

Магнитные свойства монокристалла нового кобальтита $TbBaCo_4O_{7+x}$

© В.И. Гатальская, Н. Dabkowska*, Р. Dube*, J.E. Greedan*, С.В. Ширяев

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

* Brockhouse Institute for Materials Research, McMaster University, L8S 4M1 Ontario, Canada

E-mail: v_gatal@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 22 июня 2006 г.)

Проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности монокристалла нового класса слоистых кобальтитов $TbBaCo_4O_{7+x}$ со структурой, содержащей решетку Kagomé и треугольную решетку. Измерения проводились с использованием SQUID-магнитометрии при температурах 2–300 К в магнитных полях до 55 кОе при двух ориентациях поля. Изучена анизотропия намагниченности, показано наличие в области низких температур антиферромагнитного упорядочения в полях $H < H_c$ и индуцированной магнитным полем $H > H_c$ слабой ферромагнитной компоненты. Проведено сравнение магнитных характеристик исходного и отожженного в атмосфере O_2 монокристалла $TbBaCo_4O_{7+x}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф05-129) и NATO-linkage (грант PST-CLG 979369).

PACS: 75.50.Dd, 75.30.Cr, 75.30.Gw

1. Введение

Поразительное многообразие свойств соединений, содержащих оксиды переходных металлов, продолжает поддерживать устойчивый интерес исследователей. Одним из таких соединений, например, является класс двойных кобальтитов $RBaCo_4O_{5+x}$ ($R — Y$ и редкоземельные ионы, $0 \leq x \leq 1$). Слоистая структура, богатая фазовая диаграмма, включающая структурные и магнитные переходы, гигантское магнитосопротивление, переходы металл–диэлектрик, необычное магнитное поведение делают кобальтсодержащие соединения исключительно привлекательными с научной точки зрения (см., например, работы [1–8] и ссылки в них). Поскольку различие между энергией кристаллического поля и внутриатомными обменными энергиями в кристаллах, содержащих ионы Co , мало, в зависимости от внешних условий (температура, давление) ионы Co могут находиться в различных спиновых состояниях. Например, для ионов Co^{3+} возможны низкоспиновое (LS , $S = 0 t_{2g}^6 e_g^0$), промежуточное спиновое (IS , $S = 1 t_{2g}^5 e_g^1$) и высокоспиновое (HS , $S = 2 t_{2g}^4 e_g^2$) состояния [6]. Именно слоистая 2D-структура двойных кобальтитов и различие спиновых состояний ионов Co обеспечивают разнообразие свойств этого класса соединений. Кроме того, существует и технический аспект: высокая ионная и электронная проводимость, каталитические и электрокаталитические свойства кобальтсодержащих соединений делают их перспективными для создания электрохимических устройств, таких как катоды в твердотельных топливных ячейках, мембраны для сепарации кислорода, различного рода сенсоры.

Несомненно поиск новых материалов на основе Co и изучение их физических свойств являются важной

задачей. К таким материалам, на наш взгляд, относится новый класс кобальтитов $RBaCo_4O_7$ ($R-114$) с $R = Ho, Dy, Tb$, монокристаллы которых были впервые выращены в ОИФТПП НАНБ [9]. Кристаллическая структура этих соединений $R-114$ была определена методом порошковой нейтронной дифрактометрии в PSI (Villigen, Швейцария) [9]. Соединения $R-114$ оказались изоструктурными $Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$ с гексагональной симметрией [10]. Структура $R-114$, впервые определенная для $HoBaCo_4O_7$, представлена на рис. 1. Она описывается пространственной группой $P6_3mc$, с $a = 6.298 \text{ \AA}$, $c = 10.225 \text{ \AA}$ и имеет слоистый характер: слои из трех тетраэдров CoO_4 ($Co2$, $d_{Co-O} = 1.932 \text{ \AA}$) чередуются со слоями из одного тетраэдра CoO_4 ($Co1$, $d_{Co-O} = 1.876 \text{ \AA}$) и одного октаэдра HoO_6 . В этом слое в обширной полости располагается катион Ba , окруженный десятью соседями. Все полиэдры соединяются вершинами и образуют трехмерную решетку (рис. 1). Позже была изучена структура $YBaCo_4O_7$ [11]; полученные данные хорошо согласуются с результатами [9]: кристаллическая структура $Y-114$ также описывается пространственной группой $P6_3mc$ с $a = 6.2982 \text{ \AA}$, $c = 10.2467 \text{ \AA}$. Отметим, что материалы, магнитные подрешетки которых составлены из соединенных вершинами тетраэдров (таких, как шпинели, пирохлоры или соединения типа $SrCr_{9x}Ga_{12-9x}O_{19}$, являются геометрически фрустрированными магнетиками [12,13]. Такой структурный мотив 2D-тетраэдров CoO_4 в $R-114$, связанных вершинами (решетка Kagomé), соединенных треугольными слоями CoO_4 вдоль оси c (рис. 1), создает структуру, подобную структуре пирохлора, с тем различием, что треугольные слои в пирохлорах расположены вдоль [111] кубической решетки, а в $R-114$ — вдоль [001] гексагональной решетки [12–14]. Известно, что в гео-

