

05,11

## Влияние структурных дефектов на магнитные свойства монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$

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

(Поступила в Редакцию 17 мая 2017 г.)

Исследовано влияние структурных дефектов в кобальтовых и кислородных подрешетках при сохранении средней степени окисления  $3+$  всех ионов кобальта на магнитные свойства монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ . Проведено сравнение магнитных свойств монокристалла и поликристаллического образца соответствующего состава в области  $T = 200\text{--}650$  К. Полученные данные показали, что в кобальт-дефицитных образцах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  реализуется трехмерное XY ферромагнитное упорядочение магнитных подрешеток. Значения эффективного магнитного момента в области  $T > 480$  К указывают на присутствие IS- и HS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Большое различие значений  $\mu_{\text{eff}}$  для монокристалла и поликристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  может быть связано с тем, что спины магнитных ионов лежат в плоскости  $ab$ . Магнитное поле, направленное вдоль плоскости  $ab$ , сильно влияет на магнитное упорядочение в области  $T < 300$  К.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке программы УрО РАН (проект № 15-9-2-4).

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45292.152

### 1. Введение

Двойные слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$  ( $\text{Ln}$  — редкоземельный элемент,  $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) относятся к классу магнитных полупроводников, в которых сильная взаимосвязь между магнитной, электронной и структурной подсистемами приводит к ряду необычных свойств. В частности, наблюдаются магнитные переходы из антиферромагнитного (AF) в ферромагнитное (FM) состояние и при повышении температуры в парамагнитное состояние [1,2]. В области  $T = 300\text{--}400$  К слоистые кобальтиты испытывают переход изолятор—металл (I/M), а при низких температурах  $T < 125$  К показывают эффект магнитосопротивления (MR). В  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  MR эффект составляет 20%, а в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  — 22% [3]. В то же время эти соединения являются перспективным материалом для практического применения, например для катодов твердоотопливных элементов.

Система  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$  имеет непрерывный ряд твердых растворов, в которых содержание кислорода может изменяться от 5 до 6. При этом ионы кобальта могут иметь валентное состояние  $2+$ ,  $3+$  и  $4+$ . В составе  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$  ионы Co находятся в пирамидальном окружении, а в  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$  — в октаэдрическом окружении. В  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  средняя степень окисления ионов кобальта —  $3+$ . В перовскитной структуре расщепление  $3d$  уровней переходных элементов кристаллическим полем и внутриатомный обмен имеют близкие значения, поэтому в зависимости от объема элементарной ячейки и температуры ионы  $\text{Co}^{3+}$  могут находиться в высокоспиновом HS-состоянии ( $S = 2$ ), в промежуточном (IS) с  $S = 1$  и низкоспиновом (LS) немагнитном состоянии с  $S = 0$  [4,5]. В структуре перовскита IS-состояния

предпочтительны для пирамидального окружения кислорода, а для октаэдрического окружения — LS-состояния. Общеизвестным считается, что при низких температурах в октаэдрических позициях расположены в шахматном порядке 0.5 (LS) и 0.5 (HS) состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ , а в пирамидах — IS-состояния [6]. Экспериментальные данные по дифракции рентгеновских лучей [7] и данные по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) [8] подтверждают такое распределение  $\text{Co}^{3+}$  ионов.

Магнитные измерения монокристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  показали, что в интервале температур  $200\text{--}300$  К присутствуют FM-области, внедренные в AF-матрицу, т.е. магнитное состояние является неоднородным [1]. В этой температурной области обнаружена также большая анизотропия намагниченности, что, вероятно, указывает на упорядочение  $\text{Co}^{3+}$  спинов в плоскости  $ab$ . В  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  ниже температуры перехода металл—изолятор  $T(I/M) \approx 360$  К антиферромагнитный порядок матрицы может обеспечить сверхобмен  $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{—O—Co}^{3+}(\text{IS})$  и  $\text{Co}^{3+}(\text{HS})\text{—O—Co}^{3+}(\text{HS})$ . Ферромагнитный порядок может быть связан со сверхобменом  $\text{Co}^{3+}(\text{HS})\text{—O—Co}^{3+}(\text{IS})$  между ближайшими соседями [4]. Согласно симметричному рассмотрению слоистых кобальтитов, конкуренция между AF и FM обменными взаимодействиями может привести к ферромагнитной структуре [6]. При этом не исключена неколлинеарная магнитная структура [9].

Основное внимание в литературе уделялось изучению влияния содержания кислорода на магнитные свойства слоистых кобальтитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$ . В данной работе поставлена задача изучить влияние структурных дефектов в кобальтовых и кислородных подрешетках при сохранении валентности  $3+$  всех ионов кобальта на

магнитные свойства монокристалла  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ . Ранее мы исследовали магнитные свойства монокристалла  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ , в котором также присутствуют только ионы  $\text{Co}^{3+}$  [10]. Проведено сравнение магнитных свойств этих монокристалла и поликристаллов соответствующего состава в области  $T = 200\text{--}650$  К.

