

05,07

Неколлинеарная магнитная структура редкоземельных ионов в слоистых кобальтитах

© Н.И. Солин, С.В. Наумов, А. Степанов, А.В. Телегин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: solin@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2026 г.

В окончательной редакции 15 июня 2026 г.

Принята к публикации 15 июня 2026 г.

Предложен магнитный метод определения неколлинеарной магнитной структуры редкоземельных ионов в слоистых кобальтитах. Исследованиями намагниченности при метамагнитном переходе поликристалла DyCoO_3 с известной неколлинеарной структурой показано, что угол наклона α_0 магнитного момента редкоземельного иона к оси кристалла можно оценить из соотношения: $M_s/(gJ) = \cos \alpha_0$, где M_s — намагниченность насыщения, g — фактор Ланде, J — полный магнитный момент иона. Предложенным методом низкие значения магнитного вклада R -ионов в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$) при $T = 2 \text{ K}$ объяснены неколлинеарной магнитной структурой. Показано, что ионы Tb и Dy не являются изинговскими вследствие обменного взаимодействия с ионами Co в магнитном состоянии. При повышении температуры ($T > 130\text{--}150 \text{ K}$) неколлинеарная структура ионов переходит в коллинеарную под влиянием обменного взаимодействия R -ионов с ионами Co в состоянии $S \neq 0$, и R -ионы ведут себя как свободные. Оценено поле магнитной анизотропии $H_A \approx 300 \text{ kOe}$, ответственное за неколлинеарное состояние ионов Dy.

Ключевые слова: неколлинеарная структура, слоистый кобальтит, модель Изинга.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63573.9921

1. Введение

Слоистые кобальтиты $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) привлекают внимание благодаря разнообразию фазовых переходов, наблюдаемых в них: переходы металл–изолятор (MI), парамагнитный (PM), ферромагнитный (FM), антиферромагнитный (AFM) и метамагнитный (MMI) [1–5]. Основным вопросом в этих материалах является определение движущих сил перехода металл–изолятор. В отличие от манганитов, переход MI в кобальтитах не связан с магнитным упорядочением, что является следствием магнитно-активного (ферромагнитного) характера матрицы в случае манганитов и слабомагнитного (диамагнитного) поведения в случае кобальтитов [6].

Физика слоистых кобальтитов определяется взаимодействием между зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы [1–3]. Переходы сопровождаются изменениями спинового состояния ионов Co^{3+} . В $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ присутствуют только ионы Co^{3+} , которые расположены в кристаллической решетке перовскита из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид CoO_5 . В зависимости от соотношений энергий внутриатомного обмена и кристаллического поля ионы Co^{3+} могут находиться либо в низкоспиновом ($S = 0$) состоянии, в состоянии промежуточного спина ($S = 1$) или в высокоспиновом ($S = 2$) состоянии. Во многих кобальтитах разности энергий между спиновыми состояниями малы и легко преодолеваются изменениями

температуры, приводящей к трансформации спинового состояния [1–3].

Редкоземельные ионы в слоистых кобальтитах принято считать свободными невзаимодействующими ионами. Это устоявшееся мнение опирается, в частности, на измерения намагниченности $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.40}$, где магнитный момент Gd^{3+} при низких температурах действительно близок к значению свободного иона [7]. Однако для других редкоземельных ионов это предположение не выполняется. Например, в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ при 1.5 K магнитный момент иона Tb^{3+} , определенный методом нейтронной порошковой дифракции, составляет лишь $\sim 5.6 \mu_B$, что значительно ниже теоретического значения $9.0 \mu_B$ для свободного иона Tb^{3+} [8]. Низкие значения эффективного магнитного момента R -ионов при низких температурах наблюдались в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($R = \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [5,9–11]. В монокристаллах $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ намагниченность ионов Tb^{3+} при 2 K почти вдвое меньше ожидаемой для свободных ионов Tb^{3+} . В то же время при более высоких температурах ($170\text{--}220 \text{ K}$) магнитная восприимчивость хорошо описывается моделью свободного иона Tb^{3+} [12,13]. Схожее поведение обнаружено в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$: при $T = 5 \text{ K}$ эффективный магнитный момент иона Dy^{3+} вдвое меньше теоретического значения, тогда как при высоких температурах ($T > 150 \text{ K}$) он соответствует свободному иону Dy^{3+} [14].

Для объяснения свойств $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49}$ при низких температурах предложена модель неколлинеарной (на-

клонной) магнитной структуры: магнитные моменты ионов Dy^{3+} расположены в двух кристаллографических неэквивалентных позициях и образуют АФМ-упорядочение с наклонным расположением магнитных моментов относительно друг к другу [14]. В этом случае внешнее магнитное поле взаимодействует лишь с проекцией полного магнитного момента J на направление поля J_z , что приводит к кажущемуся уменьшению магнитного момента редкоземельного иона. При повышении температуры неколлинearная структура разрушается (из-за взаимодействия ионов Dy и Co) и ионы Dy начинают вести себя как свободные.

Возникают вопросы: являются ли редкоземельные ионы в слоистых кобальтитах действительно „свободными“ и невзаимодействующими и чем обусловлено снижение их эффективного магнитного момента при низких температурах?

Данная работа направлена на выяснение причины аномально низких значений магнитного вклада редкоземельных ионов ($R = Pr, Nd, Tb, Dy$) в слоистых кобальтитах $RBaCo_2O_{5.50}$ [5,8–14] при низких температурах. За основу принята неколлинearная модель редкоземельных ионов, предложенная в работе [14]. Обычно неколлинearная магнитная структура и углы наклона ионов определяются из дорогостоящих и сложных нейтронных исследований. В данной работе предложен альтернативный — магнитный — метод оценки угла наклона магнитного момента редкоземельных ионов. Исследованиями намагниченности при метамагнитном переходе в поликристалле ортокобальтита $DyCoO_3$, который обладает известной неколлинearной структурой и свойствами модели Изинга, показано, что угол наклона α_0 магнитного момента редкоземельного иона к оси кристалла можно оценить из намагниченности насыщения. Получено хорошее соответствие углов наклона, определенных из магнитных и нейтронных исследований $DyCoO_3$.

Необычное поведение магнитного вклада редкоземельных ионов в слоистых кобальтитах объяснено неколлинearной магнитной структурой ионов при низких температурах, переходящей в коллинearную при высоких температурах из-за обменного взаимодействия редкоземельных ионов с ионами кобальта. С помощью предложенной модели оценены углы наклона магнитного момента ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} при 2 К в монокристалле $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ и в поликристалле $DyBaCo_2O_{5.52}$ с неколлинearной магнитной структурой ионов. Выше $T_{trans} \approx 130–150$ К в $DyBaCo_2O_{5.52}$ угол наклона магнитных моментов ионов Dy^{3+} становится равным нулю, происходит превращение неколлинearной структуры в коллинearную, и магнитные свойства описываются моделью свободных ионов Dy^{3+} . Из величины T_{trans} и качественных соображений оценено поле магнитной анизотропии $H_A \approx 300–400$ кОе, ответственное за наклонное расположение магнитного момента иона Dy^{3+} . Низкая величина H_A показывает, что слоистый кобальтит $DyBaCo_2O_{5.52}$ не обладает свойствами модели Изинга. Экспериментально достижимые магнитные поля

до 90 кОе влияют на угол наклона ионов. Оценки H_A из электронной структуры [15] ортокобальтита $DyCoO_3$, обладающего свойствами модели Изинга, дают величину на порядок больше: $H_A \approx 2500$ кОе. Предполагается, что предлагаемая модель может объяснить необычное поведение намагниченности в слоистых кобальтитах с другими редкоземельными ионами (например, Pr, Nd, Ho).

