

Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

О. С. Волкова, И. В. Морозов, Е. А. Лапшева, В. В. Шутов, А. Н. Васильев, Р. Клингелер⁺¹⁾, Б. Бюшнер⁺¹⁾

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁺Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden 01069, Germany

Поступила в редакцию 16 декабря 2008 г.

Путем измерения термодинамических свойств моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлена магнитная фазовая диаграмма этого соединения и определены основные параметры его магнитной подсистемы. Это соединение упорядочивается антиферромагнитным образом при $T_N = 3.6$ К, при низких температурах оно испытывает спин-флоп-превращение при $H_{C1} \sim 0.06$ Тл, а при $H_{C2} \sim 1.1$ Тл – спин-флип-переход. При $T_{SR} = 2.7$ К в намагниченности $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается дополнительная аномалия, обязанная, по-видимому, спин-переориентационному переходу.

PACS: 71.70.Gm, 75.30.-m

Изучение тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ сыграло выдающуюся роль в становлении ныне процветающей области низкоразмерного магнетизма. В этом соединении, как и в других солях меди, ионы Cu^{2+} имеют спин $S = 1/2$, для которого проведено большое количество теоретических исследований и наиболее ярко выражены квантовые эффекты. Важным для количественного описания этого соединения явилось то обстоятельство, что малость магнитокристаллической анизотропии меди существенно упростила сопоставление теории с экспериментом. В результате, именно на примере $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ было достигнуто хорошее соответствие между экспериментальными данными [1–3] и теоретическими представлениями [4, 5], и выработаны основные концепции поведения магнитных систем пониженной размерности [6].

В тригидрате нитрата меди находящиеся в квадратном окружении ионы Cu^{2+} образуют *альтернированные* изолированные $S = 1/2$ цепочки, основным состоянием которых является спиновый синглет. Экспериментально формирование синглетного основного состояния в термодинамических свойствах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ проявляется в характерных немонотонных температурных зависимостях намагниченности M [1] и теплоемкости C [7] с широкими максимумами при температурах, определяемых масштабом обменного взаимодействия в цепочках. Под воздействием внешнего магнитного поля синглетное состояние в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ разрушается [8, 9]. В области пересечения основного ($S = 0$) и

возбужденного триплетного состояния ($S = 1$) в первом критическом поле H_{C1} происходит упорядочение перпендикулярной магнитному полю спиновой компоненты намагниченности. В интервале магнитных полей $H_{C1} - H_{C2}$ реализуется скошенное антиферромагнитное состояние, а при H_{C2} система претерпевает спин-флип-переход [10, 11]. Формирование дальнего магнитного порядка при разрушении синглетного основного состояния внешним магнитным полем интерпретируется в настоящее время как бозе-эйнштейновская конденсация магнонов [12, 13].

Наряду с устойчивой фазой тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ существует составленное из тех же компонентов крайне неустойчивое на воздухе соединение – моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]. До настоящего времени информация о его физических свойствах отсутствовала, целью настоящей работы явилось заполнение этого пробела.

Моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 6.377(1)$, $b = 8.548(1)$, $c = 9.769(1)$ Å, $\beta = 100.41(1)^\circ$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$. В этой структуре ионы меди Cu^{2+} координированы 4 ионами кислорода O^{2-} на расстояниях от 1.928 до 1.986 Å, пятый апикальный кислород находится на расстоянии 2.332 Å. В структуре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ плакетки CuO_4 связаны между собой NO_3 -группами, образуя *однородные*, с магнитной точки зрения, $S = 1/2$ зигзагообразные цепочки, которые связываются в слои через длинные Cu-O связи. Вдоль оси a магнитоактивные слои взаимодействуют через водородные связи.

Монокристаллы моногидрата нитрата меди представляют собой прозрачные тонкие пластины голубо-

¹⁾R. Klingeler, B. Büchner

го цвета, нормаль к плоскости которых ориентирована вдоль оси a . Поперечные размеры пластин составляют единицы миллиметров, их толщина на порядок меньше. При измерениях магнитных свойств образцы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ находились в стеклянных ампулах. Эти ампулы размещались в катушках SQUID магнетометра Quantum Design таким образом, что из измеряемой величины вычиталась намагниченность стекла. При измерениях теплоемкости образцы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ извлекались из стеклянных ампул и монтировались на измерительной платформе PPMS Quantum Design. В этом случае образцы находились на воздухе в течение около одной минуты, что приводило к их частичному превращению в устойчивый тригидрат нитрата меди. Полная гидратация описанных образцов происходила в течение примерно 10 мин, что наблюдалось путем мониторинга их массы.

Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представленная на рис.1, демонстрирует λ -пик при $T_N = 3.6$ К,

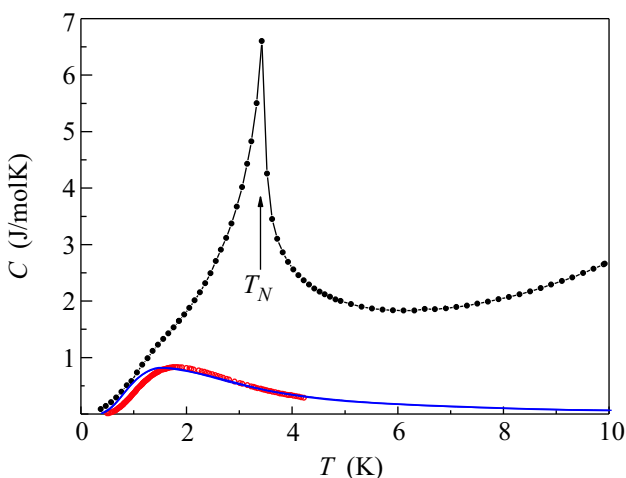


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (•). Сплошной кривой показан вклад аномалии типа Шоттки в теплоемкость исследованного образца. Для сравнения символами (◦) приведена нормированная теплоемкость тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ из работы [7]

а также избыточный вклад в теплоемкость типа аномалии Шоттки при низких температурах. При измерениях на разных образцах вклады в теплоемкость от этих двух особенностей менялись относительно друг друга, так что при уменьшении величины λ -пика увеличивалась аномалия Шоттки. Последний вклад обязан, по-видимому, теплоемкости тригидрата нитрата меди, образующегося на поверхности исследуемого образца при его монтаже.

Намагниченность $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ измерялась в магнитном поле 1 Тл, направленном либо в плоскости bc , либо вдоль оси a . При измерениях в плоскости bc магнитная восприимчивость χ_{bc} моногидрата нитрата меди в широком интервале температур, как показано на рис.2, описывается суммой не зависящего от

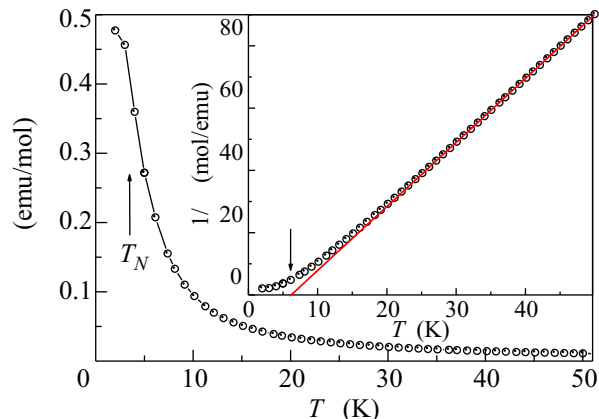


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле $B = 1$ Тл, ориентированном в плоскости bc . На вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости этого же образца

температуры слагаемого $\chi_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ emu/mol и гиперболического слагаемого $\chi_{CW} = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / k_B (T - \Theta)$ с положительной температурой Вейсса $\Theta = 6.5$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 1.97 \mu_B$.

Магнитное поле напряженностью 1 Тл, как будет показано ниже, существенно изменяет параметры магнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По этой причине на зависимости $\chi(T)$, представленной на рис.2, не наблюдается характерного для антиферромагнетиков пика восприимчивости при температуре Нееля. Для выявления собственного поведения моногидрата нитрата меди были проведены представленные на рис.3 измерения его магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях при низких температурах. При $T_N = 3.6$ К на зависимостях $\chi_{bc}(T)$ наблюдался максимум. Дополнительная аномалия видна на этих зависимостях при температуре $T_{SR} = 2.7$ К. Эта аномалия практически полностью подавляется слабым магнитным полем $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Тл. На вставке к рис.3 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_a(T)$, при T_{SR} также наблюдается слабовыраженная аномалия. В целом, спад магнитной восприимчивости от T_N до низких температур существенно более выражен при

