

# Низкополевая намагниченность людвицитов $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ ( $x \approx 0.14$ )

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

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

\* Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2008 г.)

Синтезированы монокристаллы людвицитов  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  и  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ). Проведено исследование кристаллической структуры при комнатной температуре и намагниченности в интервале  $T = 4.2\text{--}100\text{ К}$  в полях до  $600\text{ Оэ}$ . Обнаружен орторомбический тип симметрии, определены параметры элементарной ячейки. Выявлен ряд особенностей температурной зависимости намагниченности. В незамещенном  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  найдены два магнитных перехода при  $T_{C1} = 43\text{ К}$  и  $T_{C2} = 15\text{ К}$ . При температурах  $T < 40\text{ К}$  обнаружено состояние спинового стекла. Замещение ионов кобальта ионами железа приводит к заметному смещению магнитных переходов в область высоких температур  $T_{C1} = 83\text{ К}$  и  $T_{C2} = 74\text{ К}$ . В  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ) обнаружен  $P$ -тип ферримагнитного упорядочения.

Работа выполнена при поддержке программы Отделения физических наук „Сильно коррелированные электроны“, а также Роснауки (грант № МК-4278.2008.2).

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga

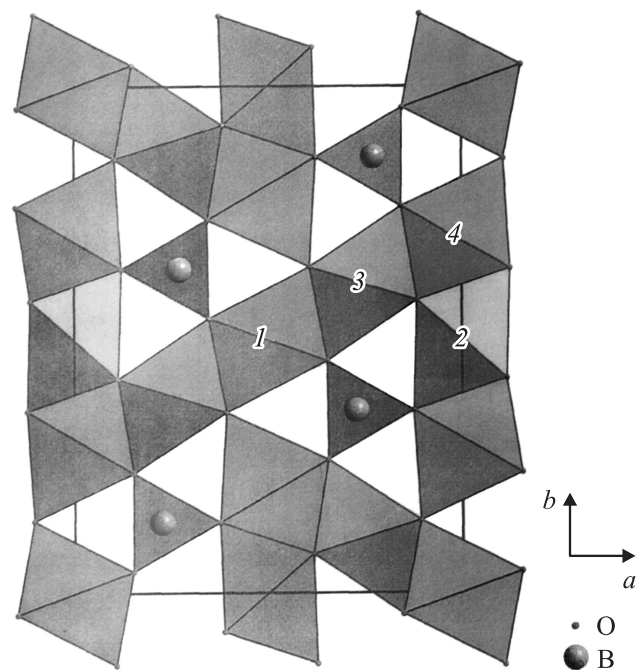
## 1. Введение

Оксиды с общей формулой  $M_2^+M'^{3+}\text{O}_2\text{VO}_3$ , где  $M^{2+} = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Cu}$  и  $M'^{3+} = \text{Co, Cr, V, Fe, Mn}$ , принадлежат к семейству людвицитов. Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы. Металлические ионы находятся в эктаэдрическом окружении кислорода. Октаэдры, имеющие общее ребро, формируют ансамбль зигзагообразных стенок. Бор находится в центре тригональной группы  $\text{VO}_3^{3-}$ , которая определяет связь между стенками. Двух- и трехвалентные ионы занимают четыре неэквивалентные позиции (рис. 1). Смешанная валентность, случайное распределение магнитных ионов и сильные электронные корреляции позволяют наблюдать разнообразие магнитных состояний, зарядовое упорядочение, структурные и электронные переходы.

Наиболее исследованными являются гетерометаллические соединения  $M \neq M'$ , например  $\text{Ni}_2\text{CrO}_2\text{VO}_3$  [1],  $\text{Ni}_2\text{VO}_2\text{VO}_3$  [1],  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$  [2],  $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$  [3],  $\text{Mg}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$  [4],  $\text{Li}_{0.93}\text{V}_{2.07}\text{O}_2\text{VO}_3$  [5], в то время как изучение гомометаллических людвицитов в основном сфокусировано на  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  [6–8]. Исследования эффекта Мессбауэра и намагниченности людвигита  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  показали, что часть ионов железа упорядочивается антиферромагнитно при  $T = 114\text{ К}$ . Ниже  $T \sim 75\text{ К}$  весь образец становится магнитоупорядоченным и демонстрирует слабый ферромагнетизм. При температуре  $T = 50\text{ К}$  происходит переход в трехмерное антиферромагнитное состояние и зарядовое упорядочение двух- и трехвалентных ионов железа. Выше этой температуры термически активированные электронные перескоки приводят однородному зарядовому распределению в плоскости  $ab$ . При температурах  $T > 150\text{ К}$  возникают

электронные перескоки вдоль оси  $c$ , что приводит к быстрой делокализации заряда.