2. Методика исследований и основная модель

Особенности магнитного поведения R -ионов в слоистых кобальтитах характерны также для других редкоземельных соединений — ортокобальтитов ($TbCoO_3$, $DyCoO_3$) и алюминатов ($TbAlO_3$, $DyAlO_3$). Эти соединения являются антиферромагнетиками с температурой Нееля $T_N = 3.4–3.8$ К и демонстрируют метамагнитные переходы и низкие значения намагниченности при $T < T_N$ [15–19]. Они имеют структуру искаженного перовскита (пространственная группа $Pbnm$). Их магнитные свойства успешно описываются в рамках модели Изинга, в которой магнитный момент редкоземельного иона закреплен под фиксированным углом α_0 к кристаллографической оси кристалла (см. ссылки в работе [19]). В алюминатах и ортокобальтитах магнитные моменты ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} с хорошей точностью можно рассматривать как изинговские с осью анизотропии, лежащей в плоскости ab под углом α_0 к a -оси (рис. 1). Магнитный момент m при этом равен:

$$M = \mu^* \cos \alpha_0, \quad (1)$$

где $\mu = J \cdot g$ — магнитный момент иона, J — полный угловой момент, g — фактор Ланде. Знак $\pm$ соответствует двум разным кристаллографически неэквивалентным позициям ионов [17–19].

Фактически изингоподобная модель исходит из предположения, что магнитные моменты ионов в двух кристаллографически неэквивалентных позициях образуют фиксированный угол друг с другом. Направления моментов закреплены исключительно высокой магнитной кристаллографической анизотропией [17,19] и не зависят от поля. Вследствие неколлинearной структуры внешнее поле взаимодействует только с проекцией полного момента J на свое направление, что приводит к кажущемуся уменьшению магнитного момента R -иона от $\mu = J \cdot g$ до $m = J \cdot g \cdot \cos \alpha_0$.

Антиферромагнитная структура таких соединений при температурах $T \ll T_N$, установленная из нейтронных исследований [15,16,20], обычно описывается в модели четырех подрешеток, в которой подрешетки ионов 1 и 2, 3 и 4 поляризованы в легкой плоскости ab в противоположных направлениях (состояние А на рис. 1). Такую структуру можно представить в виде двух коллинearных антиферромагнетиков, направленных под углом $\pm \alpha_0$ к a оси [15–19]. В магнитном поле выше некоторого

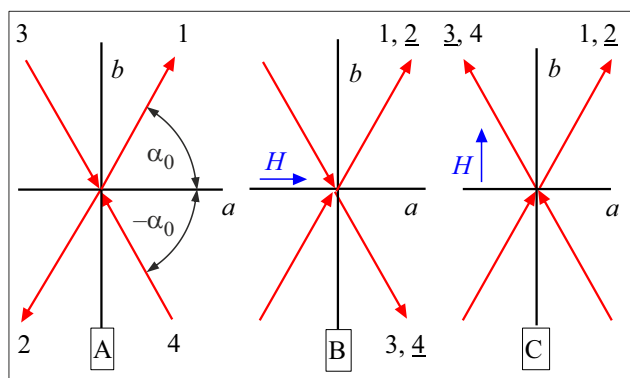


Рис. 1. Направления магнитных моментов R -ионов в плоскости ab в ортоалюминатах и ортокобальтатах. Обозначение А соответствует AFM-состоянию в конфигурации $Gx\bar{A}y$ при $H = 0$; В и С — метамagnetному состоянию для поля, направленного вдоль осей a и b . Для DyCoO_3 угол наклона $\alpha_0 = 60\text{--}62^\circ$ определен методом дифракции нейтронов [15,16].

порогового значения H_{thr} порядка нескольких кОе происходит ориентационный метамagnetный переход: одновременный разворот магнитных моментов, при котором два коллинеарных AFM превращаются в два коллинеарных FM с легкой осью вдоль оси антиферромагнетизма, то есть под углом $\pm\alpha_0$ к оси кристалла [16]. При метамagnetном переходе из состояния А в состояние В (рис. 1) происходит одновременный разворот магнитных моментов ионов R^{3+} на подрешетках 2 и 4. Переход из состояния А в состояние С включает одновременный разворот магнитных моментов R -ионов на подрешетках 2 и 3 (магнитное поле направлено вдоль осей a и b соответственно).

Из термодинамической теории AFM следует [19], что наибольший скачок намагниченности при метамagnetном переходе происходит, если магнитное поле направлено вдоль легкой оси — вдоль оси антиферромагнетизма, то есть под углом $\pm\alpha_0$ к оси кристалла. Эксперименты на монокристаллах алюминатов $R\text{AlO}_3$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$), обладающих свойствами модели Изинга, показывают, что переход из AFM- в FM-состояние вдоль легкой оси происходит не резко, а намагниченность достигает насыщения M_{sat} в полях $H_{\text{eff}} \approx 10\text{--}15$ кОе [17,18]. Величина H_{eff} обусловлена собственными процессами, связанными с влиянием окружающих ионов и взаимодействием с магнитными подрешетками [17–19]. Намагниченность в магнитном поле плавно стремится к насыщению M_{sat} , определяемому в изингоподобной модели выражением:

$$M_{\text{sat}} = \mu \cos \alpha_0. \quad (2)$$

Учитывая, что большинство исследований слоистых кобальтитов выполнено на поликристаллах, рассмотрим процесс перехода из AFM-состояния в FM-состояние в поликристаллах. Антиферромагнитный поликристалл состоит из мелких монокристаллов (кристаллитов), ориентации магнитных моментов которых распределены

хаотически относительно направления приложенного магнитного поля. Для простоты предположим, что магнитное поле приложено вдоль длинной оси тонкого цилиндра, что позволяет пренебречь размагничивающими полями. При достижении порогового значения H_{thr} метамagnetный переход в первую очередь происходит в тех кристаллитах, чья легкая ось (ось AFM, направленная под углом α_0 к кристаллографической оси кристаллита), совпадает с направлением поля.

В кристаллитах, легкая ось которых отличается от направления магнитного поля, метамagnetный переход происходит, если проекция поля на эту ось превышает H_{thr} . Выигрыш в энергии Зеемана требует, чтобы ориентация магнитного момента кристаллитов после метамagnetного перехода — перехода в FM-состояние части кристаллитов — была близка к направлению приложенного поля. С увеличением поля кристаллиты сохраняют свою пространственную ориентацию, но векторы их намагниченности постепенно поворачиваются к направлению поля. Вследствие этого намагниченность поликристалла будет постепенно приближаться к максимальному значению — намагниченности насыщения в изингоподобной модели, определяемой выражением (2). Это отчасти напоминает намагничивание кристаллитов с магнитной анизотропией в FM поликристаллах, с той разницей, что в нашем случае антиферромагнетик сначала переводится магнитным полем в ферромагнитное состояние.

В нейтронных экспериментах на поликристаллах магнитный момент μ иона определяют из выражения (1) [15–20]. Аналогично намагниченность насыщения M_{sat} может служить основой для оценки угла наклона α_0 по формуле (2) при известной величине μ магнитного момента иона. В работе предлагается описывать экспериментальные значения намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ при метамagnetном переходе как изменение угла наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$, определяемого выражением (3):

$$M_{\text{exp}}(H)/M_{\text{theor}}(H) = \cos(\psi_{\text{eff}}). \quad (3)$$

Теоретическое значение намагниченности $M_{\text{theor}}(H)$ можно определить из функции Бриллюэна $B_J(x)$ для намагниченности M при параметрах x свободного R -иона [21]:

$$M = N_A g \mu_B J B_J(x), \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, $x = g J \mu_B H / kT$, g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана. Величина ψ_{eff} в неколлинеарных структурах в больших полях будет приближаться к углу наклона α_0 редкоземельного иона.