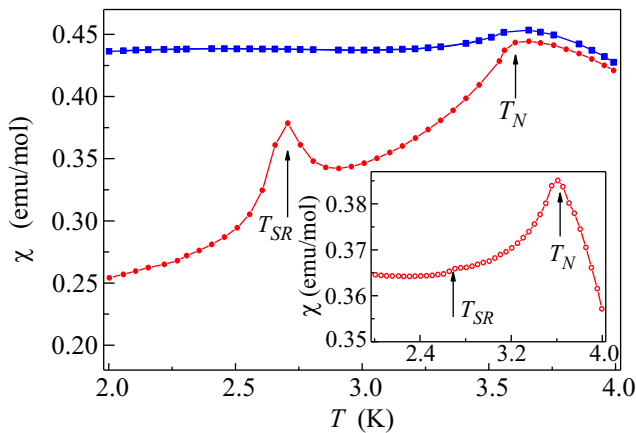


Рис.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc в полях 0.01 Тл (●), и 0.1 Тл (■) при низких температурах. На вставке дана температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль оси a в поле 0.01 Тл (○)

ориентации магнитного поля в плоскости bc , нежели при ориентации его вдоль оси a .

Полевые зависимости намагниченности M моногидрата нитрата меди при ориентации магнитного поля H вдоль оси a и в плоскости bc приведены на рис.4. Эти зависимости выходят на разные уровни

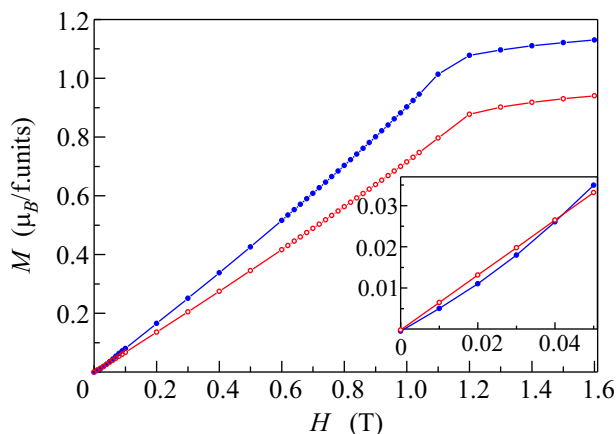


Рис.4. Полевые зависимости намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc (●) и вдоль оси a (○) при $T = 1.8$ К. На вставке показаны начальные участки этих зависимостей

насыщения при несколько различающихся значениях внешнего магнитного поля. На вставке показаны начальные участки зависимостей $M_a(H)$ и $M_{bc}(H)$, измеренных при $T = 1.8$ К. Видно, что зависимость $M_a(H)$ практически линейна, тогда как зависимость $M_{bc}(H)$ демонстрирует в слабых полях сублинейное поведение.

Особенности магнитного отклика моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на внешнее магнитное поле наиболее ярко проявляются на представленных на рис.5 полевых зависимостях производной намаг-

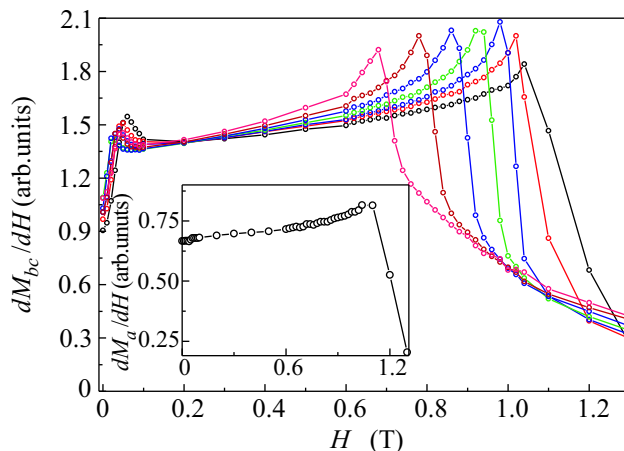


Рис.5. Производные полевых зависимостей намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости bc при вариации температуры. Крайняя левая кривая отвечает $T = 3.2$ К, а крайняя правая кривая – $T = 1.8$ К. На вставке показана производная полевой зависимости намагниченности, измеренная вдоль оси a при $T = 1.8$ К

ниченности dM/dH при низких температурах. На зависимостях dM_{bc}/dH от H видны аномалии как в слабых магнитных полях $H_{C1} \sim 0.05$ Тл, так и в сильных магнитных полях $H_{C2} \sim 1$ Тл. В то же время, на зависимости dM_a/dH от H , показанной на вставке к рис.5, аномалия в слабых полях практически не видна, а аномалия в сильных полях выражена столь же ярко.

