

05

Влияние диамагнитного разбавления на магнитное упорядочение и электрическую проводимость в людовигите $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3 : \text{Ga}$

© Н.Б. Иванова^{1,2}, М.С. Платунов^{2,3}, Ю.В. Князев¹, Н.В. Казак², Л.Н. Безматерных², А.Д. Васильев^{1,2}, С.Г. Овчинников¹⁻³, В.И. Нижанковский⁴

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Сибирская аэрокосмическая академия им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

⁴ International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, Poland

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2012 г.)

Раствор-расплавным методом выращены монокристаллы кобальтового людовигита $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ с диамагнитным замещением ионами Ga^{3+} . Проведено детальное исследование кристаллической структуры и магнитных свойств. Выявлен предпочтительный характер заселения галлием неэквивалентных кристаллографических позиций. Обнаружено уменьшение эффективного магнитного момента и температуры магнитного упорядочения по сравнению с исходным кристаллом $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. В присутствии галлия отмечено исчезновение магнитной анизотропии в кристаллографической плоскости ab , ярко выраженной в исходном материале $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$.

Работа выполнена при поддержке грантов НШ-1044.2012.2, РФФИ № 12-02-00175-а, 12-02-00470-а.

1. Введение

В последние несколько лет наблюдается значительный рост интереса к оксиборатным соединениям переходных металлов со структурой людовигита [1–5]. Класс оксиборатов в целом привлекателен для изучения ввиду многообразия формируемых в процессе синтеза кристаллических структур. Как правило, эти структуры являются квазинизкомерными и включают в себя элементы в виде зигзагообразных стенок в людовигитах [6] или лент в пироборатах [7,8] и варвикитах [9]. Неэквивалентность кристаллографических позиций металлических ионов и иерархический характер обменных взаимодействий значительно усложняют и обогащают картину магнитного поведения. Неэквивалентные узлы решетки в оксиборатах могут быть заняты металлическими ионами различной валентности. Так формируется чрезвычайно богатая картина внутреннего устройства оксиборатов, в конечном итоге определяющая их физические свойства.

Людовигитам присуща ромбическая кристаллическая структура группы $Pbam$. Ионы металла могут занимать четыре неэквивалентные позиции. Схематически кристаллическая структура людовигита показана на рис. 1 в проекции на кристаллографическую плоскость ab . Неэквивалентные кристаллографические позиции металлического иона пронумерованы. Позиций 3 и 4 вдвое больше, чем позиций 1 и 2. Ионы металла, занимающие позиции 1 и 3, а также ионы в позициях 2 и 4 образуют два параллельных слоя. Эти слои смещены друг относительно друга на половину параметра решетки в направлении оси c , что составляет примерно 1.5 Å.

Треугольные VO_3 -группы лежат в тех же плоскостях, что и металлические ионы в позициях 2, 4. Каждый металлический ион находится внутри искаженного кислородного октаэдра. Зигзагообразные стенки, образованные октаэдрами с общими ребрами, распространяются вдоль кристаллографического направления c .

Соотношение двухвалентных и трехвалентных ионов металла в людовигитах составляет 2 : 1. Распределение двух- и трехвалентных ионов по позициям может быть

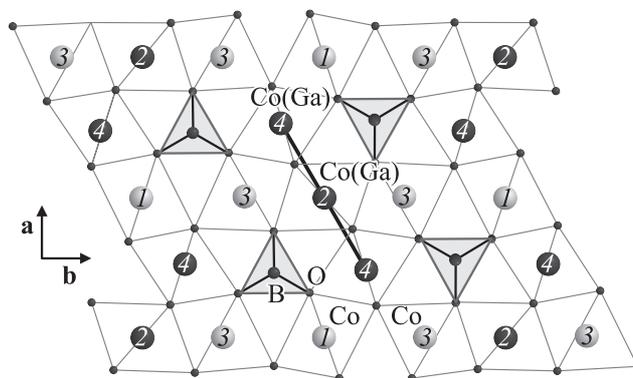


Рис. 1. Зигзагообразные стенки в кристаллической структуре людовигита. Большими кружками показаны металлические ионы, цифрами указаны неэквивалентные кристаллографические позиции. Ионы металла окружены кислородными октаэдрами. Темным цветом выделены позиции, содержащие галлий. VO_3 -группы имеют треугольную структуру с ионом бора в центре.

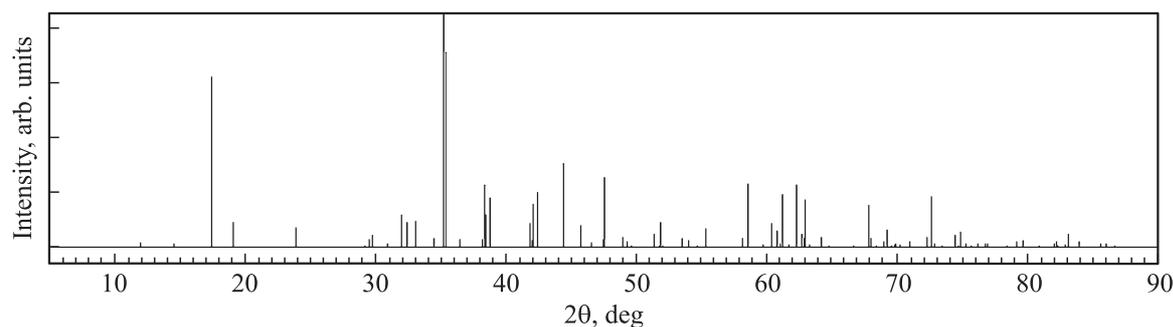


Рис. 2. Спектр рентгеновской дифракции замещенного кобальтового людовигита $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{BO}_3$.

различным в зависимости от сорта ионов. В большинстве ранее выполненных исследований двух- и трехвалентные ионы представляли собой разные металлические элементы (например, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} в сочетании с Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) [3,10–12]. Такие людовигиты называют гетерометаллическими. В настоящее время синтезировано только два гомометаллических людовигита: $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [1,13]. Первое соединение синтезировано в хорошем качестве значительно позже, чем второе, и намного слабее изучено. На данный момент относительно свойств $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ известно следующее.

