

- [7] Попов Е.В. Купряжкин А.Я. ЖТФ **53**, 2, 365 (1983).
 [8] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю. ФТТ **32**, 8, 2349 (1990).
 [9] Kupryazhkin A.Ya., Kurkin A.U., Semenov O.V., Schepetkin A.A. J. Nucl. Mater. **208**, 180 (1994).
 [10] Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М. (1982). 320 с.
 [11] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М. (1986). С. 319–326.

Физика твердого тела, том 38, № 4, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 4, 1996

ЭПР В МОНООКСИДЕ МЕДИ

© *Н.А. Виглин, С.В. Наумов, А.А. Самогвалов*

Институт физики металлов Уральского отделения
 Российской академии наук,
 620219 Екатеринбург, Россия
 (Поступило в Редакцию 4 августа 1995 г.)

Методом ЭПР исследовались моно- и поликристаллы монооксида меди. Показано, что сигналы ЭПР, наблюдавшиеся в некоторых монокристаллах, связаны с загрязнением сопутствующими росту компонентами. В чистых стехиометрических образцах CuO сигнал ЭПР отсутствует. В термообработанных образцах обнаружен сигнал ЭПР, принадлежащий, по-видимому, ионам меди с разорванными антиферромагнитными связями.

Исследование антиферромагнитного полупроводника — монооксида меди — связано с открытием высокотемпературных медьсодержащих сверхпроводников. Предполагается, что изучение свойств простого двухкомпонентного соединения CuO, обладающего, как и медьсодержащие ВТСП-соединения, комплексами CuO₂ и близкого по электронной структуре и основным физическим свойствам к ВТСП-соединениям, поможет выяснить природу процессов, протекающих в более сложных по составу ВТСП. Известно, что исследования ЭПР позволяют получить информацию о состоянии магнитных ионов, их взаимодействии друг с другом, с окружением и т.п. Однако опубликованные до сих пор работы по ЭПР в CuO дают весьма противоречивые результаты как в отношении обнаружения или отсутствия ЭПР-сигнала, так и относительно параметров сигнала в случае его наблюдения [1–4].

Настоящая работа имеет целью выяснить общую ситуацию с ЭПР в CuO. В соединении CuO ион меди, согласно химической формуле, должен находиться в состоянии Cu²⁺ (*d*⁹, *S* = 1/2) и, следовательно, обладать магнитным моментом на один ион меди, равным 1μ_B. Регистрация сигнала ЭПР от иона двухвалентной меди, особенно в магнитоконцентрированных соединениях, таких, как например халькогениды CuCl₂ и CuF₂, не представляет затруднений [5]. Однако в случае с CuO дело обстоит сложнее, о чем свидетельствуют некоторые экспериментальные данные. Так, эксперименты по нейтронной дифракции в CuO дают магнитный момент на один ион меди μ = 0.68μ_B, что существенно меньше чисто спиновой величины 1μ_B [6], а для наблюдения сигнала ЭПР требуется, как правило, предварительная подготовка образцов,

например термообработка. При этом наблюдавшиеся разными исследователями сигналы ЭПР имели различные параметры [2-4].

В некоторых работах, посвященных комплексным магнитным исследованиям CuO , о сигнале ЭПР в CuO вообще не упоминается [1]. В работе [2] в порошке с содержанием основной компоненты 99.999% без предварительной обработки сигнал ЭПР также не наблюдался, а в образце, содержащем 99.9% CuO , наблюдались две линии в X -диапазоне в поле около 1500 и 2500 Ое. После отжига на воздухе при температуре 700 °С в порошке с содержанием CuO 99.999% появляется сигнал в поле 1500 Ое. В работе [3] сообщается о том, что отжиг CuO вблизи температуры разложения вызывает появление сигнала ЭПР в порошках CuO , а в некоторых образцах различные сигналы ЭПР наблюдались и без дополнительной обработки. Например, в одном из порошков CuO промышленного производства при комнатной температуре наблюдался спектр ЭПР в X -диапазоне с двумя широкими линиями в полях порядка 1300 и 3000 Ое, в другом был зарегистрирован сигнал в низких магнитных полях [3]. В работе [4] в монокристалле чистотой 99.999% наблюдались при комнатной температуре одиночная асимметричная линия с $g = 2.095$.

