Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 3, с. 186 – 189 © 2020 г. 10 февраля

Магнитное состояние монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$

Т. И. Арбузова, С. В. Наумов[1)]

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН (ИФМ УрО РАН), 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2019 г.
После переработки 30 декабря 2019 г.
Принята к публикации 30 декабря 2019 г.

Проведены исследования монокристаллов двойных слоистых кобальтитов с общей формулой $GdBaCo_{2-x}O_{5.5-\delta}$. Показано, что большое количество вакансий в кобальтовых и кислородных подрешетках $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ влияет на их магнитное состояние. Сравнение магнитных свойств монокристаллов $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ и $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ показало, что уменьшение содержания ионов кислорода при сохранении числа Co ионов приводит к нарушению обменных связей Co–O–Co и реализации магнитоупорядоченного состояния при более низких температурах по сравнению с $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$.

DOI: 10.31857/S0370274X20030091

Введение. Значительный интерес к исследованию свойств слоистых кобальтитов $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$ (где Ln – Редкоземельный (РЗ)-элемент, $\delta \leq 0.5$) связан с тем, что они имеют богатую фазовую диаграмму из-за взаимного влияния спиновых, орбитальных и зарядовых степеней свободы ионов кобальта. Слоистые кобальтиты могут служить модельным материалом для сильно коррелированных систем. В них наблюдается ряд магнитных переходов, переход изолятор-металл (I/M), гигантское магнитосопротивление вблизи перехода I/M [1–4].

Основное внимание в литературе уделяется составам, в которых все позиции кобальта заняты, а содержание кислорода изменяется от 5.0 до 6.0. В составе $LnBaCo_2O_{5.5}$ все ионы кобальта имеют валентность 3+ и они распределены в пирамидальных и октаэдрических окружениях кислорода. В составе $LnBaCo_2O_5$ имеются только пирамиды, а в $LnBaCo_2O_6$ октаэдры [5]. Важным фактором, влияющим на магнитные свойства слоистых кобальтитов, является изменение спиновых состояний ионов Co^{3+} и Co^{2+} в зависимости от температуры и параметров элементарной ячейки [6, 7]. Отметим, что ионы Co^{2+} при $T > 40$ K испытывают спиновый переход $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2$, а ионы Co^{4+} всегда имеют высокоспиновое состояние Хунда $S = 5/2$ [7, 8]. В $LaCoO_3$ ионы Co^{3+} в зависимости от температуры и параметров элементарной ячейки могут изменять спиновое состояние LS $(S = 0) \rightarrow$ IS$(S = 1) \rightarrow$ HS$(S = 2)$ [6–10].

В работах [1, 2, 11] представлены диаграммы магнитного состояния системы $GdBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$. В составе $GdBaCo_2O_{5.5}$ в области температур $T = 180-270$ K наблюдается резкое увеличение намагниченности $M = \chi H$, что объясняют присутствием ферромагнитно упорядоченных спинов ионов Co^{3+} с $T_C = 260-280$ K в антиферромагнитной матрице. Выше 300 K этот состав переходит в парамагнитное состояние. Полагают, что ниже 180 K $GdBaCo_2O_{5.5}$ имеет антиферромагнитный порядок. Наблюдаемое ниже $T = 60$ K увеличение восприимчивости $\chi' \sim M(H)$ в $GdBaCo_2O_{5.5}$ часто объясняют вкладом ионов Gd^{3+}, которые имеют большой спиновый момент $S = 7/2$. Отметим, что в слоистых кобальтитах с другими РЗ ионами, имеющими низкие значения эффективного магнитного момента $\mu_{\rm eff}$ [12], не наблюдается резкого увеличения намагниченности при понижении $T < 60$ K [1]. Уменьшение числа магнитоактивных ионов и кислорода приводит к уменьшению обменносвязанных пар.