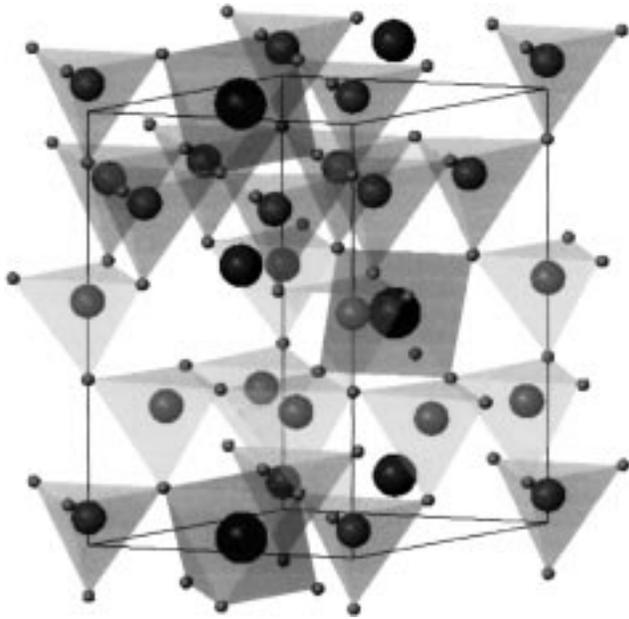


Рис. 1. Кристаллическая структура R-114 [9].

метрически фрустрированных системах обменные взаимодействия между спинами таковы, что в зависимости от сорта редкоземельного иона можно наблюдать целый спектр основных состояний: спиновое стекло, спиновая жидкость, спиновый лед, как это осуществляется в редкоземельных пирохлорах на основе титана или олова [13].

Существует всего несколько работ, связанных с изучением свойств соединений R-114 [9,11,14–16]. Если работа [11] посвящена главным образом определению структуры Y-114 (монокристалла и порошка) методами рентгеновской и нейтронной дифрактометрии, то в [15] изучены также некоторые электрические и магнитные свойства керамики $YBaCo_4O_{7+x}$. В нашей работе [16] впервые проведено исследование магнитных свойств монокристаллов $HoBaCo_4O_7$, $DyBaCo_4O_7$ и $TbBaCo_4O_7$ и получены некоторые результаты измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности. В настоящей работе мы проводим дальнейшее изучение магнитных характеристик монокристаллов $TbBaCo_4O_{7+x}$, в том числе подвергнутых отжигу в кислородной среде.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $TbBaCo_4O_{7+x}$ (TBCO) выращены методом спонтанной кристаллизации (детали описаны в работах [9,17]). Образцы представляли собой гексагональные призмы с размерами ~ 2 мм. Структура 114 с гексагональной симметрией (группа $P6_3mc$) характеризовалась $a = 6.3073 \text{ \AA}$, $c = 10.2559 \text{ \AA}$ по данным измерений с помощью HRPT-дифрактометра ($\lambda = 1.494 \text{ \AA}$) в PSI (Villigen, Швейцария) [17]. Содержание кислорода определялось методом иодного титрования ($x = 0.6$). Намаг-

ниченность монокристалла TBCO измерялась с помощью SQUID-магнитометра (Quantum desing, MPMS-5) в области температур 2–300 К и в магнитных полях до 55 кОе для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$. После измерения температурных $M(T)$ и полевых зависимостей $M(H)$ намагниченности в исходном состоянии образцы отжигались 12 h при 1000°C в кислородной среде и охлаждались до комнатной температуры в течение 10 h. После такой термообработки были вновь измерены зависимости $M(T)$ и $M(H)$ для различных конфигураций магнитного поля в отожженном образце.

3. Результаты эксперимента

3.1. Магнитные характеристики исходного монокристалла TBCO. На рис. 2 приведены температурные зависимости $M(T)$ монокристалла TBCO в исходном состоянии, измеренные в режиме охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC) для двух ориентаций магнитного поля. Анализ кривых $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ показывает, что в области высоких температур ($T \geq 70$ К) эти кривые для каждой ориентации поля практически совпадают и восприимчивость образца $\chi = M/H$ хорошо описывается законом Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta_p)$ во всем высокотемпературном интервале. Из такой аппроксимации экспериментальных кривых следует, что для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ константа Кюри C составляет $0.0246 \text{ emu} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$, а парамагнитная (ПМ) температура Кюри $\Theta_p = -9.3$ К. Отрицательный знак Θ_p указывает на антиферромагнитные (АФМ) обменные взаимодействия между ионами Co. После вычета вклада редкоземельного иона Tb^{3+} в общий эффективный ПМ-момент кристалла величина магнитного момента $p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$ для ионов Co составляет $2.34 \mu_B/\text{f.u.}$. Содержание кислорода в исходном кристалле 7.6; сле-

