

05,11

Спиновое состояние ионов Co^{3+} в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ в парамагнитной области температур

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов[¶], С.В. ТелегинИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия[¶] E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2016 г.)

Приводятся результаты магнитных исследований образцов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, $\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$, $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$. Слоистые кобальтиты $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ в температурной области $200 < T < 650$ К показывают ферри-магнитное упорядочение. При уменьшении числа связей $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ ферромагнитная температура Кюри T_C практически не изменяется. Вклады ферро- и антиферромагнитных взаимодействий близки и определяют соотношение $T_C > T_N$ или $T_C < T_N$. Выше T_C антиферромагнитный порядок сохраняется в образце $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$. В $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ при повышении температуры в пирамидах сохраняется IS состояние, а в октоэдрах происходят постепенные переходы $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$. Увеличение эффективного магнитного момента μ_{eff} при $T > 580$ К в $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ указывает на переход ионов Co^{3+} в HS состояние при более низких температурах по сравнению со стехиометрическим составом $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, чему способствуют структурные искажения и увеличение объема элементарной ячейки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-02-00432).

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44162.314

1. Введение

В последние годы большое внимание привлечено к слоистым кобальтитам $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ (Ln — редкоземельные ионы), которые обладают рядом необычных магнитных и электрических свойств и являются перспективным материалом для нового поколения твердотопливных элементов. В $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ все ионы Co находятся в трехвалентном состоянии. При изменении содержания кислорода часть Co ионов переходит в валентное состояние Co^{4+} или Co^{2+} . Магнитная система слоистых кобальтитов в области температур $T < 300$ К является неоднородной, а именно, присутствуют ферромагнитные (FM) области, внедренные в антиферромагнитную (AF) матрицу [1–3]. На конкуренцию FM- и AF-взаимодействий указывают отрицательное значение асимптотической температуры Кюри θ и наличие петель гистерезиса намагниченности $M(H)$ в области $T < 250$ К. В зависимости от температуры ионы Co^{3+} могут находиться в разных состояниях: высокоспиновом HS ($S = 2$), промежуточном IS ($S = 1$) и низкоспиновом LS ($S = 0$) [4,5].

AF-порядок в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ обеспечивает $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ и $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{IS})$ сверхобмен, а FM-упорядочение связано с изменением спинового состояния и сверхобменом $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{IS})$. Дополнительный FM-вклад в слоистых кобальтитах могут дать взаимодействия $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}-\text{Co}^{4+}(\text{HS})$. Неоднородное магнитоупорядоченное состояние имеет признаки кластерного стекла, что проявляется в изменении соотношения вкладов FM- и AF-областей и сохранении FM-областей до более низких значений T при пониже-

нии температуры в зависимости от предыстории, в частности, от внешнего магнитного поля [6]. При изучении магнитных свойств слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ основное внимание уделялось влиянию концентрации кислорода на конкуренцию AF- и FM-взаимодействий в области $T = 150-300$ К. Показано, что самые высокие значения ферромагнитной температуры Кюри T_C имеют составы с содержанием кислорода вблизи 5.5. Однако даже для состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ температура Кюри может изменяться от $T_C = 265$ до $T_C = 245$ К [7,8], что может быть связано с отклонениями от заявленного номинального состава как в катионных, так и в анионной подрешетках. Отклонения δ от нуля при сохранении числа Co ионов приводит к понижению T_C . Чтобы исключить взаимодействия ионов Co^{3+} с ионами Co^{2+} и Co^{4+} , были синтезированы поликристаллические образцы с общей формулой $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$: $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, $\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$, $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$. Способы приготовления образцов, методики их аттестации, элементный анализ, определение содержания кислорода подробно представлены в работе [9]. Полученные образцы являются однофазными и имеют орторомбическую пространственную группу $Pmmm$. Параметры элементарной ячейки представлены в табл. 1. Отметим, что в образцах с дефицитом и без дефицита кобальта, полученных в одинаковых условиях, наблюдается одинаковая средняя степень окисления ионов кобальта — Co^{3+} .

