

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$

*Т. И. Арбузова, С. В. Наумов**

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 3 июня 2020 г.,
после переработки 23 июля 2020 г.
Принята к публикации 4 августа 2020 г.

Проведены исследования магнитных свойств монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в области температур $T = 2\text{--}650$ К в магнитных полях до 50 кЭ. Показано, что монокристалл $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в широкой области температур является ферримагнетиком, в котором присутствуют ферромагнитные и антиферромагнитные подрешетки. При этом соотношение этих подрешеток и направление спинов в них зависят от внешних условий (T, H). При низких температурах и в сильных магнитных полях монокристалл $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ проявляет свойства миктомагнетизма. На основании проведенных исследований построена диаграмма магнитного состояния кобальт-дефицитного монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в зависимости от температуры.

DOI: 10.31857/S004445102012010X

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению свойств кобальтидов связан с тем, что ионы Co^{2+} и Co^{3+} могут иметь не только высокоспиновое (HS) состояние Хунда, но и промежуточное (IS) или низкоспиновое (LS) [1]. Ионы Co^{4+} всегда имеют спин $S = 5/2$ [2]. В полупроводниковых соединениях сверхобменные взаимодействия для высокоспиновых состояний ионов кобальта являются ферромагнитными ($\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{4+}$) или антиферромагнитными ($\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$). В соединениях, содержащих трехвалентные ионы кобальта, взаимодействия $\text{Co}^{3+}\text{(IS)}\text{--O--Co}^{3+}\text{(IS)}$ — антиферромагнитные, а $\text{Co}^{3+}\text{(IS)}\text{--O--Co}^{3+}\text{(HS)}$ — ферромагнитные [3]. В слоистых кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ ($\delta \leq 0.5$) (Ln — редкоземельный элемент) изменения спина ионов кобальта в зависимости от параметров кристаллической решетки, температуры или приложенного магнитного поля могут привести к изменениям спинового состояния Со ионов и, соответственно, к магнитному упорядочению [4–6]. Отметим, что наличие вакансий в кобальтовых и кислородных подрешетках может приводить к уменьшению величины обменных взаимодействий, так как сверх-

обмен зависит от расстояния и перекрытия волновых функций взаимодействующих ионов. Спиновое состояние ионов кобальта и природа магнитных фазовых переходов являются фундаментальными аспектами магнитных свойств кобальтитов.

Слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ имеют кристаллическую структуру перовскита, в которой слои LnO и BaO перемежаются слоями CoO_2 , расположенными перпендикулярно оси c . Система $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ 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 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ ионы Со находятся в пирамидальном окружении, а в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6.0}$ — в октаэдрическом окружении. В $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ средняя степень окисления ионов кобальта составляет $3+$. В $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ наблюдаются магнитные переходы из антиферромагнитного (AF) в ферромагнитное (FM) состояние и при повышении температуры в парамагнитное состояние [5, 6]. В области $T = 300\text{--}400$ К слоистые кобальтиты испытывают переход изолятор–металл (I/M), а при низких температурах $T < 125$ К демонстрируют эффект магнитосопротивления (MR).

В литературе большое внимание уделяется влиянию концентрации кислорода в двойных слоистых кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ на их магнитные свойства. Показано, что состав $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ имеет са-

* E-mail: naumov@imp.uran.ru.ru

мую высокую температуру ферромагнитного упорядочения $T_C = 260\text{--}280\text{ K}$, а отклонения содержания кислорода от значения 5.5 приводят к уменьшению T_C [5–8]. Выше T_C слоистые кобальтиты переходят в парамагнитное состояние. В области $T < 180\text{ K}$ реализуется антиферромагнитное состояние [5]. Изменения магнитного порядка могут быть связаны со спиновыми переходами ионов Co при понижении температуры. Эти переходы обычно реализуются в слабых магнитных полях, однако сильные поля могут также влиять на спиновое состояние ионов Co и магнитный порядок кобальтитов.

