Физика низких температур, 1996, т. 22, № 8, с. 920–923

Магнитное упорядочение в Bi_2CuO_4

Ю. П. Гайдуков, В. Н. Никифоров, Н. Н. Самарин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия, 119899, г. Москва, МГУ, Воробьевы горы
E-mail:nvn@lt.phys.msu.su

Статья поступила в редакцию 4 января 1996 г.

Представлены данные ультразвуковых исследований, а также теплоемкости и магнитной восприимчивости в поликристаллических образцах Bi_2CuO_4 при температурах 4–200 K. На температурных зависимостях затухания ультразвука и теплоемкости обнаружены две аномалии в области 15 и 42 K, отвечающие соответственно минимуму и максимуму на температурных зависимостях магнитной восприимчивости. Аномалии при 15 K связываются с магнитным дополнительным упорядочением спинов Cu^{2+}.

Приведено дані ультразвукових досліджень, а також теплоємності і магнітної сприйнятливості в полікристалічних зразках Bi_2CuO_4 при температурах 4–200 K. На температурних залежностях загасання ультразвуку та теплоємності виявлено дві аномалії в області 15 і 42 K, які відповідають мінімуму та максимуму на температурних залежностях магнітної сприйнятливості. Аномалії при 15 K зв'язуються з магнітним додатковим упорядкуванням спінів Cu^{2+}.

Введение

Проблема одномерных антиферромагнетиков вызывает интерес в связи с открытием спин-пайерлсовского магнитного фазового перехода в $CuGeO_3$. Другим возможным кандидатом в неорганические одномерные антиферромагнетики являлся Bi_2CuO_4, в котором магнитный момент обусловлен, также как и в $CuGeO_3$, ионами Cu^{2+}. Предположение о том, что Bi_2CuO_4 является одномерным антиферромагнетиком с $s = 1/2$ [1], однако, не подтвердилось. Работы, проведенные на монокристаллах, установили наличие в этом соединении как определенной магнитной анизотропии, так и дальнодействующего $3D$ магнитного упорядочения ниже температуры антиферромагнитного упорядочения ($T_N = 42-50$ K [2]). Исследование низкотемпературной теплоемкости [3] также указало на дальнодействующий трехмерный характер антиферромагнитного упорядочения ниже T_N и в то же время выявило большую роль низкоразмерных магнитных взаимодействий. Тем не менее поведение магнитной подсистемы в Bi_2CuO_4 при температурах в области ниже T_N не было выяснено. Обнаружение дополнительных пиков в нейтронографических исследованиях при низких температурах ($T = 13$ K) [5], наблюдение минимума (при $T = 15$–20 K) на температурной зависимости магнитной восприимчивости, ее роста при $T \le 15$ K [4] и расщепления g-фактора [5] в той же области температур инициируют проведение дальнейших исследований низкотемпературного магнетизма Bi_2CuO_4. В настоящей работе проведено исследование температурных зависимостей затухания продольного и поперечного ультразвука, а также теплоемкости и магнитного момента при температурах 4–200 K.

Методика измерений и образцы

Стехиометрические поликристаллические образцы Bi_2CuO_4 были синтезированы при 730 °C стандартным для керамик методом смешения Bi_2O_3 и CuO. Отсутствие посторонних фаз контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 и рамановского спектрометра Jobin Yvon HR640. Три исследованных образца имели форму дисков диаметром 12 мм и толщиной 2,5 мм.

Низкотемпературные (4–200 K) акустические эксперименты проводились с использованием резонансной бесконтактной электромагнитно-акустической методики в мегагерцовом диапазоне частот и в магнитных полях до 85 кЭ. Нанесение поверхностного слоя 1 мкм серебра на две плоскопараллельные грани образца дало возможность реализации лоренцева механизма возбуждения продольного и поперечного ультразвука [6,7].

© Ю. П. Гайдуков, В. Н. Никифоров, Н. Н. Самарин, 1996

Исследование частотных зависимостей поверхностного импеданса позволило определять как частоты акустических резонансов, так и их амплитуды. Из значений частот акустических резонансов с погрешностью 10^{-4} определялась скорость, а из амплитуды A — затухание ультразвуковых волн.

Калориметрические исследования проводились квазиадиабатическим методом в интервале 2–45 K, с погрешностями относительной 3 % и абсолютной 7 % [8].

