

Влияние легирования на магнитные свойства низкоразмерного антиферромагнетика CuO

© Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 11 марта 1998 г.)

Изучено влияние легирования ионами Li^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} на магнитную восприимчивость низкоразмерного антиферромагнетика CuO ($T_N = 230 \text{ K}$) в широкой области температур (77–600 K). Растворимость примесных ионов в решетке CuO мала ($\leq 3\%$). Примесные ионы, как и собственные дефекты, нарушают антиферромагнитную связь и могут смещать области дальнего и ближнего магнитного порядка в сторону меньших температур.

В настоящее время большое внимание уделяется низкоразмерным системам. К таким системам можно отнести монооксид меди и перовскитоподобные купраты La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Хотя эти соединения имеют разную симметрию кристаллической решетки, они содержат идентичный структурный кластер CuO_4 , что определяет подобие их магнитных, электрических и оптических свойств. CuO, La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ являются полупроводниками с малоподвижными носителями заряда типа поляронов малого радиуса и низкоразмерными (1D или 2D) антиферромагнетиками с сильными спиновыми корреляциями при температурах выше T_N . Значительный интерес к свойствам CuO связан также с тем, что тенорит можно рассматривать как "первооснову" купратных высокотемпературных сверхпроводников. Перовскитоподобные купраты имеют широкую область гомогенности. Путем легирования или изменения содержания кислорода можно значительно увеличить их электропроводность вплоть до металлической, но при этом ослабевают антиферромагнитные корреляции спинов. CuO имеет узкую область гомогенности [1], поэтому отжигом в соответствующей среде или легированием не удастся существенно изменить электросопротивление [2]. Антиферромагнитное упорядочение в CuO обусловлено обменным взаимодействием между локализованными ионами Cu^{2+} ($S = 1/2$) через ионы O_2 . Замещение части ионов меди гетеровалентными или гетероспиновыми ионами и изменение концентрации кислорода могут повлиять на обменное взаимодействие и магнитный порядок. В работе исследовано влияние легирования ионами Li, Ni, Zn, Ga на магнитную восприимчивость CuO в широком температурном интервале.

1. Образцы

Поликристаллические образцы $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ готовились из порошков CuO, Li_2CO_3 , NiO, ZnO, Ga_2O_3 (все марки ОСЧ) путем спекания исходных компонентов при 900°C в течение

12 h. Затем порошок перетирался, из него прессовались таблетки, которые отжигались при 900°C в течение 24 h. На полученных образцах проведен рентгеноструктурный и рентгенофазный анализ. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в CrK_α -излучении. Погрешность определения параметров решетки не превышала 0.1%.

Чистый CuO имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 4.681 \text{ \AA}$, $b = 3.424 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$, $\beta = 99.55^\circ$. Растворимость примесных ионов в решетке CuO довольно мала. Растворимость Li и Ga в CuO имеет величину $\approx 1\%$. Наибольшую растворимость (до 3%) имеют ионы Ni. $\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ имеет следующие параметры решетки: $a = 4.681 \text{ \AA}$, $b = 3.416 \text{ \AA}$, $c = 5.129 \text{ \AA}$, $\beta = 99.55^\circ$, а $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}$ — следующие: $a = 4.686 \text{ \AA}$, $b = 3.426 \text{ \AA}$, $c = 5.137 \text{ \AA}$, $\beta = 99.36^\circ$. Параметры решетки для разных составов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ представлены в табл. 1, а для $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ — в табл. 2. В системе $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ были приготовлены две серии образцов: медленно охлажденные вместе с печью после синтеза и закаленные от $T = 950^\circ$ до температуры жидкого азота.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$

Параметр	$\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$	$\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$ (присутствует фаза NiO)
$a, \text{ \AA}$	4.676	4.658	4.659
$b, \text{ \AA}$	3.437	3.447	3.450
$c, \text{ \AA}$	5.131	5.133	5.133
$\beta, ^\circ$	99.42	99.10	99.08

Магнитные измерения проводились на магнитных весах в области температур 77–600 K и в магнитных полях $H \leq 13 \text{ kOe}$. Чувствительность весов позволяет измерять восприимчивость до $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Температурные зависимости восприимчивости снимались в основном в поле $H = 9 \text{ kOe}$. Ошибка измерений составляла менее 3%.

