

## АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ $\text{CuO}$

Т. И. Арбузова\*, И. Б. Смоляк, А. А. Самохвалов, С. В. Наумов

Институт физики металлов  
Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 1997 г.

Исследованы анизотропия магнитной восприимчивости  $\chi$  и влияние на нее кислородных вакансий в монокристаллах  $\text{CuO}$ . Для кристалла до и после термообработки, проведенной с целью изменения числа дефектов по кислороду, сняты температурные зависимости  $\chi(T)$  вдоль направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  в области  $60 < T < 600$  К и полевые зависимости намагниченности  $\sigma(H)$  выше и ниже температуры Нееля  $T_N$ . Зависимости  $\chi(T)$  имеют вид, характерный для низкоразмерных систем, которые при понижении температуры становятся трехмерными. После отжига характер зависимостей  $\chi(T)$  сохраняется. Кислородные вакансии практически не влияют на магнитную восприимчивость вдоль оси  $a$ , но приводят к изменению абсолютных значений восприимчивостей вдоль осей  $b$  и  $c$ . Существенным эффектом уменьшения концентрации кислорода является уменьшение низкотемпературной аномалии (роста)  $\chi$  и увеличение минимального значения  $\chi$ . Обсуждаются результаты расчета значений обменного параметра  $1/k$  и  $g$ -фактора по моделям Гейзенберга и Изинга для одномерной системы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых  $3d$ -оксидов монооксид меди  $\text{CuO}$  занимает особое место вследствие необычности ряда физических свойств. В отличие от  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{MnO}$  (ГЦК решетка)  $\text{CuO}$  имеет низкосимметричную моноклинную кристаллическую структуру и необычное для трехмерных ( $3D$ ) антиферромагнетиков температурное поведение магнитной восприимчивости  $\chi$ . В поликристаллах восприимчивость выше температуры Нееля  $T_N$  не уменьшается, а увеличивается, проходит через широкий максимум вблизи  $T = 550$  К и затем медленно уменьшается при дальнейшем повышении температуры [1, 2]. Электрические и оптические свойства также имеют ряд особенностей [3].

Обычно соединения меди являются хорошим примером изотропных гейзенберговских систем. Для них характерно образование линейных ( $1D$ ) цепей и плоских двумерных ( $2D$ ) магнетиков. Это может быть обусловлено эффектом Яна–Теллера вследствие низкосимметричного окружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Данные по восприимчивости [1, 4–9], намагниченности [10–13] и теплоемкости [14, 15]  $\text{CuO}$  указывают на сильные спиновые корреляции и возможность низкоразмерного антиферромагнитного упорядочения выше  $T_N$ . Размерность магнитной системы влияет на термодинамические функции сильнее, чем структура кристаллической решетки. При уменьшении размерности от  $3D$  до  $1D$  усиливается значение эффектов ближнего порядка. Характерной особенностью низко-

\*E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

размерных систем является пологий максимум восприимчивости  $\chi$  и теплоемкости  $C$  при температурах, сравнимых с параметром обменного взаимодействия.

Моноксид меди  $\text{CuO}$  имеет простую химическую формулу и может служить модельным объектом для высокотемпературных сверхпроводников. Наблюдается подобие многих свойств  $\text{CuO}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Все они содержат одинаковые структурные фрагменты — параллелограммы  $\text{Cu}(\text{O})_4$ , образованные цепочками  $\text{Cu}-\text{O}$ , являются полупроводниками  $p$ -типа с низкой подвижностью носителей заряда, антиферромагнетиками с достаточно высокими температурами Нееля  $T_N > 200$  К, имеют близкие значения магнитного момента насыщения на ион  $\text{Cu}^{2+}$ , которые значительно ниже теоретической величины. В области температур  $T > T_N$  наблюдаются сильные спиновые корреляции.

