

Синтез и магнитные свойства монокристаллов $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$

© Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротинов, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, Г.В. Бондаренко, Р. Шимчак*, М. Баран*, Г. Шимчак*

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

* Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

E-mail: gap@cc.krascience.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 1998 г.
В окончательной редакции 1 октября 1998 г.)

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и поведение намагниченности в магнитных полях до 55 кОе монокристаллов $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$, выращенных методом спонтанной кристаллизации из расплава смеси CuO и V_2O_3 . Наблюдается широкий максимум восприимчивости при температуре около 39 К и резкое снижение ее величины при $T < 10$ К. Парамагнитные температуры Нееля для всех исследованных ориентаций магнитного поля в кристалле отрицательны, что свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном характере обменных взаимодействий. Эффективный магнитный момент иона Cu^{2+} анизотропен и лежит в пределах $1.054\text{--}1.545 \mu_B$. Намагниченность зависит от магнитного поля линейно при $T > 10$ К, при температурах ниже 10 К наблюдается излом при полях порядка 40 кОе. При комнатной температуре на частоте 36.22 GHz зафиксирован электронный магнитный резонанс, характеризующийся почти изотропным g -фактором ($g = 2.165$). Сделан анализ обменных взаимодействий в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ на основе правил Канамори-Гуденафа. Анализируется возможность установления в кристалле синглетного магнитного состояния.

Основная причина большого интереса исследователей к окисным соединениям меди — проблема высокотемпературной сверхпроводимости. В частности, важно понять механизмы формирования в таких соединениях магнитного состояния и, особенно, синглетного основного состояния [1–3]. Например, в кристалле CuGeO_3 механизм формирования синглетного состояния, видимо, связан со спин-решеточным взаимодействием и конкуренцией обменных взаимодействий, в то время как в ладдерных системах это чисто квантовый флуктуационный эффект.

В настоящей работе впервые представлены результаты экспериментального исследования магнитной восприимчивости, намагниченности и электронного магнитного резонанса монокристаллов $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$.

1. Синтез и кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$

Монокристаллы $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на основе использования результатов физико-химического исследования тройной системы $\text{Li}_2\text{O-CuO-V}_2\text{O}_3$ [4]. Смесь исходных компонентов CuO и V_2O_3 в соотношении 70 mol.% CuO и 30 mol.% V_2O_3 загружалась в платиновый тигель и нагревалась до температуры 1200°C . Кристаллизация происходила при снижении температуры со скоростью 2 deg/h до 900°C . Кристаллы извлекались механическим способом и имели форму скошенных призм темно-зеленого цвета с размерами до $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил химическую формулу $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и отсутствие посторонних фаз. Рентгеновский анализ полученных кристаллов показал,

что они относятся к триклинной сингонии с пространственной группой $P1$ и параметрами элементарной ячейки $a = 3.344$, $b = 19.757$, $c = 19.587 \text{ \AA}$; $\alpha = 88.91^\circ$, $\beta = 70.05^\circ$, $\gamma = 69.93^\circ$, что согласуется с данными работы [5]. Из приведенной на рис. 1 кристаллической структуры видно, что магнитные ионы Cu^{2+} находятся в октаэдрической, квадратной и пирамидальной координациях из ионов кислорода. Средние расстояния Cu-O внутри слоя в плоскости (bc) и между слоями равны соответственно 1.95 и 2.90 \AA , что очевидно предполагает квазидвумерное магнитное состояние. Анализ обменных взаимодействий на основе правил Гуденафа-Канамори [6] показывает, что в системе имеется два типа обмен-

