

Низкополевая намагниченность людвигов $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$)

© Н.В. Казак, Н.Б. Иванова*, В.В. Руденко, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

* Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2008 г.)

Синтезированы монокристаллы людвигов $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$). Проведено исследование кристаллической структуры при комнатной температуре и намагниченности в интервале $T = 4.2\text{--}100\text{ К}$ в полях до 600 Оэ . Обнаружен орторомбический тип симметрии, определены параметры элементарной ячейки. Выявлен ряд особенностей температурной зависимости намагниченности. В незамещенном $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ найдены два магнитных перехода при $T_{C1} = 43\text{ К}$ и $T_{C2} = 15\text{ К}$. При температурах $T < 40\text{ К}$ обнаружено состояние спинового стекла. Замещение ионов кобальта ионами железа приводит к заметному смещению магнитных переходов в область высоких температур $T_{C1} = 83\text{ К}$ и $T_{C2} = 74\text{ К}$. В $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$) обнаружен P -тип ферромагнитного упорядочения.

Работа выполнена при поддержке программы Отделения физических наук „Сильно коррелированные электроны“, а также Роснауки (грант № МК-4278.2008.2).

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga

1. Введение

Оксиды с общей формулой $M_2^+M'^{3+}\text{O}_2\text{VO}_3$, где $M^{2+} = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Cu}$ и $M'^{3+} = \text{Co, Cr, V, Fe, Mn}$, принадлежат к семейству людвигов. Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы. Металлические ионы находятся в эктаэдрическом окружении кислорода. Октаэдры, имеющие общее ребро, формируют ансамбль зигзагообразных стенок. Бор находится в центре тригональной группы VO_3^{3-} , которая определяет связь между стенками. Двух- и трехвалентные ионы занимают четыре неэквивалентные позиции (рис. 1). Смешанная валентность, случайное распределение магнитных ионов и сильные электронные корреляции позволяют наблюдать разнообразие магнитных состояний, зарядовое упорядочение, структурные и электронные переходы.

Наиболее исследованными являются гетерометаллические соединения $M \neq M'$, например $\text{Ni}_2\text{CrO}_2\text{VO}_3$ [1], $\text{Ni}_2\text{VO}_2\text{VO}_3$ [1], $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$ [2], $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$ [3], $\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$ [4], $\text{Li}_{0.93}\text{V}_{2.07}\text{O}_2\text{VO}_3$ [5], в то время как изучение гомометаллических людвигов в основном сфокусировано на $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ [6–8]. Исследования эффекта Мессбауэра и намагниченности людвигита $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ показали, что часть ионов железа упорядочивается антиферромагнитно при $T = 114\text{ К}$. Ниже $T \sim 75\text{ К}$ весь образец становится магнитоупорядоченным и демонстрирует слабый ферромагнетизм. При температуре $T = 50\text{ К}$ происходит переход в трехмерное антиферромагнитное состояние и зарядовое упорядочение двух- и трехвалентных ионов железа. Выше этой температуры термически активированные электронные перескоки приводят однородному зарядовому распределению в плоскости ab . При температурах $T > 150\text{ К}$ возникают

электронные перескоки вдоль оси c , что приводит к быстрой делокализации заряда.

Изучение кобальтовых людвигов весьма ограничено. Первые исследования кристаллической структуры $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и замещенного $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_2\text{VO}_3$ выполнены в работах [9] и [10] соответственно. Изучение магнитной

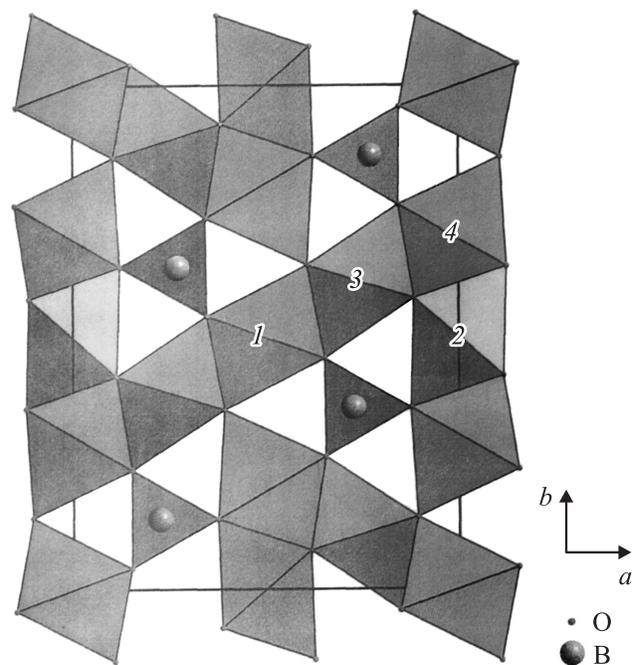


Рис. 1. Структура людвигита в плоскости ab . Цифрами отмечены различные кристаллографические позиции, занимаемые двух- и трехвалентными металлами. Также показаны тригональные VO_3 -группы.