В данной работе предлагаемый метод оценки угла наклона подтвержден исследованиями метамagnetного перехода на поликристалле кобальтита DyCoO_3 с известной магнитной структурой ионов Dy^{3+} , определенной дифракцией нейтронов. Кроме того, эксперимент и расчеты подтверждают, что ионы Dy^{3+} в DyCoO_3 обладают свойствами модели Изинга [15,16]. Углы наклона магнитного момента ионов Dy^{3+} , определенные

предлагаемым методом и нейтронными методами, близки друг к другу. С помощью предложенного метода проведен анализ метамгнитного перехода в слоистых кобальтитах — поликристалле $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и монокристалле $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$. Результаты свидетельствуют о неколлинеарной магнитной структуре ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} в этих соединениях при низких температурах.

3. Изготовление образцов и методики исследований

Поликристаллические образцы DyCoO_3 были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных материалов использованы оксиды: Co_3O_4 (ос.ч.) и Dy_2O_3 (99.99%). Смесь исходных материалов, взятая в стехиометрических соотношениях, перемешивалась в агатовой ступке до полной гомогенизации. Полученную смесь отжигали в течение 36 h при температурах от 900 до 1030 °C в потоке кислорода с промежуточными перетирками и постепенным повышением температуры. После серии отжигов полученные поликристаллические образцы были измельчены и спрессованы в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 2 mm при давлении 100 МПа, а затем спечены при 1030 °C в потоке кислорода в течение 12 h.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в CrK_α -излучении. Образцы DyCoO_3 были однофазными и имели орторомбическую структуру (пространственная группа $Pnma$, № 62). Параметры элементарной ячейки DyCoO_3 были уточнены в программном пакете PowderCell 2.4 [22] и составили: $a = 5.426(6)$ Å, $b = 7.415(9)$ Å, $c = 5.186(9)$ Å.

Тем же методом был приготовлен и аттестован поликристалл $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, близкий по составу образцу $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.49(1)}$, исследованному в работе [14].

4. Магнитные свойства и метамгнитный переход в DyCoO_3

DyCoO_3 имеет искаженную структуру перовскита ромбической симметрии. Согласно нейтронографическим исследованиям [16], при низких температурах в этом соединении формируется неколлинеарная антиферромагнитная (AFM) четырехподрешеточная структура ионов Dy^{3+} , спины которых расположены в плоскости ab кристалла (рис. 1). Методом нейтронной дифракции определен угол между магнитным моментом Dy^{3+} и осью a : $\alpha_0 = 60^\circ$ при $T < T_N = 3.6$ K. При низких температурах ионы Co^{3+} диамагнитны (низкоспиновое состояние, $S = 0$). AFM-упорядочение ионов Dy^{3+} обусловлено в основном классическим диполь-дипольным взаимодействием, а не обменным. Кроме того, нейтронная дифракция в магнитном поле показала, что DyCoO_3 обладает свойствами модели Изинга и метамгнетизмом типа „переворот“ [16].

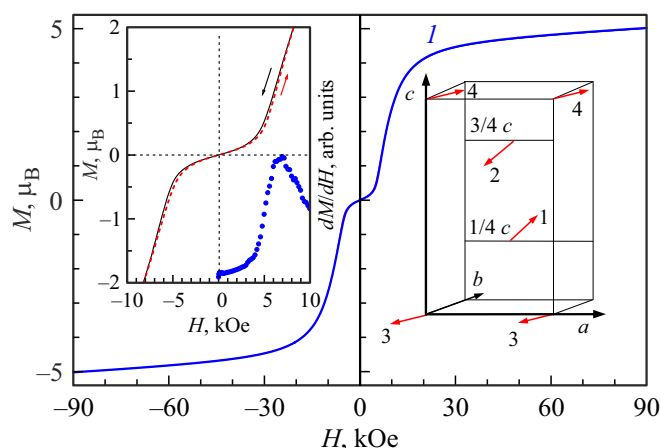


Рис. 2. Зависимость намагниченности поликристалла DyCoO_3 от магнитного поля при 2 K. Левая вставка: левая ось — гистерезисное поведение, правая ось — производная намагниченности dM/dH поликристалла DyCoO_3 при 2 K. Правая вставка: схематическое изображение магнитной структуры DyCoO_3 , магнитные моменты ионов Dy^{3+} расположены в плоскости ab , c — параметр решетки вдоль легкой оси [15,16].

Расчеты кристаллического поля и магнетизма DyCoO_3 из первых принципов показали, что основным состоянием иона Dy^{3+} является дублет, отделенный от возбужденных состояний энергетической щелью ≈ 350 K (29.8 meV), и обладающий сильно анизотропным g -фактором: $g_x = 19.44$, $g_y \approx 0$, $g_z \approx 0$. Поэтому при низких температурах магнитные моменты Dy^{3+} (как и Tb^{3+}) можно рассматривать как изинговские с осью анизотропии в плоскости ab под углом $\pm 62^\circ$ к a -оси. Получено хорошее согласие теории с экспериментом [15].

На рис. 2 (кривая 1) приведена петля намагниченности поликристалла DyCoO_3 при 2 K. Намагниченность слабо растет до $H \approx 4$ kOe, затем резко увеличивается до $H \sim 15$ –25 kOe. Далее намагниченность монотонно увеличивается, принимая при $H \approx \pm 90$ kOe значение примерно вдвое меньше теоретического значения для свободного иона Dy^{3+} ($10 \mu_B$). Гистерезис $M(H)$ наблюдается лишь в интервале 3–7 kOe, что объясняется фазовым переходом первого рода. Отсутствие коэрцитивной силы указывает на то, что все ионы Co^{3+} находятся в немагнитном (низкоспиновом) состоянии. Производная dM/dH показывает: метамгнитный переход начинается при $H_{\text{thr}} \approx 4$ kOe и наиболее резко протекает при 6–7 kOe.

На правой вставке рис. 2 схематически изображена четырехподрешеточная магнитная структура DyCoO_3 по данным нейтронных исследований [15,16]. Моменты ионов Dy^{3+} в подрешетках (1), (2) и (3), (4) лежат в плоскости ab , поляризованы противоположно и находятся в двух кристаллографически магнитно-неэквивалентных положениях; их магнитные оси связаны зеркальным отражением в плоскости ac (рис. 4 в работе [15]). Такая AFM-структура относится к неколлинеарному типу $Gx\text{Ay}$ (конфигурация A на рис. 1) [15,16].

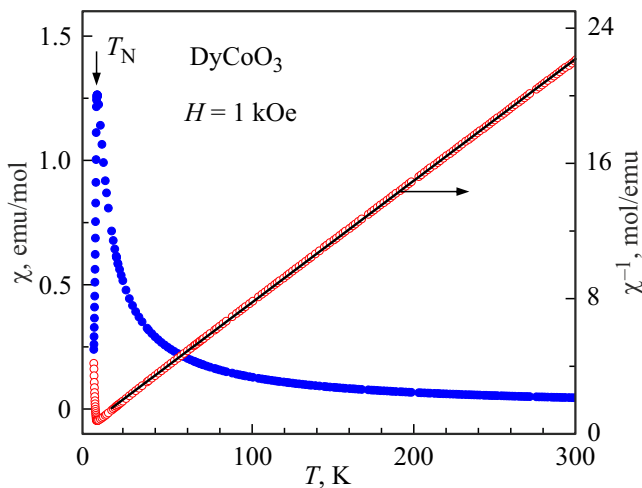


Рис. 3. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости χ (левая ось) и обратной парамагнитной восприимчивости χ^{-1} (правая ось) поликристалла DyCoO_3 в магнитном поле $H = 1$ kOe.