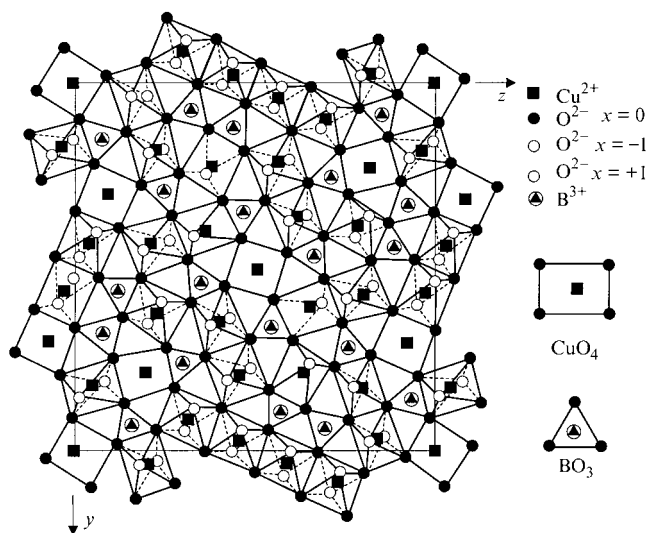


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$

ных взаимодействий Cu–O–Cu-135° антиферромагнитные, величиной порядка — 100 К и 90° ферромагнитные, величиной порядка 10 К. Преобладающим типом обмена является антиферромагнитное в соответствии с результатами измерений магнитной восприимчивости. В структуре $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ можно выделить следующие фрагменты из ионов Cu^{2+} : цепочки из четырех ионов меди в октаэдрическом кислородном окружении; цепочки из четырех ионов меди, два из которых находятся в октаэдрическом окружении и два — в квадратном; группы ионов меди, один из которых находится в октаэдрическом, а второй — в пирамидальном окружении; группы ионов меди в октаэдрическом окружении, наконец, ионы меди в квадратном окружении. Все указанные группы ионов меди связаны преимущественно отрицательными обменными взаимодействиями, образуя двумерные слои в плоскости (bc)

2. Магнитные свойства

Статические магнитные свойства кристаллов исследовались на СКВИД- и вибрационном магнетометрах в полях до 50 кОе в области температур 2–300 К. Результаты СКВИД-измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в произвольном направлении в (bc) -плоскости кристалла в полях 6 и 20 кОе показаны на рис. 2. Обращает внимание наличие широкого максимума восприимчивости при температуре около 39 К, ее резкий спад при температурах ниже 10 К и идентичность результатов измерений в полях 6 и 20 кОе. Высокотемпературное поведение восприимчивости описывается законом Кюри-Вейсса с параметрами $\Theta = -422$ К и $\mu_{eff} = 1/06\mu_B$. Отклонение от закона Кюри-Вейсса имеет место при температурах ниже 150 К. Результаты измерений магнитной восприимчивости, измеренной на вибрационном магнетометре в двух взаимно перпендикулярных направлениях внешнего магнитного поля в плоскости (bc) и в направлении, перпендикулярном этой плоскости, показаны на рис. 3. Измерения выполнены в магнитном поле 14.14 кОе. Соответствующие этим трем

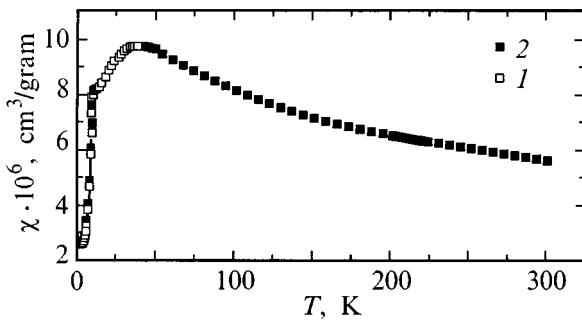


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ измеренная на СКВИД-магнетометре для $H \parallel (bc)$. 1 — $H = 6$ кОе, 2 — $H = 20$ кОе, сплошная кривая — уравнение (1).

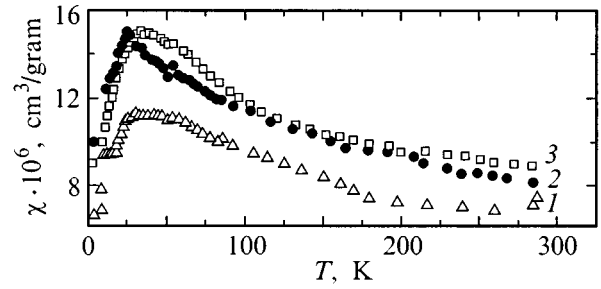


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$, измеренная на вибрационном магнетометре. 1 и 2 — магнитное поле в двух взаимноперпендикулярных направлениях в плоскости (bc) , 3 — $H \perp (bc)$.

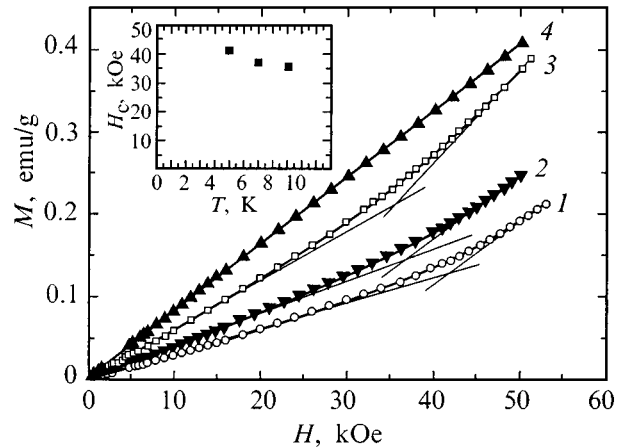


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (ориентация поля как на рис. 2) при различных температурах: 1, 2, 3, 4 — 5, 7, 9, 12 К соответственно. На вставке — температурная зависимость поля излома (см. текст).

