

Слабый ферромагнетизм в метаборате меди CuV_2O_4

© Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, Н.В. Волков, А.Ф. Бовина

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

(Поступила в Редакцию 30 ноября 1998 г.)

Выращены монокристаллы CuV_2O_4 и впервые исследованы их магнитные и резонансные свойства. На температурной зависимости восприимчивости обнаружены особенности при $T = 21$ и 10 К. Показано, что при $T = 21$ К монокристалл CuV_2O_4 переходит в слабоферромагнитное состояние. Резкий спад восприимчивости при $T < 10$ К связан с переходом магнитной системы CuV_2O_4 в антиферромагнитное состояние. Эффективный магнитный момент иона Cu^{2+} , определенный из высокотемпературной части магнитной восприимчивости, равен $1.77 \mu_B$. Значения g -фактора при комнатной температуре равны соответственно 2.170 и 2.133 для ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно оси c кристалла. Измерены параметры антиферромагнитного резонанса в слабоферромагнитной и антиферромагнитной фазах.

Оксидные соединения меди привлекают внимание в связи с необычностью низкотемпературных магнитных свойств. В этих соединениях наблюдаются цепочные, плоскостные, лестничные магнитные структуры как с немагнитным синглетным, так и антиферромагнитным основным состоянием [1–3]. Поскольку ионы двухвалентной меди имеют спин $S = 1/2$, в указанных соединениях при низких температурах существенную роль играют квантовые эффекты.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования температурной зависимости намагниченности и электронного магнитного резонанса монокристаллов CuV_2O_4 .

1. Синтез кристаллов

Бинарная система $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$ впервые была изучена в работе [4]. Было установлено, что она содержит два конгруэнтно плавящихся соединения: CuV_2O_4 и $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$. В работе [5] эти же соединения были обнаружены при исследовании фазовой диаграммы плавления тройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$. Позднее [6,7] изучено фазообразование и определены области стеклообразования в тройных системах $\text{CuO}-\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$, в которых также найдены составы CuV_2O_4 и $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Кристаллическая структура CuV_2O_4 исследована в [8]. Основываясь на этих работах, мы провели поиск технологии выращивания монокристаллов CuV_2O_4 . За основу была выбрана система $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$.

Измельченные на шаровой мельнице компоненты CuO , V_2O_3 и Li_2CO_3 в соотношении 25, 60 и 15 mol.% соответственно были помещены после перемешивания в платиновый тигель объемом 50 cm^3 без предварительного наплавления. Осуществлялся медленный подъем температуры до 800°C , затем быстрый подъем до 1020°C с последующей выдержкой в течение двух часов. После этого расплав охлаждался до температуры 800°C со скоростью 1 deg./h .

Кристаллы извлекались путем отмывания содержимого тигля в 20% водном кипящем растворе азотной

кислоты. Кристаллы имели форму призм с хорошо выраженной огранкой, были прозрачны, фиолетово-синего цвета с максимальными размерами $2 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$. Рентгеновский анализ на порошке, полученном растиранием кристаллов, подтвердил, что полученные кристаллы имеют параметры, близкие к найденным в работе [8] для CuV_2O_4 .

2. Кристаллическая структура

Метаборат меди CuV_2O_4 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4_2d$. Элементарная ячейка содержит 12 формульных единиц. Параметры элементарной ячейки $a = 11.484 \text{ \AA}$, $c = 5.620 \text{ \AA}$. Расчетная плотность кристалла 4.022 g/cm^3 . Электросопротивление при 300 K составляет $10^9 \Omega\text{cm}$ [6]. В [5] отмечается, что при температуре 1000°C CuV_2O_4 испытывает структурный фазовый переход.

