

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ CuO

*Т.И.Арбузова, А.А.Самохвалов., И.Б.Смеляк,
Н.М.Чеботаев, С.В.Науум*

Исследована магнитная восприимчивость монокристаллов и поликристаллов $\text{CuO}_{1-\delta}$ и $\text{Cu}_{0,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}$ в температурной области ниже и выше $T_N \approx 230$ К. Обнаруженные аномальное поведение $\chi(T)$ и анизотропия обсуждены в связи с квазиодномерностью системы и возможностью образования синглетных пар $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$.

В оксидных ВТСП-соединениях на основе CuO обменные взаимодействия $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ могут играть важную роль в образовании куперовских пар^{1, 2}, в связи с чем исследование магнитных свойств CuO представляет существенный интерес. Работа содержит результаты исследования температурной зависимости и анизотропии магнитной восприимчивости поликристаллов и монокристаллов CuO с различной дефектностью и легированных литием в области 56 – 600 К. Отметим, что данные по магнитным свойствам монокристаллов отсутствуют. Измерения проведены на магнитных весах Фарадея в полях до $H = 10^6$ А/м.

Монокристаллы CuO размером до $3 \times 2 \times 8$ мм были выращены из растворов в расплаве. Они имеют форму вытянутого параллелепипеда с осью c вдоль длинного ребра. Естественные большие грани расположены в плоскости (110). Поликристаллы CuO и $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ приготовлены отжигом прессованных таблеток при 950°C в течение 50 ч и далее при 500°C в потоке O_2 в течение 20 ч. Согласно рентгеновскому анализу образцы CuO имели моноклинную структуру с параметрами $a = 0,4706$ нм, $b = 0,3424$ нм, $c = 0,5117$ нм, $\beta = 99^\circ 30'$.

Как известно, ниже $T_N \approx 230$ К CuO является трехмерным коллинеарным антиферромагнетиком³, однако характер поведения $\chi(T)$ существенно отличается от типичного для неэлевских антиферромагнетиков, а именно, выше $T_N \chi$ сначала возрастает, при ~ 550 К имеет широкий максимум и далее уменьшается. В области $T \lesssim T_N$ неожиданным является резкий

рост χ при понижении T от ~ 65 К. В работе ⁴ это увеличение было объяснено наличием вакансий в катионной подрешетке CuO и соответствующим появлением ионов Cu^{3+} . При таком объяснении стехиометрический CuO не должен иметь указанную аномалию, а легирование CuO ионами Li должно ее усилить.

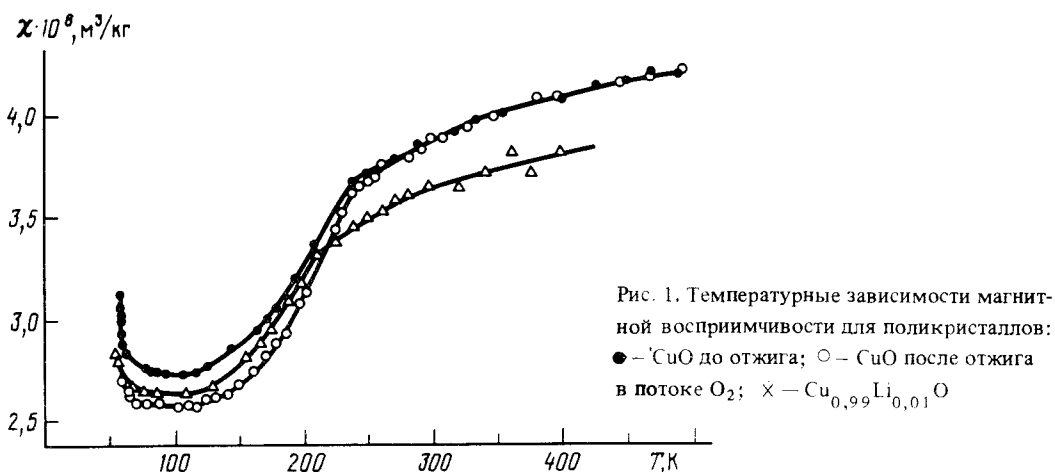


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для поликристаллов: ● — CuO до отжига; ○ — CuO после отжига в потоке O_2 ; × — $\text{Cu}_{0,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}$