## 2. Образцы и методики эксперимента

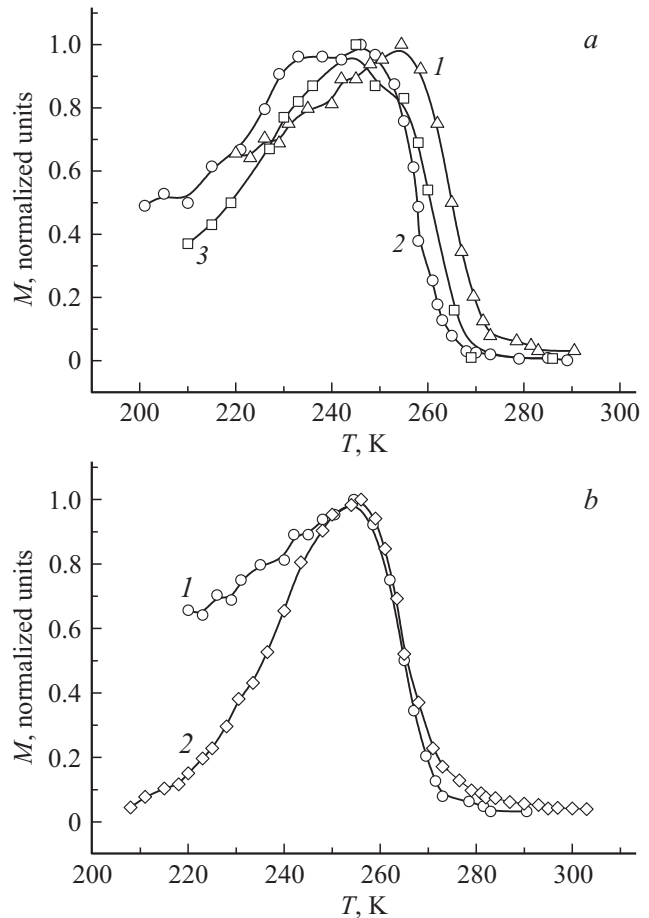
Поликристаллические образцы  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  [11] были синтезированы методом Печини [12]. Монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  был выращен методом бестигельной зонной плавки на установке УРН-2-3П [10]. Элементный анализ образцов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Абсолютное содержание кислорода в исследуемых образцах было определено методом прямого восстановления водородом до исходных оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  и металлического кобальта. Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгенографических исследований, проведенных на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CrK}\alpha$ ), осуществлялись с использованием программного пакета PowderCell 2.3 [13]. Установлено, что направление роста монокристалла совпадает с осью [120] в орторомбическом представлении  $Pnmm$ , направление [001] перпендикулярно оси роста. Образец легко колется вдоль плоскости (001). Состав образцов, параметры и объем элементарной ячейки представлены в табл. 1. Магнитные измерения проводились на магнитных весах с чувствительностью  $\chi \approx 10^{-8}$  emu/g в температурной области  $T = 200\text{--}650$  К. Масса образцов для магнитных измерений составляла 14–30 мг, что уменьшало вероятность неоднородности состава. Электросопротивление образцов было измерено четырехконтактным методом с помощью автоматического контроллера Zirconia-M.

## 3. Магнитоупорядоченная область

Соединение  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  имеет ряд магнитных переходов. Выше 200 К наблюдается переход из АФ- в FM-состояние. На это указывают резкое увеличение намагниченности с максимумом вблизи  $T \sim 250\text{--}260$  К и наличие петель гистерезиса намагниченности ниже  $T_C$ .

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

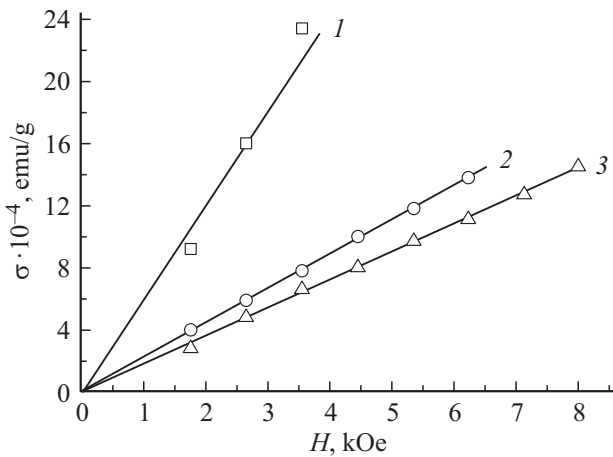
Состав	Структурные параметры			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$	3.880(7)	7.827(3)	7.546(7)	229.23
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$	3.885(1)	7.834(9)	7.551(0)	229.84
$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ монокристалл	3.884(1)	7.833(2)	7.552(4)	229.74



**Рис. 1.** Температурные зависимости приведенной намагниченности для  $a$  — монокристалла и поликристаллов в поле  $H = 90$  Oe: 1 — монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , 2 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , 3 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ .  $b$  — монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  в полях  $H$ : 1 — 90 Oe, и 2 — 450 Oe.

При повышении температуры  $T > 300$  К магнитный порядок нарушается и соединение переходит в парамагнитное состояние. Следует отметить, что наблюдаемая нелинейная температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$  с выпуклостью от оси  $T$  и отрицательное значение асимптотической температуры Кюри  $T_a$  обычно характерны для ферримагнетиков, в которых присутствует конкуренция между FM- и АФ-взаимодействиями [14]. Ферримагнитное упорядочение спинов в  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  не противоречит симметричному структурному анализу [15] и экспериментальным данным по магнитным свойствам [16].

Для выяснения влияния структурных искажений и числа связей  $\text{Co}^{3+}\text{—O—Co}^{3+}$  на ферромагнитный вклад в намагниченность при сохранении средней степени окисления ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$ , проведены измерения магнитной восприимчивости  $\chi = M/H$  в слабых магнитных полях. На рис. 1,  $a$  представлены температурные зависимости приведенной намагниченности для поликристаллов  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ,  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  и монокри-



**Рис. 2.** Полевые зависимости намагниченности для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  при разных температурах: 1 — 294 К, 2 — 370 К, 3 — 500 К.

