

УДОД ЛЮБОВЬ ВИКТОРОВНА

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И АМОРФИЗАЦИИ НА
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАБОРАТА МЕДИ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2007

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к магнитным свойствам оксокупратов особенно возрос в связи с открытием высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе оксида меди, магнитные корреляции в которых играют важную роль при формировании сверхпроводящего состояния. Многообразие соединений оксидов меди определяется электронной конфигурацией иона меди Cu^{2+} ($3d^9$), в которой он в основном входит в эти соединения. Малое значение спина ($S = 1/2$) и возможность образовывать квазинизкомерные магнетики проявляется в таких квантовых эффектах, как спин-пайерлсовский переход в антиферромагнитных цепочках. В оксокупратах часто реализуются случаи анизотропных обменных взаимодействий, взаимодействие Дзялошинского-Мория, эффект Яна-Теллера, конкурирующие обменные взаимодействия. Влияние этих эффектов на температуру установления дальнего магнитного порядка и его тип являются фундаментальными вопросами физики магнитных явлений. В этом плане исследование оксидных соединений меди актуально и играет важную роль.

Изучение оксидов меди в аморфном состоянии способствует дальнейшему продвижению в понимании магнитного порядка в аморфном твердом теле. Это становится особенно важным, если проследить за изменениями, связанными с аморфизацией кристаллических образцов.

Цели и задачи работы. Целями настоящей работы являются детальные исследования:

- Влияние катионного замещения ионов меди на магнитные свойства в монокристаллах CuV_2O_4 ;
- Влияние аморфизации на магнитные и резонансные свойства CuV_2O_4 и их сравнение с его кристаллическим аналогом.

Для достижения этих целей необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Подобрать такие замещающие ионы, которые имеют достаточную растворимость в CuV_2O_4 и оказывают существенное влияние на магнитные свойства CuV_2O_4 .
2. Определить технологические режимы и вырастить монокристаллы CuV_2O_4 с замещениями. Синтезировать CuV_2O_4 в аморфном состоянии.
3. Исследовать влияние замещения ионов меди другими ионами на магнитные свойства CuV_2O_4 .
4. Исследовать влияние аморфизации на магнитные и резонансные свойства CuV_2O_4 .
5. Исследовать структурные изменения при аморфизации CuV_2O_4 методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Научная новизна. Впервые выращены монокристаллы $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$, ($\text{A} = \text{Ni}$, Mn , Co) и изучены их магнитные свойства. Выявлено сильное влияние примесных ионов на магнитные свойства CuV_2O_4 , которые проявляются в увеличении намагниченности насыщения при $T=2$ К, «спрямлении» температурной

зависимости обратной восприимчивости, смещении фазовой границы из не-соизмеримой спиральной структуры в соизмеримую в сторону меньших температур, подавлении длиннопериодического модулированного состояния в интервале температур 9,5-20 К. В работе показано, что ионы Ni, Mn, Co преимущественно замещают ионы меди в «слабой» подсистеме, а ионы Co замещают ионы меди частично и в «сильной» подсистеме.

Полученными экспериментальными данными доказано, что слабая подсистема в CuV_2O_4 играет важную роль в формировании сложной магнитной структуры CuV_2O_4 .

Впервые получены образцы CuV_2O_4 в аморфном состоянии, проведено исследование их магнитных и резонансных свойств. Выявлено, что аморфизация привела к существенному изменению магнитных и резонансных свойств CuV_2O_4 . Полученные нами экспериментальные результаты магнитных и резонансных исследований аморфного CuV_2O_4 , в частности, отсутствие зависимости магнитного момента от предыстории, а также наличие энергетической щели в спектре магнитного резонанса свидетельствуют о том, что аморфный CuV_2O_4 можно отнести к типу неупорядоченных антиферромагнетиков. Для выяснения причины увеличения величины обменных взаимодействий в аморфном CuV_2O_4 были применены ИК и ЯМР исследования, которые показали, что при аморфизации CuV_2O_4 1/3 тетрагональных группировок VO_4 , присущих кристаллическому CuV_2O_4 , преобразуются в тригональные группы VO_3 . Эти преобразования могут приводить к увеличению значения обменных взаимодействий в аморфном CuV_2O_4 , что ведет к изменению магнитных свойств аморфного CuV_2O_4 по сравнению с кристаллом.

Научная и практическая ценность. В результате проделанной работы получена новая достоверная информация о магнитных взаимодействиях в метаборате меди, влиянии аморфизации на магнитные свойства CuV_2O_4 .

Выводы и заключения, сделанные в диссертации на основе анализа экспериментальных результатов, углубляют и конкретизируют имеющиеся к началу настоящей работы представления о влиянии двух магнитных подсистем на формирование сложной магнитной структуры в CuV_2O_4 и о влиянии аморфизации на его свойства.

Полученная в работе информация может быть полезна для дальнейшего развития теоретических представлений о природе и механизме фазовых переходов.

Экспериментальные данные, полученные в работе, могут служить справочным материалом по ИК и ЯМР спектроскопии боркислородных аморфных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Синтез монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$, (A = Ni, Mn, Co).
2. Экспериментальные результаты магнитных измерений $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (A = Ni, Mn, Co).
3. Установление важной роли слабой подсистемы в формировании магнитной структуры CuV_2O_4 .

4. Получение CuV_2O_4 в аморфном состоянии, магнитные и резонансные свойства аморфного CuV_2O_4 .
5. Анализ экспериментальных результатов ИК и ЯМР спектроскопии кристаллического, аморфного и закристаллизованного из аморфного CuV_2O_4 .

Апробация работы. Материалы диссертации неоднократно докладывались и обсуждались на семинарах лаборатории РСМУВ Института физики им. Л.В. Кириенского СО РАН, а так же были представлены на различных международных конференциях:

- Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, 2003.
- Международной конференции «Nanoscale Properties of Condensed Matter Probed by Resonance Phenomena NanoRes-2004», Казань, 2004.
- Евро-Азиатском Симпозиуме «Trends in Magnetism» (EAST-MAG), Красноярск, 2004.
- Московском Международном Симпозиуме по магнетизму (MISM), Москва, 2005.

Личный вклад автора заключался в участии совместно с руководителями Петраковским Г.А. и Саблиной К.А. в постановке задач, выборе объектов исследований, разработке технологии получения образцов. Синтез монокристаллов и получение аморфных образцов, проведение исследований методом ДТА, приготовление образцов для исследований выполнены лично автором. Обработка результатов исследований, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных проведены при непосредственном участии автора.

Публикации. Материалы работы докладывались на 4 международных конференциях. Основное содержание диссертации отражено в 11 работах. Из них 6 статей в центральной и зарубежной печати.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 136 страниц, включая 39 рисунков и списка цитируемой литературы из 129 наименований.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-02-16701).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена характеристика работы в целом, обоснована актуальность выбранной темы и объектов исследования, сформулированы цели и поставленные задачи. Приведены основные результаты работы и отмечена ее новизна, практическая ценность и структура работы.

