

Магнитная восприимчивость и поведение в магнитных полях метабората меди CuV_2O_4

© Г.А. Петраковский, А.Д. Балаев, А.М. Воротинов

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

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

(Поступила в Редакцию 18 мая 1999 г.

В окончательной редакции 17 августа 1999 г.)

Экспериментально исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости тетрагонального монокристалла CuV_2O_4 в диапазоне температур 4.2–200 К. Установлено, что магнитная восприимчивость показывает аномалии при температурах 21 и 10 К и сильно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле. Исследованы полевые зависимости намагниченности CuV_2O_4 при различных температурах и ориентациях кристалла. Показано, что при температурах $T > 21$ К кристалл находится в парамагнитном состоянии, определяемом ионами меди Cu^{2+} с эффективным магнитным моментом $1.77 \mu_B$. В интервале температур 10–21 К полевая зависимость намагниченности типична для слабого ферромагнетика с магнитными моментами двух антиферромагнитно связанных подрешеток, лежащими в тетрагональной плоскости кристалла. Спонтанный слабоферромагнитный момент равен 0.56 emu/g при температуре 10 К. Угол скоса магнитных моментов подрешеток, определяемый взаимодействием Дзялошинского–Морна, составляет 0.49° . Предполагается, что при температурах ниже 10 К магнитная структура кристалла CuV_2O_4 остается легкоплоскостной, однако спонтанный магнитный момент отсутствует.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 8F0156).

Оксидные соединения меди показывают большое разнообразие электрических и магнитных свойств. Именно в таких соединениях обнаружены и широко исследуются высокотемпературные сверхпроводники. Многообразие магнитных свойств оксидов меди определяется спецификой электронной конфигурации иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, в которой он по преимуществу входит в эти соединения. Спин иона Cu^{2+} равен $1/2$. С теоретической точки зрения это благоприятствует пониманию свойств таких магнетиков. В то же время малое значение спина и возможность образования квазинизкомерных магнетиков делает важными такие эффекты, как квантовое сокращение спина, квантовые флуктуации. Одним из интересных квантовых эффектов является спин-пайерлсовский переход в антиферромагнитных цепочках со спином $S = 1/2$. Такой переход обнаружен в соединении CuGeO_3 [1]. Переход связан с неустойчивостью однородной антиферромагнитной цепочки в трехмерной фононной системе по отношению к димеризации и переходу в синглетное состояние спиновой системы. Синглетизация основного спинового состояния в низкомерных системах с появлением энергетического зазора в спектре элементарных магнитных возбуждений характеризует также холдейновские системы [2] и системы с конкуренцией обменных взаимодействий [3].

Для понимания природы особых свойств оксидных соединений меди важно широкое изучение их магнитных свойств на уровне электронной структуры. В данной работе представлены результаты измерения магнитных свойств монокристалла метабората меди CuV_2O_4 .

1. Результаты эксперимента

Измерения магнитных свойств монокристалла CuV_2O_4 были выполнены на кристаллах, выращенных раствор-расплавным методом по технологии, описанной нами в работе [4]. Температурные и полевые зависимости магнитных моментов определялись при помощи вибрационного магнетометра в диапазоне температур 4.2–200 К и магнитных полей до 70 кОе.

Результаты измерений температурных зависимостей восприимчивости кристалла в поле 350 и 500 Ое для ориентаций магнитного поля вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси показаны на рис. 1. Обращает на себя внимание резкая анизотропия восприимчивости. Для магнитного поля, приложенного в базисной плоскости кристалла, при температуре 21 К наблюдается скачок восприимчивости и ее быстрый рост при дальнейшем понижении температуры. При температуре 10 К восприимчивость скачком уменьшается примерно на порядок и при дальнейшем снижении температуры монотонно растет. Необходимо заметить, что кривая температурной зависимости восприимчивости, измеренная в поле 20 кОе, не имеет никаких аномалий в указанном температурном интервале (рис. 2). Для магнитного поля, приложенного вдоль тетрагональной оси кристалла, температурная зависимость восприимчивости является гладкой во всех исследованных температурных и полевых диапазонах (рис. 1). Парамагнитная температура Нееля и эффективный магнитный момент иона меди, определенные из высокотемпературной части магнитной восприимчивости, равны $\Theta_N = -9.5 \text{ K}$ и $\mu_{eff} = 1.77 \mu_B$ соответственно.

