

УДК 537.622.5

© 1992

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Eu_2CuO_4

А. В. Бабинский, Е. И. Головенциу, Н. В. Морозов,
В. А. Санина, Л. М. Сапожникова

Обнаружена анизотропия магнитной восприимчивости монокристаллов Eu_2CuO_4 . Основной вклад в величину восприимчивости во всей исследованной области температур при продольной и поперечной относительно оси c ориентациях магнитного поля вносит ванфлековский парамагнетизм ионов Eu^{3+} . Анизотропия магнитной восприимчивости обусловлена главным образом обменом $\text{Eu}-\text{Cu}$. Медная подсистема упорядочена антиферромагнитно с $T_N=165$ К. Выше точки Нееля наблюдается область двумерных спиновых флуктуаций.

В настоящее время принято считать, что основной особенностью, обуславливающей сверхпроводимость в большинстве соединений ВТСП, являются квазидвумерные кристаллические плоскости CuO_2 . Эти же плоскости ответственны и за магнитные свойства, создавая квазидвумерный антиферромагнетизм ВТСП-соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [1, 2] и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [3] в несверхпроводящих фазах ($\delta=0$).

Изучение магнитных свойств планарных соединений на основе плоскостей CuO_2 , возможность реализации в них сверхпроводимости, а также сосуществования этих свойств являются одной из основных задач для понимания природы ВТСП. При этом особо интересным представляется исследование диэлектрических монокристаллов, содержащих плоскости CuO_2 , магнитные свойства которых не замываются влиянием свободных носителей заряда. Исходя из этих соображений, мы заинтересовались классом соединений R_2CuO_4 — аналогом La_2CuO_4 .

Соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($R=\text{Nd}, \text{Pr}; x, y > 0$) являются сверхпроводниками с $T_c \sim 40$ К [4, 5]. Базовый кристалл La_2CuO_4 , как и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, является орторомбическим (пр. гр. $Cmca$). Ионы Cu^{2+} в них находятся в искаженных октаэдрах из O^{2-} [3]. Соединения R_2CuO_4 и $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ являются тетрагональными (пр. гр. $I4/mmm$) [5, 6]. В этих кристаллах ионы Cu^{2+} находятся в неискаженной квадратной решетке в плоскостях (ab) , а ионы R^{3+} — в центре почти правильного куба из ионов O^{2-} (рис. 1).

Магнитные свойства поликристаллических образцов ряда соединений R_2CuO_4 ($R=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) исследовались ранее [6]. Задачей настоящей работы являлось изучение магнитных свойств диэлектрических монокристаллов Eu_2CuO_4 .

Как известно из исследований La_2CuO_4 , магнитные свойства проводящих образцов существенно зависят от электропроводности [3, 4]. Нами были выращены монокристаллы Eu_2CuO_4 с малой электропроводностью ($\sigma \sim 10^{-8} \div 10^{-4}$ (Ом·см) $^{-1}$ при 300 К). Установлено, что при изменении σ в указанных пределах магнитные свойства от электропроводности не зависели.

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы Eu_2CuO_4 выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя CuO . Кристаллы вырастали в виде пластинок, ориентированных перпендикулярно тетра-

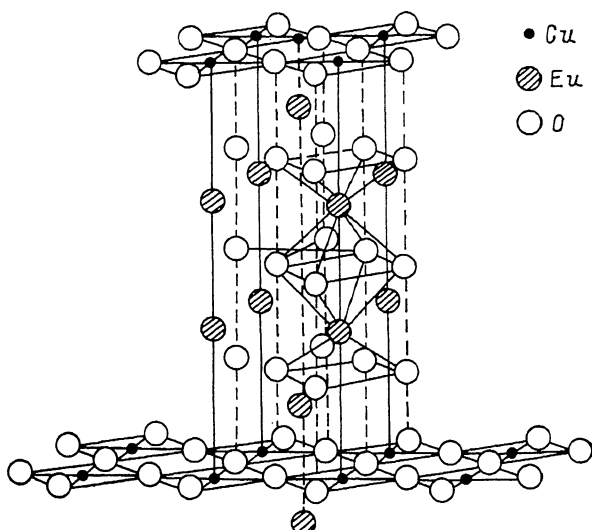


Рис. 1. Кристаллическая структура Eu_2CuO_4 .