восприимчивости $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ показало, что материал испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние при $T \sim 40$ К. Проведенные нами предварительные исследования магнитных и электрических свойств $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ показали нетривиальное поведение намагниченности и электросопротивления [11]. В настоящей работе проведено более детальное изучение магнитных свойств гомометаллического кобальтового оксибората $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, а также исследование кристаллической структуры и магнитных свойств частично замещенного людвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$).

2. Образцы и экспериментальные методы

Монокристаллы $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$) были выращены методом раствор-расплавной кристаллизации в системе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO--PbF}_2$ с промежуточным охлаждением от 1000 до 880°C. Соотношение оксидных компонентов равно $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4) = 5\%$, откуда величина замещения $x \approx 0.14$. Полученные образцы кристаллизовались в виде иголок размером $0.2 \times 0.2 \times 4.0$ мм с блестящей поверхностью (рис. 2). Исследование кристаллической структуры выполнено с помощью автодифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором на MoK_α -излучении ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Сканирование проводилось по углу $2\theta = 5.4\text{--}58^\circ$. Измерение температурных зависимостей намагниченности проведено на SQUID-магнитометре в температурном интервале $T = 4.2\text{--}100$ К в полях до 600 Ое.

3. Результаты

Измерения рентгеновской дифракции показали орторомбическую структуру, пространственная группа P_{bam} , для обоих соединений. Определенные нами параметры элементарной ячейки приведены в таблице вместе с данными других источников. Видно, что частичное замещение ионов кобальта ионами железа с большим ионными радиусом приводит к увеличению параметров решетки и объема элементарной ячейки, что согласуется с данными по людвигиту $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ [12].

Измерения показали значительную анизотропию намагниченности. При намагничивании образца вдоль оси c (т.е. вдоль иголки) магнитный момент на порядок меньше, чем в плоскости ab . В настоящей работе представлены результаты магнитных измерений в плоскости ab .

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ в полях 200 и 600 Ое. При $T_f \approx 45$ К намагниченность резко возрастает, достигая значения $0.6 \mu_B$ на формульную единицу ($H = 600$ Ое). Ниже T_f наблюдается различие кривых $M(T)$, полученных путем охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в

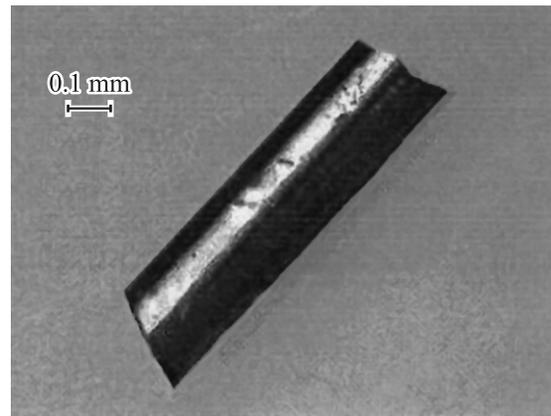


Рис. 2. Монокристалл $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$.

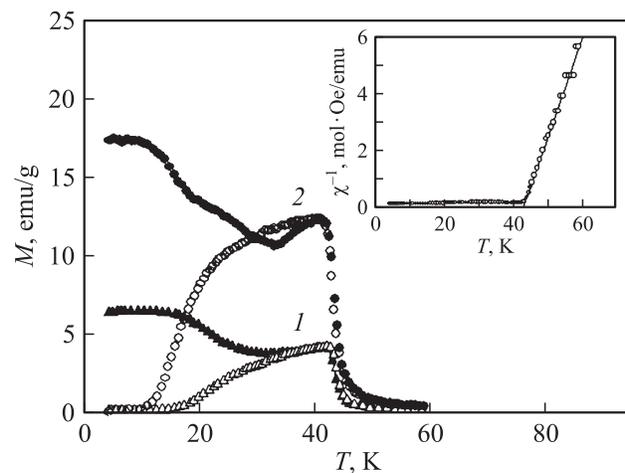


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ в магнитном поле 200 (1) и 600 Ое (2). Светлые символы соответствуют охлаждению в нулевом поле (ZFC), темные — охлаждению в поле напряженностью H (FC). На вставке приведена температурная зависимость обратной восприимчивости, $H = 600$ Ое.