Обменное взаимодействие между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^9$ , спин  $S = 1/2$ ) в основном осуществляется через ионы  $\text{O}^{2-}$ . Дефекты в кислородной подрешетке должны заметно влиять на магнитные свойства  $\text{CuO}$ , а специальное введение такого рода дефектов может служить хорошим способом выявления особенностей магнитных связей и упорядочения. Однако известно, что  $\text{CuO}$  имеет очень узкую область гомогенности по кислороду, величину которой невозможно определить обычными методами [16]. В то же время существующие расхождения в литературных данных [6–9] как по величине, так и по характеру изменения  $\chi(T)$  для выделенных направлений можно связать с разным качеством и дефектностью образцов. Поэтому для  $\text{CuO}$  магнитные измерения, в частности измерения  $\chi(T)$ , являются эффективным инструментом, позволяющим исследовать влияние кислородных вакансий и других дефектов на магнитные свойства.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Монокристаллы  $\text{CuO}$  выращены методом раствора в расплаве в системе  $\text{CuO}-\text{BaO}$  в тиглях из  $\text{ZrO}_2$ . Смесь порошков  $\text{CuO}$  и  $\text{BaCO}_3$  (марки ОСЧ) в требуемой пропорции нагревалась до  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе. При этом происходило полное плавление смеси. Расплав выдерживался при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, а далее охлаждался до  $890^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Ниже  $890^\circ\text{C}$  система охлаждалась до комнатной температуры вместе с печью. Кристаллы из тиглей извлекались механически. Для получения образцов с различной степенью дефектности монокристаллы подвергались длительным отжигам в течение 20–80 ч при  $500^\circ\text{C}$  в кислороде (условно стехиометрические образцы) и при  $950^\circ\text{C}$  с закалкой в жидком азоте (образцы с дефектами по кислороду). В результате таких термообработок параметры решетки кристаллов не изменяются.

Рентгенографические исследования образцов при комнатной температуре проводились на спектрометре ДРОН-2 с использованием  $K_\alpha$ -линии излучения хрома. Монокристаллы имели моноклинную решетку  $C2/c(15)$ <sup>1)</sup> с параметрами  $a = 4.677 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.422 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.129 \text{ \AA}$  и  $\beta = 99.50^\circ$ . Монокристаллы  $\text{CuO}$  имеют форму четырехугольной призмы размерами до  $3 \times 3 \times 10 \text{ мм}^3$ . Естественные большие грани расположены в плоскости (110).

Магнитные измерения выполнены на магнитных весах Фарадея в области температур 60–600 К и магнитных полях  $H \leq 13$  кЭ. Чувствительность весов позволяет из-

<sup>1)</sup> Цифра в скобках означает номер группы в международной классификации.

мерять восприимчивость до  $10^{-8}$  см<sup>3</sup>/г. Температурные зависимости восприимчивости снимались в основном в поле 9 кЭ. Ошибка измерений составляла не более 3%.

### 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА CuO

Первые тщательные измерения восприимчивости поликристалла CuO в широком температурном интервале  $4.2 < T < 1100$  К были проведены О'Киффе и Стоуном [1]. Согласно их данным восприимчивость  $\chi = 2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г остается постоянной при увеличении температуры до 140 К. Несколько другой характер зависимости  $\chi(T)$ , а именно, повышение восприимчивости при понижении температуры ниже 100 К, были получены в работах [4–6, 8, 9, 14].

Мы исследовали большое количество поликристаллов и монокристаллов CuO. Для наших монокристаллов в области низких температур наблюдалось увеличение  $\chi$  при понижении  $T$ . Величина изменения  $\chi$ , температурный интервал постоянной величины  $\chi$  и ее минимальное значение зависят от дефектности образцов. Уменьшение кислородных вакансий путем дополнительного отжига в потоке O<sub>2</sub> приводило к уменьшению минимального значения до  $\chi = 1.0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. С увеличением концентрации кислородных вакансий максимум зависимости  $\chi(T)$  в области высоких температур сдвигался в область более низких  $T$  и становился менее выраженным.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов CuO вдоль главных кристаллографических направлений изучены в [6, 7, 9]. Они указывают на анизотропию  $\chi$  как в области  $T < T_N$ , так и значительно выше  $T_N$ . Анизотропия восприимчивостей  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  в области магнитного упорядочения характерна для коллинеарных антиферромагнетиков. Выше  $T_N$  восприимчивость должна быть изотропной величиной, и только в сильноанизотропных антиферромагнетиках может наблюдаться анизотропия  $\chi$  [17]. В любом случае в области магнитного разупорядочения при  $T > T_N$  при неизменной величине магнитного момента ионов восприимчивость должна уменьшаться с ростом температуры, однако в CuO она возрастает.

Температурная зависимость восприимчивости CuO имеет вид, типичный для антиферромагнитных низкоразмерных (1D или 2D) систем, которые при понижении температуры испытывают фазовый переход в 3D-состояние с дальним порядком взаимодействия [18]. Чтобы выделить влияние кислорода на магнитные свойства CuO мы исследовали зависимости  $\chi(T)$  монокристалла массой 15.6 мг и размерами  $2 \times 1.7 \times 2.5$  мм<sup>3</sup> до и после термообработки.

