

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$

*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  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  в области температур  $T = 2-650$  К в магнитных полях до 50 кЭ. Показано, что монокристалл  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  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  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  проявляет свойства миктомагнетизма. На основании проведенных исследований построена диаграмма магнитного состояния кобальт-дефицитного монокристалла  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  в зависимости от температуры.

DOI: 10.31857/S004445102012010X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению свойств кобальтитов 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 ( $Co^{3+}-O-Co^{4+}$ ) или антиферромагнитными ( $Co^{3+}-O-Co^{3+}$ ). В соединениях, содержащих трехвалентные ионы кобальта, взаимодействия  $Co^{3+}(IS)-O-Co^{3+}(IS)$  — антиферромагнитные, а  $Co^{3+}(IS)-O-Co^{3+}(HS)$  — ферромагнитные [3]. В слоистых кобальтитах  $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$  ( $\delta \leq 0.5$ ) (Ln — редкоземельный элемент) изменения спина ионов кобальта в зависимости от параметров кристаллической решетки, температуры или приложенного магнитного поля могут привести к изменениям спинового состояния Co 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  $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$  имеют кристаллическую структуру перовскита, в которой слои LnO и BaO перемежаются слоями  $CoO_2$ , расположенными перпендикулярно оси  $c$ . Система  $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$  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  $LnBaCo_2O_{5.0}$  ионы Co находятся в пирамидальном окружении, а в  $LnBaCo_2O_{6.0}$  — в октаэдрическом окружении. В  $LnBaCo_2O_{5.5}$  средняя степень окисления ионов кобальта составляет 3+. В  $LnBaCo_2O_{5.5}$  наблюдаются магнитные переходы из антиферромагнитного (AF) в ферромагнитное (FM) состояние и при повышении температуры в парамагнитное состояние [5, 6]. В области  $T = 300-400$  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  $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$  на их магнитные свойства. Показано, что состав  $LnBaCo_2O_{5.5}$  имеет са-

\* E-mail: naumov@imp.uran.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 вакансии как в кобальтовых, так и кислородных подрешетках, а средняя степень окисления ионов кобальта близка к значению  $\text{Co}^{3+}$ . Это позволит исключить влияние ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  на магнитные свойства и оценить влияние вакансий на изменение числа сверхобменно-взаимодействующих пар Co–O–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  $K_\alpha$ -излучении  $\text{Cu}$  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  $\pm 0.02$ . Исследования магнитных свойств проводились в широкой области температур  $T = 2\text{--}650\text{ K}$ . Намагниченность измерялась в магнитных полях  $H \leq 50\text{ кЭ}$  на СКВИД-магнитометре в ЦКП ИФМ УрО РАН. Температура Кюри  $T_C$  определялась по максимуму температурных зависимостей магнитных восприимчивостей  $\chi'$  и  $\chi''$  в переменном магнитном поле  $H = 4\text{ Э}$ . 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  $\text{Co}^{3+}$ . На рис. 1 представлены температурные зависимости восприимчивостей  $\chi'$  и  $\chi''$  в переменном магнитном поле  $H = 4\text{ Э}$  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  $H = 500\text{ Э}$  и  $H = 1\text{ кЭ}$  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 К, 180 К и 50 К. Резкое увеличение восприимчивостей в области 230–290 К связано с ферромагнитным обменом орбитально-упорядоченных IS-состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  при гибридизации пустых  $e_g$ -орбиталей с  $2p$ -орбиталями кислорода [4]. Другой причиной повышения восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$  может быть увеличение числа ферромагнитных пар  $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{--O--Co}^{3+}(\text{HS})$  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  $\chi'$  и  $\chi''$  при  $T_C = 262\text{ K}$ , близкие по