В работе изучалось влияние уменьшения числа обменных связей $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ на магнитные свойства $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ в температурной области $200 < T < 650$ К. В литературе имеется несколько работ

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$

Состав	$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$	$\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$	$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$
a , Å	3.880(7)	3.882(5)	3.885(1)
b , Å	7.827(3)	7.831(9)	7.834(9)
c , Å	7.546(7)	7.548(4)	7.551(0)
V , Å ³	229.23	229.52	229.84

по магнитным свойствам слоистых кобальтитов при $T > 400$ К [3,10,11]. Температурные зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ могут дать информацию об эффективном магнитном моменте $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ и соответственно спиновом состоянии ионов Co^{3+} в парамагнитной области. По величине асимптотической температуры Кюри θ из линейных зависимостей $1/\chi(T)$ можно судить о соотношении вкладов АФ- и FM-взаимодействий.

2. Парамагнитные свойства

В парамагнитной области температурные зависимости обратной восприимчивости исследованных образцов имели выпуклый от оси T вид, характерный для ферромагнетиков [12]. В области $T \sim 360$ К наблюдается резкое изменение наклона $1/\chi(T)$, типичное для слоистых кобальтитов. Это может быть связано как с переходом изолятор–металл из-за орбитального упорядочения ионов Co^{3+} (IS), так и сохранением ближнего магнитного порядка в ферромагнетиках [5,12]. На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi(T)$ для стехиометрического состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Ферромагнитная температура Кюри, при которой восприимчивость в слабом магнитном поле ($H = 90$ Ое) имеет максимум, равна $T_C = 246$ К. В парамагнитной области восприимчивость χ_{dc} не зависит от величины внешнего поля $H \leq 10$ кОе. В области $T = 400$ – 650 К наблюдается линейная зависимость $\chi^{-1}(T)$, т. е. выполняется закон Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k(T - \theta)} \quad (1)$$

с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 6.53\mu_B$ и асимптотической температурой Кюри $\theta = -112$ К (см. рис. 1 и табл. 2). Здесь N — число Авагадро, k — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора. Отрицательные значения θ указывают на конкуренцию АФ- и FM-взаимодействий. В кобальтитах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ эффективный магнитный момент определяется суммой вкладов ионов Co^{3+} и Eu^{3+}

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 2\mu_{\text{eff}}^2(\text{Co}^{3+}) + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Eu}^{3+}). \quad (2)$$

Магнитный момент основного состояния Хунда для ионов Eu^{3+} равен нулю ($S = 3$, $L = 0$, $J = 0$). За счет

возбужденных состояний в температурной области $T = 400$ – 625 К магнитный момент ионов Eu^{3+} возрастает от $\mu_{\text{eff}} = 3.7\mu_B$ до $\mu_{\text{eff}} = 4.0\mu_B$ [13], поэтому в экспериментальных данных для восприимчивости необходимо учитывать их вклад (вставка к рис. 1, *a*). Ван-Флекковский вклад ионов Co^{3+} и диамагнитный вклад электронов в слоистых кобальтитах составляет менее 1% [14].

Для ионов Co^{3+} энергия кристаллического поля сравнима с внутриатомной обменной энергией. Известно, что при низких температурах в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ наблюдается следующее распределение ионов Co^{3+} по позициям: октоэдры — $0.5(\text{LS}) + 0.5(\text{HS})$, в пирамидах — IS [3,11,15]. При повышении температуры и увеличением объема кристаллической решетки [5] полная энергия LS-, IS- и HS-состояний приближается, что способствует спиновым переходам $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$. При высоких температурах и снятии Ян-Теллеровских искажений все ионы Co^{3+} могут находиться в HS-состоянии.

В $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в парамагнитной области при сохранении низкотемпературного спинового распределения ионов Co^{3+} с учетом ионов Eu^{3+} эффективный магнитный момент должен иметь значение

