

Синтез нового оксокупрата $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ и исследование его структурных, магнитных и резонансных свойств

© Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.И. Панкрац, Д.А. Великанов, А.Д. Балаев, О.А. Баюков, В.И. Тугаринов, А.М. Воротинов, А.Д. Васильев, Г.В. Романенко*, Ю.Г. Шведенков*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

* Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: pank@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2001 г.)

Впервые выращены монокристаллы нового соединения $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ и исследованы его структурные, магнитные и резонансные свойства. Установлено, что синтезированный кристалл обладает триклинной симметрией с пространственной группой $P\bar{1}$ и параметрами элементарной ячейки $a = 10.132 \text{ \AA}$, $b = 9.385 \text{ \AA}$, $c = 3.458 \text{ \AA}$, $\alpha = 105.443^\circ$, $\beta = 97.405^\circ$, $\gamma = 107.784^\circ$, $Z = 1$. При температуре 24.5 К кристалл испытывает магнитный фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние. Предложена ферромагнитная структура этого кристалла, состоящая из двух ферромагнитных подрешеток, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием. Из пяти ионов меди в элементарной ячейке один ион относится к первой подрешетке, а остальные четыре иона образуют вторую. Анализ резонансных и магнитных статических свойств показывает, что в $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ реализуется магнитная анизотропия типа „легкая ось“, направление которой совпадает с осью c кристалла, а оси a и b являются трудными осями с полями насыщения приблизительно 25 и 10 кОе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-02-17270-а).

Интенсивное исследование оксокупратов началось после открытия высокотемпературной сверхпроводимости. Оксокупраты, не обладающие сверхпроводимостью и даже металлической проводимостью, имеют в то же время родственные с ВТСП фрагменты кристаллической структуры, определяющие их магнитные свойства в случае сверхобменных взаимодействий. В монографии Уэллса [1] было отмечено, что двухвалентная медь должна формировать такое многообразие магнитных структур, которое не встречается ни у одного химического элемента. Разнообразие магнитных свойств оксидных соединений меди можно показать на примере исследованных нами ранее оксокупратов. Так, CuGeO_3 [2,3] является цепочечным спин-пайерлсовским магнетиком с температурой перехода $T_{SP} = 14 \text{ К}$; LiCu_2O_2 [4] — двумерный антиферромагнетик с нарушенной „лестничной“ структурой и температурой магнитного фазового перехода $T_N = 24 \text{ К}$; Bi_2CuO_4 [5] — трехмерный антиферромагнетик с четырехспиновым обменным взаимодействием и температурой Нееля $T_N = 41 \text{ К}$. В CuB_2O_4 [6–9] в области температур ниже 20 К реализуется сложная фазовая диаграмма магнитных состояний, в том числе с переходом между соизмеримой и несоизмеримой структурами. Настоящая работа содержит первые результаты структурных, магнитных и резонансных исследований ранее неизвестного оксокупрата, найденного нами в тройной системе $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$.

1. Выращивание монокристаллов

В результате физико-химического исследования тройной системы $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в работе [10] были найдены два оксидных соединения меди $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$

и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, кристаллизующиеся в ромбической сингонии. Нами при изучении этой системы найдено новое соединение с химической формулой $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$.

Монокристаллы этого соединения были выращены методом спонтанной кристаллизации из расплава смеси 22 mol.% Bi_2O_3 , 50 mol.% CuO , 28 mol.% V_2O_3 . Кристаллы темно-зеленого цвета различной формы извлекались из тигля механическим путем. Одни имели совершенную огранку объемной скошенной призмы, другие были более плоскими с менее выраженной огранкой. Варьируя в определенных пределах соотношение исходных окислов, можно было получать преимущественный выход одного из видов кристаллов. И те и другие кристаллы имели идентичные рентгенограммы.