ориентациям магнитного поля асимптотические температуры Нееля и эффективные магнитные моменты равны: $\Theta_1 = -335$, $\Theta_2 = -400$, $\Theta_3 = -691$ К; $\mu_{ef1} = 1.054$, $\mu_{ef2} = 1.247$, $\mu_{ef3} = 1.545\mu_B$. Как видно из рис. 3, низкотемпературный спад магнитной восприимчивости наблюдается для всех трех ориентаций магнитного поля. Заметим, что наблюдается довольно сильная анизотропия восприимчивости в (bc) -плоскости кристалла. Возможно, именно этим объясняется различие результатов измерений магнитной восприимчивости на рис. 2 и 3. Резкий спад восприимчивости χ (рис. 2) при понижении температуры от 10 К описывается зависимостью

$$\chi = A + B \exp(-\Delta/T) \quad (1)$$

с параметрами $A = 2.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, $B = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$, $\Delta = 33.3$ К. Такая зависимость характерна для систем с синглетным основным состоянием, отделенным от возбужденных состояний энергетическим зазором Δ . Оценки показывают, что остаточная низкотемпературная восприимчивость A может быть объяснена ван-Флековским парамагнитным вкладом. Синглетное

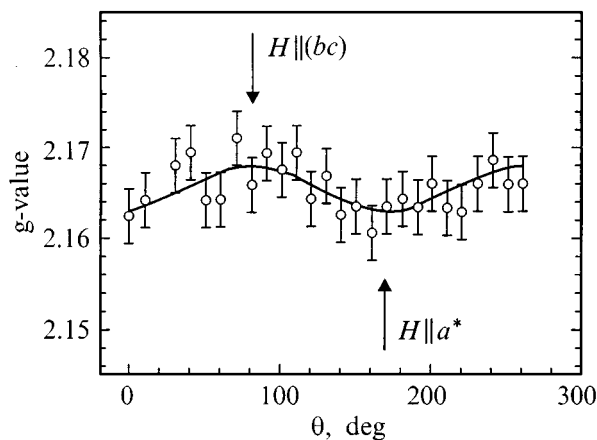


Рис. 5. Угловая зависимость g -фактора линии магнитного резонанса при комнатной температуре в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$. $\nu = 36.22\text{GHz}$. a^* — магнитное поле перпендикулярно (bc) -плоскости кристалла.

основное магнитное состояние может быть как результатом коллективного фазового перехода (типа спин-пайерлсовского состояния), так и состоянием кластерных образований [7, 8].

Полевые зависимости намагниченности $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при той же ориентации магнитного поля, что и на рис. 2, и различных температурах показаны на рис. 4. При температурах ниже 12 К полевая зависимость намагниченности становится нелинейной. Характерное поле излома намагниченности зависит от температуры. На вставке рис. 4 показана эта зависимость; поле излома получалось путем экстраполяции линейных участков на кривых намагниченности до точки их пересечения.

Авторами также были проведены предварительные измерения электронного магнитного резонанса монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ на частоте 36.22 GHz при температуре 300 К. Измерения при различных ориентациях магнитного поля показали, что наблюдается линия резонансного поглощения, положение которой слабо зависит от ориентации и определяется почти изотропным g -фактором величиной около 2.165 (рис. 5).

Таким образом, основными результатами нашего исследования является обнаружение низкотемпературного спада магнитной восприимчивости, нелинейной зависимости намагниченности при температурах ниже 10 К, электронного магнитного резонанса. Характер обменных взаимодействий ионов Cu^{+2} в кристалле $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ преимущественно антиферромагнитный. Кристаллическая структура предполагает плоскостное магнитное состояние с вероятным основным синглетом, отделенным от возбужденных состояний энергетическим зазором. Требуется дополнительные экспериментальные исследования для установления более детальной картины магнитного состояния исследованного кристалла.

Авторы благодарят А.И. Панкраца за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 7F0195).

Список литературы

- [1] N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **76**, 16, 3212 (1996).
- [2] T. Barnes, J. Riera. Phys. Rev. **B51**, 6817 (1994).
- [3] Y. Ueda. J. Phys. Soc. Jpn **65**, 10, 3142 (1996).
- [4] Г.А. Абдуллаев, П.Ф. Рза-Заде, Х.С. Мамедов. ЖОРХ **27**, 7, 1837 (1982).
- [5] H. Behm. Z. Krist. **150**, 3/4, 251 (1981); H. Behm. Z. Kristallogr. **B154**, 251 (1981).
- [6] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. М. (1968). 325 с.
- [7] Б.С. Цукерблат, М.И. Белинский. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев. (1983). 280 с.
- [8] E. Pytte. Phys. Rev. **B10**, 11, 4637 (1974).