Нами были синтезированы различными способами поли- и монокристаллы CuO . Поликристаллы готовились из порошка CuO заводского производства марки ОСЧ путем прессования в таблетки 5×10 мм и отжига при температуре 800–900 °С на воздухе в течение 24 h с последующим охлаждением до комнатной температуры с печью. Монокристаллы были выращены методом раствора в расплаве двумя способами: 1) способ, описанный в [7], в котором используются оксид меди и оксид бария как растворитель; были выращены монокристаллы размером $5 \times 1 \times 1$ мм; 2) метод, описанный Ванклином и Гаррардом [8]: начальные реагенты для расплава: CuO , MoO_3 , V_2O_5 и K_2CO_3 ; типичный размер полученных кристаллов $3 \times 2 \times 1$ мм.

Кристаллическая структура и фазовый состав поликристаллов (с точностью до 1%) контролировались с помощью рентгеновских измерений. Параметры решетки керамических образцов CuO : $a = 4.684$ Å, $b = 3.421$ Å, $c = 5.128$ Å, $\alpha = 99.50$. Параметры монокристаллов, полученных первым способом: $a = 4.677$ Å, $b = 3.422$ Å, $c = 5.129$ Å, $\alpha = 99.47$. Методом ЭПР исследовались как образцы поли- и монокристаллов CuO , так и исходные компоненты, используемые при получении поликристаллов и росте монокристаллов монооксида меди. Измерения проводились на спектрометре ERS-231 в X -диапазоне. Условия эксперимента: микроволновая мощность — 6 мW, коэффициент усиления равен 10^5 , амплитуда модуляции магнитного поля от 2 до 6 Ое.

В большинстве чистых стехиометрических поликристаллических однофазных образцов CuO , полученных окислением меди, а также описанным выше способом в диапазоне температур от 80 до 450 К, сигналов ЭПР обнаружено не было. Однако в некоторых поликристаллических образцах все же наблюдались сигналы ЭПР. Следует отметить, что наблюдавшиеся в различных образцах линии имели, как правило, различные ширину, форму и g -факторы, т.е., по-видимому, представляли собой сигналы ЭПР от случайных загрязнений. Это подтверждается также и тем, что интенсивность сигналов ЭПР при комнатной температуре на образцах примерно одинаковой массы сильно различалась: от интенсивных линий до едва различимых на пределе чувствительности.

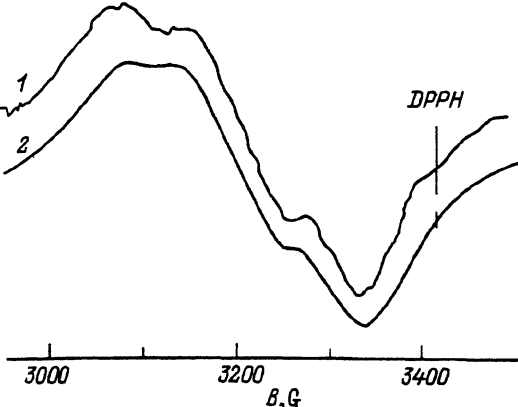


Рис. 1. Сигнал ЭПР в монокристалле CuO , приготовленном первым методом (1), и в порошке BaCuO_2 (2).

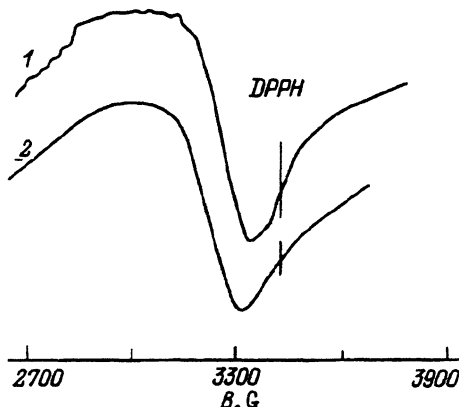


Рис. 2. Сигнал ЭПР в монокристалле CuO , приготовленном вторым методом (1), и в переплавленной эвтектике Mo-V-K-O (2).