гональной оси c , с характерными размерами $3 \times 2 \times 0.5$ мм. Рентгеновский фазовый анализ, проведенный на ДРОН-2, показал, что выращенные монокристаллы имели при комнатной температуре тетрагональную симметрию (пр. гр. $I4/mmm$)

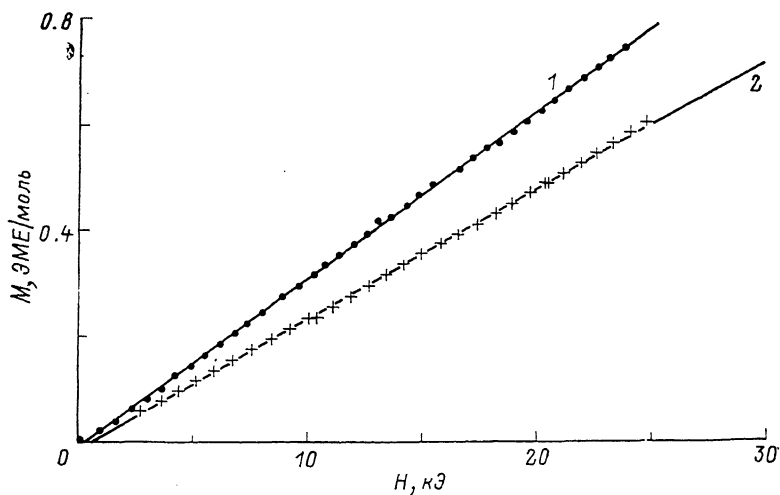


Рис. 2. Зависимость намагниченности Eu_2CuO_4 от величины магнитного поля, ориентированного вдоль оси c (1) и в плоскости ab (2). $T=4.2$ К.

с параметрами ячейки $a=3.89 \text{ \AA}$, $c=11.89 \text{ \AA}$. Кристаллы обладали малой проводимостью в диапазоне, указанном выше. Были исследованы четыре различных монокристалла. На каждом измерялись температурные зависимости диэлектрических свойств на частоте 1 МГц и проводимость на постоянном токе. Результаты:

исследований диэлектрических свойств (ϵ' , $\text{tg } \delta$) не являются предметом настоящей работы. Однако необходимо отметить, что диэлектрические исследования указывают на отсутствие структурных переходов в диапазоне температур 4.2—450 К.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнитометре в диапазоне температур 4—300 К, в полях до 30 кЭ, при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллических осей.

На рис. 2 приведены зависимости магнитного момента от магнитного поля H_0 , приложенного вдоль оси c и в плоскости (ab) , при $T=4.2$ К. Видно, что зависимости момента от поля линейны во всем диапазоне изменения H_0 , спонтан-

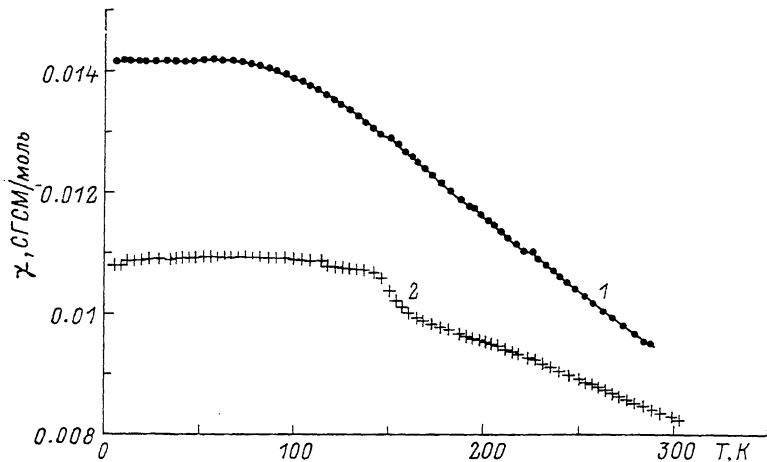


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости Eu_2CuO_4 от температуры при $H_0=10$ кЭ. $H \parallel c$ (1), $H \parallel (ab)$ (2).

ный момент отсутствует в обоих случаях. Анизотропия величины магнитного момента в плоскости (ab) не наблюдалась.

Измерения температурных зависимостей момента при различных значениях магнитного поля (2, 5, 10 и 25 кЭ) показали, что магнитная восприимчивость χ от поля не зависит. На рис. 3. представлены зависимости $\chi(T)$ для двух ориентаций поля $\chi_c(T)$ ($H \parallel c$) и $\chi_{ab}(T)$ ($H \parallel ab$). В обоих случаях наблюдаются большая величина магнитной восприимчивости по сравнению со значениями, характерными для La_2CuO_4 [7, 8], независимость ее от температуры при низких и слабая зависимость при более высоких температурах. Из сопоставления кривых видны также существенные отличия поведения магнитной восприимчивости при приложении поля в разных ориентациях. Только при $H \parallel (ab)$ наблюдается скачкообразное изменение восприимчивости при $T \sim 150$ К, лишь после которого начинается заметное падение величины χ с ростом температуры. При $H \parallel c$ аномалии не наблюдается.