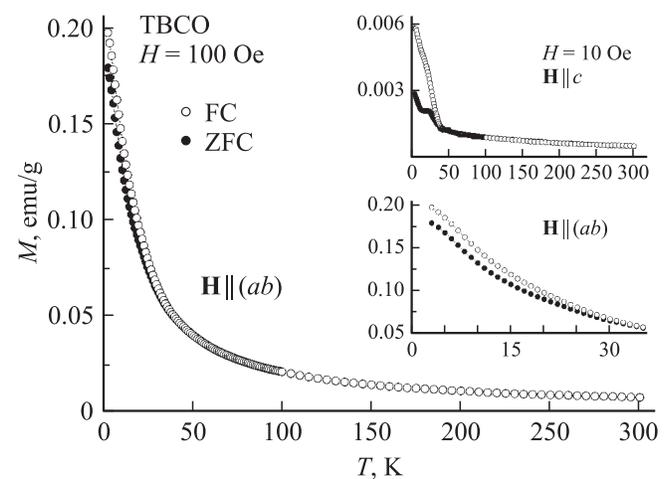


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ исходного монокристалла TBCO для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и для $\mathbf{H} \parallel c$ (верхняя вставка). На нижней вставке показаны низкотемпературные участки кривых $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ в увеличенном масштабе.

довательно, средняя валентность ионов Co составляет $+2.55$, что обеспечивает практически равное содержание ионов Co^{2+} и Co^{3+} ($\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+} = 0.45:0.55$). В предположении, что ионы Co^{2+} находятся в HS-состоянии ($S = 3/2 t_{2g}^3 e_g^4$), а ионы Co^{3+} в LS-состоянии ($S = 0 t_{2g}^6 e_g^0$), с учетом только спинового момента ионов Co теоретическое значение эффективного ПМ-момента $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = (0.45 \cdot 4 \cdot 1.5 \cdot 2.5)^{1/2} = 2.6 \mu_B/\text{f.u.}$ Это значение довольно близко к экспериментальной величине $2.34 \mu_B/\text{f.u.}$ ($\mathbf{H} \parallel (ab)$). При понижении температуры ниже ~ 100 К наблюдается рост $M_{\text{ZFC}}(T)$ и $M_{\text{FC}}(T)$, обусловленный главным образом ПМ-вкладом иона Tb^{3+} (рис. 2). В области $T \leq 50$ К существует заметная термомагнитная необратимость между кривыми $M_{\text{FC}}(T)$ и $M_{\text{ZFC}}(T)$ (рис. 2, нижняя вставка). Это указывает на магнитную анизотропию намагниченности и участие в этом процессе ионов кобальта.

Для конфигурации $\mathbf{H} \parallel c$ восприимчивость исходного ТВСО χ_c значительно меньше χ_{ab} и соотношение χ_{ab}/χ_c меняется от 4 до 2 в интервале температур 2–300 К (рис. 2, верхняя вставка). Таким образом, плоскость (ab) можно рассматривать как „легкую“ плоскость намагниченности для кобальтовой подсистемы, и основной вклад в $M(T)$ вносят спины, лежащие в плоскости (ab) . В области высоких температур зависимость $\chi_c(T)$ монокристалла ТВСО подчиняется закону Кюри–Вейсса с $\Theta_p = -181.6$ К и $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 5.07 \mu_B/\text{f.u.}$ Такая отрицательная величина Θ_p свидетельствует о доминирующем АФМ-характере обменных взаимодействий в кобальтовой подрешетке ($\mathbf{H} \parallel c$). Столь большое экспериментальное значение $p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$ мы обсудим далее. Для этой ориентации поля термомагнитная необратимость между $M_{\text{FC}}(T)$ и $M_{\text{ZFC}}(T)$ также ярко выражена в области низких температур ($T \leq 50$ К) (рис. 2, верхняя вставка). Обратим внимание на то, что в отличие от кривой $M_{\text{FC}}(T)$ характер изменения $M_{\text{ZFC}}(T)$ для $\mathbf{H} \parallel c$ в области температур ~ 25 К перестает быть монотонным и наблюдается „плечо“ шириной ~ 10 К, отсутствующее для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ (рис. 2 и нижняя вставка на нем). В связи с этим можно предположить, что вблизи ~ 25 К происходит перераспределение моментов в кобальтовой подсистеме.

Результаты измерения полевых зависимостей $M(H)$ в низкотемпературной области в режиме ZFC для ТВСО в исходном состоянии приведены на рис. 3. Для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ $M(H)$ линейны и обратимы в полях $H < H_c$, значения последних зависят от температуры и ориентации магнитного поля. В области полей $H < H_c$ ТВСО ведет себя как АФМ. При дальнейшем увеличении поля наклон кривых $M(H)$ изменяется, поведение намагниченности становится нелинейным и необратимым, наблюдается гистерезис $M(H)$ при уменьшении поля. При 5 К для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ отклонение от линейности наблюдается при $H_c \sim 5.5$ кОе (рис. 3, *a*), для $\mathbf{H} \parallel c$ — при $H_c \sim 20$ кОе (вставка на рис. 3, *a*; рис. 3, *b*). Для $\mathbf{H} \parallel c$ были дополнительно измерены зависимости $M(H)$