В работе поставлена задача изучить магнитные свойства монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$, в котором присутствуют вакансины как в кобальтовых, так и кислородных подрешетках, а средняя степень окисления ионов кобальта близка к значению Co^{3+} . Это позволит исключить влияние ионов Co^{2+} и Co^{4+} на магнитные свойства и оценить влияние вакансий на изменение числа сверхобменно-взаимодействующих пар $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Монокристалл $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ был выращен методом бестигельной зонной плавки на установке УРН-2-ЗП. Скорость роста составила примерно 7 мм/ч, атмосфера роста — воздух. Фазовый состав образцов контролировался методом рентгеновской порошковой дифрактометрии в K_α -излучении Cr на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0. Элементный анализ монокристалла выполнен двумя методами: на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 (погрешность измерения не более 2 %) и на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX [9], содержание кислорода определялось путем восстановления образца в потоке водорода, погрешность при определении кислородного индекса составила ± 0.02 . Исследования магнитных свойств проводились в широкой области температур $T = 2\text{--}650\text{ K}$. Намагниченность измерялась в магнитных полях $H \leqslant 50\text{ kE}$ на СКВИД-магнитометре в ЦКП ИФМ УрО РАН. Температура Кюри T_C определялась по максимуму температурных зависимостей магнитных восприимчивостей χ' и χ'' в переменном магнитном поле $H = 4\text{ E}$. Выше $T = 300\text{ K}$ температурные зависимости парамагнитной восприимчивости измерялись на магнитных весах Фарадея.

3. МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННАЯ ОБЛАСТЬ

Магнитный порядок в кобальтите $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ определяется конкуренцией антиферромагнитных (IS-O-IS), (HS-O-HS) взаимодействий и ферромагнитного обмена (IS-O-HS) ионов Co^{3+} . На рис. 1 представлены температурные зависимости восприимчивостей χ' и χ'' в переменном магнитном поле $H = 4\text{ E}$ для монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$. Они имеют вид, аналогичный температурным зависимостям намагниченности $M = H\chi(H)$ в постоянных магнитных полях $H = 500\text{ E}$ и $H = 1\text{ kE}$ для составов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.45}$ [7] и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [5, 10]. На рис. 1 видно, что в зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ наблюдаются три максимума разной интенсивности вблизи температур 270 K, 180 K и 50 K. Резкое увеличение восприимчивостей в области 230–290 K связано с ферромагнитным обменом орбитально-упорядоченных IS-состояний ионов Co^{3+} при гибридизации пустых e_g -орбиталей с $2p$ -орбиталями кислорода [4]. Другой причиной повышения восприимчивости χ' и χ'' может быть увеличение числа ферромагнитных пар $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ из-за изменения спинового состояния при повышении температуры.

Известно, что отклонения содержания кислорода от состава $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ приводят к понижению температуры Кюри, однако в области $x = 5.35\text{--}5.50$ эти изменения довольно слабые [5]. Наш монокристалл имеет большое число вакансий в кислородных и кобальтовых подрешетках. Можно было ожидать, что значение T_C будет существенно ниже температуры Кюри для состава $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Однако мы наблюдаем максимумы χ' и χ'' при $T_C = 262\text{ K}$, близкие по

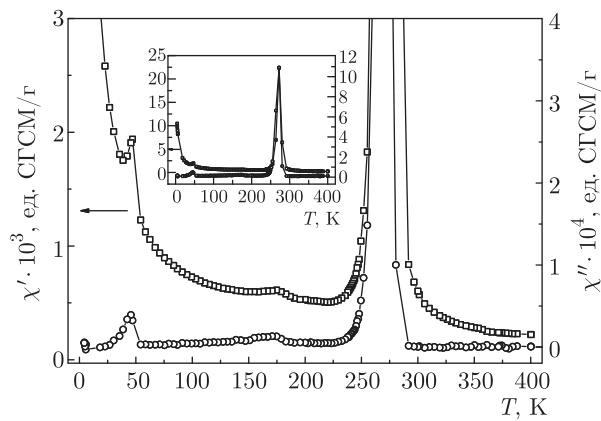


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивостей χ' и χ'' в переменном магнитном поле $H = 4\text{ E}$ для монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$

значению T_C для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Из температурных зависимостей восприимчивости в переменном поле установлено, что в $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.53}$ увеличение x приводит к повышению T_C за счет ферромагнитного обмена $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{Co}^{4+}(\text{HS})$ [11]. Близость значений температур Кюри для $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ связана с конкуренцией двух противоположных тенденций: понижение T_C за счет изменения содержания кислорода и повышение T_C из-за дополнительного ферромагнитного обмена $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{4+}$.

В области $T < 230$ К преобладают антиферромагнитные взаимодействия, что приводит к уменьшению намагниченности. В этом температурном интервале присутствует смесь двух конфигураций для IS-состояний ионов Co^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^1$) и ($t_{2g}^5 L$) [4].