Вся совокупность представленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что удаление $1.5 \text{ H}_2\text{O}$ из тригидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ приводит к формированию крайне неустойчивого к поглощению воды соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с принципиально отличными от устойчивого соединения магнитными свойствами. В тригидрате нитрата меди ионы Cu^{2+} координированы четырьмя ионами O^{2-} , два из которых принадлежат нитратным группам NO_3 , а два других – молекулам воды H_2O . При дегидратации тригидрата нитрата меди удаляются молекулы воды, расположенные между магнитоактивными слоями, а также по одной молекуле воды у каждого катиона меди, участвующей в организации основного обменного взаимодействия. В результате этого происходит перестройка структуры магнитоактивного слоя таким образом, что ионы Cu^{2+} оказываются координированными по-

прежнему четырьмя ионами O^{2-} , но в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ трое из них принадлежат нитратным группам NO_3 , а один – молекуле воды H_2O .

При низких температурах теплоемкость C исследованного образца может быть представлена суммой двух слагаемых $C_1 = k_1 T^3$ и $C_2 = k_2 (\Delta/T)^2 \exp(-\Delta/T)$. Первое из этих слагаемых описывает сумму фононного и магнитного вкладов в теплоемкость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а второе – вклад в теплоемкость аномалии Шоттки, обязанной, по-видимому, примесной фазе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Аппроксимация примесного вклада в теплоемкость зависимостью $C_2(T)$ при $\Delta' = 3.8 \text{ K}$ показана линией на рис.1. Измеренная в работе [7] теплоемкость примесной фазы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, нормированная на ее предполагаемое содержание в исследованном образце, также показана на рис.1. Обработка экспериментальных данных, полученных в работе [7] зависимостью типа $C_2(T)$, приводит к другому значению $\Delta'' = 4.6 \text{ K}$. Различие в Δ' и Δ'' может быть связано с тем, что аномалия типа Шоттки в исследованном нами образце наблюдается вблизи фазового перехода в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где зависимость $C_1(T)$ уже заметно отклоняется от кубической.

Аппроксимация высокотемпературной магнитной восприимчивости $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ законом Кюри–Вейсса дает положительную температуру Вейсса, что свидетельствует о доминировании в системе ферромагнитного обменного взаимодействия. При низких температурах, однако, зависимость $\chi^{-1}(T)$ существенно отклоняется от линейной, указывая на проявление антиферромагнитного обменного взаимодействия. При $T_N = 3.6 \text{ K}$ в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как следует из измерений теплоемкости (рис.1) и намагниченности (рис.3), устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. При измерениях в магнитном поле, направленном вдоль оси a , магнитная восприимчивость слабо изменяется с температурой. В то же время, при измерениях в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc , магнитная восприимчивость сильно спадает с понижением температуры. Это позволяет предположить, что магнитные моменты ионов Cu^{2+} направлены в плоскости bc . Наличие дополнительной аномалии в магнитной восприимчивости $\chi_{bc}(T)$ при $T_{SR} = 2.7 \text{ K}$ может интерпретироваться как проявление спиновой переориентации в плоскости bc . Надо полагать, что магнитокристаллическая анизотропия в плоскости bc весьма мала, поскольку пик $\chi_{bc}(T)$ при T_{SR} подавляется слабым магнитным полем. Слабость этого магнитного перехода проявляется также

в том, что на температурной зависимости теплоемкости при T_{SR} не наблюдается никаких особенностей.

Из полевых зависимостей намагниченности $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вытекает, что в магнитном поле, ориентированном в плоскости bc , магнитная подсистема моногидрата нитрата меди испытывает последовательные спин-флоп и спин-флип превращения. В то же время в магнитном поле, ориентированном вдоль оси a , проявляется только спин-флип переход. Фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, построенная на основании измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности M_{bc} , представлена на рис.6.