На рис. 1 представлены температурные зависимости восприимчивости вдоль главных направлений  $a$  ( $\chi_a$ ),  $b$  ( $\chi_b$ ) и  $c$  ( $\chi_c$ ) в поле  $H = 8.9$  кЭ для отожженного в потоке кислорода монокристалла CuO. В магнитоупорядоченной области  $T < 213$  К спин иона Cu<sup>2+</sup> направлен вдоль оси [010], поэтому  $\chi_b$  представляет собой параллельную восприимчивость, а  $\chi_a$  и  $\chi_c$  — перпендикулярную [10–12]. Параллельная восприимчивость в коллинеарном антиферромагнетике должна стремиться при  $T \rightarrow 0$  к нулевой величине, однако в CuO всегда наблюдается конечное значение  $\chi_b$ . Это указывает на частичное размораживание орбитального момента и спин-орбитальное взаимодействие. С повышением температуры  $T > 140$  К величина  $\chi_b$  возрастает довольно резко. Однако в области  $T_N = 230$  К отсутствует типичный для неелевских антиферромагнетиков пик восприимчивости, а изменяется лишь наклон кривой  $\chi_b(T)$ . При дальнейшем повышении температуры увеличение  $\chi_b$  довольно слабое. Величины  $\chi_a$  и  $\chi_c$  остаются по-

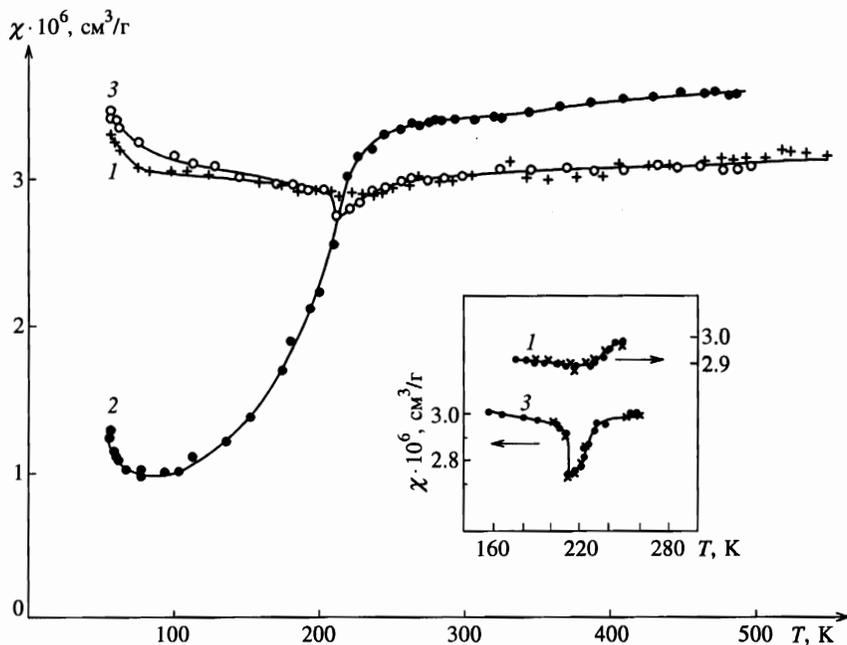


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивости для стехиометрического монокристалла  $\text{CuO}$  вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2) и  $c$  (3). На вставке: зависимости  $\chi(T)$  вблизи  $T_N$  для  $\mathbf{H} \parallel a$  (1) и  $\mathbf{H} \parallel c$  (3) при нагреве (o) и охлаждении (+)

чти постоянными и близкими друг к другу в исследованной области температур. Для направления  $\mathbf{H} \parallel c$  во всех монокристаллах обнаружен небольшой минимум  $\chi$  вблизи  $T = 212$  К. Согласно нейтронографическим исследованиям магнитная структура  $\text{CuO}$  при 212 К переходит от коллинеарного антиферромагнитного упорядочения к геликоидальному с магнитным моментом в плоскости  $(ac)$  [10]. При этой же температуре наблюдается второй пик теплоемкости (первый — при  $T_N$ ), указывающий на фазовый переход. В переходной области 212–230 К наблюдался гистерезис интенсивности магнитных рефлексов [11], поэтому мы провели тщательные измерения восприимчивости как в режиме нагревания, так и охлаждения. Никаких гистерезисных явлений в поведении  $\chi(T)$  вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  вблизи 212 К не было обнаружено (см. вставку к рис. 1).