1. Раствор-расплавным методом можно получить мелкие игольчатые кристаллы черного цвета массой до 1 mg, плотностью около 5 g/cm^3 (параметры решетки $a = 9.302 \text{ \AA}$, $b = 11.957 \text{ \AA}$, $c = 2.972 \text{ \AA}$) [2].

2. Материал магнитно упорядочивается при $T_N = 43 \text{ K}$, характер упорядочения, по-видимому, ферромагнитный [6,13,14].

3. Существует ярко выраженная одноосная магнитная анизотропия с легкой осью вдоль кристаллографического направления b [6,14].

4. Для материала характерна значительная магнитная жесткость [6,14].

5. При замещении части ионов кобальта немагнитными ионами, например Ti^{4+} [15] или Mg^{2+} , Ga^{3+} [16], дальний магнитный порядок исчезает, возникает состояние, подобное спиновому стеклу.

6. При низких температурах $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ представляет собой магнитный диэлектрик, при повышении температуры происходит плавный переход от прыжковой проводимости к проводимости активационного типа [2].

Настоящая работа продолжает проведенные нами ранее исследования [1,2,6,14,16,17] и посвящена изучению магнитных и транспортных свойств кобальтового оксибората $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ при диамагнитном замещении части ионов кобальта ионами Ga^{3+} .

2. Технология синтеза и образцы

Монокристаллы исследуемого материала $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3:\text{Ga}$ выращивались раствор-расплавным методом. За основу была взята технология синтеза людовигитов переходных металлов, описанная в [3]. Исходные

реактивы общей массой 50 g были взяты в молярных соотношениях $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3 = 3 : 2 : 4 : 3 : 3$. Для получения замещенного состава часть оксида кобальта Co_2O_3 была заменена оксидом галлия Ga_2O_3 . Раствор-расплав приготовлен в платиновом тигле путем последовательного сплавления при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. В кристаллизационной печи с неоднородным температурным полем тигель устанавливался так, чтобы при температуре 900°C вертикальная составляющая температурного градиента в растворе-расплаве составляла не более 1°C/cm . Для полного растворения и гомогенизации состав выдерживался в течение 3 h при температуре 1100°C . Затем раствор-расплав подвергался двухэтапному охлаждению: первый этап — быстрое охлаждение до 960°C , второй этап — медленное охлаждение со скоростью 12°C в сутки в течение трех суток. Во время второго этапа происходило разрастание спонтанно зарождающихся монокристаллов. Затем раствор-расплав сливался. Выросшие на стенках тигля монокристаллы освобождали от оставшегося на них раствора-расплава травлением в 20% водном растворе азотной кислоты. В результате получены монокристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов, сильно вытянутых вдоль кристаллографической оси c .

Полученные кристаллы имеют вид гладких черных иголок длиной до 5 mm. Площадь поперечного сечения кристалла менее $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$. Форма кристалла позволяет легко определить кристаллографическое направление c . Для определения других направлений нужно выбирать кристаллы, по форме приближающиеся к пластинкам. Короткая сторона в поперечном сечении кристалла — это кристаллографическое направление b .

3. Рентгеновская дифракция

Для исследования кристаллической структуры использован рентгеновский дифрактометр SMART APEX II (MoK_α -излучение, CCD-детектор). Рентгеновская дифракция выполнена на одном из монокристаллов при комнатной температуре. Дифракционный спектр приведен на рис. 2. Кристаллическая структура образца детально разрешена, данные рентгеновской дифракции приведены в табл. 1. Введение галлия обусловило

небольшой рост объема элементарной ячейки в пределах 4%.

Координаты атомов, числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций равноименными ионами, а также параметры изотропного смещения приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что ионы галлия входят только в кристаллографические узлы с номерами 4 и 2. Позиция 4 наиболее предпочтительна. Она заполнена галлием более чем наполовину. Эта ситуация типична для замещенных кобальтовых людвицитов. Как определено ранее, в ту же позицию наиболее легко входят ионы железа [4,6,17], меди [18] и марганца [19]. Наблюдаемый в настоящей работе сценарий заполнения позиций практически полностью аналогичен случаю с железом, выступающим в качестве замещающего иона. Ионы железа подобно галлию также явно „предпочитают“ позицию 4 и в меньшей степени заполняют позицию 2. Кристаллографические узлы, заполненные ионами разного сорта, показаны на рис. 3, где положения ионов указаны в проекциях на плоскости ac и bc . Видно, что узлы 2 и 4, содержащие галлий, сосредоточены в плоскостях ab и разделены параллельными слоями, содержащими только кобальт.

Зная числа заполнения неэквивалентных узлов, можно уточнить химическую формулу исследуемого соединения. Позиция 4 заполнена галлием на 54,4%, позиция 2 — на 15,5%. Тогда химическая формула состава запишется как $\text{Co}_{2,38}\text{Ga}_{0,62}\text{O}_2\text{VO}_3$, округленно $\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{VO}_3$. Это соответствует соотношению концентраций кобальта и галлия 4:1. Другими словами, содержание кобальта в образце составляет около 80% от числа металлических ионов, а на галлий приходится 20%.

Выделенные межионные расстояния в структуре людвигита приведены в табл. 3. Здесь можно выделить три группы расстояний. К первой группе относятся расстояния в треугольнике VO_3 . Это наименьшие расстояния; таким образом, VO_3 -группа характеризуется наиболее сильной межионной связью.

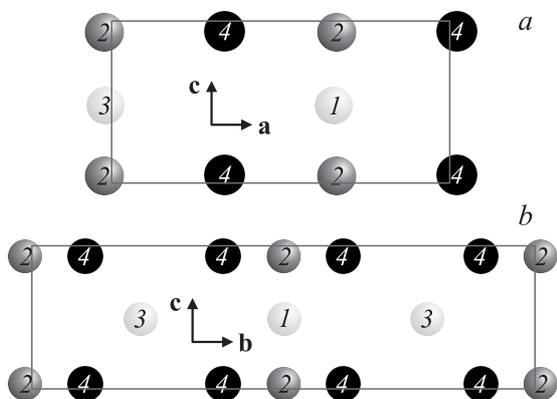


Рис. 3. Кристаллографические слои, содержащие замещающие ионы галлия (узлы 2 и 4), в $\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{VO}_3$ в проекции на плоскость ac (а) и bc (б).