Моменты Dy^{3+} образуют с a -осью угол $\alpha = \pm 60^\circ$ и, как показано в работе [16], обладают свойствами модели Изинга и метамагнетизмом типа „переворот“.

На рис. 3 приведены результаты исследований магнитной восприимчивости $\chi(T) = M_{\text{exp}}/H$ поликристалла DyCoO_3 в магнитном поле 1 kOe. Измерения были проведены после охлаждения образца в нулевом магнитном поле до 2 K (режим ZFC). Парамагнитное поведение $\chi(T)$ и затем резкий спад (левая ось) свидетельствуют о возникновении AFM упорядочения при $T_N = 3.6$ K, согласующийся с известными литературными данными [15,16].

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в широком интервале температур $T \approx 15\text{--}300$ K в поле 1 kOe (правая ось рис. 3) описывается законом Кюри–Вейса с парамагнитной температурой $\theta_{\text{PM}} = -(7.5 \pm 0.1)$ K и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 10.56(10) \mu_B$. Измерения проведены в режиме ZFC:

$$\chi \sim \mu_{\text{eff}}^2 / (T - \theta_{\text{PM}}). \quad (5)$$

Отрицательное значение парамагнитной температуры θ_{PM} свидетельствует об AFM характере магнитных взаимодействий DyCoO_3 . Величина $\mu_{\text{eff}} = 10.56(10) \mu_B$ соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 10.65 \mu_B$ иона Dy^{3+} в основном состоянии ${}^6\text{H}_{15/2}$. Результат показывают, что в поликристалле DyCoO_3 ионы Co^{3+} находятся в немагнитном ($S = 0$) состоянии, магнитные свойства DyCoO_3 определяются ионами Dy^{3+} .

На рис. 4 приведены результаты исследований намагниченности $M(H)$ при метамагнитном переходе в поликристалле DyCoO_3 . Намагниченность (рис. 4) слабо растет до $H_{\text{MMI}} \approx 4$ kOe, после чего резко возрастает. В области $H \approx 25\text{--}30$ kOe намагниченность моно-

тонно увеличивается от $M \approx 4.5 \mu_B$ до $M \approx 5 \mu_B$ при $H = 90$ kOe, что вдвое меньше намагниченности свободного иона Dy^{3+} .

Как видно из вставки рис. 4, магнитная восприимчивость $\chi(H) = M/H$ поликристалла DyCoO_3 , в отличие от поведения $M(H)$ на рис. 4, ведет себя немонотонно. Восприимчивость слабо растет до $H_{\text{MMI}} \sim 4$ kOe, затем резко возрастает при метамагнитном переходе, достигает максимума при $H = H_{\text{eff}} \sim 10$ kOe, затем плавно уменьшается. Такое поведение $\chi(H)$ можно объяснить тем, что в реальных образцах метамагнитный переход происходит не резко, а плавно в некотором интервале магнитных полей. Значения $\chi(H) = M/H$ при $H = H_{\text{eff}}$ уменьшаются, так как значения намагниченности $M(H)$ при $H = H_{\text{eff}}$ близки к максимальным значениям и слабо увеличиваются с ростом поля. Величина H_{eff} определяется собственными процессами (влиянием окружения и взаимодействием с магнитными подрешетками) [17,18]. Каждая из четырех магнитных подрешеток Dy^{3+} может быть переориентирована внешним полем, и ширина перехода для них различна [18,19]. Величина H_{eff} характеризует верхнюю границу метамагнитного перехода. В образцах конечных размеров к этим процессам добавляется поле размагничивания. Для завершения перехода из AFM- в FM-состояние необходимо поле, превышающее H_{eff} . По существу, H_{eff} определяет энергию связи R-ионов с магнитной подсистемой.

На правой оси рис. 4 сплошной линией (кривая ϕ_{eff}) показано изменение эффективного угла наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$, рассчитанного по формуле (3). Видно, что угол $\psi_{\text{eff}}(H)$ резко уменьшается, испытывает изменение наклона вблизи $H \sim H_{\text{MMI}} \approx 4$ kOe, далее резко уменьшается при увеличении поля до $H \sim H_{\text{eff}} \approx 10$ kOe, далее продолжает уменьшаться и только выше 30 kOe медленно приближается к $\psi_{\text{eff}} \approx 60^\circ$ при $H = 90$ kOe. Это значение хорошо соответствует углу $\alpha_0 = 60\text{--}62^\circ$,

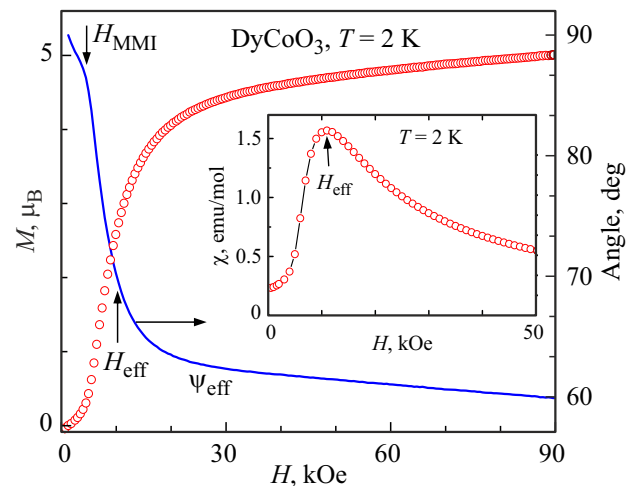


Рис. 4. Намагниченность $M_{\text{exp}}(H)$ (левая ось) и эффективный угол наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$ иона Dy^{3+} (правая ось) поликристалла DyCoO_3 при $T = 2$ K. Вставка: начальная часть магнитной восприимчивости $\chi(H)$.

определенному для иона Dy^{3+} из нейтронных исследований $DyCoO_3$ (рис. 1) [15,16].

Согласно модели Изинга [19], в монокристалле в магнитном поле вдоль легкой оси, немного превышающем H_{eff} , намагниченность должна достигать насыщения. Из рис. 4 видно, что в поликристалле при увеличении магнитного поля намагниченность монотонно увеличивается, а угол $\psi_{eff}(H)$ продолжает медленно уменьшаться.

Нужно отметить, что редкоземельные ионы обладают высокими значениями поля магнитной анизотропии ~ 40 kOe [12,13]. Вследствие этого в поликристаллах (и в монокристаллах вдоль трудных направлений) для насыщения намагниченности будут необходимы достаточно большие магнитные поля. Это один из недостатков предложенной методики. Из-за кристаллитов с высокой магнитной анизотропии намагниченность образца $DyCoO_3$ при $H = 90$ kOe еще не достигает насыщения, и ψ_{eff} не выходит на постоянное значение.

Отсутствие коэрцитивной силы указывает (рис. 2 и 4), что ионы Co в исследованном образце $DyCoO_3$ находятся в немагнитном (низкоспиновом) состоянии, влиянием их на угол наклона $\psi_{eff}(H)$ на рис. 4 можно пренебречь.

Таким образом, предложенный магнитный метод оценки угла наклона R -ионов в поликристаллах обоснован и экспериментально подтвержден. Может возникнуть вопрос о его применимости для объяснения аномалий магнитных свойств слоистых кобальтитов в рамках изингоподобной модели.

