпературное уширение линии не столь велико, как в случае с галлием, и уменьшается с ростом концентрации лития. В области низких температур наблюдается расщепление линии магнитного резонанса, обусловленное различием g -факторов для трех кристаллографических направлений. На вставке 2 к рис. 7 показаны температурные зависимости g -факторов.

3. Обсуждение результатов

Влияние диамагнитного замещения двухвалентными ионами Zn^{2+} , Mg^{2+} на спин-пайерлсовский переход исследовалось в работах [5,6]. Было показано, что уже при слабых замещениях происходит разрушение синглетного состояния. В [5] при концентрации Zn^{2+} $x = 0.04$ обнаружен магнитный фазовый переход в антиферромагнитную фазу при температурах ниже 4.2 К.

В нашей работе [4] была обнаружена сильная зависимость магнитной восприимчивости как выше, так и ниже T_{SP} от кислородного содержания в образце. При этом стехиометрические образцы (голубого цвета) имеют ярко выраженный SP-переход в синглетное состояние с нулевой магнитной восприимчивостью при $T = 4.2 \text{ K}$ и ниже. В нестехиометрических образцах (зеленого цвета) ниже T_{SP} в зависимости от степени нестехиометрии наблюдается ненулевая восприимчивость, которая имеет низкотемпературный подъем или тенденцию к такому подъему. Выше T_{SP} в нестехиометрических образцах изменяется анизотропия магнитной восприимчивости, причем степень этого изменения зависит от степени нестехиометрии.

Мы предполагаем, что влияние замещения меди ионами другой валентности проявляется не только как собственно механизм диамагнитного разбавления, но и как изменение степени кислородной нестехиометрии в образцах [9]. Наши чистые поликристаллические образцы CuGeO_3 эквивалентны зеленому монокристаллам, которые характеризуются кислородной недостаточностью δ , соответствующей реальной химической формуле $\text{CuGeO}_{3-\delta}$. В общем случае кислородная нестехиометрия может вызывать изменение эффективной валентности как меди, так и германия, а также стимулировать появление катионных вакансий.

Исходя из того, что синтез разбавленных поликристаллических образцов проводился по той же технологии, что и для чистых зеленых поликристаллов, можно считать, что величина δ во всех образцах практически не меняется. В этом случае замещение части ионов меди одновалентными ионами лития приведет к тому, что меньшее число «родных» катионов изменит свою валентность. Это эквивалентно уменьшению степени эффективной кислородной нестехиометрии в образце.

Что касается вклада механизма собственно диамагнитного разбавления литием, то его влияние можно оценить при исследовании монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0.05$), выращенных по той же технологии, что и стехиометрические голубые монокристаллы CuGeO_3 [4]. В отличие от чистого голубого CuGeO_3 восприимчивость при низких температурах не падает до нуля. Кроме того, в области температур выше T_{SP} $\chi_a > \chi_b$, т.е. произошло изменение анизотропии обменных взаимодействий по сравнению с чистым голубым CuGeO_3 . Эти отличия, на наш взгляд, обусловлены эффектом диамагнитного разбавления.

Таким образом, легирование ионами лития вызывает два механизма влияния на SP-переход: уменьшение степени кислородной нестехиометрии и собственно диамагнитное разбавление. Причем если диамагнитное разбавление разрушает синглетное состояние, как и другие примеси [5-8], то уменьшение нестехиометрии оказывает обратное действие. В поликристаллических образцах действуют оба этих механизма. Однако наблюдаемая в экспериментах более полная синглетизация этих образцов в области $T < T_{\text{SP}}$ при малых концентрациях лития свидетельствует о том, что влияние изменения степени кислородной нестехиометрии более эффективно, чем диамагнитное разбавление. Видимо, существует некоторая критическая концентрация лития, лежащая в интервале $x \cong 0.02-0.1$, при которой исходная кислородная недостаточность δ полностью скомпенсирована. При дальнейшем увеличении концентрации лития остается только механизм собственно диамагнитного замещения, при этом величина низкотемпературной восприимчивости снова увеличивается. Кроме того, для $x = 0.2$ увеличивается и величина восприимчивости в области температур выше T_{SP} , что вызвано ростом χ_a .