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$

Параметр	$\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}$		$\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{O}$		$\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}$	
	медленно охлажденные	закаленные	медленно охлажденные	закаленные	медленно охлажденные	закаленные
$a, \text{Å}$	4.691	4.700	4.700	4.700	4.702	4.704
$b, \text{Å}$	3.415	3.410	3.414	3.405	3.413	3.406
$c, \text{Å}$	5.132	5.131	5.129	5.127	5.130	5.132
$\beta, ^\circ$	99.67	99.73	99.77	99.92	99.80	99.86

2. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости магнитной восприимчивости CuO имеют вид, характерный для низкоразмерных систем, которые при понижении T испытывают фазовый переход в 3D-состояние [3]. Ниже $T = 213$ K CuO является коллинеарным антиферромагнетиком, в области $T = 213\text{--}230$ K реализуется неколлинеарная магнитная структура, выше $T_N = 230$ K сохраняется ближний порядок из-за сильных спинов корреляций [4]. Восприимчивость поликристаллов CuO практически не изменяется в области $T = 77\text{--}140$ K. При повышении температуры магнитная восприимчивость χ возрастает, проходит через широкий максимум вблизи 550 K и далее уменьшается [5,6]. В области T_N отсутствует типичный для неелевских антиферромагнетиков пик восприимчивости, изменяется лишь наклон $\chi(T)$, что указывает на сохранение ближнего магнитного порядка.

Термообработкой образцов в соответствующей среде можно изменять содержание кислорода. Ионы кислорода участвуют в обменном взаимодействии, поэтому изменение их концентрации должно влиять на магнитные свойства. На рис. 1 представлены температурные зависимости восприимчивости поликристалла CuO до и после отжига в потоке кислорода при 500°C в течение 20 h. Видно, что в области высоких температур ($T > 270$ K) восприимчивость образца не изменяется. В области магнитного упорядочения увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению величины χ , хотя характер изменения $\chi(T)$ и температура излома χ сохраняются.

Для монокристаллов CuO обнаружена анизотропия восприимчивостей χ_{\parallel} и χ_{\perp} как в области температур ниже T_N , так и выше T_N [3,7]. Параллельная восприимчивость в коллинеарном антиферромагнетике должна стремиться к нулевой величине при $T \rightarrow 0$, однако в CuO всегда наблюдается конечное значение восприимчивости χ_{\parallel} , соответствующей ориентации вдоль одной из основных осей $H \parallel b$. Характер изменения $\chi_{\parallel}(T)$ качественно подобен зависимости $\chi(T)$ для поликристаллов, для которых $\chi = 2/3\chi_{\parallel} + 1/3\chi_{\perp}$. Восприимчивости χ_a и χ_c , представляющие собой компоненту χ_{\perp} , остаются почти постоянными и близкими друг к другу величинами в исследованной области температур. Для направления $H \parallel c$ во всех монокристаллах обнаружен небольшой минимум χ вблизи $T = 213$ K, соответствующий фазово-

му переходу в неколлинеарное состояние. Кислородные вакансии в монокристаллах практически не влияют на $\chi_a(T)$, но приводят к значительным изменениям абсолютных значений χ_b и χ_c . В дефектных монокристаллах χ_b ниже T_N увеличивается, а выше T_N уменьшается, т. е. изменения $\chi_b(T)$ по абсолютной величине становятся более слабыми. Наиболее заметным эффектом кислородных вакансий в монокристаллах является уменьшение низкотемпературного роста χ и увеличение минимального значения χ_b в области $T < 140$ K (см. рис. 1 и [8]).