С целью увеличения кислородных вакансий монокристалл  $\text{CuO}$  отжигался на воздухе при  $950^\circ\text{C}$  и повторно исследовался. На рис. 2 представлены температурные зависимости  $\chi_a$ ,  $\chi_b$  и  $\chi_c$  для того же кристалла, отожженного на воздухе. Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что вид температурных зависимостей восприимчивости сохраняется. Кислородные вакансии практически не влияют на зависимость  $\chi_a(T)$ , однако они приводят к значительным изменениям абсолютных значений  $\chi_b$  и  $\chi_c$ . В дефектном монокристалле параллельная восприимчивость при  $T < T_N$  увеличивается, а при  $T > T_N$  понижается, т. е. изменения  $\chi_b(T)$  по абсолютной величине становятся более слабыми. В области низких температур наблюдается инверсия зависимостей  $\chi_a(T)$  и  $\chi_c(T)$ . В стехиометрическом кристалле  $\chi_c > \chi_b$  при  $T < T_N$ , а при  $T > T_N$  они практически совпадают. В дефектном монокристалле  $\chi_c < \chi_a$  во всей области изменения температур. При этом

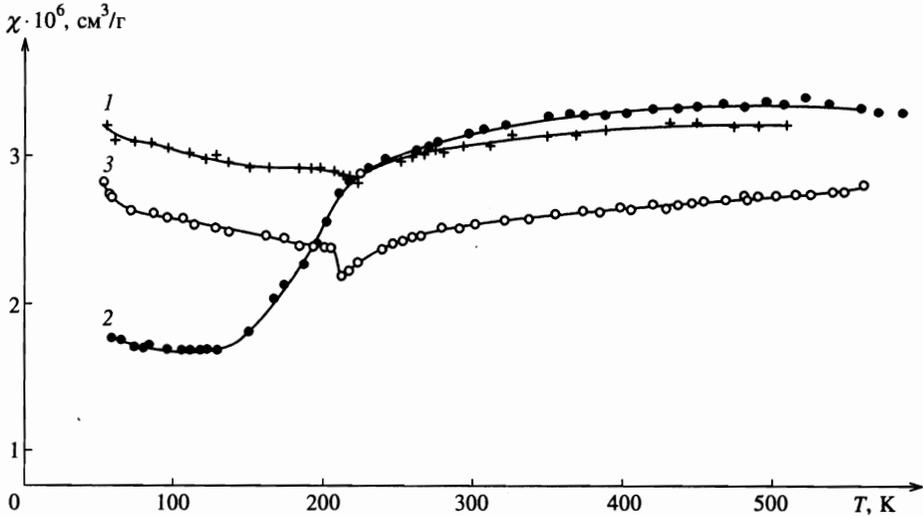
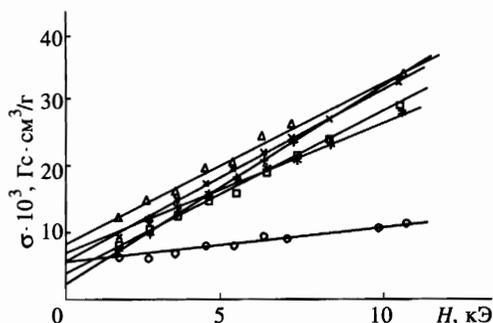


Рис. 2. Температурные зависимости восприимчивости для отожженного на воздухе монокристалла  $\text{CuO}$  вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2) и  $c$  (3)

температура минимума восприимчивости  $\chi_c$  до отжига и после остается равной 213 К. Наиболее существенным эффектом кислородных вакансий является уменьшение низкотемпературного роста восприимчивости вдоль всех осей и увеличение минимального значения  $\chi_b$  в области  $T < 140$  К.

Температурные зависимости восприимчивости для монокристалла с кислородными вакансиями по характеру изменения и абсолютным значениям  $\chi$  хорошо согласуются с кривыми, полученными в [7]. Выше  $T_N$  самую большую величину имеет  $\chi_b$ , а самую малую —  $\chi_c$ . Однако утверждение авторов работы [7], что в  $\text{CuO}$  при  $T = 212$  К отрицательный скачок  $-\Delta\chi_c$  равен положительному скачку  $\Delta\chi_b$ , а вдоль оси  $a$  отсутствуют изменения восприимчивости, является некорректным. Такое поведение восприимчивости характерно для их образца. В отличие от [7] мы наблюдали небольшие, но вполне заметные изломы в ходе кривой  $\chi_a(T)$  вблизи  $T = 220$  К. Зависимости  $\chi(T)$  вдоль основных осей, представленные в работе [9], несколько отличаются от наших данных и данных работы [7], а именно, в области  $T > 200$  К самую большую величину имеет восприимчивость вдоль оси  $c$ , а  $\chi_b \approx \chi_a$ . Из анализа данных по  $\chi(T)$  для разных монокристаллов и работ [5–9] можно утверждать, что наиболее резкие изменения  $\chi$  происходят в неколлинеарной фазе при 212–230 К. Качество монокристаллов слабо влияет на  $T_N$ , но может приводить к изменению соотношения между значениями  $\chi$  вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