Слоистые кобальтиты $RBaCo_2O_{5.50}$ ($R = Tb, Dy$) синтезированы замещением половины R -ионов в материнском соединении $RCoO_3$ на ионы Ba большего размера при недостатке кислорода [1]. Неколлинеарная AFM-структура R -ионов и их изингоподобное поведение в $RCoO_3$ ниже T_N установлены методом нейтронной дифракции [15,16]. Оба соединения $RCoO_3$ и $RBaCo_2O_{5.50}$ имеют структуру искаженного перовскита ($Pbnm$). Расчеты кристаллического поля и магнетизма $RCoO_3$ показывают, что ионы Dy^{3+} и Tb^{3+} при низких температурах можно рассматривать как изинговские [15]. Основной признак неколлинеарной структуры в изингоподобной модели — пониженные значения магнитного момента R -ионов по сравнению с моментами свободного иона. Вышесказанное позволяет предположить, что слоистые кобальтиты могут наследовать свойства материнского соединения.

5. Магнитные свойства и метамангнитные переходы в слоистых кобальтитах $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ и $DyBaCo_2O_{5.52}$

В этом разделе приведены результаты исследований магнитных свойств в монокристалле $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ и в поликристалле $DyBaCo_2O_{5.52}$. Данные намагниченности монокристалла взяты из рис. 3 работы [12].

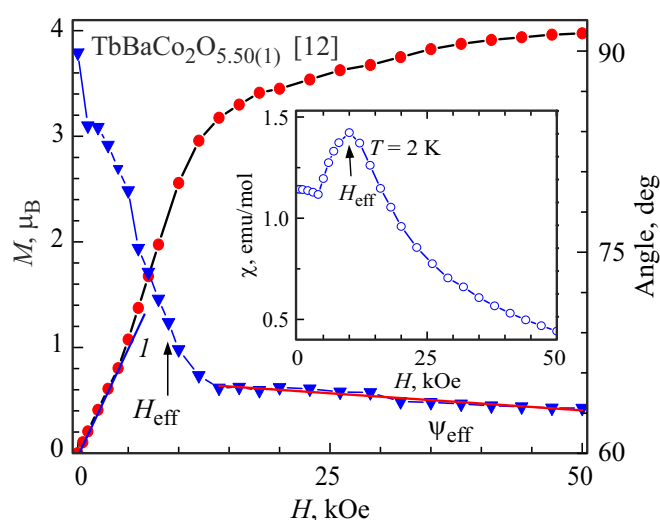


Рис. 5. Зависимость намагниченности (левая ось) и эффективного угла наклона $\psi_{eff}(H)$ магнитного момента иона Tb^{3+} (правая ось) от магнитного поля при $T = 2$ K. Вставка: начальная часть магнитной восприимчивости $\chi(H)$. Монокристалл $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$, $T = 2$ K.

Согласно данным [12], монокристаллы $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ были выращены методом спонтанной кристаллизации и имели форму прямоугольных параллелепипедов. Температура AFM-упорядочения $T_N = 3.44$ K определена из исследований магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в поле 1 kOe. Ниже 30 K зависимость $\chi^{-1}(T)$ следует закону Кюри–Вейса с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 9.8 \mu_B$ и парамагнитной температурой $\theta_{PM} = -2.3$ K. Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ кристаллов $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ при низких температурах обусловлена в основном ионами Tb^{3+} , так как значение $\mu_{eff} = 9.8 \mu_B$ близко к теоретическому значению для свободного иона Tb^{3+} ($9.72 \mu_B$). В то же время намагниченность поликристалла $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ при 2 K в полях до 50 kOe не описывается моделью свободного иона (однако при 170–220 K такое описание становится возможным) [12].

На рис. 5 символами показана намагниченность монокристалла $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$ при $T = 2$ K (сплошная линия проведена для наглядности). Поле направлено вдоль легкой оси (ось c) кристалла [12]. До $H \approx 4.5$ kOe намагниченность слабо растет (прямая линия 1 на рис. 5), затем резко увеличивается в интервале $H \approx 6–14$ kOe, после чего продолжает монотонно возрастать и при $H = 50$ kOe остается более чем вдвое ниже намагниченности свободных ионов Tb^{3+} , и равным около $M_{sat} \approx 4 \mu_B$. Такое поведение объяснено авторами метамангнитным переходом в модели Изинга с пороговым полем $H_{MMI} \approx 4.5$ kOe [12]. Отсутствие „ступеньки“ перед переходом (как и в $DyBaCo_2O_{5.52}$, см. ниже) может быть объяснено влиянием ферромагнитных частиц, возникающих из-за нестехиометрии по кислороду в $TbBaCo_2O_{5.50(1)}$.

На вставке рис. 5 показана начальная часть магнитной восприимчивости $\chi(H) = M/H$ того же кристалла. Видно, что метамангнитный переход начинается при $H \geq 4$ кОе, а его верхняя граница составляет $H_{\text{eff}} \sim 10$ кОе.

На правой оси рис. 5 сплошной линией (кривая ψ_{eff}) метамангнитный переход в монокристалле $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$ описан как изменение эффективного угла наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$, определенного из выражения (3). Видно, что ψ_{eff} резко уменьшается при увеличении поля до $H \approx 12$ – 13 кОе, а затем медленно снижается до $\approx 63^\circ$ при $H = 50$ кОе. На всем этом интервале угол монотонно уменьшается на 1 – 1.5 градуса, а намагниченность при этом возрастает от $\sim 3 \mu_B$ до $4 \mu_B$. Обратим внимание, что величина $H = 12$ – 13 кОе близка к величине $H_{\text{eff}} = 10$ кОе, определенной из поведения $\chi(H)$ (см. вставку рис. 5). Можно предположить, что эти поля, по-видимому, характеризуют энергию связи подрешеток с магнитной подсистемой.

Согласно предложенной нами методике, низкие значения намагниченности насыщения в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$, вызваны неколлинеарной магнитной структурой ионов Tb^{3+} , которые закреплены углом наклона $\alpha_0 \approx \psi_{\text{eff}}(H = 50 \text{ кОе}) \approx 63^\circ$ к оси кристалла. Магнитный момент иона Tb^{3+} , определенный из выражения (2), принимает значение $\mu = M_{\text{sat}} / \cos \alpha_0 \approx 8.88 \mu_B$, близкое к магнитному моменту иона Tb^{3+} , равному $9 \mu_B$ [23]. Этот результат показывает, что пониженный магнитный момент ионов Tb при низких температурах обусловлен не взаимодействием с кобальтом, а геометрией наклона моментов.

Угол наклона $\psi_{\text{eff}}(H = 50 \text{ кОе}) \approx 63^\circ$ означает, что направления магнитного момента ионы Tb^{3+} закреплены под этим углом вдоль оси кристалла. Фактически это означает (рис. 1 и 2), что ионы Tb^{3+} расположены наклонно друг другу под углом ($\varphi = 90^\circ - \alpha_0$ или $2\alpha_0$) в двух кристаллографически магнитно-неэквивалентных положениях. Согласно модели Изинга, в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$ в магнитном поле несколько выше $H > H_{\text{eff}} = 10$ кОе после метамангнитного перехода должно устанавливаться состояние с постоянной величиной намагниченности, соответствующей выражению (2).

В модели Изинга направления магнитных моментов закреплены исключительно высокой магнитной кристаллографической анизотропией [17,19] и не зависят от поля. Уменьшение угла наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$ в магнитном поле от 14 до 50 кОе на рис. 4 можно объяснить тем, что направления моментов в данном случае закреплены полями магнитной анизотропии меньшей величины. Вследствие нестехиометрии по кислороду в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$ в нем присутствуют ионы Co разных валентностей и обменное взаимодействие их с ионами Tb может повлиять на изинговское поведение ионов.

