

# ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАМАГНИЧЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

*Н. В. Казак<sup>a</sup>, М. С. Платунов<sup>a\*</sup>, Н. Б. Иванова<sup>b</sup>, Ю. В. Князев<sup>a</sup>,  
Л. Н. Безматерных<sup>a</sup>, Е. В. Еремин<sup>a</sup>, А. Д. Васильев<sup>a,b</sup>, О. А. Баюков<sup>a</sup>,  
С. Г. Овчинников<sup>a,b,c</sup>, Д. А. Великанов<sup>a</sup>, Я. В. Зубавичус<sup>d</sup>*

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Куренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Сибирский федеральный университет  
660074, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> Красноярский государственный аэрокосмический университет  
660014, Красноярск, Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 2012 г.

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств монокристаллов  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . При комнатной температуре обнаружена ромбическая симметрия с пространственной группой  $R\bar{3}m$ . Измерения статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости выявили две магнитные аномалии при  $T_1 = 33$  К,  $T_2 = 10$  К и магнитную анизотропию типа «легкая ось». Величина эффективного магнитного момента указывает на высокоспиновое магнитное состояние иона  $\text{Co}^{2+}$ . При низких температурах обнаружен спин-флоп-переход при  $H_{sf} = 23$  кЭ. Получены спектры EXAFS на  $K$ -крае поглощения  $\text{Co}$  при различных температурах, проанализированы температурные изменения параметров локального окружения кобальта, определены эффективные расстояния  $\text{Co-Co}$  и  $\text{Co-O}$ . Проведен анализ магнитных взаимодействий с использованием модели косвенной связи.

DOI: 10.7868/S0044451013070122

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксибораты переходных металлов на протяжении многих лет вызывают большой интерес в силу уникального сочетания магнитных, оптических, магнитоупругих, магнитооптических и резонансных свойств. В последнее время интерес к данным материалам также связан с поиском новых мультиферроиков. Так, в ряде боратов  $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (Re — редкоземельный металл) недавно было обнаружено сегнетоэлектрическое упорядочение, совпадающее со спин-ориентационным переходом [1, 2]. Другое направление исследований связано с эффектами взаимосвязи зарядовых, спиновых и орбиталь-

ных степеней свободы под действием высоких давлений. Недавние исследования магнитных оксиборатов  $\text{M}^{3+}\text{BO}_3$  ( $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{V}$ ) выявили резкий сдвиг края оптического поглощения, сопровождающийся коллапсом магнитного момента иона  $\text{Fe}^{3+}$  [3, 4].

Кристаллы синтетических боратов обладают целым рядом перспективных физических свойств и рассматриваются как потенциальные объекты для практического применения в качестве магнитоуправляемых акустических фильтров, детекторов ионизирующего излучения, генераторов, частотных преобразователей и т. д. [5, 6].

Несмотря на многообразие, эти соединения характеризуются рядом общих свойств: низкой симметрией кристаллической решетки (в основном моноклинной или ромбической); сложным содержанием элементарной ячейки, наличием как сугубо кова-

\*E-mail: platunov@iph.krasn.ru

лентных химических связей внутри борокислородных анионных групп, так и сравнительно слабых ионных связей между катионом и соответствующей анионной группой. Последнее обстоятельство способствует локализации носителей и диэлектрическому основному состоянию.

Наличие неэквивалентных кристаллографических позиций и различная вероятность их заполнения металлическими ионами одного (М) или разного (М, М') сорта позволяют наблюдать магнитное поведение разного типа: от дальнего магнитного порядка в гомометаллических оксиборатах (М = М') [7–9] до состояния спинового стекла в гетерометаллических соединениях (М ≠ М') [10, 11].

Ортобораты с химической формулой  $M_{3-x}M'_xV_2O_6$  (М, М' = Со, Мп, Ni, Mg, Cu, Cd) обладают ромбической (пространственная группа  $Pnmm$ ), триклинной ( $P\bar{1}(2)$ ) или моноклинной ( $P2_1/c$ ) сингонией (табл. 1). Ромбические бораты  $M_3V_2O_6$  изоструктурны минералу котоиту (kotoite). Известны четыре гомометаллических (М = М') котоита:  $Co_3V_2O_6$ ,  $Ni_3V_2O_6$ ,  $Mn_3V_2O_6$ ,  $Mg_3V_2O_6$  [12–16]. В литературе имеется крайне скудная информация о свойствах данных материалов, где затронуты, в основном, кристаллохимические аспекты. В работе [14] проведено исследование кристаллической структуры монокристаллов котоитов с М = М' = Mg, Со, Ni. В работе определены координаты атомов, межатомные расстояния, а также параметры изотропного и анизотропного смещений атомов Mg, Со, Ni, V, O. Недавно в работах [17, 18] было доложено о синтезе и исследовании структуры замещенных котоитов на основе кобальта  $Co_{3-x}Ni_xV_2O_6$ . Обнаружено, что до уровня замещения  $x = 2.0$  образуется ромбическая фаза, изоструктурная  $Co_3V_2O_6$ . Из табл. 1 следует, что изменение параметров решетки в ряде ромбических котоитов коррелирует с ростом ионного радиуса двухвалентного иона. В случае  $M^{2+} = Cu$  происходит понижение симметрии до триклинной [19, 20]. Частичное замещение ионов  $Cu^{2+}$  ионами  $M'^{2+} = Co, Ni, Cd$  вызывает переход в моноклинную фазу [21–24].

Магнитные исследования гомометаллических  $Co_3V_2O_6$ ,  $Ni_3V_2O_6$ ,  $Mn_3V_2O_6$  показали, что эти материалы испытывают переход в антиферромагнитное состояние с установлением дальнего магнитного порядка (табл. 2) [13]. Величины эффективного магнитного момента имеют значения, типичные для двухвалентных ионов Со, Ni, Мп. Магнитная структура  $Co_3V_2O_6$  и  $Ni_3V_2O_6$  была изучена в работах [13, 25] при температурах выше

и ниже магнитного перехода с использованием нейтронной дифракции. Низкотемпературная модель предполагает существование магнитной сверхячейки  $2a \times b \times 2c^*$ , которая в четыре раза больше кристаллографической. Авторы предполагают наличие спиновой конфигурации, согласно которой магнитные моменты ионов кобальта, упорядоченные ферромагнитно вдоль оси  $b$ , направлены перпендикулярно оси  $a$ .

Магнитные исследования медных оксиборатов  $Cu_{3-x}M'_xV_2O_6$  (М' = Со, Ni, Cd;  $x = 0.0, 1.0$ ) более многочисленны. Комплексное изучение магнитных, калорических и резонансных свойств, а также измерения рассеяния нейтронов и спиновой релаксации показали, что в  $Cu_3V_2O_6$  реализуется сложная магнитная структура, включающая в себя как одиночно взаимодействующие спины (синглетная фаза), так и кластеры из нескольких спинов (магнитоупорядоченная фаза). При температурах ниже 10 К происходит переход в состояние, которое является суперпозицией этих двух фаз [20, 26]. Интересно, что изоструктурные  $Cu_2CoV_2O_6$  и  $Cu_2NiV_2O_6$  демонстрируют совершенно разное магнитное поведение. Первый проявляет свойства фрустрированной магнитной системы и испытывает переход в состояние спинного стекла ( $T_{sf} = 5$  К), в то время как второй показывает свойства магнитоупорядоченной системы ниже  $T_N = 15$  К. Такое различие в свойствах объясняется сильной конкуренцией обменных взаимодействий внутри и между магнитными полосами, сформированными шестью рядами магнитных ионов  $Cu-Co(Ni)-Cu-Cu-Co(Ni)-Cu$ . Высокая чувствительность магнитной системы к типу магнитного иона и его пространственному расположению внутри полосы приводит к установлению неустойчивого баланса магнитных связей.

Ранее нами были подробно изучены кристаллическая структура, магнитные и транспортные свойства оксиборатов со структурой людвигита на основе кобальта:  $Co_3VO_5$  и  $Co_{3-x}Fe_xVO_5$ . Измерения намагниченности, проведенные в разных кристаллографических направлениях, позволили обнаружить сильную магнитную кристаллографическую анизотропию типа «легкая ось» и экстраординарный рост коэрцитивного поля при введении железа в монокобальтовый людвигит [27–29]. В людвигитах переходные ионы Со и Fe обладают двух- и трехвалентной степенями окисления и занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции. В отличие от них, в котоите  $Co_3V_2O_6$  ионы кобальта находятся только в двухвалентном состоянии ( $Co^{2+}$ ) и занимают две кристаллографически неэквивалентные

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки оксидов  $M_3V_2O_6$ 

		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma$	$V, \text{Å}^3$
$Ni_3V_2O_6$	Монокристаллы [12, 14]	$Pn\bar{m}n$ 4.459	5.396	8.297	—	199.63
	Поликристаллы [13]	4.490	5.395	8.391		
$Mg_3V_2O_6$	Монокристаллы [14, 15]	$Pn\bar{m}n$ 4.497	5.398	8.416	—	204.29
$Co_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	$Pn\bar{m}n$ 4.529	5.462	8.436	—	208.68
	Монокристаллы [14, 15]					
$Mn_3V_2O_6$	Поликристаллы [13] [16]	$Pn\bar{m}n$ 4.648	5.675	8.695	—	229.35
		4.646	5.658	8.740		
$Co_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [17]	$Pn\bar{m}n$ 4.504	5.444	8.404	—	206.06
$CoNi_2V_2O_6$	Поликристаллы [18]	$Pn\bar{m}n$ 4.478	5.419	8.352	—	202.67
$Cu_3V_2O_6$	Монокристаллы [19, 20]	$P\bar{1}(2)$ 3.344	19.757	19.587	$\alpha = 88.91^\circ$ $\beta = 70.05^\circ$ $\gamma = 69.93^\circ$	1135.46
$Cu_2CoV_2O_6$	Поликристаллы [21]	$P2_1/c$ 3.225	14.849	9.114	$\beta = 93.69^\circ$	435.55
	Монокристаллы [22]					
$Cu_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [23]	$P2_1/c$ 3.205	14.838	9.064	$\beta = 93.77^\circ$	430.11
$Cu_2CdV_2O_6$	Поликристаллы [24]	$P2_1/c$ 3.419	15.137	9.31	$\beta = 93.05^\circ$	481.14

*Примечание.* Для удобства восприятия и единства обозначений мы переобозначили параметры решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  для ромбической фазы, найденные в литературе ( $a \rightarrow b^*$ ,  $b \rightarrow c^*$ ,  $c \rightarrow a^*$ ).