Имеющиеся в литературе разногласия по температурным и полевым зависимостям намагниченности  $\text{CuO}$ , по-видимому, связаны с технологическими особенностями. В некоторых поликристаллах [5, 19] и монокристаллах [8] наблюдали нелинейную зависимость намагниченности  $\sigma$  от поля при  $T \leq 250$  К. Небольшую спонтанную намагниченность объясняют слабым ферромагнетизмом, возникающим в антиферромагнетике при отклонении направления спинов от коллинеарного (скос спинов, canted antiferromagnetism). Не ясно, является ли слабый ферромагнетизм собственным свойством  $\text{CuO}$  или обусловлен дефектами, в частности, кислородными вакансиями. Мы



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагненности для стехиометрического монокристалла CuO вдоль осей  $a$  ( $\times$ ,  $\square$ ),  $b$  ( $\circ$ ,  $+$ ) и  $c$  ( $\Delta$ ,  $*$ ) при  $T = 56$  К ( $\times$ ,  $\circ$ ,  $\Delta$ ) и  $T = 300$  К ( $\square$ ,  $+$ ,  $*$ )

сняли полевые зависимости намагненности  $\sigma(H)$  для поликристаллов и монокристаллов в области полей  $1.5 < H < 15$  кЭ при разных температурах. Хотя мы не можем судить о поведении  $\sigma(H)$  в области слабых полей, экстраполяция намагненности к полю  $H = 0$  дает информацию о спонтанной намагненности и слабом ферромагнетизме.

В монокристаллах спонтанная намагненность отличается от нуля как выше, так и ниже  $T_N$ . На рис. 3 приведены зависимости  $\sigma(H)$  для стехиометрического монокристалла вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  при температурах 56 и 300 К. Спонтанная намагненность изменяется от  $1.5 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$  Гс·см<sup>3</sup>/г. Подобную зависимость  $\sigma(H)$  для направления  $a$  при  $T = 115$  К наблюдали в [8]. В монокристалле с кислородными вакансиями зависимости  $\sigma(H)$  качественно не меняются, и остаточная намагненность сохраняется в тех же пределах. Малая величина остаточной намагненности указывает на слабый скос спинов  $\text{Cu}^{2+}$ , не связанный с кислородными вакансиями.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость восприимчивости CuO имеет вид, характерный для низкоразмерных магнитных систем. Ниже  $T_{N2} = 213$  К соединение CuO является коллинеарным антиферромагнетиком, а выше  $T_{N1} = 230$  К наблюдаются сильные спиновые корреляции и ближний порядок сохраняется по крайней мере до 450 К. Следует отметить, что спиральная магнитная структура, обнаруженная в промежуточной области  $212 < T < 230$  К, может реализоваться как в трехмерной, так и одномерной системах. Природа дальнего магнитного порядка в низкоразмерных системах отличается от обычного в трехмерных магнитных решетках, что проявляется в заметном уменьшении среднего спина из-за низкоэнергетических возбуждений. Уменьшение среднего спина обратно пропорционально значению спина и числу взаимодействующих соседей.

Магнитную структуру CuO можно представить в виде цепочек Cu–O–Cu вдоль направления [101] с сильным антиферромагнитным сверхобменом  $I_1$  через ионы  $\text{O}^{2-}$  в цепочке и более слабой ферромагнитной связью  $I_2$  между цепочками. Соотношение между параметрами  $I_1$  и  $I_2$  имеет важное значение. Если величина  $I_2$  значительно меньше  $I_1$ , то при повышении температуры, когда величина  $kT$  становится сравнимой с  $I_2$ ,

взаимодействие между цепочками выключается и  $\text{CuO}$  может перейти в одномерное антиферромагнитное состояние. Если взаимодействие между цепочками в плоскости ( $ac$ ) отличается от нуля, не исключена вероятность двумерного антиферромагнитного упорядочения. Взаимодействие в цепочке приводит к корреляции спинов и эффектам ближнего порядка. Проявлением эффектов ближнего порядка в низкоразмерных системах является пологий максимум на зависимости  $\chi(T)$  вблизи  $T \approx I/k$ .