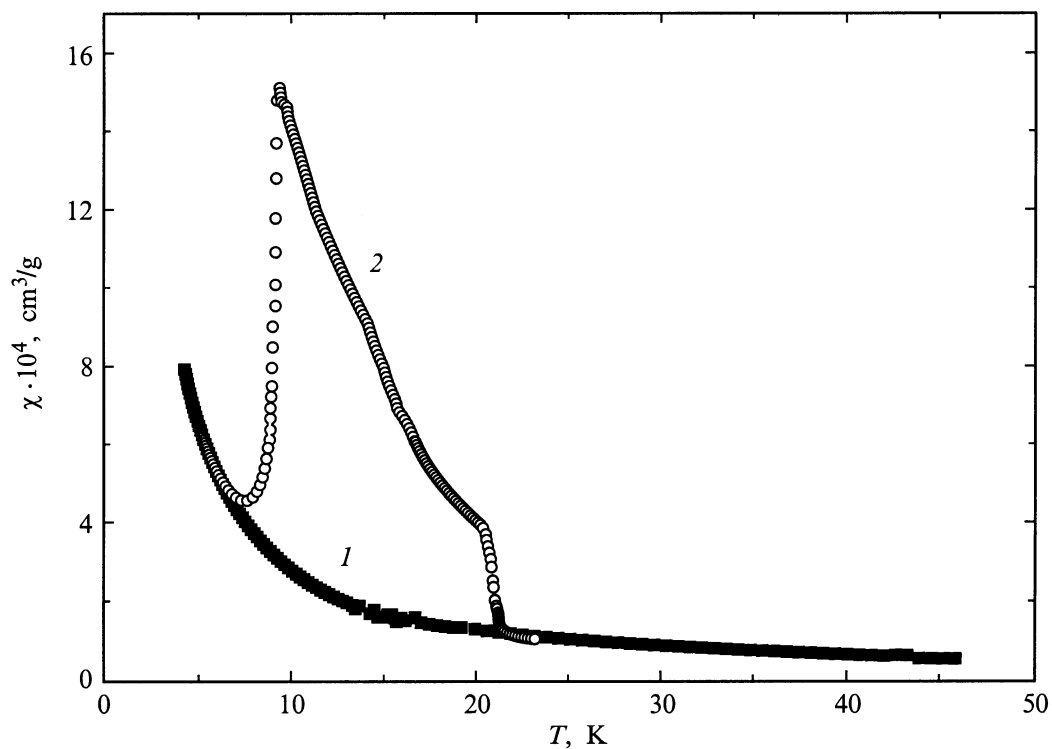


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла CuV_2O_4 . 1 — поле параллельно тетрагональной оси кристалла ($H = 350$ Oe), 2 — поле параллельно базисной плоскости кристалла ($H = 500$ Oe).