Таблица 1. Данные рентгеновской дифракции для образца $\text{CoO}_2\text{VO}_3 : \text{Ga}$

Химическая формула	$\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{VO}_3$
Молярная масса	337,32
Длина волны, Å	0,71 073
Температура, К	296
Кристаллическая структура	Ромбическая
Пространственная группа симметрии	$Pbam$
Параметры элементарной ячейки:	
a , Å	9,2962
b , Å	12,1929
c , Å	3,0275
V , Å ³	343,16
Плотность (рассчитанная), г/см ³	3,265
Размер исследуемого кристалла, мм	$3,4 \times 0,14 \times 0,12$
F(000)	314,0
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	10,956
Угол дифракции θ , deg	2,76–28,99
Коррекция	Гауссова
Результаты анализа методом наименьших квадратов	
Данные/поглощение/параметры	537/0/60
Степень согласования	1,202
Конечные R-индексы:	
R1	0,0138
wR2	0,0295

Таблица 2. Координаты атомов, числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций (SOF) и изотропный тепловой параметр U

Атом	x/a	y/b	z/c	SOF	U , Å ²
Co1	0,00000	0,50000	0,50000	0,25000	0,00613
Co2	0,50000	0,50000	0,00000	0,21125	0,00667
Ga2	0,50000	0,50000	0,00000	0,03875	0,00667
Co3	0,49891	0,72080	0,50000	0,50000	0,00630
Co4	0,23761	0,616396	0,00000	0,22800	0,00602
Ga4	0,26016	0,616396	0,00000	0,27200	0,00602
O1	0,34462	0,76297	0,00000	0,50000	0,00970
O2	0,10805	0,64306	0,50000	0,50000	0,01030
O3	0,38478	0,57811	0,50000	0,50000	0,01000
O4	0,15312	0,45852	0,50000	0,50000	0,01390
O5	0,38478	0,57811	0,50000	0,50000	0,01390
V	0,7712	0,63849	0,00000	0,50000	0,00820

Вторая группа расстояний — это расстояния между металлическими ионами. Ближайшие расстояния между любыми узлами, содержащими ион металла, составляют порядка трех ангстрем. Кратчайшее расстояние наблюдается для позиций 2 и 4. Оно немного меньше 3 Å. Это расстояние близко к радиусу действия прямого обменного взаимодействия ионов. Все расстояния между металлическими ионами в $\text{Co}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_2\text{VO}_3$ немного превышают таковые для исходного материала $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$.

Третья группа расстояний включает расстояния металлический ион–кислород (рис. 4). Ионы кислорода

могут занимать пять узлов O1–O5, неэквивалентных в кристаллографическом отношении. Исходя из величин межатомных расстояний, приведенных в табл. 3, видно, что каждый металлический ион находится в кислородном октаэдре с различной степенью искажения. Так, например, для иона кобальта в позиции 1 четыре расстояния Co1–O4 одинаковы. Будем считать квадрат, образованный ионами O4, основанием октаэдра. В то же время два расстояния Co1–O2 в перпендикулярном основании направления имеют несколько меньшую величину. Тогда направление O2–Co1–O2 можно считать главной осью октаэдра. При этом сам кислородный октаэдр будет сжат вдоль главной оси. Аналогично для иона Co2 главной осью будет направление O3–Co2–O3 с несколько меньшими межатомными расстояниями, чем в квадрате, образованном ионами O5, где все расстояния Co2–O5 равны. Ситуация с ионами Co3 и Co4 несколько сложнее, так как оба эти иона окружены не двумя, а четырьмя неэквивалентными кислородными узлами. Однако исходя из данных табл. 3 можно заметить, что для иона Co3 расстояния Co3–O1 и Co3–O3 практически одинаковы, и принять за главную ось этого октаэдра направление O2–Co3–O5. Тогда три октаэдра, окружающие узлы Co1–Co3, будут сжаты относительно их главных осей. С кислородным октаэдром, окружающим узел 4, ситуация другая, так как в этом случае не удастся выделить четыре одинаковых межатомных расстояния и рассматривать октаэдр как вытянутый либо сжатый. Поэтому выберем главную ось этого октаэдра произвольно как направление от O1 к O4. Для всех позиций иона металла связи металлический ион–кислород, а также направления, соответствующие главным осям кислородных октаэдров, примерно одинаковые. Они приблизительно совпадают с направлением диагонали грани *ab* элементарной ячейки кристалла. На рис. 4 направления главных осей кислородных октаэдров выделены жирным. Знание параметров октаэдров

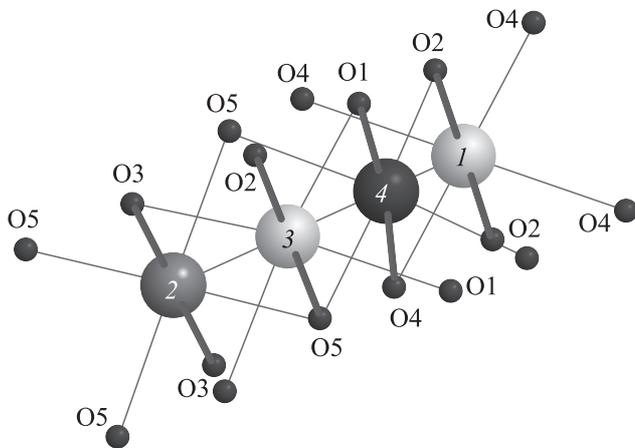


Рис. 4. Искаженные кислородные октаэдры, окружающие металлические ионы в неэквивалентных узлах 1–4. Позиции ионов кислорода также неэквивалентны. Выделено направление главной оси октаэдров.