Неожиданным в поведении $\chi(T)$ для CuO является увеличение восприимчивости при понижении $T < 65$ K. Это увеличение в [9] объясняли ионами Cu^{3+} , появляющимися из-за катионных вакансий. Легирование CuO одновалентными ионами Li должно привести к появлению ионов Cu^{3+} для электронейтральности и усилению указанной аномалии. На рис. 1 приведена температурная зависимость восприимчивости для $\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$. Видно, что температура излома $\chi(T)$, соответствующая T_N , сдвигается в область более низких температур, но легирование Li^+ не приводит к усилению роста χ . По-видимому, низкотемпературная аномалия χ связана не с ионами Cu^{3+} , а с фрустрацией обменных взаимодействий. Обычно ионы меди в соединениях находятся в одновалентном или двухвалентном состояниях. В настоящее время нет экспериментальных доказательств наличия ионов Cu^{3+} в медьсодержащих окислах. По-

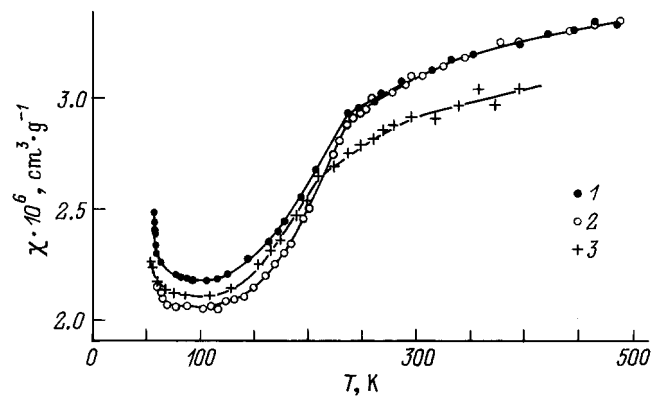


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для поликристаллов: 1 — CuO до отжига, 2 — CuO после отжига в потоке кислорода, 3 — $\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$.

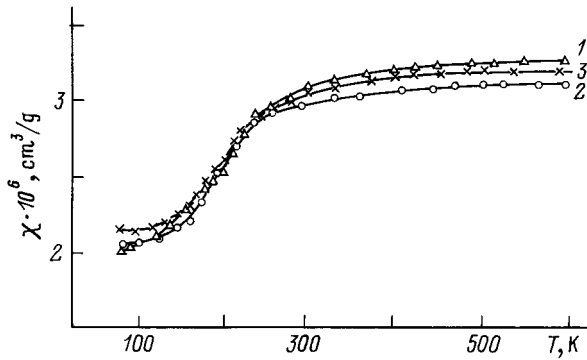


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$. x : 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.015.

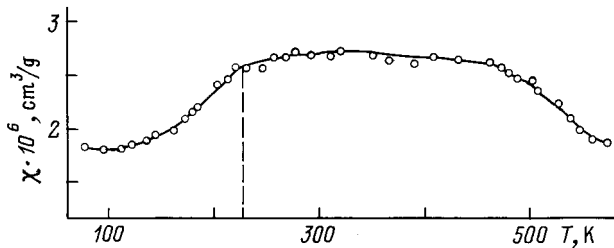


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для поликристалла $\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$.

нижение температуры Нееля в $\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}$ вызвано диамагнитным разбавлением.

При легировании CuO двухвалентными ионами Zn^{2+} и Ni^{2+} состояния электронов на внешних оболочках кислорода и меди сохраняются. Ионы Zn^{2+} имеют полностью заполненную $3d$ -оболочку ($S = 0$) аналогично ионам Cu^{2+} , а у ионов Ni^{2+} на $3d$ -оболочке находятся восемь электронов ($S = 1$). В твердых растворах

изменяется либо концентрация магнитоактивных ионов, либо их спин. На рис. 2 представлены температурные зависимости восприимчивости для медленно охлажденных $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ при $x = 0, 0.01, 0.015$. Видно, что легирование слабо влияет на зависимость $\chi(T)$. В этой серии образцов имеется инверсия значений χ при увеличении x . Для серии закаленных $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ восприимчивость легированных образцов во всей области температур меньше, чем восприимчивость чистого CuO : $\chi(\text{CuO}) > \chi(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O})$. Но вообще изменения восприимчивости при замещении цинком части ионов Cu^{2+} довольно малы и подобны наблюдаемым в CuO с разным дефицитом кислорода. Температура излома χ слабо смещается в сторону меньших температур, а ближний порядок сохраняется до высоких температур.

