

# Магнитные свойства аеругита $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$

© Л.В. Удод, Г.А. Петраковский, А.М. Воротинов, О.А. Баюков, Д.А. Великанов,  
А.В. Карташев, А.Ф. Бовина, Ю.Г. Шведенков\*, М. Баран\*\*, Р. Шимчак\*\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\*\* Институт физики Польской академии наук,  
02-668 Варшава, Польша

E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2006 г.)

На синтезированных поликристаллических образцах  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  впервые исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности, теплоемкости и электрические свойства, а также проведены рентгеноструктурные исследования. Показано, что ионы кобальта в этом соединении занимают три неэквивалентные позиции. На основе выполненных экспериментальных и теоретических исследований сделано предположение о том, что аеругит является ферримагнетиком с двумя нескомпенсированными магнитными моментами атома кобальта на формульную единицу.

PACS: 75.30.Kz, 75.40.-s, 75.40.Cx

## 1. Введение

Соединения, содержащие оксиды кобальта, в последнее время привлекают пристальное внимание. Это связано с тем, что соединения кобальта являются перспективными материалами для создания весьма эффективных устройств, таких как твердотельные топливные ячейки, мембраны для сепарации кислорода, запоминающие устройства. Это обусловлено высокой ионной и электронной проводимостью и электрокаталитическими свойствами этих соединений. С научной точки зрения кобальтиты могут быть модельными материалами для углубления наших представлений о конкурирующих взаимодействиях в сильно коррелированных подсистемах. В этих соединениях наблюдается магнитное /структурное/ зарядовое упорядочение (см., например, [1–3]). Поиск новых кобальтсодержащих материалов и изучение их физических свойств являются важной задачей.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования теплоемкости и магнитных свойств поликристаллов аеругита  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ .

## 2. Синтез и кристаллическая структура

В качестве исходных веществ при синтезе использовались оксиды кобальта и германия квалификации хч:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{GeO}_2$ . Оксиды  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{GeO}_2$  в стехиометрическом соотношении смешивали, перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки под давлением  $5250 \text{ kg/cm}^2$ . Синтез поликристалла проводился в два этапа. Для этого таблетки выдерживались при температуре  $1060^\circ\text{C}$  в течение 48 h с однократным промежуточным перетиранием и прессованием. В результате примененного метода синтеза было получено соединение  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  коричневого цвета.

Проведенные на установке ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) рентгеновские исследования подтвердили, что полученные образцы  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  однофазны и имеют ромбоэдрическую симметрию  $R-3m$  с параметрами решетки  $a = b = 5.951 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.875 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Структура аеругита слоистая (рис. 1). Вдоль оси  $c$  она состоит из чередующихся блоков шпинели и каменной соли. Шпинельный блок имеет три слоя катионов, перпендикулярных направлению  $\langle 111 \rangle$  в шпинели. Все тетраэдрические узлы шпинели заняты катионами  $\text{Ge}^{4+}$ . Блок каменной соли имеет один слой катионов, перпендикулярный направлению  $\langle 111 \rangle$  в каменной соли. Чет-

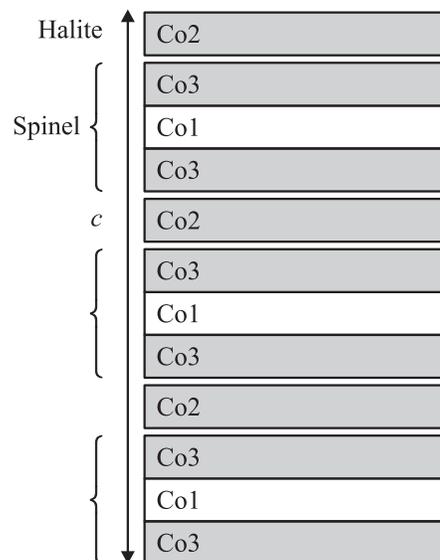


Рис. 1. Представление кристаллической структуры  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ . Co1, Co2 и Co3 обозначают три неэквивалентные позиции кобальта в кристаллической ячейке.

верть катионов этого слоя занята германием, который здесь располагается в октаэдрах.

Весь кобальт находится в двухвалентном состоянии и занимает октаэдрические позиции и в шпинели, и в каменной соли. Имеется три неэквивалентные позиции кобальта. Обозначим их как Co1, Co2 и Co3. Позиция Co1 располагается в среднем слое шпинельного блока. Ее кислородный координационный октаэдр идеален. Позиции Co2 принадлежат блоку со структурой каменной соли и окружены почти правильным кислородным октаэдром с малым сжатием. Позиции Co3 принадлежат блоку со структурой шпинели и располагаются на границе блока. Кислородные октаэдры вокруг этих позиций вытянуты и имеют низкосимметричные искажения.

В элементарной ячейке аеругита находится три катиона Co1, девять катионов Co2 и восемнадцать катионов Co3; следовательно, в формульном выражении аеругит можно представить как  $(\text{Co}1)_1(\text{Co}2)_3(\text{Co}3)_6\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

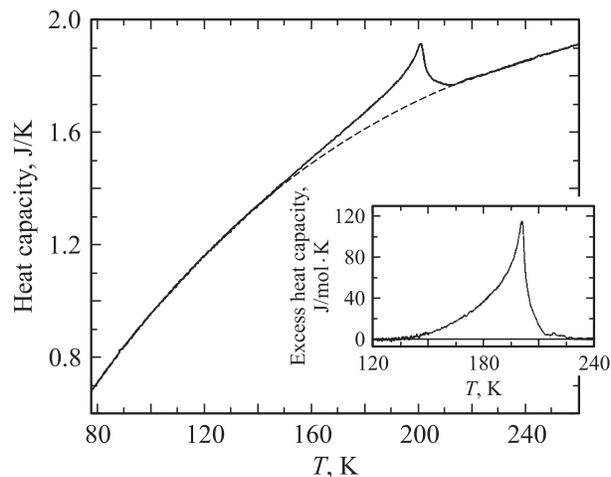
Электросопротивление измерено в нулевом магнитном поле в области температур 70–300 К. Удельное электросопротивление при температурах 77 и 300 К равно соответственно  $4.32 \cdot 10^{10}$  и  $2.56 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

На первом этапе были выполнены поисковые калориметрические исследования на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в температурном интервале 105–300 К.

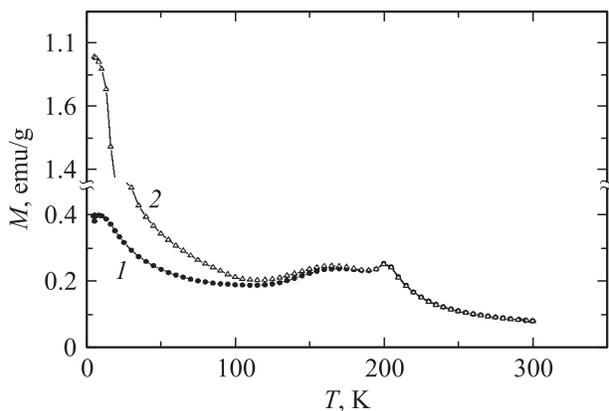
В результате измерений в режимах нагрева и охлаждения обнаружена воспроизводимая аномалия теплоемкости в районе 200 К. Для решения вопроса об энергетических характеристиках фазового перехода в широкой области температур 60–260 К были выполнены исследования методом адиабатического калориметра. Образец, состоящий из частиц массой 0.05–0.2 г, помещался в медный контейнер и затем в индиевую капсулу, которая вакуумировалась и заполнялась гелием в качестве теплообменного газа. Суммарная масса образца составила 1.92 г. Измерения теплоемкости были выполнены в режимах дискретных ( $\Delta T = 1.0\text{--}2.5$  К) и непрерывных ( $dT/dt = 0.16\text{--}0.40$  К  $\cdot$  мин $^{-1}$ ) нагревов.

На рис. 2 показана температурная зависимость теплоемкости системы (образец + фурнитура). При  $T_0 = 200.7 \pm 0.1$  К обнаружена аномалия, сопутствующая фазовому переходу. В эксперименте не обнаружено зависимости максимума теплоемкости в точке перехода от величины калориметрического шага  $\Delta T$ . Этот факт однозначно свидетельствует об отсутствии скрытой теплоты; таким образом, фазовый переход является превращением второго рода.

В настоящий момент интерес представляет информация только об аномальной теплоемкости, позволяющая определить интегральные термодинамические функции. Выделение регулярной составляющей на рис. 2 было выполнено аппроксимацией комбинированной функцией



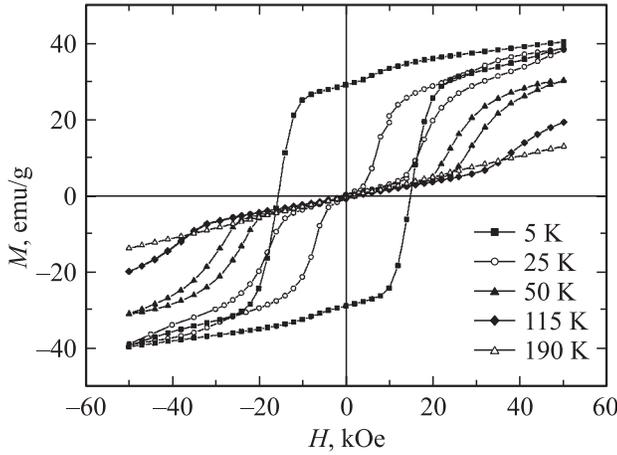
**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости системы (образец + фурнитура). Штриховая линия — регулярная составляющая теплоемкости. На вставке — температурная зависимость избыточной теплоемкости  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ . 1 и 2 — намагниченность образца, охлажденного без магнитного поля и в поле 10 кОе соответственно.

Дебая–Эйнштейна теплоемкости в областях температур выше и ниже  $T_0$ , далеких от перехода. На вставке показана температурная зависимость избыточной теплоемкости, связанной с фазовым переходом. Она определялась как разность между полной (сплошная линия) и регулярной (штриховая линия) теплоемкостями. Путем интегрирования соответствующих функций были определены энтальпия  $\Delta H = \int \Delta C_p dT = 2300 \pm 200$  Дж/моль и энтропия  $\Delta S = \int (\Delta C_p / T) dT = 11.2 \pm 1$  Дж/моль  $\cdot$  К фазового превращения. Большая величина изменения энтропии  $\Delta S \approx 1.4R = R \ln 4$  явно свидетельствует о процессах упорядочения, сопутствующих фазовому переходу.

Характерной особенностью является наличие широкой области аномальной теплоемкости ниже  $T_0$ , что свидетельствует о значительной температурной зависимости параметра перехода.



**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности поликристалла  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  при различных температурах.

Температурные и полевые зависимости намагниченности поликристаллических образцов исследовались на SQUID-магнитометре в интервале температур 4.2–300 К в полях до 50 кОе при различных условиях охлаждения образца. На рис. 3 показаны температурные зависимости намагниченности, измеренные при различных условиях охлаждения.

При температуре  $T_0 = 200$  К имеется аномалия, подтверждающая наличие магнитного фазового перехода. Кроме того, наблюдается резкий рост намагниченности (кривая 2) охлажденного в поле образца при температурах ниже 20 К.

Полевые зависимости намагниченности при разных температурах показаны на рис. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что уже при температурах ниже 25 К петли гистерезиса становятся „перетянутыми“ и значение намагниченности при этих температурах в малых полях намного меньше значения намагниченности в слабых полях при температурах ниже 20 К.

Необходимо отметить, что с увеличением температуры значение поля, при котором раскрывается петля гистерезиса, возрастает (рис. 4).

#### 4. Обсуждение результатов

Температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости однозначно свидетельствуют о том, что ниже 200 К происходит магнитный фазовый переход. Наличие петли гистерезиса позволяет сделать заключение о появлении спонтанного магнитного момента при температурах ниже 200 К. Экспериментальная величина спонтанного магнитного момента при  $T = 5$  К  $M = 29.5$  emu/g соответствует двум ферромагнитно-упорядоченным магнитным моментам ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, вероятно, что при гелиевых температурах в соединении  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  реализуется ферримагнитное упорядочение, при котором в элементарной ячей-

ке шесть ферромагнитно-связанных магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{2+}$  упорядочиваются антиферромагнитно остальным четырем.

Для определения типа магнитной структуры мы применили простую модель косвенной связи, развитую Андерсоном и Ереминым [4,5]. В этой модели взаимодействие пары катионов представляется суммой взаимодействий индивидуальных орбиталей внешних электронов. Величины интегралов обмена орбиталей  $I$  выражаются через три параметра:  $b$  (или  $c$ ) — параметр электронного переноса лиганд–катион по  $\sigma$ - (или  $\pi$ -) связи (обычно  $c \approx b/2$ );  $U$  — энергия электронного возбуждения лиганд–катион;  $J^{\text{in}}$  — интеграл внутриаомного обмена. Эти выражения имеют вид  $I = -2b^2U$  — для однократно занятых орбиталей соседних катионов ( $\uparrow - \downarrow$ );  $I = +b^2J^{\text{in}}$  — для пустой и однократно занятой орбиталей ( $0 - \uparrow$ ) и однократно занятой и двукратно занятой орбиталей ( $\uparrow - \uparrow\downarrow$ );  $I = 0$  — для пустых и двукратно занятых орбиталей ( $0 - 0$  и  $\uparrow\downarrow - \uparrow\downarrow$ ).

Ограничимся учетом взаимодействий лишь с ближайшими соседями. Величины параметров электронного переноса и возбуждения для межионных расстояний  $\sim 2 \text{ \AA}$  известны для катиона  $\text{Co}^{2+}$  в структуре шпинели [6]:  $b \approx 0.026$ ,  $c \approx 0.01$ ,  $U = 5.6$  eV и  $J^{\text{in}} \approx 2.5$  eV.

Магнитную структуру аеругита в этом случае описывают следующие интегралы катион-катионного обменного взаимодействия (нижние индексы соответствуют номерам взаимодействующих подрешеток согласно обозначениям рис. 1, верхние индексы обозначают угол обменной связи,  $z$  — число ближайших соседей в подрешетке, в фигурных скобках приведены оцененные величины обменных интегралов):

$$J_{11} = J_{12} = 0;$$

$$J_{13}^{90} = -2c [32bU - (8b + 3c)J^{\text{in}}]/81,$$

$$z_{13} = 6, \quad z_{31} = 1 \quad \{-11.6 \text{ K}\};$$

$$J_{22}^{90} = -4c [(8b + c)U - 2(4b + c)J^{\text{in}}]/81,$$

$$z_{22} = 4 \quad \{-3.7 \text{ K}\};$$

$$J_{23}^{90} = -c [2(8b + 3c)U - (40b + 9c)J^{\text{in}}]/81,$$

$$z_{23}^{90} = 4, \quad z_{32}^{90} = 2 \quad \{-0.2 \text{ K}\};$$

$$J_{23}^{180x} = -[2(16b^2 + 3c)U - 9c^2J^{\text{in}}]/81,$$

$$z_{23}^{180x} = 4, \quad z_{32}^{180x} = 2 \quad \{-17.5 \text{ K}\};$$

$$J_{23}^{180z} = -2(16b^2U - 3c^2J^{\text{in}})/81,$$

$$z_{23}^{180z} = 2, \quad z_{32}^{180z} = -1 \quad \{-17.1 \text{ K}\};$$

$$J_{33}^{90} = -2c(3cU - 8bJ^{\text{in}})/27, \quad z_{33}^{90} = 4 \quad \{+3 \text{ K}\}.$$

Эти интегралы позволяют получить значения межподрешеточных взаимодействий  $J_{ij}$  (см. таблицу).

Взаимная ориентация магнитных моментов подрешеток, навязываемая этим набором взаимодействий, по-

Межподрешеточные взаимодействия  $J_{ij}$  (в К)

Номер подрешетки	1 ↓	2 ↓	3 ↑
1 ↓	0	0	-69.6
2 ↓	0	-14.9	-103.4
3 ↑	-11.6	-57.7	+12

казана в таблице стрелками при номерах подрешеток. Отсюда следует, что аеругит — ферримагнетик с двумя нескомпенсированными магнитными моментами атома кобальта на формульную единицу и температурой Кюри  $T_C = 196$  К. Взаимодействие  $J_{22}$  является фрустрирующим.

Приведенные выше результаты обсуждения, на наш взгляд, справедливы по крайней мере в интервале температур  $T < 20$  К. Как видно из кривых на рис. 4, при более высоких температурах петли гистерезиса становятся „перетянутыми“, так что в слабых магнитных полях спонтанный магнитный момент отсутствует. При этом поле, при котором петля гистерезиса раскрывается, нетривиальным образом зависит от температуры (рис. 5).

Наличие „перетянутых“ петель гистерезиса характерно для соединений кобальта, в которых наблюдается так называемый „перминвар-эффект“ [7,8]. Эффект обусловлен тем, что благодаря наличию наведенной, обменной или однонаправленной магнитной анизотропии стабилизируется направление намагниченности во всех точках кристалла (как в доменах, так и в доменных стенках). При сильной стабилизации направлений намагниченности в доменах и доменных стенках последние находятся в глубоких ямах потенциальной энергии, при приложении все возрастающего поля стенки остаются в них вплоть до значительных величин напряженности. Только при достижении полем определенной критической вели-

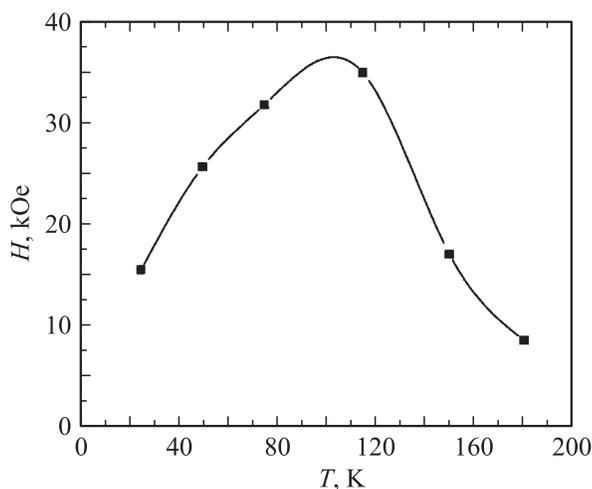


Рис. 5. Температурная зависимость магнитного поля раскрытия петли гистерезиса в  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ .

чины  $H_c$  происходит срыв доменных границ и развивается процесс их смещения. При циклическом изменении поля наблюдается „перетянутая“, или двойная, петля гистерезиса. Обменная анизотропия может возникать и в ферримагнетиках, в структуре которых можно выделить две слабо взаимодействующие с остальными подрешетки, которые можно было бы рассматривать как антиферромагнитную подсистему. Наличие двух магнитных фаз в этом случае необязательно, и можно предполагать, что магнитные векторы ферри- и антиферромагнитной подсистемы распределены в пространстве непрерывно. В качестве такой антиферромагнитной подсистемы в нашем случае можно взять подсистему  $\text{Co}1$ , поскольку ее обменное взаимодействие с подсистемами  $\text{Co}2$  и  $\text{Co}3$  самое слабое. Таким образом, если сделанное предположение верно, выше кривой на рис. 5 реализуется монокристаллическое ферримагнитное состояние, а ниже — развитое на домены. Косвенным подтверждением существенной роли магнитной анизотропии при формировании магнитных свойств системы  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  может являться пик намагниченности при  $T_0$  (рис. 3), типичный для эффекта Гопкинсона.

Авторы полагают, что полученные экспериментальные данные в большей части требуют дополнительных исследований для проверки выдвинутых предположений. С этой целью в настоящее время планируется провести исследования по упругому рассеянию нейтронов.

## 5. Заключение

Впервые исследованы теплоемкость и магнитные свойства поликристаллов соединения  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$ . Установлено, что при  $T = 200$  К происходит магнитный фазовый переход второго рода. Приведены теоретические оценки величин меж- и внутривидовых обменных интегралов. Показано, что аеругит  $\text{Co}_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{16}$  — ферримагнетик с двумя нескомпенсированными магнитными моментами атома кобальта на формульную единицу. Сделано предположение о значительном влиянии магнитной анизотропии на магнитные свойства исследуемого соединения.

## Список литературы

- [1] M. Baran, V.I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, K. Piotrowski, G.L. Bychkov, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 8853 (2003).
- [2] M. Baran, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, V.I. Gatal'skaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev. *Acta Phys. Pol.* **105**, 209 (2004).
- [3] D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, N.I. Leonuk. *PSI Sci. Rep.* **3**, 64 (2001).
- [4] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [5] М.В. Еремин. *ФТТ* **24**, 423 (1982).
- [6] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **36**, 1923 (1994).
- [7] Р. Бозорт. *Ферромагнетизм*. ИЛ, М. (1956). 784 с.
- [8] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.