

Дальний магнитный порядок в квазиодномерных металлооксидах $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$

А. Н. Васильев, О. Л. Игнатчик, А. Н. Соколов, З. Хирои⁺¹⁾, М. Исобэ⁺¹⁾, Ю. Уеда⁺¹⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁺¹⁾Institute for Solid State Physics, Kashiwa, Chiba 277-8581, University, Tokyo, Japan

Поступила в редакцию 22 сентября 2003 г.

При низких температурах обнаружено установление дальнего магнитного порядка в квазиодномерных металлооксидных соединениях со структурой пироксена $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$. $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ – антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 3$ К, а $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ – ферромагнетик с температурой Кюри $T_c = 6$ К. Из измерений намагниченности и теплоемкости этих соединений определены основные параметры их магнитных подсистем и в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ обнаружен переход с переворотом спина. Смена типа магнитного упорядочения при замещении Si на Ge может быть связана с изменением параметров концентрирующих прямого Cr–Cr антиферромагнитного и косвенного Cr–O–Cr ферромагнитного обменных взаимодействий в изолированных цепочках CrO_6 октаэдров.

PACS: 65.40.Ba, 75.10.Pq, 75.45.+j

Квазиодномерные металлооксидные соединения на основе переходных металлов интересны тем, что при низких температурах в них возможно формирование экзотических основных состояний, свойства которых определяются магнитным взаимодействием лишь в одном выделенном направлении. В таких системах дальний магнитный порядок не устанавливается даже при абсолютном нуле, а с понижением температуры лишь усиливаются корреляции в расположении магнитных моментов в цепочке.

Магнитные свойства спиновых цепочек с целочисленным и полуцелочисленным спинами принципиально различны. Спектр магнитных возбуждений полуцелочисленной цепочки не содержит спиновой щели [1], тогда как спектр магнитных возбуждений целочисленной цепочки такую щель содержит [2]. Соответственно, магнитная восприимчивость полуцелочисленной цепочки конечна при низких температурах, а целочисленной цепочки обращается в нуль.

Квазиодномерные системы способны к установлению дальнего магнитного порядка при учете межцепочечных взаимодействий. Тип магнитного порядка – ферро- или антиферро- определяется знаками всех магнитных взаимодействий. В квазиодномерных металлооксидных магнетиках при низких температурах, как правило, реализуется антиферромагнитное основное состояние [3, 4].

В квазиодномерном металлооксидном соединении со структурой пироксена LiVGe_2O_6 антиферромаг-

нитное состояние достигается при $T_N = 22$ К [5–9]. В пироксенах на основе титана $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ при $T_S = 230$ К и 210 К, соответственно, реализуется синглетное основное состояние за счет димеризации цепочек TiO_6 октаэдров [10]. Во всех исследованных соединениях на основе V^{3+} и Ti^{3+} квазиодномерность магнитных подсистем выражена очень ярко.

В настоящей работе синтезированы металлооксидные соединения со структурой пироксена $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ и обнаружено, что при низких температурах в них реализуются разные типы дальнего магнитного порядка. Более того, оказалось, что магнитная квазиодномерность этих соединений сильно подавлена.

Указанные соединения были приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей Na_2CO_3 , Cr_2O_3 и SiO_2 (или GeO_2) при температуре ~ 900 °С в течение 24 ч и тестированы на однофазность рентгенографическим методом. Пироксены $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ кристаллизуются в моноклинной $P2_1/c$ структуре. При комнатной температуре параметры решетки $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ равны: $a = 0.951(7)$ нм, $b = 0.867(6)$ нм, $c = 0.524(0)$ нм, $\beta = 107.3(3)^\circ$, в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$: $a = 0.988(2)$ нм, $b = 0.882(4)$ нм, $c = 0.544(1)$ нм, $\beta = 107.5(9)^\circ$. Структура пироксенов содержит спиральные цепочки CrO_6 октаэдров, связанных по ребру, которое проходит по базисному и вершинному ионам кислорода O^{2-} . В кристаллической структуре пироксена ионы хрома трехвалентны, их спиновый момент $S = 3/2$. Намагниченность порошкообразных образцов измеря-

¹⁾Z. Hiroi, M. Isobe, Y. Ueda

лась SQUID-магнетометром, а теплоемкость – квазиadiaбатическими калориметрами Quantum Design (в интервале 0.4–25 К) и Termis (в интервале 6–250 К).

