

Магнитные свойства монокристалла CuCoAlBO_5

© Г.А. Петраковский^{*,**}, Л.Н. Безматерных^{*}, Д.А. Великанов^{*}, М.С. Малокеев^{*},
О.А. Баюков^{*,**}, А.М. Воротинов^{*}, R. Szymczak^{***}

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

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
Warsaw, Poland

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2009 г.)

Выращены качественные монокристаллы CuCoAlBO_5 . Проведены исследования кристаллической структуры, магнитной восприимчивости и намагниченности. Установлено, что соединение CuCoAlBO_5 является нескомпенсированным антиферромагнетиком или ферримагнетиком с малым магнитным моментом и температурой магнитного упорядочения $T_N = 28$ К. Предложена модель магнитной структуры. Обнаружена сильная анизотропия магнитных свойств.

PACS: 75.10.-b, 75.25.+z, 75.30.-m

1. Введение

Орторомбический монокристалл со структурой людовигита CuCoAlBO_5 относится к бороферритам [1]. Его кристаллическая решетка принадлежит к пространственной группе $Pbam$. Ранее нами исследованы магнитные свойства монокристаллов людовигитов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) и установлено, что они являются антиферромагнетиками с температурами перехода в магнитоупорядоченное состояние 32 и 3 К соответственно [2]. Было интересно для сравнения изучить свойства людовигита, в котором трехвалентный ион железа, находящийся в s -состоянии, заменен на двухвалентный ион кобальта, характеризующийся сильной спин-орбитальной связью.

2. Кристаллическая структура CuCoAlBO_5

Монокристаллы CuCoAlBO_5 выращены из раствора-расплава аналогично [2]. Кристаллическая структура соединения была изучена рентгеновским методом. Эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре с двухкоординатным детектором SMART APEXII с использованием монохроматизированного $\text{MoK}\alpha$ -излучения, $\lambda = 0.7106$ Å. Непрозрачный кристалл имел призматический габитус размером $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ mm. Эксперимент проводился при комнатной температуре. Матрица ориентации и параметры ячейки определены по 630 отражениям. Ячейка соответствовала ромбической сингонии. Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента приведены в табл. 1. Поиск модели проводился с помощью программы SHELXS [3]. Координаты атомов и заселенности позиций представлены в табл. 2, основные межатомные расстояния — в табл. 3.

3. Магнитные измерения

Магнитные измерения проведены с использованием СКВИД-магнитометра и промышленной установки MPMS. На рис. 1 представлены результаты измерений намагниченности монокристалла CuCoAlBO_5 в интервале температур 4.2–300 К в поле 500 Ое для двух ориентаций образца: поле вдоль оси призмы (кристаллографическое направление [001], кривые 1, 2) и перпендикулярно оси призмы (кривая 3). Намагниченность резко анизотропна (в отличие от людовигитов, исследованных в [2]) и проходит через максимум вблизи температуры 28 К.

Постоянная Кюри–Вейсса, определенная экспериментально для $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, $C_{\text{exp}}^{-1} \sim 45$, в то время как расчетная

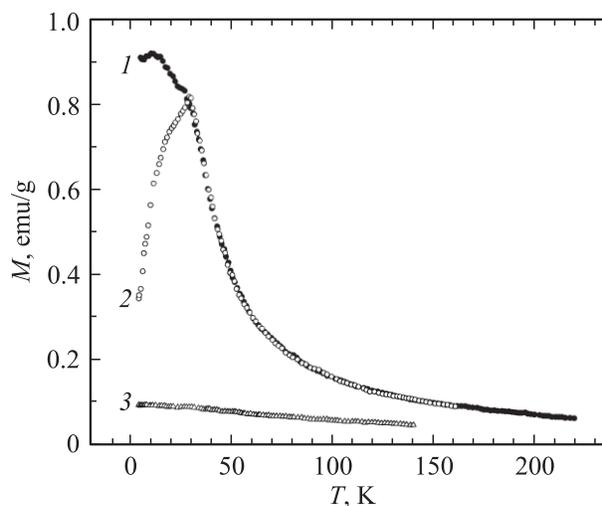


Рис. 1. Зависимость намагниченности монокристалла CuCoAlBO_5 от температуры в магнитном поле 500 Ое. 1 — $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ (охлаждение в поле), 2 — $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ (охлаждение без поля), 3 — $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (охлаждение без поля).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики CuCoAlBO_5 (пр. гр. $Pbam$, $Z = 4$) и параметры съемки эксперимента (МоК α -излучение, $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$)