Таблица 3. Межионные расстояния в $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ (в Å)

Расстояния в VO_3 -группе			
B–O1	1.382	B–O4	1.376
B–O3	1.376		
Кратчайшие расстояния между металлическими ионами			
Co1–Co3	3.4043	Co1–Co(Ga)4	3.0306
Co(Ga)2–Co3	3.0886	Co(Ga)2–Co(Ga)4	2.8221
Co3–Co(Ga)4	3.1325		
Длины связей в кислородных октаэдрах			
Co1–O2	2.0129	Co3–O3	2.1474
Co1–O4	2.1390	Co3–O5	2.0378
Co(Ga)2–O3	2.0497	Co(Ga)4–O1	2.0454
Co(Ga)2–O5	2.0846	Co(Ga)4–O2	1.9616
Co3–O1	2.1479	Co(Ga)4–O4	2.0790
Co3–O2	1.9455	Co(Ga)4–O5	2.0931

Таблица 4. Главная компонента тензора ГЭП и заселенность позиций ионами галлия в $\text{CO}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$

Параметр	Позиция			
	1	2	3	4
$G, e/\text{Å}^3$	0.2002	0.06818	0.24896	–0.0426
Заселенность Ga, %	0.00	15.5	0.00	54.4

ров позволяет рассчитать градиент создаваемого ими электрического поля (ГЭП). Аналогично [17] расчеты проведены по формуле $V_{zz} = \sum 2e \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{r^3}$ с учетом первой координационной сферы. Здесь V_{zz} — ГЭП в направлении главной оси кислородного октаэдра, β — угол между этой осью и направлением на соседний ион кислорода, e — заряд электрона, r — расстояние металлический ион–кислород. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Согласно приведенным данным, ионы галлия преимущественно заселяют позиции с наименьшим ГЭП. Эта же закономерность была ранее отмечена нами в случае замещения кобальта железом [6,17].

4. Магнитные измерения

Для проведения магнитных измерений использован вибрационный магнитометр с шаговым двигателем [20]. Измерения выполнены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша). Температурные зависимости статической намагниченности получены при охлаждении в нулевом поле (ZFC-режим) в интервале температур 1.8–300 К. Магнитное поле приложено в кристаллографическом направлении *a*. Измерения проведены в магнитном поле 5 Т и остаточном поле магниты 0.025 Т. Кривые намагничивания получены в магнитных полях до 14 Т в кристаллографических направлениях *a*, *b* и *c*, определенных в соответствии с данными рентгеновской ди-

фракции. Перед измерением проведено точное взвешивание монокристалла с помощью микровесов DV 215 CD. Монокристалл был закреплен на держателе из оргстекла. Температурная зависимость намагниченности держателя была получена отдельно и затем вычиталась из интегрального сигнала. Поправка на намагниченность держателя составляла до 10% намагниченности образца. При проведении измерений в кристаллографическом направлении *b* был оценен эффект размагничивания, обусловленный формой образца. С учетом всех погрешностей, вносимых при взвешивании, вычитании сигнала держателя и измерении, полная погрешность определения намагниченности образца не превышает 5%.

Температурные зависимости намагниченности образца в слабом остаточном поле магнита и сильном поле 5Т приведены на рис. 5. В слабом поле 0.025Т отчетливо виден магнитный переход с критической температурой $T = 37$ К. Температура перехода определена в точке наибольшей крутизны кривой $M(T)$. Она на 6 К ниже аналогичной температуры в базовом соединении $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. В магнитном поле 5Т магнитный переход сильно размыт по температуре.

Температурный ход обратной магнитной восприимчивости в парамагнитной области подчиняется закону Кюри–Вейсса: $\chi = C/(T - \theta)$. Аппроксимация экспериментальных данных этим законом представлена на вставке к рис. 5. Парамагнитная константа $C = 0.019 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/g}$ соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 6.44\mu_B$ на формульную единицу или $3.72\mu_B$ на металлический ион. С учетом того что 20% ионов металла (Ga^{3+}) немагнитны, получим, что на каждый магнитный ион кобальта приходится $4.18\mu_B$. Это значение практически совпадает с аналогичным эффективным моментом, полученным нами в [14] для

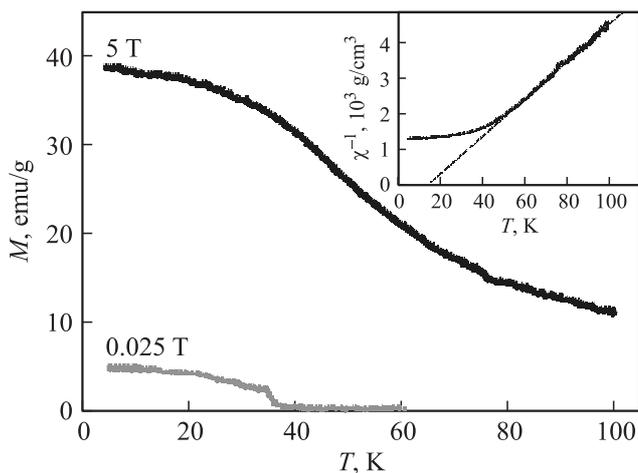


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$, полученные в ZFC-режиме. Нагревание проведено в двух магнитных полях. Поле направлено вдоль кристаллографической оси *a*. На вставке — температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, соответствующая кривой $M(H)$, измеренной в поле $H = 5$ Т. Прямая линия — аппроксимация по закону Кюри–Вейсса.

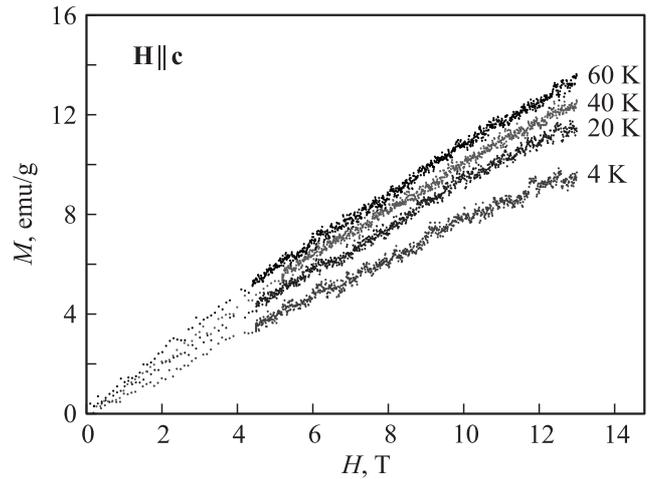


Рис. 6. Изотермы намагниченности выше и ниже температуры магнитного упорядочения, полученные в кристаллографическом направлении *c* (вдоль иголки).