Исследование магнитной восприимчивости проводилось на вибрационном магнетометре PARK 155 в температурном интервале 6–200 K и в магнитных полях до 5 кЭ. Относительная погрешность измерения магнитного момента 10^{-4}.

Результаты

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ представлена на рис. 1. В области 50 K наблюдается максимум, обусловленный антиферромагнитным взаимодействием Cu^{2+} ионов. При $T \approx 15$ K (рис. 1) имеет место минимум магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и при дальнейшем понижении температуры — рост. Полученные данные находятся в согласии с результатами ранних работ [1,4,5,9].

На рис. 2, *а,б* представлены температурные зависимости затухания ультразвука для продольной и поперечной поляризаций соответственно. Выделяются особенности как при $T \approx 44$ K, так и при $T \approx 15$ K, которые коррелируют с максимумом и минимумом на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Изменение величины

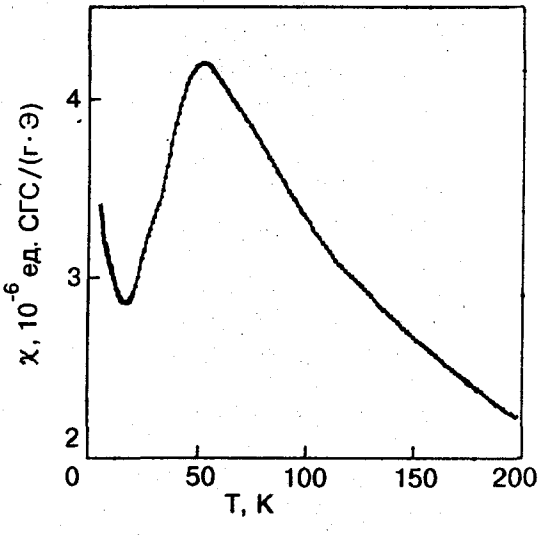

Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для Bi_2CuO_4 ($H = 5$ кЭ).

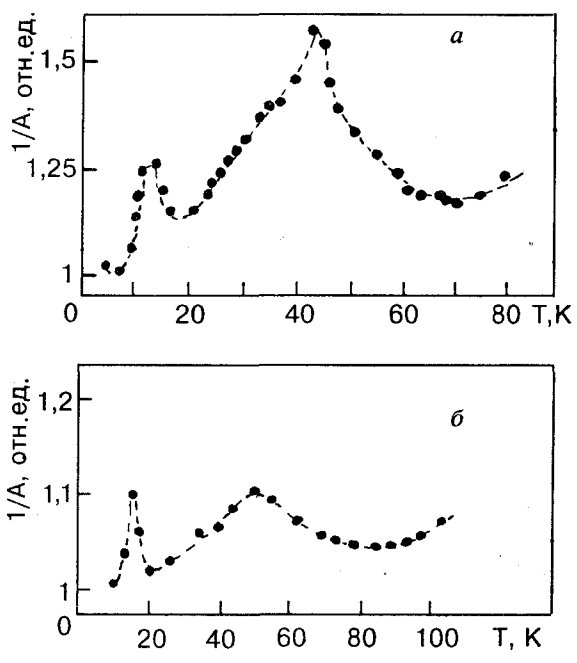

Рис. 2. Температурная зависимость затухания продольного (*а*) и поперечного (*б*) ультразвука в Bi_2CuO_4.

приложенного магнитного поля в интервале 40–85 кЭ не привело к изменению характерных температур данных аномалий. Измерения скоростей продольного v_l и поперечного v_t ультразвука и учет величины пористости керамики [10] позволили рассчитать температуру Дебая для Bi_2CuO_4 из выражения

$$\Theta_D = h/k(3N/4\pi V)^{1/3}[1/3(1/v_l^3 + 2/v_t^3)]^{-1/3} \quad (1)$$

(v_l, v_t — скорости продольного и поперечного ультразвука при $T = 4{,}2$ K). Она оказалась равной 380 K. Данное значение Θ_D близко к значениям, полученным из калориметрических измерений для ряда купратов: Pr_2CuO_4 ($\Theta_D = 361$ K), Sm_2CuO_4 ($\Theta_D = 353$ K) [11], Eu_2CuO_4 ($\Theta_D = 380$ K) [12].