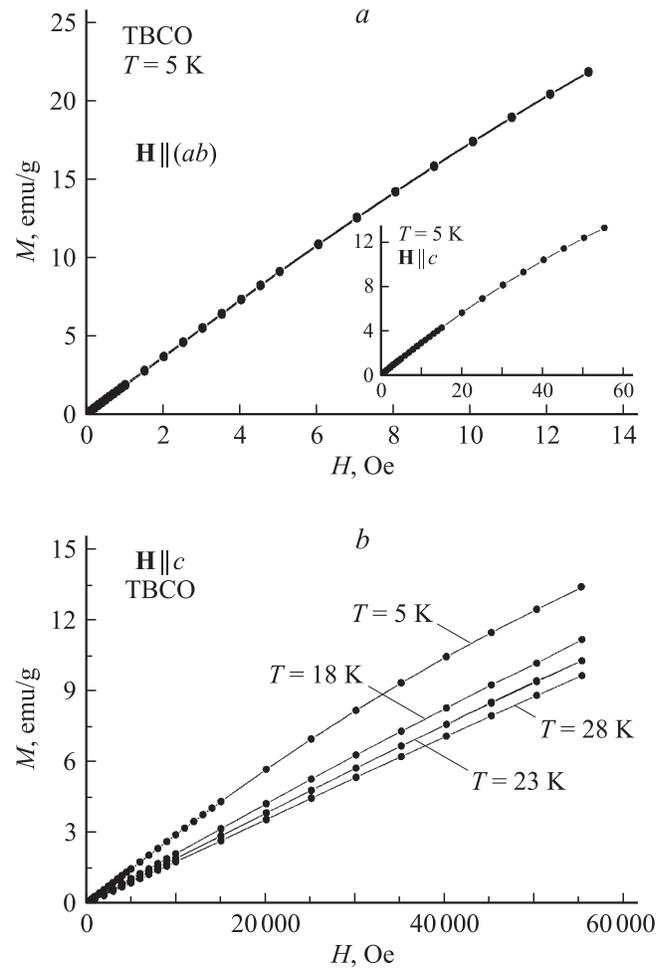


Рис. 3. Низкотемпературные полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для исходного монокристалла ТВСО для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и для $\mathbf{H} \parallel c$.

в области температур 18–28 К, в которой существует особенность на кривой $M(T)$ (рис. 2, верхняя вставка). В этом узком интервале температур (~ 10 К) поведение $M(H)$ остается прежним, отклонение от линейности наблюдается, например, при $H_c \sim 15$ кОе для $T = 28$ К, и вплоть до самых больших полей 55 кОе (так же как и при 5 К) насыщение намагниченности не достигается (рис. 3, *b*). Подчеркнем, что в поле $H = 14$ кОе ($T = 5$ К) величины намагниченности $M_{ab} \approx 21$ emu/g, $M_c \approx 4$ emu/g, т.е. наблюдается заметное различие в значениях $M(H)$ для двух ориентаций поля в исходном ТВСО (рис. 3) и плоскость (ab) является „легкой“ плоскостью намагниченности. Аппроксимация к нулевому полю в пределе больших полей 55 кОе дает для $\mathbf{H} \parallel c$ величины намагниченности насыщения $\mu_S \approx 0.27 \mu_B$ (5 К) и $\approx 0.195 \mu_B$ (28 К). Для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ кривая $M(H)$, измеренная в полях $H \leq 14$ кОе при 5 К, позволяет оценить $\mu_S \approx 0.29 \mu_B/\text{f.u.}$ Таким образом, магнитным полем $H > H_c$ в ТВСО индуцируется слабая ФМ-компонента. Отметим, что в ТВСО в исходном состоянии близкие значения намагниченности насыщения при $T = 5$ К для

двух ориентаций магнитного поля достигаются при существенно различающихся (в ~ 4 раза) по величине полях. Можно утверждать, что ТВСО в исходном состоянии представляет собой изинговую систему с „легкой“ плоскостью (ab) для намагниченности.

3.2. Магнитные характеристики отожженного монокристалла ТВСО. Далее образцы были отожжены в кислородной среде и вновь измерены. На рис. 4 представлены температурные зависимости $M(T)$ для отожженного монокристалла ТВСО ($x = 1.2$), измеренные в режиме ZFC и FC для двух конфигураций магнитного поля. Можно заключить, что поведение $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ практически одинаково, что заметно отличается от поведения намагниченности в исходном ТВСО (рис. 2 и вставки на нем). В отожженном ТВСО при температурах ниже ~ 50 К также наблюдается термомагнитная необратимость между $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$, но в отличие от рис. 2 на рис. 4 видим кривые, проходящие через максимум при $T \approx 5$ К. Максимальные значения при 5 К для M_{FC} и M_{ZFC} различаются на $\sim 12\%$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$. Предположительно

