

КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИК LiCuVO_4 *А.Н.Васильев**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова**119899 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 апреля 1999 г.

Обнаружен антиферромагнитный переход в квазиодномерном металлооксидном соединении LiCuVO_4 . На температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается широкий максимум при $T_M = 28$ К, а при $T'_N \approx 4$ К магнитная восприимчивость демонстрирует резкий спад. С повышением магнитного поля температура антиферромагнитного упорядочения $T_N = 2.3$ К сначала несколько возрастает, а затем быстро убывает. Обменное взаимодействие в цепочках медь-кислородных октаэдров определено как $J_1 = 22.5$ К, а междолинное взаимодействие оценивается величиной $J_2 \sim 1$ К.

PACS: 75.30.-m, 75.45.+j, 75.50.Ee

Обнаружение разнообразных кооперативных квантовых явлений в сложных металлооксидах стимулировало поиск неорганических материалов с пониженной размерностью магнитной подсистемы. В результате этого поиска был найден целый ряд новых квазиодномерных и квазидвумерных соединений, а также систем с промежуточной размерностью – связанных магнитных цепочек, или спиновых лестниц. Подобные соединения отличаются, как правило, специфическими температурными зависимостями магнитных свойств и характеризуются достаточно низкими температурами магнитного упорядочения. В некоторых случаях магнитное упорядочение вообще не наступает и, за счет того или иного механизма взаимодействий, в спектре магнитных возбуждений низкоразмерного магнетика открывается спиновая щель [1,2]. Магнитные свойства многих низкоразмерных магнетиков обязаны присутствию в их структуре ионов меди Cu^{2+} или ванадия V^{4+} , причем в соединениях, где эти ионы сосуществуют с ионами лития Li^{1+} , встречаются самые разнообразные вариации магнитных структур пониженной размерности. Так, в купрате лития Li_2CuO_2 ионы меди Cu^{2+} ($S = 1/2$) в линейных цепочках CuO_4 связаны между собой ферромагнитным взаимодействием, а взаимодействие между цепочками – антиферромагнитно [3]. В слоистой структуре ванадата лития LiV_2O_5 присутствуют как магнитные V^{4+} ($S = 1/2$), так и немагнитные ионы V^{5+} ($S = 0$), каждый из которых образует зигзагообразные цепочки ванадиевых пирамид VO_5 . В этой системе магнитный фазовый переход происходит лишь при сверхнизких температурах¹⁾.

Орторомбическое металлооксидное соединение, в котором присутствуют все перечисленные выше ионы, LiCuVO_4 , генетически связано со структурой шпинели, в которой ионы лития Li^{1+} и магнитные ионы меди Cu^{2+} ($S = 1/2$) находятся в октаэдрическом окружении, а немагнитные ионы ванадия V^{5+} ($S = 0$) – в тетраэдрическом окружении ионов кислорода O^{2-} [4]. Как показано на рис.1, цепочки связанных по ребру в базисной плоскости медь-кислородных октаэдров CuO_6 вытянуты вдоль оси a , а в плоскости $b - c$ они образуют почти правильные треугольники. Цепочки литий-кислородных октаэдров LiO_6 вытянуты вдоль оси b , а ванадий-кислородные

¹⁾ Y. Karaki, private communication.

тетраэдры VO_4 изолированы друг от друга. Постоянные кристаллической решетки при комнатной температуре: $a = 0.5652$, $b = 0.5798$, $c = 0.8747$ нм [5], так что медь-кислородные октаэдры характеризуются сильным тетрагональным искажением, причем вытянутая ось октаэдров CuO_6 ориентирована вдоль оси c . С отклонением от стехиометрии в образцах $\text{Li}_{1-x}\text{CuVO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) при температурах выше комнатной наблюдается структурный фазовый переход типа кооперативного эффекта Яна-Теллера [5]. В стехиометрических образцах этот переход не наблюдался.