Ниже приведены магнитные свойства поликристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Из температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T) = M/H$ в магнитном поле $H = 1$ кОе была определена температура AFM упоря-

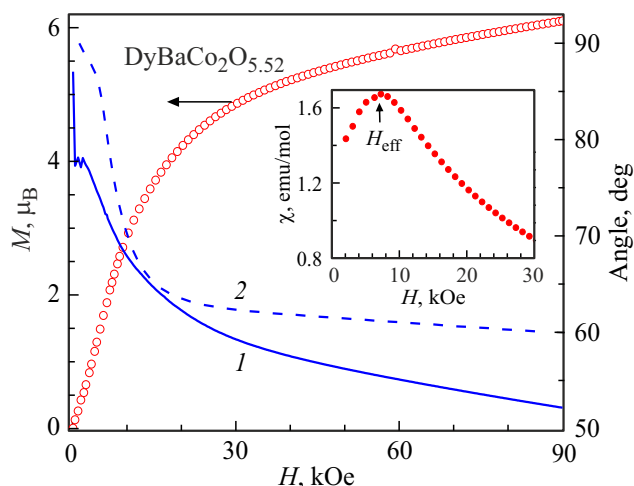


Рис. 6. Зависимость намагниченности (левая ось) и эффективного угла наклона магнитного момента иона Dy^{3+} в кобальтатах $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и DyCoO_3 (кривые 1 и 2 на правой оси) от магнитного поля. Вставка: начальная часть магнитной восприимчивости $\chi(H)$ монокристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Поликристаллы, $T = 2$ К.

дочения $T_N = 2.9$ К слоистого кобальтита $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Измерения χ были проведены после охлаждения образца в нулевом магнитном поле до 2 К (режим ZFC). При температурах ниже 25 К поведение $\chi^{-1}(T)$ описывается законом Кюри–Вейса с парамагнитной температурой $\Theta_{\text{PM}} = -4,9$ К и с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 11.1 \mu_B$, превышающим теоретическое значение $\mu_{\text{theor}} = 10.65 \mu_B$ свободного иона Dy^{3+} . Из содержания кислорода в поликристалле $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ следует, что в нем содержатся ионы Co^{3+} и Co^{4+} . Результаты показывают, что намагниченность $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при низких температурах в основном обусловлена ионами Dy^{3+} , разница между теоретическим и экспериментальным значениями μ_{eff} связана присутствием ионов Co^{3+} и Co^{4+} в магнитном $S \neq 0$ состоянии. Отрицательная величина Θ_{PM} указывает на AFM характер взаимодействия ионов Dy^{3+} .

Поведение магнитной восприимчивости $\chi(H)$ в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при 2 К (вставка рис. 6) имеет немонотонный вид: $\chi(H)$ резко увеличивается до максимальной величины при $H_{\text{eff}} \approx 7$ кОе и далее монотонно уменьшается. Величина H_{eff} , характеризующая верхнюю границу метамангнитного перехода, по-видимому, занижена из-за влияния FM частиц.

На рис. 6 символами показано поведение намагниченности $M(H)$ при метамангнитном переходе в слоистом кобальтите $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при 2 К. Измерения были проведены после охлаждения образца в нулевом магнитном поле (режим ZFC). Намагниченность образца резко возрастает в магнитном поле выше ~ 5 – 6 кОе, далее монотонно возрастает с увеличением магнитного поля и при $H = 90$ кОе принимает значения около $6.1 \mu_B$, существенно меньше ожидаемого магнитного

момента свободного иона Dy^{3+} , равного $10\mu_B$. Резкое возрастание намагниченности и отсутствие ступеньки перед метамагнитным переходом объясняются влиянием ионов Co^{4+} : Общепринято, что двойной обмен между ионами Co^{3+} и Co^{4+} ведет к образованию ФМ-кластеров (ссылки в работе [6]). ФМ частицы с ионами Co^{4+} намагничиваются в малых полях и скрывают „ступеньку“ намагниченности перед метамагнитным переходом. Из производной намагниченности dM/dH оценено пороговое поле метамагнитного перехода в поликристалле $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.51}$ с величиной $H_{\text{mmi}} \approx 5\text{ kOe}$.

На рис. 6 приведены зависимости угла наклона ψ_{eff} магнитного момента ионов Dy^{3+} от магнитного поля в поликристаллах $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и DyCoO_3 при 2 К. Поведение $\psi_{\text{eff}}(H)$ для $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ имеет типичный для поликристалла вид. Величина $\psi_{\text{eff}}(H)$ монотонно уменьшается с увеличением магнитного поля до $\psi_{\text{eff}}(H) \approx 52^\circ$ при $H = 90\text{ kOe}$. Результаты соответствуют неколлинеарной структуре ионов Dy^{3+} в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Экспериментальное значение магнитного момента Dy, определенное предложенным методом из выражения (2), равно $9.9\mu_B$ и близко к магнитному моменту иона Dy^{3+} , равному $10\mu_B$ [23]. Этот результат показывает, что пониженный магнитный момент ионов Dy при низких температурах обусловлен не взаимодействием с кобальтом, а геометрией наклона моментов.

Низкие значения намагниченности насыщения в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, согласно предложенной методике, вызваны неколлинеарной магнитной структурой ионов Dy^{3+} с углом наклона $\alpha_0 \approx \psi_{\text{eff}}(H = 90\text{ kOe}) \approx 52^\circ$ ионов Dy^{3+} к оси кристалла. Угол наклона $\psi_{\text{eff}}(H)$ ионов Dy^{3+} в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в магнитном поле уменьшается быстрее, чем в соединении DyCoO_3 изинговского типа (кривые 1 и 2 на рис. 6). Этот результат показывает, что ионы Dy^{3+} в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ не являются изинговскими, так как магнитное поле 90 kOe влияет на угол наклона иона Dy. Причина этого — наличие ионов Co разной валентности вследствие нестехиометрии по составу и взаимодействие их с ионами Dy.

Качественными рассуждениями и экспериментом на поликристалле DyCoO_3 , обладающем свойствами модели Изинга, обоснован магнитный метод оценки угла наклона магнитного момента редкоземельных ионов. Установлено, что пониженные значения намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ и монокристалла $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50(1)}$ при 2 К вызваны неколлинеарной магнитной структурой ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} . Предполагается, что редкоземельные ионы в исследованных кобальтитах, вследствие взаимодействия с магнитными ионами Co в $S \neq 0$ состоянии, не обладают свойствами модели Изинга.

6. Влияние температуры на неколлинеарное поведение DyCoO_3 и $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$

В этом разделе приведены результаты температурных исследований намагниченности DyCoO_3 и

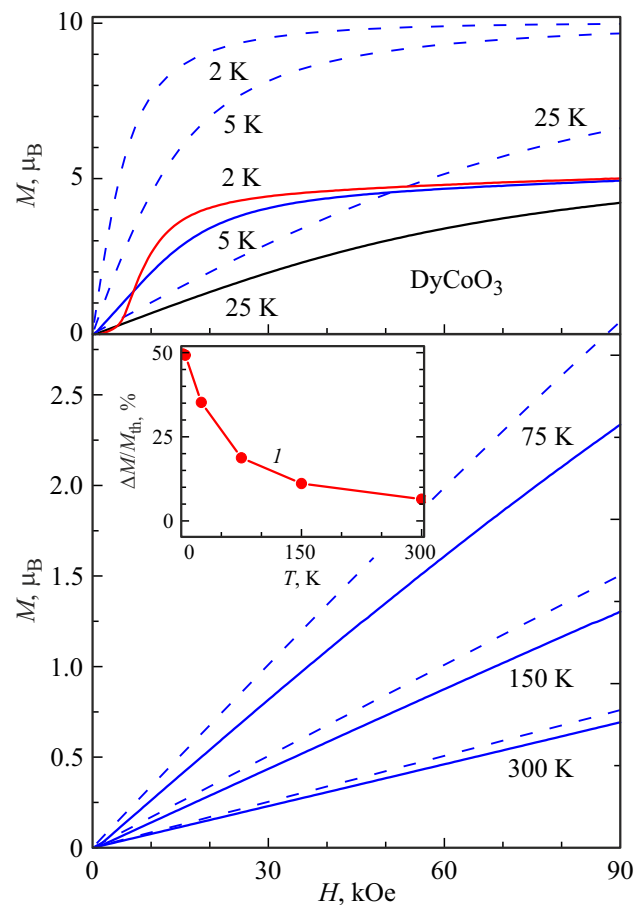


Рис. 7. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (пунктирные кривые) значения намагниченности поликристалла DyCoO_3 в магнитном поле при шести фиксированных температурах. Вставка: изменение неколлинеарной структуры $\Delta M/M_{\text{theor}}(T)$ иона Dy^{3+} от температуры (см. текст).