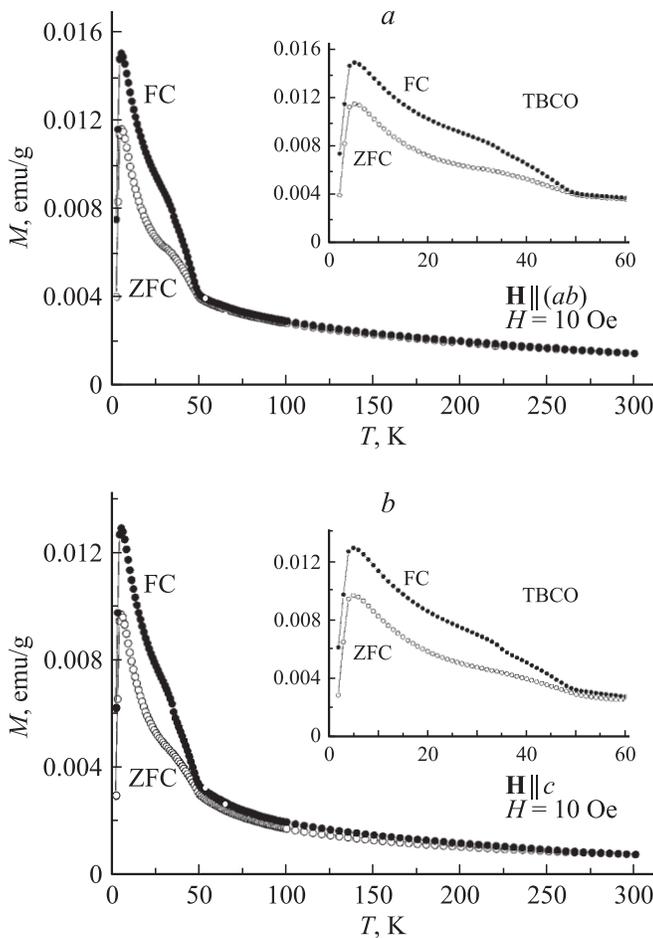


Рис. 4. Температурные зависимости $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ отожженного монокристалла ТВСО для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ (a) и для $\mathbf{H} \parallel c$ (b). На вставках показаны низкотемпературные участки кривых $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ в увеличенном масштабе.

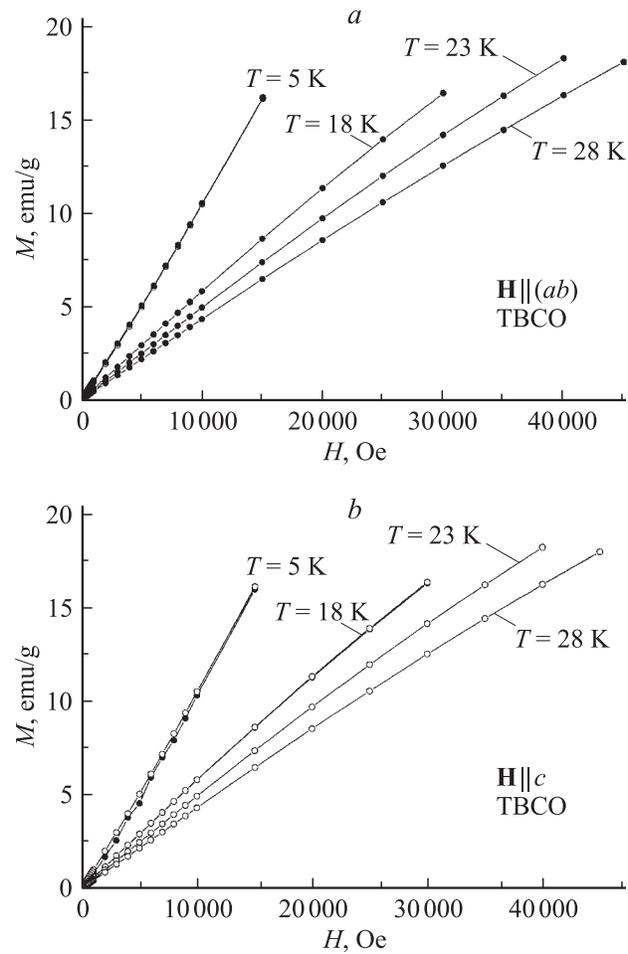


Рис. 5. Низкотемпературные полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для отожженного монокристалла ТВСО для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ (a) и для $\mathbf{H} \parallel c$ (b).

при 5 К происходит АФМ-упорядочение иона Tb^{3+} , что согласуется с результатами работ [6–8]. Наблюдаемая в низкотемпературной (≤ 50 К) области термомагнитная необратимость указывает на магнитную анизотропию кобальтовой подсистемы, которая проявлялась и в исходном ТВСО, хотя в самых низких температурах характер зависимостей $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ в исходном и отожженном ТВСО явно различается для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ (рис. 2, 4).