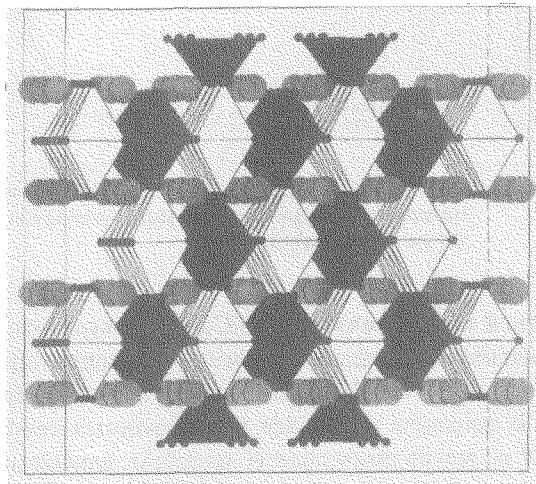


Рис.1. Кристаллическая структура орторомбической шпинели LiCuVO_4 в полиэдрическом представлении. Медь находится в светлых октаэдрах, связанных по ребру в базисной плоскости в линейные цепочки. Ванадий находится в изолированных темных тетраэдрах. Полиэдры для лития, обозначенного кружками, не приведены

Образцы LiCuVO_4 изготавливались методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси карбоната лития Li_2CO_3 , оксида меди CuO и пентаоксида ванадия V_2O_5 . Синтез проводился при температуре 530°C в течение одной недели и после дополнительных многократных перемешиваний в течение месяца. Конечный продукт – порошок светложелтого цвета – представлял собой монофазный образец, что проверялось методом рентгеновской дифракции. Магнитные измерения проводились в Институте физики твердого тела Токийского университета на сквиде "Quantum Design" в полях до 5 Тл в температурном интервале $2 \div 300$ К.

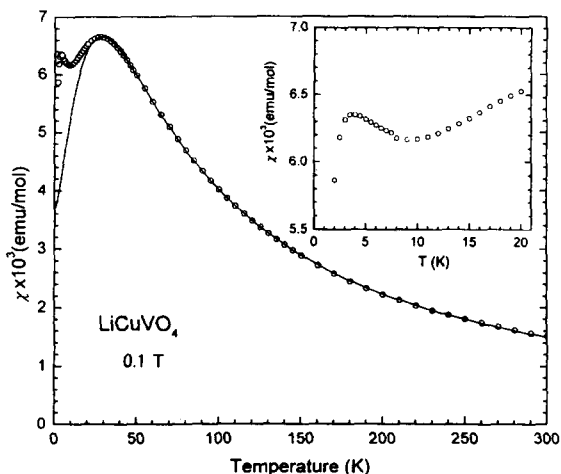


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCuVO_4 в поле $H = 1$ Тл. На вставке в увеличенном виде представлены данные при $T \leq 20$ К

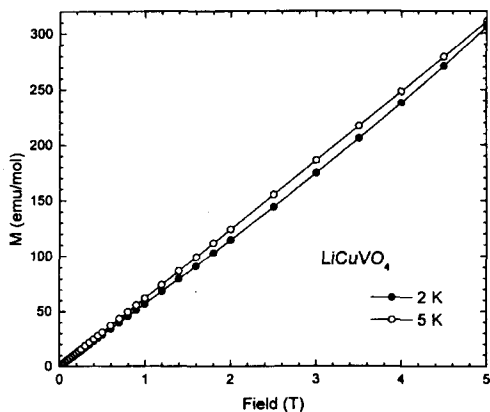


Рис.3. Полевые зависимости намагниченности LiCuVO_4 при $T = 2 \text{ K}$ (●) и $T = 5 \text{ K}$ (○)

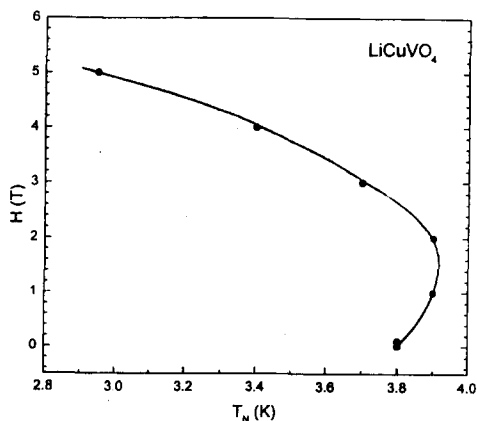


Рис.4. Полевая зависимость $T_{N'}$ (положения низкотемпературного максимума восприимчивости χ) в LiCuVO_4

Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCuVO_4 представлена на рис.2. С понижением температуры магнитная восприимчивость χ проходит через широкий максимум при $T_M = 28 \text{ K}$, затем при $\sim 10 \text{ K}$ она несколько увеличивается, а при $T_{N'} \sim 4 \text{ K}$ вновь резко убывает. В широком интервале исследованных температур зависимости намагниченности M от магнитного поля H линейны, однако при самых низких, как показано на рис.3, температурах зависимость $M(H)$ отклоняется от линейной в сторону меньших значений. В отличие от широкого максимума χ при T_M , положение низкотемпературного максимума χ при $T_{N'} \sim \text{K}$ зависит немонокотонным образом от магнитного поля. В слабых полях максимум сначала несколько смещается в область высоких температур, а с дальнейшим увеличением поля быстро смещается к низким температурам. Эта зависимость представлена на рис.4, где сплошная линия, соединяющая экспериментальные точки, проведена лишь для удобства восприятия.

