

Магнитные и электрические свойства оксибората Co_3VO_5

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

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

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2006 г.)

Синтезированы монокристаллы оксибората кобальта Co_3VO_5 . Приведены результаты исследований структурных, магнитных и электрических свойств. Обнаружены две магнитные аномалии при $T_1 = 17$ К и $T_2 = 45$ К. Исследована температурная зависимость электросопротивления. Выявлены отклонения как от активационного закона изменения сопротивления, так и от моттовского закона прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН „Сильные корреляции“.

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga, 75.30.Gw, 75.30.Kz

Гомо- и гетерометаллические оксибораты с одним или несколькими металлическими ионами переходной группы в настоящее время активно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Эти материалы кристаллизуются в структуры кальцитов, варвикитов, людвицитов, хантитов, норбергитов, получивших свои названия от изоструктурных минералов [1,2]. Оксиды переходных металлов привлекают внимание благодаря большому разнообразию их магнитных, электрических и оптических свойств. Низкая размерность в сочетании со случайным распределением катионов по неэквивалентным позициям обуславливает реализацию ряда структурных, магнитных, электронных фазовых переходов [3].

Общая формула оксидов с кристаллической структурой людвигита (пространственная группа $Pbam$) записывается в виде $M_2M'(BO_3)O_2$, где $M^{2+} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $M'^{3+} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$ [4–6]. Элементарная ячейка этих соединений содержит четыре формульные единицы. В кристаллической решетке людвигита переходный металл в кислородном окружении имеет четыре неэквивалентные позиции, занимаемые двух- и трехвалентными ионами. При этом кислородные октаэдры, имеющие в качестве границы общее ребро, формируют зигзагообразные стенки, состоящие из отдельных октаэдрических лент. Соотношение металл/бор для людвицитов равно 3:1. Октаэдрические ленты определяют низкоразмерные магнитные и электронные свойства людвицитов. При этом внутри полосы возможен как косвенный $M-O-M$, так и прямой обмен. Слабая связь между лентами определяет квазиодномерный характер магнитной структуры, что делает людвициты подходящим объектом для сопоставления с теоретическими представлениями о гейзенберговских антиферромагнитных цепочках.

Наиболее исследованными среди оксидов со структурой людвигита являются гетерометаллические соединения, в которых в качестве двух- и трехвалентных ионов выступают ионы различных металлов, например

Mg^{2+} и Mn^{3+} [7] или Mg^{2+} и Al^{3+} [8]. Авторам [7] впервые удалось синтезировать гомометаллическое соединение со структурой людвигита Co_3VO_5 , в котором неэквивалентные кристаллографические позиции заполняются ионами одного и того же металла, имеющими различную валентность. Также в [7] описаны результаты структурных исследований, подтвердившие принадлежность соединения к пространственной группе $Pbam$, вычислены длины валентных связей $\text{Co}-\text{O}$ для различных позиций иона кобальта и оценены вероятности заполнения тех или иных позиций двух- и трехвалентными ионами. Несмотря на то что со времени публикации этой работы прошло более полутора десятков лет, физические свойства соединения Co_3VO_5 оставались совершенно неизученными. Причиной этого является то обстоятельство, что получаемые ранее монокристаллы имели очень малый размер (порядка $0.018 \times 0.023 \times 0.1$ мм [7]), что затрудняло исследование их магнитных и электрических свойств. Целью настоящей работы является восполнение этого пробела.

Полученные путем раствор-расплавного синтеза монокристаллы имели форму тонких игл черного цвета, что характерно для людвицитов [6,7]. Длина игл со-

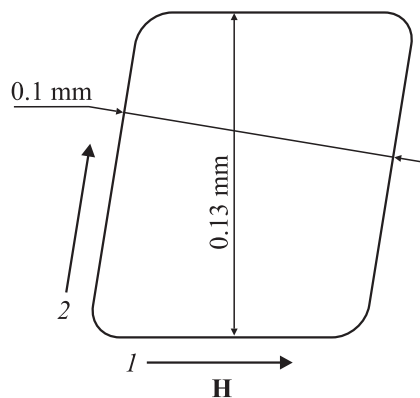


Рис. 1. Поперечное сечение кристалла.

Параметры элементарной ячейки монокристалла Co_3VO_5

Параметр	[7]	Наст. раб.
$a, \text{\AA}$	9.275	9.302
$b, \text{\AA}$	12.146	11.957
$c, \text{\AA}$	3.0265	2.972
$V, \text{\AA}^3$	340.95	330.58

ставляла величину до 2 мм. Поперечное сечение иглы представлено на рис. 1. Стрелками 1 и 2 показаны направления напряженности приложенного магнитного поля при магнитных измерениях.

Данные проведенного нами рентгеноструктурного анализа Co_3VO_5 в сравнении с данными, полученными в [7], приведены в таблице. Наблюдается некоторое отличие параметров элементарной ячейки от результатов, приведенных в [7]. Плотность образцов составляет 5 g/cm^3 .

При комнатной температуре образцы Co_3VO_5 парамагнитны. Температурные зависимости намагниченности M , измеренные на SQUID-магнитометре в различных внешних постоянных магнитных полях величиной до 600 Ое, приведены на рис. 2. Рис. 2, *a* соответствует магнитному полю, приложенному в направлении 1 (рис. 1), а рис. 2, *b* — в направлении 2. Светлые символы отвечают охлаждению в нулевом магнитном поле (ZFC), а темные — охлаждению в поле напряженностью H (FC). Все кривые получены при нагревании образцов.

Видно, что для двух различных направлений магнитного поля ход зависимостей $M(T)$ подобен. Наблюдаются две магнитные аномалии: первая при $T_1 \sim 17 \text{ K}$, вторая при $T_2 \sim 45 \text{ K}$. Для обеих ориентаций поля рост намагниченности при 45 К происходит резко, тогда как аномалия при 17 К в случае направления поля 1 (рис. 1) имеет размытый характер. В поле, приложенном вдоль иглы, намагниченность близка к нулю, что указывает на анизотропию типа „легкая плоскость“.

Температурная зависимость удельной электрической проводимости σ в полупроводниковых материалах нередко подчиняется закону вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta/kT^{1/n}).$$

Здесь σ_0 и Δ — константы, связанные с параметрами зонной структуры, n — целое число. При $n = 1$ проводимость описывается простым активационным законом, характерным для широкозонных собственных и примесных полупроводников, при этом величина Δ соответствует энергии активации проводимости. Значение $n = 2$ указывает на наличие сильных электронных корреляций, приводящих, как показано в [9], к возникновению кулоновской щели в спектре электронных состояний. Случай $n = 4$ соответствует андерсоновской локализации носителей заряда и реализации моттовского закона прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Проводимость, подчиняющаяся законам с $1 \leq n \leq 4$, неоднократно наблюдалась экспериментально и широко описана в литературе [10,11]. При изменении температуры нередко также происходит переход от одного закона к другому. В [12] рассчитаны фазовые диаграммы, показывающие, что область применения закона Мотта ограничена сверху и снизу как по концентрации носителей, так и по температуре. Переход от простого активационного закона к проводимости с переменной длиной прыжка при понижении температуры был ранее обнаружен нами для варвикита $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_4$ [13], родственного соединению, описываемому в данной работе.

Температурная зависимость удельной электрической проводимости σ образцов Co_3VO_5 представлена на рис. 3 в полулогарифмическом масштабе. На рис. 3, *a* по оси абсцисс отложена величина, пропорциональная обратной температуре $1/T$, а на рис. 3, *b* — температуре в степени $-1/4$. При выполнении простого активацион-

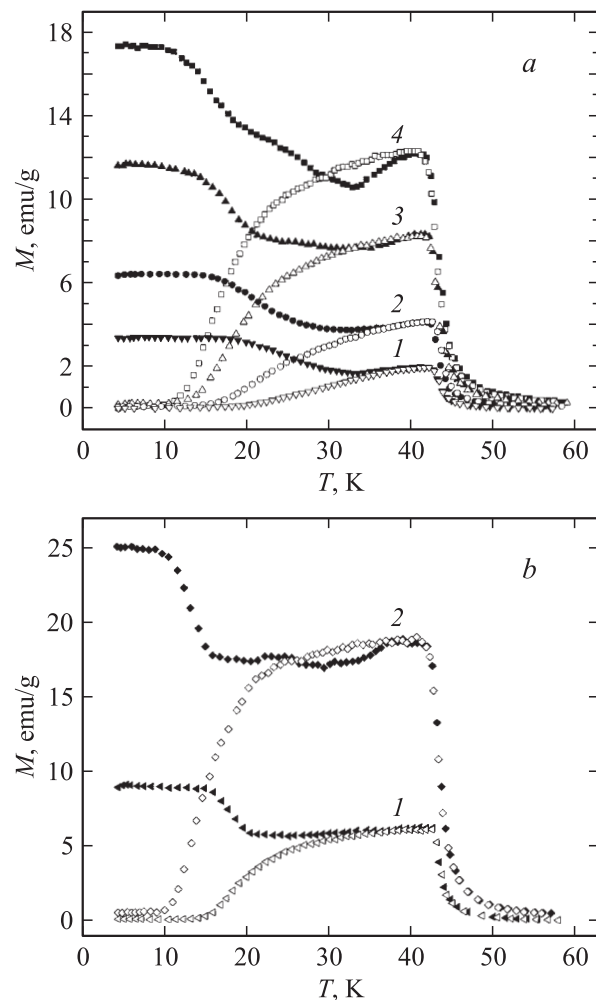


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности. *a* — поле приложено в направлении 1, напряженность магнитного поля H , Ое: 1 — 100, 2 — 200, 3 — 400, 4 — 600; *b* — поле приложено в направлении 2, напряженность магнитного поля H , Ое: 1 — 200, 2 — 400.

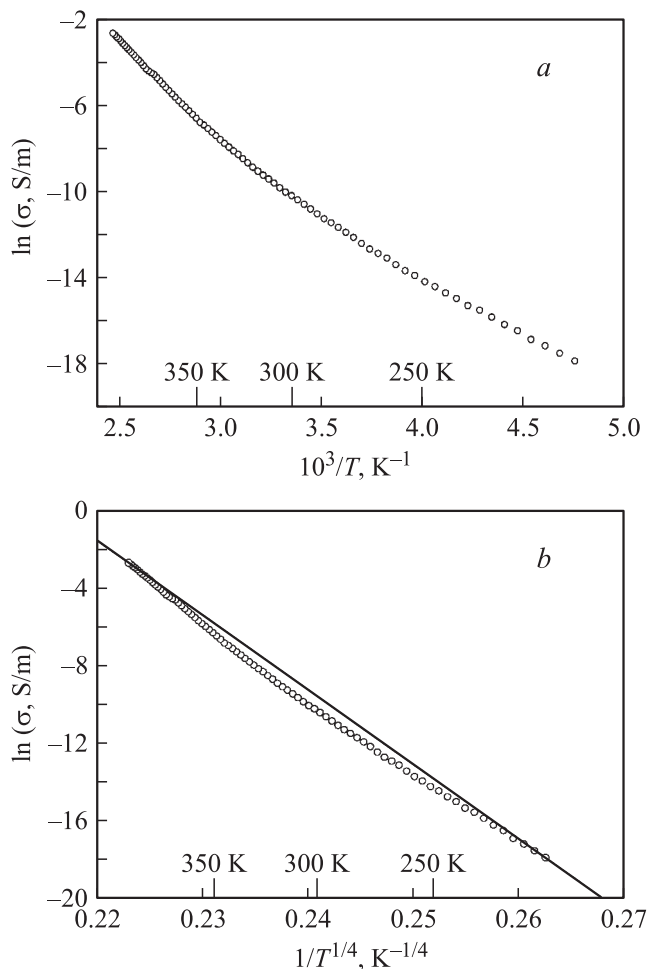


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры (*a*) и от температуры в степени $-1/4$ (*b*).

ного закона проводимости

$$\sigma = \sigma_{01} \exp(-\Delta_1/kT)$$

должна быть линейной первая из зависимостей, а при выполнении моттовского закона для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка

$$\sigma = \sigma_{02} \exp(-\Delta_2/kT^{1/4}) \text{ —}$$

вторая, показанная на рис. 3, *b*. Видно, что обе зависимости существенно нелинейны; следовательно, описать кинетические явления в Co_3VO_5 , привлекая только один из указанных механизмов переноса носителей заряда, невозможно. По всей видимости, исследованная нами область температур является переходной областью, в которой происходит смена механизма проводимости. Как видно из рис. 3, *a*, кривая логарифма проводимости со стороны высоких температур выходит на прямую линию, по-видимому соответствующую активационному закону с $n = 1$. Со стороны низких температур происходит диэлектризация образца, указывающая на локализацию носителей заряда.

Таким образом, нами синтезирован монокристаллический оксиборат кобальта Co_3VO_5 . Показано, что при температуре ниже 45 К соединение находится в магнитоупорядоченном состоянии. Установлено наличие магнитной анизотропии типа „легкая плоскость“. В соответствии с кинетическими свойствами оксиборат Co_3VO_5 , по-видимому, может быть отнесен к диэлектрикам Мотта–Хаббарда. При этом переход к активационному типу проводимости происходит в области температур, близких к комнатной.

Список литературы

- [1] Y. Takeuchi, T. Watanabe, T. Ito. *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950).
- [2] E.F. Bertaut. *Acta Cryst.* **3**, 473 (1950).
- [3] M.A. Continentino, B. Bouchat, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, L. Ghivelder. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 427 (2001).
- [4] Л.Н. Безматерных, С.Г. Овчинников, А.Д. Балаев, С.В. Белушенко, А.Д. Васильев, И.А. Гудим. В кн.: Тез. докл. 33-го Всерос. совещ. по физике низких температур. Екатеринбург (2003). С. 298.
- [5] R. Norrestam, M. Kritikos, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *J. Solid State Chem.* **111**, 217 (1994).
- [6] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, E.M. Biaggio-Saitivich. *Physica B* **281**, 694 (2000).
- [7] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *Z. Kristallogr.* **189**, 33 (1989).
- [8] R. Norrestam, S. Dahl, J.O. Bovin. *Z. Kristallogr.* **187**, 201 (1989).
- [9] A.L. Efros, V.I. Shklovskii. *J. Phys. C: Solid Phys.* **8**, L 49 (1975).
- [10] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [11] H. Fukazawa, Y. Maeno. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 460 (2001).
- [12] В.Д. Каган. *ФТТ* **42**, 805 (2000).
- [13] А.Д. Балаев, О.А. Баюков, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, М. Abdelmeguid, В.В. Руденко. *ЖЭТФ* **124**, 1103 (2003).