Первая глава является обзорной. В ней суммированы экспериментальные работы по исследованию CuV_2O_4 ; рассмотрены работы по влиянию замещения на магнитные свойства оксокупратов на примере CuGeO_3 и La_2CuO_4 ;

приведены результаты по влиянию аморфизации на магнитные свойства CuGeO_3 , Bi_2CuO_4 , выполненных различными авторами.

Комплексные исследования тетрагонального монокристалла CuV_2O_4 , выполненные другими авторами, позволили установить, что это соединение обладает сложной магнитной структурой. Согласно рентгеновским [1, 2] и нейтронографическим [3] исследованиям, CuV_2O_4 принадлежит к тетрагональной сингонии с пространственной группой $I\bar{4}2d (D_{2d}^{12})$ и параметрами ячейки $a=11,528 \text{ \AA}$, $c=5,607 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка CuV_2O_4 содержит ионы меди в двух неэквивалентных кристаллографических позициях, что обусловило образование двух магнитных подсистем. Четыре иона меди Cu^{2+} образуют сильную трехмерную подсистему, которая антиферромагнитно упорядочивается ниже $T_N=20 \text{ К}$. Восемь ионов меди образуют квазинизкомерную слабую подсистему, которая образована из зигзагообразных цепочек ионов Cu^{2+} . Эта подсистема лишь частично упорядочивается за счет обменных взаимодействий с сильной подсистемой. Взаимное влияние подсистем и обуславливает сложную магнитную структуру CuV_2O_4 .

Уже первые выполненные измерения намагниченности CuV_2O_4 в магнитном поле, приложенном перпендикулярно тетрагональной оси кристалла, выявили 2 магнитных фазовых перехода при температурах 9,5 и 20 К [4]. Для магнитного поля, приложенного вдоль тетрагональной оси кристалла, температурная зависимость магнитной восприимчивости не обнаруживает никаких аномалий, она плавно возрастает при понижении температуры. Парамагнитная температура Кюри и эффективные магнитные моменты, рассчитанные из температурной зависимости магнитной восприимчивости равны: $\theta_{\perp} = -23 \text{ К}$, $\theta_{\parallel} = -17 \text{ К}$, $\mu_{\text{эф}\perp} = 1,97 \mu_B$, $\mu_{\text{эф}\parallel} = 2,14 \mu_B$ [5].

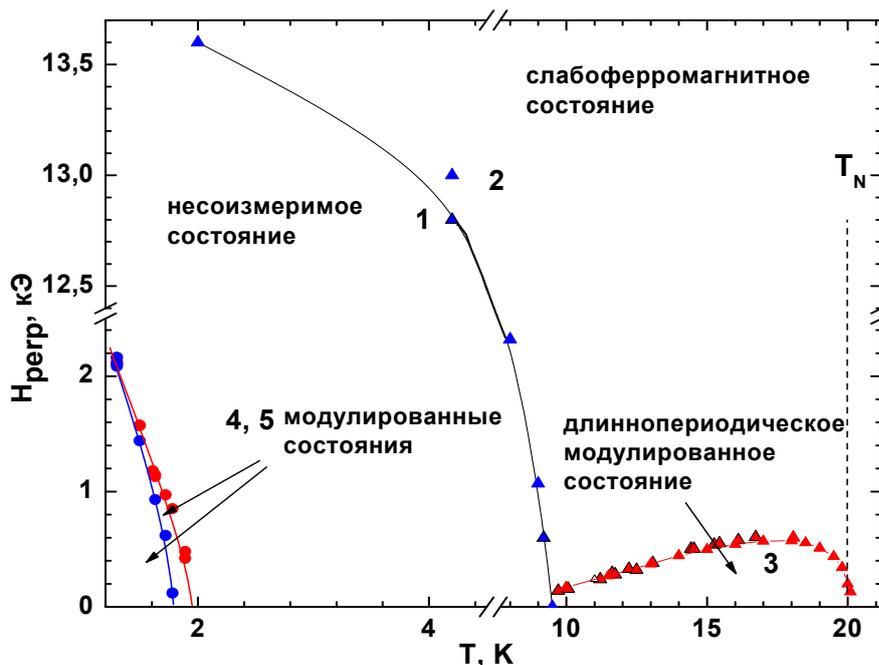


Рис. 1 Магнитная фазовая диаграмма CuV_2O_4 в магнитном поле $H \perp c$

По результатам статических, нейтронографических [6] и резонансных [7] данных, данных теплоемкости и μ SR [6] была построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 1) в магнитном поле перпендикулярном тетрагональной оси кристалла. Согласно нейтронографическим данным [3] состояние 1 является несоизмеримым модулированным состоянием с вектором модуляции, направленным вдоль тетрагональной оси кристалла [8]. Магнитные моменты лежат в базисной плоскости кристалла. Состояние 2 - слабоферромагнитное состояние с индуцированным полем спонтанным магнитным моментом. Предполагается, что состояние 3 - это длиннопериодическое модулированное состояние, в котором спонтанный магнитный момент отсутствует. В интервале температур от 1,8 до 0,9 К наблюдаются фазовые переходы в состояния 4 и 5, которые, как предполагается, также являются модулированными [7, 9]. В магнитных полях все состояния переходят в слабоферромагнитные соизмеримые состояния.

Несмотря на то, что физические свойства, казалось бы, всесторонне изучены, остается нерешенным важный вопрос о взаимодействии и роли каждой из магнитных подсистем на формирование магнитной структуры CuV_2O_4 . Один из путей решения этого вопроса - введение примесей в состав кристалла, которые могут замещать ионы Cu^{2+} в разных кристаллографических неэквивалентных позициях, в результате чего может усиливаться или ослабляться роль каждой из подсистем на магнитные свойства и фазовую диаграмму CuV_2O_4 .

Далее изложен обзор по влиянию замещения на магнитные свойства оксокупратов CuGeO_3 [10, 11] и La_2CuO_4 [12]. Эти соединения выбраны нами как наиболее изученные и интересные примеры с точки зрения влияния замещения на их основное состояние. Авторами перечисленных в обзоре работ отмечается, что при диамагнитном и парамагнитном разбавлении происходит существенное изменение основного состояния допированных соединений, которое наиболее ярко проявляется в температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Влияние аморфизации на магнитные и резонансные свойства таких оксокупратов, как CuGeO_3 и V_2CuO_4 [13, 14] представлено в четвертом разделе первой главы. Здесь показано, что аморфизация существенно изменила магнитные и резонансные свойства этих соединений. Было обнаружено наличие перехода в спин-стекольное состояние и увеличение величины эффективного обменного взаимодействия в аморфном V_2CuO_4 . CuGeO_3 в аморфном состоянии является парамагнетиком.