Таблица 2. Магнитные параметры котоитов  $M_3V_2O_6$ :  $T_{ord}$  — температура магнитного перехода  $T_N$  или  $T_{sg}$ ,  $\Theta$  — парамагнитная температура Кюри,  $\mu_{eff}$  — эффективный магнитный момент, приходящийся на один ион

		$T_{ord}, \text{K}$	$\Theta, \text{K}$	$\mu_{eff}, \mu_B/\text{ion}$
$Ni_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	49	−5	3.07
$Co_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	30	−63	5.29
$Mn_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	3	−185	6.18
$Cu_3V_2O_6$	Монокристаллы [19]	9.8	−422	1.05–1.54
$Cu_2CoV_2O_6$	Поликристаллы [21]	5	−65.7	5.83
$Cu_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [23]	15	−36.8	3.44
$Cu_2CdV_2O_6$	Поликристаллы [24]	9.8	−47.4	—

позиции, что сильно упрощает интерпретацию магнитных данных.

Следует заметить, что подавляющая часть проведенных ранее магнитных исследований выполнена на поликристаллических образцах (см. табл. 2). Отсутствие магнитных измерений с использованием монокристаллов оставляет сомнения в изотроп-

ности магнитных параметров и температур переходов, с учетом сильно анизотропных свойств родственных людовигитов. В связи с этим, данная работа посвящена изучению магнитных свойств и исследованию магнитной анизотропии в монокристаллическом  $Co_3V_2O_6$ .

Сложный сценарий магнитного поведения окси-

боратов в значительной мере зависит от конфигурации локальных межкатионных взаимодействий, которые, в свою очередь, выступают как следствие локальной атомной структуры. Проблема связи микроструктуры твердотельных оксидных материалов с интегральными физическими свойствами в целом представляет собой одну из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. В качестве метода, позволяющего получить необходимую информацию о локальном атомном окружении, выступает основанная на синхротронном излучении рентгеновская спектроскопия поглощения. Этот метод имеет достаточную чувствительность, чтобы исследовать изменения локальной структуры на микроуровне при различных внешних воздействиях [30]. Две части спектра рентгеновского поглощения — ближняя тонкая (XANES) и протяженная тонкая (EXAFS) — структуры рентгеновского поглощения дают взаимодополняющую информацию. Метод EXAFS позволяет получить информацию о межатомных расстояниях, дать оценку координационным числам и определить тип лигандов [31]. В то же время XANES содержит информацию об электронном состоянии поглощающего атома: его валентности, плотности электронных состояний, полной геометрии окружения (включая углы связи) [32].

Насколько нам известно, экспериментальные исследования оксидоборатов переходных металлов методами XANES- и EXAFS-спектроскопии к настоящему моменту времени еще не проводились. Также не существует теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению локальной атомной структуры данных материалов и ее эволюции в зависимости от внешних воздействий. Поэтому исследования локальной атомной структуры монокристалла  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  выше и ниже температуры магнитного перехода представляют несомненный интерес.

## 2. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

Монокристаллические образцы когита  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава 55 массовых процентов ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2.1 \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 0.7 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ ) и 45 массовых процентов  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , приготовленного в платиновом тигле. После четырехчасовой гомогенизации при  $T = 1100^\circ\text{C}$  раствор-расплав быстро охлаждался до  $T = 980^\circ\text{C}$ , и далее температура понижалась со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{сут}$ . Процесс роста кристаллов длился примерно трое суток. Полученные образцы

Таблица 3. Данные рентгеновской дифракции для  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

Химическая формула	$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$
Длина волны, Å	0.71073
Размеры кристалла, мм <sup>3</sup>	$0.37 \times 0.22 \times 0.03$
Температура, К	296
Кристаллическая структура	Ромбическая
Пространственная группа	$Pn\bar{m}(58)$
$a$ , Å	4.5287(6)
$b$ , Å	5.4614(8)
$c$ , Å	8.4391(12)
$\alpha = \beta = \gamma$	$90.000^\circ$
$V$ , Å <sup>3</sup>	208.72(5)
$Z$	2
Плотность (рассчитанная), г/см <sup>3</sup>	2.50771
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	5.867
$F(000)$	148
$\Theta$	$4.45^\circ - 29.39^\circ$
Коррекция	Гауссова
Метод подгонки	Метод наименьших квадратов
Степень согласования	1.039
Индекс R1	0.0286
Индекс wR2	0.0449

темно-малинового цвета имели форму наклонных призм и были оптически прозрачны. Размеры полученных кристаллов достигали  $1.2 \times 5.0 \times 23.0$  мм<sup>3</sup>.

Исследование кристаллической структуры выполнено с помощью рентгеновского монокристаллографического автодифрактометра Bruker SMART APEX II при комнатной температуре (CCD-детектор). Использовалось  $K_\alpha$ -излучение Mo. Кристаллическая структура была определена с использованием программного обеспечения SHELXTL [33]. Измерения показали, что кристаллическая структура  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  относится

к ромбической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}m$ . Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 3 и находятся в хорошем согласии с данными работы [15]. Рассчитанная плотность  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  равна  $2.51 \text{ г/см}^3$ . Координаты атомов и тепловые параметры приведены в табл. 4.

В структуре котоита  $3d$ -катионы, находящиеся в октаэдрическом окружении кислорода, располагаются вдоль кристаллографической оси  $b$ . Атомы кобальта занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, Co1 (2a) и Co2 (4f). Атомы кислорода также имеют две позиции, O1 и O2. Атом бора окружен тремя атомами кислорода и формирует плоский треугольный анион  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Каждый анион  $(\text{BO}_3)^{3-}$  связывает несколько октаэдров  $\text{CoO}_6$ . Определенные по данным рентгеновской дифракции межатомные расстояния приведены в табл. 5. Среднее расстояние В–О и угол связи В–О–В равны соответственно  $1.386 \text{ \AA}$  и  $119.92^\circ$ , что хорошо согласуется с тригональной геометрией  $\text{BO}_3$ -группы. Расстояния Co–O находятся в интервале  $2.073$ – $2.126 \text{ \AA}$  для иона Co1 и  $2.067$ – $2.169 \text{ \AA}$  для иона Co2. Углы связей O–Co1/Co2–O находятся в интервале  $66.66^\circ$ – $113.34^\circ$  для Co1 и  $81.56^\circ$ – $105.50^\circ$  для Co2. Октаэдры имеют разную степень искажения. Вокруг иона Co1 октаэдр сжат, в то время как вокруг Co2 — вытянут, и кроме тетрагонального имеется еще и ромбическое искажение.

Аналогично варвикитам и людвигитам, кристаллическую структуру котоита удобно представить в виде структурных единиц, соединенных друг с другом в объемный каркас и распространяющихся вдоль выделенного направления. Атомы кобальта в позициях 2–1–2 объединены в треугольники, которые соединяются между собой вершиной Co1 и распространяются вдоль кристаллографической оси  $b$ , образуя бесконечные цепочки (рис. 1). Ионы Co1 принадлежат двум соседним треугольникам одновременно. Расстояния между ионами внутри треугольной цепочки Co1–Co2 и Co2–Co2 практически одинаковы и равны соответственно  $3.151$  и  $3.146 \text{ \AA}$ . Наименьшее расстояние между цепочками равно  $3.48 \text{ \AA}$  и соответствует расстоянию Co1–Co2.

