

ДАЛЬНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$ М. Маркина<sup>a\*</sup>, Т. Чистякова<sup>a</sup>, Н. Тристан<sup>b\*\*</sup>,Б. Бюхнер<sup>b\*\*</sup>, А. Буш<sup>c</sup>, А. Васильев<sup>a</sup><sup>a</sup> Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия<sup>b</sup> Институт физики твердого тела и материаловедения им. К. Лейбница  
D-01171, Дрезден, Германия<sup>c</sup> Московский институт радиотехники, электроники и автоматики  
117464, Москва, Россия

Синтезированы монокристаллы твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$ , изучены параметры кристаллической решетки и определена область существования твердого раствора. На монокристаллах из области твердого раствора  $x = 0.07, 0.14, 0.21$  проведены измерения теплоемкости и магнитной восприимчивости. Обнаружено увеличение температуры фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние с ростом содержания Li.

PACS: 75.40.Cx, 75.10.Pq, 75.50.Ee

Изоструктурные соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  вызывают большой интерес благодаря формированию в них необычного магнитного упорядочения при низких температурах. В данных соединениях содержатся магнитные  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) и немагнитные  $\text{Cu}^{1+}$  ионы меди в соотношении 1 : 1. Кристаллическая структура обладает орторомбической симметрией  $R\bar{m}2a$  с параметрами решетки  $a = 5.729$  (6.208) Å,  $b = 2.859$  (2.934) Å,  $c = 12.414$  (13.055) Å для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ). Двойные цепочки пирамид  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$  вытянуты вдоль оси  $b$  и отделены от соседних двойных цепочек слоями немагнитных ионов  $\text{Cu}^{1+}$  вдоль оси  $c$  и двойными цепочками пирамид  $\text{Li}^{1+}\text{O}_5$  вдоль оси  $a$  (рис. 1). Между собой пирамиды  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$  в цепочках связаны через общую боковую грань, так что вершина пирамиды одного слоя лежит в основании пирамиды другого слоя. Угол в основании пирамиды между ионами  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  составляет  $87.2^\circ$  в купрате лития и  $92.9^\circ$  в купрате натрия [1, 2]. С понижением температуры в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  устанавливается спиральный магнитный порядок при температуре Нееля  $T_N \approx 24$  и 13 K, соответственно. Спины в цепочках  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_5$

лежат в параллельных плоскостях, вектор спирали  $q = (1/2, k, 0)$ . Параметр несоизмеримости периода кристаллической решетки с периодом магнитной спирали  $\zeta = 1 - k = 0.227$  (0.174) для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ) [2, 3]. Формирование спирального магнитного порядка в двойной цепочке  $S = 1/2$  вызвано конкуренцией обменных взаимодействий разных знаков между соседними ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и следующими ближайшими соседями [4–6].

Цель настоящей работы состоит в определении зависимости параметров решетки и температуры установления магнитного упорядочения от содержания лития при частичном замещении Na на Li в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$ . Для этого были подробно проанализированы фазовые диаграммы систем O–Cu–Li [7] и  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}$  [8], синтезированы керамики  $(\text{Li}_2\text{O})_{1-x}(\text{CuO})_x$  со значениями  $0.5 \leq x \leq 0.9$  и проведен их анализ дериватографическим и рентгенофазовым методами. Также был проведен синтез монокристаллов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $0 \leq x \leq 1$  методом кристаллизации из раствора в расплаве по схеме, подробно описанной в работе [9]. Полученные монокристаллы имели вид пластинок с размером  $2 \times 2 \times 0.3$  мм<sup>3</sup>. Близость отношения параметров ячейки  $a/b \approx 2$  приводит к сильному двойникованию кристалла, в результа-

\*E-mail: markina@lt.phys.msu.ru

\*\*N. Tristan, B. Buechner, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Germany

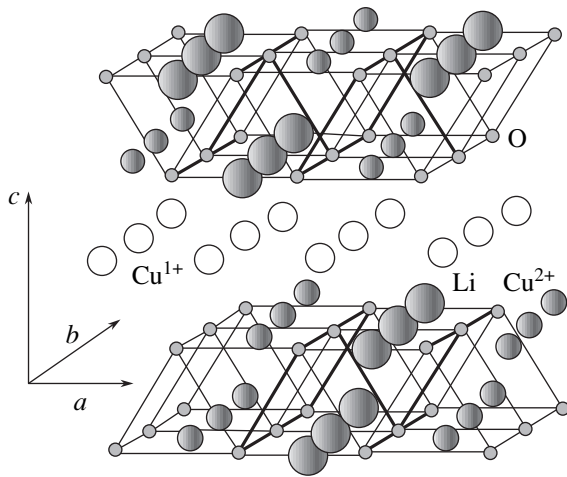


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$

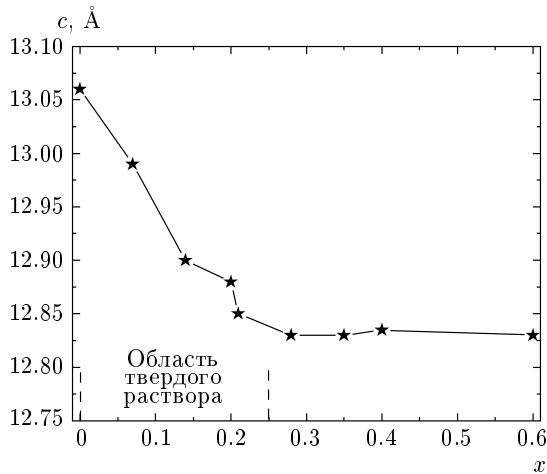


Рис. 2. Зависимость параметра решетки  $c$  от состава твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$