Несколько иная картина наблюдалась на образцах, подвергнутых термообработке ($600\text{--}900^\circ\text{C}$ в атмосфере азота от часа до 5 минут). В результате такой обработки часть образца CuO восстанавливается до Cu_2O . На частично восстановленных поликристаллических образцах CuO , содержащих после восстановления примесь фазы Cu_2O , наблюдался сигнал ЭПР с корреляцией параметров сигнала со степенью частичного восстановления. Образцы CuO с содержанием Cu_2O до 10% показывали широкую линию с $\Delta H = 600$ Ое слабой интенсивности. При увеличении степени восстановления ширина линии уменьшалась последовательно до 500 Ое с $g = 2.05$ при содержании Cu_2O около 15%, затем при содержании Cu_2O порядка 20% ширина линии стала $\Delta H = 440$ Ое, а $g = 2.12$. При 40% Cu_2O ширина линии уменьшилась до $\Delta H = 160$ Ое и $g = 1.99$. Маловероятно, что при частичном восстановлении CuO появлялся сигнал ЭПР от Cu_2O , поскольку ион Cu^+ не обладает магнитным моментом. Скорее всего, при частичном восстановлении CuO кроме образования фазы, содержащей одновалентную медь, происходит также появление дефектов, обладающих магнитным моментом. Это могут быть одиночные ионы Cu^{2+} или даже небольшие области с разорванными антиферромагнитными связями. При увеличении степени восстановления происходит рост концентрации таких ионов Cu^{2+} (или размеров кластеров, обладающих сигналом ЭПР). Этот процесс может сопровождаться обменным сужением линии ЭПР, что и наблюдалось в эксперименте.

В монокристаллах монооксида меди, приготовленных первым способом, сигнал ЭПР также не наблюдался, однако в нескольких образцах был зарегистрирован характерный сигнал ЭПР, по-видимому представляющий собой наложение линий от плохо разрешенной сверхтонкой структуры (рис. 1). Более детальный анализ спектра не проводился, так как точно такой же сигнал был получен нами в соединении BaCuO_2 . Поскольку BaCuO_2 является сопутствующим соединением при синтезе монокристаллов CuO , можно предположить, что кристаллы, в которых наблюдалась линия ЭПР характерного вида (рис. 1),

были загрязнены соединением BaCuO_2 . Вполне вероятно, что оно могло находиться в небольших порах, возникающих при росте монокристалла.

В монокристаллах CuO , выращенных вторым способом, нами также был зарегистрирован сигнал ЭПР, но другой формы, напоминающий асимметричный сигнал, описанный в [4], только с g -фактором, равным 2.13, а не 2.095 (рис. 2). При исследовании методом ЭПР переплавленной и закаленной от 1000°C в жидкий азот эвтектики Mo-V-K-O была обнаружена точно такая же линия, как и в монокристалле (рис. 2). Можно предположить, что и в этом случае происходит загрязнение монокристаллов исходными компонентами. Причем в последнем случае трудно утверждать, что обнаруженная линия ЭПР принадлежит именно иону меди, поскольку ванадий, входящий в состав эвтектики, может иметь разнообразную валентность и соответственно разнообразны спектры ЭПР [5].

Таким образом, поскольку CuO является антиферромагнетиком, причем при температуре ниже $T_N = 231\text{ K}$ CuO ведет себя как обычный трехмерный антиферромагнетик, а выше и вплоть до 600 K — как низкоразмерный антиферромагнетик в состоянии спиновой квантовой жидкости [6], естественно отсутствие сигнала ЭПР в чистых стехиометрических образцах CuO . Наблюдавшиеся в некоторых работах на образцах CuO линии ЭПР можно, очевидно, связать с загрязнением образцов небольшим количеством соединений, имеющих сигнал ЭПР.

В частично восстановленных образцах также появляется сигнал ЭПР. Поскольку ни Cu_2O , ни CuO не имеют сигналов ЭПР, то, вероятнее всего, при термообработке происходит возникновение дефектов, обладающих магнитным моментом, таких, как одиночные ионы Cu^{2+} или даже небольшие области с разорванными антиферромагнитными связями.

Список литературы

- [1] Roden R., Braun E., Freimuth A. *Solid Stat. Commun.* **64**, 7, 1051 (1987); Parkin S.S., Engler E.M., Lee V.Y., Beyers R.B. *Phys. Rev.* **B37**, 1, 131 (1988).
- [2] Yu J.T., Liu K.H. *Solid State Commun.* **65**, 11, 1379 (1988).
- [3] Muraleedharan K., Gundu Rao T.K. *J. Magr. Magr. Mater.* **89**, L277 (1990).
- [4] Azzoni C.B., Pleari A., Parravicini G.B. *J. Phys.: Cond. Matter.* **4**, 1359 (1992).
- [5] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М. (1972). Т. 1, 2; Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М. (1972). 672 с.
- [6] Arbutova T.I., Samokhvalov A.A., Smolyak I.B. et al. *J. Magr. Magr. Mater.* **95**, 168 (1991).
- [7] Naumov S.V., Chebotaev N.M., Zhrebtsova N.V., Kostyles V.A. *Phys. Met. and Metallography* **73**, 68 (1992).
- [8] Wanklyn B.M., Garrard B.J. *J. Mater. Sci. Lett.* **2**, 285 (1983).