конечном поле (FC). Такое поведение намагниченности характерно для состояния спинового стекла. В интервале температур $T < 30$ К кривая FC показывает рост магнитного момента. Температуры магнитных переходов, определенные по температурной зависимости производной $\partial M/\partial T$, оказались равными $T_{C1} = 43.5 \pm 0.5$ К $T_{C2} = 15.5 \pm 0.5$ К. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными динамической магнитной восприимчивости, согласно которым $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ испытывает магнитный переход при температуре $T_C \approx 40$ К [12]. Видно, что при возрастании приложенного магнитного поля максимум при T_{C2} сдвигается в область низких температур, в то время как максимум при T_{C1} становится более выраженным и не меняет своего положения. На вставке к рис. 3 приведена зависимость обратной восприимчивости от температуры в парамагнитной области. Линейный характер кривой $\chi^{-1}(T)$ в интервале $T = 45\text{--}60$ К находится в согласии с зако-

Параметры элементарной ячейки людвицитов ($T = 296 \text{ K}$)

| Людвицит | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ | Литературная ссылка |
|---|------------------|------------------|------------------|--------------------|---------------------|
| $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ | 9.302 | 11.957 | 2.972 | 330.58 | [9] |
| $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ | 9.275 | 12.146 | 3.026 | 340.95 | |
| $\text{Co}_{2.86}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_2\text{VO}_3$ | 9.440 | 12.340 | 3.057 | 356.11 | [12] |
| $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ | 9.453 | 12.296 | 3.072 | 357.07 | |

ном Кюри–Вейсса. Обработка экспериментальных данных показала следующие значения эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри: $\mu_{\text{eff}} = 4.83 \mu_B$ и $\Theta = 42.6 \text{ K}$. Положительное значение Θ указывает на ферромагнитную связь ионов кобальта. Следует отметить, что в $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ величина парамагнитной температуры Кюри ($\Theta = -485 \text{ K}$) на порядок выше, чем в исследуемом нами $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, и имеет отрицательное значение, указывая на сильное антиферромагнитное взаимодействие ионов железа [13]. Интересно также то, что в $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ значение парамагнитной температуры Θ очень близко к экспериментально наблюдаемой T_C , тогда как в $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ парамагнитная температура Кюри значительно выше экспериментально найденной $T_C = 70 \text{ K}$. Основываясь на этом, авторы работы [13] делают вывод о низкой размерности данной системы. Интересно сравнить экспериментальное значение эффективного магнитного момента и теоретическую величину, рассчитанную на формульную единицу $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. Значение $\mu_{\text{eff}} = 4.83 \mu_B$ значительно ниже ожидаемого $7.35 \mu_B$ (учитывая только спиновую компоненту магнитного момента), но очень близко к значению $4.9 \mu_B$ для иона Co^{3+} .

На рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности замещенного людвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$), полученные путем охлаждения в нулевом

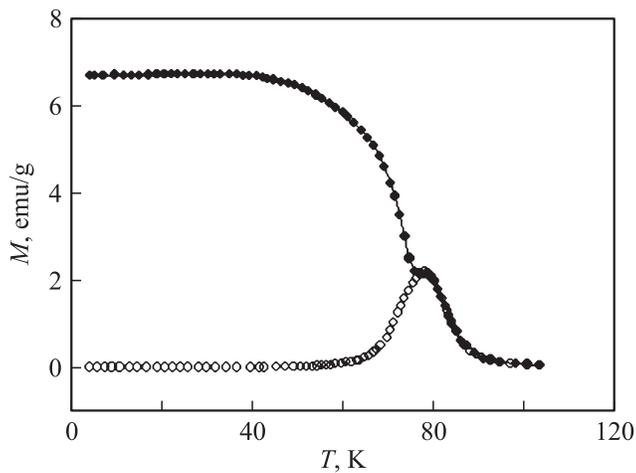


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ($x \approx 0.14$), $H = 200 \text{ Oe}$. Светлые символы соответствуют охлаждению в нулевом поле (ZFC), темные — охлаждению в поле напряженностью H (FC).

поле и в поле 200 Oe . Видно, что поведение намагниченности заметно иное, чем в $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. В области температур $T = 70\text{--}85 \text{ K}$ имеются два магнитных перехода. При понижении температуры намагниченность плавно растет и имеет широкий максимум вблизи $T = 30 \text{ K}$. Такая особенность кривой $M(T)$ характерна для P -типа ферромагнитного упорядочения и наблюдалась нами ранее при изучении варвикита $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$ [14]. Температуры магнитных переходов равны соответственно $T_{C1} = 83 \pm 0.5 \text{ K}$ и $T_{C2} = 74 \pm 0.5 \text{ K}$. Из рисунка видна сильная зависимость намагниченности образца от предыстории. При $T \sim 80 \text{ K}$ на кривой ZFC имеется максимум, после чего намагниченность быстро падает и при температурах $T < 55 \text{ K}$ имеет значение меньше, чем в парамагнитной области. При замещении части ионов кобальта ионами железа магнитный момент при $T = 4.2 \text{ K}$ увеличивается на 6%.