2. Обсуждение результатов

Прежде всего обращает на себя внимание большая величина восприимчивостей χ_c и χ_{ab} по сравнению со значениями, характерными для антиферромагнитной подсистемы плоскостей CuO_2 в кристаллах La_2CuO_4 [7, 8] (ион La^{3+} диамагнитный). С другой стороны, наблюдаемые нами величины χ_c и χ_{ab} близки к полученным в [6] для поликристаллов Eu_2CuO_4 . Авторы [6] сделали заключение, что в плоскостях CuO_2 реализуется антиферромагнитное (АФМ) упорядочение с $T_N \sim 200$ К, но влиянием Cu -подсистемы на величину наблюдаемой магнитной

восприимчивости пренебрегли, удовлетворительно описав магнитные свойства Eu_2CuO_4 ванфлековским парамагнетизмом ионов Eu^{3+} в кристаллическом поле.

Наблюдаемая нами анизотропия χ_c и χ_{ab} не укладывается в простую схему ванфлековского парамагнетизма, предложенную в [6]. Анизотропия ванфлековской восприимчивости ионов Eu^{3+} в слабо искаженном кубическом окружении ионов O^{2-} невелика. Анизотропия g -фактора ионов Eu^{3+} также не объясняет наблюдаемые нами различия χ_c и χ_{ab} , так как она может привести лишь к подобным зависимостям $g(T)$.

Действительно, на рис. 4 приведены зависимости $\chi(T)$, измеренные нами для кристалла $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, имеющего кубическую структуру типа пирохлора [9]. Видно, что анизотропия значительно меньше, чем в Eu_2CuO_4 , и кривые $\chi(T)$ для $\mathbf{H} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [100]$ имеют подобный вид.

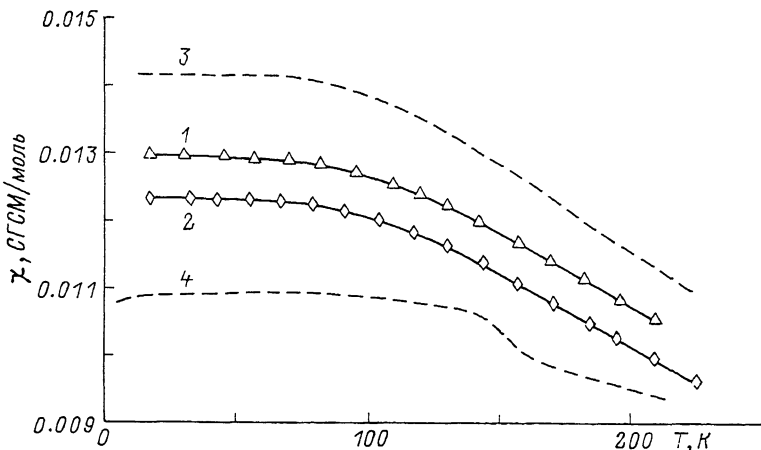


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от температуры при $H=10$ кЭ. $\mathbf{H} \parallel [100]$ (1), $\mathbf{H} \parallel [110]$ (2).

Для сравнения штриховыми кривыми представлены зависимости $\chi(T)$ для Eu_2CuO_4 при $H=10$ кЭ, $\mathbf{H} \parallel c$ (3), $\mathbf{H} \parallel ab$ (4).

Представляется естественным объяснить наблюдаемую анизотропию $\chi(T)$ влиянием $\text{Eu}-\text{Cu}$ ($d-f$) обменного взаимодействия. Поскольку медная подсистема упорядочена планарно, эффективное поле $d-f$ обмена действует лишь в плоскости (ab). Тогда для случая $\mathbf{H} \parallel c$ мы имеем случай ванфлековского парамагнетизма ионов Eu^{3+} в кристаллическом поле, при котором ионы Eu^{3+} не чувствуют влияния медной подсистемы. В плоскости (ab) ионы Eu^{3+} испытывают суммарное воздействие эффективного поля $d-f$ обмена и кристаллического поля. Наблюдаемая при $T \sim 150$ К аномалия на кривой $\chi_{ab}(T)$ — реакция на магнитный фазовый переход в подсистеме ионов Cu^{2+} .

