

Магнитная структура и магнитные возбуждения в двумерной спиновой системе $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$

© Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков, М.А. Попов, J. Schefer*,
C. Neidermayer*, P. Aleshkevich**, R. Szymszak**

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

* Paul-Scherrer Institute, Villigen, Switzerland

** Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

E-mail: gap@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2006 г.
В окончательной редакции 1 декабря 2006 г.)

Представлены результаты измерений магнитной восприимчивости, теплоемкости, рассеяния нейтронов, релаксации спинов мюонов и электронного парамагнитного резонанса в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ для исследования основного состояния спиновой системы этого соединения. Из совокупности полученных результатов следует, что спиновая подсистема кристалла, состоящая из взаимодействующих между собой одиночных спинов и кластеров из пар и четверок спинов, испытывает при температуре 10 К переход в состояние, представляющее собой суперпозицию синглетного (для кластеров) и магнитно-упорядоченного (для одиночных спинов) состояний.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 05-02-97710).

PACS: 75.25.+z, 75.40.Cx, 76.30.-v

1. Введение

Низкомерные соединения с целыми и полуцелыми спинами продолжают привлекать интенсивное внимание из-за разнообразия их магнитных состояний и типов магнитных возбуждений. Среди них холдейновский $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [1], спин-пайерловский CuGeO_3 [2] и спиновый ладдер SrCu_2O_3 [3] имеют синглетные основные состояния, что проявляется и в присутствии энергетической щели в их спиновой динамике. Спиновые системы всех этих веществ классифицируются как одномерные. С другой стороны, двумерные спиновые системы с синглетным основным состоянием редки. Нам известно всего несколько таких соединений, например плакетная система CaV_4O_9 [4,5] и ортогональная димерная система $\text{SrCu}_2\text{B}_2\text{O}_6$ [6–8]. Тетрагональное соединение CaV_4O_9 состоит из двумерных слоев пирамид VO_5 и атомов Са между слоями. Парамагнитные ионы V^{4+} обладают спином $S = 1/2$. Основным состоянием является синглетное с энергетической щелью 107 К. Соединение $\text{SrCu}_2\text{B}_2\text{O}_6$ также обладает тетрагональной элементарной ячейкой. Все ионы Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ расположены в кристаллографически эквивалентных позициях. Структура этого соединения состоит из слоев связанных между собой тетрагональных CuO_4 - и треугольных VO_3 -плоских групп. Измерения магнитной восприимчивости, намагниченности при высоких полях и рассеяния нейтронов [7] обнаружили в этом веществе существование синглетного основного состояния магнитной системы с энергетической щелью 30 К. Свойства этой системы могут быть описаны двумерной моделью Гейзенберга [9] с двумя параметрами обменного взаимодействия,

дисперсия магнитных возбуждений которой модифицирована взаимодействием Дзялошинского–Мория [10].

$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ относится к соединениям оксидов меди, обладающим к тому же квазидвумерной кристаллической структурой. Этому соединению присуща исключительная химическая и тепловая стабильность; оно может быть использовано как пигмент из-за своей стабильности и интенсивного зеленого цвета. Температурное поведение магнитной восприимчивости сходно с поведением восприимчивости $\text{SrCu}_2\text{B}_2\text{O}_6$: широкий максимум около 40 К и резкое уменьшение ниже 10 К [11]. Авторы работы [11] связали особенность восприимчивости около 10 К с возможным фазовым переходом от парамагнитного к синглетному основному состоянию. Следует отметить, что возможность такого перехода в двумерных спиновых моделях была показана теоретически [12] при наличии магнитоупругой связи, что подобно механизму спин-пайерловского перехода в одномерных спиновых системах [13]. Последующие исследования [14–16] показали, что магнитная структура $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ является более сложной — возможна смесь из магнитного упорядочения и синглетного состояния. На основании результатов измерений ядерного магнитного резонанса было предположено [16], что часть магнитной системы формирует модулированную волну спиновой плотности. Основываясь на этих измерениях и результатах μSR -спектроскопии, авторы [16] предположили, что ниже температуры 10 К в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ сосуществуют антиферромагнитно упорядоченные пары с синглетными спинами. Таким образом, для представления магнитной структуры $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$, по нашему мнению, существующих экспериментальных данных недостаточно. Наиболее желательными являются исследования по рассеянию нейтронов.