Рентгеновский анализ проводился как на порошках из растертых кристаллов на установке ДРОН-2, так и на единичных маленьких качественных кристаллах на рентгеновском автодифрактометре CAD4; излучение $\text{Mo } K_\alpha$. Установлено, что синтезированный кристалл обладает триклинной симметрией с пространственной группой $P\bar{1}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 10.132 \text{ \AA}$, $b = 9.385 \text{ \AA}$, $c = 3.458 \text{ \AA}$, $\alpha = 105.443^\circ$, $\beta = 97.405^\circ$, $\gamma = 107.784^\circ$, $Z = 1$.

2. Экспериментальные данные

Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности проводились на СКВИД-магнетометре в полях до 40 кОе и на вибрационном магнетометре в полях до 30 кОе в интервале температур 4.2–300 К при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей.

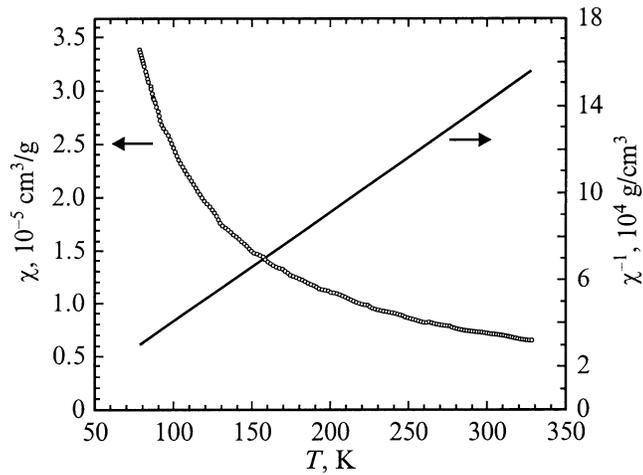


Рис. 1. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$.

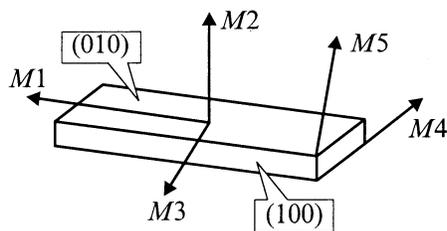


Рис. 2. Типичная форма образцов $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ и ориентации магнитного поля, использованные в измерениях.

На рис. 1 показана температурная зависимость прямой и обратной магнитной восприимчивости образца, представляющего собой набор монокристаллов, ориентированных случайным образом. В интервале температур 170–300 К поведение магнитной восприимчивости хорошо описывается законом Кюри–Вейса $\chi = C/(T - \Theta)$ с параметрами $C = 2.01 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$, $\Theta = +17.4 \text{ K}$; соответствующее значение $\mu_{\text{eff}} = 0.81\mu_B$. Положительная парамагнитная температура Кюри указывает на преимущественно ферромагнитное обменное взаимодействие в этом соединении, что достаточно редко встречается в оксокупратах меди [11,12].

Температурные и полевые зависимости намагниченности были измерены для монокристаллов при различных ориентациях магнитного поля. Типичная форма образца и ориентации магнитного поля, обозначенные $M1-M5$, показаны на рис. 2. Используемые в этих измерениях образцы имели вид пластинки, вытянутой в одном направлении. Ось c кристалла направлена вдоль длинного ребра пластинки; кристаллографические индексы самой большой грани и вытянутой боковой грани — (010) и (100) соответственно. Ориентация поля $M1$ совпадает с осью c кристалла, $M2$ перпендикулярна грани (010), а $M3$ лежит в ее плоскости перпендикулярно $M1$. Направления поля $M4$ и $M5$ совпадают с малыми ребрами кристалла.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 5 \text{ K}$, приведены на рис. 3. Для направлений $M1-M3$ намагниченность линейно увеличивается до некоторого значения насыщения и остается практи-