### 3. СПЕКТРОСКОПИИ XANES И EXAFS

Эксперименты по измерению рентгеновских спектров  $K$ -края поглощения кобальта (EXAFS и XANES) проведены в НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурного материаловедения» (накопитель Сибирь-2). Режим накопителя  $2.5 \text{ ГэВ}$

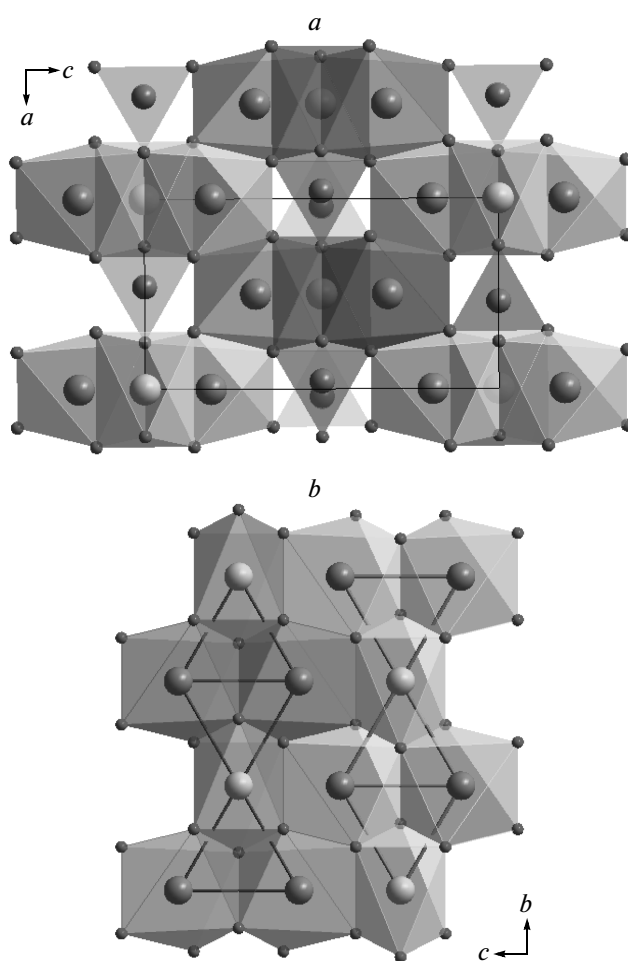


Рис. 1. Кристаллическая структура котоита  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в проекции на плоскость  $ac$  (a) и  $bc$  (b). Большие светлые и темные кружки — ионы кобальта в позициях 1 и 2, средними кружками изображены ионы бора, маленькими — ионы кислорода. Прямоугольник изображает элементарную ячейку

при среднем электронном токе  $80 \text{ мА}$ . Спектры поглощения записывались методом на пропускание, в качестве монохроматора использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение  $\Delta E/E \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами с воздушным наполнением, подключенными к цифровым пикоамперметрам Keithley-6487. Шаг сканирования в области XANES составлял около  $0.5 \text{ эВ}$ , в области EXAFS сканирование осуществлялось с равномерным шагом в шкале модулей волновых векторов фотоэлектро-

Таблица 4. Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и тепловые параметры ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) для  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Co1	0	0	0	79.4	56.4	97.4	-3.3	0	0
Co2	0	5000	1864.25	91.3	71.3	66.3	-2.617	0	0
O1	3019.4	2076.3	1384.2	111.8	122.9	102.8	-4.7	5.7	10.7
O2	2476.5	-3192.4	0	101.13	103.13	114.11	1.1	0	0
B	-4593.9	7457.7	0	122	54.19	132.19	18.14	0	0

Таблица 5. Длины связей, углы, сумма валентных связей и индекс искажения для  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Координация кобальта			
Co1-O1	2.1258(17) \AA	Co2-O2i	2.1695(17) \AA
Co1-O2v	2.0728(22) \AA	Co2-O1ii	2.0678(17) \AA
Co1-O1v	2.1258(17) \AA	Co2-O1iii	2.1409(17) \AA
Co1-O1ix	2.1258(17) \AA	Co2-O2iv	2.0678(17) \AA
Co1-O2	2.0728(2) \AA	Co2-O2v	2.1696(16) \AA
Co1-O1vi	2.1258(17) \AA	Co2-O1	2.1409(17) \AA
O1-Co1-O2v	84.224(45)°	O1iv-Co2-O1	105.50(4)°
O2-Co1-O1	95.78(7)°	O1ii-Co2-O1iv	88.72(10)°
O2-Co1-O1ix	84.22(7)°	O1iv-Co2-O1	90.20(4)°
O1ix-Co1-O2v	95.776(45)°	O1iv-Co2-O2v	92.559(49)°
O1v-Co1-O2v	95.776(45)°	O1ii-Co2-O1iii	90.20(4)°
O1-Co1-O1v	113.34(9)°	O1ii-Co2-O1	105.50(4)°
O2-Co1-O1v	84.22(7)°	O1-Co2-O2v	81.566(45)°
O1ix-Co1-O1v	66.66(9)°	O1iii-Co2-O2v	82.656(46)°
O1vi-Co1-O2v	84.224(45)°	O1iii-Co2-O2i	81.56(8)°
O1-Co1-O1vi	66.66(9)°	O1ii-Co2-O2i	92.57(7)°
O2-Co1-O1vi	95.78(7)°	O1-Co2-O2i	82.66(7)°
O1ix-Co1-O1vi	113.34(9)°	O2i-Co2-O2v	87.045(3)°
O1vi-Co1-O1v	180.00(11)°	O1ii-Co2-O2v	172.823(47)°
O2v-Co1-O2	180.000(86)°	O1iii-Co2-O1	158.18(9)°
O1-Co1-O1ix	180.000°	O1iv-Co2-O2i	172.83(8)°
Координация бора			
B-O1	1.3919(28) \AA	O1-B-O1vi	114.1(3)°
B-O1vi	1.392(3) \AA	O1vi-B-O2vii	122.83(16)°
B-O2vii	1.374(4) \AA	O2vii-B-O1	122.83(16)°
Индекс искажения			
(Co1)O <sub>6</sub>	0.011		
(Co2)O <sub>6</sub>	0.018		

Примечание. Коды симметрии: (i)  $x, 1+y, z$ ; (ii)  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $-x, 1-y, z$ ; (iv)  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5-z$ ; (v)  $-x, -y, z$ ; (vi)  $x, y, -z$ ; (vii)  $1-x, -y, z$ ; (viii)  $x/a, y/b, z/c$ ; (ix)  $-x, -y, -z$ .

на с  $\Delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , время накопления сигнала составляло 4 с на точку.

Для проведения исследования EXAFS- и XANES-спектров из монокристаллов  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  был приготовлен порошок темно-коричневого цвета, который затем наносился на тонкую каптоновую пленку с клейким слоем для достижения равномерного поглощения. Спектры были измерены при комнатной температуре, а также в области низких температур при  $T = 10, 30, 40 \text{ К}$  с использованием гелиевого криорефрижератора замкнутого цикла Sumitomo Heavy Industries (Япония).

Протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения представляет собой осцилляции коэффициента рентгеновского поглощения  $\mu(E)$  ( $E$  — энергия рентгеновских фотонов), возникающие в результате интерференции испускаемых поглощающим атомом первичных фотоэлектронных волн и волн, отраженных от атомов ближайшего окружения. Осциллирующая часть  $\mu(E)$ , нормированная на атомное поглощение, описывается интерференционной EXAFS-функцией [34]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k} f_j(k) \times \text{Im} \left\langle \frac{1}{r_j^2} \exp \left( -\frac{2r_j}{\lambda} + 2ikr_j \right) \right\rangle \exp(i\delta_j(k)), \quad (1)$$

где  $k$  — волновой вектор фотоэлектрона, который задается соотношением  $k = (0.2625(E - E_0))^{1/2}$  ( $E_0$  — энергия  $K$ -края поглощения),  $f_i$  — амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на  $180^\circ$  (амплитуда обратного рассеяния),  $N_j$  — число атомов в  $j$ -й координационной сфере,  $\delta_j(k)$  — сдвиг фаз при отражении,  $r_j$  — мгновенное положение атома  $j$ -й сферы относительно поглощающего атома,  $\lambda$  — длина свободного пробега фотоэлектрона,  $S_0^2$  — вероятность одноэлектронных процессов, формирующих EXAFS при поглощении фотона; угловые скобки означают усреднение по тепловым отклонениям атомов от положения равновесия.