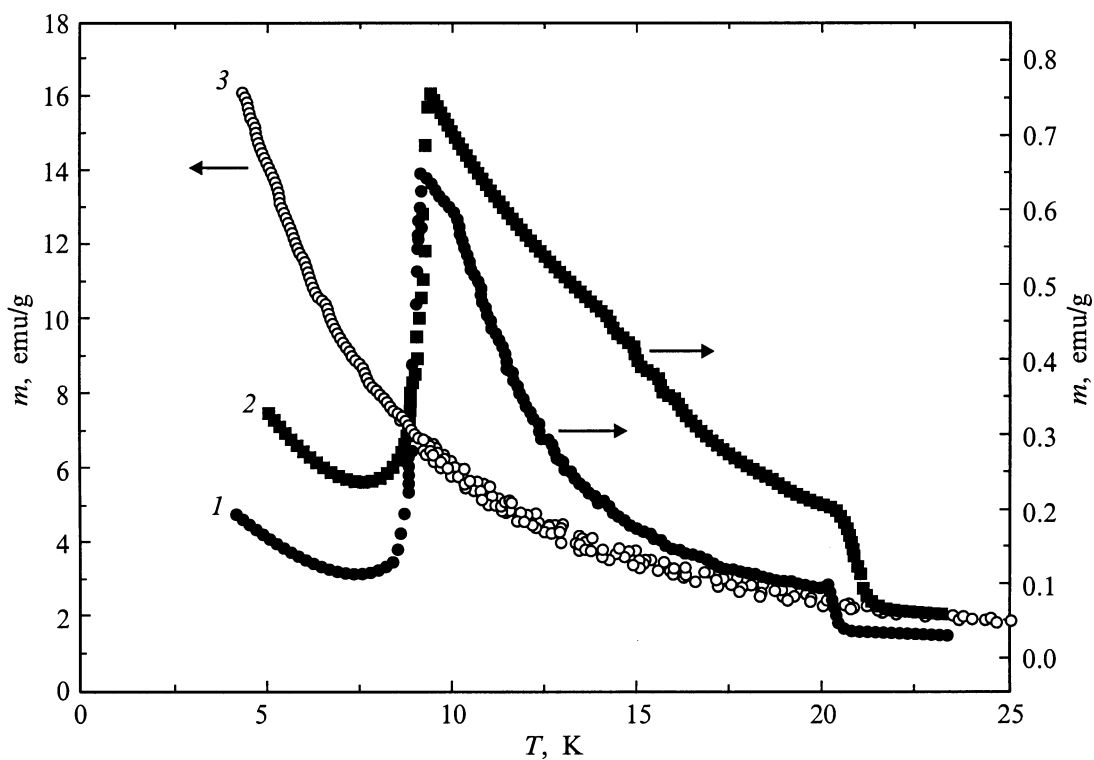


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности монокристалла CuV_2O_4 для различных величин внешнего поля, приложенного в базисной плоскости кристалла H , kOe: 1 — 0,2, 2 — 0,5, 3 — 20.

Для выяснения природы аномалий на температурной зависимости восприимчивости были проведены измерения полевых зависимостей намагниченности при различных температурах и различных ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла. Полученные результаты показаны на рис. 3, 4. В то время как полевые зависимости намагниченности при ориентации магнитного поля вдоль тетрагональной оси кристалла в основном гладкие во всем исследованном интервале температур, имеются характерные особенности намагничивания при ориентации поля в тетрагональной плоскости. В области температур 10–18 К кривые намагничивания свидетельствуют о существовании слабого спонтанного магнитного момента в базисной плоскости кристалла, что характерно для слабых ферромагнетиков. Величина спонтанного момента равна $m_0 = 0.56 \text{ emu/g}$ при температуре $T = 10 \text{ K}$. При снижении температуры ниже 10 К спонтанная намагниченность исчезает и на

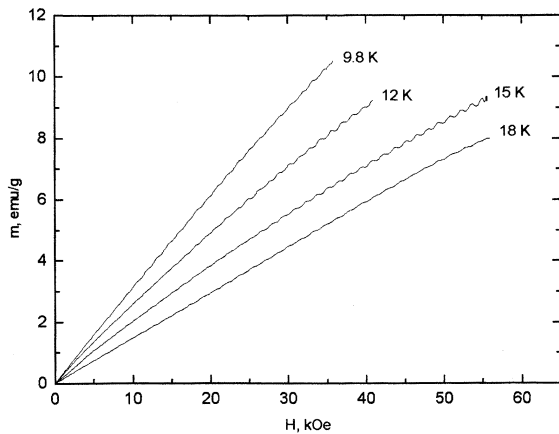


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности монокристалла CuB_2O_4 . Магнитное поле параллельно тетрагональной оси кристалла.