Выше отмечалось, что ионы Ni^{2+} входят в решетку CuO до больших концентраций. На рис. 3 представлена зависимость $\chi(T)$ для $\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$. В отличие от чистого CuO с разным содержанием кислорода, а также от $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ в $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ восприимчивость в области ближнего порядка начинает уменьшаться при повышении температуры уже при $T \geq 470$ К. Сужение области ближнего порядка нельзя объяснить наличием второй фазы NiO , которая является $3D$ -антиферромагнетиком с $T_N = 523$ К и ее восприимчивость должна возрастать до T_N [10].

Наиболее заметные изменения магнитных свойств обнаружены при легировании CuO ионами Ga^{3+} . В $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}$ восприимчивость вблизи T_N имеет максимум, типичный для неелевских антиферромагнетиков (рис. 4). Выше T_N восприимчивость падает с ростом температуры, однако большая величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 2.13 \mu_B$ ионов Cu^{2+} в области $T > 300$ К по сравнению с теоретическим значением $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ указывает на сохранение ближнего магнитного порядка при высоких температу-

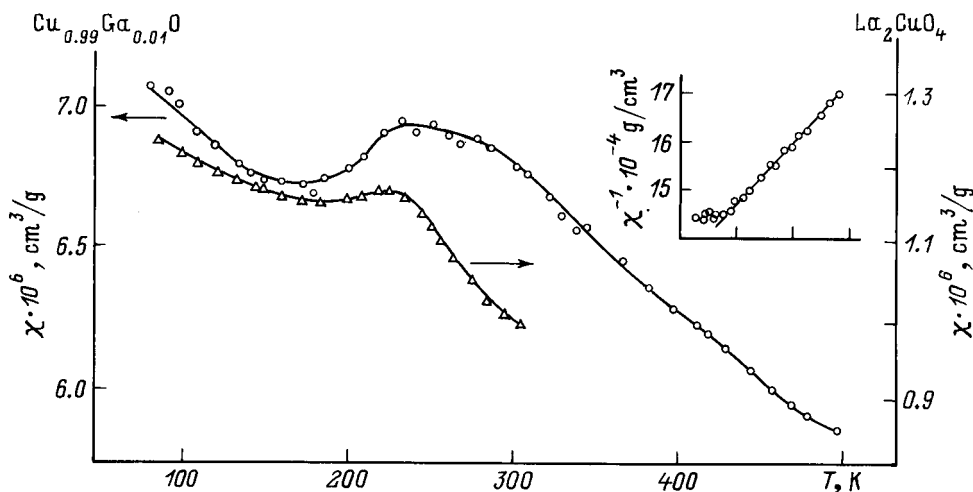


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для поликристалла $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}$ и монокристалла La_2CuO_4 ($H \parallel [110]$). На вставке представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}$.

рах. Следует отметить, что такой же вид зависимости $\chi(T)$ имеют монокристаллы La_2CuO_4 (рис. 4). Согласно нейтронографическим исследованиям, La_2CuO_4 является 3D-коллинеарным антиферромагнетиком ниже $T_N = 226$ К, и при температурах выше T_N в нем сохраняются двумерные антиферромагнитные корреляции спинов [11]. Магнитные свойства 1D- и 2D-соединений качественно подобны, но в разных моделях соотношением между максимальной восприимчивостью, температурой максимума восприимчивости и обменным параметром различны [12]. $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}$ отличается от предыдущих твердых растворов также более высокой величиной восприимчивости. По-видимому, примесные ионы Ga^{3+} приводят к диамагнитному разбавлению и частичному разрыву обменных связей. В результате часть ионов Cu^{2+} находится в парамагнитном состоянии и вносит вклад $\chi = C/T$ (C — постоянная Кюри) в общую восприимчивость.