Вторая глава посвящена описанию определения технологических режимов и технологии синтеза монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) и получению CuV_2O_4 в аморфном состоянии. Синтез монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) проводился методом спонтанной кристаллизации из раствор-расплава. Медленное охлаждение расплава от максимальной температуры $T_{\text{max}} = 1020^\circ \text{C}$ до $T_{\text{min}} = 800^\circ \text{C}$ со скоростью $\sim 1 - 2$ град/час способствовало росту крупных кристаллов с максимальными размерами $2,0 \times 1,0 \times 0,5$

см³. Конгруэнтное плавление и наличие в составе CuV_2O_4 классического стеклообразователя V_2O_3 позволило получить его в аморфном состоянии выливанием расплава на охлажденную жидким азотом металлическую подложку.

В этой же главе приведены характеристики экспериментальных установок, применявшихся при проведении исследований: дериватограф, примененный для определения температуры плавления кристаллического CuV_2O_4 , температуры кристаллизации его аморфного аналога и установления режимов синтеза $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$); рентгеновский дифрактометр (ДРОН-2) и рентгеновский спектрометр (Bruker AXS), применяющиеся для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов; СКВИД-магнетометр для измерения магнитной восприимчивости. Магнитные измерения в высоких полях выполнены в Институте физики в Варшаве. АФМР и ЭПР спектрометры, использовались для исследования магнитного резонанса в широком диапазоне частот и температур. Исследования ИК и ЯМР спектров были выполнены на ИК и ЯМР спектрометрах.

Третья глава содержит оригинальные экспериментальные результаты по изучению влияния замещения на магнитные свойства метабората меди. Данные проведенных исследований свидетельствуют о том, что замещение ионами Ni , Mn , Co ионов меди оказывает сильное влияние на магнитные свойства CuV_2O_4 в интервале температур 9,5 - 20 К.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать предположение о том, что ионы Ni и Mn , Co замещают ионы меди преимущественно в слабой (В) подсистеме CuV_2O_4 . Об этом говорят следующие факты.

1. Как уже отмечалось выше, характерной особенностью CuV_2O_4 является наличие двух магнитных подсистем, разных по степени мерности и величинам обменных взаимодействий. Несмотря на то, что подсистема (В) является слабоупорядоченной, она играет важную роль в образовании модулированного состояния, образуя вместе с подсистемой (А) спиральную магнитную структуру [15].

Из полевых зависимостей намагниченности (рис. 2), измеренных при температуре $T = 2$ К, наблюдается увеличение намагниченности насыщения для никель допированного образца по сравнению с чистым CuV_2O_4 . Подобный вид кривых наблюдается и для марганец допированных образцов. Увеличение намагниченности насыщения, видимо, возникает из-за того, что часть ионов меди замещается ионами с большим спином ($S_{\text{Cu}^{2+}} = 1/2$, $S_{\text{Mn}^{2+}} = 5/2$, $S_{\text{Ni}^{2+}} = 1$). Авторы работ [15, 16] на основании статических магнитных, магнотриксционных и резонансных исследований показали, что при больших значениях магнитных полей и низких температурах, при $T = 2$ К, начальный рост намагниченности вызван насыщением вклада подсистемы (В). Основываясь на этих аргументах, можно предположить, что ионы никеля и марганца в большей части замещают ионы меди в слабой В – подсистеме.

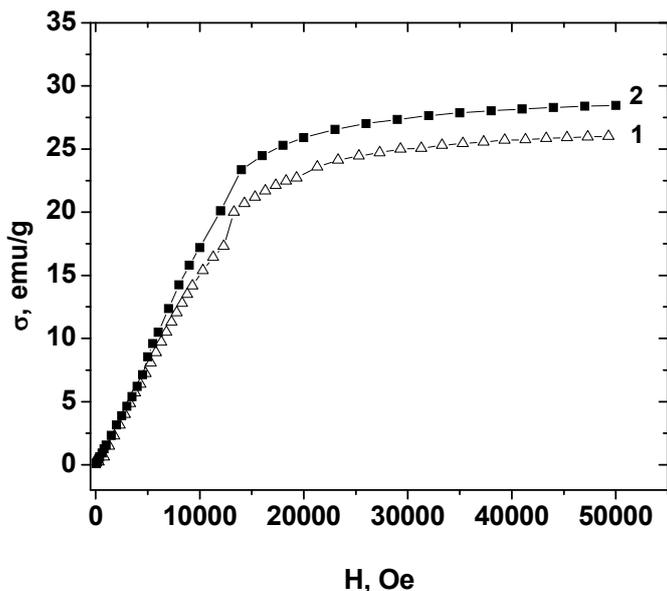


Рис. 2 Полевая зависимость намагниченности, $H \perp c$, $T=2$ К. 1- CuV_2O_4 , 2- $\text{Cu}_{0,993}\text{Ni}_{0,007}\text{V}_2\text{O}_4$

2. Заметное отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости χ^{-1} от закона Кюри-Вейсса для $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) начинается при температуре ниже $T=40$ К и оно незначительно, в то время как для чистого CuV_2O_4 оно начинается при температуре ниже $T=140$ К. Значение парамагнитной температуры Кюри для допированных образцов изменилось по сравнению с чистым CuV_2O_4 . Например, для $\text{Cu}_{0,999}\text{Ni}_{0,001}\text{V}_2\text{O}_4$ $\theta_{\perp} = -4$ К, для $\text{Cu}_{0,976}\text{Mn}_{0,024}\text{V}_2\text{O}_4$ $\theta_{\perp} \approx -9$ К, $\text{Cu}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_4$ $\theta_{\perp} \approx -8$ К, в то время как для чистого CuV_2O_4 $\theta_{\perp} = -23$ К.

Такое «спрямление» температурной зависимости обратной восприимчивости для допированных монокристаллов объясняется нами таким образом. Парамагнитную восприимчивость для чистого CuV_2O_4 можно рассматривать как сумму восприимчивостей сильной и слабой подсистем. Как правило, отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри-Вейсса при температурах, значительно превышающей температуру Нееля T_N , происходит из-за образования ближнего магнитного порядка в магнитных квазинизкомерных системах. Как уже отмечалось в главе 1, слабая подсистема в CuV_2O_4 является низкомерной, и поэтому логично предположить, что отклонение от закона Кюри-Вейсса обратной восприимчивости при температуре ниже 140 К вызвано восприимчивостью слабой подсистемы. Для допированных образцов метабората меди отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри-Вейсса начинается при более низких температурах, при $T = 40$ К. Это может происходить из-за нарушения однородности в цепочках ионов меди слабой подсистемы, вызванной присутствием примесных ионов, которые могут привести к подавлению возникновения ближнего магнитного порядка внутри цепочек при высоких температурах.

3. Путем анализа температурных зависимостей намагниченности для никель и марганец замещенных образцов, выявлено, что температура Нееля, при которой упорядочивается сильная подсистема (А) в CuV_2O_4 не изменилась. Этот факт может служить еще одним подтверждением того, что примесные ионы Ni и Mn возможно в большей степени замещают ионы меди не в сильной А - подсистеме, а в слабой В - подсистеме.