В настоящее время нет однозначного мнения относительно размерности ( $1D$  или  $2D$ ) магнитной системы  $\text{CuO}$  и модели (Гейзенберга, Изинга или XY) для ее описания. Поскольку  $\text{CuO}$  представляет собой систему, состоящую первоначально из независимых антиферромагнитных цепочек, а ионы  $\text{Cu}^{2+}$  часто описываются моделью Гейзенберга, мы попытались описать температурные зависимости восприимчивости в области  $T > T_N$  одномерной изотропной цепочкой со спином  $S = 1/2$  [20]. Наилучшее согласие экспериментальной зависимости  $\chi(T)$  для поликристалла с расчетными кривыми при разных значениях обменного параметра  $I/k$  и  $g$ -фактора получено при  $I/k = 430$  К и  $g = 1.97$ .

В монокристаллах выше  $T_N$  наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости в параллельном и перпендикулярном полях относительно направления спина. В модели Гейзенберга обмен в цепочке изотропен, поэтому расчетная восприимчивость тоже должна быть изотропной. Анизотропия величины  $\chi$  в этой модели может быть связана с анизотропией  $g$ -фактора. При этом максимальная восприимчивость, определяемая соотношением

$$\chi_{max}|I|/Ng^2\mu_B^2 = 0.07346,$$

зависит от  $g$ -фактора, а температура максимума восприимчивости для всех направлений поля должна быть одной и той же. В  $\text{CuO}$  значение  $g$ -фактора неизвестно, так как в монокристаллах сигнал ЭПР в области температур 80–450 К отсутствует [21]. Обычно в соединениях наблюдается слабая анизотропия  $g$ -фактора ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :  $g_{\parallel,\perp} = 1.9\text{--}2.4$ . Небольшой анизотропией  $g$ -фактора ( $g_{\parallel} = 2.02$ ,  $g_{\perp} = 1.88$  при  $I/k = 390$  К) можно объяснить наблюдаемую анизотропию величин  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  в ограниченной области  $T > 400$  К, однако весь температурный ход восприимчивости выше  $T_N$  не описывается  $1D$ -моделью Гейзенберга. Обработка экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  стехиометрического и дефектного монокристалла с использованием численных результатов Боннера и Фишера [20] для гейзенберговской цепочки со спином  $S = 1/2$ , дала сильно различающиеся значения обменных параметров и  $g$ -фактора. Следовательно,  $\text{CuO}$  не является изотропной системой и  $1D$ -модель Гейзенберга неприменима.

Анизотропная антиферромагнитная цепочка может быть описана моделью Изинга или XY-моделью [18, 22]. Мы провели оценки обменных параметров и  $g$ -фактора для монокристалла  $\text{CuO}$  до и после отжига, используя теоретические формулы для изинговской цепи. Расчеты показали, что значения  $I/k$  и  $g$ -фактора для разных осей сильно различаются, т. е. модель Изинга также неприменима. Следует, однако, отметить, что обменные параметры для направлений  $a$  и  $c$  довольно близки и значительно больше параметра  $I/k$  для оси  $b$ . Следовательно, наиболее сильное взаимодействие между ионами  $\text{Cu}$  осуществляется в плоскости ( $ac$ ), в которой лежат цепочки  $\text{Cu-O-Cu}$ .

Температурные зависимости восприимчивости  $\text{CuO}$  очень похожи на зависимости  $\chi(T)$  для  $1D$ -антиферромагнетика  $\text{CsCoCl}_4$  [23], описываемого XY-моделью. Для XY-модели характерна сильная анизотропия  $g$ -фактора ( $g_{\perp} \gg g_{\parallel}$ ) и отсутствие ани-

зотропии восприимчивости в плоскости  $xy$ . Можно предположить, что  $\text{CuO}$  является либо одномерным соединением, соответствующим XY-модели, либо двумерным. Магнитные свойства 1D- и 2D-соединений не сильно различаются, поэтому часто трудно сделать правильный выбор модели. К оценкам величин  $I/k$  и  $g$  по разным моделям следует относиться осторожно, так как в расчетах обычно полагают, что спин  $\text{Cu}^{2+}$  направлен вдоль оси  $b$ . Однако переход от трехмерного к низкоразмерному антиферромагнетизму происходит с изменением направления спина. На это указывают нейтронографические данные и соотношение между значениями  $\chi$  вдоль основных осей. В анизотропных низкоразмерных моделях параллельная восприимчивость должна быть значительно меньше перпендикулярной, а максимум  $\chi_{\perp}$  смещен в область более низких температур по сравнению с  $\chi_{\parallel}$ . Как видно из рис. 1 и 2, выше  $T_N$  самую большую величину имеет  $\chi_b$ . По-видимому, в этой области температур восприимчивость вдоль основных осей представляет собой суперпозицию вкладов  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$ .