Осциллирующая часть коэффициента поглощения, нормированная на атомное поглощение, определяется соотношением [36]

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)}, \quad (2)$$

где  $\mu(k)$  — экспериментальный коэффициент поглощения образца,  $\mu_1(k)$  — коэффициент поглощения, вызванного всеми процессами, за исключением фотоионизации электронной оболочки атома,  $\mu_0(k)$  —

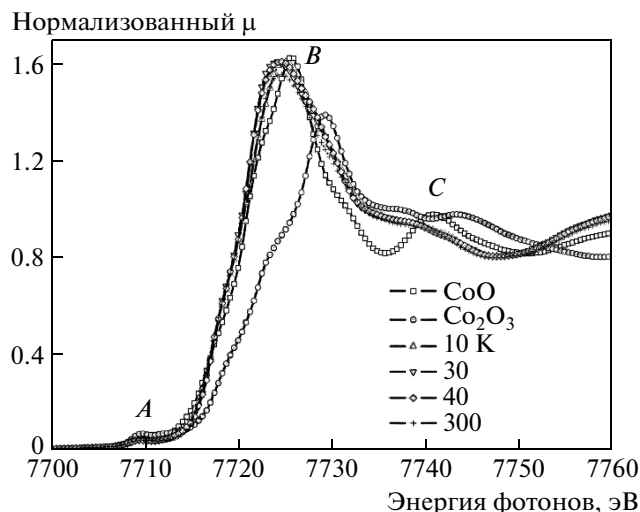
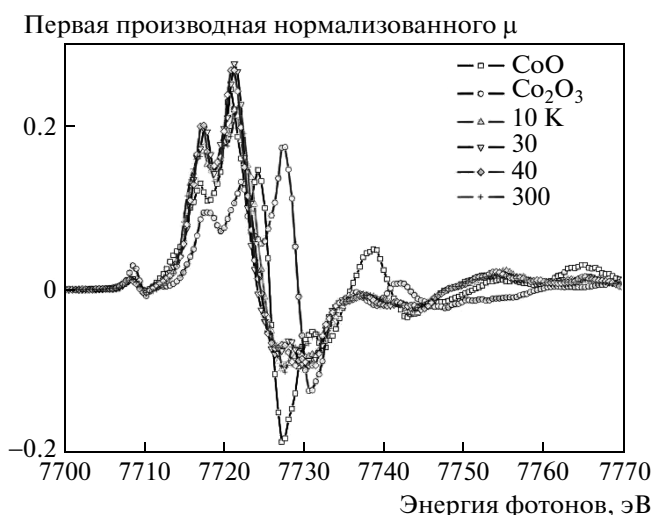


Рис. 2. Нормализованные XANES-спектры  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в сравнении со спектрами  $\text{CoO}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Co}^{3+}$ )

коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего.

После стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка  $K$ -края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$  [35] проводилось фурье-преобразование полученных EXAFS-спектров ( $\chi_{exp}$ ) в интервале волновых векторов фотоэлектрона  $k$  от 2.0 до  $14.5 \text{ \AA}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$  с использованием окна кайзер-бесселевской формы. Пороговая энергия ионизации  $E_0$  выбиралась по значению максимума первой производной  $K$ -края. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов кобальта определялись путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер. Для этого сопоставлены рассчитанный EXAFS-сигнал и выделенные из полного EXAFS-спектра модули фурье-образа. Указанная нелинейная подгонка проводилась с использованием пакета программ IFFEFIT [36]. Необходимые для построения теоретического спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF8 [37]. Начальные приближения для параметров локального окружения кобальта выбирались на основе рентгеноструктурных данных.

В качестве стандартов для анализа XANES-спектров использовались спектры оксидов  $\text{CoO}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Co}^{3+}$ ).



**Рис. 3.** Первая производная нормализованных XANES-спектров состава  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при температурах 10, 30, 40, 300 К в сравнении со спектрами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$

На рис. 2 приведены XANES-спектры  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  на  $K$ -крае кобальта в интервале энергий 7700–7760 эВ при различных температурах. Также для сравнения показаны снятые при комнатной температуре спектры модельных соединений  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Совпадение максимумов первой производной  $K$ -края поглощения (рис. 3) для  $\text{CoO}$  и исследуемого  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  указывает на то, что исследуемое соединение содержит кобальт только в двухвалентном состоянии. Этот вывод находится в полном соответствии с результатами расчета методом валентных сумм.

В области края поглощения можно выделить три особенности, показанные на рис. 2 буквами «А», «В», «С», которые можно интерпретировать как переходы фотоэлектрона, возбуждаемого с  $1s$ -уровня кобальта в связанные состояния и процессы его рассеяния на локальном окружении. Особенность А, расположенная перед основным краем поглощения, соответствует квадрупольному  $1s$ – $3d$ -переходу для октаэдрического окружения [38]. Интенсивность предкраевого перехода обычно очень мала, но из-за высокой плотности состояний в  $3d$ -зоне и гибридизации  $3d$ – $4p$ -зон этот переход экспериментально может быть обнаружен. Основной максимум поглощения В соответствует дипольно-разрешенному  $1s$ – $4p$ -переходу. Максимум С в формализме многократного рассеяния отвечает резонансному рассеянию фотоэлектрона атомами кислорода в первой координационной сфере. Особенности тонкой

структуры, лежащие еще выше по энергии, имеют EXAFS-природу.

Полный количественный анализ EXAFS-спектров вызывает серьезные затруднения ввиду сложности кристаллографического устройства оксидов. В связи с этим, анализ полученных спектров был ограничен первой координационной сферой. Как видно на рис. 4, модули фурье-образов EXAFS-спектров состоят из первого пика ( $r \approx 1.50$ – $2 \text{ \AA}$ ), соответствующего координационной сфере  $\text{Co-O}$ , второго пика ( $r \approx 2.50$ – $3.2 \text{ \AA}$ ), соответствующего координационной сфере  $\text{Co-Co}$ , и пиков меньшей интенсивности, соответствующих эффектам многократного рассеяния и расстояниям  $\text{Co-V}$ . Интенсивный пик фурье-образа ( $r \approx 5.1 \text{ \AA}$ ) соответствует расстояниям  $\text{Co-Co}$  ( $5.45$ – $5.55 \text{ \AA}$ ). В структуре  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  присутствует 18 контактов  $\text{Co-Co}$  в указанном диапазоне расстояний. Высокая интенсивность этого пика, наблюдаемая даже при комнатной температуре, указывает на жесткость химических связей, формирующих данную структуру. При понижении температуры наблюдается существенный рост интенсивности пиков  $\text{Co-Co}$  в фурье-образе в соответствии с уменьшением средней амплитуды тепловых колебаний (параметров Дебая–Валлера). Для первой координационной сферы температурные изменения носят немонотонный характер: максимальная пиковая интенсивность наблюдается при  $T = 40 \text{ K}$ , а при последующем понижении температуры имеет место снижение интенсивности. Данное изменение является систематическим и по абсолютной величине превышает статистическую погрешность проведенных измерений.

Максимальная интенсивность пика  $\text{Co-O}$  на фурье-образе при температуре 40 К (вблизи магнитного фазового перехода) соответствует точке максимального эффективного упорядочения, учитывающего как динамическую (амплитуда тепловых колебаний), так и статическую (структурно-обусловленный разброс длин связей) составляющие.

Количественный анализ был выполнен для первого максимума фурье-образа в интервале расстояний  $r = 1.0$ – $2.2 \text{ \AA}$  и интервале волновых векторов фотоэлектрона  $k = 2.0$ – $14.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ближайшие расстояния  $\text{Co-O}$  можно разделить на две группы со средним значением  $\langle(\text{Co1-O})_1\rangle = 2.07$  (две связи,  $N = 2$ ) и  $\langle(\text{Co1-O})_2\rangle = 2.12 \text{ \AA}$  (четыре связи,  $N = 4$ ) для ионов кобальта в позиции 1. Аналогично для  $\text{Co2}$  имеем  $\langle(\text{Co2-O})_1\rangle = 2.07$  ( $N = 2$ ) и  $\langle(\text{Co2-O})_2\rangle = 2.15 \text{ \AA}$  ( $N = 4$ ). Среднее расстояние



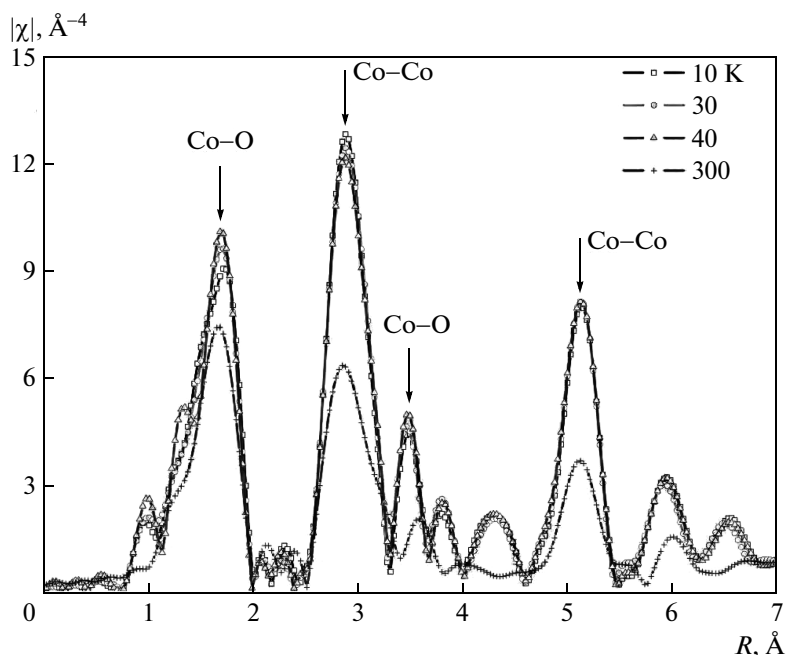


Рис. 4. Фурье-образ, выделенный из EXAFS-спектров  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при разных температурах

$\langle \text{Co-O} \rangle$  ( $N = 6$ ) в кристалле близко к  $2.11 \text{ \AA}$ .