На рис. 1 приведены зависимости $\chi(T)$ при $H = 7,7 \cdot 10^5$ А/м для поликристаллического CuO (марки ЧДА) до и после отжига в потоке O_2 и поликристалла $\text{Cu}_{0,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}$ ($x \approx 0,01$ — предел растворимости Li в CuO). Отжиг CuO проводился с целью уменьшения концентрации кислородных вакансий. Температура излома $\chi(T)$, соответствующая T_N в $\text{Cu}_{0,99}\text{Li}_{0,01}\text{O}$ сдвигается в область более низких T . Для всех трех образцов наблюдается рост χ при $T < 65$ К. Отжиг в O_2 приводит к уменьшению χ ниже T .

Резкий рост χ при понижении T в ⁵ связывают с мелкодисперсностью образцов. Если это так, то монокристаллы не должны показывать увеличения χ . Нами было измерено несколько монокристаллов при ориентации $H \perp (110)$. Для этого направления H поведение $\chi(T)$ аналогично полученному для поликристаллов, однако выявлен ряд особенностей. Максимум в монокристаллах с резкой дефектностью сдвигается к более низким температурам $300 < T_{max} < 550$ К. В области $T < T_N$ для всех монокристаллов наблюдается аномальный рост χ при понижении T , причем он начинается при более высоких $T > 65$ К, чем в нестехиометрических поликристаллах. По-видимому, главной причиной роста χ при понижении T как в монокристаллах, так и в поликристаллах CuO является фрустрация обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} из-за наличия дефектов.

Вакансии в кислородной подрешетке могут привести к сильному обменному взаимодействию дефекта с ближайшими ионами Cu^{2+} и поляризации их, в результате магнитный момент этих ионов отклонится от направления намагниченности подрешеток. Это должно привести к появлению нескомпенсированного момента. Полевые зависимости намагниченности при $T < T_N$ указывают на наличие слабого ферромагнитного момента, аналогично случаю La_2CuO_4 ⁶. При $T = 300$ К зависимость $\sigma(H)$ имеет линейный вид с экстраполяцией в нуль, однако при $T = 56$ К $\sigma = \sigma_0 + \chi H$, где $\sigma_0 = 10^{-3}$ А · м²/кг.

Особенностью трехмерных антиферромагнитных монокристаллов является большая анизотропия χ вдоль главных направлений намагничивания в области $T < T_N$ и отсутствие таковой в парамагнитном состоянии. На рис. 2 приведены зависимости $\chi(T)$ монокристалла CuO, отожженного в потоке O_2 , для направлений H параллельно оси c и перпендикулярно граням (110). Если спин иона Cu^{2+} направлен вдоль оси b ³, то для $H \parallel c$ измеряемая величина соответствует χ_{\perp} . Для этого направления H ниже T_N во всех монокристаллах обнару-

жен небольшой минимум χ , который, по-видимому, соответствует второму пику теплоемкости при $T = 212 \text{ K}$ ⁸. Для двух других направлений H восприимчивость определяется суммой вкладов χ_{\parallel} и χ_{\perp} .

