Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 12, с. 916 – 918 © 2013 г. 25 декабря

Аномальные диамагнитные переходы в антиферромагнетиках $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$

К. С. Рабинович[1)], *А. С. Журавлёва, Л. Л. Самойленко, А. Г. Шнейдер*

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074 Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 5 ноября 2013 г.

В работе изучаются магнитные свойства оксихлоридов $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$. Обнаружено спонтанное проявление диамагнетизма при квазинулевых и малых полях. Температура этих переходов совпадает с температурой антиферромагнитного упорядочения в $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ ($T_{\mathrm{N\,I}} \approx 337$ K) и в $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$ ($T_{\mathrm{N\,I}} \approx 386$ K). Величина фиксируемого диамагнитного сигнала составляет -10^{-4} emu. Она сопоставима с процентным содержанием сверхпроводящей фазы в образце. Предполагается, что возникающая сверхпроводимость обусловлена образованием сверхпроводящих кластеров с прямым перекрытием d-орбиталей меди за счет фрустрационных процессов.

DOI: 10.7868/S0370274X13240119

Магнитные и структурные свойства оксихлоридов $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$ изучались в работах [1–4]. Было показано, что в состав кристаллической структуры данных соединений входят медь-кислородные слои, которые в отличие от слоев купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), имеющих формулу CuO_2, представляют собой плоскости состава Cu_3O_4 и содержат различно координированные атомы меди (Cu_{I} и Cu_{II}). Наличие различно координированных атомов приводит к двум типам антиферромагнитного упорядочения при $T_{\mathrm{N\,I}} \approx 337$ K и $T_{\mathrm{N\,II}} \approx 33$ K в $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $T_{\mathrm{N\,I}} \approx 386$ K и $T_{\mathrm{N\,II}} \approx 39$ K в $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$. В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств этих соединений в квазинулевых и малых полях для высокотемпературных антиферромагнитных переходов.

Измерения проводились на керамических образцах, полученных методом твердофазного синтеза. Прекурсорами для оксихлорида $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ служили $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (химически чистый – х.ч.), BaO_2 (чистый для анализа — ч.д.а.) и CuO (ч.д.а.) в стехиометрическом соотношении 1:1:3. Для $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$ были выбраны $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), $SrCO_3$ (ч.д.а.) и CuO в соотношении 1:1:3. Исходные соединения растирались в яшмовой ступке. Затем проводился отжиг в открытой системе при различных температурах и временах выдержки: $t = 500\,^\circ\mathrm{C} \to 600\,^\circ\mathrm{C} \to 700\,^\circ\mathrm{C}$ (по 1 ч.) $\to 800\,^\circ\mathrm{C} \to$ $\to 900\,^\circ\mathrm{C}$ (по 0.5 ч.) $\to 750\,^\circ\mathrm{C}$ (20 ч.), после которого осуществлялась закалка шихты на воздухе. Контроль за составом образцов осуществляли с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Прецизионные измерения магнитных свойств оксихлоридов $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$ проводились с помощью вибрационного магнетометра системы Quantum Design (объем кюветы 16.63 мм^3) в температурном интервале 250–400 K в полях до 50 Э.

При исследовании температурных зависимостей магнитных моментов m оксихлорида $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ (соответствующая рентгенограмма приведена на рис. 1) нами был обнаружен спонтанный диамагнитный переход при $T = 318$ K. Максимальная величина диамагнитного сигнала была зафиксирована в квазинулевом магнитном поле (поле Земли, равном 0.5 Э). Она составила $-1 \cdot 10^{-4}$ emu.

Сдвиг относительно температуры антиферомагнитного упорядочения при $T = 337$ K [2] обусловлен, с одной стороны, высокой скоростью измерения (5 K/мин), а с другой – тем, что измерялись поликристаллические образцы. При более низких скоростях измерения, например 0.25 K/мин, температура перехода составляла 333 K. Аналогичный диамагнитный переход с температурой $T_{\mathrm{N\,I}} = 386$ K (вставка к рис. 2) был обнаружен в оксихлориде $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$, который имеет идентичную $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ кристаллическую структуру. Дальнейшие исследования, проведенные на оксихлориде бария, показали, что диамагнитный переход наблюдается в полях до 10 Э при измерении m в диапазоне 400–250 K (FC-режим) и в полях до 23 Э (ZFC-режим) (рис. 3). При полях более 23 Э температура перехода соответствует температуре антиферромагнитного упорядочения (точке Нееля).