Небольшой максимум χ' и χ'' вблизи $T = 180$ К в $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ характеризует магнитный переход первого рода, связанный с термическим сжатием решетки из-за изменения длин и углов обменной связи $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ для орбитально-упорядоченных и разупорядоченных IS-состояний. Аналогичные магнитные переходы наблюдались в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.45}$ при $T = 165$ К ($H = 500$ Э) [7], в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при $T = 180$ К ($H = 1$ кЭ) [12] и в $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при $T = 210$ К ($H = 1$ кЭ) [13]. При дальнейшем понижении температуры спиновое состояние части ионов Co^{3+} в $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ изменяется от IS до LS ($S = 0$). Максимум χ' вблизи $T = 50$ К может быть связан с магнитным переходом из антиферромагнитного в неупорядоченное состояние, где намагниченность в основном определяется парамагнитным вкладом ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$). Баланс между ферромагнитными и антиферромагнитными взаимодействиями в слоистых кобальтитах довольно хрупкий. Увеличение внешнего магнитного поля может приводить к расширению температурного интервала для упорядоченных FM-подрешеток и смещению максимума намагниченности в сторону более низких температур, т. е. внешнее поле может способствовать сохранению FM-областей до более низких температур. На рис. 2 представлены зависимости $M(T)$ в полях $H = 1$ кЭ и $H = 50$ кЭ.

Расширение области ферромагнитного упорядочения при охлаждении в магнитном поле наблюдалось в легированных кобальтитах $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [11], $\text{YBa}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [14]. Увеличение намагниченности в области $T < T_C$ при охлаждении в магнитном поле по сравнению с режимом охлаждения в отсутствие поля (ZFC) авторы объяснили состоянием магнитного стекла. Подтверждением

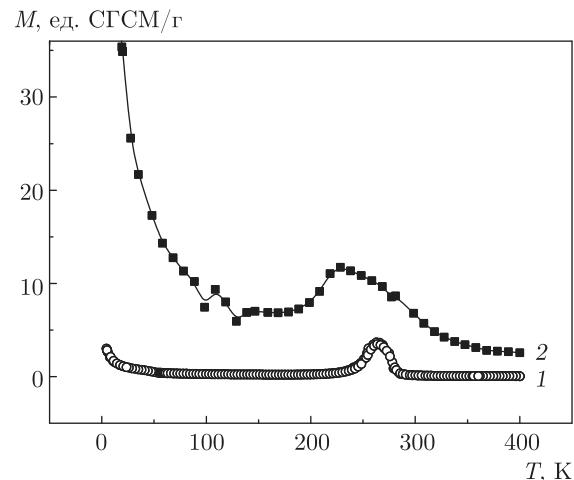


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в полях $H = 1$ кЭ (1) и $H = 50$ кЭ (2) в режиме FC

такого состояния служат частотные зависимости α -восприимчивости χ' и χ'' в $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ [15]. Внешнее поле способствует сохранению ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. Термин магнитное стекло введен недавно для кобальтитов и манганитов. Он соответствует неэргодической (хаотичной) магнитной системе, состоящей из ферро- (ферри-) магнитных областей в AF-матрице. Магнитное стекло отличается от спин-стекольского состояния. Ниже температуры замерзания $T < T_f$ требуется присутствие внешнего магнитного поля. В спиновых стеклах отсутствует дальний магнитный порядок, а устанавливается сложная магнитная структура с замороженными направлениями спинов [16, 17].

4. ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Для понимания природы магнетизма в кобальт-дефицитном $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в области $T < 360$ К были получены петли гистерезиса намагниченности в полях $H \leq 50$ кЭ (рис. 3a). При $T = 10$ К полевая зависимость намагниченности является безгистерезисной, а выше $H = 25$ кЭ имеет характерный для парамагнитного состояния ланжевеновский вид [2]. Аналогичные зависимости $M(H)$ при температурах $T = 5$ К и $T = 10$ К для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ представлены в работах [13, 14]. При повышении температуры в области $T = 150$ – 240 К изотермы намагниченности монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ показывают гистерезис $M(H)$ в полях $H < 30$ кЭ