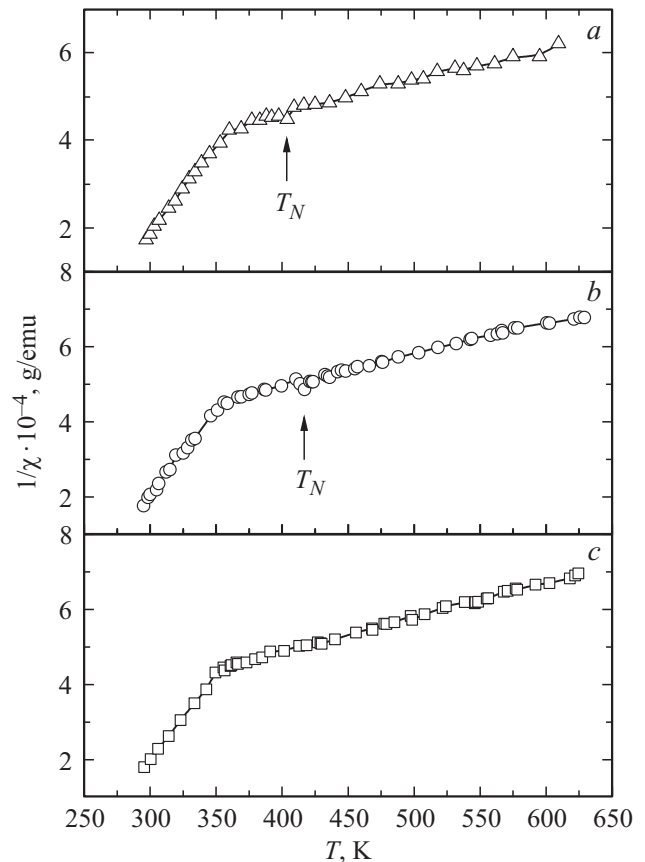
сталла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  в поле  $H = 90$  Ое. Учитывая, что для монокристаллов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  наблюдается сильная анизотропия намагниченности вдоль осей  $a, b$  и  $c$  [1], в наших измерениях монокристалла магнитное поле было направлено вдоль направления [120]. Температура Кюри  $T_C$  оценивалась по максимуму намагниченности, как общепринято для слоистых кобальтитов. Для поликристаллов стехиометрического состава  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  и со структурными искажениями  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  положения максимумов  $M(T)$  совпадают, что указывает на нарушение ФМ-порядка при одной и той же температуре  $T = 246$  К независимо от числа  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$  связей. В монокристалле максимум намагниченности расположен при более высокой температуре  $T_C = 255$  К. Эти значения не сильно отличаются и согласуются с литературными данными  $T_C = 255-265$  К для  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  [17,18].

На рис. 1,  $b$  представлены температурные зависимости намагниченности в полях  $H = 90$  и  $450$  Ое для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ . Видно, что внешнее магнитное поле по-разному влияет на величину намагниченности ниже  $T_C$ . При увеличении поля намагниченность сохраняется до более низких температур аналогично легированным кобальтитам  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.50}$  [19,20]. Такое поведение  $M(H)$  ниже  $T_C$  в слоистых кобальтитах со структурными искажениями часто объясняют состоянием кластерного стекла [16,21]. Резкое падение намагниченности выше  $T_C$  связано с ослаблением ФМ-корреляций, когда  $\sum nIS_1S_2 \leq kT$ , где  $n$  — число обменно связанных пар,  $I$  — обменный параметр,  $S_1$  и  $S_2$  — спины взаимодействующих ионов. Полевые зависимости намагниченности монокристалла выше 290 К являются линейными функциями приложенного поля, что характерно для парамагнитного или антиферромагнитного состояний (рис. 2). В работе [2] полагают, что в области  $T = 150-250$  К в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$  ( $\delta = 0.02$ ) реализуется скошенный АФ, когда спины в антиферромагнитных подрешетках направлены под определенным

углом к оси антиферромагнетизма. На наш взгляд, в исследованных кобальтитах в области  $T > 150$  К устанавливается неколлинеарность магнитных моментов в антиферромагнитных подрешетках  $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{O}-\text{IS}$  или  $\text{HS}-\text{O}-\text{HS}$ , а именно, реализуется треугольная конфигурация магнитных моментов Яфета-Киттеля [14]. Величина углов обменных связей под действием приложенного поля может изменяться. При повышении температуры  $T > 250$  К происходит переход от треугольной конфигурации магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{3+}$  к коллинеарному АФ-упорядочению, поскольку непосредственный переход из неколлинеарного упорядочения спинов в парамагнитное состояние невозможен.

#### 4. Парамагнитная область

Слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.50\pm\delta}$  выше 300 К переходят в парамагнитное состояние. По виду температурной зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi(T)$  можно судить о типе обменных взаимодействий (ФМ или АФ) в магнитоупорядоченной области и о спиновом состоянии магнитных ионов в парамагнитной области. На рис. 3 представлены температурные зависимости  $1/\chi(T)$  в области  $T = 300-650$  К для исследованных образцов.