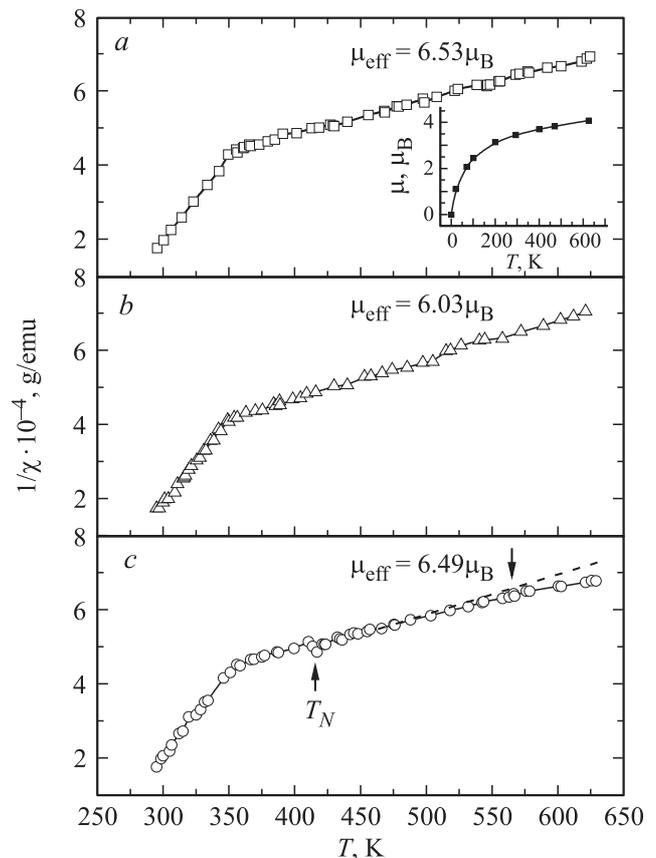


Рис. 1. Температурные зависимости обратной восприимчивости в поле $H = 2.65$ кОе для образцов: *a* — $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, *b* — $\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$, *c* — $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$. Для каждого образца приведены значения эффективного магнитного момента μ_{eff} в температурной области 400–650 К. На вставке — температурная зависимость магнитного момента ионов Eu^{3+} .

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения эффективного магнитного момента μ_{eff} (μ_B) в $EuBaCo_{2-x}O_{5.5-\delta}$ для разных спиновых состояний ионов Co^{3+} с учетом магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 3.7-4.0 \mu_B$ ионов Eu^{3+} в области $T = 400-650$ К. Приведены температуры магнитных переходов T_C и T_N , и асимптотической температуры Кюри θ

Состав	$EuBaCo_2O_{5.50}$ μ_B	$EuBaCo_{1.93}O_{5.40}$ μ_B	$EuBaCo_{1.9}O_{5.36}$ μ_B
Экспериментальное значение μ_{eff}	6.53	6.03	6.49
$(IS)_{\text{pyr}} + (IS)_{\text{oct}}$	5.45–5.66	5.40–5.60	5.37–5.58
$(IS)_{\text{pyr}} + [0.5(LS) + 0.5(HS)]_{\text{oct}}$	5.88–6.05	5.74–5.94	5.72–5.92
$(IS)_{\text{pyr}} + [0.5(IS) + 0.5(HS)]_{\text{oct}}$	6.14–6.32	6.07–6.29	6.04–6.23
$(IS)_{\text{pyr}} + [0.5(HS) + 0.5(HS)]_{\text{oct}}$	6.76–6.93	6.68–6.85	6.64–6.81
$(HS)_{\text{pyr}} + [0.5(LS) + 0.5(HS)]_{\text{oct}}$	7.05–7.21	6.96–7.12	6.92–7.08
$(HS)_{\text{pyr}} + [0.5(IS) + 0.5(HS)]_{\text{oct}}$	7.33–7.48	7.23–7.39	7.19–7.35
$(HS)_{\text{pyr}} + (HS)_{\text{oct}}$	7.85–7.90	7.75–7.90	7.70–7.85
T_C , К	246	245	246
T_N , К	–	–	417
θ , К	–112	–32	–122

$\mu_{\text{eff}} = (5.88-6.05) \mu_B$ (табл. 2), что значительно меньше экспериментального значения μ_{eff} . Это указывает на спиновые переходы $LS \rightarrow IS$ и $IS \rightarrow HS$. Для высокоспинового состояния всех Co ионов расчетное значение μ_{eff} значительно больше экспериментального. В температурной области $T = 400-650$ К не все ионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. В области $T = 300-360$ К эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 2.99 \mu_B$ меньше значения $\mu_{\text{eff}} = 3.50 \mu_B$ для ионов Eu^{3+} [13]. Учитывая, что при комнатной температуре присутствуют все три спиновых состояния ионов Co^{3+} [16], можно заключить, что использование закона Кюри–Вейсса ниже 400 К некорректно из-за сохранения ближнего магнитного порядка.