Анализ проводился в рамках как одно-, так и двухсферной структурных моделей, включающих в себя либо одно усредненное расстояние  $\langle \text{Co-O} \rangle$  ( $N = 6$ ), либо расстояния  $(\text{Co-O})_1$  и  $(\text{Co-O})_2$  соответственно с координационными числами 2 и 4. Были рассчитаны теоретические EXAFS-функции  $\chi_{theor}(k)$  и проведена подгонка параметров первого пика фурье-образа. Параметры локального атомного окружения кобальта, полученные в результате лучшей подгонки EXAFS-данных, приведены в табл. 6. Односферная модель достаточно хорошо описывает наблюдаемые спектры EXAFS. Средняя длина связи  $\langle \text{Co-O} \rangle$  слабо меняется с температурой и близка к  $2.10 \text{ \AA}$  в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного исследования, проведенного при комнатной температуре. Эффективные значения дебаевских параметров при этом проходят через минимум при температуре  $T = 40 \text{ K}$ . Использование двух неэквивалентных расстояний  $\text{Co-O}$  с координационными числами 2 и 4 в уточняемой модели приводит к улучшению сходимости для спектра, измеренного при  $T = 10 \text{ K}$ . В рамках этой модели можно выделить расстояния двух типов: «короткие»  $(\text{Co-O})_1 = 2.02\text{--}2.09 \text{ \AA}$  и «длинные»  $(\text{Co-O})_2 = 2.11\text{--}2.13 \text{ \AA}$ , которые по-разному изменяются с температурой. Первое расстояние увеличивается с ростом температуры, в то время как вто-

Таблица 6. Параметры ближайшего координационного окружения кобальта, полученные из подгонки EXAFS-данных в рамках одно- и двухсферной моделей

$T, \text{ K}$	Путь рассеяния	$r, \text{ \AA}$	$N$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$E_0, \text{ эВ}$	$R$ -фактор
10	$\langle \text{Co-O} \rangle$	2.11	6	0.0058	0.1	0.008
	$(\text{Co-O})_1$	2.02	2	0.0025	-1.4	0.003
	$(\text{Co-O})_2$	2.13	4			
30	$\langle \text{Co-O} \rangle$	2.10	6	0.0055	-0.4	0.007
	$(\text{Co-O})_1$	2.03	2	0.0032	-1.2	0.006
	$(\text{Co-O})_2$	2.12	4			
	$\langle \text{Co-O} \rangle$	2.10	6	0.0054	0.3	0.011
40	$(\text{Co-O})_1$	2.06	2	0.0047	0.3	0.011
	$(\text{Co-O})_2$	2.12	4			
	$\langle \text{Co-O} \rangle$	2.10	6	0.0074	0.0	0.020
300	$(\text{Co-O})_1$	2.09	2	0.0074	0.0	0.020
	$(\text{Co-O})_2$	2.11	4			

Примечания.  $r$  — межатомные расстояния,  $N$  — координационное число,  $\sigma^2$  — фактор Дебая-Валлера,  $E_0$  — порог ионизации атома,  $R$ -фактор — величина отклонения  $\chi_{theor}(k)$  от  $\chi_{exp}(k)$

рое демонстрирует небольшое уменьшение. В рамках двухсферного уточнения при понижении температуры изменение дебаевских параметров носит характер монотонного уменьшения.

#### 4. НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Исследование магнитных свойств  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  выполнено с помощью коммерческих платформ SQUID MPMS и PPMS Quantum Design. Магнитные измерения выполнены в интервале температур  $T = 2\text{--}300\text{ K}$  на монокристалле в направлении внешнего поля параллельном  $M_{\parallel}$  и перпендикулярном  $M_{\perp}$  оси  $a$  кристалла.

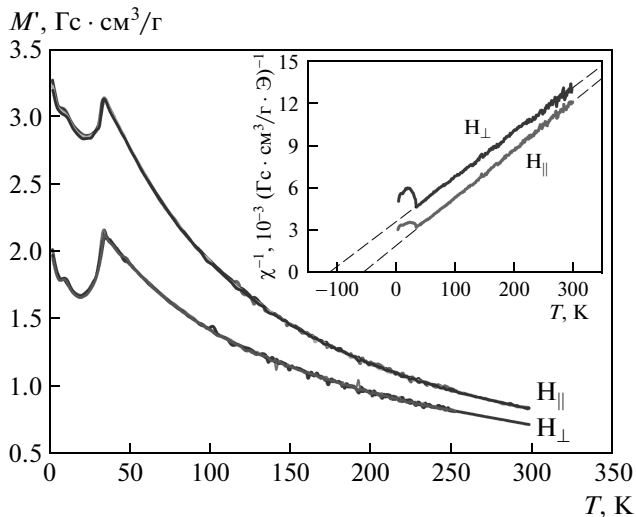
На рис. 5 представлены кривые действительной компоненты намагниченности  $M'(T)$ , полученные в переменном внешнем магнитном поле ( $f = 0.1\text{--}10\text{ кГц}$ ) при различной ориентации постоянного внешнего поля относительно кристаллографической оси  $a$ . В обоих случаях зависимость  $M'(T)$  характеризуется двумя максимумами, первый из которых соответствует переходу образца в антиферромагнитное состояние с температурой  $T_1 = 33\text{ K}$ . Следует отметить, что температура перехода  $T_1$  находится в хорошем согласии с магнитными данными

$T_N = 30\text{--}37\text{ K}$  [13, 25, 39]. При последующем понижении температуры видна слабая особенность при  $T_2 = 10\text{ K}$ . В переменном магнитном поле образец не обнаруживает дисперсию критических температур ( $T_1$  и  $T_2$ ). Измерения при различных режимах охлаждения (FC и ZFC) не выявили различия в кривых намагниченности (не приведены в работе). Видно, что направление параллельно кристаллографической оси  $a$ , которая является осью легкого намагничивания.

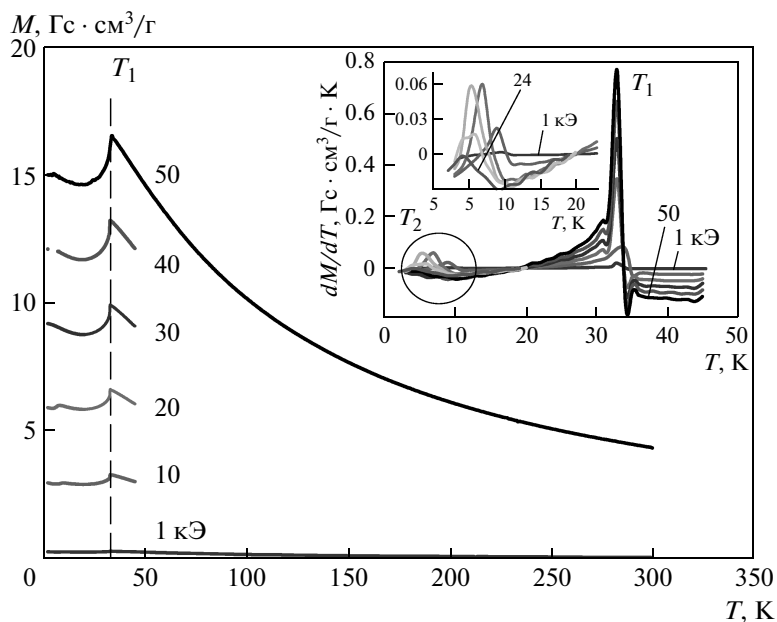
Анизотропия намагниченности также видна на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле (вставка на рис. 5). В широком температурном интервале со стороны высоких температур хорошо выполняется закон Кюри–Вейсса. Величины парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_{\perp} = -115\text{ K}$  и  $\Theta_{\parallel} = -52\text{ K}$ . Отрицательные значения температур указывают на преимущественно антиферромагнитные корреляции спинов. Величины эффективного магнитного момента, приходящегося на один ион  $\text{Co}^{2+}$ , для параллельной и перпендикулярной ориентаций внешнего поля составляют  $\mu_{eff\parallel} = 4.81\mu_B$  и  $\mu_{eff\perp} = 4.98\mu_B$ .

На рис. 6 представлены температурные кривые намагниченности, измеренные в направлении внешнего поля параллельного оси  $a$  в полях до  $50\text{ кЭ}$ . Экспериментальное значение магнитного момента, полученное при  $T = 4.2\text{ K}$  в поле  $10\text{ кЭ}$ , близко к соответствующему значению, найденному ранее в работах [25, 39]. С ростом напряженности магнитного поля низкотемпературный максимум слегка смещается в область низких температур, в отличие от перехода  $T_1$ , который не зависит от поля. Из экспериментальных кривых  $M(T)$  довольно трудно определить полевою зависимость  $T_2$ . Такая зависимость более точно может быть обнаружена из температурной зависимости производной  $dM/dT(T)$  (вставка на рис. 6). Видно, что с увеличением напряженности магнитного поля температура перехода  $T_2$  быстро уменьшается, достигая значения  $4\text{ K}$  при  $H = 24\text{ кЭ}$ .