те которого образуются домены четырех различных ориентаций, повернутые друг относительно друга на  $90^\circ$ . Рентгенофазовый анализ полученных монокристаллов показал, что содержание примесей в образцах с  $x \leq 0.14$  не превышает 5%, а в образцах с большими значениями  $x$  содержание примесей  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  находится на уровне 10%. Зависимость параметров решетки от состава показывает, что область существования твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  ограничивается значением  $x = 0.25$ . Внутри этой области параметры решетки линейно меняются с ростом  $x$  согласно закону Вегарда (рис. 2).

На монокристаллах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $x = 0.07, 0.14$  и  $0.21$  были исследованы темпе-

ратурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в интервале 1.8–350 К и теплоемкости  $C(T)$  в интервале температур 1.8–300 К и магнитных полей 0–9 Тл, а также кривые намагничивания  $M(H)$  вдоль оси  $c$  в интервале магнитных полей 0–9 Тл. Магнитные свойства указанных монокристаллов были исследованы при помощи СКВИД-магнетометра системы MPMS (фирма «Quantum Design»). Теплоемкость монокристаллов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $x = 0.07, 0.14$  и  $0.21$  была изучена в области температур 5–300 К методом квазиadiaбатического калориметра, изготовленного фирмой «Термис», точность измерений которого составляет 5%. Дополнительно теплоемкость указанных образцов была исследована в области температур от 1.8 К и в магнитных полях до 9 Тл с помощью системы PPMS для изучения физических свойств твердых тел (фирма «Quantum Design»).

На зависимостях  $\chi(T)$  наблюдался широкий максимум, температура которого понижается с ростом  $x$ . Такое поведение является характерным признаком низкоразмерной магнитной системы, в которой с понижением температуры формируется ближний порядок. При дальнейшем понижении температуры в  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  устанавливается дальний магнитный порядок. Температура его формирования  $T_N$ , определенная по кривым  $\chi(T)$  и  $\partial\chi(T)/\partial T$  для составов  $x = 0.07$  и  $0.21$ , равна соответственно  $T_N = 13.8$  и  $14.8$  К. В области низких температур наблюдается рост магнитной восприимчивости, обусловленный присутствием примесей и структурных дефектов, что затрудняет определение  $T_N$ . По высокотемпературным участкам кривых  $\chi(T)$  (150–300 К) были сделаны оценки парамагнитной температуры Кюри и эффективного магнитного момента для составов  $x = 0.07$  и  $0.14$ . Знак температуры Кюри говорит о доминирующем антиферромагнитном взаимодействии в области высоких температур. Величина парамагнитной температуры Кюри составила  $\theta \approx 90$  К и  $70$  К соответственно для  $x = 0.07, 0.14$ . Оцененная величина эффективного магнитного момента для двух составов оказалась равной  $2.19\mu_B$  (теоретическая оценка составляет  $1.73\mu_B$  при  $g$ -факторе, равном 2). Полевые зависимости намагниченности для всех исследованных составов линейны в области высоких полей, что характерно для антиферромагнетика. Присутствие примесей проявляется на кривых  $M(H)$  в виде слабого отклонения их от линейного поведения в области низких полей<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Результаты магнитных измерений будут опубликованы отдельно.

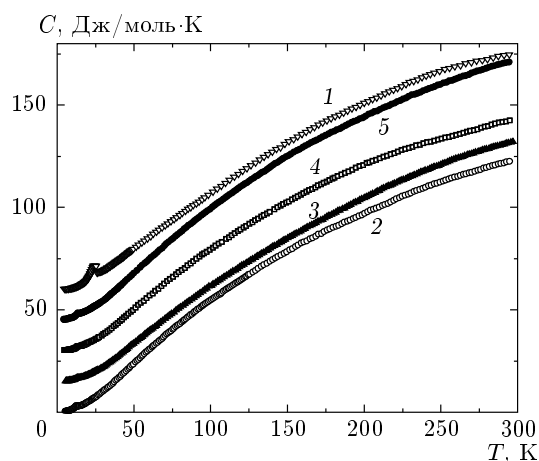


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (1),  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  (2) и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $x = 0.07$  (3),  $0.14$  (4) и  $0.21$  (5)