При легировании ионами галлия также действуют два механизма влияния на магнитные свойства CuGeO_3 : собственно диамагнитное разбавление и изменение степени эффективной кислородной нестехиометрии. Однако в отличие от лития разбавление трехвалентными ионами галлия даже при сохранении неизменной кислородной недостаточности δ увеличивает эффективную нестехиометрию. Сле-

довательно, в данном случае оба механизма приводят к разрушению SP-перехода.

Такая картина влияния замещения галлием и литием на магнитные свойства CuGeO_3 подтверждается данными по магнитному резонансу. Низкотемпературный подъем ширины линии при $T < T_{\text{SP}}$ наиболее ярко выражен в образцах, разбавленных галлием, и связан, по-видимому, с разрушением синглетного состояния и приближением к температуре магнитного фазового перехода в неелевское состояние. По данным [5-8], при достаточно малых концентрациях примесей Zn, Ni температура такого перехода лежит ниже 4.2 К.

Искажения структуры, возникающие при легировании литием, не оказывают заметного влияния на ширину линии магнитного резонанса. Это позволяет при низких температурах во всем исследованном интервале замещений наблюдать в поликристаллических образцах тонкую структуру линии поглощения, вызванную анизотропией g -фактора. В то же время в галлийзамещенном CuGeO_3 дефекты структуры, возникающие при замещении, вызывают значительное уширение линии магнитного резонанса, не позволяющее разрешить тонкую структуру линии.

Следует отметить, что некоторые факты не получили удовлетворительного объяснения. Изменение магнитных свойств CuGeO_3 зависит от концентрации замещающего иона значительно слабее, чем в работах [5-8]. Возможно, это связано с неполным вхождением примеси в решетку CuGeO_3 и образованием других фаз. Косвенное подтверждение этому дают рентгенограммы образцов с большим содержанием галлия, содержащие дополнительные пики, не принадлежащие CuGeO_3 .

Таким образом, при замещении ионов меди в CuGeO_3 диамагнитными ионами с валентностью, отличной от +2, на магнитные свойства этого соединения влияет не только собственно механизм диамагнитного разбавления, но и изменение степени эффективной кислородной нестехиометрии. При этом если собственно диамагнитное разбавление всегда разрушает SP-переход в синглетное состояние, то влияние изменения кислородной нестехиометрии зависит от валентности замещающего иона. Замещение трехвалентным галлием увеличивает степень эффективной нестехиометрии, это вносит дополнительный вклад в разрушение SP-перехода. Одновалентный литий при малых концентрациях уменьшает эффективную кислородную нестехиометрию. В результате этого вклад собственно диамагнитного разбавления литием также приводит к разрушению перехода, а уменьшение степени нестехиометрии оказывает обратное действие. При малых концентрациях лития вклад улучшения кислородной стехиометрии оказывается преобладающим.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить О.А. Баюкова за плодотворные обсуждения и Ю.Н. Иванову за измерения ЯМР в $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{GeO}_3$.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант JДQ100) и Красноярского краевого фонда науки (грант 4F0039).

Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик, А.Г. Клименко, А.Д. Балаев, С.С. Аплеснин. *ЖЭТФ* **98**, 6(10), 1382 (1990).
- [2] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 23, 3651 (1993).
- [3] M. Nishi. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 3, L19 (1994).
- [4] Г.А.Петраковский, А.И.Панкрац, К.А.Саблина, А.М.Воротынов, Д.А.Великанов. *ФТТ* **38**, 6, 1857 (1996).
- [5] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, H. Obara. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 24, 4059 (1993).
- [6] M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, G. Hido, T. Hamamoto. *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, Pt 3, 1691 (1995).
- [7] S.B. Oseroff, S.-W. Cheong, B. Aktas, M.F. Hundley, Z. Fish, L.W. Rupp, jr. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 8, 1450 (1995).
- [8] J.-G. Lussier, S.M. Coad, D.F. McMorro, D.МсК. Paul. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 25, L325 (1995).
- [9] Ю.Д. Третьяков. *Химия нестехиометрических окислов*. Изд-во МГУ. М. (1974). 363 с.