В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные позиции ионов меди: четыре иона Cu (1) — в плоском квадратном окружении из ионов кислорода; восемь ионов

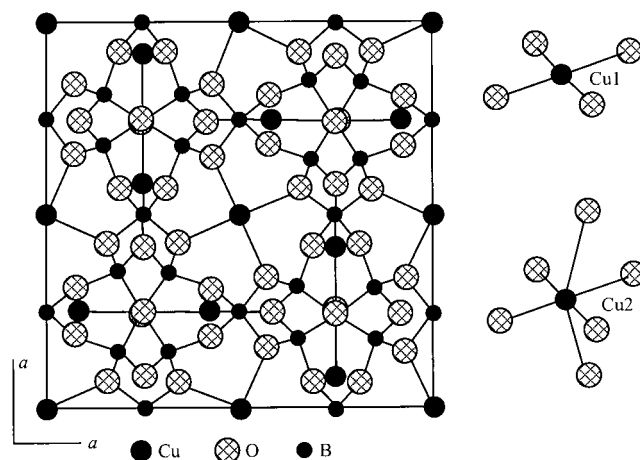


Рис. 1. Кристаллическая структура CuV_2O_4 .

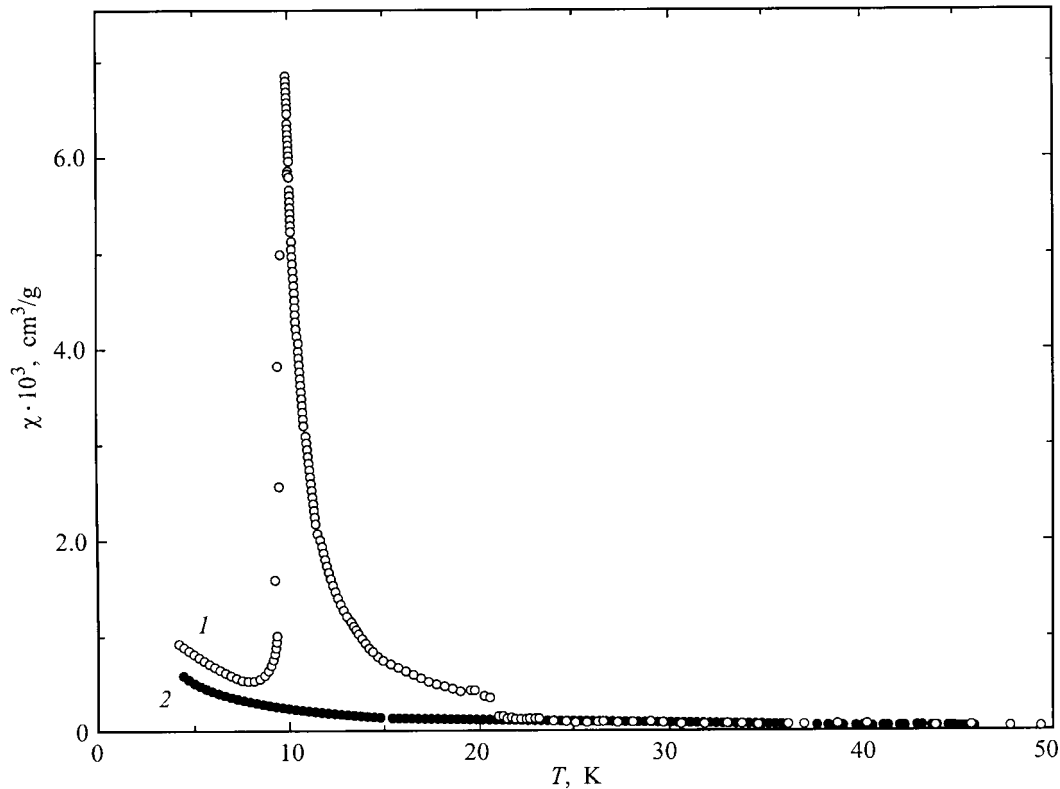


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла CuB_2O_4 . 1, 2 — магнитное поле H перпендикулярно и параллельно оси c кристалла соответственно.

$\text{Cu}(2)$ — в искаженном октаэдре из ионов кислорода (рис. 1).