В поликристалле $EuBaCo_{1.93}O_{5.40}$ число обменных связей $Co^{3+}-O-Co^{3+}$ меньше по сравнению со стехиометрическим составом $EuBaCo_2O_{5.5}$. Однако восприим-

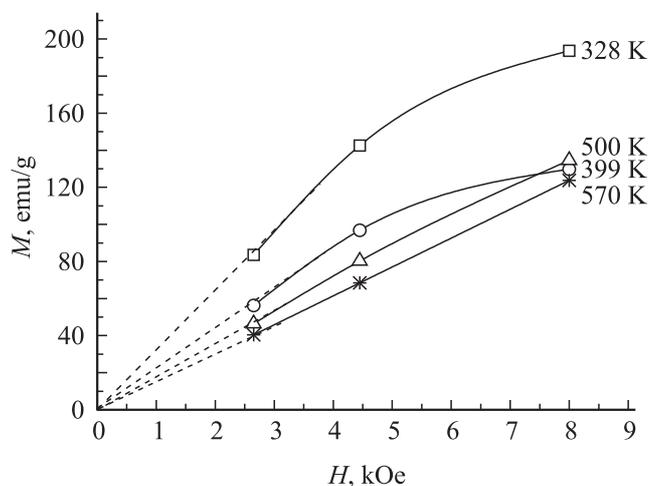


Рис. 2. Зависимости намагниченности от магнитного поля для образца $EuBaCo_{1.93}O_{5.40}$ при $T > T_C$: 1 — 328, 2 — 399, 3 — 500, 4 — 570 К.

чивость χ_{dc} в слабом поле $H = 4$ Ое имеет максимум при той же температуре $T_C = 245$ К. Это свидетельствует об одинаковом числе FM-связей $Co^{3+}(HS)-O-Co^{3+}(IS)$. На увеличение вклада FM-взаимодействий по отношению к AF-обменным связям указывают также нелинейные зависимости намагниченности в области $T_C < T < 400$ К (рис. 2) и меньшее по сравнению с $EuBaCo_2O_{5.5}$ отрицательное значение асимптотической температуры Кюри $\theta = -32$ К. Близость значений T_C в $EuBaCo_{1.93}O_{5.40}$ и $EuBaCo_2O_{5.5}$ можно объяснить конкуренцией двух факторов. Уменьшение числа Co -ионов должно приводить к понижению T_C , а кислородные вакансии к ее повышению. В работе [3] для состава $EuBaCo_2O_{5.4}$ приводится значение $T_C = 275$ К.

Температурная зависимость обратной восприимчивости в парамагнитной области для $EuBaCo_{1.93}O_{5.40}$ представлена на рис. 1, b. В области $T = 400-650$ К зависимость $\chi^{-1}(T)$ имеет линейный вид с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 6.03 \mu_B$. Эта величина намного меньше экспериментального значения μ_{eff} в $EuBaCo_2O_{5.5}$. Причиной уменьшения μ_{eff} могут быть вакансии в пирамидах и октаэдрах. Вакансии в октоузлах в позициях LS не должны приводить к понижению μ_{eff} , так как LS -состояния являются немагнитными.

Дальнейшее уменьшение числа связей $Co^{3+}-O-Co^{3+}$ в $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$ приводит к изменению баланса между AF- и FM-взаимодействиями. При этом ферромагнитная температура Кюри T_C практически не изменяется, а отрицательная асимптотическая температура Кюри $\theta = -122$ К увеличивается, что указывает на усиление AF-взаимодействий. Температурная зависимость обратной восприимчивости имеет вид, типичный для ферримагнетиков, в которых $T_C < T_N$ [12], (рис. 1, c, рис. 3). Вблизи $T = 417$ К наблюдается небольшой максимум χ , аналогичный зависимости $1/\chi(T)$ в $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ [17] и в легированном $Y(Ba_{0.9}Ca_{0.1})Co_2O_{5.5}$ [18]. Такое поведение $1/\chi(T)$ может быть реализовано в ферримагнетиках или неколлинеарных магнитных структу-

