

05;12

Реализация нового метода измерений и анализ термозволюции магнитной восприимчивости ацетата и оксидов меди

© В.Б. Копылов, Е.В. Сергеев

Государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
С.-Петербург
E-mail: vladimir_kopilov@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 сентября 2006 г.
В окончательной редакции 29 января 2007 г.

Представлено описание метода измерений магнитной восприимчивости для широкого интервала температур, основанного на занулении внешнего магнитного поля и немеханическом детектировании вторичного магнитного поля образца датчиком Холла. Показаны правомерность использования модели Блини–Бауэрса и сохранение характера обменных антиферромагнитных взаимодействий при повышенных температурах. Установлено, что термозволюция (25–900°С) восприимчивости оксидов меди представляет собой нелинейное нарастание диамагнитного отклика, которому соответствует специфическая ИК-люминесценция. Обосновывается экситонная природа наблюдаемого эффекта.

PACS: 77.80.-e.

Методы измерения восприимчивости пара- и диамагнитных материалов, включая классические — Фарадея (Faraday), Гюи (Gouy) и другие, позволяют измерять восприимчивость на уровне $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} см³/g [1]. Применение этих методов предусматривает выполнение строгих требований к геометрическим параметрам испытуемых образцов, их положению во внешнем магнитном поле и конфигурации последнего. Минимальные величины погрешностей подобных измерений находятся в пределах от 1 до 6%. Анализ восприимчивости образцов малой массы и при температурах, отличных от комнатной, по методу Гюи (Gouy), практически, невозможен. Анализ малых количеств образцов в широком интервале отрицательных температур достижим в неоднородном магнитном поле [1], однако измерения при повышенных температурах связаны со значительными техническими

сложностями. Высокая чувствительность при этом обеспечивается за счет механической или электромагнитной компенсации.

Целью настоящей работы является представление реализации простого и доступного метода измерения магнитной восприимчивости при повышенных температурах, основанного на занулении внешнего магнитного поля и немеханическом детектировании вторичного магнитного поля датчиком Холла (Hall). В качестве стандартных и опытных образцов использовались препараты серебра, вольфрама, V_2O_5 , кристаллического моногидрата ацетата меди, поликристаллические препараты CuO и Cu_2O квалификации ЧДА. Для структурной идентификации образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0 с CrK_α излучением.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Предлагаемая схема аналогична системе получения изображения на основе магнитной восприимчивости за счет свойств намагничивания материалов, в том числе биологических тканей [2]. Для намагничивания образца 2 использовался постоянный магнит 3 ($B \sim 10$ kGs). В качестве средства зануления применялся второй постоянный магнит 3, который сводил результирующее поле в одну плоскость так, что компонент вторичного поля, перпендикулярного этой плоскости, оказывался единственным полем с ненулевым компонентом. Вторичное поле регистрировалось датчиками Холла (Hall) 1, организованными в матрицу (чувствительность — $120 \mu V/mT$). Регистрация производилась в области расположения образца. Установка нуля осуществлялась с помощью прецизионного винта механической регулировки 4. Масса исследуемых образцов составляла от 0.1 до 3.0 g. Навеска монолитного образца или порошка в кварцевой кювете термообрабатывалась в печи сопротивления при температурах $50-1000^\circ C$ (~ 15 min). Затем образец переносился в точку измерения, пиковые показания регистрировались микровольтметром постоянного тока В2-15. Расчет удельной магнитной восприимчивости проводился по формуле

$$\chi_g = KE/m,$$

где K — калибровочный коэффициент ($cm^3/\mu V$); E — показания прибора (μV); m — масса образца (g). Калибровка проводилась путем измерения ЭДС датчика Холла (Hall) для различных навесок вольфрама ($\chi_g = +0.29 \cdot 10^{-6} cm^3/g$) при $25^\circ C$. Линейность аналитической функции в рабочем интервале масс и относительная погрешность