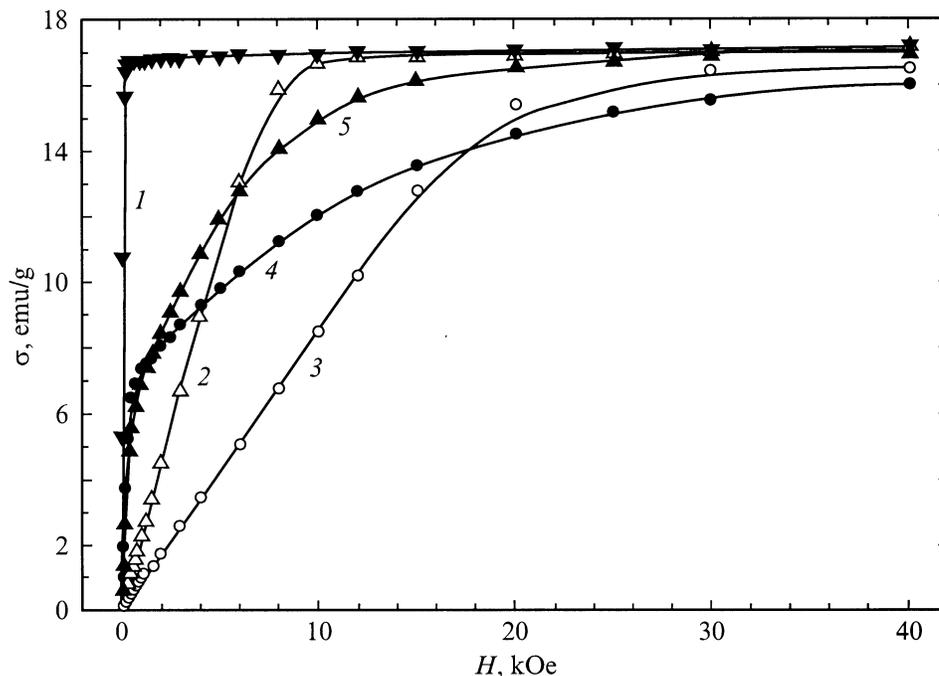


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 5 \text{ K}$. Кривые 1–5 соответствуют ориентациям магнитного поля $M1-M5$.