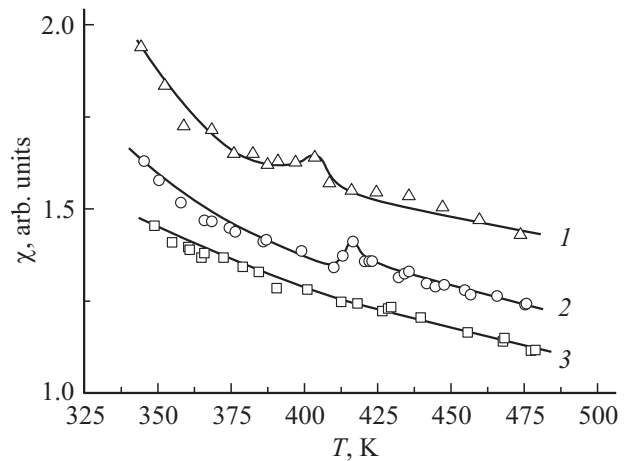
**Рис. 3.** Температурные зависимости обратной восприимчивости в поле  $H = 2.65$  кОе для образцов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ :  $a$  — монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ ,  $b$  — поликристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ ,  $c$  — поликристалл  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ .

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные значения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  для образцов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  при  $T > 470$  К

Состав	$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$	$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$	$\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ монокристалл
Эксперимент: $\mu_{\text{eff}}, \mu_B$	6.53	6.49	7.38
Распределение ионов $\text{Co}^{3+}$	Расчетные значения $\mu_{\text{eff}}, \mu_B$		
$(\text{IS})_{\text{pyr}} + [0.5(\text{LS}) + 0.5(\text{HS})]_{\text{oct}}$	5.97	5.82	
$(\text{IS})_{\text{pyr}} + (\text{IS})_{\text{oct}}$	5.66	5.59	
$(\text{IS})_{\text{pyr}} + [0.5(\text{IS}) + 0.5(\text{HS})]_{\text{oct}}$	6.23	6.13	
$(\text{IS})_{\text{pyr}} + (\text{HS})_{\text{oct}}$	6.85	6.73	
$(\text{HS})_{\text{pyr}} + [0.5(\text{LS}) + 0.5(\text{HS})]_{\text{oct}}$	7.21	7.09	
$(\text{HS})_{\text{pyr}} + [0.5(\text{IS}) + 0.5(\text{HS})]_{\text{oct}}$	7.40	7.27	
$(\text{HS})_{\text{pyr}} + (\text{HS})_{\text{oct}}$	7.87	7.78	

В большинстве работ магнитные свойства кобальтитов изучались в области  $T \leq 400$  К. Нам известно несколько работ, в которых приводятся данные по восприимчивости при высоких температурах [19,20,22,23]. Из рис. 3 видно, что зависимости  $1/\chi(T)$  имеют характерный для ферримагнетиков гиперболический вид с выпуклостью от оси  $T$ , в которых конкурируют FM- и AF-взаимодействия [14]. На присутствие FM-взаимодействий указывают резкое увеличение намагниченности и петли гистерезиса в области  $T \leq 260$  К [2,18], а на AF-обмен — отрицательное значение асимптотической температуры  $T_a$ , полученной экстраполяцией  $1/\chi(T)$  из далекой парамагнитной области. В области  $T \approx 360$  К наблюдается резкое изменение наклона зависимости  $1/\chi(T)$ , которое ряд авторов связывает с переходом изолятор—металл из-за орбитального упорядочения IS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  [5]. При этой температуре магнитный момент ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 1$ ) не изменяется, а вклад свободных носителей заряда очень мал. Изменение наклона обратной восприимчивости вблизи 360 К связано с конкуренцией FM- и AF-обменных взаимодействий в ферримагнетиках в области ближнего магнитного порядка.

Для стехиометрического поликристалла  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  температурная зависимость парамагнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$  имеет типичный вид для коллинеарных ферримагнетиков, в которых FM- и AF-магнитные упорядочения нарушаются при одной и той же температуре ( $T_C = T_N$ ). В слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  с вакансиями в кобальтовой и кислородной подрешетках вблизи 400 К наблюдается максимум восприимчивости (рис. 4). Такое поведение  $\chi(T)$  указывает на сохранение антиферромагнитного порядка выше  $T_C$  в ферримагнетиках, в которых  $T_N > T_C$  [14]. В работе [24] было показано, что в  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  вблизи одной элементарной ячейки с вакансией кобальта формируется кластер из 7–8 ближайших ячеек со структурными искажениями. По-видимому, структурные искажения способствуют сохранению антиферромагнитного порядка до более высоких температур при наложении магнитного поля. Аналогичный максимум восприимчивости выше



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле  $H = 2.65$  kOe для образцов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ : 1 — монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , 2 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , 3 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ .

$T_C$  наблюдался в монокристалле  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  [10] и в легированном  $\text{Y}(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Co}_2\text{O}_{5.50}$  [23], в которых также присутствуют структурные искажения.

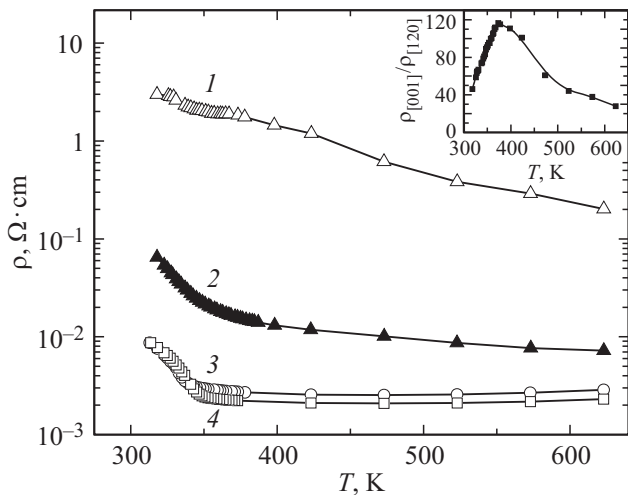
В парамагнитной области, когда магнитные ионы не взаимодействуют друг с другом, восприимчивость описывается законом Кюри–Вейсса