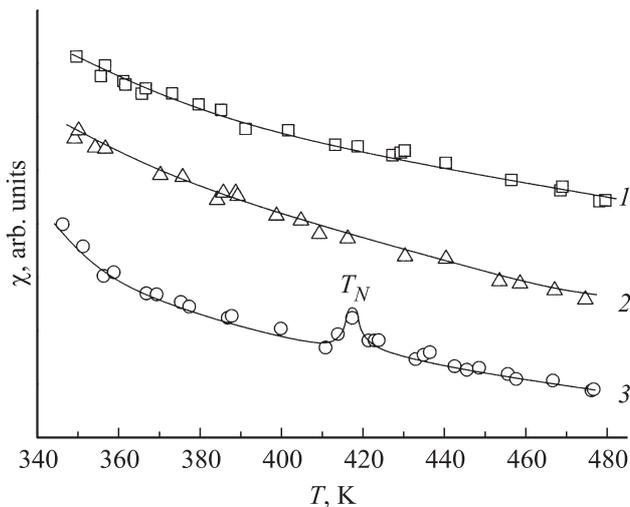


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в поле $H = 2.65 \text{ kOe}$ для образцов: 1 — $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, 2 — $\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$, 3 — $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$.

рах. Согласно симметричному анализу кристаллической решетки ферромагнитные упорядочения магнитных ионов возможны в слоистых кобальтатах [19,20]. При сохранении распределения спиновых состояний $(\text{IS})_{\text{pyr}} + (0.5\text{LS} + 0.5\text{HS})_{\text{oct}}$ эффективный магнитный момент должен быть $\mu_{\text{eff}} = 5.72\text{--}5.92 \mu_B$, что значительно меньше экспериментальной величины. Повышение значения μ_{eff} при увеличении числа Co^{3+} вакансий указывает на спиновые переходы.

3. Спиновые состояния ионов Co^{3+}

В $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при низких температурах в пирамидах находится 50% ионов Co^{3+} в IS-состоянии, а в октаэдрах оставшиеся Co^{3+} ионы распределены поровну в LS- и HS-состояниях [3,11]. Данные по ЯМР в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ подтверждают присутствие всех трех спиновых состояний LS, IS и HS ионов Co^{3+} при $T = 1.2 \text{ K}$ и при комнатной температуре [16]. При повышении температуры и увеличении объема решетки происходят изменения спиновых состояний ионов Co^{3+} . В ряде работ [19–27] рассматривалась вероятность спиновых переходов в слоистых кобальтатах: $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$ или $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$. В первом случае для состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в области $T > T_C$ ближайшими соседями в октаэдрах и пирамидах могут оказаться ионы Co^{3+} с разными спинами (IS и HS), которые обеспечивают FM-обмен. Увеличение FM-взаимодействующих пар $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{--}\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ способствует соотношению $T_C \geq T_N$. Во втором случае увеличение числа пар с одинаковым HS-спином в октаэдрах должно приводить к преобладанию AF-взаимодействий.

Сравним спиновое состояние ионов Co^{3+} в перовскитоподобных соединениях $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и LaCoO_3 . Число обменных связей $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ в элементарной ячейке LaCoO_3 в два раза меньше, чем в слоистом кобальтите.

Температурная зависимость обратной восприимчивости в LaCoO_3 имеет два линейных участка в областях $T = 100\text{--}300 \text{ K}$ и $T = 620\text{--}1100 \text{ K}$ [28,29]. Магнитные измерения указывают на возможность АФ-упорядочения спинов ниже 77 K , однако, нейтронографические исследования не обнаруживают дальнего АФ-порядка. Эффективный магнитный момент при $T < 360 \text{ K}$ равен $3.06 \mu_{\text{eff}}$, что близко к значению $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_B$ для IS состояния всех ионов Co^{3+} и меньше $\mu_{\text{eff}} = 3.46 \mu_B$ для комбинации состояний $0.5(\text{LS}) + 0.5(\text{HS})$ (см. табл. 3). В области $T = 400\text{--}600 \text{ K}$ могут происходить спиновые переходы части ионов Co^{3+} из IS- в HS- или из LS- в IS-состояния. В результате этих переходов восприимчивость увеличивается. Выше 620 K экспериментальное значение $\mu_{\text{eff}} = 3.96 \mu_B$ соответствует присутствию 48% ионов Co в HS- и 52% в IS-состояниях. Спиновое состояние Хунда всех ионов Co ($S = 2$) в LaCoO_3 может реализовываться при высоких температурах $T > 1200 \text{ K}$. Отсутствие дальнего магнитного порядка в LaCoO_3 и более высокая температура перехода в HS-состояние по сравнению с $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ могут быть связаны с более высокой степенью симметрии кристаллической решетки, одинаковым окружением ионов Co^{3+} и меньшим объемом элементарной ячейки (из расчета на формульную единицу), при котором энергии спиновых состояний LS, IS и HS сильно отличаются.