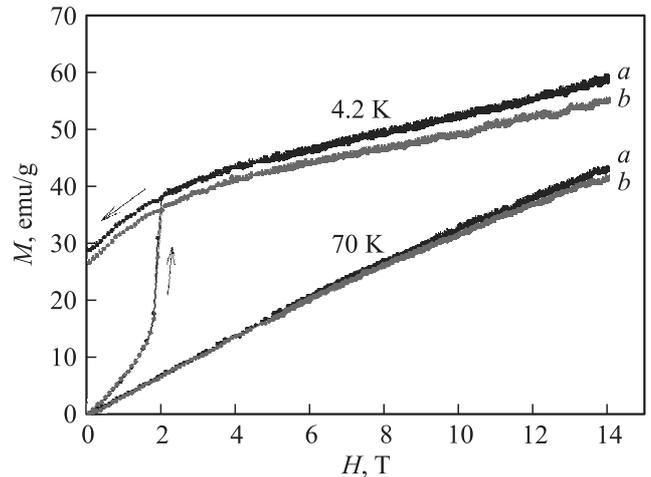


Рис. 7. Сравнение изотерм намагниченности в кристаллографических направлениях *a* и *b* выше ($T = 70$ К) и ниже ($T = 4.2$ К) температуры магнитного перехода.

незамещенного людовигита $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. Парамагнитная температура Кюри $\theta = 14$ К.

Кривые намагничивания, измеренные в сильных полях до 14Т, проявляют резко выраженное различие в зависимости от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей. В направлении *c* намагниченность мала, а зависимость $M(H)$ близка к линейной при всех температурах (рис. 6). Согласно этим данным, кристаллографическое направление *c* (вдоль иголки) — трудная ось намагничивания. Магнитный момент образца лежит в плоскости *ab*.

Кривые намагничивания образца в магнитном поле, ориентированном вдоль направлений *a* и *b* в поперечном сечении кристалла, подобны как при высоких, так и при низких температурах (рис. 7). Рассмотрим более подробно кривые намагничивания вдоль кристаллогра-

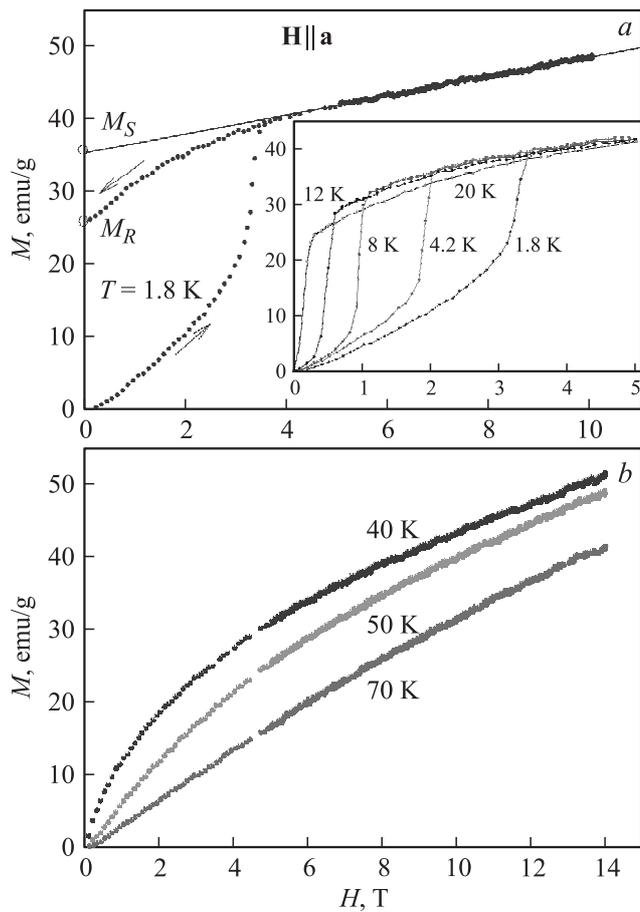


Рис. 8. Кривые намагничивания в кристаллографическом направлении *a* при различных температурах. *a* — магнитоупорядоченная фаза, *b* — парамагнитная фаза. По осям на вставке отложены те же величины, что и на основном рисунке. M_S — спонтанная намагниченность, M_R — остаточная намагниченность.

фического направления *a* (рис. 8). На рис. 8, *a* показаны изотермы намагничивания ниже температуры магнитного упорядочения, а на рис. 8, *b* приведено семейство кривых выше критической температуры. Последние зависимости типичны для парамагнитного состояния образца. Ниже точки магнитного перехода кривые намагничивания необратимы и не имеют насыщения. Со стороны высоких полей все кривые, полученные при $T \leq 20$ К, линейны и практически совпадают друг с другом. Экстраполяция кривой намагничивания линейной зависимостью показана на изотерме $M(H)$ для $T = 1.8$ К (рис. 8, *a*). Соответствующая линейному по полю вкладу магнитная восприимчивость $\chi_{AF} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ см³/г.

Если бы магнитные моменты всех ионов кобальта были ориентированы по магнитному полю, то в незамещенном $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ в среднем на один ион в насыщении должен был бы приходиться магнитный момент $\mu = g \langle J \rangle \mu_B$. Здесь встает вопрос о величине полного момента J и значений g -фактора для иона кобальта в двух- и трехвалентном состоянии. Ионы

Co^{3+} и Co^{2+} в кубическом кристаллическом поле имеют ненулевой орбитальный момент $\tilde{l} = 1$. С учетом спин-орбитальной связи можно определить полные моменты и эффективные g -факторы [21]. Для Co^{3+} $S = 2$, $\tilde{l} = 1$, $\tilde{J} = 1$, $g_J = 3.5$. Для Co^{2+} $S = 3/2$, $\tilde{l} = 1$, $\tilde{J} = 1/2$, $g_J = 4.33$. В результате средний момент на катион в незамещенном кристалле $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ с соотношением $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} = 2 : 1$ в состоянии насыщения должен быть равен

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{3}(2\mu_{\text{Co}^{2+}} + \mu_{\text{Co}^{3+}}) \\ &= \frac{1}{3}\left(2 \cdot 4.33 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 3.5\right)\mu_B = 2.61\mu_B. \end{aligned}$$

В замещенном составе $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ можно приближенно считать, что немагнитные ионы галлия замещают половину трехвалентного кобальта. Тогда $\text{Co}^{2+} : \text{Co}^{3+} = 4 : 1$, и

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{5}(4\mu_{\text{Co}^{2+}} + \mu_{\text{Co}^{3+}}) \\ &= \frac{1}{5}\left(4 \cdot 4.33 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot 3.5\right)\mu_B = 2.43\mu_B. \end{aligned}$$

Определяемая на основе данных рис. 8 величина спонтанного магнитного момента в $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ составляет $0.58\mu_B$ на металлический ион или $0.73\mu_B$ на ион Co , что существенно меньше максимально возможного значения $2.43\mu_B$. Обратный ход кривой $M(H)$ позволяет определить величину остаточной намагниченности. При $T = 1.8$ К она равна $0.59\mu_B$ на ион Co , что составляет 81% от спонтанного магнитного момента или 24% от максимально возможного значения.