Температурная зависимость теплоемкости, представленная на рис. 3, в пределах точности описывается зависимостью $C = aT^3$ с коэффициентом $a = 1{,}60 \pm 0{,}01$ мДж/(моль · K^4). Используя формулу

$$a = 12\pi^4 Rs/5[\Theta_D]^{-3} =$$

$$= 1994s[\Theta_D]^{-3} \text{ мДж/(моль·град)} \quad (2)$$

(s — число узлов на формульную единицу) и экспериментальную величину a, можно также полу-

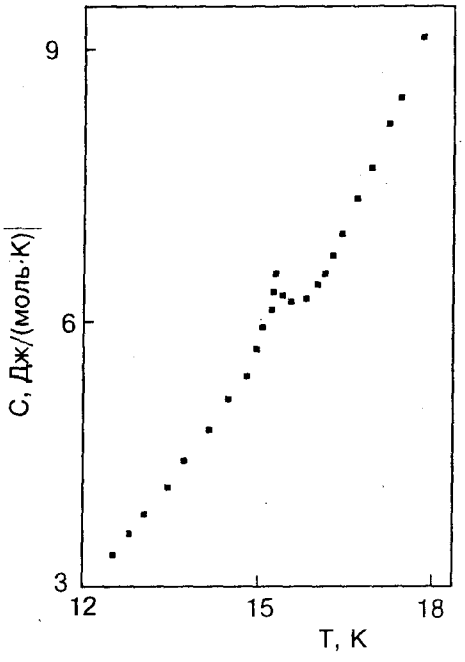

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C для Bi_2CuO_4.

чить температуру Дебая $\Theta_D' = 203 \pm 7$ K (в интервале 4,2–25 K). Эта величина Θ_D' согласуется с данными по теплоемкости работы [3], в которой $\Theta_D = 250$ K (измерения в области температур ≈ 20 K).

Кроме того, на температурной зависимости теплоемкости (рис. 3) при $T = 15$ K обнаруживается небольшой скачок $\Delta C/C \sim 6$ %, который воспроизводился при многократных измерениях. Температура, соответствующая этой особенности, коррелирует с ультразвуковыми измерениями и соответствует минимуму на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Рассчитанный для данной аномалии магнитный вклад в энтропию S_m не превышает $0{,}1R \ln 2$ (другая аномалия теплоемкости при $T = 42$ K, ранее наблюдаемая авторами работы [3], четко обнаруживается и в наших экспериментах: она имеет величину $\Delta C/C \sim 25$ %, что дает $S_m = 0{,}8R \ln 2$).

Обсуждение

Как было установлено ранее, наблюдаемые при $T \approx 42$ K особенности исследованных свойств имеют определенно магнитную природу — антиферромагнитное упорядочение ионов Cu^{2+} [2,3,5]. Ранее наблюдались также, но не интерпретировались рост магнитной восприимчивости [4] и расщепление g-фактора [5] в области температур $T \leq 15$ K. Аномалии теплоемкости и затухания ультразвука при этой же температуре обнаружены нами впервые. Мы склонны считать, что все эти аномалии при $T = 15$ K обусловлены магнитным переходом, поскольку нет указаний на структурные изменения в этой области температур [5]. Магнитный вклад в энтропию для данного перехода $S_m(15\text{ K}) \leq 0{,}1S_m(42\text{ K})$ на порядок меньше, чем для антиферромагнитного упорядочения при $T = 42$ K. Сильный рост магнитной восприимчивости при $T \leq 15$ K указывает, по нашему мнению, на наличие ферромагнитного вклада, связанного, по-видимому, с возникновением неколлинеарности моментов Cu^{2+}. На возможность возникновения в области температур ниже T_N слабого ферромагнетизма с результирующей намагниченностью в базисной плоскости было указано ранее в работе [13]. Можно предполагать, что в Bi_2CuO_4 при 15 K d^9 ионы Cu^{2+} претерпевают упорядочение вдоль выделенного направления в базисной плоскости. Тогда сложное, в две стадии, $3D$ антиферромагнитное (42 K) и низкоразмерное ферромагнитное (15 K) упорядочение Bi_2CuO_4 следует объяснить анизотропией и иерархией обменных интегралов. Слабая зависимость температур данных аномалий от приложенного постоянного магнитного поля до 85 кЭ свидетельствует о нереальности предположения авторов [1] о спин-пайерлсовском магнитном упорядочении [14] в Bi_2CuO_4, так как в этом случае должны были бы наблюдаться заметное смещение характерных температур в магнитном поле [15] и значительное уменьшение магнитного момента. Наблюдаемое отличие температуры Нееля $T_N = 42$ K, определенной из калориметрических и акустических исследований, от характерной температуры $T_{\chi_{max}} \approx 50$ K на температурной зависимости магнитной восприимчивости обусловлено, на наш взгляд, тенденцией к $2D$ магнитному взаимодействию в Bi_2CuO_4, поскольку величина параметра $T_N/T_{\chi_{max}} = 0{,}84 \pm 0{,}04$ лежит за пределами как трехмерного $T_N/T_{\chi_{max}} \geq 0{,}9$, так и двумерного $0{,}25 \leq T_N/T_{\chi_{max}} \leq 0{,}5$ случаев [16].