Что касается образцов с кобальтом, то, по-видимому, какая-то часть ионов кобальта замещает ионы меди и в сильной подсистеме, что и отразилось на снижении температуры Нееля. На температурных зависимостях намагниченности для $\text{Cu}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_4$, измеренных в магнитном поле $H = 1,5 \text{ Oe}$ и направленном перпендикулярно тетрагональной оси кристалла, наблюдается как изменение температуры фазового перехода в области $T = 9,5 \text{ K}$, так и температуры Нееля, которая уменьшилась и стала равной $T_N \approx 17,7 \text{ K}$. В остальном влияние ионов кобальта на магнитные свойства CuV_2O_4 в основном аналогично влиянию ионов никеля и марганца.

Необходимо отметить, что все магнитные измерения для допированных монокристаллов выполнены в магнитных полях, приложенных перпендикулярно тетрагональной оси кристаллов. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитных полях, направленных вдоль кристаллографической оси c являются гладкими во всем температурном диапазоне.

Следствием замещения ионов меди в слабой подсистеме ионами Ni, Mn и Co является изменение границы магнитного фазового перехода из длиннопериодического модулированного состояния без спонтанного магнитного момента в индуцированное полем слабоферромагнитное состояние в температурном интервале $9,5 - 20 \text{ K}$ в сторону уменьшения значения критического поля. На кривых полевых зависимостей намагниченности (рис. 3) такой переход характеризуется точкой излома, разделяющей эти 2 фазовых состояния. Так для чистого CuV_2O_4 критическое поле $H_{c\perp} = 280 \text{ Oe}$ при $T = 11 \text{ K}$, а для $\text{Cu}_{0,999}\text{Ni}_{0,001}\text{V}_2\text{O}_4$ значение критического поля намного ниже, $H_{c\perp} = 9 \text{ Oe}$ при $T = 12 \text{ K}$. При увеличении концентрации допанта происходит подавление длиннопериодического модулированного состояния, что отмечается отсутствием излома на кривых полевых зависимостей для допированных образцов.

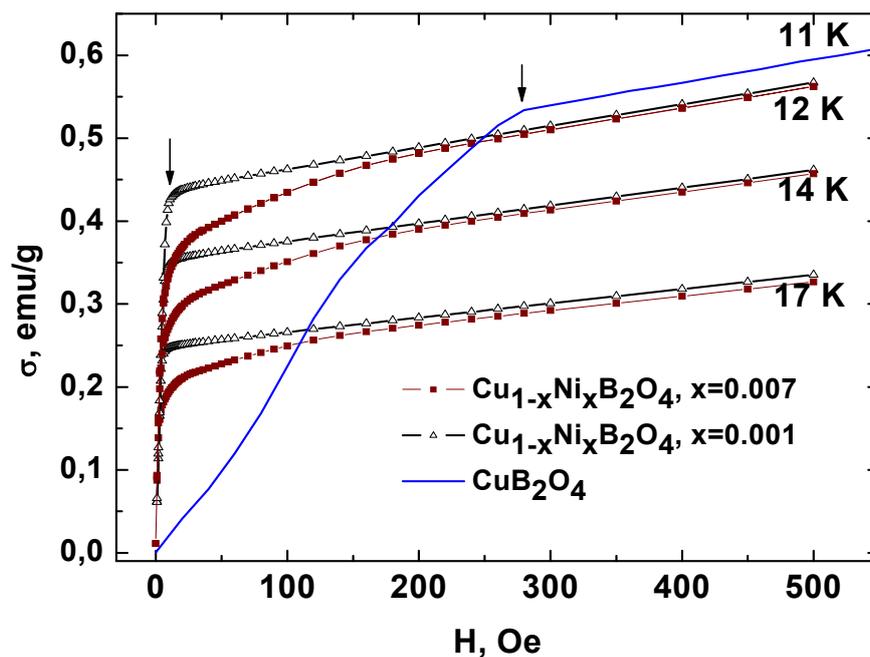


Рис. 3 Полевые зависимости намагниченности CuB_2O_4 и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$, $H \perp c$.

Как отмечалось выше (рис. 1), в CuB_2O_4 вблизи температуры $T = 9,5$ К наблюдается фазовый переход из несоизмеримого состояния в слабоферромагнитное соизмеримое. В несоизмеримой области магнитного порядка имеет место упорядочение в виде спирали [3]. Внешнее магнитное поле искажает магнитную структуру, превращая ее сначала в веерную, а затем – в соизмеримую.

При намагничивании вдоль тетрагональной оси кристалла, как показывают магнитные измерения в сильных полях [16], подсистема (B) при низких температурах насыщается в полях порядка нескольких десятков кОе, выстраиваясь преимущественно вдоль направления магнитного поля. Таким образом, вклад этой подсистемы в образование спиральной структуры изменяется, в результате чего при достижении некоторого критического значения поля происходит переход в соизмеримое состояние.

Опираясь на выше сказанное и предполагая, что магнитные ионы Ni, Mn и Co замещают ионы меди преимущественно в слабой B-подсистеме, можно ожидать изменения критических полей при фазовом переходе из несоизмеримой спиральной магнитной структуры в соизмеримое состояние.

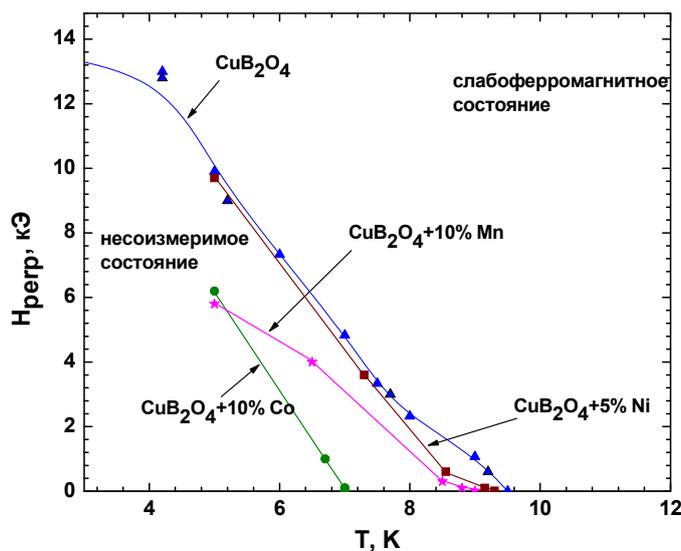


Рис. 4 Магнитная фазовая диаграмма, $H \perp c$.

На рис. 4 представлена фазовая граница этого перехода в районе температуры $T = 9,5$ К. Как и ожидалось, наблюдается смещение фазовой границы из несоизмеримого в соизмеримое состояние в сторону меньших температур. Более сильное влияние на это смещение оказали ионы Co.

В чистом CuV_2O_4 , как уже говорилось ранее, внешнее магнитное поле разрушает несоизмеримую магнитную структуру, превращая ее в соизмеримую. Замещение ионами Ni, Mn и Co ионов меди в метаборате меди приводит к появлению дополнительных внутренних магнитных полей в структуре кристалла и разрушению спиральной несоизмеримой магнитной структуры при более низких температурах.