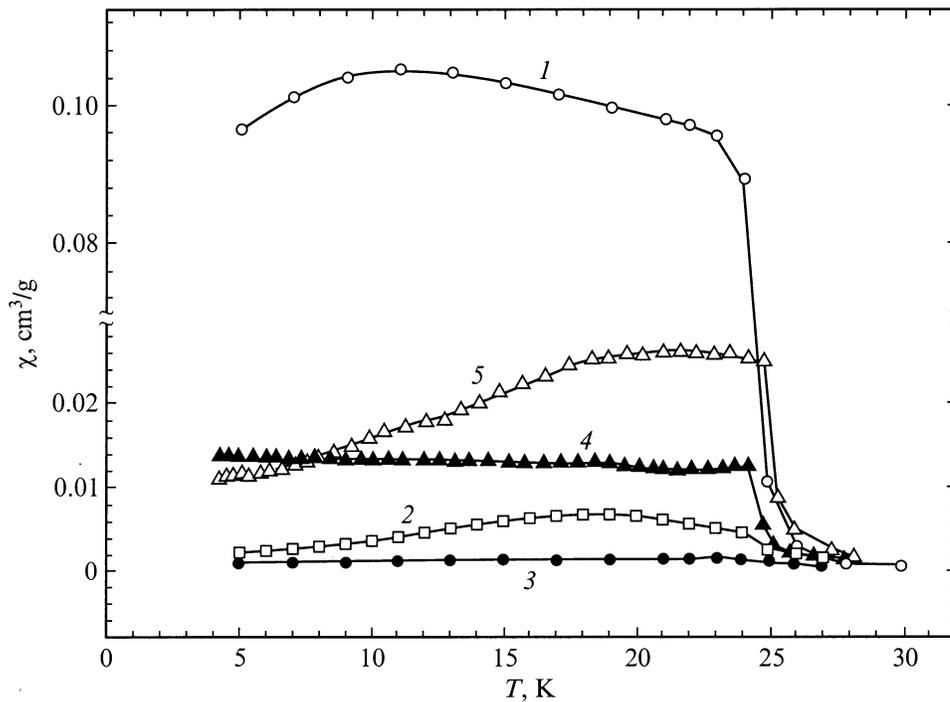


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$. Ориентация и величина поля измерения (Ое): 1 — M_1 , 50; 2 — M_2 , 500; 3 — M_3 , 500; 4 — M_4 , 20; 5 — M_5 , 20.

чески постоянной при дальнейшем росте поля. Намагниченности насыщения для M_1 и M_2 совпадают и составляют величину 17.1 emu/g при $T = 5$ К, в направлении M_3 намагниченность насыщения равна 16.6 emu/g. Поля насыщения составляют приблизительно 350 Ое, 8 и 23 кОе соответственно для M_1 , M_2 и M_3 . Полевые зависимости намагниченности для направлений M_4 и M_5 нелинейны. Поскольку направления намагничивания M_4 и M_5 близки соответственно к направлениям M_3 и M_2 , полевые зависимости намагниченности для этих направлений характеризуются приблизительно такими же значениями полей насыщения, как для M_3 и M_2 . Особенность полевых зависимостей состоит в том, что они являются безгистерезисными в пределах точности измерений.

Температурные зависимости восприимчивости $\chi = M/H$, приведенные на рис. 4, измерены при значениях поля, соответствующих начальным линейным участкам полевых зависимостей намагниченности. Для всех ориентаций магнитного поля наблюдаются относительно слабая зависимость намагниченности от температуры в области от 4.2 до 24 К и резкий ее спад при дальнейшем повышении температуры, характерный для магнитного фазового перехода.

Измерения магнитного резонанса выполнены на спектрометре с импульсным магнитным полем в интервале температур 4.2–80 К. На рис. 5 приведены частотно-полевые зависимости магнитного резонанса, измеренные при температуре 4.2 К для направлений внешнего магнитного поля M_1 , M_2 и M_3 . Частотно-полевая зависимость для направления M_1 является линей-

ной с энергетической щелью приблизительно 36.5 GHz. Для остальных двух направлений магнитного поля частотно-полевую зависимость можно разделить на два участка. В малых полях частота магнитного резонанса уменьшается с ростом магнитного поля от значения, определяемого приблизительно такой же величиной энергетической щели, что и для направления M_1 . Затем, начиная с некоторых значений поля, частота магнитного резонанса увеличивается с дальнейшим ростом магнитного поля. Аппроксимация обоих участков частотно-полевой зависимости показывает, что для обеих ори-

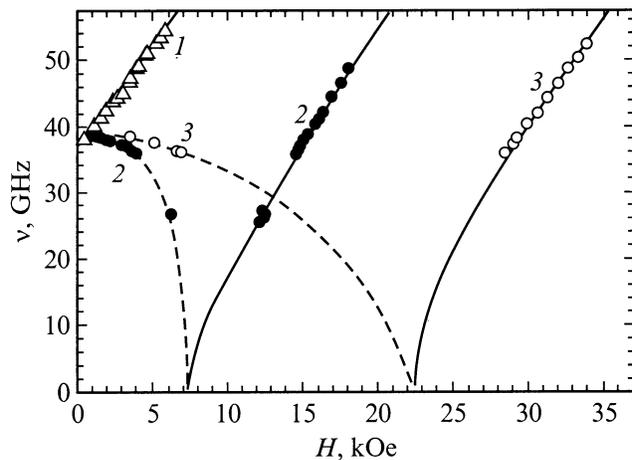


Рис. 5. Частотно-полевые зависимости магнитного резонанса, измеренные при $T = 4.2$ К для различных направлений магнитного поля. 1 — M_1 , 2 — M_2 , 3 — M_3 .