В настоящей работе мы представляем результаты измерений магнитной восприимчивости, теплоемкости, рассеяния нейтронов, релаксации спинов мюонов (МСП) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ для исследования основного состояния спиновой системы этого соединения.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образца. Монокристалл $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ объемом около 1 cm^3 выращивался непосредственной кристаллизацией с использованием изотопа бора ^{11}B , чтобы уменьшить поглощение нейтронов. Порошок $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ был приготовлен стандартным керамическим методом. Рентгеновская и нейтронная дифракции показали, что пространственной группой $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ является триклинная $P\bar{1}$. Параметры решетки оказались близкими к значениям, полученным в работах [11,17]. Структура кристалла (рис. 1) состоит из двумерных слоев в плоскости bc . В слое атом меди окружен четырьмя атомами кислорода. Среднее расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в плоскости bc равно 1.95 \AA , в то время как между соседними слоями оно равно 2.90 \AA . Поэтому можно ожидать, что спиновая система этого соединения является двумерной [11].

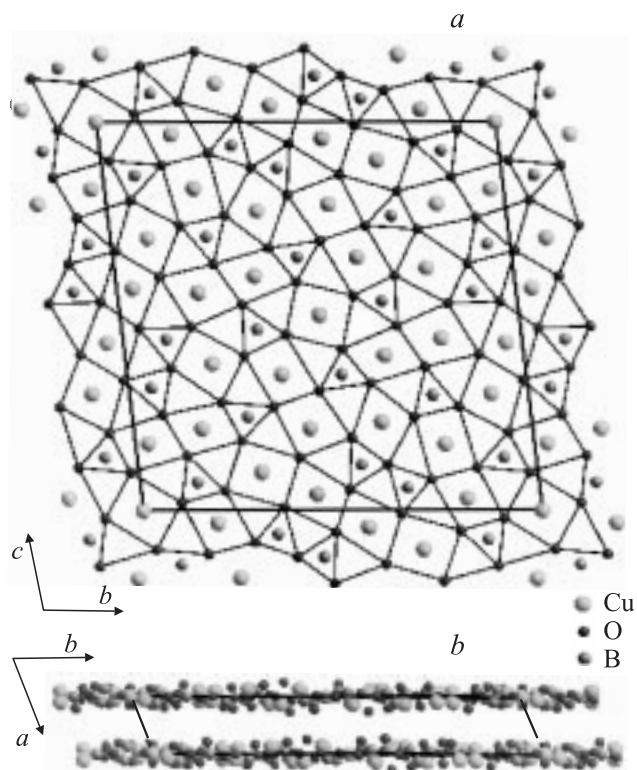


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$. a, b — проекции структуры на плоскости bc и ab соответственно. Сплошными прямыми выделены кластеры, на которые разбита структура кристалла в рамках рассматриваемой модели.

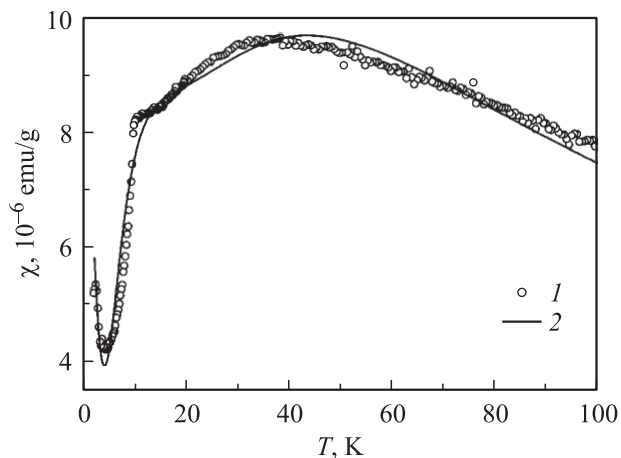


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в плоскости bc . 1 — экспериментальные данные, 2 — рассчитанная зависимость.