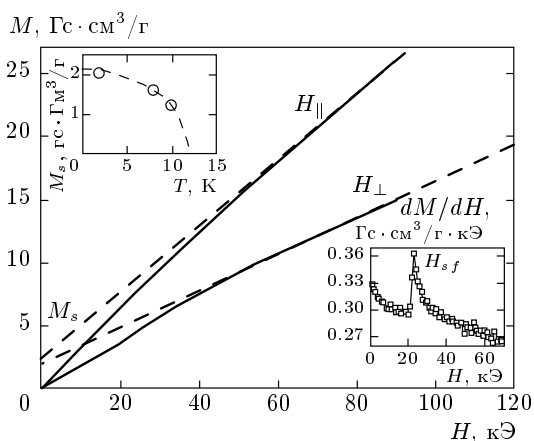
На рис. 7 представлены изотермы намагниченности  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при  $T = 2\text{ K}$  и двух ориентациях внешнего поля относительно оси  $a$ . Здесь обращает на себя внимание то, что обе кривые демонстрируют особенность вблизи  $H_{sf} = 23\text{ кЭ}$ , которую можно связать со спин-флоп-переходом. Отсутствие магнитного гистерезиса в точке  $H_{sf}$  свидетельствует об обратимости перехода. Данная особенность хорошо видна на полевою зависимости производной  $dM/dH(H)$  в виде максимума при  $H_{sf}$  (нижняя вставка к рис. 7). При повышении температу-



**Рис. 5.** Действительная компонента намагниченности  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в переменном магнитном поле ( $f = 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10\text{ кГц}$ ). Постоянное магнитное поле ( $H_{\parallel} = 10\text{ Э}$ ). На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $H_{\parallel} = 500\text{ Э}$ . Прямая линия — аппроксимация по закону Кюри–Вейсса



**Рис. 6.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , измеренные в интервале внешних полей  $H_{\parallel} = 1\text{--}50$  кЭ. На вставке: температурные зависимости производных  $dM/dT$ . Максимумы соответствуют критическим температурам переходов  $T_1$  и  $T_2$ . В увеличенном масштабе приведено температурное смещение точки перехода  $T_2$



**Рис. 7.** Полевые зависимости намагниченности  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , полученные при различной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси  $a$  ( $T = 2$  К). Штриховыми линиями показана экстраполяция кривой к нулевому полю. На вставке сверху: температурная зависимость спонтанной намагниченности. Штриховая линия проведена на «глаз». На вставке внизу: полевая зависимость производной намагниченности по полю ( $H \parallel a$ ,  $T = 2$  К). Спин-флоп-переход  $H_{sf} = 23$  кЭ

происходит значительное уширение максимума, переход становится сглаженным, однако его мож-

но наблюдать вплоть до температуры 10 К. В полях выше  $H_{sf}$  кривые намагниченности обнаруживают существование спонтанного магнитного момента и намагниченность может быть описана выражением  $M = M_0 + \chi_{\perp} H$ . Величина  $M_0 = 0.11 \mu_B$  на формульную единицу при  $T = 2$  К. С ростом температуры  $M_0$  уменьшается (верхняя вставка к рис. 7). При  $T = 20$  К и выше кривые намагничивания линейны без каких-либо особенностей. Магнитная восприимчивость в антиферромагнитной фазе для поля параллельного и перпендикулярного оси  $a$  равна соответственно  $\chi_{\parallel} = 1.47 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{Э}$  и  $\chi_{\perp} = 0.87 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{Э}$  в расчете на формульную единицу. В области  $T \geq 40$  К кривые  $M(H)$  линейны и соответствуют парамагнитному поведению.

### 5. АНАЛИЗ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Проведем анализ обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи. Теоретические основы этой модели изложены в работах [40, 41]. Практическое приложение модели к 3d-катионам в магнитодиэлектриках показано в работе [42]. Ранее подобный расчет был проведен нами

для людвицитов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  и показал хорошее согласие с экспериментом [28].

В вычислениях ограничимся приближением ближайших соседей, т.е. будем рассматривать взаимодействия только по коротким связям  $\text{Co-O-Co}$ , пренебрегая длинными связями  $\text{Co-O-Co-O-Co}$  и  $\text{Co-O-V-O-Co}$ . С точки зрения косвенной обменной связи, в структуре котоита имеются четыре типа обменных взаимодействий:  $93^\circ$ ,  $95^\circ$ ,  $112^\circ$ ,  $123^\circ$ , которые описываются интегралами

$$\begin{aligned}
 J1 &= J_{12}^{95^\circ} = -\frac{1}{9}c \left[ \left( \frac{8}{3}b + c \right) U - \left( 4b + \frac{1}{2}c \right) J_{in} \right] \approx -2.16 \text{ К}, \\
 J2 &= J_{12}^{112^\circ} = -\frac{1}{27}bc(4U - J_{in})(1 + 2 \cos 65^\circ) \times \\
 &\quad \times |\cos 112^\circ| \approx -1.2 \text{ К}, \\
 J3 &= J_{22}^{93^\circ} = -\frac{32}{27}bcU \approx -15.44 \text{ К}, \\
 J4 &= J_{22}^{123^\circ} = -\frac{1}{9} \left( \frac{32}{9}b^2U - c^2 J_{in} \right) \times \\
 &\quad \times |\cos 123^\circ| \approx -5.44 \text{ К}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Здесь верхний индекс обозначает угол косвенной связи, а нижний — номер кристаллографической позиции;  $b$  и  $c$  — параметры электронного переноса соответственно по  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям;  $U$  — энергия электронного возбуждения лиганд-катион;  $J_{in}$  — интеграл внутриатомного обмена (энергия Хунда),  $\cos 65^\circ$  призван описать угловую зависимость электронного переноса при повороте координационного октаэдра относительно своей главной оси,  $|\cos 112^\circ|$  и  $|\cos 123^\circ|$  учитывают углы косвенной связи. Интеграл катион-катионного взаимодействия является суммой взаимодействий индивидуальных  $3d$ -орбиталей.

Октаэдры соседних катионов, имеющие общие ребра, обуславливают обменную связь с углом  $95^\circ$   $J1$  и связь с углом  $93^\circ$   $J3$ . Октаэдры, связанные общим атомом кислорода, допускают косвенную связь под углом  $112^\circ$   $J2$  и связь под углом  $123^\circ$   $J4$  (рис. 8). В качестве примера рассмотрим вклады в интеграл катион-катионного обменного взаимодействия  $J1$ . Катион  $\text{Co}1$  располагается в сжатом кислородном октаэдре, в связи с чем, согласно представлениям теории кристаллического поля, его  $d_{xy}$ -орбиталь двукратно занята. Седьмой электрон равновероятно заселяет  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали, каждая из которых может быть заселена либо однократно, либо двукратно  $\frac{1}{2}(\uparrow + \uparrow\downarrow)$ . Вокруг узла  $\text{Co}2$  октаэдр вытянут, в связи с чем его  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали заняты дву-

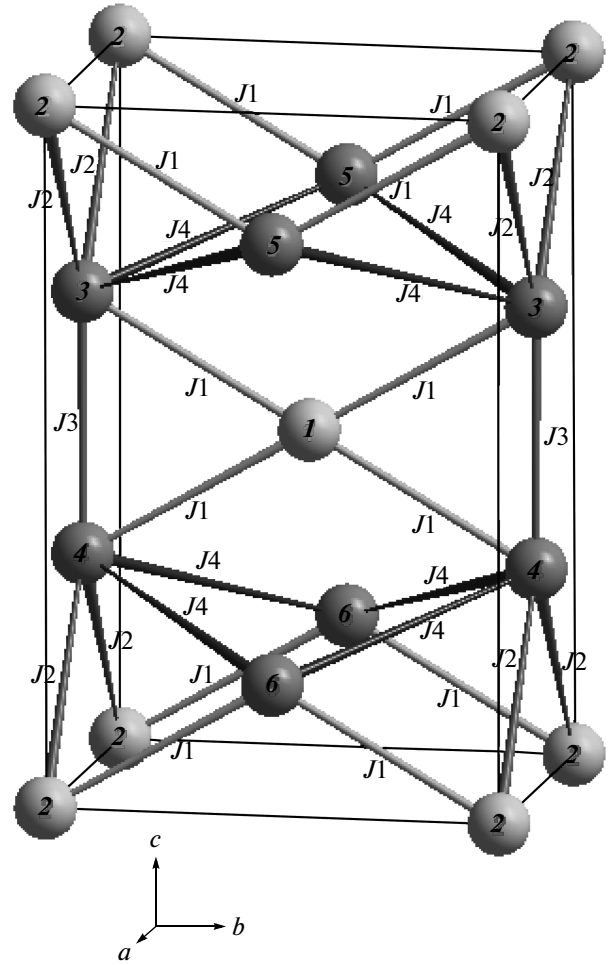


Рис. 8. Схема косвенных обменных взаимодействий. Светлые кружки обозначают ионы  $\text{Co}1$ , темные —  $\text{Co}2$ . Цифрами показана принадлежность кристаллографических позиций к магнитным подрешеткам

кратно, а орбиталь  $d_{xy}$  — однократно. За локальные оси  $z$  приняты короткая ось октаэдра  $\text{Co}1\text{O}_6$  и длинная ось октаэдра  $\text{Co}2\text{O}_6$ . Зная локальные оси, формы  $3d$ -орбиталей, их заселенность для каждого катиона и геометрию взаимного расположения соседних октаэдров, определяем разрешенные симметрией перекрывания орбиталей взаимодействующих катионов. На рис. 9а приведены конфигурации индивидуальных  $3d$ -орбиталей при косвенной связи  $\text{Co}1\text{-Co}2$  с углом  $95^\circ$  через два кислорода при разрешенных симметрией решетки электронных переносах и выражения обменных интегралов индивидуальных орбиталей. Видно, что интеграл взаимодействия состоит как из положительных, так и из отрицательных вкладов. Используя известные для