Изучение кобальтовых людвицитов весьма ограничено. Первые исследования кристаллической структуры  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  и замещенного  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_2\text{VO}_3$  выполнены в работах [9] и [10] соответственно. Изучение магнитной



**Рис. 1.** Структура людвигита в плоскости  $ab$ . Цифрами отмечены различные кристаллографические позиции, занимаемые двух- и трехвалентными металлами. Также показаны тригональные  $\text{VO}_3$ -группы.

восприимчивости  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  показало, что материал испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние при  $T \sim 40$  К. Проведенные нами предварительные исследования магнитных и электрических свойств  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  показали нетривиальное поведение намагниченности и электросопротивления [11]. В настоящей работе проведено более детальное изучение магнитных свойств гомометаллического кобальтового оксибората  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ , а также исследование кристаллической структуры и магнитных свойств частично замещенного людвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ).

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Монокристаллы  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  и  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ) были выращены методом раствор-расплавной кристаллизации в системе  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--PbO--PbF}_2$  с промежуточным охлаждением от 1000 до 880°C. Соотношение оксидных компонентов равно  $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4) = 5\%$ , откуда величина замещения  $x \approx 0.14$ . Полученные образцы кристаллизовались в виде иголок размером  $0.2 \times 0.2 \times 4.0$  мм с блестящей поверхностью (рис. 2). Исследование кристаллической структуры выполнено с помощью автодифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре. Сканирование проводилось по углу  $2\theta = 5.4\text{--}58^\circ$ . Измерение температурных зависимостей намагниченности проведено на SQUID-магнитометре в температурном интервале  $T = 4.2\text{--}100$  К в полях до 600 Ое.

## 3. Результаты

Измерения рентгеновской дифракции показали орторомбическую структуру, пространственная группа  $P_{bam}$ , для обоих соединений. Определенные нами параметры элементарной ячейки приведены в таблице вместе с данными других источников. Видно, что частичное замещение ионов кобальта ионами железа с большим ионным радиусом приводит к увеличению параметров решетки и объема элементарной ячейки, что согласуется с данными по людвигиту  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  [12].

Измерения показали значительную анизотропию намагниченности. При намагничивании образца вдоль оси  $c$  (т.е. вдоль иголки) магнитный момент на порядок меньше, чем в плоскости  $ab$ . В настоящей работе представлены результаты магнитных измерений в плоскости  $ab$ .

На рис. 3 приведены температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  в полях 200 и 600 Ое. При  $T_f \approx 45$  К намагниченность резко возрастает, достигая значения  $0.6 \mu_B$  на формульную единицу ( $H = 600$  Ое). Ниже  $T_f$  наблюдается различие кривых  $M(T)$ , полученных путем охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в

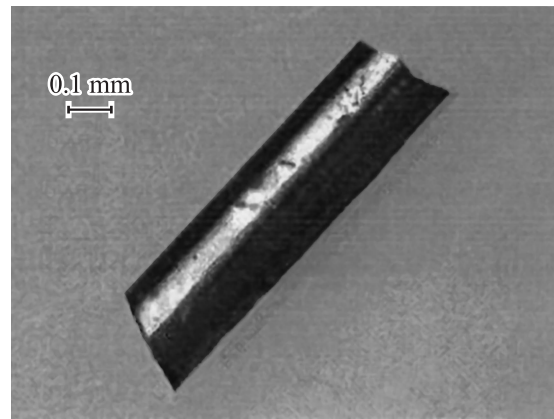


Рис. 2. Монокристалл  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ .

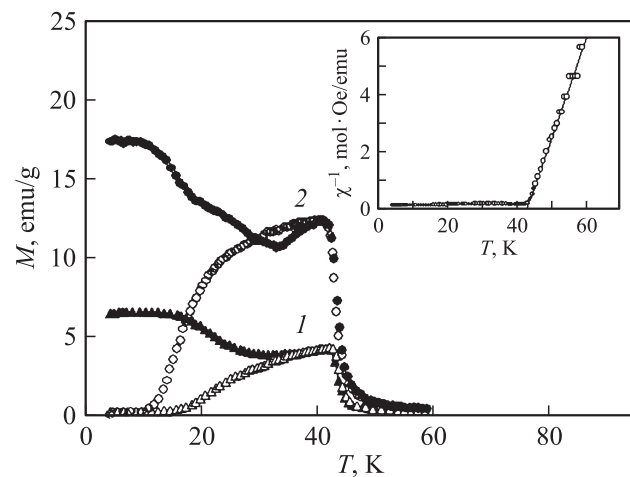


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  в магнитном поле 200 (1) и 600 Ое (2). Светлые символы соответствуют охлаждению в нулевом поле (ZFC), темные — охлаждению в поле напряженностью  $H$  (FC). На вставке приведена температурная зависимость обратной восприимчивости,  $H = 600$  Ое.