2.2. Магнитные измерения. Измерения магнитной восприимчивости порошка и монокристалла были выполнены с помощью *PPMS*-прибора (Quantum Design). Результаты измерений для монокристалла при магнитном поле, направленном в плоскости bc , представлены на рис. 2. В согласии с предыдущими работами [11,16] на температурной зависимости магнитной восприимчивости присутствует широкий максимум около 39 K , резкий спад при температурах ниже 10 K и рост при температурах ниже 5 K . Следует отметить, что величина намагниченности составляет всего $\sim 0.05 \mu_{\text{B}}/\text{Cu}$ в поле 30 T для 1.5 K [18]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости порошка обнаруживает такие же особенности. Широкий температурный максимум характерен для двумерной спиновой системы [19].

2.3. Измерения теплоемкости. Измерения теплоемкости были выполнены с помощью *PPMS*-прибора в температурном диапазоне $1.8\text{--}27 \text{ K}$. Использовались монокристаллы малой массы, равной 4.5 mg . Рис. 3 показывает температурную зависимость теплоемкости. При температуре $T_c = 9.8 \text{ K}$ присутствует аномалия, по форме отвечающая фазовому переходу второго рода. Такая же аномалия с сильной зависимостью величины T_c от внешнего магнитного поля была найдена в $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в работе [14]. И в обоих случаях величины T_c и теплоемкости C в T_c хорошо согласуются. Поскольку в этом соединении не обнаружено структурных аномалий, то разумно полагать, что при температуре 9.8 K происходит изменение состояния спиновой системы. Подобная температурная аномалия теплоемкости наблюдалась в спин-пайерлсовском соединении CuGeO_3 [20]. С тем случаем совпадает и изменение T_c на величину около -1 K в магнитном поле 6 T . Величина T_c при этом зависела от магнитного поля — приблизительно пропорционально H^2 . Сам факт сильной зависимости T_c от магнитного поля свидетельствует в пользу представления о магнитном фазовом переходе [20]. Темпера-

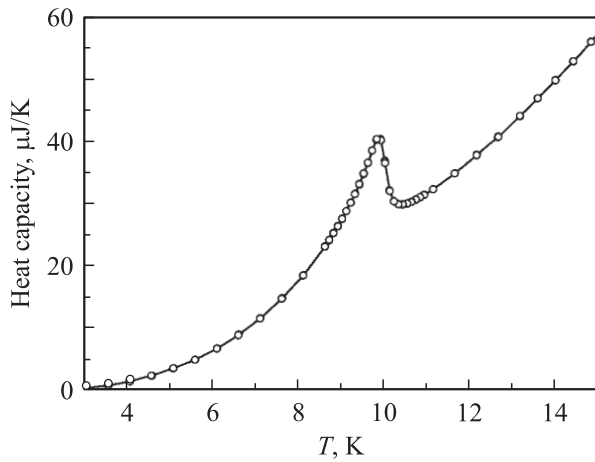


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$.

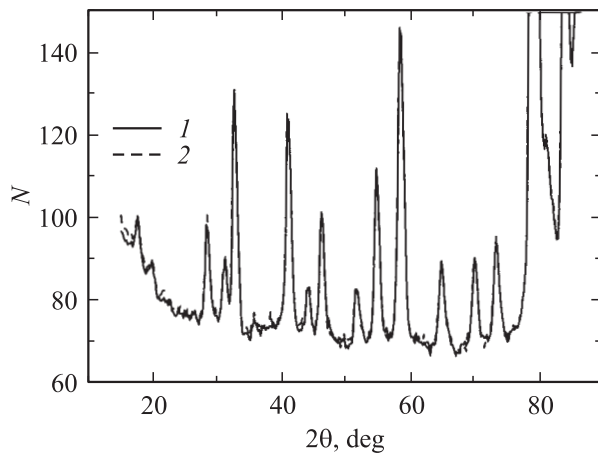


Рис. 4. Порошковая дифрактограмма упругого рассеяния нейтронов на $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$. N — деленное на 10^4 число зарегистрированных детектором нейтронов. T , К: 1 — 1.5, 2 — 15.