5. Электросопротивление

Подавляющее большинство оксидов переходных металлов при низких температурах относится к классу магнитных диэлектриков [22]. При повышении температуры обычно наблюдается активация проводимости. В качестве механизма электропереноса нередко выступают моттовские прыжки переменной длины [23]. Сопротивление в этом случае зависит от температуры как $R = R' \exp(\Delta/kT^{1/4})$ [24], где R' и Δ — моттовские параметры, определяемые плотностью состояний и другими параметрами электронной структуры. Сопротивление образцов часто остается большим по абсолютной величине (более 1 МΩ) вплоть до комнатной температуры. Это в совокупности с малыми размерами образцов затрудняет его корректное измерение четырехконтактными методами. Приходится применять более простые двухконтактные методики и мириться с возможным присутствием в измеряемом значении сопротивления вклада приконтактных областей. Такая методика измерения сопротивления была использована в данном случае. Сопротивление измерялось вдоль длинной оси

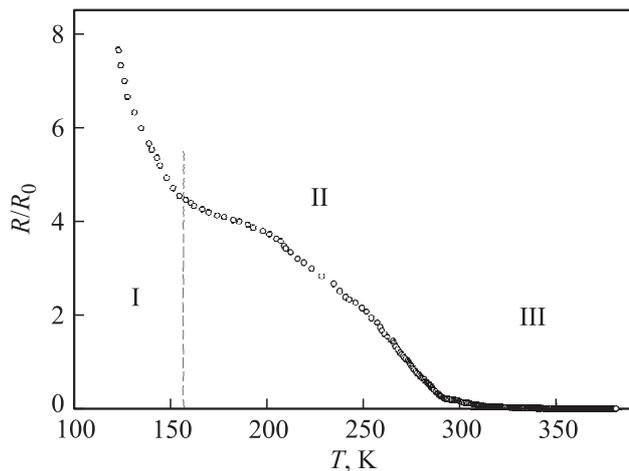


Рис. 9. Температурная зависимость электросопротивления $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$, нормированного на значение R_0 при 0°C . I–III — участки с различным поведением сопротивления.

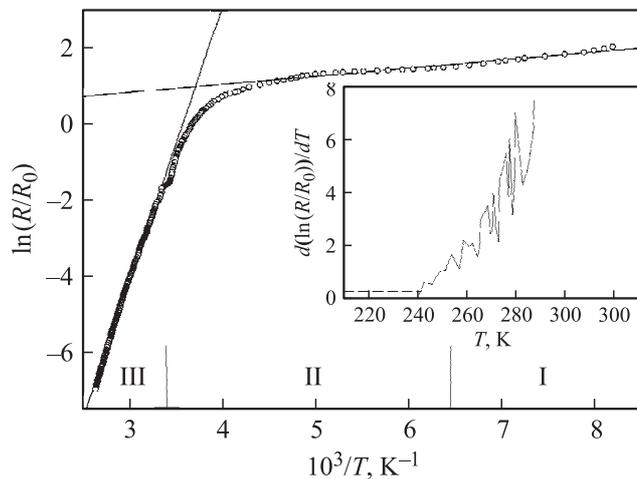


Рис. 10. Зависимость логарифма нормированного сопротивления $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ от обратной температуры. Римские цифры соответствуют различным режимам поведения сопротивления. Прямые линии — аппроксимация активационным законом. На вставке — производная логарифма сопротивления по температуре в области смены механизмов проводимости.

кристалла с помощью автоматизированного комплекса для транспортных и магнитотранспортных измерений и тераомметра Е6-13А.

Значение электрического сопротивления образца при комнатной температуре составило $8\text{ G}\Omega$, что соответствует по порядку величины удельному сопротивлению $10\ \Omega \cdot \text{см}$. Эта величина типична для оксидов [2,22,23]. Температурный ход электросопротивления, нормированного на значение R_0 при 0°C , показан на рис. 9. В соответствии с поведением сопротивления температурный интервал $120\text{--}400\text{ K}$, в котором проведены измерения, можно разделить на три участка. Участок I соответствует низкотемпературному интервалу измерений $120\text{--}160\text{ K}$. Здесь электросопротивление быстро

растет при охлаждении и происходит диэлектризация образца. В нашем случае измерения были проведены до $T_{\min} = 120\text{ K}$. Ниже этой температуры сопротивление образца так велико, что попытки его измерить не имеют смысла. Такое поведение сопротивления при низких температурах в целом характерно для класса оксидов [2,21,22].

Участок III соответствует высокотемпературному интервалу измерений $290\text{--}400\text{ K}$, а участок II ($160\text{--}290\text{ K}$) представляет собой переходную область. На рис. 10 показана зависимость логарифма приведенного сопротивления от обратной температуры. Обозначение областей с различным поведением сопротивления то же, что на рис. 9. На участках I и III ход сопротивления близок к линейному. На участке II температурный ход сопротивления резко нелинейный, что указывает на существование перехода в механизме зарядового транспорта. Температуру перехода T_c определим в соответствии с максимальным изменением производной функции $\ln(R/R_0)$ по температуре. Соответствующая зависимость приведена на вставке к рис. 10. Видно, что $T_c \approx 280\text{ K}$.

Близкий к линейному ход сопротивления в зависимости от обратной температуры (рис. 10) оправдывает попытку рассмотреть его в терминах активационной проводимости. Аппроксимация высоко- и низкотемпературных ветвей сопротивления простым активационным законом Аррениуса дает значения энергии активации проводимости 1.25 eV со стороны высоких температур и 0.04 eV со стороны низких температур.