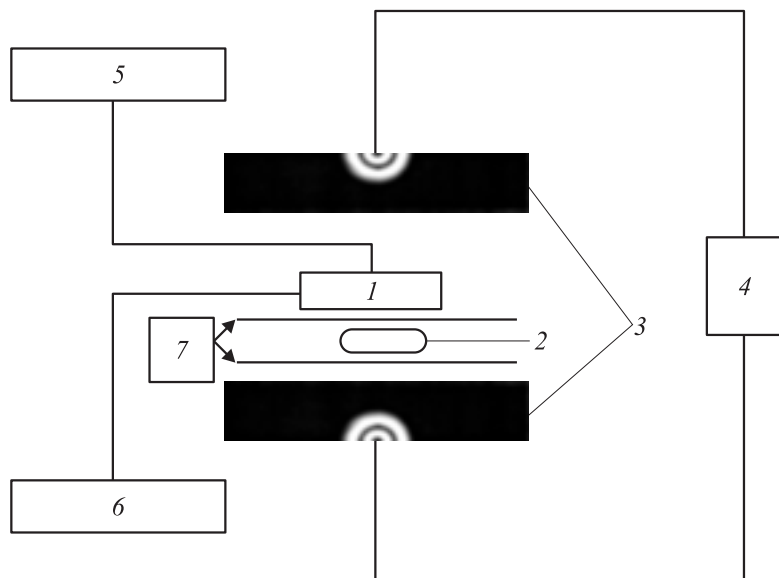


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения магнитной восприимчивости: 1 — датчик Холла; 2 — образец; 3 — постоянные магниты, расположенные одноименными полюсами навстречу друг другу; 4 — устройство, регулирующее расстояние между магнитами; 5 — микровольтметр; 6 — источник постоянного тока, 7 — тепловые экраны.

измерений на уровне 1–3% подтвердили работоспособность метода, чему также соответствует экспериментальная регистрация температурной стабильности (0–800°C) магнитной восприимчивости парамагнетика V_2O_5 и диамагнетика Ag, для которых измеренные значения практически совпали со справочными данными [3]. Воспроизводимость геометрических условий эксперимента достигалась путем фиксации образца в постоянной точке пространства (в центре) между датчиком Холла (Hall) и постоянным магнитом. Размеры магнитов ($D = 70 \text{ mm}$), расстояние между ними ($L = 120 \text{ mm}$), площадь матрицы детекторов ($S = 4 \text{ cm}^2$) обеспечивали для интервала масс (0.1–3.0 g) и размеров (0.1–2 cm^3) исследуемых образцов линейность зависимости ЭДС от массы (объема) и хорошую воспроизводимость измерений (1–3%). Ста-

билизация температуры датчиков Холла (Hall) и теплозащита магнита в процессе измерений обеспечивались воздушным термостатированием преобразователей, а также использованием 2 германиевых пластин ($D = 100 \text{ mm}$, $h = 0.4 \text{ mm}$) с нанесенным на их поверхность зеркальным слоем Al ($h = 0.15 \mu\text{m}$) в качестве тепловых экранов (7, рис. 1). Одна из пластин располагалась между образцом и датчиком Холла (Hall), вторая — между образцом и магнитом (каждая на расстоянии 5 mm от поверхности датчика и ближайшего к образцу магнита).

Выбор в качестве объекта исследования ацетата меди обусловлен тем, что наиболее интересным аспектом современных исследований особенностей формирования магнитных свойств является взаимодействие между магнитными ионами. Несмотря на то что магнитные свойства большинства солей меди являются типичными магнитными свойствами систем с $S = 1/2$, восприимчивость моногидрата ацетата имеет максимум вблизи комнатной температуры, при понижении быстро уменьшается, приближаясь к нулю при 50 К [4]. Магнитное поведение соединения отличается от обычного поведения антиферромагнетиков. Блини и Бауэрс (Bleaney and Bowers) [5] объяснили это антиферромагнитным взаимодействием между парами ионов меди. Обменные взаимодействия приводят к образованию у пары ионов синглетного основного и триплетного возбужденных состояний. По Блини и Бауэрсу (Bleaney and Bowers) изотермическая магнитная восприимчивость $\chi_g = (2Ng^2\mu_B^2/3kT)[1 + (1/3)\exp(-2J/kT)]^{-1}$ имеет максимум для отрицательных значений J . Для $T \gg T_{\text{max}}$ восприимчивость $\chi = (3/4)(T - \theta)^{-1}$, где $\theta = J/2k$, подчиняется закону Кюри–Вейса (Curie–Weiss). Наличие изолированных димеров было доказано экспериментально [6]. Усиление обменного взаимодействия, которое наблюдается у хромового аналога рассматриваемого соединения, ведет к появлению диамагнетизма, который сохраняется даже при комнатной температуре [7]. Расстояние между атомами меди, равное 0.2616 nm, определяет [8] возможность образования прямой химической связи, которая является результатом перекрывания двух dx^2-y^2 -орбиталей (δ -связь). Однако сверхобменное взаимодействие через карбоксилатные ионы представляется более вероятной причиной синглет-триплетного расщепления.

Экспериментальный анализ магнитной восприимчивости моногидрата ацетата меди в области повышенных температур подтверждает модель Блини–Бауэрса (Bleaney–Bowers) (рис. 2). Переход, около 400 К, восприимчивости к отрицательным значениям указывает на усиление

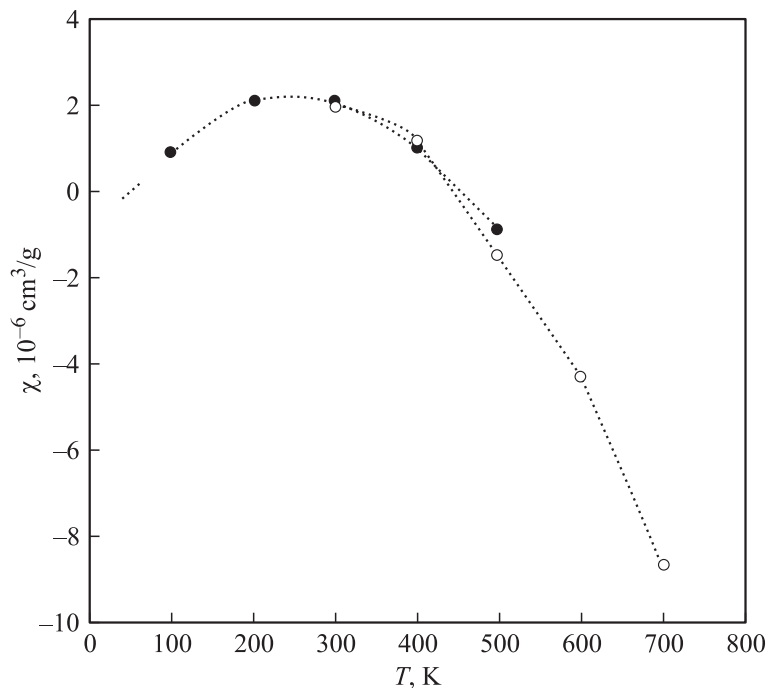


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ацетата меди:
● — литературные данные; ○ — эксперимент.

обменных эффектов. Перегиб при 500 К связан, очевидно, с дегидратацией димеров. Характерное падение восприимчивости подтверждает тот факт, что дегидратированный ацетат меди сохраняет не только молекулярную структуру моногидрата, но и основные черты обменного антиферромагнитного взаимодействия.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемый метод анализа магнитной восприимчивости достаточно точен и чувствителен для исследования тонких эффектов взаимодействия магнитных ионов в разнообразных молекулярных системах в широком интервале температур. Сравнивая температурные зависимости магнитной восприимчивости оксидов меди (рис. 3), необходимо отметить что CuO является квазиодномерным антиферромагнетиком

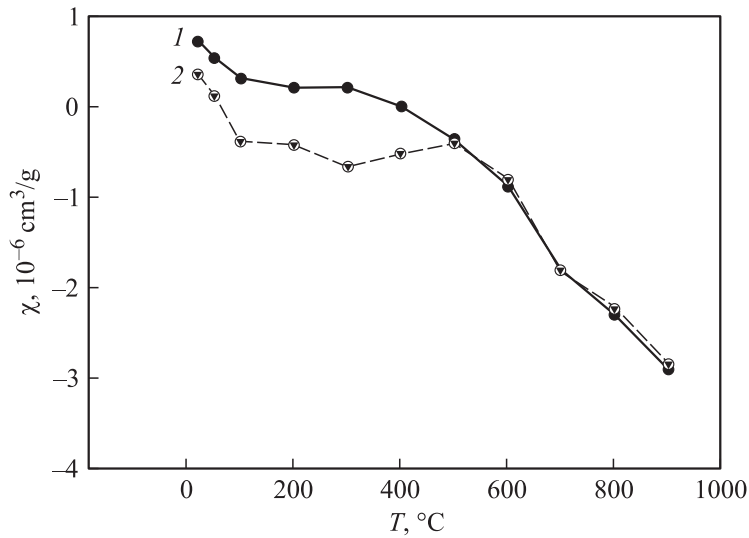


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости оксидов меди: 1 — CuO; 2 — Cu₂O.