Характерные расстояния $\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ для двух неэквивалентных позиций ионов меди [8]

$$\text{Cu}^{2+}(1)-\text{O}^{2-}(1) = 1.998 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(2) = 1.902 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(3) = 1.886 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(4) = 1.980 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(4') = 1.980 \text{ \AA},$$

$$\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(1) = 3.069 \text{ \AA}.$$

Позиции $\text{Cu}^{2+}(2)$ характеризуются следующими углами:

$$\text{O}^{2-}(2)-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(4) = 92.3^\circ,$$

$$\text{O}^{2-}(4)-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(3) = 87.7^\circ,$$

$$\text{O}^{2-}(3)-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(4') = 87.7^\circ,$$

$$\text{O}^{2-}(4')-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(2) = 92.3^\circ,$$

$$\text{O}^{2-}(1)-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(2) = 73.1^\circ,$$

$$\text{O}^{2-}(1)-\text{Cu}^{2+}(2)-\text{O}^{2-}(4') = 67.0^\circ.$$

3. Магнитная восприимчивость

Намагниченность монокристаллов CuB_2O_4 была измерена на СКВИД-магнетометре в диапазоне температур 4.2–200 К в магнитных полях 50 и 330 Ое. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для магнитного поля величиной 50 Ое показана на рис. 2. Восприимчивость резко анизотропна: в магнитном поле вдоль тетрагональной оси c кристалла она монотонно возрастает при понижении температуры, в то время как для поля, ориентированного перпендикулярно этой оси, восприимчивость имеет большее значение и зависит от температуры немонотонно. Парамагнитная температура Кюри и эффективный магнитный момент, определенные из высокотемпературной части температурной зависимости обратной восприимчивости, равны $\theta = -9.5 \text{ К}$ и $1.77 \mu_B$ для направления магнитного поля вдоль оси c кристалла.

При температурах 21 и 10 К на температурной зависимости восприимчивости при ориентации поля перпендикулярно оси c кристалла наблюдаются резкие аномалии. При $T = 21 \text{ К}$ на температурной зависимости восприимчивости наблюдается скачок, и при дальнейшем понижении температуры восприимчивость быстро возрастает. При температуре 10 К восприимчивость скачком уменьшается примерно на порядок. Измерения в поле 300 Ое показывают качественно подобные результаты.

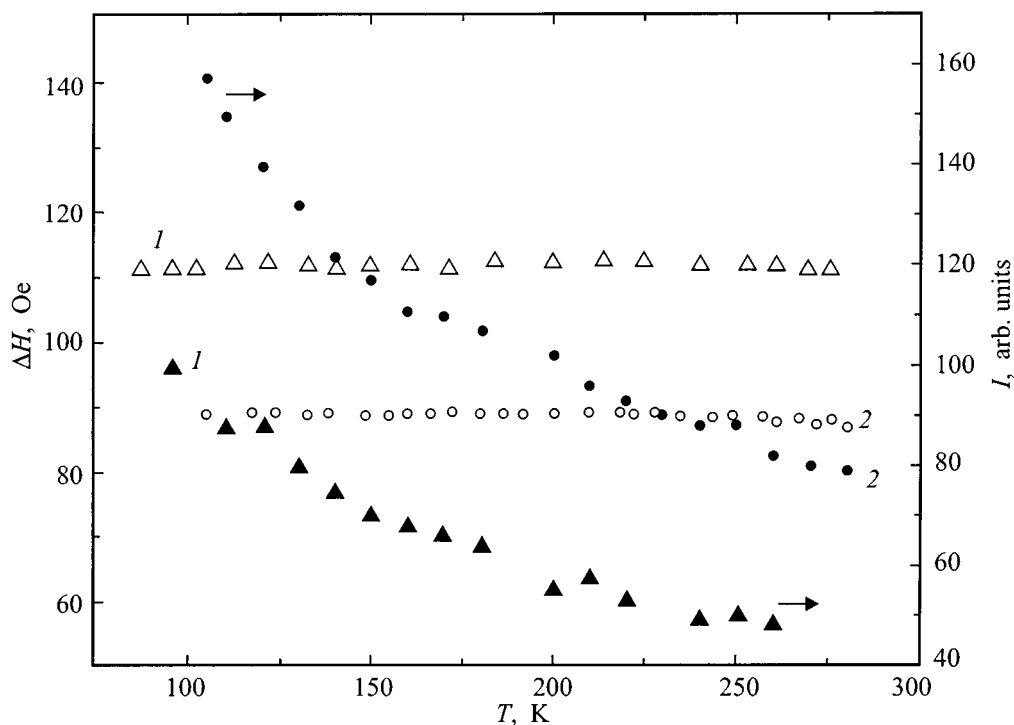


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии и интенсивности электронного магнитного резонанса на частоте $\nu = 9.4$ GHz. 1, 2 — H параллельно и перпендикулярно оси c кристалла соответственно.