Таким образом, на основании магнитных измерений мы предполагаем, что примесные ионы Ni и Mn преимущественно замещают ионы меди в слабой подсистеме. Что касается ионов Co, то они частично замещают ионы меди и в сильной подсистеме.

Выявлено, что даже незначительные замещения ионов меди в слабой подсистеме ионами Ni, Mn, Co приводят к изменению магнитной фазовой диаграммы CuV_2O_4 , смещая фазовую границу в районе 9,5 К в сторону низких температур, а также к подавлению длиннопериодического модулированного состояния в интервале температур 9,5 - 20 К.

Показано, что с помощью воздействия на слабую подсистему (B), можно изменить магнитное состояние CuV_2O_4 . Нашими экспериментальными данными подтверждено, что слабая подсистема играет важную роль в формировании сложной магнитной структуры CuV_2O_4 в целом.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния аморфизации на магнитные свойства метабората меди. Обнаружено существенное отличие магнитных свойств аморфного образца от кристаллического CuV_2O_4 .

Температурная зависимость магнитной восприимчивости аморфного CuV_2O_4 (рис. 5) на первый взгляд напоминает магнитную восприимчивость, характерную для парамагнетиков. Отмечено отсутствие магнитных анома-

лий, присущих кристаллическому CuV_2O_4 при $T=20$ К и $T=9,5$ К. При температуре ниже $T<40$ К начинается отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри-Вейсса в аморфном образце. Парамагнитная температура Нееля и эффективный магнитный момент изменились по сравнению с кристаллом и соответственно равны $\theta = -56$ К, $\mu_{\text{эфф}} = 1,56$ μ_B для аморфного CuV_2O_4 , $\theta_{\perp} = -23$ К, $\theta_{\parallel} = -17$ К, $\mu_{\text{эфф}\perp} = 1,97$ μ_B , $\mu_{\text{эфф}\parallel} = 2,14$ μ_B для кристаллического CuV_2O_4 . Такое поведение температурной зависимости χ^{-1} не характерно для парамагнетиков, и поэтому мы применили стандартную методику для обработки экспериментальных данных магнитной восприимчивости для аморфного CuV_2O_4 . Эта методика заключается в следующем.

Предполагая наличие парамагнитных изолированных ионов, как возможное следствие аморфной природы материала, мы представили экспериментальную восприимчивость как сумму

$$\chi_{\text{эксп}} = f \cdot C/T + (1-f) \cdot C/(T-\theta), \quad (1)$$

где f – доля невзаимодействующих (парамагнитных) ионов меди, $1-f$ – доля

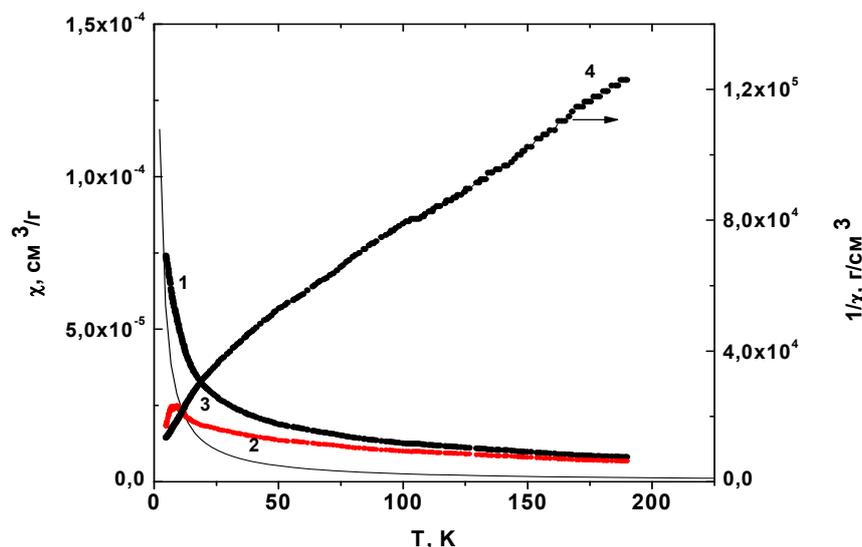


Рис. 5 Восприимчивость аморфного CuV_2O_4 .

1-экспериментальная кривая, 2-парамагнитный вклад,
3-обменно-связанный вклад, 4-обратная восприимчивость.

обменно-связанных ионов меди, $C=2,02 \cdot 10^{-3}$ – константа Кюри для иона Cu^{2+} , взятая из экспериментальных данных для кристаллического CuV_2O_4 . Подгонкой методом наименьших квадратов выражения (1) к экспериментальной кривой (рис.5, кривая 1) получены следующие значения параметров: $f = 0,13$, $\theta = -70,8$ К. Вычитая полученную температурную зависимость восприимчивости для парамагнитных ионов (рис. 5, кривая 2) из экспериментальной кривой (кривая 1), мы получаем кривую 3, где виден максимум восприимчивости в районе $T \approx 8$ К.

На температурных зависимостях ширины линии ΔH и резонансного поля H_r (рис. 6 а) наблюдаются аномалии параметров магнитного резонанса при температуре $T = 8$ К. В области температур $4,2 - 8$ К H_r и ΔH в пределах ошибки измерения не зависят от температуры, а при дальнейшем повышении температуры ширина линии резонансного поглощения ΔH растет, достигая трудно измеряемых величин. Ниже температуры $T = 8$ К в спектре магнитного резонанса появляется энергетическая щель.

Для качественной интерпретации частотно-полевой зависимости магнитного резонанса мы воспользовались типичной для упорядоченных магнетиков формулой $\omega = \gamma(H^2 + H_\Delta^2)^{0,5}$, где H_Δ – энергетическая щель в спектре магнитного резонанса. Обработка экспериментальных данных (рис. 6 б) по этой формуле дает следующие значения параметров: $\gamma = (2,99 \pm 0,44)$ МГц/Ое, $H_\Delta = (3,4 \pm 0,7)$ кОе.