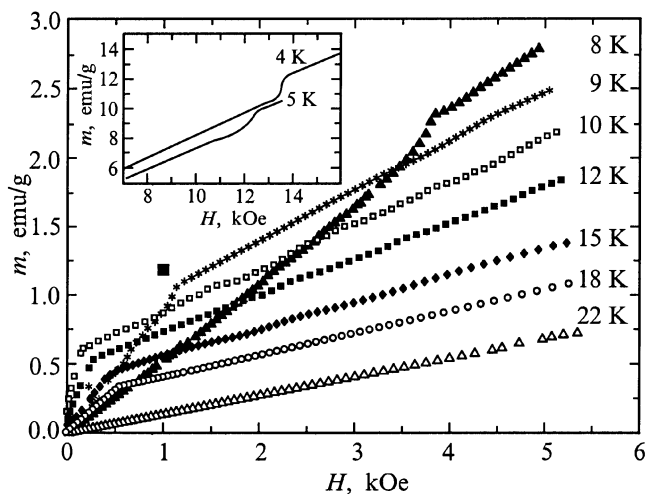


Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности монокристалла CuB_2O_4 . Магнитное поле параллельно базисной плоскости кристалла.

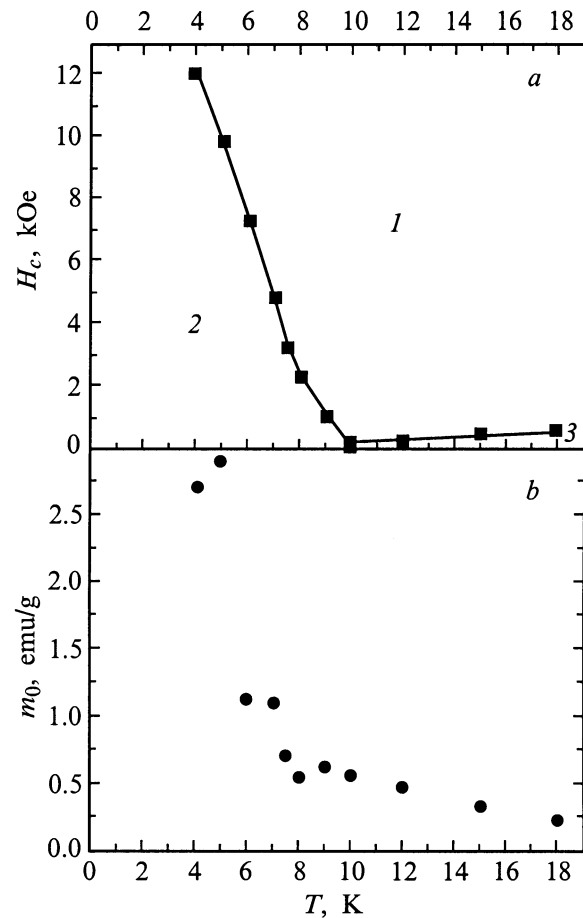


Рис. 5. *a* — температурная зависимость поля спин-переориентационного перехода H_c . 1 — область существования слабоферромагнитного состояния, 2 — скомпенсированный антиферромагнетик; *b* — температурная зависимость слабого магнитного момента m_0 в базисной плоскости монокристалла CuB_2O_4 . Магнитное поле везде параллельно базисной плоскости кристалла.

кривой намагничивания появляется особенность, характерная для магнитного спин-переориентационного перехода. Линейная аппроксимация высокополевых линейных участков (непосредственно выше аномалий, характерных для спин-переориентационных переходов) полевых зависимостей намагниченности в интервале температур 10–4, 2 К показывает, что выше этих полей в кристалле вновь появляется спонтанный магнитный момент.

Полученные таким образом температурные зависимости спонтанного магнитного момента и поля спин-переориентационного перехода показаны на рис. 5.