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

где  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса,  $\theta$  — асимптотическая температура Кюри,  $N$  — число Авагадро,  $\mu_{\text{eff}}$  — эффективный магнитный момент,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k$  — постоянная Больцмана. В слоистых кобальтитах эффективный магнитный момент определяется суммой вкладов магнитных ионов

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_{\text{eff}}^2(\text{Eu}) + 2[n_1\mu_{\text{eff}}^2 + n_2\mu_{\text{eff}}^2], \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — концентрация ионов  $\text{Co}^{3+}(\text{IS})$  и  $\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T = 0$  К являются немагнитными. Од-



**Рис. 5.** Температурные зависимости электросопротивления для образцов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ : 1 — монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , электросопротивление вдоль направления [001], 2 — монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , электросопротивление вдоль направления [120], 3 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , 4 — поликристалл  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ . На вставке приведено отношение электросопротивления вдоль направлений  $\rho[001]/\rho[120]$  для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ .

нако в области  $T = 400\text{--}625\text{ K}$  за счет Ван-Флековских возбуждений эффективный магнитный момент  $\text{Eu}^{3+}$  возрастает от  $\mu_{\text{eff}} = 3.7\mu_B$  до  $\mu_{\text{eff}} = 4.0\mu_B$  [25]. Это необходимо учитывать при расчете экспериментальных значений  $\mu_{\text{eff}}$  исследованных образцов. Из рис. 3 и табл. 2 видно, что в области  $T = 480\text{--}630\text{ K}$  в поликристаллах зависимости  $1/\chi(T)$  почти совпадают. Поскольку в  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  имеются Co вакансии по сравнению со стехиометрическим  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , близкие значения  $\chi(T)$  для этих образцов могут быть обусловлены вакансиями в октоузлах, занятыми ионами  $\text{Co}^{3+}$  в LS-состоянии. Линейные зависимости  $1/\chi(T)$  в этой области температур указывают на сохранение спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ .

Монокристалл  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  в парамагнитной области имеет большие значения  $\chi(T)$  и  $\mu_{\text{eff}}$  по сравнению с поликристаллом соответствующего состава. Число структурных дефектов в них одинаково, поэтому они не должны влиять на величину  $\chi(T)$ . Существенным отличием в измерениях восприимчивости является то, что в монокристалле магнитное поле было направлено вдоль направления [120]. Учитывая сильную анизотропию намагниченности вдоль направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  в магнитоупорядоченной области [1], можно предположить, что магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{3+}$  расположены в плоскости (001), т.е. реализуется трехмерная XY-модель [26], в которой взаимодействия между ионами  $\text{Co}^{3+}$  вдоль оси  $c$  значительно слабее по сравнению со взаимодействиями в перпендикулярном направлении. Подтверждением XY-модели может служить сильная анизотропия  $g$ -фактора, однако экспериментальные данные для  $g$ -фактора ионов  $\text{Co}^{3+}$  в литературе отсутству-

ют. В парамагнитной области приложенное магнитное поле действует независимо на каждый магнитный момент. Отметим, что в монокристалле наклон зависимости  $1/\chi(T)$  меньше и соответственно эффективный магнитный момент больше. Большое значение  $\mu_{\text{eff}}$  в монокристалле может быть связано с изменением полной энергии при наложении магнитного поля и изменением спиновых состояний. Магнитное поле, приложенное вдоль плоскости  $ab$ , может способствовать спиновым переходам ионов  $\text{Co}^{3+}$   $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$  и  $\text{IS} \rightarrow \text{HS}$ . Подтверждением анизотропии магнитных взаимодействий могут служить данные по электросопротивлению. На рис. 5 представлены температурные зависимости электросопротивления для поликристаллов и монокристалла вдоль направлений [001] и [120]. Видно, что в исследованной области температур перенос носителей заряда по  $e_g$  уровню осуществляется легче в плоскости  $ab$ . На отношении электросопротивления вдоль направлений  $\rho[001]/\rho[120]$  для монокристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  (см. вставку к рис. 5) при температуре  $T \sim 375\text{ K}$  проявляется максимум.

## 5. Спиновые состояния ионов $\text{Co}^{3+}$ в парамагнитной области

Из линейных температурных зависимостей обратной восприимчивости в далекой парамагнитной области по закону Кюри–Вейсса можно определить экспериментальные значения эффективного магнитного момента исследуемых соединений (1). В области температур  $(T_1 - T_2)$  постоянная Кюри и эффективный магнитный момент описываются выражением

$$C = \frac{(T_1 - T_2)M}{\chi_1^{-1} - \chi_2^{-1}}, \quad (3)$$

где  $M$  — молярная масса. Изменение наклона зависимости  $1/\chi(T)$  указывает на изменение спинового состояния магнитных ионов. При расчете теоретических значений  $\mu_{\text{eff}}$  для разных спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  используется формула 2. В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные значения эффективного магнитного момента для исследованных образцов при  $T > 470\text{ K}$ . Из таблицы видно, что экспериментальные значения  $\mu_{\text{eff}}$  для поликристаллов близки. Несколько меньшее значение  $\mu_{\text{eff}}$  в  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  по сравнению с  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  может быть связано с вакансиями в кобальтовой подрешетке. Общепринятым считается следующее распределение ионов Co при низких температурах: в пирамидах — IS состояния, а в октоузлах  $0.5(\text{LS}) + 0.5(\text{HS})$  [19,22,27]. Данные по ЯМР в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  подтверждают присутствие всех трех спиновых состояний LS, IS, HS ионов  $\text{Co}^{3+}$  при комнатной температуре [8]. При повышении температуры и при увеличении объема элементарной ячейки могут происходить переходы части ионов  $\text{Co}^{3+}$  в более высокоспиновое состояние из-за сближения их полной энергии [5]. В стехиометрическом поликристалле