В табл. 2 приведены расчетные значения μ_{eff} в парамагнитной области для различных комбинаций спиновых состояний в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$. Для IS-состояния всех ионов кобальта в слоистых кобальтатах подобно LaCoO_3 эффективный магнитный момент должен быть $\mu_{\text{eff}} = 5.55 \mu_B$, что значительно ниже экспериментальной величины. При сохранении низкотемпературного состояния значение μ_{eff} также должно быть низким. В области $T > 450 \text{ K}$ наиболее вероятны переходы $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ в октаэдрах. Однако даже при полном переходе всех LS-состояний в IS, расчетное значение μ_{eff} все еще ниже экспериментального. Вероятно, часть IS-состояний в октаэдрах переходит в Хундовское (HS) состояние. Экспериментальное значение μ_{eff} соответствует присутствию 64% ионов Co^{3+} в IS и 36% в HS-состояниях от общего числа ионов кобальта. В октаэдрах $\approx 11\%$ Co ионов переходят из IS- в HS-состояние в температурной области $T = 400\text{--}650 \text{ K}$. В случае переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения эффективного магнитного момента для Co^{3+} в LaCoO_3 . (Использованы данные из работ [28,29])

$T, \text{ K}$	$\mu_{\text{eff, exp.}}$	$\mu_{\text{eff, calc.}}$ IS $S = 1$	$\mu_{\text{eff, calc.}}$ 0.5LS + 0.5HS	$\mu_{\text{eff, calc.}}$ HS
			$S = 0 (\text{LS}), S = 2 (\text{HS})$	$S = 2$
340	3.06	2.83	3.46	
> 620	3.96		52%IS + 48%HS	
> 1200	—			4.90

в октаэдрах должно увеличиваться число ближайших HS–O–HS-пар, т.е. должны преобладать AF-взаимодействия, что не согласуется с экспериментальными данными $T_C > T_N$.

Уменьшение числа пар Co^{3+} –O– Co^{3+} в $\text{EuBaCo}_{1.93}\text{O}_{5.40}$ не приводит к изменению соотношения $T_C > T_N$, что указывает на равномерное распределение вакансий. Если бы все Co вакансии располагались в LS-позициях, то μ_{eff} был бы ниже наблюдаемого значения. Малая экспериментальная величина $\mu_{\text{eff}} = 6.03 \mu_B$ связана с недостатком ионов Co^{3+} в обоих окружениях и присутствием LS-состояний. В пирамидах сохраняются IS-состояния, а в октаэдрах из 25% ионов Co^{3+} (LS) $\approx 10\%$ переходят в IS-состояние. Следовательно, вакансии в подрешетках кобальта и кислорода способствуют сохранению LS-состояний.

Дальнейшее уменьшение концентрации Co^{3+} ионов в $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ приводит к повышению значения μ_{eff} . Даже при полном переходе LS \rightarrow IS в октоузлах и сохранении IS-состояния в пирамидах расчетное значение $\mu_{\text{eff}} = 6.04$ – $6.23 \mu_B$ все еще ниже экспериментального μ_{eff} . По-видимому, $\approx 15\%$ IS ионов Co^{3+} в октопозициях переходит в HS-состояние, а в пирамидах сохраняется IS-состояние, следовательно в $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ IS-состояния присутствуют в обоих окружениях, а HS-состояния только в октопозициях.

В работе [9] было показано, что в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ две вакансии кобальта приводят к образованию трех дополнительных вакансий кислорода. Вблизи одной элементарной ячейки с вакансией кобальта формируется кластер из 7–8 ближайших ячеек, в которых имеются структурные искажения. Увеличение дефицита ионов кобальта и связанного с ним кислорода приводит к уменьшению числа обменных связей в октаэдрическом окружении и увеличению числа связей в пирамидах. Увеличение числа пар с AF-взаимодействиями в пирамидах IS–O–IS и в октаэдрах HS–O–HS, приводит к соотношению $T_N > T_C$.