2. Обсуждение

Метаборат меди CuB_2O_4 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I 42d$ [4]. Элементарная ячейка содержит 12 формульных единиц, параметры элементарной ячейки $a = 11.484$,

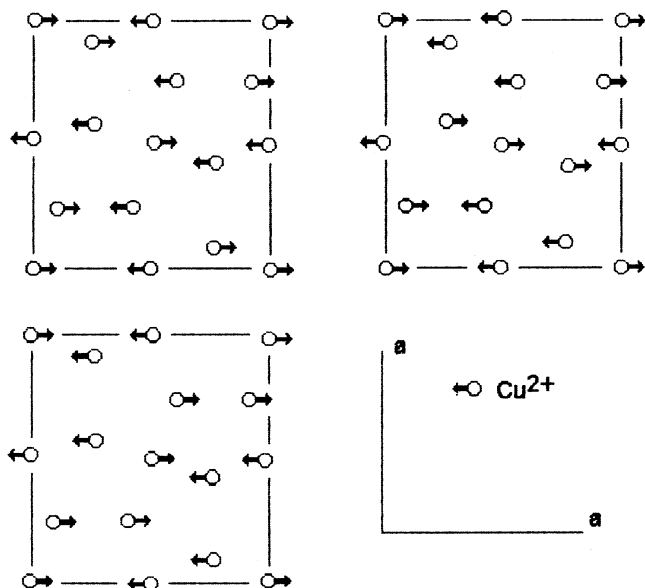


Рис. 6. Три возможные антиферромагнитные структуры, допускающие существование слабого ферромагнетизма в монокристалле CuV_2O_4 . Проекция на тетрагональную плоскость кристалла.

$c = 5.620 \text{ \AA}$. Симметричный анализ [5] кристаллической структуры CuV_2O_4 показал возможность формирования нескольких антиферромагнитных структур, допускающих наличие слабого спонтанного магнитного момента в базисной плоскости кристалла.

В кристалле имеются две неэквивалентные позиции ионов меди: $\text{Cu}(1)$ — в позиции $4a$ $(0, 0, 1/2)$ и $\text{Cu}(2)$ — в позиции $8d$ $(0.08, 1/4, 1/8)$. В качестве образующих элементов симметрии (не считая элементарных трансляций) могут быть взяты инверсионная ось четвертого порядка $(\bar{4})$ и вертикальная диагональная плоскость со скольжением по пространственной диагонали на $1/4(\sigma_d)$. Образующие элементы симметрии для позиции $4a$ могут давать только одну комбинацию четностей $(\bar{4})^+(\sigma_d)^-$, совместимую с существованием антиферромагнетизма. Возможные комбинации четностей для позиции $8d$ есть $(\bar{4})^+(\sigma_d)^-$, $(\bar{4})(\sigma_d)^+$, $(\bar{4})(\sigma_d)^-$. Таким образом, в данном кристалле возможны три антиферромагнитные структуры, допускающие слабый ферромагнетизм (рис. 6). Магнитные моменты ионов меди лежат в базисной плоскости кристалла. Инвариант второго порядка в выражении для плотности свободной энергии, ответственный за возникновение слабого ферромагнетизма, в этом случае имеет вид $[\mathbf{m}]_z$, где \mathbf{m} и \mathbf{l} — векторы ферромагнетизма и антиферромагнетизма соответственно [5].

Обменное взаимодействие между ионами меди в кристалле CuV_2O_4 осуществляется через ионы кислорода и бора по цепочке Cu-O-B-O-Cu . При этом на прямой, соединяющей ближайшие ионы меди, отсутствует центр инверсии. Согласно симметричным правилам, для определения направления вектора Дзялошинского [6] в

таком случае между ионами Cu^{2+} может существовать взаимодействие Дзялошинского–Мория, приводящее к появлению слабого спонтанного момента за счет слабой неколлинеарности намагниченностей подрешеток антиферромагнетика. Учитывая тот факт, что через середину отрезка, соединяющего ионы $\text{Cu}(1)$, перпендикулярно к нему и параллельно тетрагональной плоскости кристалла проходит ось второго порядка, можно заключить, что вектор Дзялошинского перпендикулярен к этой оси [6], например направлен по оси c кристалла.