Легирование CuO приводит к слабому изменению как магнитных, так и электрических свойств. Например, в $\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$ электросопротивление уменьшается от $\rho = 1.7 \cdot 10^3$ до $80 \Omega \cdot \text{cm}$ при комнатной температуре. Отсутствие кардинальных изменений свойств тенорита связано с невозможностью ввести значительное количество дефектов в решетку CuO.

3. Обсуждение результатов

Магнитная структура CuO определяется конкуренцией антиферромагнитного и ферромагнитного обменов. Антиферромагнитное упорядочение вдоль направления $[10\bar{1}]$ обусловлено сверхобменом через ионы O^{2-} , поскольку угол Cu–O–Cu наиболее близок к 180° . Во всех других направлениях угол Cu–O–Cu близок к 90° и обеспечивает ферромагнитную связь. Расстояние между ближайшими ионами Cu^{2+} – Cu^{2+} (2.90 \AA) значительно меньше расстояния между ионами Cu^{2+} вдоль $[10\bar{1}]$ (3.74 \AA). Однако 3d-орбитали не перекрываются, и обмен через ионы O^{2-} осуществляет ферромагнитную связь между ближайшими ионами Cu^{2+} . Магнитную структуру CuO можно представить в виде антиферромагнитных цепочек ионов Cu^{2+} вдоль $[10\bar{1}]$, связанных между собой ферромагнитно. Ионы Cu^{2+} в цепочках вдоль перпендикулярного направления $[101]$ упорядочены ферромагнитно, но сами цепочки только попарно связаны ферромагнитно [4].

Природа дальнего магнитного порядка в низкоразмерных (1D и 2D) и трехмерных (3D) системах отличается. Проявлением низкой размерности являются заметное уменьшение магнитного момента насыщения, обратно пропорциональное спину и числу взаимодействующих соседей, по сравнению с теоретическим значением, а также широкий максимум восприимчивости в области $T > T_N$ [13]. Эти свойства проявляются в CuO. Близкие значения конкурирующих антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, наличие неконтролируемых

или специально введенных дефектов в CuO приводят к фрустрации магнитного порядка. Во фрустрированных 3D-антиферромагнетиках параллельная и перпендикулярная восприимчивости могут возрастать при понижении температуры. Наблюдаемый в CuO низкотемпературный рост χ (рис. 1) можно объяснить фрустрацией взаимодействий в области дальнего порядка.

Дефекты в CuO влияют на магнитные свойства и изменяют области дальнего и ближнего порядков. Область дальнего порядка можно оценить по значению T_N , а область ближнего порядка — по положению максимума χ выше T_N и значению эффективного магнитного момента. Полученные результаты показывают, что во всех твердых растворах температура излома χ (или T_N) смещается в область меньших температур, т.е. область дальнего порядка сужается. Наиболее сильное уменьшение T_N наблюдалось при легировании литием, а наименьшее — при легировании цинком. Оба иона немагнитные. Поскольку концентрации примесных ионов Li и Zn близки, из-за диамагнитного разбавления T_N должна одинаково уменьшаться. По-видимому, имеются другие факторы, влияющие на величину T_N . Температура Нееля является мерой обменных взаимодействий, которые зависят от расстояния между магнитными ионами. В твердых растворах с Li и Zn параметры решеток b одинаковы, а параметры a и c больше в $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$, чем в чистом и легированном литием CuO (табл. 1 и 2). Следовательно, уменьшение T_N нельзя объяснить только увеличением расстояния Cu–O–Cu и уменьшением концентрации магнитоактивных ионов. Можно предположить, что важным фактором, способствующим сохранению дальнего порядка, является наличие электронов на 3d-оболочке примеси, как в случае Zn^{2+} . Область ближнего порядка в $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ сохраняется такой же, как в чистом CuO. При легировании Ni и Ga не только дальний, но и ближний порядок разрушается при меньших температурах. Хотя ион Ni^{2+} имеет больший магнитный момент по сравнению с Cu^{2+} , он является дефектом и изменяет соотношение между обменными параметрами. По-видимому, обменное взаимодействие Cu^{2+} – Ni^{2+} ферромагнитно. Оно нарушает антиферромагнитную связь Cu–O–Cu и приводит к сужению областей дальнего и ближнего антиферромагнитного порядка.