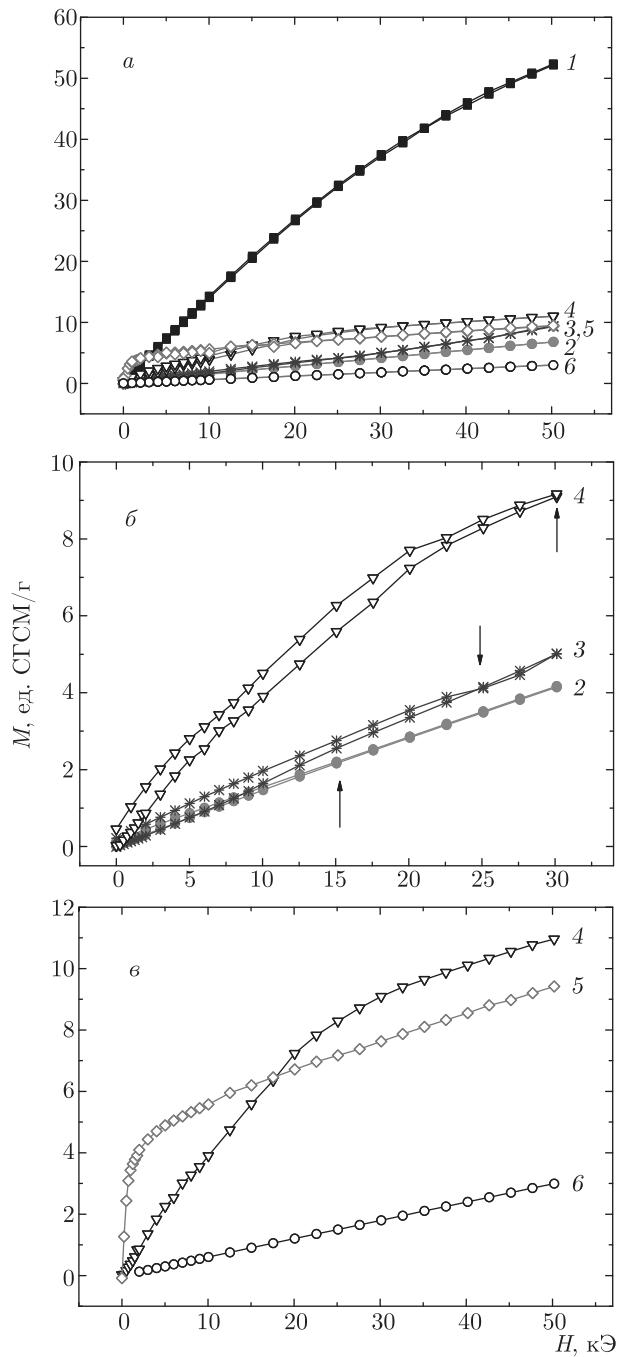


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ при $T = 10$ К (1), 150 К (2), 210 К (3), 240 К (4), 265 К (5), 360 К (6). Стрелками показаны значения магнитных полей насыщения

(рис. 3б). Выше $T = 210$ К гистерезисные явления проявляются в более сильных полях. Нелинейный вид зависимостей $M(H)$ и гистерезис намагниченности в области $T_C = 190\text{--}300$ К, характерные для ферромагнитного и ферримагнитного состоя-

ний, имел монокристалл $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при направлении поля $H \parallel a$ и $H \parallel b$ [5]. Гистерезис намагниченности в области $T = 50\text{--}255$ К наблюдался также в легированном $\text{Gd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [11], в котором содержание ионов Co^{4+} (2.5% от общего числа ионов Co) близко к числу Co^{4+} в нашем образце. Учитывая гистерезисные явления и низкие значения намагниченности, можно предположить, что в области $T = 150\text{--}300$ К магнитное состояние монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ является неоднородным, а именно, в AF-матрице присутствуют ферромагнитные области. При понижении температуры число FM-областей должно уменьшаться из-за спиновых переходов ионов Co^{3+} [1, 4], однако внешнее магнитное поле способствует их сохранению до более низких температур. На рис. 2 видно, что при увеличении поля максимум намагниченности $M(T)$ вблизи $T = 262$ К сдвигается в сторону более низких температур, а аномалия намагниченности вблизи $T = 50$ К проявляется в области $T = 120$ К. Это указывает на перестройку магнитной системы под действием сильного магнитного поля. О влиянии сильного магнитного поля на спиновое состояние ионов Co^{3+} и магнитный порядок вблизи T_C свидетельствуют также полевые зависимости намагниченности при $T = 240$ К и $T = 265$ К (рис. 3б). Видно, что в полях $H = 15\text{--}20$ кОе намагниченность при $T = 240$ К меньше, чем при $T = 265$ К, однако при повышении поля ситуация изменяется на противоположную. Внешнее поле способствует сохранению ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу.

5. ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$

В ферро- и ферримагнетиках со значениями $T_C = T_N$ в температурной области $T < 1.5T_C$ может сохраняться ближний магнитный порядок. На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности при $T = 240$ К, $T = 265$ К и $T = 360$ К. Эти зависимости $M(H)$ имеют нелинейный вид за счет сохранения ближнего магнитного порядка. При дальнейшем повышении температуры $T > 360$ К эти зависимости являются линейными, что указывает на парамагнитное или AF-состояние образца.