Монооксид меди  $\text{CuO}$  является фрустрированным антиферромагнетиком из-за близости величин конкурирующих ферромагнитного обмена  $J_1$  между ближайшими соседями и антиферромагнитного взаимодействия  $J_2$  следующих за ближайшими соседями. Согласно теоретическим представлениям [24], в фрустрированном гейзенберговском 2D-антиферромагнетике со спином  $S = 1/2$  при  $J_2/J_1 = 1.1$  должен наблюдаться фазовый переход второго рода от неелевского упорядочения к геликоидальному, а при  $J_2/J_1 = 1.65$  — переход первого рода от геликоидального антиферромагнетизма в состояние квантовой спиновой жидкости. Качественно подобное поведение магнитной системы наблюдается в  $\text{CuO}$ . Переход из 3D в низкоразмерное состояние с сильной спиновой корреляцией вдоль определенного направления, по-видимому, происходит не критическим образом, а размыт по температуре. Косвенным подтверждением этого могут служить отличная от нуля остаточная намагниченность и слабое изменение величин  $\chi_a$ ,  $\chi_b$  и  $\chi_c$  с температурой в области  $T > T_N$ . По-видимому, выше  $T_N$  сохраняются магнитоупорядоченные микрообласти. Отсутствие резких изменений в ходе зависимости  $\chi_a(T)$  не является указанием самых сильных спиновых корреляций [7]. Оно может быть связано с тем, что ниже 212 К восприимчивость вдоль оси  $a$  представляет собой  $\chi_{\perp}$ , а выше 212 К появляется составляющая  $\chi_{\parallel}$ .

Как отмечалось выше, дефекты влияют на величину восприимчивости и вид зависимостей  $\chi_{\parallel}(T)$  и  $\chi_{\perp}(T)$ . При увеличении кислородных вакансий максимум  $\chi$  сдвигается в область меньших  $T$ . Это может быть вызвано разрывом антиферромагнитных связей и уменьшением эффективного обмена. Появление небольших областей с разорванными антиферромагнитными связями приводит к повышению восприимчивости. В поликристаллических пленках  $\text{CuO}$ , в которых возможно большее число дефектов по сравнению с массивными образцами, температура Нееля значительно ниже ( $T_N < 160$  К) [25]. «Парамагнитное» увеличение восприимчивости для монокристаллов и поликристаллов  $\text{CuO}$  в области низких температур связывают со слабым ферромагнетизмом, возникающим из-за скоса спинов вблизи дефектов, и появлением свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [4, 7, 8]. На наш взгляд, слабый ферромагнетизм действительно связан с отклонением направления спинов от коллинеарного упорядочения из-за фрустрации обменных взаимодействий, однако образование изолированных парамагнитных центров  $\text{Cu}^{2+}$  маловероятно. Во всех поликристаллах и монокристаллах, не содержащих посторонних примесей, сигнал парамагнитного резонанса не наблюдался. Отсутствие сигнала ЭПР в области  $T < T_N$  объясняется антиферромагнитным дальним порядком, а выше  $T_N$  — сильными спиновыми корреляциями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Из рис. 1 и 2 видно, что