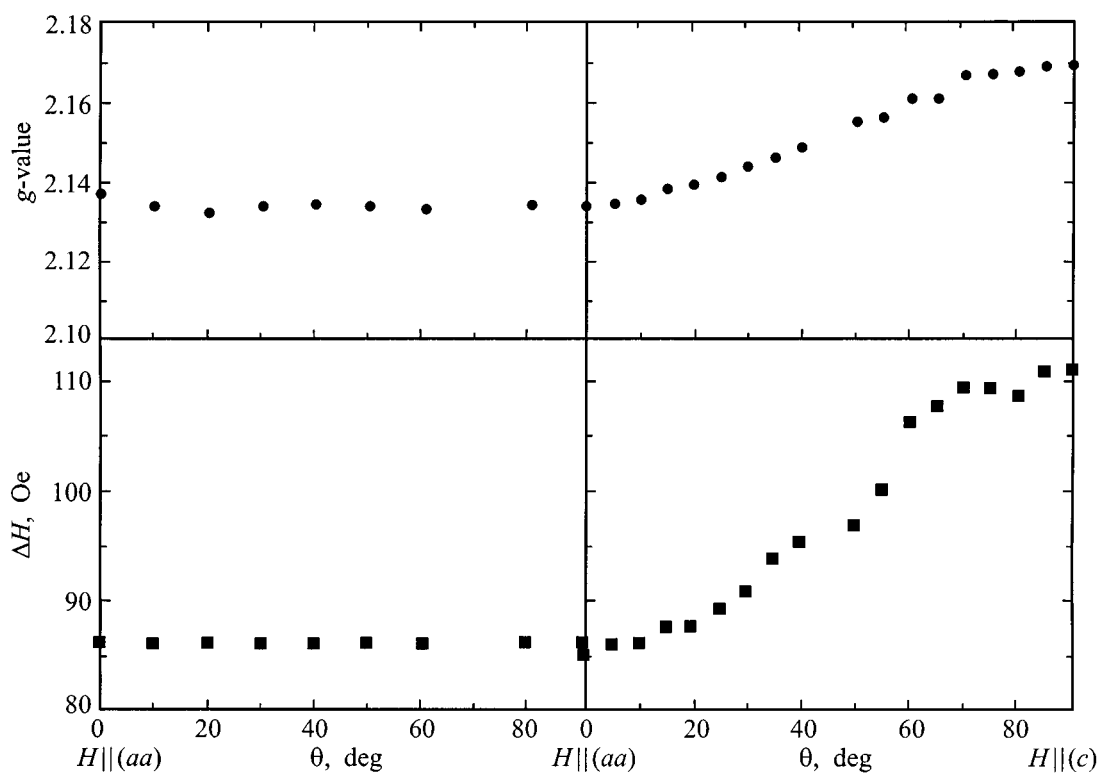


Рис. 4. Угловые зависимости ширины линии и g -фактора электронного магнитного резонанса монокристалла CuB_2O_4 при комнатной температуре ($\nu = 9.4$ GHz).

4. Электронный магнитный резонанс

Результаты измерения электронного магнитного резонанса в диапазоне температур 80–300 К показаны на рис. 3 и 4. Спектр магнитного резонанса представляет одиночную линию лоренцевой формы. Угловые зависимости ширины линии и g -фактора характерны для иона Cu^{2+} в тетрагональном кристалле. Ширина линии и g -фактор для ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно тетрагональной оси кристалла равны соответственно $\Delta H_{\parallel} = 112 \text{ Oe}$, $\Delta H_{\perp} = 87 \text{ Oe}$, $g_{\parallel} = 2.17$, $g_{\perp} = 2.133$. Одиночная линия лоренцевской формы свидетельствует о наличии обменного взаимодействия между всеми ионами меди в кристалле.