На рис. 1 видно, что величина восприимчивости резко уменьшается в области $T \sim 260\text{--}350$ К, а выше температуры 350 К изменения $\chi(T)$ довольно слабые. Отметим, что парамагнитная восприимчивость не должна зависеть от величины приложенного по-

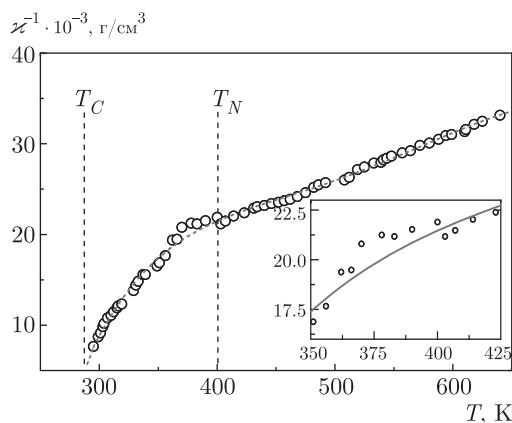


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ монокристалла GdBaCo_{1.86}O_{5.32}. На вставке увеличенное изображение зависимости $\chi^{-1}(T)$ в области T_N

ляя при сохранении спинового состояния магнитных ионов в отличие от FM-восприимчивости.

По виду температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ можно судить о типе обменных взаимодействий и магнитном порядке ниже температуры магнитного упорядочения (T_C или T_N). На рис. 4 представлена такая зависимость в поле $H = 2.65$ кЭ. Видно, что в области $T > 500$ К зависимость $\chi^{-1}(T)$ линейная. Согласно закону Кюри–Вейсса,

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

мы рассчитали эффективный магнитный момент для GdBaCo_{1.86}O_{5.32}, который определяется суммой вкладов в эффективный магнитный момент μ_{eff} всех магнитных ионов. Здесь N — число Авагадро, μ_B — магнетон Бора, M — молярный вес образца, k — постоянная Больцмана, θ — парамагнитная температура Кюри, μ_{eff} — эффективный магнитный момент.

В исследованном монокристалле ионы Gd³⁺ имеют по сравнению с ионами Co³⁺ большой спиновый момент ($S = 7/2$), который необходимо учитывать. Магнитный момент ионов Gd³⁺ сохраняется во всей температурной области в отличие от магнитного момента ионов Co³⁺, у которых спиновое состояние при повышении температуры может изменяться. Экспериментальное значение $\mu_{eff} = 8.78\mu_B$ существенно меньше расчетного значения $\mu_{eff} = 10.37\mu_B$ при учете магнитного момента ионов Gd³⁺. В таблице представлены расчетные значения эффективного магнитного момента для различных комбинаций спиновых состояний ионов Co³⁺ в GdBaCo_{1.86}O_{5.32}.

Таблица. Эффективный магнитный момент монокристалла GdBaCo_{1.86}O_{5.32}: эксперимент и расчетные значения для различных спиновых состояний Co³⁺ (Co_O — октаэдрическая позиция, Co_P — пирамидальная позиция)

Спиновое состояние ионов Co ³⁺	Эффективный магнитный момент, μ_B
Монокристалл, эксперимент	8.78
Co _O ³⁺ (HS)+Co _P ³⁺ (HS)	10.37
Co _O ³⁺ (IS)+Co _P ³⁺ (IS)	8.82
0.5Co _O ³⁺ (LS)+ 0.5Co _O ³⁺ (HS)+ Co _P ³⁺ (IS)	9.02–9.05
Co _O ³⁺ (LS) + Co _P ³⁺ (HS)	9.13–9.33
Co _O ³⁺ (LS) + Co _P ³⁺ (IS)	8.36–8.43

Следовательно, при $T < 700$ К часть ионов Co³⁺ находится в IS-состоянии. Отметим, что в кобальтиде LaCoO₃ все ионы Co³⁺ переходят в HS-состояние только при $T > 1200$ К.

Наблюдаемая температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в монокристалле GdBaCo_{1.86}O_{5.32} (рис. 4) имеет характерный для ферримагнетиков вид, где присутствуют FM- и AF-взаимодействия. На присутствие FM-взаимодействий указывают петли гистерезиса намагниченности, а отрицательное значение парамагнитной температуры Кюри $\theta = -16$ К — на AF-обмен. Подобное поведение $\chi^{-1}(T)$ демонстрируют также YBa_{0.95}Ca_{0.05}Co₂O_{5.5} [14] и Eu_{0.9}Ca_{0.1}BaCo₂O_{5.5±δ} [15], что может быть связано со структурным беспорядком.