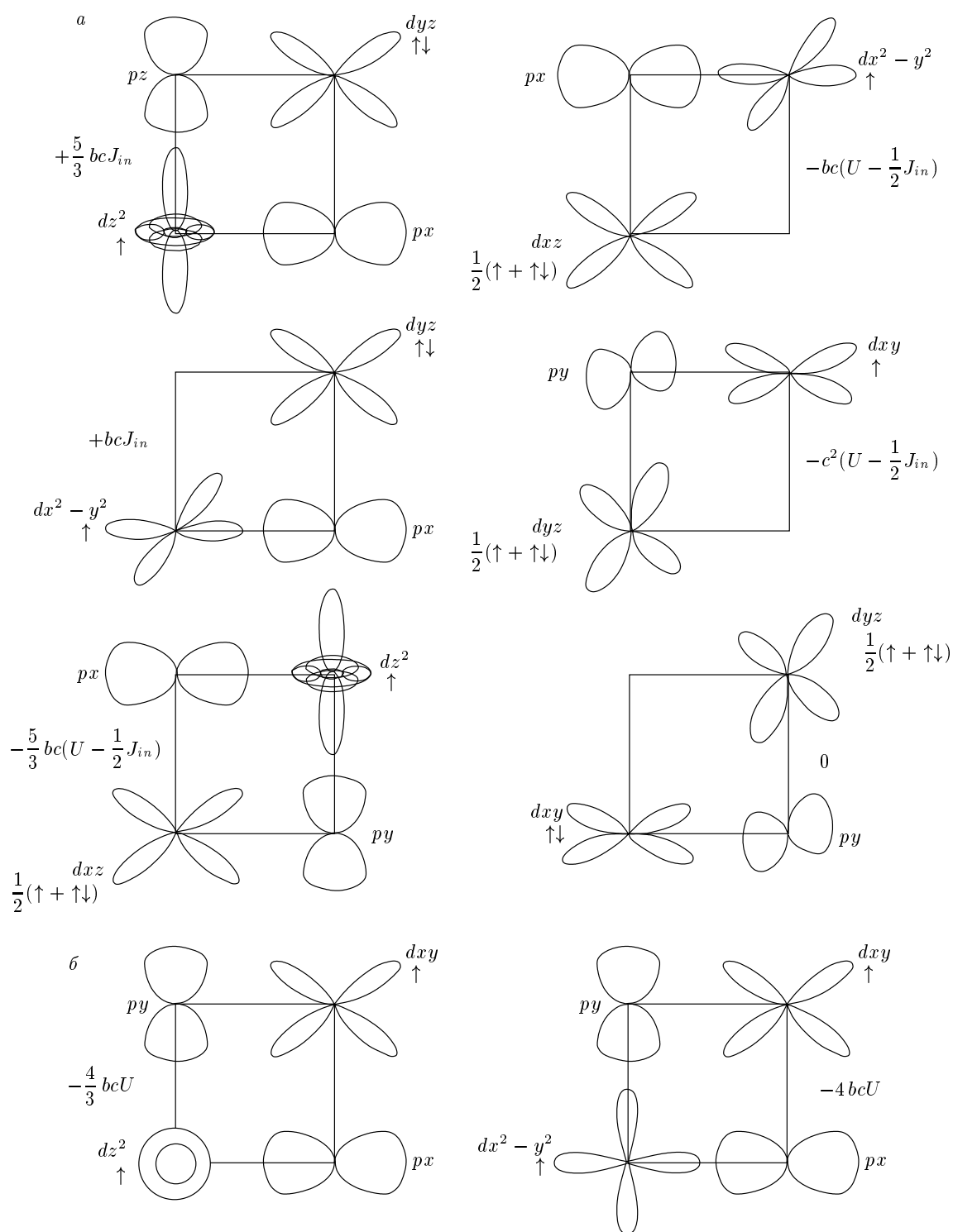


Рис. 9. Схема взаимодействующих 3d-орбиталей катионов а) Co1-Co2 и б) Co2-Co2, участвующих соответственно в косвенных связях под углом  $90^\circ$   $J1$  и  $J3$ , и вклады индивидуальных орбиталей в катион-катионное взаимодействие

структуры шпинели, октаэдрические позиции которой имеют сравнимые с котоитом межионные расстояния, значения параметров  $b = 0.02$ ,  $c = 0.01$ ,  $U = 5.6$  эВ,  $J_{in} = 2.2$  эВ [42], приходим к оценочным значениям параметров катион-катионного обменного взаимодействия, указанным в формуле (3) справа.

Наиболее слабыми являются взаимодействия  $J1$  и  $J2$ , которые носят преимущественно антиферромагнитный характер. Однако они ослаблены ферромагнитными взаимодействиями, возникающими за счет перекрытия однократно занятых  $e_g$ -орбиталей подрешетки (Co1) и двукратно занятых  $t_{2g}$ -орбиталей подрешетки (Co2). Наиболее сильными являются антиферромагнитные взаимодействия  $J3$  и  $J4$ , соответствующие обменной связи Co2–Co2. В случае взаимодействия Co2–Co2 под углом  $93^\circ$  перекрытие однократно занятых  $d_{z^2}$ -,  $d_{x^2-y^2}$ -,  $d_{xy}$ -орбиталей таково, что возникает сильная антиферромагнитная связь  $J3$  (рис. 9б). При расположении катионов Co2–Co2 под углом  $123^\circ$  антиферромагнитное взаимодействие слабее за счет перекрытия однократно и двукратно занятых орбиталей  $d_{xy}(\uparrow)-d_{yz}(\uparrow\downarrow)$  и однократно занятых  $d_{z^2}(\uparrow)-d_{z^2}(\uparrow)$ ,  $d_{x^2-y^2}(\uparrow)-d_{x^2-y^2}(\uparrow)$ .

Взаимодействия между всеми кристаллографическими позициями отрицательны, что указывает на стремление к антиферромагнитному упорядочению. В этом случае кристаллографические позиции разбиваются на магнитные подрешетки. Представим котоит магнетиком, состоящим из шести подрешеток, в котором кристаллографические позиции Co1 разбиваются на две магнитные подрешетки — 1 и 2, — а кристаллографические позиции Co2 разбиваются на четыре магнитные подрешетки — 3, 4, 5, 6. Принадлежность позиций котоита к подрешеткам показана на рис. 10. Следует отметить, что ранее метод косвенной связи был применен для расчета магнитных структур  $Ni_3V_2O_6$  и  $Co_3V_2O_6$ , выращенных в растворе-расплаве, содержащем  $Na_2O$ . Полученные нами величины интегралов взаимодействий хорошо согласуются с данными работы [39].

С учетом чисел соседей приходим к значениям межподрешеточных взаимодействий, приведенных в табл. 7. Стрелками показана магнитная структура (взаимная ориентация магнитных моментов), навязываемая вычисленными параметрами обменного взаимодействия. Сильные антиферромагнитные взаимодействия, действующие в кристаллографической подрешетке Co2, заставляют котоит быть антиферромагнетиком. На катионы подрешеток 1 и 2 со стороны катионов подрешеток 3–6 действуют как упорядочивающие взаимодействия, поддержи-

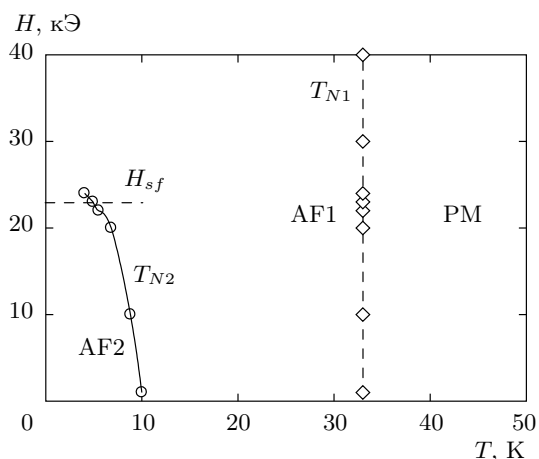


Рис. 10. Магнитная фазовая диаграмма  $Co_3V_2O_6$ . Штриховая кривая проведена «на глаз»

вающие антиферромагнитную структуру котоита, так и разупорядочивающие взаимодействия. Разупорядочивающие взаимодействия в таблице записаны курсивом. При этом сила упорядочивающих взаимодействий равна силе разупорядочивающих взаимодействий. Таким образом, обменные поля на катионах 1 и 2 равны нулю, и магнитные моменты этих подрешеток свободны в своем поведении. Возможно, они могут дать парамагнитный вклад в намагниченность кристалла или же случайно упорядочиться под действием более слабых взаимодействий или дефектов решетки.