Из акустических и калориметрических измерений для Bi_2CuO_4 получаются два низкотемпературных значения температуры Дебая Θ_D и Θ_D', которые отличаются довольно значительно. Акустическое значение $\Theta_D = 380$ K, по нашему мнению, свободно от влияния Cu^{2+} магнитной

подсистемы и определяется потенциалом межатомного взаимодействия (магнетоэластическими эффектами можно пренебречь), т.е. чисто фононным вкладом. В то же время теплоемкостная температура Дебая $\Theta_D' = 203$ K включает как фононный вклад, так и вклад, обусловленный магнитными возбуждениями, что должно приводить к понижению Θ_D'.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант N 95-02-04340) и совместного гранта Международного научного фонда и правительства РФ (грант M78300).

1. K. Sreedhar and P. Ganguly, *Inorg. Chem.* **27**, 2261 (1988)
2. K. Yamada, K. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, E. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asamo, and F. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2406 (1991).
3. M. Castro, R. Burriel, R. Ibanez, and F. Sapina, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 1163 (1994).
4. K. Sreedhar, P. Ganguly, and S. Ramasesha, *J. Phys.* **C21**, 1129 (1988).
5. E. W. Ong, G. H. Kwei, R. A. Robinson, B. L. Ramakrishna, and R. B. Von Dreele, *Phys. Rev.* **B42**, 4255 (1990).
6. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983).
7. А. Н. Васильев, Ю.П. Гайдуков, В. Н. Никифоров, *Письма в ЖЭТФ* **41**, 466 (1985).
8. М. Залялютдинов, канд.дисс., МГУ, физ. фак., Москва (1989).
9. J. L. Garcia — Munoz, J. Rodriguez — Carvajal, F. Sapina, M. J. Sanchis, R. Ibanez, and D. Baltran–Porter, *J. Phys. Cond. Matter.* **2**, 2205 (1990).
10. H. M. Ledbetter and S. K. Datta, *J. Acoust. Soc. Amer.* 79, 239 (1986).
11. M. F. Hundley, J. D. Thompson, S-W. Cheony, Z. Fisk, and S. B. Oseroff, *Physica* **C 158**, 102 (1989).
12. J. D. Thompson, S-W. Cheony, S. E. Brown, Z. Fisk, S. B. Oseroff, M. Tovar, D. S. Vier, and S. Schultz, *Phys. Rev.* **B39**, 6660 (1989).
13. R. Szymczak, H. Szymczak, A. V. Zalessky, and A. A. Bush, *Phys. Rev.* **B50**, 3404 (1994).
14. А. И. Буэдин, Л. Н. Булаевский, *УФН* **131**, 495 (1980) [*Sov. Phys. Usp.* **23**, 409 (1980)].
15. J. A. Northby, N. A. Groenendijk, L. J. de Jong, J. C. Bonner, I. S. Jacobs, and L. V. Interrante, *Phys. Rev.* **B25**, 3215 (1982).
16. I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, and J. C. Bonner, *Phys. Rev.* **B14**, 3036 (1976).

Magnetic ordering in Bi_2CuO_4

Yu. P. Gaidukov, V. N. Nikiforov, and N. N. Samarin

Acoustic, heat capacity and magnetic susceptibility measurements in polycrystalline Bi_2CuO_4 samples at low temperatures 4–200 K are described. Two anomalies in the sound attenuation and heat capacity curves found at 15 K and 42 K correspond to a minimum and a maximum in the temperature dependence of magnetic susceptibility. The anomaly at 15 K is thought to be associated with magnetic ordering of Cu^{2+} ions.