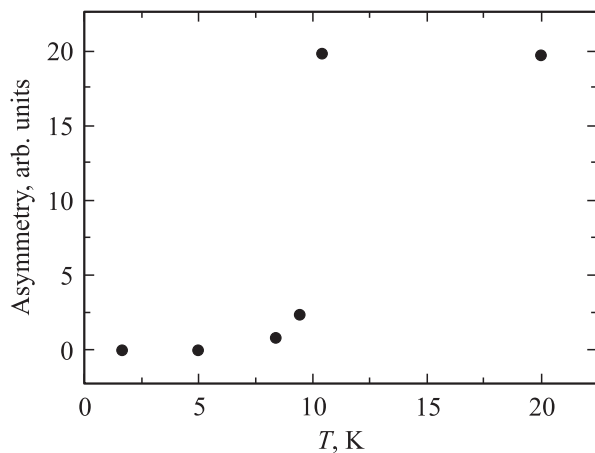


Рис. 5. Температурная зависимость временного спектра МСР монокристалла $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в магнитном поле 100 G поперечном направлению спинов мюонов.

турная зависимость теплоемкости для температурного интервала 3–9 К может быть описана соотношением $C = \beta T^3 + \gamma \exp(-\Delta E/T)$. Экспоненциальная температурная зависимость магнитного вклада характерна для магнитной системы с основным синглетным состоянием, отделенным от возбужденных состояний энергетической щелью ΔE . Величина полученной подгонкой щели составила около 38 К, что близко к значению щели, измеренной методом неупругого рассеивания нейтронов (39 К), и отвечающему широкому максимуму в температурной зависимости магнитной восприимчивости значению 33 К в работе [11].

2.4. Рассеяние нейтронов. Измерения по упругому и неупругому рассеянию нейтронов были выполнены на монокристаллическом дифрактометре TriCS, порошковом дифрактометре DMC и монокристаллическом спектрометре неупругого рассеяния нейтронов. На рис. 4 представлены результаты упругого рассеяния при $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$ для порошка соединения $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при температурах 1.5 и 15 К. Как видно из рис. 4, нет различия между результатами для этих двух температур. Такой же результат был получен при исследовании упругого рассеяния на монокристалле. Поэтому можно считать, что данным методом не было зафиксировано появление в этом веществе дальнего магнитного порядка вплоть до температуры 1.5 К.

Исследование по неупругому рассеянию проводилось при $\lambda = 1.97 \text{ \AA}$ с использованием анализатора горизонтального фокусирования и без коллимации. Для устранения нейтронов с более длинными волнами в рассеиваемый луч нейтронов был помещен графитовый фильтр. При температуре 1.5 К к дифрактограмме рассеяния при 100 К добавился пик с энергетической щелью около 3.4 меВ.

2.5. МСР-измерения. На рис. 5 показаны результаты МСР-измерений в магнитном поле 100 G поперечном к направлению спинов мюонов. Выше температуры 10 К спины прецессируют с ларморовской частотой, отвечающей внешнему полю, без существенной дефазировки. При низких температурах эффективное поле и частота прецессии мюонных спинов изменяются, что приводит к понижению измеренной асимметрии спектра.