Параметр	Значение
$a, \text{ \AA}$	9.305(7)
$b, \text{ \AA}$	12.113(9)
$c, \text{ \AA}$	3.039(2)
$V, \text{ \AA}^3$	342.5(2)
$2\theta_{\text{max}}, ^\circ$	58.36
Число измеренных / независимых отражений	2947/532 ($R_{\text{int}} = 0.0243$)
Число уточняемых параметров	71

Таблица 2. Координаты атомов, заселенность позиций q и тепловые параметры U

Атом	X	Y	Z	q	U
Cu1	-0.00299(3)	0.72110(3)	0	0.40(2)	0.0069(2)
Co1	-0.00299(3)	0.72110(3)	0	0.44(2)	0.0069(2)
Al1	-0.00299(3)	0.72110(3)	0	0.12(2)	0.0069(2)
Cu2	0	0	0	0.12(4)	0.0066(3)
Co2	0	0	0	0.72(4)	0.0066(3)
Al2	0	0	0	0.16(4)	0.0066(3)
Cu3	0.23650(5)	0.88438(4)	0.5	0.34(4)	0.0064(2)
Co3	0.23650(5)	0.88438(4)	0.5	0.06(4)	0.0064(2)
Al3	0.23650(5)	0.88438(4)	0.5	0.60(2)	0.0064(2)
Cu4	0.5	0	0.5	0.20(4)	0.0083(2)
Co4	0.5	0	0.5	0.32(4)	0.0083(2)
Al4	0.5	0	0.5	0.48(4)	0.0083(2)
O1	0.1079(2)	0.8570(1)	0	1.0	0.0161(5)
O2	-0.1152(2)	0.5760(2)	0	1.0	0.0250(5)
O3	0.3407(1)	0.7386(2)	0.5	1.0	0.0135(4)
O4	0.3797(2)	0.1365(1)	0.5	1.0	0.0134(4)
O5	0.1526(2)	0.0398(2)	0.5	1.0	0.0153(5)
B	0.2304(4)	0.1384(2)	0.5	1.0	0.0097(6)

Таблица 3. Межатомные расстояния

	$d, \text{ \AA}$
Cu1-O1	1.945(2)
Cu1-O2	2.046(2)
Cu1-O3	2.161(1)
Cu1-O4	2.1649
Cu2-O1	2.005(2)
Cu2-O5	2.136(1)
Cu3-O1	1.965(1)
Cu3-O3	2.017(2)
Cu3-O5	2.041(2)
Cu3-O2	2.110(1)
Cu4-O4	2.000(2)
Cu4-O2	2.078(1)
B-O3	1.384(4)
B-O4	1.388(4)
B-O5	1.399(3)

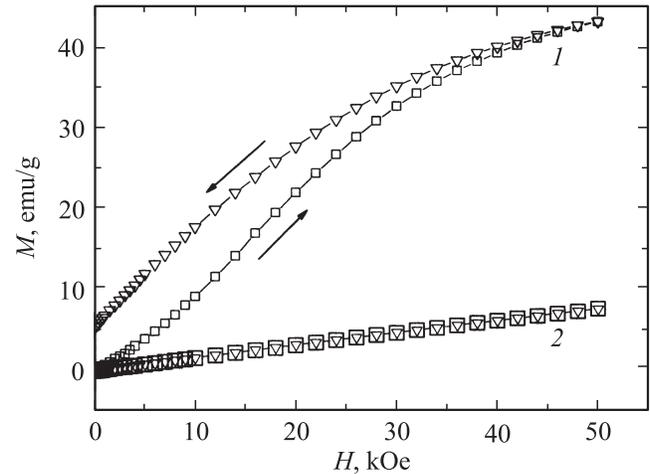


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности CuCoAlBO_5 при температуре 5 К. 1 — $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Направление изменения магнитного поля показано стрелками.