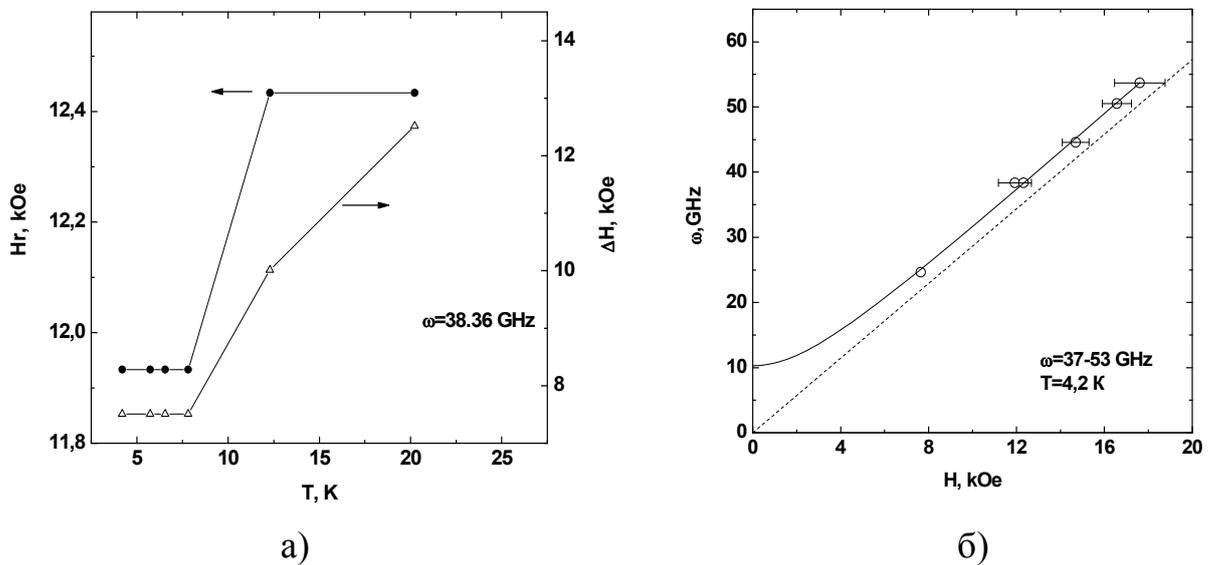


Рис. 6 Температурные зависимости ширины линии и резонансного поля (а), частотно-полевая зависимость магнитного резонанса (б). Пунктирная линия – зависимость $\omega = \gamma H$, $g = 2,045$ при комнатной температуре.

Ширина линии спектра электронного парамагнитного резонанса аморфного CuV_2O_4 при комнатной температуре примерно в 4 раза больше чем в кристаллическом образце, а g -фактор уменьшился и равен $g = 2,045$, в то время как ширина линии и g -фактор кристаллического метабораата меди соответственно равны $\Delta H_{\parallel} = 112$ Ое, $\Delta H_{\perp} = 87$ Ое, $g_{\parallel} = 2,17$, $g_{\perp} = 2,133$.

Увеличение ширина линии парамагнитного резонанса в четыре раза после аморфизации, по видимому, объясняется разупорядочиванием ионов меди в аморфном состоянии, увеличением искажения их локального окружения (как лигандов, так и соседних ионов меди) и, как следствие, увеличением разброса локальных полей на ионах меди в аморфном соединении CuV_2O_4 по

сравнению с его кристаллическим аналогом. Кроме того, в пользу такого предположения свидетельствует факт резкого увеличения ширины линии ЭПР в аморфном CuV_2O_4 при понижении температуры, что объясняется ростом флуктуаций локальных полей на ионах меди.

Величина g-фактора в аморфном CuV_2O_4 становится зависящей от температуры и слабо растет при её понижении. Такое температурное поведение опять таки связано с ростом флуктуаций локальных магнитных полей на ионах меди в аморфном соединении.

Подобное поведение магнитной восприимчивости и параметров магнитного резонанса наблюдалось ранее при исследовании аморфного соединения Bi_2CuO_4 [13], в котором при низких температурах обнаружено состояние спинового стекла. Характерной особенностью этого состояния является сильная зависимость его магнитных свойств от условий охлаждения образца. Однако, проведенные нами измерения магнитной восприимчивости аморфного CuV_2O_4 от 4,2 К до 200 К, охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 200 Ое (FC), показали, что кривые температурной зависимости ZFC и FC восприимчивостей совпадают в пределах ошибки измерений. Таким образом, в отличие от аморфного Bi_2CuO_4 мы не можем утверждать, что в аморфном CuV_2O_4 реализуется состояние спинового стекла.

Полученные нами экспериментальные данные магнитных и резонансных исследований аморфного CuV_2O_4 , в частности, отсутствие зависимости магнитного момента от предыстории образца, а также наличие энергетической щели в спектре магнитного резонанса наводят на мысль, что аморфный CuV_2O_4 можно отнести к типу неупорядоченных антиферромагнетиков.

Для выяснения деталей структурных изменений при аморфизации, что

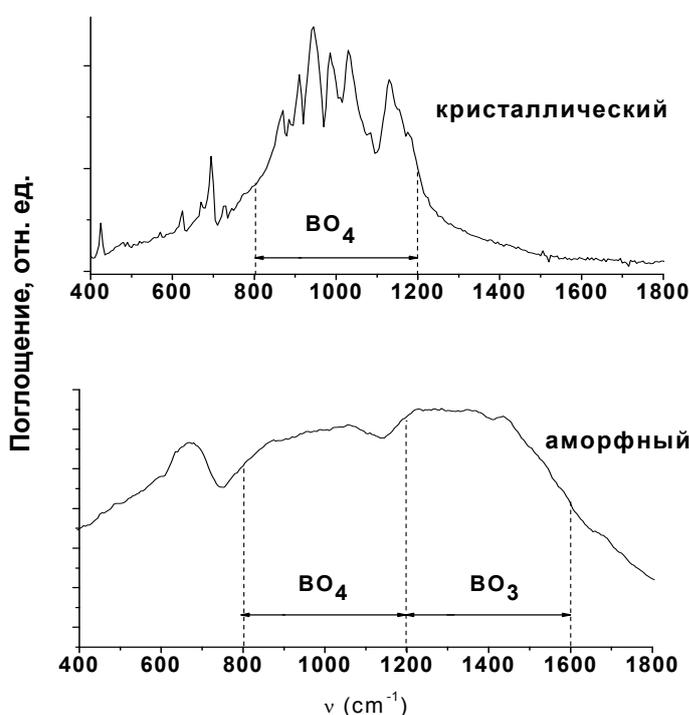


Рис. 7 ИК спектры CuV_2O_4

могло быть причиной усиления обменного взаимодействия, нами были выполнены ИК и ЯМР исследования кристаллического, аморфного и закристаллизованного из аморфного CuV_2O_4 .

Область частот 800-1200 cm^{-1} ИК спектра кристаллического CuV_2O_4 (рис. 7) характерна для асимметричных валентных колебаний В-О связей в тетраэдрических группах VO_4 , область частот 600-800 cm^{-1} принадлежит метаборатным группам кольцевого типа.

ИК спектр аморфного CuV_2O_4 по своей размытости и уширению типичен для стекол. Это связано с возникновением беспорядка в боркислородном каркасе. Область частот, характерная для колебаний VO_4

групп осталась в том же интервале частот $800-1200\text{ см}^{-1}$, но появилась новая полоса в области $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$. Появление новой полосы говорит о преобразованиях, которые произошли в боркислородном каркасе. Согласно литературным данным [17] две компоненты 1210 и 1410 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям тригональных группировок BO_3 . Значит, при аморфизации CuB_2O_4 часть тетраэдрических BO_4 групп преобразовалась в тригональные группы BO_3 . Это может происходить путем разрыва имеющейся слабой В - О связи в боркислородном тетраэдре с образованием немостикового кислорода.

В ИК спектрах закристаллизованного из аморфного CuB_2O_4 присутствует весь набор линий поглощения по своим интенсивностям и частотам полностью характерных для кристаллического образца.