$\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. На рис. 7 сплошными кривыми показаны экспериментальные значения намагниченности $M_{\text{exp}}(H)$ поликристалла DyCoO_3 в магнитном поле до 90 kOe при шести фиксированных температурах от 2 до 300 К. Пунктирными линиями показаны теоретические значения намагниченности $M_{\text{theor}}(H)$ иона Dy^{3+} , определенные из выражения (4) при параметрах свободного иона Dy^{3+} . Видно, что экспериментальные значения намагниченности меньше теоретических при всех температурах от 2 до 300 К. Результаты показывают, что пониженный вклад ионов Dy^{3+} в DyCoO_3 сохраняется до 300 К.

На рис. 8 показаны символами экспериментальные значения намагниченности поликристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Сплошными кривыми показаны теоретические значения намагниченности иона Dy^{3+} при восьми фиксированных температурах от 2 до 160 К. Видно (рис. 8), что в поликристалле $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ ниже 100 К теоретические значения намагниченности $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ выше экспериментальных значений. При 130 и 150 К зависимость $M(H)$ в интервале полей до 90 kOe (в пределах точности измерений около 1%)

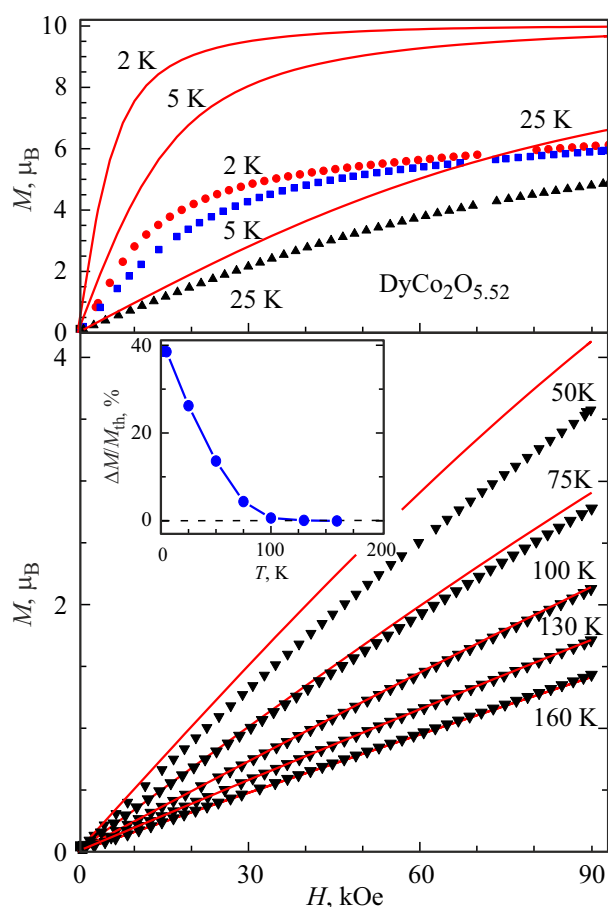


Рис. 8. Экспериментальные (символы) и теоретические (сплошные линии) значения намагниченности поликристалла $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в магнитном поле при восьми фиксированных температурах. Вставка: изменение неколлинеарной структуры $\Delta M/M_{\text{theor}}(T)$ иона Dy^{3+} от температуры (см. текст).

может быть описана функцией Бриллюэна параметрами свободного иона Dy^{3+} . При 180 К теоретические значения намагниченности меньше экспериментальных M_{exp} , что доказывает появление вклада ионов Со при температуре выше 160 К (для ясности изображения данные при 180 К не показаны). Результаты анализа намагниченности поликристалле $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в магнитном поле до 90 кОе показывают, что выше температуры $T \sim 130\text{--}150$ К происходит переход от неколлинеарной к коллинеарной магнитной структуре ионов Dy^{3+} .

Изменение разницы между теоретическим и экспериментальными значениями намагниченности с температурой в магнитном поле 90 кОе в процентном соотношении можно описать выражением (8):

$$\Delta M/M_{\text{theor}}(T) = [M_{\text{theor}}(T) - M_{\text{exp}}(T)]/M_{\text{theor}}(T) \cdot 100. \quad (8)$$

Результаты расчетов $\Delta M/M_{\text{theor}}(T)$ для DyCoO_3 и $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ представлены на вставках рис. 7 и 8. Результаты показывают, что наклонное расположение

ионов Dy в DyCoO_3 сохраняются выше 300 К, а в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ оно исчезает выше 130–150 К.

Результаты качественно можно объяснить электронной структурой ионов Dy^{3+} в DyCoO_3 , рассчитанной в работе [15]. Предполагалось, что неколлинеарная магнитная структура, изинговское поведение DyCoO_3 при $T = 0$ преимущественно определяются классическим диполь-дипольным взаимодействием ионов Dy^{3+} , так как ионы Co^{3+} находятся в немагнитном $S = 0$ состоянии, и не взаимодействуют с ионами Dy^{3+} . Расчеты показывают [15], что основным состоянием иона Dy^{3+} в DyCoO_3 является кramerовский дуплет с сильно анизотропным g -фактором, имеющий очень близкие значения энергий. Основные состояния дуплетов отделены от первых возбужденных состояний энергетической щелью $\Delta E_1 \approx 350$ К. Влияние температуры на свойства веществ в основном определяется энергетической щелью между основным и возбужденным состояниями иона. Температура 300 К для DyCoO_3 близка к ширине щели $\Delta E_1 = 350$ К, чтобы объяснить влияние возбужденных состояний на намагниченность при этой температуре. С другой стороны, температура 300 К не так высока по сравнению с $\Delta E_1 = 350$ К, чтобы установилась коллинеарная структура. Сохранение наклонной структуры ионов до высоких температур объясняются тем, что в образце присутствуют только ионы Co^{3+} в немагнитном $S = 0$ состоянии, как показывают измерения $\chi(T)$ (рис. 3).

Изменение неколлинеарной структуры в коллинеарную в $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при $T \sim 130\text{--}150$ К означает, что энергетическая щель $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ должна быть в несколько раз меньше 150 К, т.е. $\Delta E_2 \sim 30\text{--}50$ К. Такие низкие значения ΔE_2 можно объяснить взаимодействиями ионов Dy с магнитными ионами Со разных валентностей, которые существуют вследствие нестехиометрии образца.