и имеет высокую температуру Нееля (Neel) ($T_N = 230$ К). Значительно выше температуры Нееля (Neel) сохраняются сильные спиновые корреляции ионов Cu^{2+} вдоль направлений [101]. Значения восприимчивости для поликристаллов и нанопорошков сильно зависят от способа получения, в интервале 100–300 К находятся в пределах $\chi \sim (1.5\text{--}9.0) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ [9].

Одновалентные ионы меди имеют замкнутую $3d$ -оболочку ($3d^{10}$, $S = 0$) и являются немагнитными. Восприимчивость Cu_2O в низкотемпературной области мала и уменьшается при повышении температуры от $\chi = 0.81 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (80 К) до $\chi = 0.23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (290 К) [9]. Металлическая медь имеет диамагнитную, слабо зависящую от температуры, восприимчивость $\chi = -0.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (300 К) [9]. Измерения магнитной восприимчивости, проведенные нами в области повышенных температур (рис. 3), показали, что восприимчивость CuO падает от $\chi = 0.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (25°C) до $\chi = -2.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (900°C). Переход в диамагнитное состояние наблюдается при 400°C. Cu_2O является диамагнетиком при температурах выше 50°C (рис. 3). Около 500°C

Зависимость от температуры положения наиболее интенсивных полос ИК-люминесценции в спектре CuO

$T, ^\circ\text{C}$	25	300	700	900
$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	255	1557	280	3615
	302	1650	500	
	1557	1680	3615	

ход кривых температурных зависимостей обоих образцов, практически, совпадает, что связано с переходом $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. Средний диамагнитный отклик образцов почти на порядок превышает диамагнетизм металлической меди. Учитывая возможность проявления кооперативных свойств экситонных состояний и уровень концентрации последних, масштаб диамагнитного отклика может быть оценен как „гигантский“.

Существование „дырочных“ компонентов экситонов в виде тяжелой частицы — атома кислорода, определяет величину отношения $(m_h/m_e) \gg 10$ и, теоретически [10], создает условия для образования экситонного конденсата в структуре оксидов меди при повышенных температурах. Отличительной особенностью последнего является диамагнитный отклик на внешнее магнитное поле, который для сильно неоднородных систем может быть аномально большим (сверхдиамагнетизм). Оценка энергии конденсации по соотношению $\Delta E \sim 10 kT_c$ [10], для $T_c = 300 \text{ K}$ дает характеристическое значение $\nu \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. ИК-спектры высокого разрешения CuO, полученные нами (ИКС-25М, Shimadzu-8400S) при температурах 25–900°C, зарегистрировали люминесцентную активность в виде серии интенсивных полос (см. таблицу), частота которых растет с повышением температуры. Их присутствие свидетельствует о процессах релаксации и конденсационной стабилизации возбужденных состояний.

Список литературы

- [1] Чернышев Е.Т., Чечурина Е.Н., Чернышева Н.Г., Студенцов Н.В. Магнитные измерения. М.: Комитет стандартов СССР, 1969. 248 с.
- [2] Mills P., Randell L. Magnetic susceptibility imaging. US Patent N WO 90/05312. 1990.
- [3] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

- [4] *Guha B.C.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1951. A 206. P. 353.
- [5] *Bleaney B., Bowers K.D.* // Proc. Roy. Soc. (London). 1952. A 214 P. 451.
- [6] *Van Niekerk J.B., Schoening F.R.L.* // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 227.
- [7] *Cotton F.A., De Doer B.G., La Prade M.D.* et al. // Acta Cryst. 1971. V. B27. P. 1664.
- [8] *Brown G.M., Chidambaram R.* // Acta Cryst. 1973. V. B 29. P. 2393.
- [9] *Арбузов Т.И., Наумов С.И., Арбузов В.Л.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 2. С. 290–295.
- [10] *Кельдыш Л.В.* // УФН. 1970. Т. 100. С. 514–517.