Самые заметные изменения в поведении $\chi(T)$ наблюдались для $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$. Более сильное разрушение магнитного порядка при легировании Ga может быть вызвано увеличением всех параметров решетки a , b и c в отличие от других систем и диамагнитным разбавлением. Следует отметить, что при легировании трехвалентными ионами галлия реальная концентрация магнитоактивных ионов Cu^{2+} может быть меньше номинальной, так как для электронейтральности часть ионов меди должна находиться в одновалентном состоянии.

Таким образом, в моноклинную решетку CuO можно ввести лишь ограниченное число примесей ($\leq 3\%$). CuO является низкоразмерным антиферромагнетиком, в котором ниже T_N устанавливается коллинеарный антифер-

ромагнитный порядок, а выше T_N сохраняется ближний порядок в цепочках Cu–O–Cu вдоль направления $[10\bar{1}]$. Собственные дефекты не приводят к изменению температур Нееля и максимума восприимчивости вблизи 550 К, изменяются только абсолютные значения χ . Примесные ионы (немагнитные и магнитные) нарушают антиферромагнитную связь и вызывают уменьшение T_N при сохранении области ближнего порядка (легирование Li^+ , Zn^{2+}) либо смещают области дальнего и ближнего порядка в сторону меньших температур (Ni^{2+} , Ga^{3+}).

Работа выполнена в рамках Российской госпрограммы (0.12) "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-2.10).

Список литературы

- [1] Ю.В. Левинский. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Металлургия, М. (1990). Т. 1.
- [2] А.А. Самохвалов, Н.А. Виглин, Б.А. Гижевский, Н.Н. Лошкарёва, В.В. Осипов, Н.И. Солин, Ю.П. Сухоруков. ЖЭТФ **103**, 951 (1989).
- [3] Т.И. Arbuzova, A.A. Samokhvalov, I.B. Smolyak, V.V. Karpenko, N.M. Chebotaev, S.V. Naumov. J. Magn. Mater. **95**, 198 (1991).
- [4] В.Х. Yang, T.R. Thurston, J.M. Tranquada, G. Shirane. Phys. Rev. **B 39**, 4343 (1989).
- [5] M.O'Keeffe, F.S. Stone. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 261 (1962).
- [6] Т.И. Арбузова, А.А. Самохвалов, И.Б. Смоляк, Н.М. Чеботаев, С.В. Наумов. Письма в ЖЭТФ **50**, 29 (1989).
- [7] U. Kobler, T. Chattopadhyay. Z. Phys. B: Condens. Matter **82**, 383 (1991).
- [8] Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов. ЖЭТФ **113**, 3, 1 (1998).
- [9] M.S. Seehra, Z. Feng, R. Gopalakrishnan. J. Phys. **C 21**, L1051 (1988).
- [10] M.F. Trombe. J. de Phys. **12**, 170 (1951).
- [11] G. Shirane, Y. Ehdoh, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, T. Murakami. In: Brookhaven High T_c Superconductivity papers (1987).
- [12] L.Y. de Jongh, A.R. Miedema. Adv. Phys. **23**, 1 (1974).
- [13] Р Карлин. Магнетохимия. Мир, М. (1989).