В $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ при температуре $T_M = 3.6$ К наблюдается пик сигнала, напоминающий поведение магнитной восприимчивости трехмерных антифер-

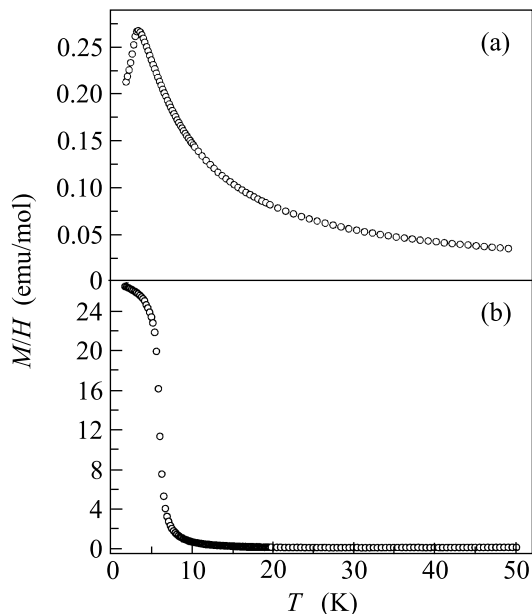


Рис.1. Температурные зависимости приведенной намагниченности $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ в поле 1000 Э (а) и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ в поле 50 Э (б)

ромагнетиков. Этот пик, однако, отвечает лишь режиму установления ближнего магнитного порядка, а трехмерное упорядочение наступает при более низкой температуре $T_N = 3$ К, где наблюдается пик на температурной зависимости $d(M/H)/dT$. В $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ при $T_C = 6$ К наблюдается резкое возрастание намагниченности, характерное для ферромагнетиков.

Из анализа приведенных зависимостей при высоких температурах следует, что в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ постоянная Вейсса $\Theta = -0.3$ К, а в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ $\Theta = 13$ К. Эффективный магнитный момент в обоих соединениях $\mu_{\text{eff}} = 3.7 \mu_B$ близок к чисто спиновому моменту трехвалентного Cr^{3+} ($S = 3/2$).

Температура максимума магнитной восприимчивости T_M для $S = 3/2$ цепочки связана с параметром обменного взаимодействия в ней J_{\parallel} соотношением $T_M = 0.211J_{\parallel}$ [11]. Для $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ это дает $J_{\parallel} \approx 1$ К. Для определения параметра межцепочечного обменного взаимодействия J_{\perp} используется соотношение [12]

$$J_{\perp} = T_N / 1.28n [\ln(5.8J_{\parallel}/T_N)]^{1/2},$$

где $n = 4$ – координационное число для межцепочечного взаимодействия. Расчет показывает, что параметр межцепочечного взаимодействия $J_{\perp} \approx 1$ К в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ практически равен параметру обменного взаимодействия в цепочке. Из имеющихся данных нельзя определить знак обменного взаимодействия между цепочками, однако по аналогии с изоструктурным ему LiVGe_2O_6 [6] можно предположить, что этот обмен носит ферромагнитный характер. Из сопоставления температур Вейсса Θ и Нееля T_N в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ следует, что внутрицепочечный и межцепочечный обмены в этом соединении близки по величине и противоположны по знаку, то есть, что внутрицепочечный обмен антиферромагнитен. В $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ обменное взаимодействие в цепочке меняет знак по сравнению с другими пироксенами, то есть становится ферромагнитным.

Полевые зависимости намагниченности $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$, представленные на рис.2,