На основании вышесказанного и с учетом экспериментальных данных по намагниченности разумно считать, что в интервале температур $10\text{--}21 \text{ K}$ магнитная структура кристалла CuV_2O_4 является легкоплоскостной со слабым спонтанным магнитным моментом $m_0 = 0.56 \text{ emu/g}$ при $T = 10 \text{ K}$, лежащим в базисной плоскости. Угол скоса намагниченностей подрешеток равен 0.49° . Аналогичной структурой обладает, например, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах выше точки Морина [7]. Анализ поведения такой магнитной структуры в магнитных полях можно провести на основе выражения для свободной энергии, которая может быть записана в виде [7]

$$F = J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 - D[\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2]_z - \mathbf{H}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) - K_1(\cos^2 \beta_1 + \cos^2 \beta_2)/2 - K_2(\cos^4 \beta_1 + \cos^4 \beta_2)/2, \quad (1)$$

где J — параметр межподрешеточного обменного взаимодействия, \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 — намагниченности первой и второй подрешеток, \mathbf{H} — внешнее магнитное поле, K_1 и K_2 — константы одноосной магнитной кристаллографической анизотропии соответственно второго и четвертого порядков, β_1 и β_2 — углы между намагниченностями подрешеток \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 и тетрагональной осью кристалла соответственно. Очевидно, что легкоплоскостное состояние при нулевом внешнем магнитном поле реализуется при $K_1 < 0$. Наличие взаимодействия Дзялошинского–Мория приводит в этом случае к появлению слабоферромагнитного момента m_0 за счет неколлинеарности намагниченностей подрешеток. Полевая зависимость намагниченности при ориентации внешнего магнитного поля H в базисной плоскости описывается выражением

$$m = m_0 + \chi_{\perp} H, \quad (2)$$

где $\chi_{\perp} = 1/J$, $m_0 = DM_0/J$, M_0 — намагниченность подрешетки при $T = 0 \text{ K}$. Намагниченность насыщения монокристалла CuV_2O_4 $2M_0 = 160 \text{ G}$. На основе соотношения (2) с использованием экспериментальных данных рис. 4 можно построить температурную зависимость поля Дзялошинского $H_D = DM_0$. Результаты показаны на рис. 7. Отметим удовлетворительное согласие величины поля Дзялошинского с его значением, полученным из данных по магнитному резонансу [8]. Оценка величины эффективного поля обмена $H_E = JM_0$ при $T = 4.2 \text{ K}$ равна 29 kOe .

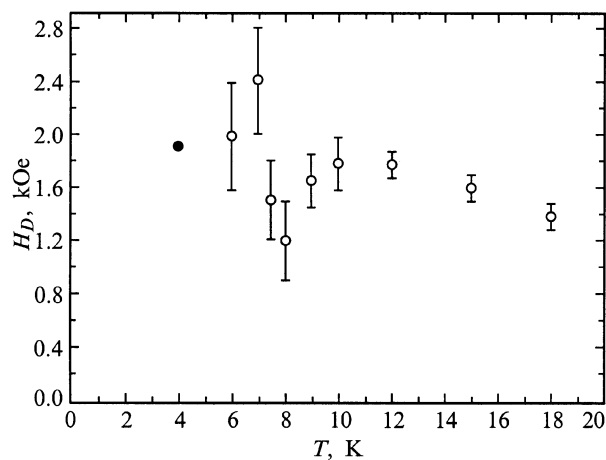


Рис. 7. Температурная зависимость поля Дзялошинского H_D в монокристалле CuV_2O_4 . Темный кружок — данные по антиферромагнитному резонансу.

Анализ полевых зависимостей намагниченности в базисной плоскости при температурах ниже 10 К (рис. 4) свидетельствует об отсутствии спонтанного магнитного момента в слабых магнитных полях и его появлении при увеличении магнитного поля выше некоторого критического значения. При этом чем ниже температура, тем выше значение критического поля. Построенная таким образом фазовая граница между состояниями со слабым спонтанным магнитным моментом и слабым магнитным моментом, индуцированным магнитным полем, показана на рис. 5, *a*. Исчезновение спонтанного магнитного момента, по нашему мнению, может быть антиферромагнитным упорядочением слабых ферромагнитных моментов при температурах ниже 10 К. Аналогичная ситуация наблюдалась в ряде работ [9,10]. Кроме того, исчезновение спонтанного магнитного момента может быть связано с искажениями кристаллической структуры CuV_2O_4 , накладывающими симметричные ограничения на его существование.