6. Обсуждение результатов

Процессы синтеза замещенных кобальтовых людвигитов на основе $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, проведенные нами в настоящей работе, показали, что галлий хорошо растворяется в шихте $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} : \text{B}_2 : \text{CoO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Co}_2\text{O}_3$, что может обуславливать высокую степень замещения переходного иона.

Точное распределение металлических ионов по кристаллографическим позициям в соответствии с их валентным состоянием в кобальтовом людвигите на данный момент неизвестно. В изоструктурном аналоге $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}_3 : \text{Ga}$ позиции 1 и 3 принадлежат двухвалентным ионам, а условно трехвалентные ионы в позициях 2 и 4 делят между собой один „избыточный“ электрон. Степень локализации этого электрона по данным нейтронной дифракции сильно зависит от температуры [5]. Для кобальтового людвигита валентности ионов кобальта в различных узлах определены методом валентных сумм [13,19]. На основании этого метода можно принять, что валентность кобальта в узлах 1–3 равна +2, а в узле 4 составляет +3.

По данным рентгеновской дифракции трехвалентный галлий с особым предпочтением входит в одну из неэквивалентных кристаллографических позиций (позицию 4). В ней он замещает трехвалентный же ко-

балът Co^{3+} . Интересно отметить, что именно эта позиция каждый раз оказывается наиболее предпочтительной для различных замещающих ионов. Подобную тенденцию мы ранее наблюдали в случаях замещения кобальта железом [6,17], медью [18] и марганцем [19]. Известно, что железо при этом также трехвалентно, марганец проявляет переменную валентность +2 и +3. Что касается меди, то ее состояние неизвестно, но этот ион в соединениях гораздо чаще проявляет валентность +2, чем +3. Позиция 4 выделяется среди других тем, что 1) расположена в центре зигзагообразной стенки; 2) имеет наименьший изотропный тепловой параметр; 3) имеет наименьший градиент электрического поля кислородного октаэдра. Другими словами, окружение металлического иона в этой позиции наиболее симметрично. Указанная позиция должна быть наиболее выгодной для ионов с симметричной электронной оболочкой, например для d^5 - или d^{10} -ионов. Такими ионами соответственно являются Fe^{3+} и Ga^{3+} . Именно эти ионы проявляют наиболее выраженное предпочтение позиции 4. В случае замещения кобальта марганцем, который входит и в двухвалентном (d^5), и в трехвалентном (d^4) состояниях, предпочтение этой позиции выражено значительно слабее.

Помимо позиции 4 в небольшом количестве ионы Ga^{3+} входят в позицию 2, образуя таким образом слои, параллельные кристаллографической плоскости ab . Эти слои разделены другими слоями, содержащими только магнитные ионы кобальта.

Параметры элементарной ячейки и межионные расстояния при введении галлия в кобальтовый людовигит несколько возрастают. Для этого могут быть две причины. Во-первых, ионный радиус Ga^{3+} (0.62 Å) чуть больше ионного радиуса Co^{3+} (0.61 Å). Во-вторых, если какая-то часть трехвалентных ионов галлия вытесняет Co^{2+} из позиции 2, то при условии сохранения зарядового равновесия эти ионы с большим ионным радиусом (0.745 Å) должны оказаться в нехарактерной для них позиции 4. Это может приводить к росту искажений в решетке, сопровождающемуся некоторым увеличением ее объема.

В плане влияния разбавления на магнитные свойства кобальтового людовигита в настоящей работе получено два основных результата. Первый из них вполне прогнозируем: введение галлия ослабляет магнитные взаимодействия и понижает температуру магнитного перехода. При этом характер магнитного упорядочения при данной концентрации галлия предположительно остается тем же, что и в исходном $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. Судя по температурным и магнитополевым зависимостям намагниченности, $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ представляет собой ферримагнетик с магнитным моментом, лежащим в кристаллографической плоскости ab . Далекие от насыщения значения магнитного момента свидетельствуют о его значительной компенсации.

Второй результат, полученный на основе магнитных измерений, является несколько неожиданным. Он состоит в практически полном исчезновении магнитной

анизотропии в плоскости ab . В исходном материале эта анизотропия чрезвычайно выражена, и $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ представляет собой легкоосный ферримагнетик с легким направлением b . Исследованное в настоящей работе соединение $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ можно отнести к ферримагнетикам типа „легкая плоскость“. Есть основание предположить, что за магнитную анизотропию в $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ в наибольшей степени ответственны переходные ионы, занимающие неэквивалентные узлы под номером 4, поскольку именно они подверглись немагнитному замещению. Согласно результатам нашей работы, магнитная анизотропия в кобальтовом людовигите, по-видимому, имеет обменную природу.

В парамагнитном состоянии влияние ионов галлия на эффективный магнитный момент сводится к простому диамагнитному разбавлению. Убыль момента находится в точном соответствии с количеством введенных немагнитных ионов. Что касается парамагнитной температуры Кюри–Вейсса θ , то в исходном составе $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, как и в любом анизотропном магнетике, она сильно зависит от направления магнитного поля относительно осей анизотропии. При измерении в направлении a для незамещенного состава $\theta \approx -20$ К [6], при замещении галлием получено значение 16 К. Эти значения не очень далеки от нуля, однако имеют противоположный знак. Это указывает на изменение преобладающих обменных взаимодействий при замещении. Тем не менее можно заключить, что замещение 20% ионов кобальта галлием не сильно отразилось на их поведении в парамагнитной фазе.

В температурном поведении электрического сопротивления $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ обнаружена широкая переходная область 160–290 К. С обеих сторон от переходной области ход зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры близок к линейному, что может указывать на присутствие активационной проводимости. Однако низкотемпературная ветвь зависимости $R(T)$ демонстрирует значительно более быстрый рост сопротивления при понижении температуры, чем высокотемпературная. Аппроксимация простым экспоненциальным законом дает малое значение энергии активации $E_{a1} = 0.04$ eV со стороны низких температур и намного большую величину $E_{a2} = 1.25$ eV со стороны высоких температур. Эти значения позволяют предположить, что в данном составе сосуществуют примесный и собственный механизмы проводимости. Ширина запрещенной зоны $\Delta E = 2E_{a2} = 2.5$ eV. Также вблизи краев запрещенной зоны имеются примесные уровни или узкая зона с глубиной залегания 0.04 eV. Этот экспериментальный результат находится в противоречии с расчетами электронной структуры $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, проведенными в [25] методом сильной связи (ЕНТВ-методом). Согласно этим расчетам, в зонной структуре $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ нет полупроводниковой щели, и должна наблюдаться металлическая проводимость. Наблюдаемая нами проводимость далека от металлической как в базовом материале $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ [2], так и в замещенном составе

$\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$: Ga. В то же время характерной для магнитных полупроводников сильной взаимосвязи изменений магнитного порядка и электронной структуры [26,27] не обнаружено.