$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  значение  $\mu_{\text{eff}}$  соответствует ситуации, когда 63% ионов кобальта находятся в IS-состоянии, а 37% имеют высокоспиновое состояние. В  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  присутствуют 60% IS + 40% HS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  от номинальной концентрации кобальта. Следовательно, несмотря на вакансии в кобальтовых подрешетках в  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ , соотношение числа IS- и HS-состояний довольно близкое и вакансии равномерно распределены в местах  $\text{Co}^{3+}$  (LS).

В монокристалле  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  экспериментальное значение  $\mu_{\text{eff}} = 7.38\mu_B$  существенно выше  $\mu_{\text{eff}} = 6.49\mu_B$  для поликристалла такого же состава. Наблюдаемая в монокристалле величина  $\mu_{\text{eff}}$  соответствует содержанию  $\approx 20\%$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  (IS) и  $\approx 80\%$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  (HS). Это соотношение спиновых состояний указывает, что переход в HS-состояние происходит не только в октоузлах, но и в пирамидах. В парамагнитной области  $T > 470\text{ K}$  в пирамидальном окружении находятся 30% HS-состояний и 20% IS-состояний от общего числа  $\text{Co}^{3+}$  ионов. В работе [24] показано, что дефицит кобальтовых ионов и связанного с ним кислорода приводит к увеличению числа пирамидального окружения. Это может являться одной из причин появления HS-состояний в пирамидах. В парамагнитной области магнитное поле действует на каждый магнитный момент независимо. В монокристалле внешнее магнитное поле было направлено вдоль плоскости  $ab$ . Заметное различие значений  $\mu_{\text{eff}}$  для монокристалла и поликристалла одинакового состава может указывать на направление спинов ионов  $\text{Co}^{3+}$  в этой плоскости. Такое предположение согласуется с сильной анизотропией намагниченности в области температур  $T = 200\text{--}300\text{ K}$  вдоль осей  $a, b, c$  [1] и с выводами в работе [15]. Отметим, что в монокристалле переход ионов Co в состояние Хунда ( $S = 2$ ) осуществляется при более низких температурах по сравнению с поликристаллом.

## 6. Обсуждение результатов

Экспериментальные данные по магнитным свойствам кобальтитов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  показали, что они являются ферромагнетиками, в которых конкурируют FM- и AF-обменные взаимодействия. Вакансии в кобальтовых и кислородных подрешетках при сохранении валентности  $\text{Co}^{3+}$  приводят к сохранению AF-упорядочения до более высоких температур по сравнению с FM-порядком ( $T_N > T_C$ ). В литературе преобладает точка зрения, что в системе  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.50\pm\delta}$  в температурной области  $200 < T < 300\text{ K}$  присутствуют две коллинеарные магнитные фазы, а именно, ферромагнитные области (FM-кластеры), внедренные в антиферромагнитную матрицу. В этом случае в парамагнитной области температурная зависимость обратной восприимчивости должна иметь линейный вид или быть вогнута к оси температур, что не согласуется с нашими экспериментальными данными (рис. 3). На наш взгляд, слоистые кобальтиты являются ферромагнетиками, в которых имеется

несколько (более 2) магнитных подрешеток с FM- и AF-взаимодействиями. Не исключена вероятность неколлинеарного упорядочения этих подрешеток. Сложность магнитной системы  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  обусловлена слоистостью кристаллической структуры, в которой слои Co–O разделены немагнитными Ba–O и Eu–O слоями, разной симметрией окружения ионов  $\text{Co}^{3+}$  и изменением их магнитного момента при повышении температуры и уменьшении параметров решетки.

Поликристаллы  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  и  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  имеют одинаковое значение  $T_C$ . Ферромагнитная температура Кюри зависит от величины обменного параметра  $J$  и числа взаимодействующих IS–HS пар. Обменная энергия определяется выражением

$$E_{ex} = 2JS_1S_2 \cos \theta, \quad (4)$$

т.е. зависит от расстояния и угла  $\theta$  для обменных связей  $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{--O--Co}^{3+}(\text{HS})$ . Обменный параметр не зависит от температуры. Близкие области температур, где наблюдаются максимальные значения намагниченности в этих образцах (рис. 1), указывают на одинаковое число FM обменно-связанных пар. Расстояния Co–O связей в пирамидах и октаэдрах близки [22,24], поэтому FM-взаимодействия Co–O–Co могут осуществляться между ионами Co, расположенными в пирамидах и в октаэдрах. Как отмечалось выше, при комнатной температуре могут присутствовать все три спиновых состояния. Вакансии в Co подрешетке в  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  не влияют на значение  $T_C$ , что может указывать на преимущественное расположение вакансий в октопозициях. В области  $T \leq 400\text{ K}$  изменяется соотношение числа FM и AF обменных связей. Этим объясняется большое отрицательное значение асимптотической температуры Кюри  $\theta$  и появление максимума восприимчивости в поликристалле и монокристалле  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  выше  $T_C$  (рис. 4). Небольшая величина максимума  $\chi(T)$  связана с тем, что восприимчивость антиферромагнитной фазы  $\chi \approx 10^{-6}\text{ emu/g}$  существенно меньше значений  $\chi \approx 10^{-2}\text{--}10^{-4}\text{ emu/g}$  для ферромагнетиков. Вакансии в кобальтовой подрешетке и связанные с ними вакансии кислорода приводят к увеличению числа пирамидальных позиций, и соответственно к увеличению числа ближайших AF пар ионов  $\text{Co}^{3+}\text{--}(\text{IS--IS})$  или  $(\text{HS--HS})$  [4]. При повышении температуры происходят постепенные переходы спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ . В парамагнитной области  $T > T_N$  или  $T_C$ , когда обменная энергия меньше тепловой энергии  $kT$ , ионы  $\text{Co}^{3+}$  становятся независимыми друг от друга. Несмотря на разную концентрацию ионов кобальта в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$  и  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  поликристаллах, соотношение числа ионов  $\text{Co}^{3+}$  в IS- и HS-состояниях одинаковое. В монокристалле и поликристалле  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  значения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  в далекой парамагнитной области  $T > 500\text{ K}$  сильно отличаются. Это может свидетельствовать о понижении температуры спиновых переходов IS–HS при направлении внешнего поля вдоль плоскости  $ab$ . Небольшое увеличение  $T_C$  и уменьшение  $T_N$  в