Предполагается, что изинговский характер поведения намагниченности обусловлен тем, что направления магнитных моментов R -ионов закреплены аномально высокой магнитной кристаллографической анизотропией H_A . В энергетическом масштабе ($\mu H = kT$) 1 К приблизительно соответствует 7 кОе. Оценки H_A из величины энергетической щели $\Delta E_1 = 350$ К показывают, что при низких температурах магнитные моменты Dy^{3+} в кобальтите DyCoO_3 , обладающем свойствами модели Изинга, закреплены полем анизотропии $H_A \sim 3500$ кОе. В $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ оценки величина $\Delta E_1 = 30\text{--}50$ К соответствует полю анизотропии $H_A \sim 300\text{--}400$ кОе, которое на порядок меньше и сравнимо с экспериментально достижимыми значениями магнитного поля $H = 90$ кОе.

Низкая величина H_A показывает, что слоистый кобальтит $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ не обладает свойствами модели Изинга. Если величина H_A мала, тогда углы наклона μ_{eff} магнитных моментов иона будут зависеть от величины магнитного поля. Намагниченность слоистого кобальтита с наклонной магнитной структурой R -ионов при низких температурах с увеличением магнитного

будет постоянно возрастать и не достигнет насыщения, оставаясь ниже намагниченности, соответствующей свободному иону Dy^{3+} . Такое поведение намагниченности обнаружено в слоистом кобальтите $HoBaCo_2O_{5.52}$, исследованном в импульсном магнитном поле до 320 кОе при 4 К [24]. По нашим неопубликованным данным $HoBaCo_2O_{5.52}$ при 2 К ионы Ho упорядочены в неколлинеарную магнитную структуру с $\psi_{eff} \approx 52^\circ$. Присутствие значительного количества ионов Co^{4+} определяет малую величину H_A и отличное от изинговского поведение намагниченности в $HoBaCo_2O_{5.52}$.

7. Заключение

В работе предложен простой магнитный метод оценки неколлинеарности магнитных моментов редкоземельных ионов, достоверность которого проверена на эталонном объекте. Получено хорошее соответствие углов наклона магнитного момента ионов Dy, определенных из магнитных и известных данных нейтронных экспериментов [15,16]. Метод не заменяет нейтронную дифракцию полностью, а является быстрым и доступным инструментом первичной диагностики.

Впервые объяснены аномально низкие магнитные моменты Tb^{3+} и Dy^{3+} в слоистых кобальтитах при низких температурах. Показано, что пониженный магнитный момент ионов обусловлен не взаимодействием с кобальтом, а геометрией наклона моментов.

Ионы Tb и Dy при низких температурах не могут рассматриваться как свободные или невзаимодействующие. Переход от неколлинеарной магнитной структуры при низких температурах к коллинеарной в области высоких температур $T \sim 130\text{--}150$ К) вызван обменным взаимодействием R-ионов с магнитной подрешеткой ионов Co в магнитном $S \neq 0$ состоянии. Новые данные о неколлинеарности ионов Tb и Dy требуют пересмотра моделей обменных взаимодействий в подрешетках R—Co. R-ионы взаимодействуют с ионами Co, поэтому влияние R-ионов необходимо учитывать при исследовании структур слоистых кобальтитов, по-видимому, особенно в слоистых кобальтитах на основе R-ионов с малыми значениями магнитного момента, например Pr или Nd. В большинстве работ вклад ионов R^{3+} при низких температурах игнорируется (к примеру, в $NdBaCo_2O_6$ [25] и $PrBaCo_2O_6$ [26]). Нам известно, что только в $NdBaCo_2O_{5.75}$ методом нейтронной дифракции показано ферримагнитное упорядочение подрешеток Nd и Co [27].

Показано, что R-ионы не следуют модели Изинга, так как углы наклона зависят от магнитного поля. Предполагается, что такое поведение связано тем, что поле магнитной анизотропии H_A , удерживающее неколлинеарное состояние магнитного момента ионов, мало. Ионы Tb и Dy становятся неизинговскими вследствие обменного взаимодействия с ионами Co в магнитном состоянии. Оценки H_A из электронной структуры ортокобальтита $DyCoO_3$ [15], обладающего свойствами модели

Изинга [16], дают величину $H_A \approx 2500$ кОе. В слоистых кобальтитах, вследствие взаимодействия ионов R—Co ($S \neq 0$) поле H_A уменьшается до значения ~ 300 кОе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.В. Мостовщиковой за полезные замечания, А.А. Голубятниковой и Д.А. Шишкина за проведение магнитных измерений.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН и УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки для ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Maigan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Sol. State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [2] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [3] C. Frontera, J.L. García-Munõz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180405(R) (2002).
- [4] M. Baran, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, V.I. Gatal'skaya, L.A. Kurochkin, S.V. Shiryayev, R. Szymczak, H. Szymczak. *Acta Phys. Pol.* **105**, 209 (2003).
- [5] Н.И. Солин, С.В. Наумов. *Письма в ЖЭТФ*, **114**, 179 (2021).
- [6] В.А. Рыжов, А.В. Лазута, В.П. Хавронин, П.Л. Молканов, Я.М. Муковский, А.Е. Пестун. *ФТТ* **56**, 1, 74 (2014).
- [7] S. Roy, M. Khan, Y.Q. Guo, J. Craig, N. Ali. *Phys. Rev. B* **65**, 064437 (2002).
- [8] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, B. Domenges, I. Mirebeau, L. Keller. *Eur. Phys. J. B* **21**, 163 (2001).
- [9] Н.И. Солин, С.В. Наумов, С.В. Телегин. *Письма в ЖЭТФ* **107**, 206 (2018).
- [10] Н.И. Солин, С.В. Наумов, В.А. Казанцев. *ЖЭТФ* **157**, 824 (2020).
- [11] Н.И. Солин, С.В. Наумов, А.В. Королев, В.Р. Галахов. *ЖЭТФ* **164**, 770 (2023).
- [12] M. Baran, V.I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, K. Piotrowski, G.L. Bychkov, H. Szymczak. *Phys.: Condens. Matter* **15**, 8853 (2003).
- [13] M. Baran, V.I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, H. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5613 (2005).
- [14] Н.И. Солин, С.В. Наумов. *ФТТ* **66**, 1773 (2024).
- [15] K. Knížek, Z. Jiráček, P. Novák, Clarina de la Cruz. *Solid State Sci.* **28**, 26 (2014).
- [16] A. Kappatsch, A. Quezel-Ambrunaz, J. Sivardiére. *J. Phys. France* **31**, 369 (1970).

- [17] L. Holmes, R. Sherwood, L.G. Van Uitert. J. Appl. Phys. **39**, 1373 (1968).
- [18] M. Holmes, L.G. Van Uitert, R.R. Hecker, G.W. Hull. Phys. Rev. B **5**, 138 (1972).
- [19] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнито-упорядоченных кристаллах, гл. 9. Наука, М. (1985).
- [20] J. Mareschal, J. Sivardiére, G.F. De Vries, E.F. Bertaut. J. Appl. Phys. **39**, 1364 (1968).
- [21] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971).
- [22] W. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Crystallogr. **29**, 301 (1996).
- [23] Дж. Смарг. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968).
- [24] C. Frontera, M. Respaud, J.L. García-Munõz, A. Llobet, A.E. Carrillo, A. Caneiro, J.M. Broto. Physica B **346–347**, 246 (2004).
- [25] V. Pralong, V. Caignaert, S. Hebert, A. Maignan, B. Raveau. Solid State Ion. **177**, 1879 (2006).
- [26] Md.M. Seikh, V. Pralong, O.I. Lebedev, V. Caignaert, B. Raveau. J. Appl. Phys. **114**, 013902 (2013).
- [27] D.D. Khalyavin, O. Prokhnenko, N. Stüßer, V. Sikolenko, V. Efimov, A.N. Salak, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. Phys. Rev. B **77**, 174417 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов