

АНТИФЕРРОМАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА МЕДИ CuO

Ю.Г.Райдугин, В.Е.Найш, Е.А.Туров

Институт физики металлов Уральское отделение АН СССР
620219, Свердловск

Поступила в редакцию 23 апреля 1991 г.

8 октября 1991 г.

Сообщается об ошибочности расшифровки нейтронограммы и предложенной на ее основе модели магнитной структуры оксида меди, обсуждавшейся в предыдущих работах. Предлагается новая модель, согласующаяся с указанной нейтронограммой.

В последние годы интенсивно изучаются свойства оксида меди (CuO), поскольку считается, что CuO может служить модельной системой при изучении ВТСП соединений на основе меди. В оксиде меди (как и в ВТСП соединениях при определенных условиях) обнаружено антиферромагнитное (АФМ) упорядочение в низкотемпературной области $T < 213\text{K}$ ¹⁻⁴.

Мы утверждаем, что предложенная в² модель АФМ упорядочения CuO (и аналогичная из⁴) не следует из нейтронограммы², так как в² неверно был определен волновой вектор искомой магнитной структуры. Поскольку предложенная в^{2,4} модель широко используется при описании свойств оксида меди, считаем необходимым сообщить настоящей статьей об указанной ошибке и предложить другую модель, согласующуюся с дифрактограммой².

Кристаллическая структура CuO имеет базоцентрированную решетку моноклинной сингонии и описывается пространственной группой $C2/c$ (C_{2h}^6). Параметры решетки $a = 4,6837\text{\AA}$, $b = 3,4226\text{\AA}$, $c = 5,1288\text{\AA}$, $\beta = 99,54^\circ$ при 20°C ². (Вторая установка группы C_{2h}^6 с центрированной гранью C ⁵). Ионы меди занимают позицию $4(c)$ ⁵ с координатами $1(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$, $2(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $3(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$, $4(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})$. Прimitивная химическая ячейка, в которой два иона меди, строится на векторах кратчайших трансляций:

$$\vec{a}_1 = (0, 0, c), \quad \vec{a}_2 = (\frac{a}{2}, -\frac{b}{2}, 0), \quad \vec{a}_3 = (\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0) \quad (1)$$

Трансляции \vec{a}_2 , \vec{a}_3 центрируют грань C . Обратная решетка также базоцентрированная с кратчайшими векторами

$$\vec{b}_1 = (0, 0, \frac{2\pi}{c}), \quad \vec{b}_2 = (\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{b}, 0), \quad \vec{b}_3 = (\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{b}, 0) \quad (2)$$

так что $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Семейство шести пиков магнитного рассеяния нейтронов на дифрактограмме² имеет рефлекс-родоначалник $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Обратим особое внимание на то, что в работе² индцирование пиков выполнено не в соответствии с общепринятым стандартом, а в репере ребер обратной центрированной (а не простой) ячейки Браве. Авторы² прямо говорят об этом в своей статье, и в этом легко убедиться независимо. Если мы будем следовать выбранному в² реперу и использовать ребра центрированной обратной решетки

$$\vec{B}_x = \vec{b}_2 + \vec{b}_3, \quad \vec{B}_y = \vec{b}_3 - \vec{b}_2, \quad \vec{B}_z = \vec{b}_1, \quad (3)$$

то волновой вектор искомой магнитной структуры должен иметь вид

$$\vec{k}_{new} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\vec{B}_x - \frac{1}{2}\vec{B}_z. \quad (4)$$

Если добавить целый вектор обратной решетки \vec{b}_1 , то вектор \vec{k}_{new} в терминах векторов \vec{b}_i (2) будет соответствовать (по номенклатуре справочника Ковалева ⁶) однолучевой лифшицевской звезде $\{\vec{k}_9\}$ волнового вектора

$$\vec{k}_9 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3). \quad (5)$$

Зная вектор магнитной структуры можно определить ее магнитные периоды ⁷. Волновому вектору \vec{k}_9 (5) соответствует магнитная решетка с ребрами Браве a , b , $2c$. Все кратчайшие трансляции становятся в магнитном случае антитрансляциями.

Далее следует установить взаимную ориентацию спинов 1 и 2 из примитивной химической ячейки и их ориентацию по отношению к кристаллографическим осям. После чего с помощью полученных уже трансляционных свойств спиновую конфигурацию, возникшую в пределах примитивной ячейки, нетрудно распространить на всю структуру. Нужная спиновая конфигурация находится из наилучшего согласия рассчитанных интенсивностей пиков магнитного рассеяния с интенсивностями наблюдавшихся пиков ⁷. Наилучшее совпадение с нейтронограммой из ² получалось когда $\vec{S}_1 \parallel \vec{S}_2 \parallel \vec{y}$. При этом расчетные интенсивности при $\vec{S}_1 \uparrow \vec{S}_2$ (структура А) и $\vec{S}_1 \uparrow \vec{S}_2$ (структура В) полностью совпадают.