В области высоких температур ($T \geq 100$ К) кривые $M_{FC}(T)$ и $M_{ZFC}(T)$ в отожженном ТВСО практически совпадают. Восприимчивость образца хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с $\Theta_p = -21.7$ К ($\mathbf{H} \parallel (ab)$) и $\Theta_p = -25.6$ К ($\mathbf{H} \parallel c$), что указывает на АФМ-характер взаимодействия. После вычитания иона Tb^{3+} величина ПМ-эффективного момента иона Со составляет $1.37 \mu_B/f.u.$ и $5.15 \mu_B/f.u.$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ соответственно. Поскольку содержание кислорода в отожженном ТВСО 8.2, средняя валентность ионов Со составляет +2.85, что обеспечивает соотношение $Co^{3+} : Co^{2+} = 0.85 : 0.15$. Следова-

тельно, если весь Co^{3+} находится в LS-состоянии, а Co^{2+} — в HS-состоянии, теоретическое значение $p_{\text{Co}}^{\text{eff}} = 1.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, что довольно близко к экспериментальному значению $p_{\text{Co}}^{\text{eff}}$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$. Высокое значение $p_{\text{Co}}^{\text{eff}}$ ($\mathbf{H} \parallel c$) обсудим далее.

Полевые зависимости $M(H)$ в области низких температур для отожженного ТВСО приведены на рис. 5. Эти зависимости $M(H)$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ ведут себя подобным образом. Отметим, что если в исходном ТВСО (рис. 3) величины μ_{S} и H_{c} резко отличались для двух конфигураций магнитного поля, то в отожженном состоянии величины μ_{S} очень близки для обеих ориентаций поля. Аппроксимация к нулевому полю в пределе больших полей дает значения намагниченности насыщения для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$: $\approx 0.42 \mu_{\text{B}}$ (5 К, $H = 15 \text{ kOe}$); $\approx 0.44 \mu_{\text{B}}$ (18 К, $H = 30 \text{ kOe}$); $\approx 0.48 \mu_{\text{B}}$ (28 К, $H = 45 \text{ kOe}$). В отожженном ТВСО в отличие от исходного монокристалла проявляется изотропная ситуация. Следует отметить, что исходя только из измерений намагниченности трудно интерпретировать магнитное поведение ТВСО.

4. Обсуждение результатов

Сравним полученные нами результаты измерения монокристаллов R-114 с известными работами [11,15,18], в которых изучались структурные и магнитные свойства монокристалла, порошка и керамики Y-114. Структурные характеристики R-114 ($R = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$) хорошо согласуются друг с другом [9,11,15,16] и подтверждают гексагональную кристаллическую структуру (группа $P6_3mc$). Содержание кислорода в исследованных образцах R-114 довольно сильно различается и колеблется от 6.96 [9] до 8.58 [15]; в [11] предполагался некоторый дефицит кислорода при 300 К. В настоящей работе кислородный индекс составлял 7.6 в исходном и 8.2 в отожженном кристалле ТВСО.

Терромагнитная необратимость намагниченности между $M_{\text{FC}}(T)$ и $M_{\text{ZFC}}(T)$ в области низких температур наблюдалась в R-114 ($R = \text{Y, Dy, Tb}$) [11,15,16]. Если в [15,16] и настоящей работе авторы связывают расхождение между $M_{\text{FC}}(T)$ и $M_{\text{ZFC}}(T)$ с магнитной анизотропией подсистемы Co, то в [11] оно связывается со структурным переходом, обусловленным изменением положения ионов Co и окружающих их атомов кислорода в области температур 10–60 К. Проведенные исследования магнитных свойств Y-114 позволили авторам [15] предположить возможную неадекватность описания структуры Y-114 в низкотемпературной области [11]. Поскольку в [15] измерения $M(T)$ и $M(H)$ проводились на керамике Y-114, осуществить сравнение температурных и полевых зависимостей намагниченности для различных конфигураций магнитного поля не представляется возможным. В области высоких температур для керамики Y-114 [11,15] приводятся значения ПМ-момента ионов Co 5.5 и $5.8 \mu_{\text{B}}$. В нашем случае $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 2.34$ и $5.07 \mu_{\text{B}}$ в

исходном, 1.37 и $5.15 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ в отожженном ТВСО для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ соответственно. Если значения $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 2.34 \mu_{\text{B}}$ и $1.37 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ можно объяснить (с учетом средней валентности ионов Co) определенным соотношением Co^{2+} (HS) и Co^{3+} (LS), как было показано выше, то наблюдаемые большие значения $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} (> 5 \mu_{\text{B}})$ объяснить трудно, ибо с учетом только спинового вклада в магнитный момент теоретическое значение $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 4.9 \mu_{\text{B}}$ для Co^{3+} ($S = 2$) и $3.87 \mu_{\text{B}}$ для Co^{2+} ($S = 3/2$). Для стехиометрического соединения R-114 с кислородным индексом 7 (средняя валентность ионов Co составляет +2.5) расчетное значение $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 4.13 \mu_{\text{B}}$. Таким образом, даже если весь Co находится в состоянии +3, теоретическое значение $p_{\text{eff}}^{\text{Co}}$ меньше экспериментальных данных для R-114. Если же учесть орбитальный вклад в магнитный момент кобальта, то для ионов Co^{3+} $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 5.4 \mu_{\text{B}}$ и для ионов Co^{2+} $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 4.1\text{--}5.2 \mu_{\text{B}}$. Большое количество Co^{3+} в HS-состоянии и ненулевой орбитальный вклад в ПМ-момент могли бы объяснить такую большую величину $p_{\text{eff}}^{\text{Co}} (> 5 \mu_{\text{B}})$ в керамике Y-114 [11,15] и монокристалле ТВСО ($\mathbf{H} \parallel c$).