монокристалле по сравнению с поликристаллом можно объяснить уменьшением вклада АФ-взаимодействий между ближайшими соседями по сравнению с FM-вкладом. В коллинеарных антиферромагнетиках анизотропия составляющих восприимчивости ( $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$ ) обычно наблюдается в магнитоупорядоченной области. Максимум параллельной и перпендикулярной составляющих намагниченности  $M = \chi H$  проявляется при одной и той же температуре  $T_N$  [14]. В слоистых соединениях с кристаллографической точки зрения взаимодействия в слоях существенно сильнее, чем между слоями. В них возможна ситуация, когда значения  $\chi_{\perp}$  меньше  $\chi_{\parallel}$ , а положения максимума для  $\chi_{\perp}(T)$  и  $\chi_{\parallel}(T)$  могут не совпадать [26]. Менее выраженный максимум восприимчивости и его смещение в сторону низких температур в монокристалле  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  по сравнению с поликристаллом того же состава могут быть обусловлены вкладом  $\chi_{\perp}$  составляющей, когда спины  $\text{Co}^{3+}$  ионов лежат в плоскости  $ab$ .

Для трактовки экспериментальных данных по магнитным свойствам слоистых кобальтитов необходимы правильное определение размерности магнитной системы (3D, 2D или 1D) и выбор модели (Гейзенберг, Изинг или XY-модель). В низкоразмерных магнитных системах (1D и 2D) эффекты ближнего порядка являются определяющими. В бесконечно длинной цепочке (1D) эффект дальнего магнитного порядка может быть только при  $T = 0$ . В 2D-системах при появлении межцепочечных взаимодействий возможен дальний магнитный порядок, однако во всех известных 2D соединениях он проявляется при низких температурах  $T < 20$  К [26]. В слоистых кобальтитах  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  дальний магнитный порядок наблюдается в области высоких температур  $200 < T < 400$  К. Наиболее вероятной размерностью магнитной системы является 3D система благодаря слабому взаимодействию между Co–O слоями.

В теории молекулярного поля при рассмотрении обменных взаимодействий гамильтониан имеет вид

$$H = -2 \sum [I_{xy}(S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) + I_z S_{iz}S_{jz}]. \quad (5)$$

Модель Гейзенберга применима для изотропного обменного взаимодействия, когда  $I_{xy} = I_z$ . В модели Изинга взаимодействия осуществляются вдоль одного направления, когда  $I_{xy} = 0$ . В XY-модели спины лежат в XY-плоскости ( $I_z = 0$ ). Учитывая тот факт, что в слоистых кобальтитах вблизи  $T_C$  намагниченность вдоль направлений  $a$  и  $b$  существенно больше намагниченности вдоль оси  $c$ , можно предположить, что в слоистых кобальтитах реализуется трехмерная XY-модель. Следует отметить, что существует немного соединений, содержащих ионы  $\text{Co}^{3+}$ :  $\text{LaCoO}_3$ , в котором отсутствует дальний магнитный порядок, и  $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$  [28,29]. Перовскито-подобный слоистый  $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$  показывает необычные магнитные свойства. В работе [29] установлено, что ниже  $T_N = 150$  К реализуется антиферромагнитное упорядочение. В области  $T = 300\text{--}750$  К выполняется закон Кюри–Вейсса с асимптотической температурой Кюри  $\theta = 200$  К, что указывает на ферромагнитный порядок ниже 200 К и парамагнитное

состояние выше 300 К смеси  $\sim 35\%$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  в HS-состоянии и  $65\%$  в IS-состоянии. Необычное поведение  $\chi^{-1}(T)$  в области  $T = 150\text{--}250$  К авторы объясняют структурными искажениями октаэдров и присутствием двух фаз: низкотемпературной парамагнитной  $t$ -фазы и высокотемпературной ферромагнитной  $o$ -фазы. Для шпинели  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  предположительными формулами являются  $\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{2+}[\text{Co}_x^{\text{III}}\text{Mn}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4$  или  $\text{Co}_{1-x}^{2+} + \text{Mn}_x^{2+}[\text{Co}_x^{\text{III}}\text{Mn}_{2-x}^{3+}]\text{O}_4$ , где  $\text{Co}^{3+}$  имеет  $S = 2$ , а  $\text{Co}^{\text{III}}$   $S = 1$  [4,14]. Такое распределение ионов металла по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам шпинели определено из данных по намагниченности, однако спиновые состояния Co ионов, полученные независимыми методами, неизвестны. Для моделей XY и Изинга характерна сильная анизотропия свойств. Хорошим индикатором анизотропии является  $g$ -фактор. Для соединений  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$  такие данные отсутствуют. Известно малое число трехмерных XY-антиферромагнетиков. Эти соединения содержат ионы  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом окружении и имеют  $g_{\perp} \gg g_{\parallel}$  [26]. Поведение ионов  $\text{Co}^{2+}(d^7)$  чаще всего соответствует XY-модели или модели Изинга в зависимости от окружения иона, от знака и величины расщепления уровней в нулевом поле. Понижение симметрии координационной сферы нарушает эквивалентность  $X$ - и  $Y$ -направлений. В результате может появиться скрытая неколлинеарность спинов.