величина $C_{\text{calc}}^{-1} = \{N_0 \mu_B^2 [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) + g_{\text{Co}}^2 S_{\text{Co}}(S_{\text{Co}} + 1)] / 3Mk_B\}^{-1}$ (N_0 — число Авогадро, M — молекулярный вес соединения; для $g_{\text{Cu}} = 2$, $g_{\text{Co}} = 3.3$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $S_{\text{Co}} = 3/2$) оказывается равной 45 при значении $g_{\text{Co}} = 3.3$. ЭПР-измерения показывают, что такое значение g -фактора для Co^{2+} вполне типично, так для Co^{2+} в Al_2O_3 $g_{\parallel} = 2.3$, $g_{\perp} = 4.98$ [4]. Наблюдаемый максимум намагниченности при температуре $T = 28 \text{ К}$ мы идентифицируем как температуру магнитного фазового перехода, при которой кристалл переходит в состояние с дальним магнитным порядком. Полевая зависимость намагниченности кристалла CuCoAlBO_5 при температуре 5 К показана на рис. 2. В полях до 50 кОе магнитного насыщения не наблюдается.

4. Обсуждение результатов

Структуру людвига легко представить, рассматривая рис. 3. Здесь показана проекция элементарной ячейки на плоскость (ab) вместе с ионами кислорода, формирующими координационные октаэдры. Эта проекция содержит два катионных слоя (ab) . Следующие по c -оси соседи повторяют эту проекцию. Бор имеет координацию по кислороду, равную трем. Остальные катионы занимают октаэдрические позиции. В структуре имеются четыре сорта кислородных октаэдров с разной степенью искажения. Все октаэдры сжаты. Короткие оси октаэдров (локальные z -оси) показаны на рисунке тонкими линиями. Октаэдры занимают четыре сорта катионных позиций: $2a$, $2d$, $4g$ и $4h$. Позиции $2a$ и $2d$ имеют тетрагональное искажение координационного октаэдра. Позиции $4g$ и $4h$ имеют тригональное искажение, что фиксируется по межкатионным расстояниям, определенным с помощью рентгеновской методики. Октаэдры образуют зигзагообразные цепочки плоскости в (ab) , а с учетом

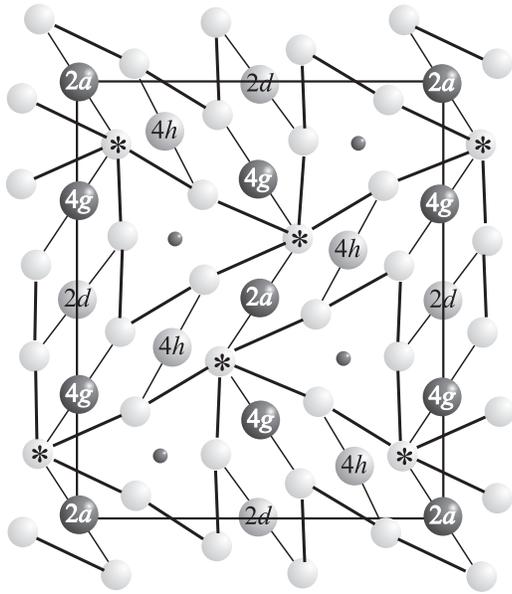


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки CuCoAlBO_5 на плоскость (ab) . Магнитные ионы обозначены в соответствии с кристаллографическими позициями (см. текст).

повторяемости вдоль c -оси образуют зигзагообразные слои. Соседние слои связаны друг с другом через ионы кислорода, обозначенные на рисунке звездочками. Четыре сорта кристаллографических позиций в разной мере заселены катионами Cu, Co и Al. Заселенности определены с помощью рентгеновской методики. Два катиона, Cu и Co, являются магнитоактивными; следовательно, данный людовигит имеет, как минимум, восемь магнитных подрешеток.

Для оценки величин обменных взаимодействий применим простую модель косвенной связи [5]. Модель позволяет оценить весь набор катион-катионных взаимодействий в кристалле. Знание обменных взаимодействий в свою очередь позволяет предсказать магнитную структуру и температуру магнитного упорядочения. Будем учитывать взаимодействие только с ближайшими соседями, т.е. короткие связи $Me-O-Me$ (Me — магнитный ион). Протяженными связями через катионы бора типа $Me-O-B-O-Me$ пренебрегаем, хотя бор образует сильно ковалентные связи с кислородом.

В этом приближении магнитная система людовигита описывается следующим набором параметров косвенного обмена.

Параметры, характеризующие внутрислойные обменные взаимодействия:

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCu}}^{2a2a}(90) &= J_{\text{CuCu}}^{2d2d}(90) = J_{\text{CuCu}}^{2d4g}(90)J_{\text{CuCu}}^{2d4h}(90) \\ &= J_{\text{CuCu}}^{4g4g}(90) = J_{\text{CuCu}}^{4h2d}(90) = J_{\text{CuCu}}^{4h4h}(90) \\ &= +\frac{3}{4}bcJ_{\text{Cu}}; \quad + 4.95 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCo}}^{2a2a}(90) &= J_{\text{CoCu}}^{2a2a}(90) = J_{\text{CuCo}}^{2d2d}(90) = J_{\text{CoCu}}^{2d2d}(90) \\ &= J_{\text{CuCo}}^{2d4g}(90) = J_{\text{CuCo}}^{2d4h}(90) = J_{\text{CuCo}}^{4h2h}(90) = \\ &= +\frac{1}{3}c \left[\frac{2}{3}b(4J_{\text{Cu}} + J_{\text{Co}}) + cJ_{\text{Cu}} \right]; \quad + 5.26 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCo}}^{2a2a}(90) &= J_{\text{CoCo}}^{2d2d}(90) \\ &= -\frac{1}{9}c \left[cU_{\text{Co}} - (2b + c)J_{\text{Co}} \right]; \quad + 1.29 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCu}}^{2a4h}(90) &= J_{\text{CuCu}}^{4h2a}(90) = J_{\text{CuCu}}^{4g2d}(90) = J_{\text{CuCu}}^{4g4h}(90) \\ &= J_{\text{CuCu}}^{4h4g}(90) = +\frac{10}{3}bcJ_{\text{Cu}}; \quad + 12.38 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCo}}^{2a4h}(90) &= J_{\text{CoCu}}^{4h2a}(90) = J_{\text{CuCo}}^{4g2d}(90) = J_{\text{CoCu}}^{4g2d}(90) \\ &= J_{\text{CuCo}}^{4g4h}(90) = J_{\text{CuCo}}^{4h4g}(90) = J_{\text{CoCu}}^{4g4h}(90) = J_{\text{CoCu}}^{4h4g}(90) \\ &= -\frac{1}{3}c \left\{ b \left[\frac{5}{9}(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 3J_{\text{Cu}} - \frac{10}{9}J_{\text{Co}} \right] - \frac{2}{3}cJ_{\text{Cu}} \right\}; \quad + 4.17 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCu}}^{2a4h}(90) &= -\frac{1}{3}c \left\{ \frac{4}{3}b[2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) \right. \\ &\quad \left. - 2J_{\text{Cu}} - J_{\text{Co}}] - \frac{1}{2}cJ_{\text{Cu}} \right\}; \quad - 4.23 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCo}}^{2a4h}(90) &= J_{\text{CoCo}}^{4h2a}(90) \\ &= -\frac{1}{27}c \left[\left(\frac{40}{3}b + c \right) U_{\text{Co}} \left(\frac{28}{3}b + \frac{5}{2}c \right) J_{\text{Co}} \right]; \quad - 1.2 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCo}}^{2d4g}(90) &= J_{\text{CoCo}}^{2d4h}(90) = J_{\text{CoCo}}^{4h2d}(90) \\ &= +\frac{1}{9}c \left[\left(\frac{16}{3}b + c \right) J_{\text{Co}} - \frac{2}{3}cU_{\text{Co}} \right]; \quad + 3.65 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCu}}^{2d4g}(90) &= J_{\text{CoCu}}^{2d4h}(90) = J_{\text{CoCu}}^{4h2d}(90) = -\frac{2}{9}c \\ &\times \left\{ b \left[\frac{1}{3}(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - 5J_{\text{Cu}} - \frac{2}{3}J_{\text{Co}} \right] - cJ_{\text{Cu}} \right\}; \quad + 4.56 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCo}}^{4g4g}(90) &= J_{\text{CoCu}}^{4g4g}(90) = J_{\text{CuCo}}^{4h4h}(90) = J_{\text{CoCu}}^{4h4h}(90) \\ &= -\frac{2}{3}c [b(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}} - 5J_{\text{Cu}} - 2J_{\text{Co}}) - cJ_{\text{Cu}}]; \quad + 4.59 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CoCo}}^{4g2d}(90) &= J_{\text{CoCo}}^{4g4g}(90) = J_{\text{CoCo}}^{4h4h}(90) = J_{\text{CoCo}}^{4h4g}(90) = J_{\text{CoCo}}^{4h4h}(90) \\ &= -\frac{4}{81}c [(8b + c)U_{\text{Co}} - 2(4b + c)J_{\text{Co}}]; \quad - 0.24 \text{ К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{\text{CuCo}}^{4h2a}(90) &= -\frac{1}{6}c \left[\frac{5}{3}b(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}} - J_{\text{Co}}) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{19}{3}b + c \right) J_{\text{Cu}} \right]; \quad + 2.62 \text{ К} \end{aligned}$$

Таблица 4. Значения параметров обменного взаимодействия в CuCoAlBO_5 (в К), вычисленные в рамках модели косвенной связи

Позиция		4g		2a		4h		2d	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
4g	Cu	+1.58	+1.62	+0.25	-1.81	+1.26	-0.11	+1.98	+1.07
	Co	+1.62	-0.05	+0.01	-2.38	+1.28	-0.15	+0.71	-0.07
2a	Cu	-0.78	-0.33	+0.14	+0.91	+2.02	+0.12	0	0
	Co	-1.79	-0.80	+0.91	+1.34	-4.14	-0.21	0	0
4h	Cu	+1.26	-0.66	+1.01	+1.28	+1.14	+0.19	+0.70	+0.59
	Co	+0.20	-0.115	+0.06	-0.10	+0.19	-0.00	+0.06	-0.13
2d	Cu	+1.58	+1.85	0	0	+1.04	+0.13	+0.40	+0.67
	Co	+2.34	+2.06	0	0	+1.04	-0.06	+0.67	+0.26

$$J_{\text{CuCo}}^{2d4h}(165) = J_{\text{CuCu}}^{4h2d}(165) = -\frac{2}{3}b^2\left(\frac{1}{3}U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}}\right)|\cos 165^\circ|; \quad + 2.69 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCo}}^{2d4h}(165) = J_{\text{CuCo}}^{4h2d}(165) = -\frac{1}{3}\left[\frac{4}{9}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - \left(\frac{4}{3}b^2 + \frac{1}{2}c^2\right)J_{\text{Cu}}\right]|\cos 165^\circ|; \quad + 0.1 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCu}}^{2d4h}(165) = J_{\text{CoCu}}^{4h2d}(165) = -\frac{2}{9}\left[\frac{2}{3}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - (2b^2 + c^2)J_{\text{Cu}}\right]|\cos 165^\circ|; \quad + 0.2 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCo}}^{2d4h}(165) = J_{\text{CoCo}}^{4h2d}(165) = -\frac{1}{27}\left[\frac{32}{3}(b^2 + c^2)U_{\text{Co}} - \frac{5}{2}c^2J_{\text{Co}}\right]|\cos 165^\circ|; \quad - 5.17 \text{ K}$$

Параметры, характеризующие межслоевые обменные взаимодействия:

$$J_{\text{CuCu}}^{2a4g}(118) = -\frac{16}{9}b^2U_{\text{Cu}}|\cos 118^\circ|; \quad - 8.14 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCu}}^{2a4g}(118) = J_{\text{CoCu}}^{2a4g}(118) = -\frac{2}{9}\left[\frac{4}{3}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - c^2 - J_{\text{Cu}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad - 3.1 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCo}}^{2a4g}(118) = -\frac{1}{9}\left[\frac{2}{3}\left(\frac{8}{3}b^2 + c^2\right)U_{\text{Co}} - c^2J_{\text{Co}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad - 1.26 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCu}}^{4g2a}(118) = -\frac{4}{3}b^2\left(\frac{2}{3}U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}}\right)|\cos 118^\circ|; \quad + 5.23 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCo}}^{4g2a}(118) = -\frac{1}{3}\left[\frac{16}{9}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - c^2J_{\text{Cu}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad - 6.3 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCu}}^{4g2a}(118) = -\frac{1}{3}\left[\frac{4}{9}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - \frac{2}{3}(2b^2 + c^2)J_{\text{Cu}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad + 0.1 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCo}}^{4g2a}(118) = -\frac{1}{3}\left[\frac{1}{3}\left(\frac{32}{3}b^2 + c^2\right)U_{\text{Co}} - \frac{1}{2}c^2J_{\text{Co}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad - 7.51 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCu}}^{4g4h}(118) = J_{\text{CuCu}}^{4h4g}(118) = -\frac{4}{3}b^2(2U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}})|\cos 118^\circ|; \quad - 7.76 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCu}}^{4g4h}(118) = J_{\text{CuCo}}^{4h4g}(118) = -\frac{2}{9}\left[\frac{8}{3}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - c^2J_{\text{Cu}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad - 6.39 \text{ K}$$