Следует отметить особенность поведения зависимости $\chi^{-1}(T)$ в монокристалле GdBaCo_{1.86}O_{5.32} в области $T < 500$ К. Вблизи $T = 400$ К в поле $H = 2.65$ кЭ наблюдается максимум восприимчивости, который в поле $H = 4$ Э отсутствует (рис. 4). Такой же максимум наблюдался в EuBaCo_{1.90}O_{5.36} [18]. Монокристаллы GdBaCo_{1.86}O_{5.32} и EuBaCo_{1.90}O_{5.36} содержат только ионы Co³⁺ и имеют вакансии в кобальтовых и кислородных подрешетках. Малая величина минимума $\chi^{-1}(T)$ вблизи $T = 400$ К связана с малой величиной восприимчивости, $\chi \sim 10^{-4}\text{--}10^{-6}$, в парамагнитной и антиферромагнитной фазах, по сравнению с ферромагнитной, $\chi \sim 10^{-2}\text{--}10^{-4}$. Аналогичный максимум зависимости $\chi^{-1}(T)$ наблюдался для состава

$\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$, $x = 0.1$ [19]. Наличие максимума $\chi^{-1}(T)$ выше температуры Кюри характерно для ферримагнетиков, в которых антиферромагнитный порядок сохраняется до более высоких температур по сравнению с ферромагнитным упорядочением $T_N > T_C$ [2].

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования магнитных свойств монокристалла слоистого кобальтита $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ показали, что этот состав является ферримагнетиком, в котором $T_N > T_C$. Такие же магнитные свойства имеет кобальтит $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ [18]. Отметим, что слоистые кобальтиты с меньшим числом вакансий в кислородных подрешетках также являются ферримагнетиками, но со значениями $T_N = T_C$. Ферримагнитное упорядочение спинов возможно в соединениях, имеющих три и более подрешеток. Такая ситуация может реализовываться в слоистых кобальтитах, так как ионы кобальта имеют два типа окружения O^{2-} (октаэдры и пирамиды) и могут принимать три спиновых состояния. Наблюдаемый в $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ (рис. 4) и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ [18] максимум обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ выше T_C характерен для ферримагнетиков с треугольной конфигурацией магнитных подрешеток Яфета–Киттеля [2] (стр. 63), когда FM-упорядочение нарушается при более низких температурах, чем AF-порядок. Возможность неколлинеарной магнитной структуры в кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ подтверждается теоретическими расчетами и экспериментальными данными [10, 15]. При повышении температуры конфигурация магнитных подрешеток изменяется. Выше T_C ферромагнитное упорядочение ионов кобальта переходит в парамагнитное состояние, а AF-порядок сохраняется. Переход от треугольной конфигурации к антиферромагнитной является переходом второго рода. Он подобен переходу из ферромагнитного в парамагнитное состояние при T_C .

На основании проведенных исследований в предположении, что соединение $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ является ферримагнетиком, мы построили диаграмму магнитного состояния $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в зависимости от температуры (рис. 5). В области $T = 2\text{--}300$ К реализуется ферримагнитное упорядочение спинов ионов Co^{3+} , а в интервале $T = 300\text{--}410$ К сохраняется только антиферромагнитный порядок. При повышении температуры вблизи $T = 180$ К соотношение вклада в намагниченность FM- и AF-пар изменяется

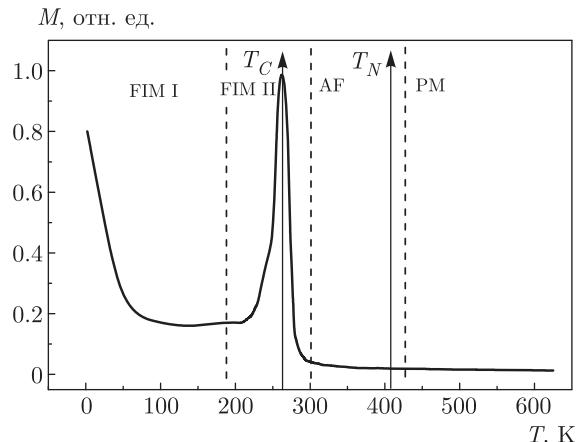


Рис. 5. Диаграмма магнитного состояния $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в зависимости от температуры

няется из-за спиновых переходов. Поэтому выше и ниже $T = 180$ К мы выделили две ферримагнитные области, FIM I и FIM II (см. рис. 5). Наибольший вклад FM-пар $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ наблюдается в области $T = 180\text{--}300$ К. Выше T_C ферромагнитный обмен становится меньше тепловой энергии

$$\sum_n n(\text{IS}) < kT,$$

но AF-взаимодействие пар $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{IS})$ и $\text{Co}^{3+}(\text{HS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ сохраняется. Это приводит к AF-упорядочению магнитных моментов в области $T = 300\text{--}410$ К. Выше $T = 410$ К находится парамагнитная (PM) область.