На рис. 5 представлена температурная зависимость разности $\Delta\chi(T) = \chi_c - \chi_{ab}$, которую мы связываем с вкладом $d-f$ обмена в величину восприимчивости. Считая, что вклады кристаллического и $d-f$ обменного полей аддитивны, можно оценить в рамках модели Ван Флека величину $\text{Eu}-\text{Cu}$ обмена. При $T \rightarrow 0$ $\Delta\chi \sim 0.2 \chi_c$. Константа спин-орбитального взаимодействия, приводящая к величине $\chi_c(T=0)$, $\lambda \sim 280 \text{ см}^{-1}$ [6], т. е. вклад $d-f$ обмена $\sim 55 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, парамагнитная ванфлековская Eu -подсистема подмагничена антиферромагнитно в плоскости (ab) внутренним полем $d-f$ обмена. Молекулярное подмагничивающее поле отлично от нуля в области существования порядка в Cu -подсистеме. Суммарная (в кристаллическом поле плюс обмен) восприимчивость Eu -подсистемы при $\mathbf{H} \perp c$ уменьшается по сравнению с χ_c из-за индуцированного $d-f$ обменом антиферромагнетизма Eu -подсистемы.

На рис. 5 нанесен график функции Бриллюэна B_S для $S=1/2$, которая характеризует температурную зависимость внутреннего поля $d-f$ обмена. Видно, что $\Delta\chi(T)$ при $T < 165$ К меняется по B_S , однако $\Delta\chi$ не обращается в нуль при

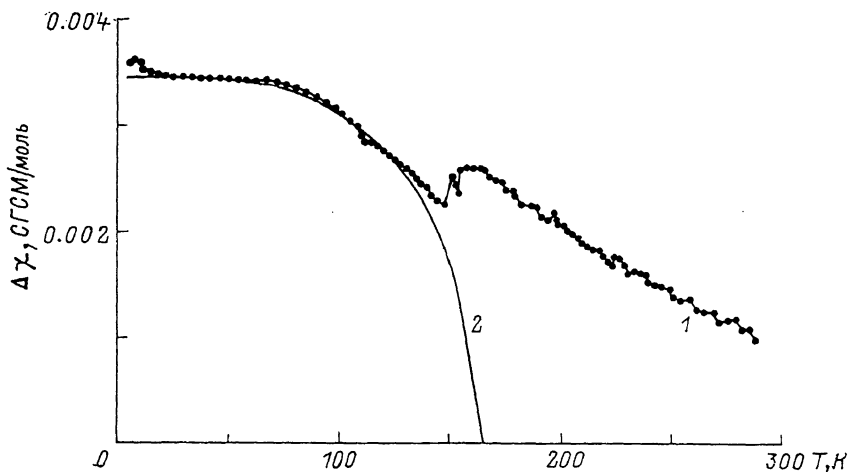


Рис. 5. Зависимость $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$ для Eu_2CuO_4 от температуры для $H=10$ кЭ (1). Функция Бриллюэна для $S=1/2$, $T=165$ К (2).

$T=165$ К, которую можно принять за температуру Нееля Cu -подсистемы. При $T > 165$ К сохраняется внутреннее поле $d-f$ обмена, и оно падает с температурой значительно медленнее, чем B_S . Наличие остаточного внутреннего

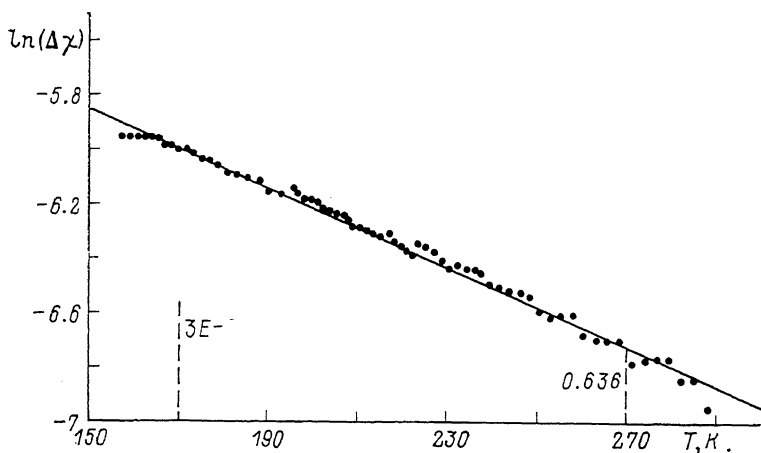


Рис. 6. Зависимость $\ln(\Delta\chi)$ от температуры для Eu_2CuO_4 .

На оси температур отмечена область τ , в которой зависимость $\ln(\Delta\chi)$ является линейной.