Временные спектры выше и ниже 10 К существенно различаются. В парамагнитной фазе спектр отвечает медленному гауссовскому спаду из-за статичности ядерных магнитных моментов. Напротив, в низкотемпературном спектре присутствует как очень быстрый распад части мюонной поляризации на ранних временах, так и вращение с гауссовым демпфированием остальной части поляризации вокруг эффективного поля. Результаты очень похожи на данные, полученные в [15], но из-за использованной структуры времени пульсирующего луча быстрый спад в [15] не был разрешен, хотя уменьшение начальной асимметрии отмечалось.

2.6. ЭПР-измерения. Измерения были выполнены на спектрометре X-диапазона в температурном интервале 5–300 К на частоте 9.241 GHz, внешнее магнитное

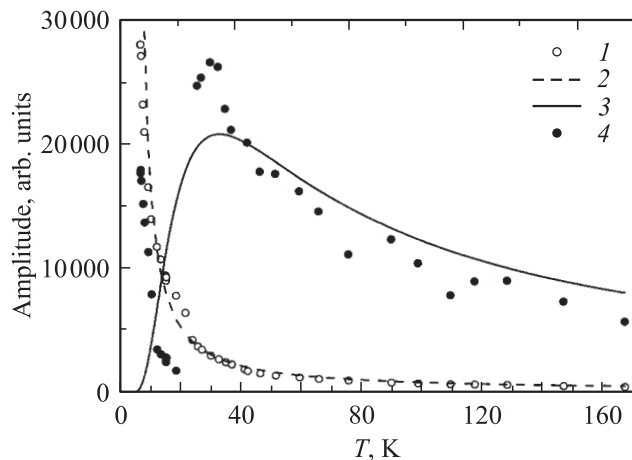


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности линий ЭПР в монокристалле $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ на частоте 9.241 GHz. Внешнее постоянное магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости bc . 1, 4 — экспериментальные данные; 2, 3 — рассчитанные зависимости.

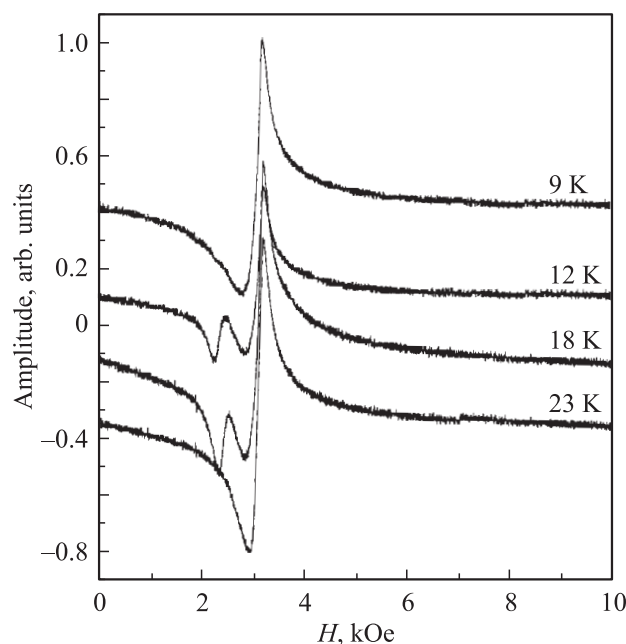


Рис. 7. Спектр ЭПР в монокристалле $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ при различных температурах. Экспериментальные условия те же, что на рис. 6.

поле было направлено перпендикулярно плоскости bc . На рис. 6 представлена температурная зависимость интенсивности двух наблюдавшихся линий ЭПР. Эта зависимость была получена подгонкой методом наименьших квадратов двух линий Лоренца с фиксированными резонансными частотами. Светлыми кружками 1 представлена линия с g -фактором 2.16, наблюдавшаяся при всех температурах. Темными кружками 4 — линия с g -фактором 2.76, явно проявившаяся в температурном интервале 9.5–22 К. На рис. 7 для сравнения представ-

лены спектры ЭПР при температурах 9, 12, 18 и 23 К. Неявное присутствие линии с $g = 2.76$ при температурах 9 и 23 К проявляется в асимметрии спектров.