4. Обсуждение результатов

Исследование железосодержащих людвицитов типа $M_2^+\text{FeO}_2\text{VO}_3$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$) выявило следующую общую особенность магнитного поведения данных материалов [3,15–17]. При понижении температуры происходит последовательное упорядочение двух магнитных подрешеток: ионов Fe^{3+} при T_{N1} и ионов M^{2+} при T_{N2} . Такая иерархия магнитных взаимодействий связана с тем, что ионы Fe^{3+} занимают преимущественно две кристаллографические позиции, создавая триаду $\text{Fe}(3)\text{--Fe}(2)\text{--Fe}(3)$, внутри которой расстояние между атомами меньше 3 \AA . Такое распределение может вызвать прямой обмен и сильную связь в подрешетке железа. До температур $T = 10\text{--}20 \text{ K}$ обе подрешетки не связаны между собой, и система находится в состоянии спинового стекла.

В исходном $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ методом рентгеновской дифракции обнаружено значительное содержание ионов кобальта Co^{3+} в позициях $M(3)$ и $M(2)$ [9]. Можно предположить, что, как и в случае людвицитов на основе железа, магнитная структура $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ состоит из двух подрешеток, одна из которых представляет собой цепочку из трех ионов Co^{3+} , распространяющуюся вдоль оси c . Возможно, магнитный переход при $T \sim 43 \text{ K}$ связан с упорядочением данной подрешетки.

Частичное замещение ионов кобальта ионами железа с большим магнитным моментом приводит к

увеличению намагниченности при низких температурах. Магнитные переходы сдвигаются в область высоких температур. Сложное поведение $M(T)$ при низких температурах может быть связано с существованием неэквивалентных магнитных подрешеток, имеющих как различные абсолютные значения намагниченности, так и разные температурные зависимости.

Основываясь на низкополевых данных намагниченности, представленных в настоящей работе, трудно сделать однозначный вывод относительно принадлежности магнитных переходов к упорядочению той или иной подрешетки. В магнитных полях до 600 Ое возможно влияние доменов, которое не учитывалось при анализе экспериментальных данных. Тем не менее представленные результаты дают важную качественную информацию о магнитных свойствах данных людвигитов и открывают перспективы для дальнейшего исследования.

Список литературы

- [1] R. Morrestam, M. Kritikos, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *J. Solid State Chem.* **111**, 217 (1994).
- [2] S.A. DeWaal, E.A. Viljoen, L.C. Calk. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* **77**, 375 (1974).
- [3] M.A. Continentino, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, H.A. Borges, A. Sulpice, J.B.M. da Cunba, C.A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
- [4] Y. Takeuchi, T. Watanabe, T. Ito. *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950).
- [5] Massahige Onoda. *J. Solid State Chem.* **141**, 418 (1998).
- [6] A.P. Douvalis, A. Moukarika, T. Bakas, G. Kallias, V. Papefthymiou. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 3303 (2002).
- [7] J. Larrea J., D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino. *Phys. Rev. B* **70**, 174 452 (2004).
- [8] J. Larrea J., D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch. *Hyperfine interactions* **161**, 237 (2005).
- [9] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *Z. Kristallogr.* **189**, 33 (1989).
- [10] J.A. Hriljac, R.D. Brown, A.K. Cheetham. *J. Solid State Chem.* **84**, 289 (1990).
- [11] Н.Б. Иванова, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский, В.В. Руденко. *ФТТ* **49**, 618 (2007).
- [12] R.B. Guimaraes, M. Mir, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fortes, D.R.S. Candela, E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [13] M. Mir, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, M.A. Continentino. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147 201 (2001).
- [14] А.Д. Балаев, О.А. Баюков, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, М.М. Abd-Elmeguid, В.В. Руденко. *ЖЭТФ* **124**, 1103 (2003).
- [15] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, H.A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J.L. Siqueira, L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunba, C.A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **58**, 287 (1998).
- [16] H. Neuendorf, W. Gunber. *J. Magn. Magn. Mater.* **173**, 117 (1997).
- [17] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fortes, E. Baggio-Saitovitch. *Physica B* **281–282**, 694 (2000).