## 7. Выводы

Полученные данные по магнитным свойствам слоистых кобальтитов  $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$  показали, что в области  $T = 200\text{--}400$  К присутствует не смесь двух коллинеарных АФ- и FM-фаз, а реализуется трехмерное XY-ферромагнитное упорядочение магнитных подрешеток. На 3D-ферромагнетизм указывают вид зависимостей  $1/\chi(T)$  и сохранение антиферромагнитного порядка до более высоких температур ( $T_C < T_N$ ). XY-модель обусловлена тем, что магнитный порядок в основном определяется взаимодействиями в плоскости  $ab$ , а обмен между этими плоскостями слабый из-за структурных особенностей кристаллической решетки слоистых кобальтитов. Следует отметить, что в области дальнего магнитного порядка для поликристалла  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  значение  $T_C = 246$  К немного ниже  $T_C = 254$  К для монокристалла того же состава. Однако для температуры Нееля ситуация обратная, а именно в поликристалле  $T_N = 417$  К, а в монокристалле  $T_N = 406$  К. Такая инверсия значений  $T_C$  и  $T_N$  может быть связана с изменением числа АФ и FM обменно-связанных ионов  $\text{Co}^{3+}$  при направлении внешнего магнитного поля вдоль плоскости  $ab$ . Вакансии в кобальтовой и кислородной подрешетках приводят к понижению симметрии окружения ионов Co в октаэдрическом окружении и увеличению объема элементарной ячейки по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ , что влияет на спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  и на число АФ- и FM-пар. В  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  не исключена вероятность

неколлинеарного упорядочения магнитных подрешеток, в которых спины лежат в плоскости  $ab$ . Такое предположение не противоречит наблюдаемым магнитным свойствам и симметрии кристаллической структуры.

## Список литературы

- [1] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Yoichi Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [2] B. Raveau, M.D. Motin Seikh, V. Pralong, V. Caignaert. *Bull. Mater. Sci.* **32**, 305 (2009).
- [3] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [4] Д.Б. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь / Пер. с англ. / Под ред. Б.Е. Левина и С.С. Горелика. Металлургия, М. (1966). 328 с.
- [5] M.A. Korotin, S.Yu. Ezhov, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
- [6] D.D. Khalyavin. *Phys. Rev. B* **72**, 134408 (2005).
- [7] Yu.P. Chernenkov, V.P. Plakhty, V.I. Fedorov, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **71**, 184105 (2005).
- [8] H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh, N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda. *JMMM* **272–276**, 581 (2004).
- [9] M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita, M. Sato, K. Kakurai. *J. Phys.Soc. Jpn.* **72**, 1729 (2003).
- [10] T.I. Arbuzova, S.V. Telegin, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, O.G. Reznitskih. *Solid State Phenom.* **215**, 83 (2014).
- [11] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, С.В. Телегин. *ФТТ* **59**, 517 (2017).
- [12] M.P. Pechini. US Patent. 3330697 (1967).
- [13] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.* **9**, 301 (1996).
- [14] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. Иностран. лит., М. (1962). 504 с.
- [15] D.D. Khalyavin, D.N. Argyriou, U. Amann, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. *Phys. Rev. B* **75**, 134407 (2007).
- [16] T. Sarkar, V. Pralong, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **83**, 214428 (2011).
- [17] B. Raveau, Ch. Simon, V. Caignaert, V. Pralong, F.X. Lefevre. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10237 (2006).
- [18] A.K. Kundu, V. Pralong, B. Raveau, V. Caignaert. *J. Mater. Sci.* **46**, 681 (2011).
- [19] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
- [20] M. Respaud, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M.Á.G. Aranda, B. Raquet, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodríguez-Carvajal. *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
- [21] E.P. Amaladass, N. Thirumurugan, A.T. Satya, C.S. Sundar, A. Bharathi. *J. Phys. Condens. Mater.*, **25**, 436001 (2013).
- [22] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180405 (2002).
- [23] G. Aurelio, J. Curiale, R.D. Sánchez, G.J. Cuello. *Physica B* **398**, 223 (2007).
- [24] С.В. Телегин, С.В. Наумов, О.Г. Резницких, Е.И. Патраков. *ФТТ* **57**, 2222 (2015).
- [25] J.H. Van Vleck. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, University Press, Oxford (1952). 384 p.
- [26] Р. Карлинг. Магнетохимия. Мир, М. (1989). 333 с.
- [27] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. *Phys. Rev. B* **61**, R 13325 (2000).
- [28] P.M. Raccah, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
- [29] J.-P. Doumerc, J.-C. Grenier, P. Hagenmuller, M. Pouchard, A. Villesuzanne. *J. Solid State Chem.* **147**, 211 (1999).