Исследования антиферромагнитного резонанса в CuV_2O_4 [8] показали, что при температурах ниже 10 К магнитная структура кристалла также является легкоплоскостной. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что магнитная восприимчивость монотонно возрастает при понижении температуры независимо от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей. В этом случае при любой ориентации внешнего магнитного поля восприимчивость образца определяется перпендикулярной восприимчивостью (χ_{\perp}). В случае же реализации при температурах ниже 10 К легкоосной магнитной структуры с магнитными моментами, параллельными тетрагональной оси, восприимчивость должна быть резко анизотропной, а ее температурная зависимость определяться перпендикулярной (χ_{\perp}) и параллельной (χ_{\parallel}) восприимчивостями, что не подтверждается экспериментальными данными.

Необходимо обратить внимание на участки кривых намагничивания в базисной плоскости кристалла при температурах от 18 до 10 К, лежащие в интервале полей

от 0 до 600 Ое на рис. 4. Интересными особенностями данных участков являются их линейная зависимость от поля и тот факт, что значение поля, при котором изменяется наклон кривой (на рисунке показано стрелкой), увеличивается с ростом температуры. На рис. 5, *a* также показаны значения этих полей, выделяющие на фазовой диаграмме некоторую область (3). Если считать, что такое поведение намагниченности в этом температурном и полевом диапазонах не обусловлено монодоменизацией образца, то можно предположить, что при температурах 21–10 К существует еще одна магнитная фаза, природа которой пока не ясна.

Суммируя вышесказанное, заключаем, что тетрагональный кристалл CuV_2O_4 при температурах $T_N > 21$ К является парамагнетиком с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 1.77\mu_B$. Магнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Нееля $\Theta = -9.5$ К, что свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий. Ниже температуры Нееля $T_N = 21$ К кристалл находится в магнитоупорядоченном состоянии. В интервале температур 10–21 К он является слабым ферромагнетиком с магнитными моментами подрешеток, лежащими в базисной плоскости кристалла и имеющими слабую неколлинеарность. При температуре $T = 10$ К имеет место магнитный фазовый переход, приводящий к исчезновению слабого спонтанного магнитного момента. Для выяснения природы этого перехода и более точной идентификации магнитного состояния кристалла при $T < 10$ К в настоящее время проводятся исследования антиферромагнитного резонанса и планируются нейтронографические исследования на кристалле с изотопом ^{11}V .

Авторы выражают благодарность А.И. Панкрату, О.А. Баюкову за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов и К.А. Саблиной за выращивание монокристаллических образцов.

Список литературы

- [1] G.A. Petrakovskii. In *Itinerant Electron Magnetism: Fluctuation Effects* / Ed. by D. Wagner et al. Kluwer Academic Publishers (1998). P. 437–450.
- [2] F.D.M. Haldane. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
- [3] Y. Nonomura, M. Suzuki. *J. Phys.* **A27**, 1127 (1994).
- [4] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, Н.В. Волков, А.Ф. Бовина. Кристаллография (в печати).
- [5] Е.А. Туров. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. Изд-во АН СССР, М. (1963). 224 с.
- [6] T. Moria. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [7] I.S. Jacobs, R.A. Beyerlen, S. Foner, J.P. Remeika. *Inter. J. Magnetism* **1**, 193 (1971).
- [8] А.И. Панкрат, Г.А. Петраковский, Н.В. Волков. *ФТТ* **42**, 1, 91 (2000).
- [9] A. Rouco, X. Obradors, F. Perez. *Phys. Rev.* **B50**, 4, 9934 (1994).
- [10] А.М. Кадомцева, А.С. Москвин, И.Г. Бострем. *ЖЭТФ* **72**, 6, 2286 (1977).