В отожженном монокристалле ТВСО исчезает различие между $M(T)$ и $M(H)$ для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$ (рис. 4, 5). Относительно высокое содержание кислорода ($x = 1.2$) требует дополнительных позиций для атомов кислорода. В структуре 114 весь Co имеет тетраэдрическое окружение ионами кислорода, но связанные вершинами $(\text{Co}1)\text{O}_4$ и $(\text{Co}2)\text{O}_4$ тетраэдры имеют различные длины связи $d_{\text{Co-O}}$, что позволяет упорядочиваться ионам Co в различных валентных состояниях [9,11]. Для стехиометрической структуры 114 ($\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} = 3 : 1$) Co^{3+} в позициях Co2 распределяется хаотически среди трех симметричных эквивалентных тетраэдров, четвертый тетраэдр $(\text{Co}1)\text{O}_4$ может содержать Co^{2+} и Co^{3+} в любом соотношении [11].

В исходном образце полевые зависимости намагниченности $M(H)$ различаются для $\mathbf{H} \parallel (ab)$ и $\mathbf{H} \parallel c$, плоскость (ab) — „легкая“ плоскость для намагниченности, но сценарий магнитного поведения одинаков. В низких температурах происходит АФМ-упорядочение в полях $H < H_{\text{c}}$ и индуцирование полем $H > H_{\text{c}}$ слабой ФМ-компоненты ($\mu_{\text{S}} \approx 0.29 \mu_{\text{B}}$, $T = 5 \text{ K}$, $H = 14 \text{ kOe}$, $\mathbf{H} \parallel (ab)$; $\mu_{\text{S}} \approx 0.27 \mu_{\text{B}}$, $T = 5 \text{ K}$, $H = 55 \text{ kOe}$, $\mathbf{H} \parallel c$) (рис. 3). В отожженном кристалле значение $\mu_{\text{S}} \approx 0.4 \mu_{\text{B}}$ (рис. 5), что тоже мало для полного ФМ-упорядочения.

В ходе оформления настоящей статьи авторам стала известна опубликованная в 2006 г. работа [14], в которой изучались структура и магнитные свойства керамики $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ (Yb-114), содержащей в отличие от Y-114 редкоземельный ион с магнитным моментом [11,15,18]. В области высоких температур в Yb-114 был обнаружен структурный фазовый переход при $T = 175 \text{ K}$, вызывающий понижение симметрии от тригональной (группа $P31c$) до орторомбической (группа $Pbn2_1$). В области низких температур кривые $M_{\text{FC}}(T)$ и $M_{\text{ZFC}}(T)$ в Yb-114 сильно отличаются друг от друга, а намагниченность

возрастает с понижением температуры, что согласуется с данными рис. 2, 4 и нашими результатами [16]. Отметим, что в области низких температур в Yb-114 упорядочения редкоземельного иона Yb³⁺ не наблюдалось вплоть до 2 К. Для полей $H < H_c$ кривая $M(H)$ для Yb-114 линейна и обратима подобно ТВСО (рис. 3, 5), что характерно для АФМ-поведения. При дальнейшем возрастании магнитного поля в Yb-114 наблюдается изменение наклона $M(H)$ и индуцированный полем переход становится необратимым подобно ТВСО (рис. 3, 5). Отметим, что в керамике Y-114 [18] в полях до 9 Т в интервале температур 2–70 К была обнаружена только линейная зависимость $M(H)$. Кроме того, в [18] не было отмечено понижение симметрии структуры (в противоположность результатам [14] для Yb-114). Понижение симметрии структуры, по мнению авторов [14], является ключевым моментом, усиливающим геометрическую фрустрацию Yb-114, что способствует упорядочению при низких температурах системы Yb-114 по 3D АФМ-сценарию. Подчеркнем, что структурный фазовый переход при 175 К наблюдался в Yb-114 только для фазы со стехиометрическим содержанием кислорода. Поскольку в Y-114 (содержание кислорода O₇) [11,18] указанный переход не обнаружен, авторы [14] делают вывод, что именно магнитный момент редкоземельного иона (в данном случае Yb³⁺) играет основную роль в этом процессе. В то же время в нашем монокристалле с магнитным редкоземельным ионом Tb³⁺ в области высоких температур на кривых $M(T)$ (рис. 2, 4) в отличие от рис. 2 из работы [14], структурный переход не был обнаружен. Это можно связать с нестехиометрией кристалла ТВСО по кислороду (O_{7,6} и O_{8,2} для исходного и отожженного состояния). Поскольку в Yb-114 с O_{7,2} [14] структурный переход также не наблюдался, можно предположить, что выполнение двух условий (наличие магнитного момента у редкоземельного иона и стехиометрическое содержание кислорода) делает возможным структурный переход в области высоких температур.