4. Заключение

Слоистые кобальтиты $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$, в которых все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии, в температурной области $T = 200$ – 420 К показывают ферромагнитное упорядочение. При этом не исключена возможность формирования неколлинеарной магнитной структуры. При уменьшении числа обменных связей Co^{3+} –O– Co^{3+} ферромагнитная температура Кюри T_C изменяется слабо, а отрицательные значения асимптотической температуры — довольно сильно. Вклады FM и AF сверхобменных взаимодействий ионов Co^{3+} довольно близки и определяют соотношение $T_C > T_N$ или $T_C < T_N$. Выше T_C антиферромагнитный порядок сохраняется в образце $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ с минимальным числом связей Co–O–Co и максимальным числом структурных нарушений. Структурные

искажения и увеличение объема решетки в слоистых кобальтитах влияют не только на величину и характер обменных взаимодействий, которые зависят от длины и угла связей, но и на спиновое состояние ионов Co^{3+} . Проведенный анализ парамагнитных свойств показал, что в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ в области $T < 650$ К в пирамидах сохраняются IS-состояния. В октоузлах осуществляются постепенные спиновые переходы LS–IS–HS. В стехиометрическом $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и при большом дефиците кобальта и кислорода не исключена вероятность частичного перехода LS \rightarrow HS в октоузлах. Переход всех Co-ионов в HS-состояние Хунда осуществляется при $T > 650$ К. Структурные дефекты приводят к понижению температуры перехода ионов Co^{3+} в высокоспиновое состояние.

Список литературы

- [1] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Yoichi Ando. Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
- [2] B. Raveau, M.D. Motin Seikh, V. Pralong, V. Caignaert. Bulletin Mater. Sci. **32**, 305 (2009).
- [3] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
- [4] Д.Б. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь / Пер. под ред. Б.Е. Левина и С.С. Горелика. Металлургия, М. (1966). 328 с.
- [5] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
- [6] T. Sarkar, V. Pralong, B. Raveau. Phys. Rev. B **83**, 214428 (2011).
- [7] B. Raveau, Ch. Simon, V. Caignaert, V. Pralong, F.X. Lefevre. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10237 (2006).
- [8] A.K. Kundu, V. Pralong, B. Raveau, V. Caignaert. J. Mater. Sci. **46**, 681 (2011).
- [9] С.В. Телегин, С.В. Наумов, О.Г. Резнических, Е.И. Патраков. ФТТ **57**, 2222 (2015).
- [10] M. Respaud, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M.Á.G. Aranda, B. Raquet, J. M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodríguez-Carvajal. Phys. Rev. B **64**, 214401 (2001).
- [11] C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, M.Á.G. Aranda. Phys. Rev. B **65**, 180405 (2002).
- [12] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962) 504 с.
- [13] J.H. Van Vleck. The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, (1952) 384 p.
- [14] C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Grüninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **66**, 020402(R) (2002).
- [15] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. Phys. Rev. B **61**, R13325 (2000).
- [16] H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda. JMMM **272–276**, 581 (2004).
- [17] T.I. Arbuzova, S.V. Telegin, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, O.G. Reznitskih. Solid State Phenom. **215**, 83 (2014).
- [18] G. Aurelio, J. Curiale, R.D. Sánchez, G.J. Cuello. Physica B **398**, 223 (2007).
- [19] D.D. Khalyavin. Phys. Rev. B **72**, 134408 (2005).
- [20] D.D. Khalyavin, D.N. Argyriou, U. Amann, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. Phys. Rev. B **75**, 134407 (2007).

- [21] S. Roy, I.S. Dubenko, M. Khan, E.M. Condon, J. Craig, N. Ali. *Phys. Rev. B* **71**, 024419 (2005).
- [22] M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita, M. Sato, K. Kakurai. *J. Phys.Soc. Jpn.* **72**, 1729 (2003).
- [23] Yu.P. Chernenkov, V.P. Plakhty, V.I. Fedorov, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **71**, 184105 (2005).
- [24] H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu.G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A.A. Gusev, K.V. Lamonova, P. Lemmens, H.-H. Klauss. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 017601 (2008).
- [25] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, I. Mirebeau. *Phys. Rev. B* **66**, 184421 (2002).
- [26] H. Kusuya, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Nakamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3577 (2001).
- [27] W.R. Flavell, A.G. Thomas, D. Tsoutsou, A.K. Mallick, M. North, E.A. Seddon, C. Cacho, A.E.R. Malins, S. Patel, R.L. Stockbauer, R.L. Kurtz, P.T. Sprunger, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **70**, 224427 (2004).
- [28] R.R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky. *Physica* **30**, 1600 (1964).
- [29] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).