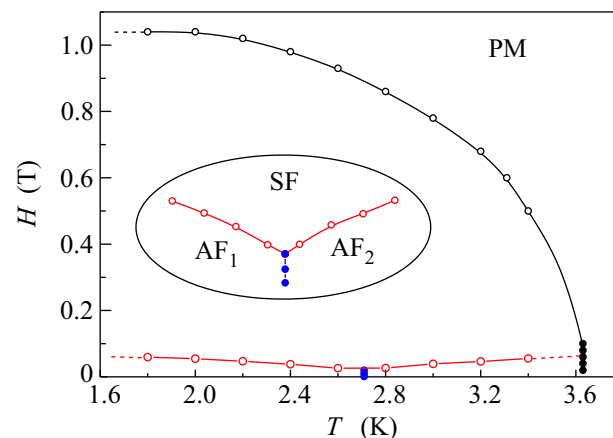


Рис.6. Магнитная фазовая диаграмма моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в магнитном поле в bc -плоскости. Светлые точки (o, o) получены из измерений кривых намагничивания при фиксированной температуре, черные точки (•, •) получены из измерений температурных зависимостей намагниченности в фиксированном магнитном поле

В отсутствие прямых исследований магнитной структуры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с помощью рассеяния нейтронов можно лишь предположить, что магнитные моменты ионов Cu^{2+} ориентированы в плоскости bc , будучи ферромагнитно связанными между собой. Вдоль оси a магнитоактивные слои связаны, по-видимому, антиферромагнитным взаимодействием. Спин-флоп и спин-флип превращения, тем самым, описывают эволюцию антиферромагнитной подсистемы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подрешетки которой принадлежат различным слоям. В этой модели спин – переориентационный переход обязан спонтанному изменению направления вектора намагниченности в магнитоактивном слое.

Таким образом, наряду с устойчивой солью меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, изучение которой имело реша-

ющее значение в становлении низкоразмерного магнетизма, существует неустойчивая на воздухе соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, физические свойства которой до настоящего времени не были исследованы. Из измерений теплоемкости и намагниченности моногидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлена магнитная фазовая диаграмма этого соединения и определены основные параметры его магнитной подсистемы. Это соединение упорядочивается антиферромагнитным образом при $T_N = 3.6 \text{ К}$, при низких температурах оно испытывает спин-флоп-превращение при $H_{C1} \sim 0.06 \text{ Тл}$, а при $H_{C2} \sim 1.1 \text{ Тл}$ – спин-флип-переход. При $T_{\text{SR}} = 2.7 \text{ К}$ в намагниченности $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается дополнительная аномалия, обязанная, по-видимому, спин-переориентационному фазовому переходу.

Настоящая работа поддержана грантом # DFG 486 RUS 113, грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02- 92000, # 07-02-00350 и # 08-02-90401, а также программой президента РФ # МК-2280.2008.2.

1. L. Berger, S. A. Friedberg, and J. T. Schriempf, Phys. Rev. **132**, 1057 (1967).

2. B. E. Myers, L. Berger, and S. A. Friedberg, J. Appl. Phys. **40**, 1149 (1969).
3. K. Amaya, Y. Tokunaga, R. Yamada et al., Phys. Lett. A **28**, 732 (1969).
4. M. Tachiki and T. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 1413 (1970).
5. J. C. Bonner, S. A. Friedberg, H. Kobayashi et al., Phys. Rev. B **27**, 248 (1983).
6. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986, Chap. 7.
7. S. A. Friedberg and C. A. Raquet, J. Appl. Phys. **39**, 1132 (1968).
8. M. W. Van Tol, K. M. Diederix, and N. J. Poulis, Physica **64**, 363 (1973).
9. K. M. Diederix, J. P. Groen, L. S. J. M. Henkens et al., Physica B **94**, 9 (1978).
10. M. W. Van Tol, L. S. J. M. Henkens, and N. J. Poulis, Phys. Rev. Lett. **27**, 739 (1971).
11. K. M. Diederix, J. P. Groen, T. O. Klaassen, and N. J. Poulis, Physica B **96**, 41 (1979).
12. T. Matsubara and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. **16**, 569 (1956).
13. S. Sachdev, Science **288**, 475 (2000).
14. S. I. Troyanov, I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, and Yu. M. Korenev, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 1261 (1995).