наличие дефектов в монокристаллах  $\text{CuO}$  не приводит к усилению «парамагнитного» роста  $\chi$ . Уменьшение низкотемпературной аномалии в дефектном кристалле является фиктивным из-за общего повышения  $\chi$ . Качественно подобное наблюдаемому поведению  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$  от температуры, а именно, увеличение восприимчивости при понижении  $T$  возможно в альтернированных цепочках [20] и фрустрированных антиферромагнетиках. Причиной низкотемпературного роста  $\chi$  также может служить повторный переход в состояние спинового стекла или низкоразмерного упорядочения. В родственном соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  при уменьшении температуры ниже 30 К наблюдали убывание интенсивности брэгговского  $3D$ -рассеяния нейтронов и, соответственно, резкое увеличение квазиупругого  $2D$ -рассеяния [26]. Вероятность такого перехода не исключена и в  $\text{CuO}$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитная восприимчивость  $\text{CuO}$  анизотропна во всей исследованной области температур. Зависимости  $\chi(T)$  вдоль основных осей указывают на  $3D$ -антиферромагнетизм ниже  $T_N$  и низкоразмерное упорядочение особого типа (состояние квантовой спиновой жидкости) выше  $T_N$ . Из всех известных низкоразмерных магнетиков  $\text{CuO}$  и родственные перовскитоподобные соединения имеют самые высокие температуры Нееля  $T_N$  и, соответственно, большую величину обменного взаимодействия. Дефекты приводят к частичному разрыву антиферромагнитных связей. Кислородные вакансии качественно не влияют на вид зависимости  $\chi(T)$ , но приводят к изменению абсолютных значений  $\chi_b$  и  $\chi_c$ . Заметным эффектом кислородных вакансий являются уменьшение низкотемпературного роста  $\chi$  и более слабые изменения величины  $\chi_b(T)$ . В области  $T > T_N$  самую большую величину имеет  $\chi_b$ , что указывает на изменение направления спина ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Обработка экспериментальных данных по  $1D$ -моделям Гейзенберга и Изинга показала, что они не описывают поведение зависимости  $\chi(T)$  в  $\text{CuO}$ .

Авторы благодарны В. В. Дякину и Б. В. Карпенко за помощь в обработке экспериментальных результатов.

Работа выполнена в рамках Российской госпрограммы (012) «Поверхностные атомные структуры» (проект № 95-2.10).

## Литература

1. M. O'Keefe and F. S. Stone, *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 261 (1962).
2. Т. И. Арбузова, А. А. Самохвалов, И. Б. Смоляк и др., Письма в ЖЭТФ **50**, 29 (1989).
3. А. А. Самохвалов, Н. А. Виглин, Б. А. Гижевский и др., ЖЭТФ **103**, 951 (1989).
4. M. S. Seehra, Z. Feng, and G. R. Gopalakrishnan, *J. Phys. C* **21**, 1051 (1988).
5. K. Muraleedharan, C. K. Subramaniam, N. Venkataramani et al., *Sol. St. Comm.* **76**, 727 (1990).
6. Т. И. Арбузова, А. А. Самохвалов, И. В. Смоляк et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **95**, 198 (1991).
7. U. Kobler and T. Chattopadhyay, *Z. Phys. B* **82**, 383 (1991).
8. C. B. Azzoni, A. Pleari, and G. B. Paravicini, *J. Phys: Condens. Matter* **4**, 1359 (1992).
9. F. Marabelli, G. B. Paravicini, and P. Wachter, *Sol. St. Comm.* **86**, 131 (1993).
10. J. V. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wakhlyn, *J. Phys. C* **21**, 2917 (1988).

11. B. X. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **39**, 4343 (1989).
12. B. X. Yang, J. M. Tranquada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38**, 174 (1988).
13. T. Chattopadhyay, G. J. McIntyre, P. J. Brown, and J. B. Forsyth, *Physica C* **170**, 371 (1990).
14. A. Junod, D. Eckert, G. Triscone et al., *J. Phys: Condens. Matter* **1**, 8021 (1989).
15. J. W. Loram, K. A. Mirza, C. P. Joys, and A. J. Osborne, *Europhys. Lett.* **8**, 263 (1989).
16. Ю. В. Левинский, *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, т. 1, Металлургия, Москва (1990).
17. А. С. Боровик-Романов, *Антиферромагнетизм* в сб. *Антиферромагнетизм и ферриты*, Итоги науки, Москва (1962), с. 7.
18. Р. Карлин, *Магнетохимия*, Мир, Москва (1989).
19. B. Roden, E. Braun, and A. Freimuth, *Sol. St. Comm.* **64**, 1051 (1987).
20. J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).
21. Н. А. Виглин, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, *ФТТ* **38**, 1277 (1996).
22. L. Y. de Jongh and A. R. Miedema, *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).
23. P. M. Duxbury, J. Oitmaa, M. N. Barber et al., *Phys. Rev. B* **24**, 5149 (1981).
24. M. Albrecht and F. Mila, *Europhys. Lett.* **34**(2), 145 (1996).
25. M. Sohma and K. Kawaguchi, *J. Appl. Phys.* **77**, 1189 (1995).
26. Y. Endoh, K. Yamada, R. J. Birgeneau et al., *Phys. Rev. B* **37**, 7443 (1988).