$$J_{\text{CuCu}}^{4g4h}(118) = J_{\text{CoCu}}^{4h4g}(118) = -\frac{2}{9}\left[\frac{2}{3}b^2(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Co}}) - (2b^2 + c^2)J_{\text{Cu}}\right]|\cos 118^\circ|; \quad + 0.1 \text{ K}$$

$$J_{\text{CoCo}}^{4g4h}(118) = J_{\text{CoCo}}^{4h4g}(118) = -\frac{4}{81}[(8b^2 + c^2)U_{\text{Co}} - 2c^2J_{\text{Co}}]|\cos 118^\circ|. \quad - 2.52 \text{ K}$$

В этих формулах нижние индексы у интегралов обмена означают взаимодействующие катионы, а верхние — позиции, которые они занимают. В скобках рядом с интегралами обмена указан угол косвенной связи; b и c — параметры электронного переноса по σ - и π -связям соответственно, U_{Cu} и U_{Co} — энергии электронного возбуждения лиганд-катион, J_{Cu} и J_{Co} — интегралы внутриатомного обмена.

Для оксидов типа MeO и Me_2O_3 эти параметры таковы [5]:

$$b \sim 0.02, \quad U_{\text{Cu}} \sim 2.1 \text{ eV}, \quad J_{\text{Cu}} \sim 1.6 \text{ eV},$$

$$c \sim 0.01, \quad U_{\text{Co}} \sim 3 \text{ eV}, \quad J_{\text{Co}} \sim 2.6 \text{ eV}.$$

Значения интегралов обмена, оцененные с учетом этих параметров, приведены после каждой формулы. Засе-

Таблица 5. Сведение результатов табл. 4 к четырехподрешеточной модели ($\langle S \rangle$ — средний спин подрешетки)

Позиция	$\langle S \rangle$			
	0.86	1.14	0.26	0.58
$4g \uparrow$	$4g \uparrow$	$2a \downarrow$	$4h \downarrow$	$2d \uparrow$
$2a \downarrow$	+4.77	-3.94	+2.28	+3.69
$4h \downarrow$	-3.69	+3.30	-2.21	0
$2d \uparrow$	+0.66	+2.25	+1.52	+1.23
	+7.83	0	+2.15	+2.01

ленности индивидуальных $3d$ -орбиталей катионов электронами (одно- или двукратная) принимались в соответствии с искажением координационных октаэдров, регистрируемым с помощью рентгеновских измерений.

Учитывая числа связей и заселенности позиций катионами Cu и Co, которые также определены из рентгеновских данных, находим параметры межподрешеточных взаимодействий (табл. 4). Вывод выражения для температуры Нееля восьмиподрешеточной системы достаточно сложен, поэтому приведем ее к четырехподрешеточной, усредняя соответствующие спины в интегралы обменных взаимодействий. Параметры обменных взаимодействий (в К) приведены в табл. 5. Температура магнитного фазового перехода для этой системы оценивается в 12 К. Сравнивая эту величину с экспериментально измеренной (28 К), видим расхождение в 2 раза, но ввиду сделанных приближений и упрощений это расхождение нам не кажется катастрофическим.