При дальнейшем понижении температуры наблюдаются аномалии параметров магнитного резонанса, тем-

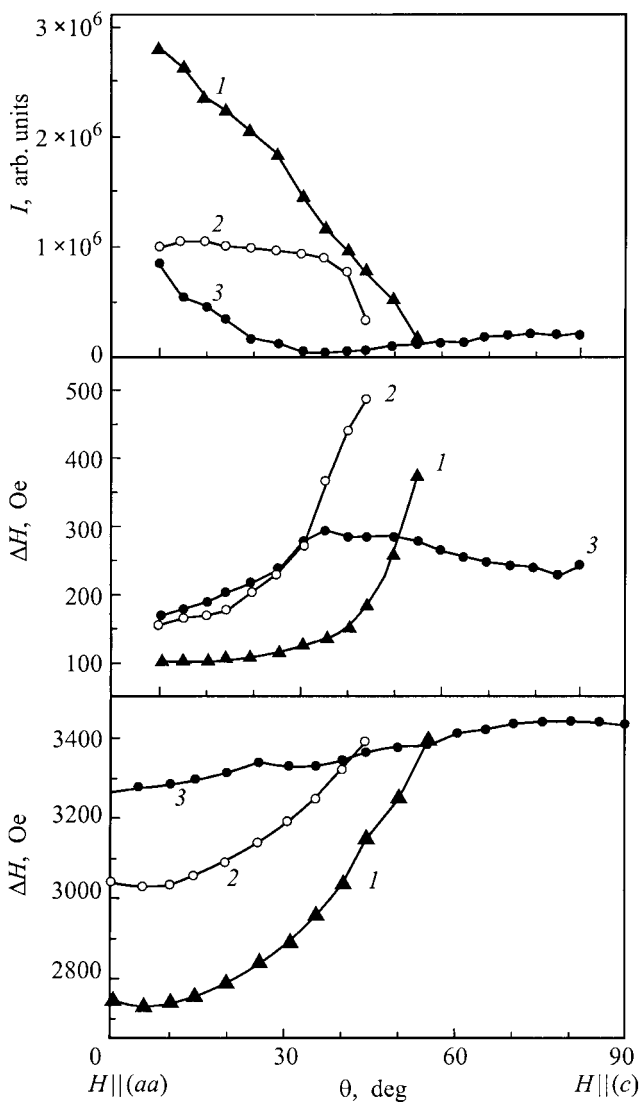


Рис. 5. Угловые зависимости интенсивности, ширины линии и резонансного поля сигнала электронного магнитного резонанса ($\nu = 10 \text{ GHz}$) в монокристалле CuV_2O_4 при гелиевых температурах T, K : 1 — 10, 2 — 7.5, 3 — 6.

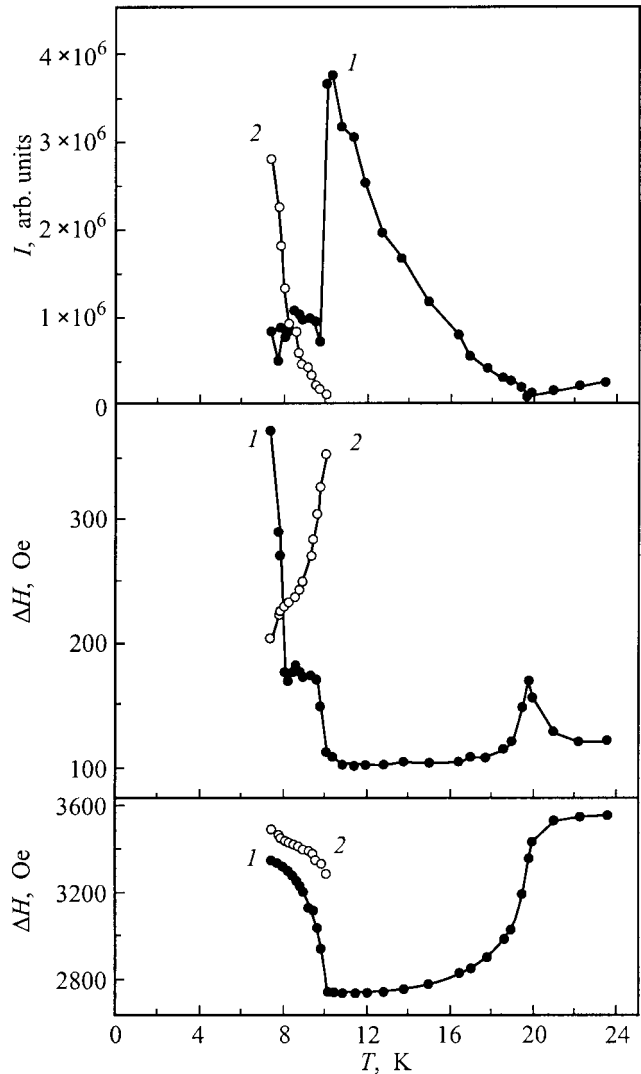


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности, ширины линии и резонансного поля сигнала электронного магнитного резонанса ($\nu = 10 \text{ GHz}$) в монокристалле CuV_2O_4 при гелиевых температурах: 1, 2 — H перпендикулярно и параллельно оси c соответственно.

пературы которых коррелируют с аномалиями на температурной зависимости восприимчивости (рис. 5, 6). Резонансное поле в тетрагональной плоскости кристалла плавно уменьшается от 3560 Oe при $T = 21 \text{ K}$ до 2740 Oe при $T = 10 \text{ K}$. При температурах ниже 10 K сигнал магнитного резонанса наблюдается при любой ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей, причем значение резонансного поля в плоскости кристалла больше, чем вдоль главной оси $H_r^{\parallel} > H_r^{\perp}$.

5. Обсуждение

Анализ геометрии расположения ионов Cu^{2+} в кристаллической решетке CuV_2O_4 показывает, что обменное взаимодействие между ближайшими соседями осуще-

ствляется только через ионы кислорода и бора по схеме Cu-O-B-O-Cu . Ионы Cu^{2+} (1) и Cu^{2+} (2) имеют разное число обменных связей, так что параметры их эффективных обменных связей различны. Симметричный анализ кристаллической структуры CuB_2O_4 [9] показал возможность формирования в этом кристалле антиферромагнитных структур, допускающих наличие спонтанного слабого ферромагнитного момента, лежащего в базисной плоскости кристалла. При этом магнитные моменты ионов Cu^{2+} также лежат в базисной плоскости кристалла. Анализ локального окружения ионов меди на основе правил Мория [10] позволяет предположить наличие между ионами Cu^{2+} взаимодействия Дзялошинского–Мория, приводящего к скосу магнитных моментов под решеток.

По нашему мнению, при температуре $T = 21$ К монокристалл CuB_2O_4 переходит в слабоферромагнитное состояние, что приводит к сильному росту намагниченности при дальнейшем понижении температуры.

Сигнал магнитного резонанса в температурном диапазоне 21–10 К также может быть объяснен наличием слабоферромагнитного состояния. Уменьшение резонансного поля при понижении температуры от 21 до 10 К, по видимому, связано в этом случае с увеличением поля Дзялошинского. Угловая зависимость резонансного поля в плоскости, содержащей тетрагональную ось, также согласуется с этим предположением. Из температурной зависимости резонансного поля можно оценить величину поля Дзялошинского $H_D = 1900$ Ое при $T = 10$ К. При этом не учитывалось возможное наличие щели в спектре коллективных возбуждений и влияние анизотропии.

Совокупность полученных нами данных по намагниченности и магнитному резонансу позволяет заключить, что при $T_N = 21$ К монокристалл CuB_2O_4 переходит из парамагнитного в слабоферромагнитное состояние. Последнее сохраняется при понижении температуры до $T = 10$ К. При температуре $T_M = 10$ К резкий спад восприимчивости связан с переходом системы в антиферромагнитное состояние — переход Морина.

Работа выполнена при 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. **B50**, 6817 (1994).
- [3] Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan. **65**, 10, 3142 (1996).
- [4] C.E. Weir, R.A. Schroeder. J. Res. Nat. Bur. Stand. **68A**, 465 (1964).
- [5] Г.К. Абдуллаев, П.Ф. Рза-Заде, Х.С. Мамедов. ЖНХ **27**, 1837 (1982).
- [6] М.И. Заргарова, Н.М. Мустафаев, Н.С. Шустер. Известия РАН, Сер. Неорг. материалы **32**, 74 (1996).
- [7] М.И. Заргарова, Н.М. Мустафаев, С.А. Мехтиева, Н.С. Шустер. Известия РАН, Сер. Неорг. материалы **33**, 1235 (1997).
- [8] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. Acta Cryst. **B27**, 677 (1971).
- [9] Е.А. Туров. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. Наука, М. (1963). 221 с.
- [10] T. Moria. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).