[1)] e-mail: rabinovichkseniya91@gmail.com

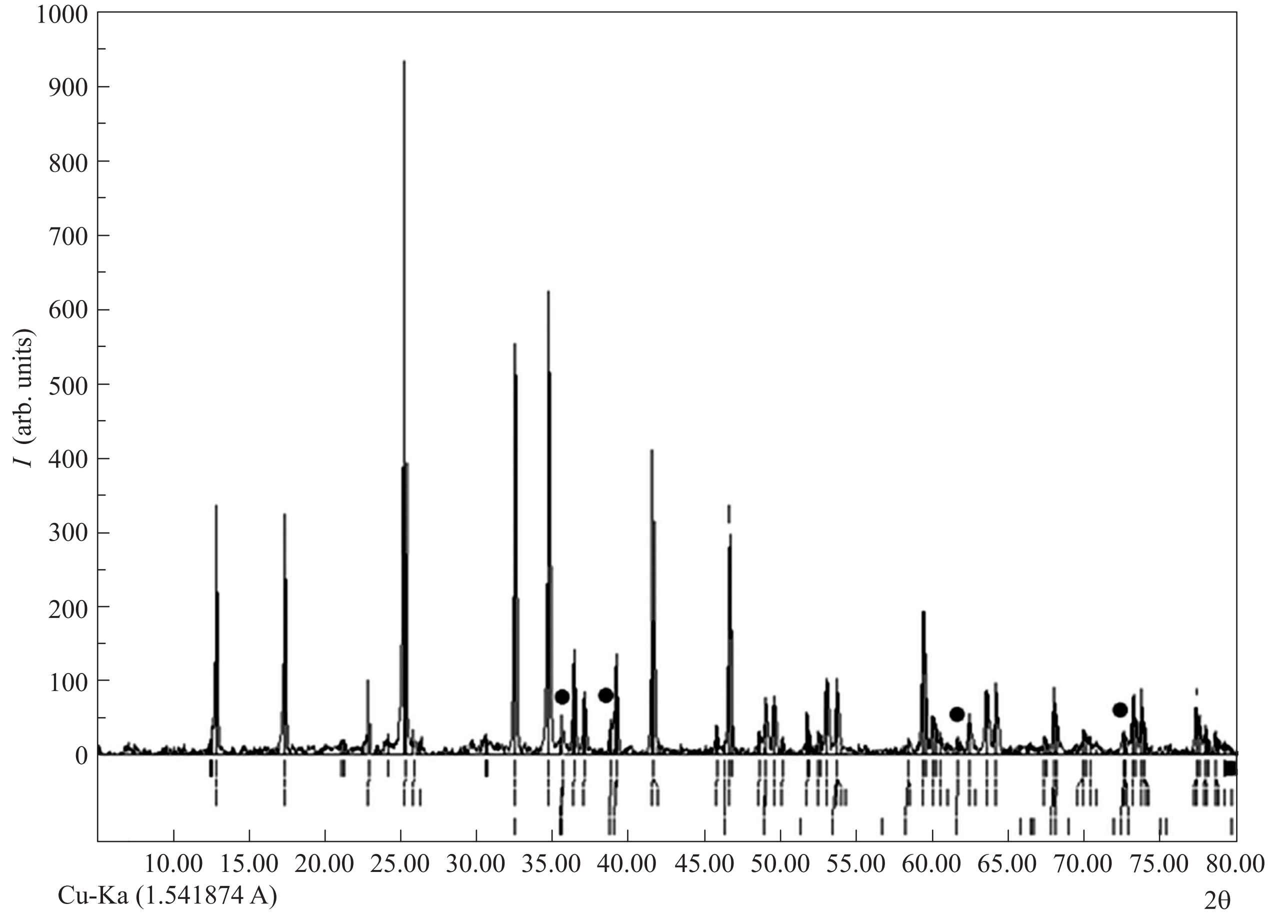

Рис. 1. Рентгенограмма $\mathrm{Ba_2Cu_3O_4Cl_2}$ (черные кружки – фаза CuO)

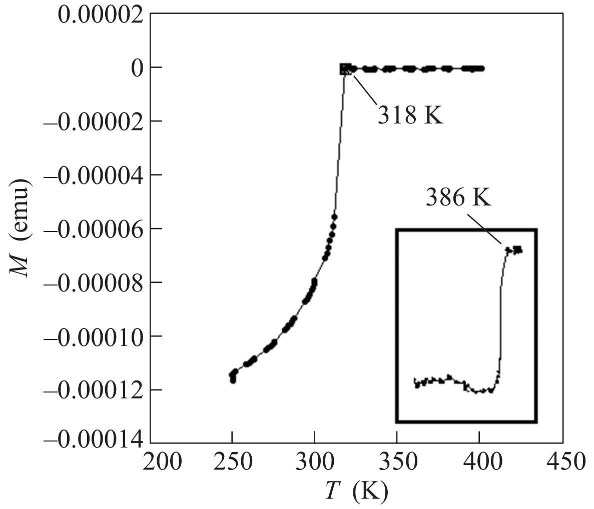

Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента $m(T)$ $\mathrm{Ba_2Cu_3O_4Cl_2}$ в квазинулевом поле $H = 0.5$ Э. На вставке приведена зависимость $m(T)$ $\mathrm{Sr_2Cu_3O_4Cl_2}$ при $H = 5$ Э