3. Обсуждение

Элементарная ячейка $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ содержит 30 катионов Cu^{2+} : 6 катионов находятся внутри квадратов, 4 — внутри искаженных пирамид и 20 — внутри искаженных октаэдров из ионов кислорода. Неэквивалентных позиций для ионов Cu^{2+} в ячейке — 16. Как отмечалось выше, кристаллическую структуру $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ можно представить как состоящую из относительно удаленных слоев, параллельных плоскости bc . Поэтому можно в первую очередь принять во внимание обменное взаимодействие только в этой плоскости. В этом случае можно выделить: шесть отдельных ионов Cu^{2+} , соединенных с соседями 135° -обменным взаимодействием; восемь пар ионов Cu^{2+} , соединенных внутри между собой 90° -обменным взаимодействием и с соседними ионами Cu^{2+} каким-либо из двух 135° -обменных взаимодействий; две четверки ионов Cu^{2+} , соединенных внутри между собой 90° -обменным взаимодействием, а два внутренних иона которых соединены 135° -обменным взаимодействием с внешним соседним ионом Cu^{2+} . Используя простую модель обменных взаимодействий [21], мы получили обменные параметры: $J_{135^\circ} = 42$ К, $J_{90^\circ} = -18$ К для обычного случая, когда все дырки на ионах Cu^{2+} находятся на орбиталях $d_{x^2-y^2}$; в случае орбитального упорядочения получили $J_{135^\circ} = 42$ К, $J'_{135^\circ} = 14$ К, $J''_{135^\circ} = 8$ К, $J_{90^\circ} = 72$ К. Здесь мы использовали обменный спиновый гамильтониан в форме JS_1S_2 . В случае орбитального упорядочения основным состоянием как пар, так и четверок спинов является синглет с нулевым суммарным спином, что и определяет спад магнитной восприимчивости при температурах, намного меньших обменных интегралов. Эти пары и четверки формируют двумерную решетку антиферромагнитными взаимодействиями между собой. Часть таких обменных взаимодействий фрустрирована. Отдельные спины упорядочены при низких температурах, но малость их обменных связей и анизотропия приводят к сильному сокращению спинов отдельных ионов. Поэтому мал и спонтанный момент спиновой подсистемы (приблизительно на порядок меньше номинальной величины), что затруднило обнаружение магнитного упорядочения методом упругого рассеяния нейтронов. Обменное взаимодействие отдельных ионов Cu^{2+} с соседями является относительно слабым, и такой ион может рассматриваться парамагнитным вплоть до достаточно низких температур. Ниже температуры 5 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри благодаря магнитным примесям.

Совокупность экспериментальных данных позволяет представить для основного состояния спиновой подсистемы $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ следующую картину. В пренебрежении относительно слабым взаимодействием между перечис-

ленными выше кластерами магнитной системы кристалла — в кластерном приближении — его спиновый гамильтониан равен $H = N_1 H_1 + N_2 H_2 + N_4 H_4$, где H_n и N_n — соответственно гамильтониан кластера из n спинов и их число в кристалле. В то время как внутри пар и четверок спины сильно связаны и должно выполняться отмеченное для элементарной ячейки отношение $c_{24} = N_2/N_4 = 4$, описание одиночных спинов исключительно зеемановским взаимодействием H_1 является условным, а отношение $c_{14} \equiv N_1/N_4$ может быть не равным 3. Поскольку все измерения проводились на разных образцах, при подгонке теоретических кривых к результатам разных измерений величина c_{14} варьировалась и реально была меньше единицы.

С помощью подгонки результатов магнитных измерений (сплошная линия на рис. 2) были определены величины $J_2 = 136$ К и $J_4 = 33$ К. Кластерное приближение трактует всю температурную область парамагнитной, что и определяет несоответствие рассчитанных величин J_2 и J_4 с полученными из измерений теплоемкости и неупругого рассеяния нейтронов. С другой стороны, необходимо учитывать и приближенность модели [21] при оценке обменных интегралов.