Представляет интерес сравнить диаграмму магнитного состояния нашего монокристалла с соответствующими диаграммами для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Авторы работы [7] полагают, что в области $T < 110$ К реализуется парамагнитное состояние, а в области $T = 110\text{--}240$ К присутствуют две разные AF-фазы. В температурном интервале $T = 240\text{--}280$ К авторы наблюдали ферромагнитное упорядочение, а выше $T = 300$ К – парамагнитное состояние. Фазовый переход $\text{AF}_I \rightarrow \text{AF}_{II}$ вблизи $T = 170$ К не может быть связан со спиновыми переходами ионов Co^{3+} , так как они происходят постепенно [4, 20, 21]. Наиболее вероятной причиной этого может быть сильное увеличение энергии анизотропии антиферромагнитной фазы при понижении температуры, в результате чего направление спинов в антиферромагнитных подрешетках изменяется [16]. Такие изменения магнитного порядка характерны для неколлинеарных ферримагнетиков. В представленной в работе [7] диаграмме магнитного состояния вызывает сомнение наличие парамагнитного состояния $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в

области $T < 110$ К. Экспериментальные данные [22] подтверждают присутствие всех трех спиновых состояний ионов Co^{3+} . Кроме того, в сильных магнитных полях наблюдается резкий рост намагниченности [5, 23], что указывает на ферримагнитное упорядочение вплоть до $T = 2$ К. При этом вклад AF- и FM-взаимодействий зависит от температуры и приложенного магнитного поля.

В работе [8] диаграмма магнитного состояния имеет меньшее число областей изменения магнитного порядка: AF ($T < 170$ К), AF+FM ($T = 170\text{--}270$ К) и парамагнитная область $T > 270$ К. Авторы рассматривают AF и FM как отдельные магнитные фазы. На наш взгляд, эти фазы представляют собой отдельные AF- и FM-подрешетки в ферримагнетиках.

В работе [5] представлена диаграмма магнитного упорядочения для всего ряда слоистых кобальтиотов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$. Согласно этой работе при низких температурах, $T < 250$ К, состав $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ имеет AF-структуру, которая в сильном магнитном поле может подавляться. В области $T = 240\text{--}300$ К реализуется ферромагнитный порядок. В составе $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.3}$ при низких температурах, $T < 150$ К, присутствуют две AF-фазы. При этом магнитное поле на фазу AF_1 не влияет. При повышении температуры $T = 150\text{--}250$ К фаза AF_2 исчезает, а фаза AF_1 сохраняется. При этом возникает еще FM-фаза за счет спиновых переходов при повышении температуры. В этой температурной области авторы рассматривают магнитное состояние в виде AF-матрицы с внедренными FM-кластерами. Наш монокристалл $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ мы рассматриваем как ферримагнетик, в котором наблюдаются взаимодействия между AF- и FM-подрешетками. При этом вклад этих подрешеток в намагниченность изменяется в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля.

В системе $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ при уменьшении содержания кислорода вакансию кислорода располагаются в октаэдрах, что приводит к искажению кристаллической решетки и увеличению числа пирамидального окружения ионов Co. В монокристалле $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ имеются ваканси и в кобальтовых подрешетках. Встает вопрос: в каком окружении Co^{3+} ваканси расположены? При низких температурах к пирамидальному окружению предрасположены IS-состояния ионов Co^{3+} , а в октаокружении — $0.5\text{Co}^{3+}(\text{LS})\text{--O--}0.5\text{Co}^{3+}(\text{HS})$. В исследованной температурной области IS-состояния не могут перейти в высокоспиновое, так как этот переход происходит при $T > 1200$ К [4, 20, 21]. Изменения маг-

нитного порядка в основном связано с переходами ионов Co^{3+} LS \rightarrow IS \rightarrow HS в октаэдрах. Мы полагаем, что в нашем монокристалле Co^{3+} -ваканси распределены поровну в пирамидах и октаэдрах. На основании линейной зависимости $1/\chi(T)$ и выполнения закона Кюри–Вейсса в области $T > 500$ К проведены расчеты эффективного магнитного момента (таблица). При этом предполагалось, что в пирамидах сохраняется IS-состояние. Сравнение расчетных значений $\mu_{\text{eff}} = 9.03\mu_B$ для распределения $\text{IS}_P + 0.5\text{LS}_O + 0.5\text{HS}_O$ выше экспериментального $\mu_{\text{eff}} = 8.78\mu_B$. Это указывает на то, что число Со-вакансий в октаокружении больше, чем в пирамидах.

Как отмечалось выше, полная величина сверхобменных взаимодействий зависит от числа взаимодействующих пар Со–О–Со. Представляет интерес сравнить магнитные свойства монокристаллов $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ и $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.0}$ [24]. Эти составы имеют одинаковое число ионов кобальта, но разное число ионов кислорода. Состав $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.0}$ является антиферромагнетиком. Наблюдаемый магнитный порядок указывает на то, что расстояния и углы обменных связей важны для установления магнитного порядка.