7. Заключение

В результате проведенных структурных, магнитных и транспортных исследований замещенного кобальтового людвигита $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ выявлено, что замещенный состав изоструктурен исходному материалу $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$, однако имеет немного большие межшпиральные расстояния. Ионы Ga^{3+} проявляют ярко выраженное предпочтение при заселении одной из четырех неэквивалентных кристаллографических позиций в структуре людвигита. Это позиция с наименьшими значениями параметра изотропного смещения и градиента электрического поля кислородного октаэдра. Ситуация аналогична случаю введения в кобальтовый людвигит трехвалентных ионов железа Fe^{3+} . Оба замещающих иона имеют симметричное электронное строение (d^{10} у Ga^{3+} и d^5 у Fe^{3+}).

В парамагнитной области замещение кобальта галлием дает эффект обычного диамагнитного разбавления, приводя к уменьшению эффективного магнитного момента. Магнитный порядок наступает при 37 К — на 6 К ниже, чем в исходном материале. Предположительно ферримагнитный тип магнитного упорядочения при замещении не изменяется, однако происходит исчезновение одноосной магнитной анизотропии, в высокой степени свойственной кобальтовому людвигиту $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$. Тип магнитной анизотропии в замещенном материале — легкая плоскость (она совпадает с кристаллографической плоскостью ab).

Электрическое сопротивление $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_2\text{VO}_3$ демонстрирует активационный характер поведения как со стороны низких, так и со стороны высоких температур. Однако энергия активации проводимости не остается постоянной. В переходной области 160–290 К она изменяется примерно в 30 раз. Такая ситуация может реализоваться при переходе от примесной проводимости к собственной с ростом температуры. Формирование примесной зоны, по-видимому, происходит благодаря введению ионов галлия. Не исключен также вклад моттовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] N.V. Kazak, N.B. Ivanova, V.V. Rudenko, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasilyev, Yu.V. Knyazev. Solid State Phenomena **152–153**, 104 (2009).
- [3] Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, О.А. Баюков. М. Schneider. ФТТ **51**, 1958 (2009).
- [4] D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, E.P. Oliveira, R.E. Santelli, J. Ellena, G.G. Eslava, L. Ghivelder. Phys. Rev. B **79**, 134 437 (2009).
- [5] F. Bordet, E. Suard. Phys. Rev. B **79**, 144 408 (2009).
- [6] Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, Ю.В. Князев, Д.А. Великанов, Л.Н. Безматерных, С.Г. Овчинников, А.Д. Васильев, М.С. Платунов, J. Bartolome, Г.С. Патрин. ЖЭТФ **140**, 1160 (2011).
- [7] F.S. Sarrat, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, J.C. Fernandes, A.C. Doriquetto, J. Ellena. Phys. Rev. B **71**, 224 413 (2005).
- [8] M.S. Platonov, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov. J. Siberian Federal University **4**, 4, 298 (2011).
- [9] S.R. Bland, M. Angst, S. Adiga, V. Scagnoli, R.D. Johnson, J. Herrero-Martin, P.D. Hatton. Phys. Rev. B **82**, 115 110 (2010).
- [10] J.A. Hriljac, R.D. Brown, A.K. Cheetham, L.C. Satek. J. Solid State Chem. **84**, 289 (1990).
- [11] M.A. Continentino, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, H.A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J.L. Siquera, J.B.M. da Gunha, C.A. dos Santos. Eur. Phys. J. B **9**, 613 (1999).
- [12] H. Neuendorf, W. Gunber. J. Magn. Magn. Mater. **173**, 117 (1997).
- [13] D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, J. Ellena, L. Ghivelder. Phys. Rev. B **77**, 184 422 (2008).
- [14] J. Bartolome, A. Arauzo, N.V. Kazak, N.B. Ivanova, S.G. Ovchinnikov, Yu.V. Knyazev, I.S. Lyubutin. Phys. Rev. B **83**, 144 426 (2011).
- [15] D.C. Freitas, R.B. Guimaraes, D.R. Sanchez, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, A. Matsuo, K. Kindo, G.G. Eslava, L. Ghivelder. Phys. Rev. B **81**, 024 432 (2010).
- [16] N.B. Ivanova, M.S. Platonov, Yu.V. Knyazev, N.V. Kazak, L.N. Bezmaternykh, E.V. Eremin, A.D. Vasiliev. ФНТ **38**, 214 (2012).
- [17] N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A. Bayukov, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasiliev, V.V. Rudenko, J. Bartolome, A. Arauzo, Yu.V. Knyazev. J. Magn. Magn. Mater. **323**, 521 (2011).
- [18] N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev, D.A. Velikanov, A.D. Vasiliev, L.N. Bezmaternykh, M.S. Platonov, S.G. Ovchinnikov. Physica B, in press (2012).
- [19] Yu.V. Knyazev, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, M.S. Platonov, L.N. Bezmaternykh, D.A. Velikanov, A.D. Vasiliev, S.G. Ovchinnikov, G.Yu. Yurkin. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 923 (2012).
- [20] V.I. Nizhankovskii, L.B. Lugansky. Meas. Sci. Technol. **18**, 1533 (2007).
- [21] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [22] N.V. Kazak, S.G. Ovchinnikov, M. Abd-Elmeguid, N.B. Ivanova. Physica B **359–361**, 1324 (2005).
- [23] А.Д. Балаев, О.А. Баюков, А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, М. Abd-Elmeguid, В.В. Руденко. ЖЭТФ **124**, 1103 (2003).
- [24] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 342 с.
- [25] M. Matos. ArXiv:1009.5899v1 [cond-mat.mtrl-sci] 29 Sep (2010).
- [26] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 431 с.
- [27] S.G. Ovchinnikov. Phase Trans. **36**, 15 (1991).