ЯМР спектр ^{11}B кристаллического CuB_2O_4 состоит из двух компонент. Симметричная линия в центре спектра (рис. 8) принадлежит ядрам бора, занимающим более высокосимметричную позицию. Асимметричная более широкая часть спектра ЯМР имеет характерную форму центральной линии ЯМР ^{11}B при наличии квадрупольных эффектов второго порядка. Из относительной интенсивности компонент спектра ЯМР следует, что ядер бора в одной структурно неэквивалентной позиции в два раза больше, чем в другой, что согласуется со структурными данными CuB_2O_4 .

Сравнение спектров ЯМР ^{11}B в кристаллическом и аморфном (рис. 8) метаборате меди показывает, что небольшое изменение формы центральной компоненты спектра аморфного метабората меди обусловлено слабыми искажениями тетраэдрических BO_4 групп и отсутствием дальнего кристаллического порядка. Широкая асимметричная компонента (ее полуширина превышает 240 кГц) в спектре аморфного CuB_2O_4 свидетельствует о значительном увеличении градиента электрического поля. Из соотношения интенсивностей следует, что ближайшее окружение изменилось приблизительно у третьей части атомов бора в стеклообразном образце. Такие изменения квадрупольного взаимодействия происходят при понижении локальной симметрии позиции ядра и наблюдались в стеклообразном B_2O_3 , содержащем треугольные BO_3 группы [18]. Более сложная форма широкой компоненты спектра указывает на случайный характер искажений тетраэдров BO_3 при аморфизации кристаллического метабората меди.

ЯМР спектр ^{11}B закристаллизованного из аморфного CuB_2O_4 практически полностью совпадает со спектром кристаллического образца.

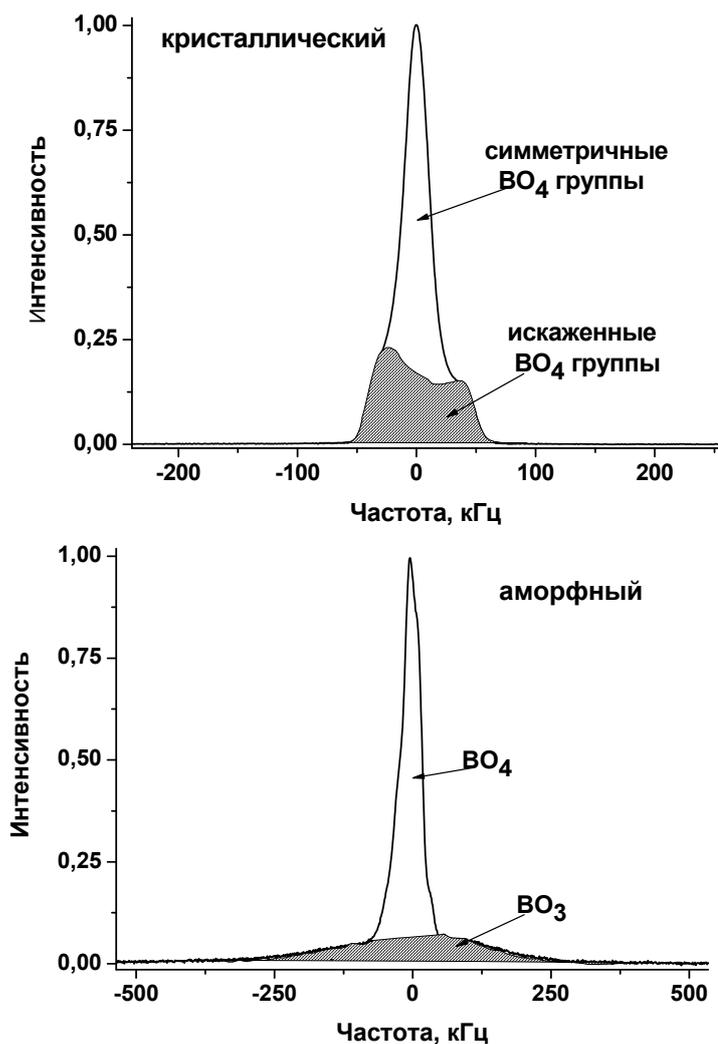


Рис. 8 ЯМР спектры CuB_2O_4

Анализ ИК и ЯМР данных показал, что при аморфизации CuB_2O_4 происходит перестройка в боркислородном каркасе. Одна треть тетраэдрических групп BO_4 преобразуются в треугольные группы BO_3 путем разрыва В – О связей и образования немостикового кислорода, что ведет к возможному появлению как парамагнитных изолированных ионов меди, так и укорачиванию длины обменных связей в стекле. Остальные две трети тетраэдрических групп BO_4 остаются без изменений и лишь незначительно искажаются. Уменьшение длины В - О связи может приводить к усилению обменных взаимодействий в аморфном CuB_2O_4 .

В заключении приводятся **основные результаты и выводы.**

В соответствии с поставленными задачами в диссертационной работе впервые синтезированы монокристаллы $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_4$, где $\text{A} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$, $x = 0 - 20 \%$ по закладке в шихту, а также впервые синтезирован метаборат меди в аморфном состоянии. На полученных образцах $\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_2\text{O}_4$, где

A = Ni, Mn, Co проведены магнитные измерения. На образцах аморфного CuV_2O_4 выполнены магнитные, резонансные, ИК и ЯМР исследования. В результате выполненных исследований удалось обнаружить влияние парамагнитного замещения ионов меди ионами Ni, Mn и Co и аморфизации на магнитные свойства метабората меди в широком интервале температур и значений магнитных полей. Основные результаты и выводы выполненной работы сводятся к следующему.

1. Выявлено, что допирование ионами Ni, Mn и Co изменяет магнитную фазовую диаграмму CuV_2O_4 , смещая фазовую границу в районе 9,5 К в сторону низких температур. При концентрации замещающих ионов более 5% в шихте происходит подавление модулированного состояния в интервале температур 9,5 - 20 К.
2. На основании магнитных измерений сделано предположение о том, что примесные ионы Ni и Mn преимущественно замещают ионы меди в слабой подсистеме. Что касается примесных ионов Co, то они частично замещают ионы меди и в сильной подсистеме.
3. Несмотря на «слабость» магнитной подсистемы В, анализ экспериментальных данных показал значительную роль слабой магнитной подсистемы в формировании сложной магнитной структуры CuV_2O_4 в целом.
4. Аморфизация существенно изменила магнитные свойства CuV_2O_4 . Обнаружено изменение парамагнитной температуры (Нееля $\theta = -56$ К) по сравнению с кристаллическим аналогом ($\theta_{\perp} = -23$ К, $\theta_{\parallel} = -17$ К). Сделано предположение, что в аморфном CuV_2O_4 реализуется характерное для неупорядоченных антиферромагнетиков магнитное состояние.
5. С помощью ИК и ЯМР спектроскопии было установлено, при аморфизации CuV_2O_4 происходит преобразование одной третьей части тетраэдрических групп VO_4 в тригональные группы VO_3 , что приводит к усилению обменного взаимодействия и изменению магнитных свойств в аморфном CuV_2O_4 .

Основные публикации по теме диссертации.

1. Удод Л.В., Саблина К.А., Панкрац А.И., Воротынов А.М., Великанов Д.А., Петраковский Г.А., Бовина А.Ф. Синтез и магнитные свойства кристаллического и аморфного CuV_2O_4 . // Неорган. Материалы. – 2003. - Т. 39, № 11. - С. 1356-1364.
2. Петраковский Г.А., Удод Л.В., Саблина К.А., Иванов Ю.Н., Корец А.Я., Бовина А.Ф. Влияние аморфизации на ИК и ЯМР спектры CuV_2O_4 . // Известия вузов. Физика. – 2005. - Т. 9. - С. 73-78.
3. Petrakovskii G.A., Udod L.V., Sablina K.A., Pankrats A.I., Martynov S.N., Velikanov D.A., Szymczak R., Baran M., Bovina A.F., Bondarenko G.V. Effect of substitution on magnetic properties of CuV_2O_4 . // Phys. Met. and Metallogr. – 2005. – V. 99, Suppl. 1. – P. S53–S56.
4. Udod L.V., Sablina K.A., Ivanov Yu.N., Petrakovskii G.A., Koretz A.Ya., Bovina A.F. IR and NMR spectra of crystalline and amorphous magnet

- CuB₂O₄. // The Physics of Metals and Metallography. – 2005. - V. 100, S. 1. - P. s39-s41.
5. Petrakovskii G.A., Sablina K.A., Udod L.V., Pankrats A.I., Velikanov D.A., Szymczak R., Baran M., Bondarenko G.V. Effect of Ni-substitution on magnetic phase transition in CuB₂O₄. // JMMM. – 2006. - V. 300. - P. e476-478.
 6. Udod L.V., Sablina K.A., and Ivanov Yu. N. NMR-study of the crystalline and amorphous CuB₂O₄. // J. Superconductivity and Novel Magnetism. – 2007. - V. 20. № 2. - P. 183-186.

Список цитируемой литературы.

1. Martines-Ripoll M., Martines-Carrera S., Garsia-blanco S. The crystal Structure of Copper Metaborate CuB₂O₄. // Acta Cryst. – 1971. - V. 27, № 3. - P. 677 - 681.
2. Петраковский Г.А., Саблина К.А., Великанов Д.А., Воротынов А.М., Волков Н.В., Бовина А.Ф. Синтез и магнитные свойства монокристаллов метабората меди CuB₂O₄. // Кристаллография. – 2000. - Т. 45, № 5. - С. 926-929.
3. Roessli B., Schefer J., Petrakovskii G.A., Ouladdiaf B., Boehm M., Staub U., Vorotinov A., and Bezmaternikh L. Formation of a magnetic soliton lattice in copper metaborate. // Phys. Rev. Lett. – 2001. - V. 86, № 9. - P. 1885-1888.
4. Petrakovskii G., Velikanov D., Vorotinov A., Balaev A., Sablina K., Amoto A., Roessli B., Schefer J., Staub U. Weak ferromagnetism in CuB₂O₄ copper metaborate. // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. - V. 205. - P. 105-109.
5. Удод Л.В., Саблина К.А., Панкрац А.И., Воротынов А.М., Великанов Д.А., Петраковский Г.А., Бовина А.Ф. синтез и магнитные свойства кристаллического и аморфного CuB₂O₄. // Неорганические материалы. – 2003. - Т. 39, № 11. - С.1356-1364.
6. Boehm M., Roessli B., Schefer J., Ouladdiaf B., Amato A., Baines C., Staub U., Petrakovskii G.A. A neutron scattering and μ SR investigation of the magnetic phase transitions of CuB₂O₄. // Physica B. – 2002. - V. 318. - P. 277-281.
7. Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Попов М.А., Саблина К.А., Прозорова Л.А., Сосин С.С., Шимчак Г., Шимчак Р., Баран М. Новые магнитные состояния в метаборате меди CuB₂O₄. // Письма в ЖЭТФ. – 2003. - Т. 78, В. 9. - С. 1058-1062.
8. Петраковский Г.А., Попов А.М., Россли Б., Уладиаф Б. Несоизмеримая магнитная структура в метаборате меди. // ЖЭТФ. – 2001. - Т. 120. - С. 926 - 932.
9. Boehm M., Roessli B., Schefer J., A.S. Wills, Ouladdiaf B., E. Lelie'vre-Berna, U.Staub, G.A. Petrakovskii. Complex magnetic ground state of CuB₂O₄. // Phys. Rev. B. – 2003. - P. 024405-9.
10. Oseroff S.B., Cheong S.W., Aktas B., Hundley M.F., Fish Z., Rupp L.W.Jr. Spin-Peierls state versus Neel state in doped CuGeO₃. // Phys. Rev. Lett. - 1995. - V. 74, № 8. - P. 1450-1453.

11. Петраковский Г.А., Воротинов А.М., Саблина К.А., Панкрац А.И., Великанов Д.А. Влияние диамагнитного разбавления ионами Li^+ и Ga^{3+} на магнитные и резонансные свойства CuGeO_3 . // ФТТ. – 1996. - Т. 38, № 11. - С. 3430-3438.
12. Ting S. T., Pernambuco-Wise P., Crow J. E., and Manousakis E., Weaver J. Magnetic properties of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ with $\text{M} = \text{Zn}$ and Ni . // Phys. Rev. B. – 1992. - V. 46. - P. 11772–11778.
13. Vorotinov A.M., Sablina K.A. Spin-glass state in amorphous Bi_2CuO_4 . // Sol. St. Comm. – 1993. - V. 87, № 3. - P. 209-211.
14. Саблина К.А., Клименко А.Г., Воротинов А.М. Состояние спинового стекла в аморфных соединениях AGeO_3 . // Тезисы докладов на 18 Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений. – Калинин. - 1988.
15. Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Шимчак Г., Набиалек А., Кундыс Б. Магнитострикционные исследования магнитных фазовых переходов в метаборате меди CuB_2O_4 . // ФТТ. – 2006 - Т. 48, В. 2. - С. 312-316.
16. Петраковский Г.А., Панкрац А.И., Тугаринов В.И., Саблина К.А., Безматерных Л.Н., Шимчак Г., Шимчак Р., Баран М., Набиалек А., Кундыс Б. Магнитная фазовая диаграмма метабората меди CuB_2O_4 в магнитном поле, параллельном тетрагональной оси. // Укр. физ. журн. – 2005. – Т. 50, № 8D. – С. D135 – D141.
17. EzzEldin Metwalli Copper Redox Behavior. Structure and Properties of Copper Lead Borate Glasses. // J. Non-Crystalline Solids. - 2003. - V. 317, № 3. - P. 221 - 230.
18. Bray P.J. Structural Model for Borate Glasses. // J. Non-Crystalline Solids. – 1985. – V. – 7. № 1 – 3. - P. 29 - 36.