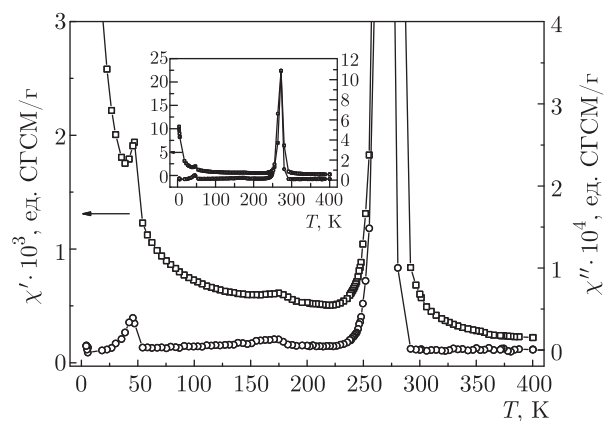


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивостей  $\chi'$  и  $\chi''$  в переменном магнитном поле  $H = 4\text{ Э}$  для монокристалла  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$

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  $\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) и ( $t_{2g}^5 \underline{L}$ ) [4].

Небольшой максимум  $\chi'$  и  $\chi''$  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  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  изменяется от IS до LS ( $S = 0$ ). Максимум  $\chi'$  вблизи  $T = 50$  К может быть связан с магнитным переходом из антиферромагнитного в неупорядоченное состояние, где намагниченность в основном определяется парамагнитным вкладом ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ( $S = 7/2$ ). Баланс между ферромагнитными и антиферромагнитными взаимодействиями в слоистых кобальтатах довольно хрупкий. Увеличение внешнего магнитного поля может приводить к расширению температурного интервала для упорядоченных ФМ-подрешеток и смещению максимума намагниченности в сторону более низких температур, т.е. внешнее поле может способствовать сохранению ФМ-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 наблюдались в легированных кобальтатах  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [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

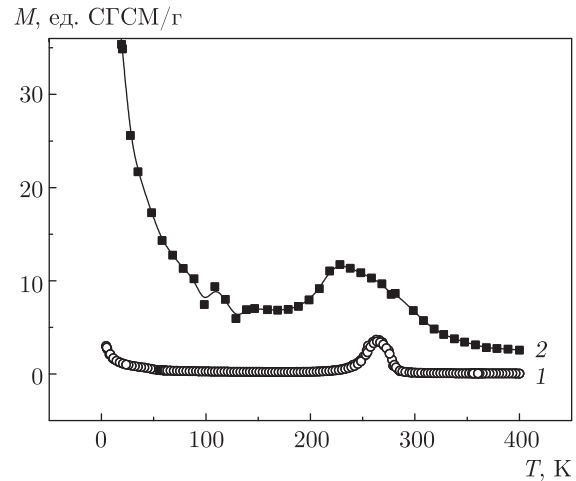
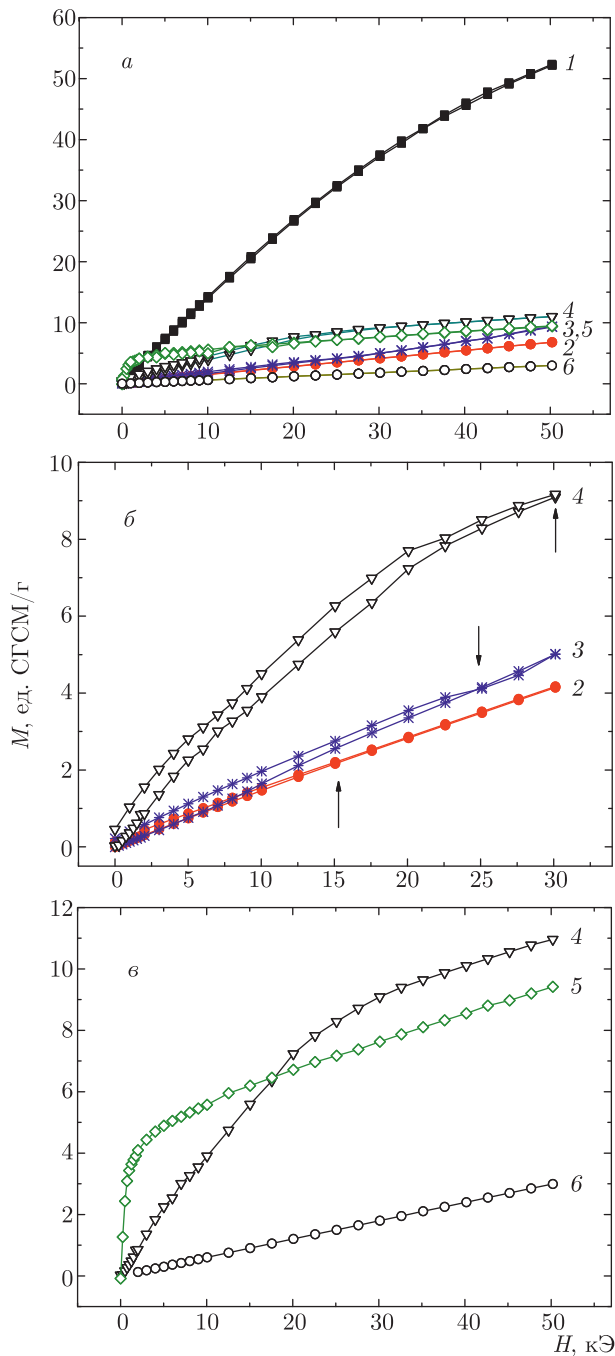