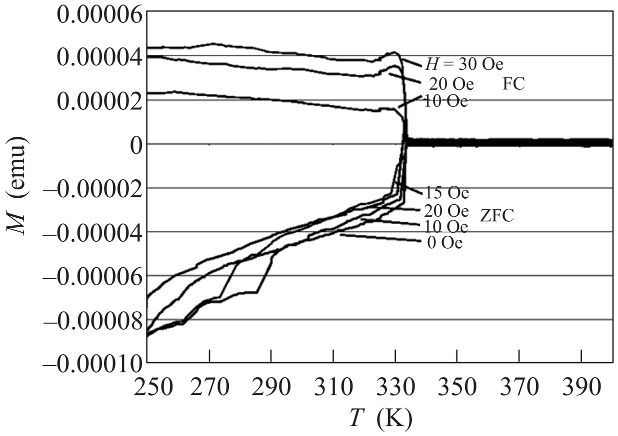

Рис. 3. Температурные зависимости $m(T)$ $\mathrm{Ba_2Cu_3O_4Cl_2}$ в различных магнитных полях

Учитывая, что в этих соединениях температуры диамагнитных переходов совпадают с температурами антиферромагнитного упорядочения, можно предположить, что при малых и квазинулевых полях антиферромагнитное упорядочение не реализуется, а возникает спиновая фрустрация. При фрустрации изменяется геометрия в $\mathrm{Cu_3O_4}$-плоскостях. Последнее обусловлено тем, что обменные взаимодействия

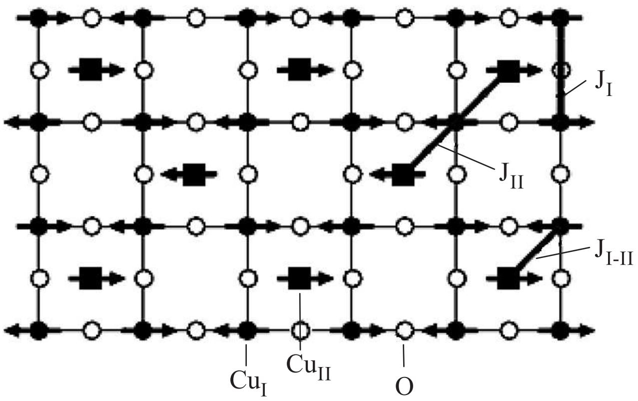

Рис. 4. Медь-кислородные плоскости Cu_3O_4 в $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$ и $Sr_2Cu_3O_4Cl_2$ ($J_{\mathrm{I,II,I\text{-}II}}$ обменное взаимодействие между атомами Cu_{I}, Cu_{II} и $Cu_{\mathrm{I\text{-}II}}$ соответственно) [4]

$J_{\mathrm{I,II,I\text{-}II}}$ (рис. 4) имеют различную величину для разных групп атомов [5]. Происходит кратковременное смещение ионов Cu_{I} и Cu_{II} из основных позиций, которое, возможно, приводит к прямому перекрытию d-орбиталей меди и образованию сверхпроводящих кластеров.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Байкальский центр нанотехнологий" НИ Иркутского государственного технического университета.

1. R. Kipka and Hk. Müller-Buschbaum, ZAAC **419**, 58 (1976).
2. K. Ruck, D. Eckert, G. Krabbes, M. Wolf, and K.-H. Muller, J. Solid State Chem. **141**, 378 (1998).
3. S. Haffner, R. Neudert, M. Kielwein, M. Knupfer, S. Golden, K. Ruck, G. Krabbes, J. Fink, H. Rosner, R. Hayn, H. Eisaki, S. Uchida, Z. Hu, M. Domke, and G. Kaindl, Phys. Rev. B **57**, 3672 (1998).
4. Y. J . Kim, R. J. Birgeneau, F. C. Chou, M. Greven, M. A. Kastner, Y. S. Lee, B. O. Wells, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, I. Ya. Korenblit, A. B. Harris, R. W. Erwin, G. Shirane, Phys. Rev. B **64**, 024435 (2001).
5. J. Richter, A. Voigt, J. Schulenburg, N. B. Ivanov, and R. Hayn, J. Mag. Mag. Mat. **177**, 737 (1997).