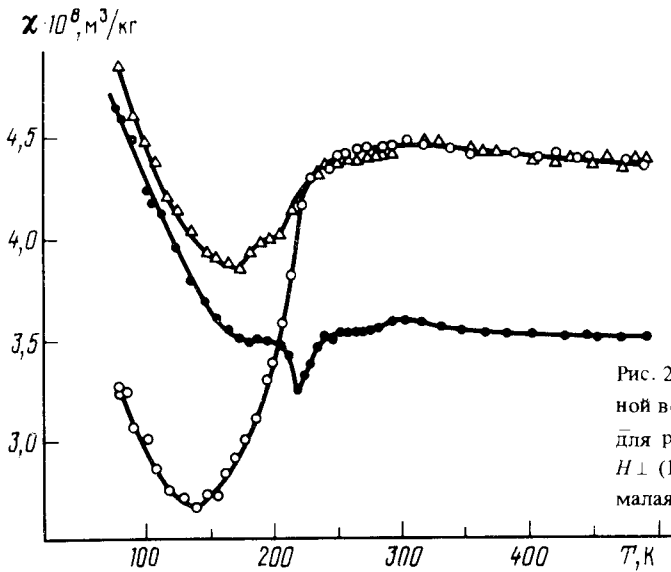


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла CuO для разных направлений H : ● — $H \parallel c$; ○ — $H \perp (110)$ — большая грань; × — $H \perp (110)$ — малая грань

В парамагнитной области зависимости $\chi(T)$ для разных ориентаций монокристалла также отличаются. Это говорит о сильной анизотропии магнитных свойств не только в области $T < T_N$, но и при $T > T_N$. Аномальное поведение $\chi(T)$ выше T_N может быть связано с конкуренцией двух вкладов: уменьшения χ по закону Кюри–Вейсса и увеличения χ за счет возбужденных триплетных состояний пар Cu^{2+} ⁵. Во многих соединениях ионы Cu^{2+} образуют двухцентровые комплексы с $S = 0$ (синглетное состояние). Энергия возбуждения такой пары в CuO сравнительно мала и уже при $T \approx 100 \text{ K}$ возможно появление триплетных пар с $S = 1$, число которых увеличивается с ростом T , и χ возрастает. В квазидвумерных антиферромагнетиках La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ выше T_N χ падает, поскольку энергия возбуждения выше, чем для CuO , и число появляющихся триплетных пар незначительно.

Другой причиной аномального поведения χ может быть квазиодномерность системы. Магнитную структуру CuO можно представить в виде цепочек Cu^{2+} в направлении $[101]$ с сильной антиферромагнитной связью в цепочке I_1 и более слабым ферромагнитным обменом между ними I_2 . Взаимодействие в цепочке осуществляется через связь $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ с углом 146° . Расстояние между ближайшими ионами Cu^{2+} , принадлежащими к разным цепочкам, несколько меньше ($0,289 \text{ nm}$) по сравнению с расстоянием в цепочке ($0,328 \text{ nm}$), однако угол $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ близок к 90° . Важное значение имеет соотношение между I_1 и I_2 . При высоких T CuO ведет себя как одномерная система, а при понижении T переходит в трехмерное антиферромагнитное состояние. Синглетное состояние является основным не только для пары, но и для линейной цепочки спинов⁷. Наличие ближнего порядка в CuO выше 230 K подтверждают данные по магнитной нейтрографии и теплоемкости^{3, 8}. Так как выше T_N наблюдается анизотропия восприимчивости, для описания магнитных свойств CuO необходимо в гамильтониан кроме гейзенберговского члена включить изинговский (анизотропный) член. При увеличении анизотропии максимум $\chi(T)$ должен сдвигаться в сторону более низких T , что согласуется с данными для нестехиометрических монокристаллов при $H \perp (110)$. Известно, что синглетные пары могут образовывать куперовские пары при условии их высокой подвижности². В отличие от ВТСП-соединений на основе CuO подвижность и концентрация свободных носителей заряда в CuO , как и в других оксидах $3d$ -переходных элементов, низки и пары с $S = 0$ являются сильно локализованными.

Литература

1. *Anderson P.W.* Science, 1987, **235**, 1196.
2. *Fukuyama H.* Technical Report of ISSP, Ser. A, 1984.
3. *Yang B.X., et al.* Phys. Rev. B, 1988, **38**, 174.
4. *O'Keeffe M., Stone F.S.* J. Phys. Chem. Sol., 1962, **23**, 229.
5. *Zuo F., et al.* Phys. Rev. B, 1988, **38**, 901.
6. *Seehra M.S., et al.* J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1988, **21**, 11051.
7. *Bonner J.C., Fisher M.E.* Phys. Rev., 1964, **135**, A640.
8. *Loram J.W., et al.* Europhys. Lett., 1989, **8**, 263.

Институт физики металлов
Уральского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
2 июня 1989 г.