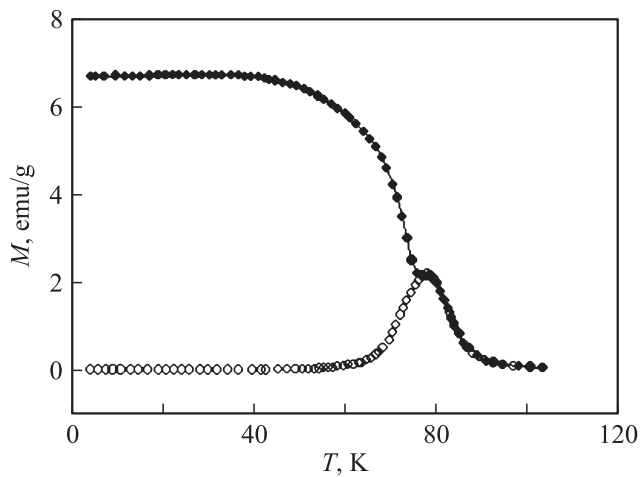
конечном поле (FC). Такое поведение намагниченности характерно для состояния спинового стекла. В интервале температур  $T < 30$  К кривая FC показывает рост магнитного момента. Температуры магнитных переходов, определенные по температурной зависимости производной  $\partial M/\partial T$ , оказались равными  $T_{C1} = 43.5 \pm 0.5$  К  $T_{C2} = 15.5 \pm 0.5$  К. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными динамической магнитной восприимчивости, согласно которым  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  испытывает магнитный переход при температуре  $T_C \approx 40$  К [12]. Видно, что при возрастании приложенного магнитного поля максимум при  $T_{C2}$  сдвигается в область низких температур, в то время как максимум при  $T_{C1}$  становится более выраженным и не меняет своего положения. На вставке к рис. 3 приведена зависимость обратной восприимчивости от температуры в парамагнитной области. Линейный характер кривой  $\chi^{-1}(T)$  в интервале  $T = 45\text{--}60$  К находится в согласии с зако-

Параметры элементарной ячейки людвицитов ( $T = 296 \text{ K}$ )

Людвицит	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Литературная ссылка
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$	9.302	11.957	2.972	330.58	[9]
$\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$	9.275	12.146	3.026	340.95	
$\text{Co}_{2.86}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_2\text{VO}_3$	9.440	12.340	3.057	356.11	[12]
$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$	9.453	12.296	3.072	357.07	

ном Кюри–Вейсса. Обработка экспериментальных данных показала следующие значения эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри:  $\mu_{\text{eff}} = 4.83 \mu_B$  и  $\Theta = 42.6 \text{ K}$ . Положительное значение  $\Theta$  указывает на ферромагнитную связь ионов кобальта. Следует отметить, что в  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  величина парамагнитной температуры Кюри ( $\Theta = -485 \text{ K}$ ) на порядок выше, чем в исследуемом нами  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ , и имеет отрицательное значение, указывая на сильное антиферромагнитное взаимодействие ионов железа [13]. Интересно также то, что в  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  значение парамагнитной температуры  $\Theta$  очень близко к экспериментально наблюдаемой  $T_C$ , тогда как в  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  парамагнитная температура Кюри значительно выше экспериментально найденной  $T_C = 70 \text{ K}$ . Основываясь на этом, авторы работы [13] делают вывод о низкой размерности данной системы. Интересно сравнить экспериментальное значение эффективного магнитного момента и теоретическую величину, рассчитанную на формульную единицу  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ . Значение  $\mu_{\text{eff}} = 4.83 \mu_B$  значительно ниже ожидаемого  $7.35 \mu_B$  (учитывая только спиновую компоненту магнитного момента), но очень близко к значению  $4.9 \mu_B$  для иона  $\text{Co}^{3+}$ .

На рис. 4 приведены температурные зависимости намагниченности замещенного людвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ), полученные путем охлаждения в нулевом



**Рис. 4.** Температурная зависимость намагниченности  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ),  $H = 200 \text{ Oe}$ . Светлые символы соответствуют охлаждению в нулевом поле (ZFC), темные — охлаждению в поле напряженностью  $H$  (FC).

поле и в поле  $200 \text{ Oe}$ . Видно, что поведение намагниченности заметно иное, чем в  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ . В области температур  $T = 70\text{--}85 \text{ K}$  имеются два магнитных перехода. При понижении температуры намагниченность плавно растет и имеет широкий максимум вблизи  $T = 30 \text{ K}$ . Такая особенность кривой  $M(T)$  характерна для  $P$ -типа ферромагнитного упорядочения и наблюдалась нами ранее при изучении варвикита  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  [14]. Температуры магнитных переходов равны соответственно  $T_{C1} = 83 \pm 0.5 \text{ K}$  и  $T_{C2} = 74 \pm 0.5 \text{ K}$ . Из рисунка видна сильная зависимость намагниченности образца от предыстории. При  $T \sim 80 \text{ K}$  на кривой ZFC имеется максимум, после чего намагниченность быстро падает и при температурах  $T < 55 \text{ K}$  имеет значение меньше, чем в парамагнитной области. При замещении части ионов кобальта ионами железа магнитный момент при  $T = 4.2 \text{ K}$  увеличивается на 6%.