ентаций магнитного поля смягчение моды колебаний происходит при тех же значениях поля, что и насыщение полевых зависимостей намагниченности.

3. Обсуждение

Кристаллическая структура $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ приведена на рис. 6. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу. Ионы меди занимают четыре неэквивалентных положения, обозначенных на рисунке Cu1–Cu4. Все ионы имеют кислородное окружение в виде искаженного и сильно вытянутого октаэдра, показанного отдельно на этом же рисунке. Расстояния от иона меди до вершинных ионов кислорода в октаэдре для различных неэквивалентных позиций меняются от 2.58 до 2.82 Å. Поэтому для оценки обменных взаимодействий достаточно рассматривать только кислородное окружение, принадлежащее базису октаэдра, в котором расстояния Cu–O в различных позициях находятся в пределах 1.78–2.08 Å. При этом базис октаэдра не является правильным квадратом, степень его искажения различна для разных неэквивалентных позиций.

Анализ обменных взаимодействий проведен на основе теории Андерсона–Гуденафа–Канамори [13]. Отметим, что все допустимые структурой $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ обменные связи осуществляются через один ион кислорода в отличие от исследованных нами ранее Bi_2CuO_4 [5] и CuV_2O_4 [9], в которых в обменной связи кроме двух ионов кислорода участвуют ионы Bi или V. Структура кристалла $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ допускает приблизительно 90° обменные связи между ионами Cu2 и Cu3, имеющими общую сторону базисных квадратов кислородного окружения. Существует также приблизительно 90° обменная связь между ионами Cu2 и Cu4, имеющими общий узел базисных квадратов. Кроме того, ионы Cu1 и Cu2 связаны обменным взаимодействием через ион кислорода, также являющийся общим узлом их базисных квадратов. Однако в последнем случае угол связи равен $\theta = 113.7^\circ$.

Оценка обменных интегралов для этих связей по формулам [13] дает следующие значения:

$$\begin{aligned} J_{23} &= 4/3VCJ^{\text{int}} = +5 \text{ K}, \\ J_{24} &= BCJ^{\text{int}} = +3 \text{ K}, \\ J_{12} &= 2B^2(U - 1/3J^{\text{int}}) \cos \theta = -6.2 \text{ K}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь B — параметр электронного переноса лиганд–катион по σ -связям, C — параметр электронного переноса лиганд–катион по π -связям, J^{int} — интеграл внутриатомного обмена, U — энергия электронного возбуждения кислород–медь. Для этой оценки использованы типичные значения параметров $B = 0.02$, $C = 0.01$, $U = 2.2 \text{ eV}$ и $J^{\text{int}} = 1.6 \text{ eV}$ для иона Cu^{2+} [14]. Вычисленная в приближении молекулярного поля с использованием приведенных величин обменных взаимодействий парамагнитная температура Кюри равна $\Theta = +3.6 \text{ K}$. Этот результат качественно согласуется с положитель-

ным экспериментальным значением парамагнитной температуры Кюри, равным $+17.4 \text{ K}$.

На основании анализа обменных взаимодействий можно предположить следующую магнитную структуру кристалла $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ (рис. 6). Магнитная структура является ферримагнитной, ионы Cu1 принадлежат к одной магнитной подрешетке, а вторую образуют все остальные ионы меди. Предложенная магнитная структура позволяет оценить намагниченность насыщения с использованием экспериментального значения магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 0.81\mu_B$, полученного из высокотемпературной части магнитной восприимчивости. Рассчитанное таким образом значение $\sigma = 7.6 \text{ emu/g}$ сильно отличается от экспериментального значения 17.1 emu/g , полученного из полевых зависимостей намагниченности при $T = 5 \text{ K}$ (рис. 3). Если предположить, что предложенная ферримагнитная структура неверна и в $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ реализуется ферромагнитная структура, то и в этом случае экспериментальное значение эффективного магнитного момента приводит к величине намагниченности насыщения $\sigma = 12.7 \text{ emu/g}$, которая сильно отличается от экспериментальной. Однако если для расчета использовать типичную для иона меди величину эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 1.89\mu_B$, вычисленную с использованием экспериментального значения g -фактора $g = 2.18$, то для предложенной ферримагнитной структуры получается значение намагниченности насыщения $\sigma = 18.1 \text{ emu/g}$, близкое к экспериментальному. Отметим, что причины сильного отличия экспериментального значения эффективного магнитного момента от теоретического неясны.