Все приведенные экспериментальные данные характерны для квазиодномерного магнетика, обнаруживающего с понижением температуры сначала близкодействующие магнитные корреляции в цепочках, а затем испытывающего при низких температурах трехмерное антиферромагнитное упорядочение. Собственно, температура антиферромагнитного упорядочения не совпадает с $T_{N'}$, а может быть определена по максимуму на температурной зависимости производной $\partial\chi/\partial H$. В слабых полях $T_N = 2.3 \text{ K}$, а при $H = 5 \text{ Tл}$ она уменьшается до 2 K .

При высоких температурах ($T \geq 150 \text{ K}$) магнитная восприимчивость LiCuVO_4 описывается законом Кюри–Вейсса

$$\chi = C/T - \Theta$$

с $\Theta = -31.5 \text{ K}$ и эффективным g -фактором 2.26. С понижением температуры и в области широкого максимума магнитная восприимчивость хорошо аппроксимируется полиномом, отвечающим кривой Боннера–Фишера [6]. Небольшое возрастание магнитной восприимчивости в интервале от 10 до 4 K связано, по-видимому, с влиянием примесей и дефектов. Из сопоставления кривой Боннера–Фишера с экспериментом следует заметно большее значение среднего по кристаллографическим направлениям

g -фактора 2.39, а из положения широкого максимума по температуре

$$T_M = 1.282J_1$$

следует [7], что обменный интеграл в цепочках $J_1 = 22.5$ К. Величина обменного взаимодействия между цепочками J_2 может быть оценена [8] из температуры трехмерного антиферромагнитного упорядочения T_N

$$J_2 = \frac{T_N}{1.28\sqrt{\ln(5.8J_1/T_N)}}.$$

По порядку величины $J_2 \sim 1$ К, намагниченность насыщения при этом $m_0 = 1.017\sqrt{J_2/J_1} = 0.2\mu_B$.

Немонотонное поведение критической температуры в магнитном поле (рис.4) характерно для низкоразмерных магнетиков. Первоначальное повышение температуры антиферромагнитного упорядочения связано с тем, что магнитное поле эффективно понижает число степеней свободы n в магнитной подсистеме, переводя гайзенберговский магнетик ($n = 3$) в магнетик xy -типа ($n = 2$). Последующее понижение критической температуры связано с зеемановским расщеплением уровней в магнитном поле. Слабая нелинейность намагниченности при низких температурах объясняется, вероятно, тем, что под действием магнитного поля в LiCuVO_4 происходит переориентация спинов, однако на этот процесс накладывается индуцированное магнитным полем понижение температуры Нееля.

Для дальнейшего исследования квазиодномерного антиферромагнитного упорядочения в LiCuVO_4 необходимы, по-видимому, нейтронографические исследования на монокристаллических образцах. Так, в частности, полученное значение обменного интеграла между цепочками может оказаться заниженным из-за фрустрации обменного взаимодействия при треугольном расположении цепочек, если взаимодействие между ионами меди в плоскости $b - c$ антиферромагнитно.

В заключение автор выражает благодарность М.Исобе и Ю.Уэда за помощь в приготовлении образцов, А.Замма за рентгенографические измерения, И.Ямада, К.И.Кугелю и Л.А.Пономаренко за полезные обсуждения.

-
1. M.Hase, I.Terasaki, and K.Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
 2. M.Isobe and Y.Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
 3. M.Boehm, S.Coad, and S.Uchida, Europhys. Lett. **43**, 77 (1998).
 4. A.Durif, J.C.Grenier, J.C.Joubert, and T.Q.Duc, Bull. Soc. franc. Miner. Crist. **89**, 407 (1966).
 5. R.Kanno, Y.Kawamoto, Y.Takeda et al., J. Sol. St. Chem. **96**, 397 (1992).
 6. W.E.Hatfield, J. Appl. Phys. **52**, 1985 (1981).
 7. J.C.Bonner and M.E.Fisher, Phys. Rev. **A135**, 640 (1964).
 8. H.J.Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).