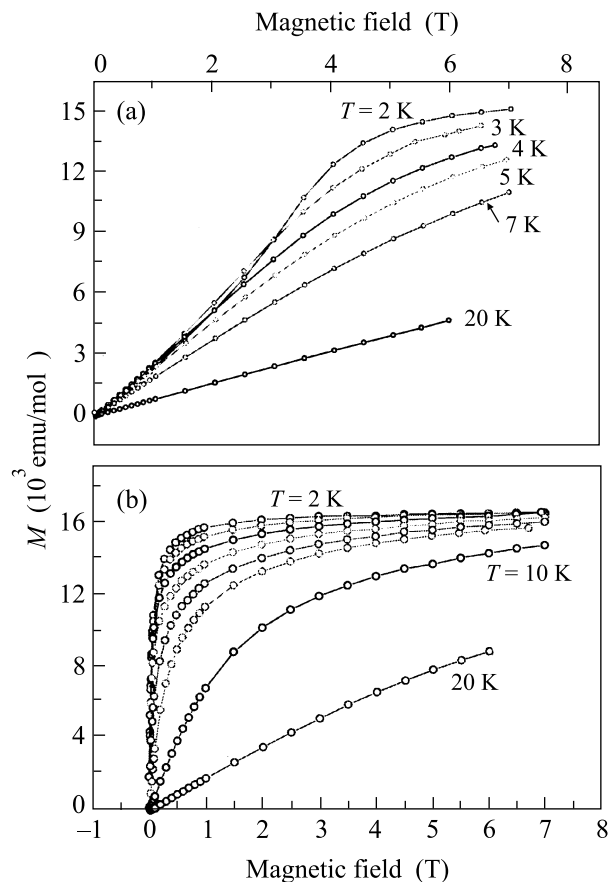


Рис.2. Полевые зависимости намагниченности $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$

ясно демонстрируют разницу в поведении антиферромагнитно- и ферромагнитно-упорядоченных

пироксенов. В антиферромагнитном $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ наблюдается переход с переворотом спина при низких температурах, а $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ демонстрирует поведение, характерное для ферромагнетиков. Намагниченности насыщения в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ практически совпадают и отвечают оценке для чисто спинового эффективного магнитного момента.

Температурные зависимости теплоемкости $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ показаны на рис.3. Пики теплоемкости в этих соединениях отвечают температурам переходов в антиферромагнитное и

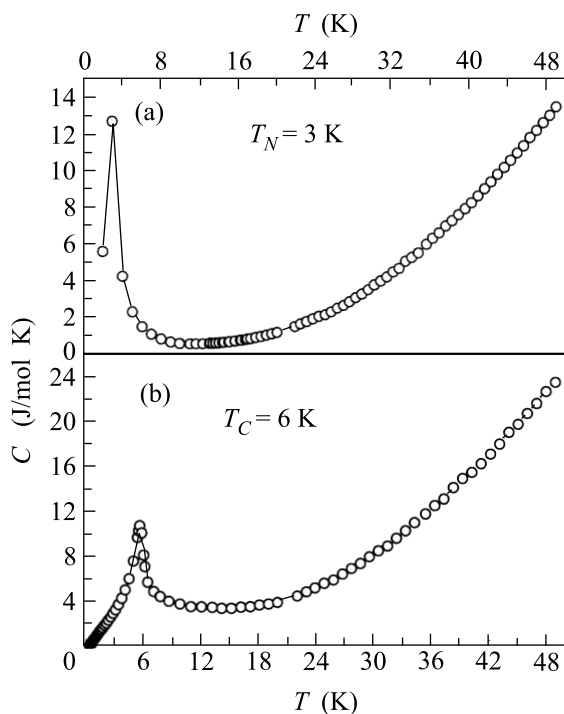


Рис.3. Температурные зависимости теплоемкости $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$

ферромагнитное состояния, соответственно. Для выделения магнитного вклада в теплоемкость использовались температурные зависимости теплоемкости немагнитных изоструктурных пироксенов на основе скандия $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaScGe}_2\text{O}_6$. Процедура разделения вкладов упругой и магнитной подсистем в теплоемкость твердого тела с использованием данных по изоструктурному немагнитному соединению описана в [13]. Она предполагает масштабирование температурных зависимостей энтропии изоструктурных соединений при $T \gg T_{N,C}$, когда магнитная энтропия $R \ln(2S + 1)$ полностью выделена. Рассчитанная таким образом магнитная энтропия в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ представлена на рис.4. Видно, что в основном она выделяется