Из полученных экспериментальных данных температуру магнитного фазового перехода наиболее точно можно определить по температурной зависимости намагниченности в слабом внешнем магнитном поле $H = 20 \text{ Oe}$ (рис. 4). В этом случае истинная намагниченность образца в поле $m = \sigma + \chi H$ слабо отличается от величины спонтанного магнитного момента σ , и можно считать, что максимальный рост истинной намагниченности при $T = 24.5 \text{ K}$ соответствует магнитному фазовому переходу.

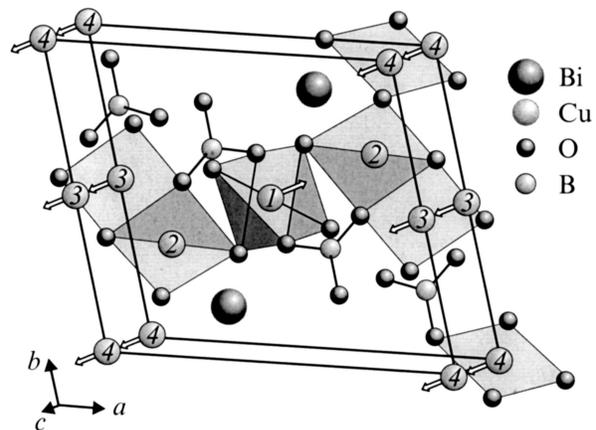


Рис. 6. Кристаллическая и предлагаемая магнитная структуры $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$.

Таким образом, мы предполагаем, что в кристалле $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ при температурах ниже $T_C = 24.5\text{ К}$ реализуется коллинеарное ферромагнитное состояние.

Кроме того, на основании анализа полевых зависимостей намагниченности можно сделать вывод, что эта ферромагнитная структура характеризуется магнитной анизотропией типа „легкая ось“, направление которой совпадает с осью c кристалла (направление $M1$). Поскольку не удалось определить кристаллографические индексы малой грани кристалла, мы не можем утверждать, что направления $M4$ и $M5$ совпадают с осями a и b кристалла. Однако ось a по крайней мере близка к направлениям $M3$ и $M4$, а ось b — к $M2$ и $M5$. Поэтому, исходя из триклинной симметрии кристалла $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ и из анализа полевых зависимостей намагниченностей в направлениях $M2$ – $M5$, можно предположить, что оси a и b являются трудными осями намагничивания с полями насыщения приблизительно 25 и 10 кОе соответственно.

Начальный линейный участок полевой зависимости намагниченности для направления $M1$, по-видимому, обусловлен доменной структурой кристалла, монодоменность которого для этого направления наступает в поле насыщения 350 Ое. Можно предположить, что доменная структура является преимущественно полосовой с антипараллельной ориентацией магнитного момента вдоль оси c в соседних доменах. Поэтому при намагниченности в направлениях $M2$ и $M3$, перпендикулярных оси c , отсутствует начальный участок быстрого роста намагниченности, связанный с перестройкой доменной структуры. В этих ориентациях с увеличением магнитного поля сразу начинается процесс вращения. При этом магнитные моменты соседних доменов вращаются навстречу друг другу к направлению магнитного поля, и доменная структура сохраняется до окончания процесса вращения. При ориентации магнитного поля в направлениях $M4$ и $M5$ проекция магнитного поля на ось c не равна нулю и быстрый рост намагниченности на начальных участках кривых намагничивания для этих направлений обусловлен процессами смещения доменных границ.