На рис. 6 линиями представлены результаты подгонки температурной зависимости интенсивности линий ЭПР. Наилучшего согласия с экспериментальными данными для резонансной линии с $g = 2.16$ (1) достигает зависимость Кюри–Вейсса при парамагнитной температуре Кюри 5.3 К (2). Из полученных величин обменных интегралов следует, что именно кластерами из четырех спинов (3) обусловлено появление линии ЭПР с $g = 2.76$ (4). Такое значение g -фактора является аномально большим для иона Cu^{2+} , но предположению об участии анизотропии спинового взаимодействия в смещении линии противоречит отсутствие линии с противоположным по знаку анизотропии смещением и сопоставимой интенсивностью. Поэтому заметная анизотропия спинового взаимодействия допустима только для непроявившихся в ЭПР кластеров из пар спинов. Одноосной анизотропии во взаимодействии пар $\Delta J_2 S_1^z S_2^z$ из подгонки результатов магнитных измерений отвечает $\Delta J_2 = -93$ К, т. е. имеет место анизотропия типа „легкая плоскость“.

Явное проявление этой резонансной линии в температурном интервале 9–22 К связано с ее существенным сужением при приближении к температуре $T_c \approx 9.8$ К. При этой температуре на экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости присутствует особенность (рис. 2). Совпадение с температурой аномалии теплоемкости (рис. 3) указывает на переход части спиновой подсистемы в магнитно-упорядоченную фазу. Такой своеобразной организации спиновой подсистемы кристалла отвечает как обнаруженная неупругим рассеянием перестройка спектра магнитных возбуждений, так и температурное изменение временного спектра МСР.

Таким образом, из совокупности приведенных экспериментальных данных следует, что спиновая подсистема соединения $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ из взаимодействующих между собой одиночных спинов и кластеров из пар и четверок спинов испытывает при температуре 10 К переход в состояние, представляющее собой суперпозицию синглетного (для кластеров) и магнитно-упорядоченного (для одиночных спинов) состояний.

Порошок $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ был приготовлен К. Саблиной и Л. Удод.

Список литературы

- [1] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, P. Böni. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 632 (1999).
- [2] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- [3] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [4] S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, K. Sano. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 2758 (1995).
- [5] N. Katoh, M. Imada. *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 4105 (1995).
- [6] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
- [7] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yoshizawa, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000).
- [8] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, F. Mila. *Science* **298**, 395 (2002).
- [9] B.S. Shastry, B. Sutherland. *Physica* **108 B**, 1069 (1981).
- [10] O. Cépas, K. Kakurai, L.P. Regnault, T. Ziman, J.P. Boucher, N. Aso, M. Nishi, H. Kageyama, Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167 205 (2001).
- [11] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, Г.В. Бондаренко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шимчак. *ФТТ* **41**, 677 (1999).
- [12] В.В. Вальков, В.А. Мицкан, Г.А. Петраковский. *ЖЭТФ* **129**, 268 (2006).
- [13] E. Pytte. *Phys. Rev. B* **10**, 4637 (1974).
- [14] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 935 (2001).
- [15] A. Fukaya, I. Watanabe, K. Nagamine. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 2868 (2001).
- [16] H. Sakurai, N. Tsuboi, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge. *Phys. Rev. B* **66**, 024 428 (2002).
- [17] H. Behm. *Acta Cryst. B* **38**, 2781 (1982).
- [18] K. Kudo, T. Noji, Y. Koike, T. Sakon, M. Motokawa, T. Nishizaki, N. Kobayashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **72**, 569 (2003).
- [19] G.S. Rushbrooke, P.J. Wood. *Mol. Phys.* **6**, 409 (1963).
- [20] X. Liu, J. Wosnitza, H.V. Lohneysen, R.K. Kremer. *Z. Phys. B* **98**, 163 (1995).
- [21] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *Phys. Stat. Sol. (b)* **155**, 249 (1989); О.А. Баюков, Г.А. Петраковский, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **40**, 1686 (1998).