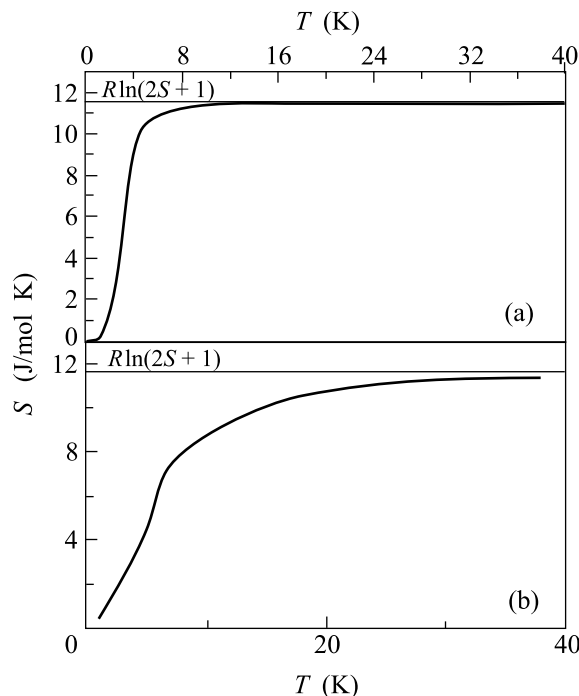


Рис.4. Температурные зависимости магнитной энтропии в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$

вблизи температур фазовых переходов. В этом плане исследованные пироксены заметно отличаются от изоструктурных им соединений на основе ванадия, где магнитная энтропия распределена в гораздо более широком интервале температур.

Антиферромагнитный обмен в цепочках, связанных по ребру CrO_6 октаэдров, осуществляется за счет прямого перекрытия t_{2g} орбиталей хрома. Этот обмен быстро ослабевает при увеличении расстояний Cr–Cr. Наряду с этим в цепочках, по-видимому, реализуется также ферромагнитный суперобмен Cr–O–Cr за счет слабого перекрытия t_{2g} орбиталей хрома с p -орбиталями кислорода. При условии ферромагнитного межцепочечного взаимодействия именно конкуренцией прямого обмена и суперобмена в цепочках определяется тип трехмерного магнитного упорядочения. Замещение Si^{4+} (атомный радиус в тетраэдрическом окружении 40 нм) на Ge^{4+} (атомный радиус в тетраэдрическом окружении 53 нм) приводит к уменьшению прямого перекрытия t_{2g} орбиталей хрома в соответствии с общим увеличением параметров кристаллической решетки $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ по сравнению с $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. В этой ситуации доминирует косвенный обмен и в $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$, в отличие от всех других исследованных пироксенов [5–10], реализуется ферромагнитное основное состояние.

Магнитные и тепловые исследования $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ указывают на столь сильное ослабление параметров магнитного взаимодействия в цепочках, что определяющую роль в установлении дальнего магнитного порядка начинает играть межцепочечный обмен. Такое соотношение параметров внутрицепочечного и межцепочечного обменных взаимодействий в исследованных пироксенах фактически выводит их за пределы класса низкоразмерных соединений, что также является неожиданным результатом настоящей работы.

Авторы выражают благодарность Е. А. Поповой, Р. З. Левитину и Д. И. Хомскому за полезные обсуждения. Работа российской группы осуществлялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 03-02-16108.

1. Н. А. Bethe, Z. Phys. **71**, 205 (1931).

2. F. D. M. Haldane, Phys. Lett. **A93**, 463 (1983).

3. A. N. Vasil'ev, L. A. Ponomarenko, A. I. Smirnov et al., Phys. Rev. **B60**, 3021 (1999).
4. A. N. Vasil'ev, L. A. Ponomarenko, H. Manaka et al., Phys. Rev. **B64**, 024419 (2001).
5. P. Millet, F. Mila, F. C. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 4176 (1999).
6. J. L. Gavilano, S. Mushkolaj, H. R. Ott et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 409 (2000).
7. M. D. Lumsden, G. E. Granroth, D. Mandrus et al., Phys. Rev. **B62**, R9244 (2000).
8. J. Lou, T. Xiang, and Z. Su, Phys. Rev. Lett. **85**, 2380 (2000).
9. P. Vonlanthen, K. B. Tanaka, A. Goto et al., Phys. Rev. **B65**, 214413 (2002).
10. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasil'ev, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1423 (2002).
11. L. J. de Jongh and A. R. Miedema, Adv. Phys. **50**, 947 (2001).
12. H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).
13. J. W. Stout and E. Catalano, J. Chem. Phys. **23**, 2013 (1955).