Такое представление о магнитной анизотропии $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ подтверждается данными магнитного резонанса. Качественно резонансные данные согласуются с поведением ФМР в одноосном ферромагнетике [15]. Сплошными линиями на рис. 5 показаны теоретические зависимости, построенные в предположении одноосного ферромагнетика для легкого и трудных направлений. При намагничивании в легком направлении частотно-полевая зависимость является линейной и в этом частном случае определяется уравнением [15]

$$\omega = \gamma(H'_a + H). \quad (2)$$

Экспериментальные данные для направления магнитного поля $M1$ хорошо описываются этой формулой при $H'_a = 11.8\text{ кОе}$ и гиромагнитном отношении $\gamma = 3.05\text{ МГц/Ое}$ (соответствующее значение g -фактора $g = 2.18$). Параметр H'_a , определяющий щель в спектре

магнитного резонанса, по-видимому, является комбинацией полей анизотропии для осей a и b .

При намагничивании в направлениях $M2$ и $M3$, близких к трудным осям b и a , начальные участки частотно-полевой зависимости, на которых частоты колебаний уменьшаются с ростом магнитного поля, соответствуют состоянию, когда направление спонтанного магнитного момента не совпадает с направлением магнитного поля и с ростом поля постепенно поворачивается к его направлению. Процесс вращения заканчивается в поле, равном полю анизотропии для соответствующего направления. При дальнейшем увеличении поля направления спонтанного магнитного момента и магнитного поля совпадают и частотно-полевую зависимость можно записать в виде [15]

$$\omega = \gamma\{H(H - H_a)\}^{0.5}. \quad (3)$$

Для обоих направлений — $M2$ и $M3$ — экспериментальные данные на этих участках частотно-полевой зависимости хорошо описываются формулой (3) с соответствующими полями анизотропии $H_{a1} = 7.5\text{ кОе}$ и $H_{a2} = 22.5\text{ кОе}$, которые близки к величинам полей насыщения для $M2$ и $M3$, найденным из магнитных измерений.

Список литературы

- [1] А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. Мир, М. (1987). 690 с.
- [2] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик, А.Г. Клименко, А.Д. Балаев, С.С. Аплеснин. ЖЭТФ **98**, 4, 1382 (1990).
- [3] Г.А. Петраковский. Изв. вузов. Физика **1**, 91 (1998).
- [4] А.М. Воротынов, А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, В. Пашкович, Г. Шимчак. ЖЭТФ **113**, 5, 1866 (1998).
- [5] G. Petrakovskii, K. Sablina, A. Pankrats, A. Vorotinov, A. Furrer, B. Roessli, P. Fischer. J. Magn.Magn. Mater. **140–144**, 1991 (1995).
- [6] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, U. Staub. J. Magn. Mater. **205**, 1, 105 (1999).
- [7] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Н.В. Волков. ФТТ **42**, 1, 93 (2000).
- [8] Г.А. Петраковский, А.Д. Балаев, А.М. Воротынов. ФТТ **42**, 2, 313 (2000).
- [9] B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. Lett. **86**, 9, 1885 (2001).
- [10] М.И. Заргаров, Н.М. Мустафаев, Н.С. Шустер. Неорган. материалы **32**, 1, 74 (1996).
- [11] F. Mizuno, H. Masuda, I. Hirobayashi, S. Tanaka, M. Hasegawa, U. Mizutani. Nature **345**, 7, 788 (1990).
- [12] M.A. Subramanian, A.P. Ramirez, W.J. Marshall. Phys. Rev. Lett. **82**, 7, 1558 (1999).
- [13] P.W. Anderson. Phys. Rev. **115**, 1, 2 (1959); Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [14] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. ФТТ **36**, 7, 1923 (1994).
- [15] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973). 591 с.