#### 4. Обсуждение результатов

Исследование железосодержащих людвицитов типа  $M_2^+\text{FeO}_2\text{VO}_3$  ( $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) выявило следующую общую особенность магнитного поведения данных материалов [3,15–17]. При понижении температуры происходит последовательное упорядочение двух магнитных подрешеток: ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при  $T_{N1}$  и ионов  $M^{2+}$  при  $T_{N2}$ . Такая иерархия магнитных взаимодействий связана с тем, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают преимущественно две кристаллографические позиции, создавая триаду  $\text{Fe}(3)\text{--Fe}(2)\text{--Fe}(3)$ , внутри которой расстояние между атомами меньше  $3 \text{ \AA}$ . Такое распределение может вызвать прямой обмен и сильную связь в подрешетке железа. До температур  $T = 10\text{--}20 \text{ K}$  обе подрешетки не связаны между собой, и система находится в состоянии спинового стекла.

В исходном  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  методом рентгеновской дифракции обнаружено значительное содержание ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в позициях  $M(3)$  и  $M(2)$  [9]. Можно предположить, что, как и в случае людвицитов на основе железа, магнитная структура  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  состоит из двух подрешеток, одна из которых представляет собой цепочку из трех ионов  $\text{Co}^{3+}$ , распространяющуюся вдоль оси  $c$ . Возможно, магнитный переход при  $T \sim 43 \text{ K}$  связан с упорядочением данной подрешетки.

Частичное замещение ионов кобальта ионами железа с большим магнитным моментом приводит к

увеличению намагниченности при низких температурах. Магнитные переходы сдвигаются в область высоких температур. Сложное поведение  $M(T)$  при низких температурах может быть связано с существованием неэквивалентных магнитных подрешеток, имеющих как различные абсолютные значения намагниченности, так и разные температурные зависимости.

Основываясь на низкополевых данных намагниченности, представленных в настоящей работе, трудно сделать однозначный вывод относительно принадлежности магнитных переходов к упорядочению той или иной подрешетки. В магнитных полях до 600 Ое возможно влияние доменов, которое не учитывалось при анализе экспериментальных данных. Тем не менее представленные результаты дают важную качественную информацию о магнитных свойствах данных людвигитов и открывают перспективы для дальнейшего исследования.

## Список литературы

- [1] R. Morrestam, M. Kritikos, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *J. Solid State Chem.* **111**, 217 (1994).
- [2] S.A. DeWaal, E.A. Viljoen, L.C. Calk. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* **77**, 375 (1974).
- [3] M.A. Continentino, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, H.A. Borges, A. Sulpice, J.B.M. da Cunba, C.A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
- [4] Y. Takeuchi, T. Watanabe, T. Ito. *Acta Cryst.* **3**, 98 (1950).
- [5] Massahige Onoda. *J. Solid State Chem.* **141**, 418 (1998).
- [6] A.P. Douvalis, A. Moukarika, T. Bakas, G. Kallias, V. Pappafthymiou. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 3303 (2002).
- [7] J. Larrea J., D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino. *Phys. Rev. B* **70**, 174 452 (2004).
- [8] J. Larrea J., D.R. Sanchez, F.J. Litterst, E.M. Baggio-Saitovitch. *Hyperfine interactions* **161**, 237 (2005).
- [9] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. *Z. Kristallogr.* **189**, 33 (1989).
- [10] J.A. Hriljac, R.D. Brown, A.K. Cheetham. *J. Solid State Chem.* **84**, 289 (1990).
- [11] Н.Б. Иванова, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский, В.В. Руденко. *ФТТ* **49**, 618 (2007).
- [12] R.B. Guimaraes, M. Mir, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fortes, D.R.S. Candela, E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
- [13] M. Mir, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, M.A. Continentino. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147 201 (2001).
- [14] А.Д. Балаев, О.А. Баюков, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, М.М. Abd-Elmeguid, В.В. Руденко. *ЖЭТФ* **124**, 1103 (2003).
- [15] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, H.A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J.L. Siqueira, L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunba, C.A. dos Santos. *Phys. Rev. B* **58**, 287 (1998).
- [16] H. Neuendorf, W. Gunber. *J. Magn. Magn. Mater.* **173**, 117 (1997).
- [17] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fortes, E. Baggio-Saitovitch. *Physica B* **281–282**, 694 (2000).