Ранее мы предполагали, что избыток кислорода требует дополнительных мест в плотно упакованной решетке R-114; но, вероятно, избыток кислорода может отражать дефицит катионов [14] по образцу соединения LaMnO_{3+δ} [19,20]. Итак, в нашем монокристалле ТВСО существенно наличие магнитного момента иона Tb³⁺ и избыток кислорода. Первое, возможно, обеспечивает появление в ТВСО при низких температурах ФМ-компоненты (см. зависимости $M(H)$ для $H > H_c$ на рис. 3, 5) вследствие взаимодействия двух подсистем: ионов тербия и кобальта. Второе позволяет объяснить отсутствие структурного фазового перехода при высоких температурах. Кислородный индекс, вероятно, также влияет на характер низкотемпературного магнитного поведения монокристалла ТВСО в исходном и отожженном состояниях. Подчеркнем, что в геометрически фрустрированных магнетиках Tb₂Ti₂O₇ со структурой пирохлора (о сходстве структуры R-114 с которой

говорилось выше) проявляются свойства спиновой жидкости, обусловленной тем, что анизотропия момента в этой системе является промежуточной между изинговой и изотропной ситуациями [13]. Необходимо отметить, что для более глубокого понимания процессов, происходящих в соединениях новых кобальтитов RBaCO₄O_{7+x}, требуются дальнейшие исследования.

5. Заключение

Таким образом, нами изучены магнитные свойства монокристалла слоистого кобальтита нового класса TbBaCo₄O_{7+x} с гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3mc$). Геометрически фрустрированный магнетик ТВСО содержит решетку Kagomé и треугольную решетку. Ниже ~ 50 К в системе устанавливается АФМ-упорядочение, нестабильное при $H > H_c$. Выше H_c индуцируется слабая ФМ-компонента. Между намагниченностями, измеренными в режимах ZFC и FC, существует термомагнитная необратимость в интервале температур 2–50 К, свидетельствующая о магнитной анизотропии кристалла. В области высоких температур восприимчивость образца описывается законом Кюри–Вейсса, при этом ПМ-температура Кюри и эффективный ПМ-момент кобальтовой подрешетки анизотропны и зависят от ориентации магнитного поля как в исходном, так и в отожженном в кислороде кристалле.

Список литературы

- [1] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takio, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, A. Nakamura. Phys. Rev. B **61**, 13 325 (2000).
- [2] I.O. Troyanchuk, A. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
- [3] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
- [4] C. Frontera, J.L. Garsia-Muñoz, A. Llobet, J. Rodriguez-Carvajal. Phys. Rev. B **64**, 214 401 (2001).
- [5] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **71**, 134 414 (2005).
- [6] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, I. Mirebeau, I. Keller. Eur. Phys. J. B **21**, 163 (2001).
- [7] M. Baran, V.I. Gatalskaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 8853 (2003).
- [8] M. Baran, V.I. Gatalskaya, R. Szymczak, S.V. Shiryayev, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 5613 (2005).
- [9] D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, N.I. Leonuk. PSI Sci. Rep. **III**, 64 (2001).
- [10] H. Müller-Buschbaum, C. Rabbow. Z. Naturforsch. **51**, 343 (1996).
- [11] M. Valldor, M. Andersson. Solid State Sci. **4**, 923 (2002).
- [12] J.E. Greedan. J. Mater. Chem. **11**, 37 (2001).

- [13] J.E. Greedan. *J. Alloys Comp.* **408–412**, 444 (2006).
- [14] A. Hyq, J.E. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, P.W. Stephens. *J. Solid State Chem.* **179**, 1136 (2006).
- [15] E.V. Tsipis, D.D. Khalyavin, S.V. Shiryayev, K.S. Redkina, P. Núñez. *Mat. Chem. Phys.* **92**, 33 (2005).
- [16] В.И. Гатальская, С.В. Ширяев, Г.Л. Бычков, Н. Dabkowska, P. Dube, J.E. Greedan. Труды Междунар. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. Минск (2005). Т. 1. С. 204.
- [17] G.L. Bychkov, S.V. Shiryayev, A.G. Soldatov, A.S. Shestak, S.N. Barilo, D.V. Sheptyakov, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Podlesnyak, A. Furrer, R. Bruetsh. *Cryst. Res. Technol.* **40**, 395 (2005).
- [18] M. Valldor. *Solid State Sci.* **6**, 751 (2004).
- [19] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Gordfunke. *J. Solid State Chem.* **110**, 109 (1994).
- [20] С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.Н. Ширяев, Г.Л. Бычков, Л.А. Курочкин, С.Н. Устинович, R. Szymczak, M. Baran, B. Krzymanska. *ФТТ* **45**, 139 (2003).