Соотношения значений межподрешеточных взаимодействий (табл. 5) позволяют определить взаимную

ориентацию магнитных моментов различных позиций. Эти ориентации в таблице показаны стрелками. При учете только спиновых моментов катионов Cu^{2+} и Co^{2+} данная магнитная структура приводит к магнитному моменту элементарной ячейки людовигита, равному $2.56 \mu_B$, или $0.64 \mu_B$ на формульную единицу. Эта оценка грубая, но тем не менее она указывает на то, что CuCoAlBO_5 является нескомпенсированным антиферромагнетиком или ферримагнетиком. Наличие нескомпенсированного магнитного момента подтверждается экспериментально наблюдаемой остаточной намагниченностью $M = 5 \text{ emu/g}$ (рис. 2). Величина этого момента обусловлена конкретным катионным распределением катионов по подрешеточным узлам людовигита.

Таким образом, CuCoAlBO_5 является нескомпенсированным антиферромагнетиком. Предполагаемая с точки зрения модели косвенной связи магнитная структура CuCoAlBO_5 изображена на рис. 4.

При анализе табл. 4 и 5 обнаруживается критичность магнитной структуры к катионному распределению Cu и Co по позициям $2a$ и $4h$. При предпочтительном заселении кобальтом позиций $2a$ интеграл J_{CoCu}^{2a4h} отрицателен, а J_{CoCu}^{4h2a} положителен. При предпочтительном заселении кобальтом позиций $4h$ эти интегралы сменяют знак на противоположный, тем самым определяя смену магнитной структуры, если решетка позволит это катионное распределение. Как следствие, можно ожидать появления таких магнитных состояний, как спиновое стекло, ферримагнетик или антиферромагнетик с удвоенной магнитной ячейкой. Возможно, на магнитную структуру можно повлиять, меняя условия термообработки.

5. Заключение

Выращены монокристаллы CuCoAlBO_5 . Проведены рентгеновские измерения, которые показали, что эти кристаллы относятся к семейству людовигитов с пространственной симметрией $Pbam$ и параметрами решетки $a = 9.305 \text{ \AA}$, $b = 12.113 \text{ \AA}$, $c = 3.039 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Определены межионные расстояния и распределение катионов Cu, Co и Al по четырем неэквивалентным октаэдрическим позициям кристалла.

Магнитные измерения показали, что CuCoAlBO_5 является нескомпенсированным антиферромагнетиком или ферримагнетиком с малым магнитным моментом и температурой магнитного упорядочения $T_N = 28 \text{ К}$.

Предсказана магнитная структура CuCoAlBO_5 на основе вычисления обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи.

Влияние замещения трехвалентного иона железа, находящегося в s -состоянии в исследованном ранее людовигите Cu_2FeBO_5 [2], двухвалентным ионом кобальта в CuCoAlBO_5 привело к появлению существенной анизотропии магнитных свойств CuCoAlBO_5 . Такое отличие, по нашему мнению, обусловлено влиянием сильной

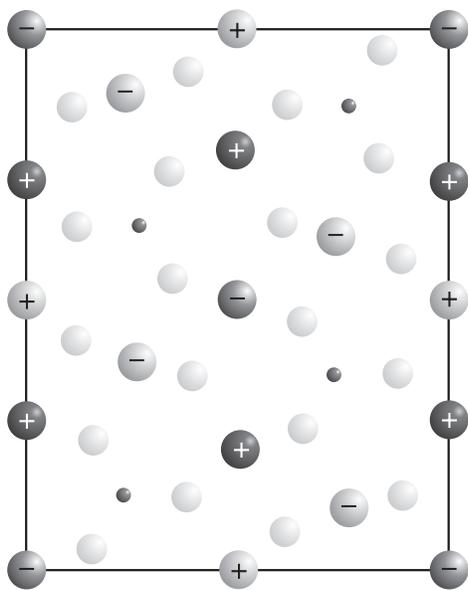


Рис. 4. Магнитная структура (взаимная ориентация магнитных моментов показана знаками „+“ и „-“) CuCoAlBO_5 , предсказываемая моделью косвенной связи (проекция на плоскость (ab)).

спин-орбитальной связи иона Co^{2+} . Возможно, это влияние приводит к скосу магнитных моментов соседних подрешеток и является причиной появления слабого спонтанного магнитного момента.

Список литературы

- [1] E.F. Bertaut. *Acta Cryst.* **3**, 473 (1950).
- [2] Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, О.А. Баюков, M. Schneider. **51**, 10, 1958 (2009).
- [3] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst. A* **46**, 467 (1990).
- [4] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.
- [5] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **36**, 7, 1923 (1994).