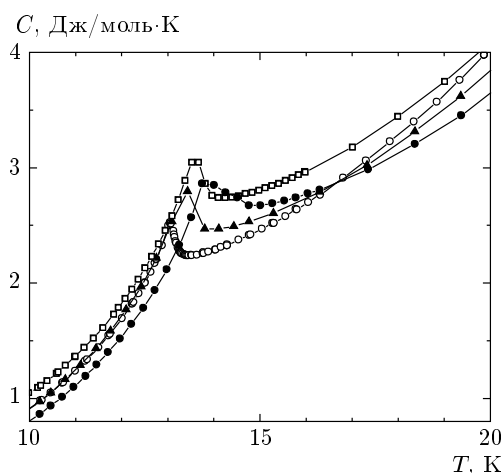


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  в области низких температур для  $x = 0$  (○),  $0.07$  (△),  $0.14$  (□) и  $0.21$  (●)

Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $x = 0.07, 0.14$  и  $0.21$  в области  $5\text{--}300$  К приведены на рис. 3, кривые для удобства сдвинуты на  $15$  Дж/моль·К. Установление магнитного упорядочения проявляется на  $C(T)$  в виде пика, который слегка размывается и смещается вверх по температуре с ростом  $x$ . На рис. 4. кривые  $C(T)$  для составов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  при  $x = 0, 0.07, 0.14$  и  $0.21$  показаны более подробно в области фазового превращения  $10\text{--}20$  К. Температуры  $T_N$ , определенные по аномалиям  $C(T)$ , для составов  $x = 0, 0.07, 0.14$  и

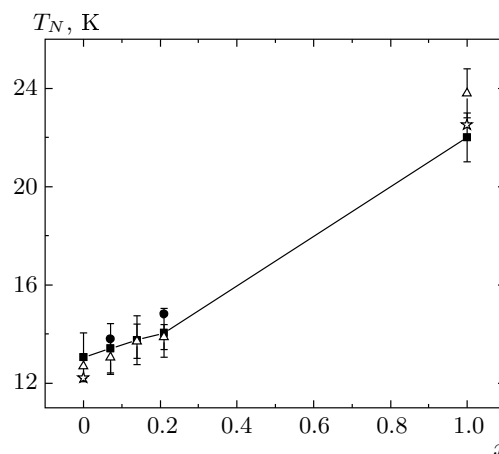


Рис. 5. Зависимость  $T_N$  от содержания Li в образцах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$ . Оценки сделаны на основании данных по магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (●) и теплоемкости  $C(T)$  (△ — калориметр «Термис», ■ — система PPMS). Звездочки — данные для крайних составов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [3] и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [6, 10]

$0.21$  равны  $13.4, 13.8, 14.1$  и  $14.8$  К, соответственно. По низкотемпературному участку кривых  $C(T)$  были сделаны оценки нижнего предела температуры Дебая, значения оказались близки для всех составов и равны  $200\text{--}250$  К. Также была исследована теплоемкость  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  в магнитном поле  $9$  Тл. Было обнаружено, что при приложении поля переход при  $T_N$  смещается в область низких температур на  $\Delta T \approx 0.5$  К. На основе полученных данных по магнитной восприимчивости и теплоемкости системы  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  была установлена зависимость  $T_N$  от состава, показанная на рис. 5. Для сравнения на рис. 5 приведены  $T_N$  для крайних составов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [3] и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [6, 10]. Видно, что оценки, сделанные разными методами, дают близкие значения и что в области существования твердого раствора  $T_N$  возрастает с ростом  $x$ .

Таким образом, на основании результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы. Установлено существование твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$  в области концентраций  $x \leq 0.25$ . В монокристаллических образцах из области твердого раствора обнаружено формирование антиферромагнитного порядка при температурах  $13.4\text{--}14.8$  К. Полученные данные по магнитным и тепловым свойствам этой системы позволяют оценить ряд термодинамических параметров системы  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_2$ . Обнаружено,

что увеличение концентрации лития приводит к росту температуры магнитного упорядочения в рассмотренных образцах. Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с известными ранее данными для составов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант № RU-P1-2599-MO-04) и РФФИ (гранты №№ 06-02-16088а и 07-02-91201-ЯФa).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Paszkowicz, M. Marczak, A. M. Vorotynov et al., *Powder Diffract.* **16**, 30 (2001).
2. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch et al., *Phys. Rev. B* **71**, 140402(R) (2005).
3. T. Matsuda, A. Zheludev, A. Bush et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004).
4. T. Matsuda, A. Zheludev, B. Roessli et al., *Phys. Rev. B* **72**, 14405 (2005).
5. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., *Phys. Rev. B* **70**, 020406 (2004); S.-L. Drechsler, J. Malek, J. Richter et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 039705(R) (2005).
6. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius et al., *Europhys. Lett.* **73**, 83 (2006).
7. S. Patat, D. P. Blunt, A. M. Chippindale, and P. G. Dickens, *Sol. St. Ionics* **46**, 325 (1991).
8. G. K. Abdullaev, P. F. Rza-Zade, and Kh. S. Mamedov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **27**, 1037 (1982).
9. A. A. Буш, К. Е. Каменцев, *ФТТ* **46**, 433 (2004).
10. A. Maljuk, A. B. Kulakov, M. Sofin et al., *J. Cryst. Growth* **263**, 338 (2004).