поля $d-f$ обмена при $T > T_N$ Cu -подсистемы говорит о сохранении ближнего порядка в плоскостях CuO_2 при $T > T_N$.

Аналогичная ситуация наблюдалась в La_2CuO_4 [3]. Методом неупругого рассеяния нейтронов были обнаружены области двумерных ($2D$) спиновых корреляций при $T > T_N$ Cu -подсистемы. При этом радиусы спиновых корреляций экспоненциально уменьшались с ростом температуры [3, 10].

Если принять, что в Eu_2CuO_4 при $T > T_N$ реализуется аналогичная наблюдаемой в La_2CuO_4 картина, то температурная зависимость $\Delta\chi$ при $T > 165$ К должна отслеживать температурную зависимость радиусов корреляций $2D$ -спиновых флуктуаций [10].

Действительно, приведенная на рис. 6 зависимость $\ln [\Delta\chi(T)]$ линейна в диапазоне $0.03 < \tau < 0.70$, где $\tau = (T - T_N)/T_N$. Линейность $\ln [\Delta\chi(T)]$ является необходимым условием наличия $2D$ -спиновых флуктуаций в плоскостях CuO_2 , однако не может служить однозначным доказательством их существования, так как наблюдаемую плавную зависимость восприимчивости от температуры можно описать и другими зависимостями.

Необходимо отметить, что для кристаллов Eu_2CuO_4 и La_2CuO_4 , обладающих различной симметрией (как пространственной, так и локального окружения ионов Cu^{2+}), являющихся квазидвумерными и содержащими плоскости CuO_2 , характерно общее свойство — наличие $2D$ -спиновых флуктуаций при $T > T_N$.

В заключение сформулируем основные результаты работы. В монокристаллах Eu_2CuO_4 основной вклад в величину магнитной восприимчивости вносит ванфлековский парамагнетизм ионов Eu^{3+} .

Имеется $d-f$ обмен, влияющий на поперечную магнитную восприимчивость Eu^{3+} -подсистемы. Сильный парамагнетизм ионов Eu^{3+} и наличие $d-f$ обмена позволили выявить свойства АФМ плоскостей CuO_2 .

Трехмерный АФМ порядок в медной подсистеме устанавливается при $T < T_N = 165$ К. При $T > T_N$ в плоскостях CuO_2 наблюдаются, по-видимому, $2D$ -спиновые флуктуации.

Наличие $2D$ -спиновых флуктуаций является общим свойством кристаллов Eu_2CuO_4 и La_2CuO_4 , имеющих различную симметрию, но содержащих квазидвумерные плоскости CuO_2 .

Работа поддержана Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 347 Государственной программы ВТСП.

Список литературы

- [1] Aharoni A., Birgeneau R. J., Kastner M. A. // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1988. V. 1. N 5. P. 649—657.
- [2] Tranquada J. M., Moudden A. H., Goldman A. I., Cox D. E., Shirane G., Sinha S. K., Vakin D., Johnston D. C., Jacobson A. J., Newsam J. M., Lewandowski J. T., Alvarez M. S. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 4. P. 2477—2485.
- [3] Endoh Y., Yamada K., Birgeneau R. J., Gabbe D. R., Jessen H. P., Kastner M. A., Peters C. J., Picone P. J., Thurston T. R., Hidaka Y., Oda M., Emoto Y., Suzuki M., Murakami T. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 13. P. 7443—7453.
- [4] Schirber J. E., Morosin B., Merrill R. M., Hlava P. F., Venturini E. L., Kwak J. F., Nigrey P. J., Baughman R. J., Ginley D. S. // *Physica C.* 1988. V. 152. N 1—5. P. 121—124.
- [5] Lywn J. W., Sumarlin I. W., Skanthakumar S., Li W.-H., Shelton R. N., Peng J. L., Cheong S.-W. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 2569—2572.
- [6] Puch R. S., Norton N., White T. R., Glaunsinger W. S. // *J. Sol. St. Chem.* 1983. V. 50. P. 281—293.
- [7] Johnston D. C., Jacobson A. J., Newsam J. W., Sinha S. K. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. P. 572—577.
- [8] Бажан А. Н., Бевз В. Н., Космына М. Б., Мирошниченко В. А. // *СФХТ.* 1990. Т. 3, № 6. С. 1003—1005.
- [9] Chakravarty S., Halperin B. I., Nelson D. R. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 4. P. 2344—2371.
- [10] Soderholm L., Greedan J. E. // *Mat. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 707—713.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
29 мая 1991 г.