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  в полях  $H = 1$  кЭ (1) и  $H = 50$  кЭ (2) в режиме FC

такого состояния служат частотные зависимости  $ac$ -восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$  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 АФ-матрице. Магнитное стекло отличается от спин-стеклового 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. 3а). При  $T = 10$  К полевая зависимость намагниченности является безгистерезисной, а выше  $H = 25$  кЭ имеет характерный для парамагнитного состояния ланжевенский 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

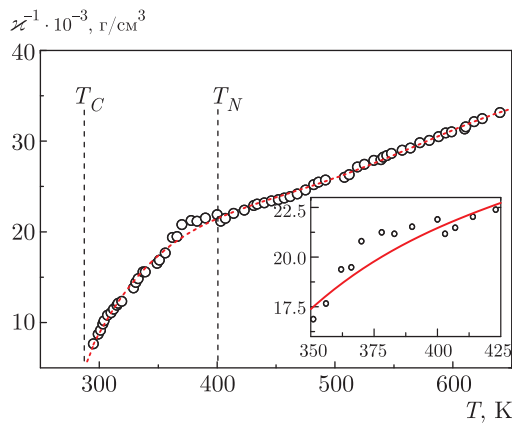
(рис. 3б). Выше  $T = 210$  К гистерезисные явления проявляются в более сильных полях. Нелинейный вид зависимостей  $M(H)$  и гистерезис намагниченности в области  $T_C = 190\text{--}300$  К, характерные для ферромагнитного и ферримагнитного состоя-

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  $\text{Co}^{4+}$  (2.5% от общего числа ионов Co) близко к числу  $\text{Co}^{4+}$  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  $\text{Co}^{3+}$  [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  $\text{Co}^{3+}$  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  $H = 15\text{--}20$  кЭ 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  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ . На вставке увеличенное изображение зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в области  $T_N$

ля при сохранении спинового состояния магнитных ионов в отличие от ФМ-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  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ , который определяется суммой вкладов в эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  всех магнитных ионов. Здесь  $N$  — число Авагадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $M$  — молярный вес образца,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\theta$  — парамагнитная температура Кюри,  $\mu_{eff}$  — эффективный магнитный момент.

В исследованном монокристалле ионы  $\text{Gd}^{3+}$  имеют по сравнению с ионами  $\text{Co}^{3+}$  большой спиновый момент ( $S = 7/2$ ), который необходимо учитывать. Магнитный момент ионов  $\text{Gd}^{3+}$  сохраняется во всей температурной области в отличие от магнитного момента ионов  $\text{Co}^{3+}$ , 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  $\text{Gd}^{3+}$ . В таблице представлены расчетные значения эффективного магнитного момента для различных комбинаций спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ .

**Таблица.** Эффективный магнитный момент монокристалла  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ : эксперимент и расчетные значения для различных спиновых состояний  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}_O$  — октаэдрическая позиция,  $\text{Co}_P$  — пирамидальная позиция)

Спиновое состояние ионов $\text{Co}^{3+}$	Эффективный магнитный момент, $\mu_B$
Монокристалл, эксперимент	8.78
$\text{Co}_O^{3+}(\text{HS}) + \text{Co}_P^{3+}(\text{HS})$	10.37
$\text{Co}_O^{3+}(\text{IS}) + \text{Co}_P^{3+}(\text{IS})$	8.82
$0.5\text{Co}_O^{3+}(\text{LS}) + 0.5\text{Co}_O^{3+}(\text{HS}) + \text{Co}_P^{3+}(\text{IS})$	9.02–9.05
$\text{Co}_O^{3+}(\text{LS}) + \text{Co}_P^{3+}(\text{HS})$	9.13–9.33
$\text{Co}_O^{3+}(\text{LS}) + \text{Co}_P^{3+}(\text{IS})$	8.36–8.43

Следовательно, при  $T < 700$  К часть ионов  $\text{Co}^{3+}$  находится в IS-состоянии. Отметим, что в кобальтите  $\text{LaCoO}_3$  все ионы  $\text{Co}^{3+}$  переходят в HS-состояние только при  $T > 1200$  К.

Наблюдаемая температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в монокристалле  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  (рис. 4) имеет характерный для ферримагнетиков вид, где присутствуют ФМ- и АФ-взаимодействия. На присутствие ФМ-взаимодействий указывают петли гистерезиса намагниченности, а отрицательное значение парамагнитной температуры Кюри  $\theta = -16$  К — на АФ-обмен. Подобное поведение  $\chi^{-1}(T)$  демонстрируют также  $\text{YBa}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$  [14] и  $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$  [15], что может быть связано со структурным беспорядком.

Следует отметить особенность поведения зависимости  $\chi^{-1}(T)$  в монокристалле  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  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  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  [18]. Монокристаллы  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  и  $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$  содержат только ионы  $\text{Co}^{3+}$  и имеют вакансии в кобальтовых и кислородных подрешетках. Малая величина минимума  $\chi^{-1}(T)$  вблизи  $T = 400$  К связана с малой величиной восприимчивости,  $\chi \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ , в парамагнитной и антиферромагнитной фазах, по сравнению с ферромагнитной,  $\chi \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ . Аналогичный максимум зависимости  $\chi^{-1}(T)$  наблюдался для состава

$Y(Ba_{1-x}Ca_x)Co_2O_{5.5}$ ,  $x = 0.1$  [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  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  показали, что этот состав является ферримагнетиком, в котором  $T_N > T_C$ . Такие же магнитные свойства имеет кобальтит  $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$  [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  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  (рис. 4) и  $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$  [18] максимум обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  выше  $T_C$  характерен для ферримагнетиков с треугольной конфигурацией магнитных подрешеток Яфета–Киттеля [2] (стр. 63), когда ФМ-упорядочение нарушается при более низких температурах, чем АФ-порядок. Возможность неколлинеарной магнитной структуры в кобальтитах  $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$  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 АФ-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  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  является ферримагнетиком, мы построили диаграмму магнитного состояния  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  в зависимости от температуры (рис. 5). В области  $T = 2-300$  К реализуется ферримагнитное упорядочение спинов ионов  $Co^{3+}$ , а в интервале  $T = 300-410$  К сохраняется только антиферромагнитный порядок. При повышении температуры вблизи  $T = 180$  К соотношение вклада в намагниченность ФМ- и АФ-пар изме-

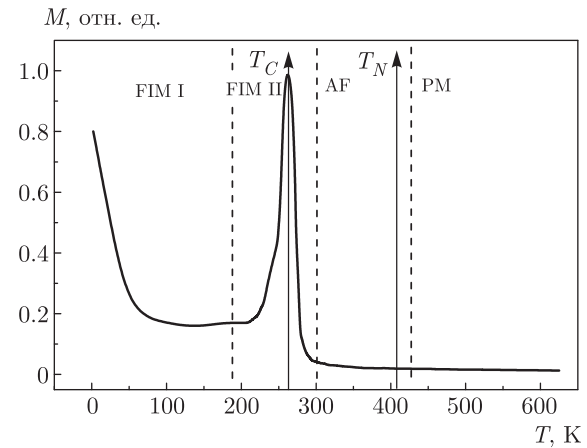


Рис. 5. Диаграмма магнитного состояния  $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$  в зависимости от температуры