Зная набор обменных взаимодействий в кристалле, можно вычислить температуру магнитного упорядочения. Получаем  $T_N = 32$  K, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Достаточно удовлетворительное согласие вычисленной магнитной структуры и температуры магнитного упорядочения с экспериментальными результатами может свидетельствовать в пользу адекватности проведенной оценки взаимодействий, существующих в котоите.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

С помощью методов EXAFS- и XANES-спектроскопии изучены электронное состояние и локальная кристаллическая структура иона кобальта. Наличие высокоинтенсивных пиков дальних координационных сфер на модуле фурье-образа EXAFS-спектра указывает на жесткость каркаса химических связей в структуре. Обнаружены особенности на  $K$ -крае по-

Таблица 7. Интегралы внутри- и междошрешеточных обменных взаимодействий

$Z_{ij}J_{ij}$ , К	↑ 1(Co1)	↓ 2(Co1)	↑ 3(Co2)	↓ 4(Co2)	↓ 5(Co2)	↑ 6(Co2)
↑ 1(Co1)	0	0	-4.32	-4.32	-2.40	-2.40
↓ 2(Co1)	0	0	-2.40	-2.40	-4.32	-4.32
↑ 3(Co2)	-4.32	-2.40	0	-15.44	-21.76	0
↓ 4(Co2)	-4.32	-2.40	-15.44	0	0	-21.76
↓ 5(Co2)	-2.40	-4.32	-21.76	0	0	-15.44
↑ 6(Co2)	-2.40	-4.32	0	-21.76	-15.44	0

глотения, соответствующие квадрупольному  $1s-3d$ - и дипольному  $1s-4p$ -переходам. Показано, что ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии. Для первого максимума фурье-образа был выполнен количественный анализ в рамках одно- и двухсферной структурных моделей, где учитывались шесть усредненных расстояний  $\langle \text{Co-O} \rangle$  или два типа расстояний  $(\text{Co-O})_1$  и  $(\text{Co-O})_2$  с координационными числами соответственно 2 и 4. Теоретические EXAFS-функции  $\chi_{theor}(k)$  хорошо описывают экспериментальные спектры в обоих случаях. Межионные расстояния, определенные в рамках обеих моделей, находятся в хорошем согласии с данными монокристаллической рентгеновской дифракции. Температурные изменения расстояний  $\text{Co-O}$  наилучшим образом проявляются в двухсферной модели. С температурой происходят сжатие октаэдра в направлении длинных кислородных связей и растяжение в направлении коротких связей.

Анализ показал монотонное уменьшение эффективных дебаевских параметров при охлаждении в обеих моделях. При этом в случае односферного подхода параметр Дебая-Валлера проходит через минимум при температуре  $T = 40$  К, что может свидетельствовать об изменениях в локальной атомной структуре в области магнитного фазового перехода.

Магнитные измерения показали, что ось  $a$  является направлением легкого намагничивания. Обращает на себя внимание тот факт, что намагниченность ниже  $T_N$  в обоих направлениях (параллельно

и перпендикулярно кристаллографической оси  $a$ ) стремится к конечному значению. Такое поведение может как быть следствием неколлинеарной магнитной структуры, так и указывать на то, что в обоих случаях внешнее магнитное поле направлено под углом к оси антиферромагнетизма.

Величина эффективного магнитного момента для разных ориентаций внешнего поля лежит в интервале  $\mu_{eff} = 4.81-4.98 \mu_B/\text{Co}$  и хорошо согласуется со значениями  $4.44-5.25 \mu_B$ , установленными ранее для двухвалентного кобальта в высокоспиновом состоянии ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) [43]. Небольшое различие в величинах  $\mu_{eff\perp}$  и  $\mu_{eff\parallel}$  также свидетельствует в пользу того, что система магнитно анизотропна. Чисто спиновое значение эффективного магнитного момента иона кобальта при величине  $g$ -фактора равной двум составляет  $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} = 4.08 \mu_B$ , что говорит о существенном орбитальном вкладе в магнитный момент.

Особенность на кривых  $M(H)$  при  $H_{sf} = 23$  кЭ ( $T = 2$  К) связана с опрокидыванием спиновой плоскости (спин-флоп-переход). При  $H > H_{sf}$  спиновая переориентация вызывает возникновение спонтанной намагниченности, которая быстро уменьшается с ростом температуры.

Расчет обменных взаимодействий показал, что в  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  преобладающим типом обмена является антиферромагнитный, что согласуется с данными магнитных измерений. В этой связи  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  можно рассматривать как трехмерный антиферромагнетик.

Магнитная фазовая диаграмма  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , построенная с использованием результатов магнитных измерений, представлена на рис. 10. На диаграмме можно выделить три области: парамагнитную PM, антиферромагнитную AF1 и антиферромагнитную AF2, в которой имеет место спонтанная намагниченность, индуцированная полем. Таким образом, магнитная структура  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , по-видимому, является более сложной, чем предполагалось ранее в работе [25]. Наличие спин-переориентационного перехода на кривых намагничивания, измеренных в двух кристаллографических направлениях, свидетельствует о том, что ось антиферромагнетизма, возможно, располагается под углом к осям  $a$  и  $b$ .

В заключение отметим, что приведенные здесь расчеты анизотропных взаимодействий носят оценочный характер и проведены для случая одноосного антиферромагнетика без учета фрустраций обменных связей. Для получения дополнительных данных о магнитной фазовой диаграмме  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  несомненный интерес представляют нейтронографические исследования в магнитном поле.

Авторы благодарят С. Н. Софронову за полезное обсуждение и замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-00175-а, 12-02-90410-Укр\_а, 12-02-31543 мол\_а, 13-02-00958-а), гранта Президента РФ (НШ-1044.2012.2), Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8365), а также в рамках программы № 38 СО РАН и интеграционного проекта № 29 СО РАН–НАН Беларуси. Синхротронные измерения проводились в ЦКП «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий» (Госконтракт 16.552.11.7055).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, S. A. Kharlamova et al., J. Magn. Magn. Mater. C **258–259**, 532 (2003).
3. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, С. Г. Овчинников и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 811 (2011).
4. А. Г. Гаврилюк, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 877 (2008).
5. R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 3492 (1997).
6. И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, В. А. Пустоваров и др., ФТТ **51**, 1097 (2009).
7. Н. Б. Иванова, А. Д. Васильев, Д. В. Великанов и др., ФТТ **49**, 618 (2007).
8. J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodrigues-Martinez et al., J. Mater. Chem. **9**, 205 (1999).
9. R. I. Goff, A. J. Williams, and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **70**, 014426 (2004).
10. Yu. V. Knyazev, N. B. Ivanova, N. V. Kazak et al., J. Magn. Magn. Mater. **324**, 923 (2012).
11. J. C. Fernandes, F. S. Sarrat, R. B. Guimaraes et al., Phys. Rev. B **67**, 104413 (2003).
12. J. Pardo, M. Martinez-Ripoll, and S. Garcia-Blanco, Acta Cryst. B **30**, 37 (1974).
13. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal et al., Phys. Stat. Sol. **16**, K17 (1966).
14. H. Effenberger and F. Pertlik, Z. Kristallogr. **166**, 129 (1984).
15. S. V. Berger, Acta. Chem. Scand. **3**, 660 (1949).
16. О. С. Бондарева, М. А. Симонов, Н. Б. Белов, Кристаллография **23**, 487 (1978).
17. B. Tekin and H. Guler, Mater. Chem. Phys. **108**, 88 (2008).
18. H. Guler and B. Tekin, Inorg. Mater. **45**, 538 (2009).
19. H. Behm, Acta Cryst. B **38**, 2781 (1982).
20. Г. А. Пеграковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков и др., ФТТ **41**, 677 (1999).
21. Zhangzhen He, Toru Kyomen, and Mitsuru Itoh, Phys. Rev. B **70**, 134431 (2004).
22. J. Schaefer and K. Bluhm, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 1051 (1994).
23. Zhangzhen He, Toru Kyomen, Tomoyasu Taniyama et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 3937 (2006).
24. M. Hase, A. Donni, V. Yu. Pomjakushin et al., Phys. Rev. B **80**, 104405 (2009).
25. R. E. Newnham, M. J. Redman, and R. P. Santoro, Z. Kristallogr. **121**, 418 (1965).
26. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **68**, 024405 (2003).
27. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak et al., Phys. Rev. B **83**, 144426 (2011).
28. N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov et al., J. Magn. Magn. Mater. **323**, 521 (2011).



29. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, Ю. В. Князев и др., ЖЭТФ **140**, 1160 (2011).
30. E. A. Stern, Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974).
31. И. Б. Боровский, Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман и др., УФН **149**, 275 (1986).
32. P. Eisenberg and V. M. Kincaid, Chem. Phys. Lett. **36**, 134 (1975).
33. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A **64**, 112 (2008).
34. J. M. Tranguada and R. Ingalls, Phys. Rev. B **28**, 3520 (1983).
35. Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замараев и др., *Рентгеноспектральный метод исследования структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия*, Наука, Новосибирск (1988).
36. M. Newville, J. Synchrotr. Radiation **8**, 322 (2001).
37. S. I. Zabinski, J. J. Rehr, A. Ankudinov et al., Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
38. F. de Groot, G. Vank'o, and P. Glatzel, J. Phys. Condens. Matter **21**, 104207 (2009).
39. L. N. Bezmaternykh, S. N. Sofronova, N. V. Volkov et al., Phys. Stat. Sol. B **249**, 1628 (2012).
40. P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 1 (1959).
41. М. В. Еремин, ФТТ **24**, 423 (1982).
42. О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, ФТТ **36**, 1923 (1994).
43. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).