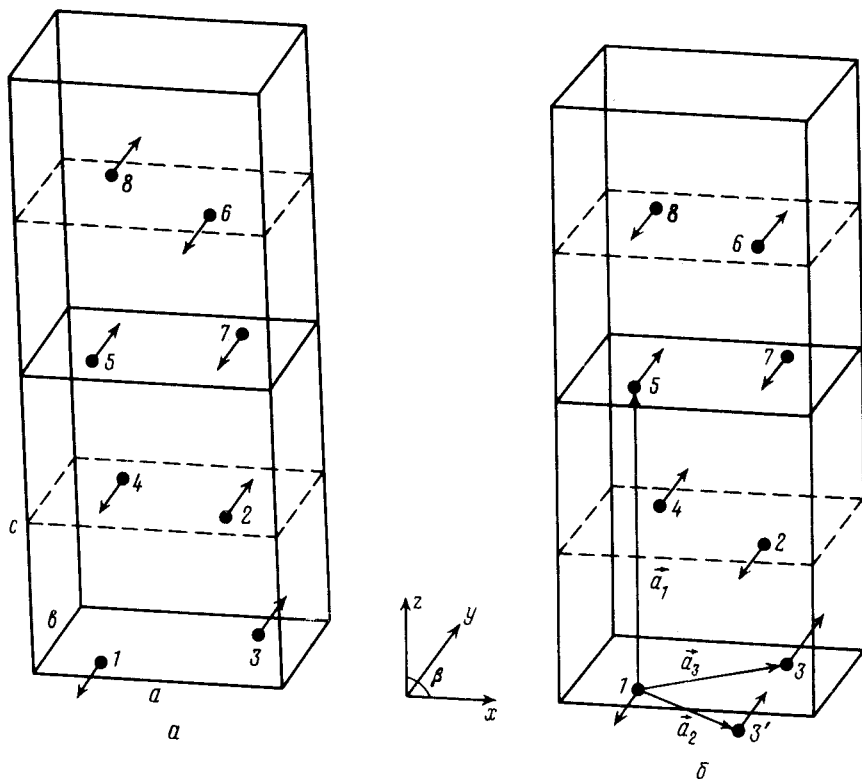


Рис. 1. Магнитные ячейки Браве: а - для структуры А ($\vec{S}_1 \uparrow \vec{S}_2 \parallel \vec{y}$); б - для структуры В ($\vec{S}_1 \uparrow \vec{S}_2 \parallel \vec{y}$)

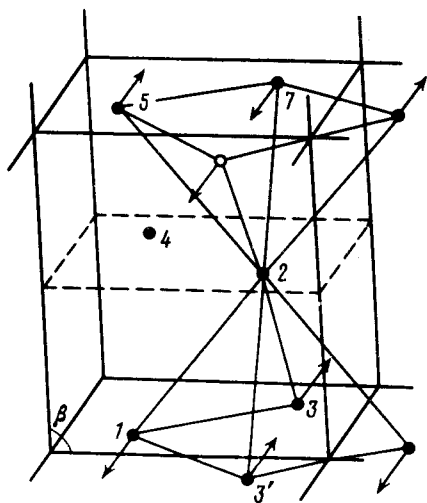


Рис. 2. Происхождение двумерного (2D) характера спиновых корреляций в оксиде меди

Таким образом, мы можем предложить две равноправные коллинеарные антиферромагнитные структуры оксида меди (рис. 1), обладающие одинаковыми трансляционными свойствами.

Нетрудно проверить, что предложенной в ²⁻⁴ АФМ структуре с ребрами магнитной ячейки Браве $2a$, b , $2c$ соответствует волновой вектор

$$\vec{k}_0 = -\frac{1}{2}\vec{b}_1 + \frac{1}{4}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3) = \frac{1}{4}\vec{B}_x - \frac{1}{2}\vec{B}_z. \quad (6)$$

Такому вектору \vec{k}_0 на дифрактограмме должно соответствовать семейство пиков с рефлексом-родоначальником $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2})$. Однако такого семейства на дифрактограмме нет. Источником обнаруженной ошибки служит, на наш взгляд, игнорирование различия между записью волнового вектора структуры в кратчайших трансляциях \vec{b}_i (2) и в ребрах ячейки Браве (3), которое существенно для центрированных ячеек.

Рис. 2 позволяет сделать заключение о двумерном (2D) (в приближении молекулярного поля) характере спиновых корреляций. Наводимое со стороны спинов соседних слоев молекулярное поле на ионе 2 равно нулю. Каждая из магнитных связей (косвенный обмен через ионы кислорода, которые на рисунке не показаны) компенсируется своим антиподом. Такая особенность межслоевого взаимодействия характерна как для структуры А, так и для структуры В, причем направление спина \vec{S}_2 (вдоль или против оси \vec{y}) не регламентируется спинами из соседних слоев и не указано на рисунке.

Анализ обменной энергии оксида меди показал, что обладающие одинаковой энергией структуры А и В могут образовывать доменную структуру. Еще один вывод, полученный при анализе анизотропной части энергии, состоит в том, что в оксиде меди может реализоваться слабонеколлинеарное состояние типа "крест" ⁸. При этом следует ожидать появления структуры типа А с примесью структуры В, или структуры типа В с примесью структуры А. Возникновение структуры типа "крест" возможно благодаря наличию в энергии слагаемых типа Дзялошинского. Подробный анализ магнитной энергии будет проведен в следующей работе.

Авторы благодарят Т.И.Арбузову и А.С.Москвина за полезные обсуждения.

1. Brockhouse B.N., Phys. Rev., 1954, 94, A781.
2. Yang B.X., Tranquada J.M., Shirane G., Phys. Rev. B, 1988, 38, 174.
3. Yang B.X., Thurston T.R., Tranquada J.M., Shirane G., Phys. Rev. B, 1989, 39, 4343.
4. Forsyth J.B., Brown P.J., Wanklyn B.M., J. Phys. C: Solid State Phys., 1988, 21, 2917.
5. International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham: The Kynoch Press, 1952.
6. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд. АН УССР, 1961.
7. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981.
8. Туров Е.А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд. АН СССР, 1963.