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 ФМ-пар  $Co^{3+}(IS)-O-Co^{3+}(HS)$  наблюдается в области  $T = 180-300$  К. Выше  $T_C$  ферромагнитный обмен становится меньше тепловой энергии

$$\sum_n n(IS) < kT,$$

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

Представляет интерес сравнить диаграмму магнитного состояния нашего монокристалла с соответствующими диаграммами для  $GdBaCo_2O_{5.5}$ . Авторы работы [7] полагают, что в области  $T < 110$  К реализуется парамагнитное состояние, а в области  $T = 110-240$  К присутствуют две разные АФ-фазы. В температурном интервале  $T = 240-280$  К авторы наблюдали ферромагнитное упорядочение, а выше  $T = 300$  К — парамагнитное состояние. Фазовый переход  $AF_I \rightarrow AF_{II}$  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  $GdBaCo_2O_{5.5}$  в

области  $T < 110$  К. Экспериментальные данные [22] подтверждают присутствие всех трех спиновых состояний ионов  $\text{Co}^{3+}$ . 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 АФ- и FM-взаимодействий зависит от температуры и приложенного магнитного поля.

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

В работе [5] представлена диаграмма магнитного упорядочения для всего ряда слоистых кобальтитов  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ . Согласно этой работе при низких температурах,  $T < 250$  К, состав  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  имеет АФ-структуру, которая в сильном магнитном поле может подавляться. В области  $T = 240$ – $300$  К реализуется ферромагнитный порядок. В составе  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.3}$  при низких температурах,  $T < 150$  К, присутствуют две АФ-фазы. При этом магнитное поле на фазу  $\text{AF}_I$  не влияет. При повышении температуры  $T = 150$ – $250$  К фаза  $\text{AF}_{II}$  исчезает, а фаза  $\text{AF}_I$  сохраняется. При этом возникает еще FM-фаза за счет спиновых переходов при повышении температуры. В этой температурной области авторы рассматривают магнитное состояние в виде АФ-матрицы с внедренными FM-кластерами. Наш монокристалл  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  мы рассматриваем как ферримагнетик, в котором наблюдаются взаимодействия между АФ- 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 вакансии кислорода располагаются в октаэдрах, что приводит к искажению кристаллической решетки и увеличению числа пирамидального окружения ионов  $\text{Co}$ . В монокристалле  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  имеются вакансии и в кобальтовых подрешетках. Встает вопрос: в каком окружении  $\text{Co}^{3+}$  вакансии расположены? При низких температурах к пирамидальному окружению предрасположены IS-состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , а в октаэдрическом —  $0.5\text{Co}^{3+}(\text{LS})\text{O}-0.5\text{Co}^{3+}(\text{HS})$ . 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  $\text{Co}^{3+}$   $\text{LS} \rightarrow \text{IS} \rightarrow \text{HS}$  в октаэдрах. Мы полагаем, что в нашем монокристалле  $\text{Co}^{3+}$ -вакансии 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  $\mu_{eff} = 9.03\mu_B$  для распределения  $\text{IS}_P + 0.5\text{LS}_O + 0.5\text{HS}_O$  выше экспериментального  $\mu_{eff} = 8.78\mu_B$ . Это указывает на то, что число  $\text{Co}$ -вакансий в октаэдрическом окружении больше, чем в пирамидах.

Как отмечалось выше, полная величина сверхобменных взаимодействий зависит от числа взаимодействующих пар  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ . 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 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  $\text{Co}^{3+}$ , в зависимостях  $\chi'$  и  $\chi''$  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  $T = 150$ – $300$  К магнитное состояние монокристалла  $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$  является неоднородным, а именно в АФ-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  $\text{Co}^{3+}$  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 парамагнитной температуры Кюри  $\theta = -16$  К — 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 микромагнетизма. Этот монокристалл содержит только ионы  $\text{Co}^{3+}$  в отличие от составов из ряда слоистых кобальтитов, имеющих вакансии в кислородных подрешетках, в которых присутствуют ионы  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{4+}$ . 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. М. А. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
5. А. А. Taskin, А. 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. Chernenkov, 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. Тикадзуми, *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. Raccach 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).