

## О КВАЗИОДНОМЕРНОМ ХАРАКТЕРЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОМ КООПЕРАТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ ЯНА – ТЕЛЛЕРА, В ГРАНАТЕ $\text{NaCa}_2\text{Cu}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (CuVG)

З.А.Казей, П.Новак<sup>1)</sup>, В.И.Соколов

На основании результатов измерений магнитных свойств и теплоемкости CuVG сделан вывод о возникновении в этом соединении при  $T \sim 10$  К квазиодномерного антиферромагнитного упорядочения, микроскопический механизм которого связан с антиферродисторсионным упорядочением орбиталей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в результате кооперативного эффекта Яна – Теллера (КЭЯТ).

Среди антиферромагнитных (АФ) гранатов с  $3d$ -ионами <sup>1</sup> CuVG, в котором ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с  $E_g$ -основным электронным состоянием занимают октаэдрические позиции, выделяется своими необычными магнитными свойствами. Согласно данным <sup>2</sup>, CuVG имеет температуру магнитного упорядочения  $T_N = 0,2$  К, в то время как характеристическая температура  $\theta_p$  в законе Кюри – Вейсса составляет  $-25$  К; в районе 10 К магнитная часть теплоемкости CuVG обнаруживает размытый максимум; изменение намагниченности во внешнем магнитном поле при гелиевых температурах отличается от поведения парамагнетика с невзаимодействующими ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

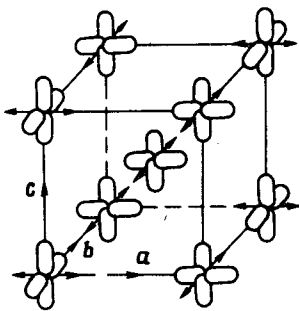


Рис.1. Упорядочение наполовину заполненных дырочных орбиталей  $d_{z^2-y^2}$  и  $d_{z^2-x^2}$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в CuVG, возникающее при КЭЯТ. Стрелками показаны тетрагональные оси вытянутых октаэдров

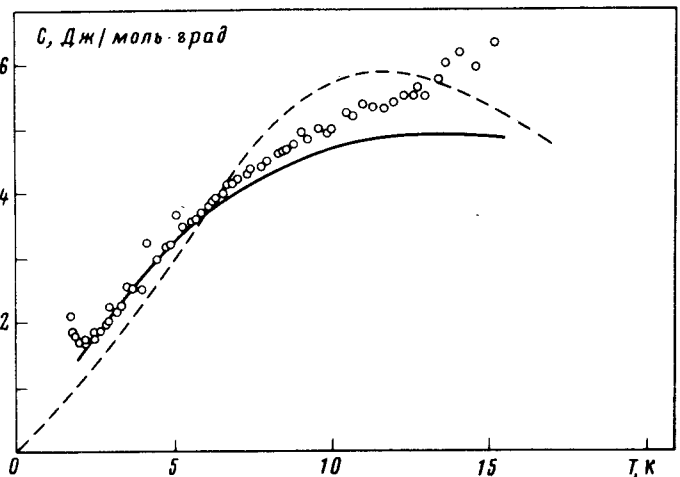


Рис.2

Рис.2. Теплоемкость CuVG:  $\circ$  – эксперимент,  $---$  – магнитная теплоемкость, полученная после вычитания решеточного вклада,  $---$  – теоретическая теплоемкость одномерного антиферромагнетика для  $|J| = 12$  К.

В работе <sup>3</sup> показано, что в CuVG при 250 К возникает КЭЯТ, вызывающий тетрагональное искажение решетки  $(c/a - 1) = -15 \cdot 10^{-3}$ . Из анализа энергии взаимодействия ЯТ центров в ОЦК решетке граната следует, что при КЭЯТ в этом гранате реализуется антиферродисторсионное упорядочение орбиталей ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , схематически показанное на рис.1. Анизотропный характер упорядочения наполовину заполненных дырочных орбиталей  $d_{z^2-x^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$  в CuVG приводит к возникновению сильного АФ обмена вдоль тетрагональной оси

<sup>1)</sup> Сотрудник института Физики АН ЧССР (г. Прага).

с и значительно более слабого обменного взаимодействия вдоль осей  $a$  и  $b$  кристалла. Это дает основание предположить, что особенности магнитных свойств  $\text{CuVG}$  могут быть связаны с одномерным характером АФ упорядочения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при низких температурах. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, подтверждающие это предположение.

На рис.2 показаны результаты измерений теплоемкости поликристаллического образца  $\text{CuVG}$  при температурах  $T > T_N$ . С учетом вклада теплоемкости решетки (измерялся изоморфный образец, не содержащий магнитных ионов) экспериментальная зависимость  $C_{\text{mag}}(T)$   $\text{CuVG}$  близка к теоретической кривой, построенной с использованием результатов численных расчетов Боннера и Фишера <sup>4</sup>. Согласно <sup>4</sup>,  $C_{\text{mag}}(T)$  одномерного АФ имеет размытый максимум величиной  $5,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  (в пересчете на два иона  $\text{Cu}^{2+}$  в молекуле  $\text{CuVG}$ ) при температуре  $T_c^{\text{макс}} = 0,962 |J|/k$ , где  $J$  — обменное взаимодействие ближайших соседей в цепочке. Наилучшее согласие экспериментальных данных с теоретической моделью <sup>4</sup> мы получили при значении  $|J| = 12 \text{ К}$  (рис.2). В этой модели низкотемпературный переход при  $T_N = 0,2 \text{ К}$  в  $\text{CuVG}$  соответствует возникновению трехмерного упорядочения из-за слабого обменного взаимодействия  $|J'|$  между цепочками. Из величины  $T_N$ , используя расчеты Огучи <sup>5</sup>, легко получить оценку  $|J'| : |J| \cong 1,2 \cdot 10^{-4}$  и  $|J'| \cong 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ .

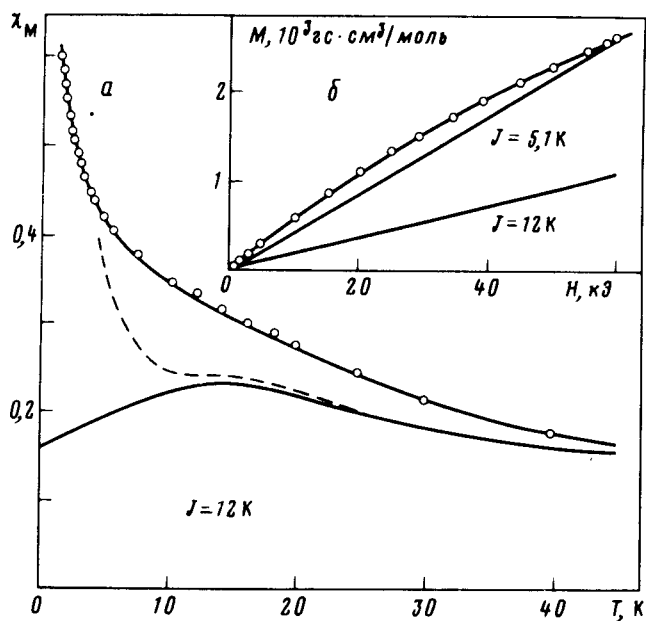


Рис.3. Молярная восприимчивость  $\chi_M(a)$  и намагниченность  $M$  при  $T = 1,7 \text{ К}$  (б)  $\text{CuVG}$ ;  $\circ$  — эксперимент, — — — расчет для бесконечной АФ цепочки, — — — расчет для цепочки из пяти спинов

Рис.3 иллюстрирует поведение намагниченности ( $M$ ) и магнитной восприимчивости ( $\chi$ )  $\text{CuVG}$ . Видно, что зависимость  $\chi(T)$  близка к рассчитанной теоретически для одномерных АФ <sup>4</sup> при высоких температурах и обнаруживает значительный рост вместо размытого максимума при  $T \sim 1,28 |J|/k$  в области гелиевых температур. Вместе с тем экспериментальная кривая  $M(H)$  (рис.3, б) следует теоретической зависимости с  $|J| = 5,1 \text{ К}$ , т.е. не соответствует  $J$ , найденному из теплоемкости.

На наш взгляд, наблюдающееся различие магнитных свойств  $\text{CuVG}$  и результатов теоретических расчетов для одномерного АФ связано с двумя особенностями орбитальной структуры этого граната, показанной на рис.1. Во-первых, в отличие от „классического” одномерного магнетика  $\text{KCuF}_3$  <sup>6</sup> в  $\text{CuVG}$  существует обменное взаимодействие с восьмью ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенными вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  слабо искаженной ОЦК решетки граната. В нулевом магнитном поле этим взаимодействием можно пренебречь, поскольку молеку-

лярное поле от ближайших соседей на центральном ионе равно нулю из-за существования ближнего АФ порядка в цепочках, однако, в достаточно сильном внешнем магнитном поле оно может существенно повлиять на магнитное поведение  $\text{CuVG}$ . Во-вторых, как показывают исследования упругих свойств<sup>7</sup>, в  $\text{CuVG}$  имеются локальные нарушения КЭЯТ, приводящие к образованию цепочек ионов  $\text{Cu}^{2+}$  конечной длины. Это, в свою очередь, дает вклад суперпарамагнитного типа в зависимости  $\chi(T)$  и  $M(H)$  при низких температурах и размывает максимум теплоемкости. В качестве примера на рис.3 показана теоретическая кривая  $\chi(T)$  для одномерных цепочек из пяти ионов, связанных взаимодействием  $|J| = 12$  К (по данным<sup>4</sup>).

Таким образом, особенности физических свойств, характеризующих магнитное упорядочение в ян-теллеровском гранате  $\text{CuVG}$  ( $T_N/\theta_p \cong 0,01$ , зависимости  $C_{\text{mag}}(T)$ ,  $M(H)$  и др.), качественно объясняются в предположении квазиодномерного упорядочения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при  $T \sim 10$  К. Расхождение с теоретическими расчетами в рамках простой модели одномерного АФ<sup>4</sup> связано, по-видимому, с особенностями упорядочения орбиталей в  $\text{CuVG}$  и с этой точки зрения представляет интерес его дальнейшее изучение.

#### Литература

1. Белов К.П., Соколов В.И. УФН, 1977, 121, 285.
2. Казей З.А., Мамсурова Л.Г., Соколов В.И. ФТТ, 1983, 25, 271.
3. Казей З.А., Новак П., Соколов В.И. ЖЭТФ, 1982, 83, 1483.
4. Bonner J.C., Fisher M.E. Phys. Rev., 1964, 135, A640.
5. Oguchi T. Phys. Rev., 1964, 133, A1098.
6. Hirakawa K., Kurogi Y. Prog. Theor. Phys. (Suppl.), 1970, №45, 147.
7. Казей З.А., Миль Б.В. ФТТ, 1982, 24, 1342.

Московский

государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
28 июля 1983 г.