7. ВЫВОДЫ

Магнитный порядок в кобальтиите $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ определяется конкуренцией антиферромагнитных (IS–O–IS), (HS–O–HS) взаимодействий и ферромагнитного обмена (IS–O–HS) ионов Co^{3+} , в зависимостях χ' и χ'' наблюдаются три максимума разной интенсивности вблизи температур $T = 270$ К, $T = 180$ К и $T = 50$ К и аномалия поведения обратной магнитной восприимчивости при $T = 400$ К.

Учитывая гистерезисные явления и низкие значения намагниченности, можно предположить, что в области $T = 150\text{--}300$ К магнитное состояние монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ является неоднородным, а именно в AF-матрице присутствуют ферромагнитные области.

При увеличении поля максимум намагниченности $M(T)$ вблизи $T = 262$ К сдвигается в сторону более низких температур, а аномалия намагниченности вблизи $T = 50$ К проявляется в области $T = 120$ К. Это указывает на перестройку магнитной системы под действием сильного магнитного поля. О влиянии сильного магнитного поля на спиновое состояние ионов Co^{3+} и магнитный порядок вблизи T_C свидетельствуют также полевые зависимости намагниченности при $T = 240$ К и $T = 265$ К.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в монокристалле $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ имеет характерный для ферримагнетиков вид, который свидетельствует о присутствии FM- и AF-взаимодействий. На присутствие FM-взаимодействий указывают петли гистерезиса намагниченности, а отрицательное значение параметра намагниченности температуры Кюри $\theta = -16 \text{ K}$ — на AF-обмен. Таким образом, исследования магнитных свойств монокристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ в широкой области температур показали, что он является ферримагнетиком, в котором присутствуют FM- и AF-подрешетки. При этом соотношение этих подрешеток и направление спинов в них зависит от внешних условий (T, H). При низких температурах и в сильных магнитных полях монокристалл $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ проявляет свойства миктомагнетизма. Этот монокристалл содержит только ионы Co^{3+} в отличие от составов из ряда слоистых кобальтитов, имеющих вакансии в кислородных подрешетках, в которых присутствуют ионы Co^{2+} или Co^{4+} . Существенным отличием монокристаллов $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ и $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ от стехиометрических по кобальту составов является сохранение AF-упорядочения до более высоких температур по сравнению с FM-порядком ($T_N > T_C$), что может быть связано с наличием кобальтовых вакансий.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00461 а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Карлинг, *Магнетохимия*, Мир, Москва (1989).
2. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, изд. ИЛ, Москва (1962).
3. *Магнетизм и химическая связь*, пер. с англ. под ред. Б. Е. Левина, С. С. Горелика, Металлургия, Москва (1966).
4. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
5. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
6. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
7. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo et al., Phys. Rev. B **65**, 064437 (2002).
8. M. García-Fernández, V. Scagnoli, U. Staub et al., Phys. Rev. B **78**, 054424 (2008).
9. S. V. Telegin, A. Yu. Zuev, S. V. Naumov et al., J. Chem. 2017, ID 3057873 (2017).
10. S. Roy, I. S. Dubenko, M. Khan et al., Phys. Rev. B **71**, 024419 (2005).
11. N. Thirumurugan, A. Bharathi, and A. Arulraj, Mat. Res. Bull. **47**, 941 (2012).
12. V. P. Plakhty, Yu. P. Chernakov, S. N. Barilo et al., Phys. Rev. B **71**, 214407 (2005).
13. M. Baran, V. I. Gatalskaya, R. Szymczak et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8853 (2003).
14. T. Sarkar, V. Pralong, and B. Raveau, Phys. Rev. B **83**, 214428 (2011).
15. Md. Motin Seikh, A. K. Kundu, V. Caignaert et al., J. Appl. Phys. **109**, 093916 (2011).
16. С. Тикадзуки, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1983).
17. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во физич. ф-та МГУ, Москва (2003).
18. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, ФТТ **60**, 80 (2018).
19. G. Aurelio, J. Curiale, R. D. Sanchez et al., Physica B **398**, 223 (2007).
20. R. R. Heikes, R. C. Miller, and R. Mazelsky, Physica **30**, 1600 (1964).
21. P. M. Raccah and J. B. Goodenough, Phys. Rev. **115**, 932 (1967).
22. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet et al., Phys. Rev. B **65**, 180405(R) (2002).
23. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, ЖЭТФ **155**, 501 (2019).
24. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, Письма в ЖЭТФ **111**, 186 (2020).