Ранее нами были исследованы магнитные свойства системы слоистых кобальтитов $EuBaCo_{2-x}O_{5.5-\delta}$, где $x \leq 0.10$ и $\delta < 0.14$ [13]. Показано, что эти составы в магнитоупорядоченной области являются ферримагнетиками, в которых соотношение антиферромагнитных (AF) и ферромагнитных (FM) вкладов в намагниченность при понижении температуры изменяется. Состав $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$ содержит только ионы Co^{3+}, как и $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ [14]. Отличительной особенностью этих составов является то, что они имеют вакансии как в кобальтовых, так и кислородных подрешетках. Это приводит к тому, что антиферроманитный

[1)]e-mail: naumov@imp.uran.ru

порядок сохраняется до более высоких температур по сравнению с T_C [14]. По-видимому, в составах $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ и $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$ полная энергия AF обменных взаимодействий трехвалентных ионов кобальта IS–O–IS и HS–O–HS больше суммы ферромагнитных взаимодействий IS–O–HS, что приводит к соотношению температур $T_N > T_C$ [15]. При этом значения ферромагнитной температуры Кюри T_C в составах $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ и $EuBaCo_{1.90}O_{5.36}$ близки к значениям температуры Кюри в соответствующих составах $LnBaCo_2O_{5.5}$.

Представляет интерес исследовать влияние содержания кислорода при наличии вакансий в кобальтовых и кислородных подрешетках на магнитные свойства слоистых кобальтитов и сравнить магнитные свойства составов $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ и $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$.

Образцы и методика эксперимента. Монокристалл $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ был получен методом бестигельной зонной плавки [14]. Содержание кислорода в $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ мы определяли восстановлением образцов в водороде. Элементный состав полученных образцов $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI, USA), оснащенного энергодисперсионным спектрометром EDAX.

После этого монокристалл $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ был частично восстановлен в атмосфере аргона до состава $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$. Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0. Показано, что монокристалл состава $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ имел орторомбическую элементарную ячейку (Pmm, #47) с параметрами $a = 3.901(4)$ Å, $b = 7.835(8)$ Å, $c = 7.506(9)$ Å, а восстановленный образец $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ – тетрагональную элементарную ячейку ($P4m2$, #115), $a = 3.908(8)$, $c = 7.509(8)$ Å. Для магнитных измерений использовались магнитные весы с чувствительностью $\chi \leq 10^{-8}$ в области температур $T = 100{-}600$ K.

Магнитные свойства монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$. В отличие от исходного монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ присутствуют ионы Co^{2+}. Состав $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ можно представить, как $GdBa(Co^{2+}_{0.59}Co^{3+}_{1.27})O_{5.0}$. Согласно диаграмме магнитного состояния слоистых кобальтитов $LnBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$ ($\delta \leq 0.5$), при полном заполнении всех Co кристаллографических позиций отклонения содержания кислорода от значения 5.5 приводят к понижению температуры Кюри [1]. Это связано с тем, что в области $T < 360$ K слоистые кобальтиты имеют полупроводниковый характер проводимости. В реализации сверхобменных взаимодействий между ионами кобальта кислород играет важную роль и определяет число обменно связанных пар Co–O–Co.

Для сравнения магнитного состояния исходного $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ и восстановленного монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ на рис. 1 приведены их температур-

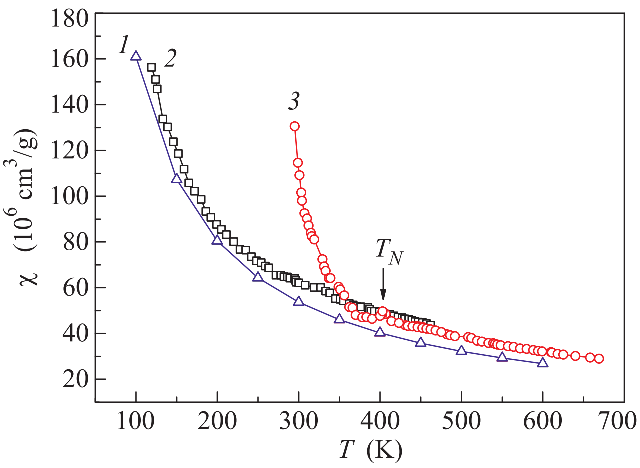

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов: *1* – $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, *2* – $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$; *3* – расчетная зависимость температурной зависимости магнитной восприимчивости для ионов Gd^{3+} [12]

ные зависимости восприимчивости в области $T = 100{-}600$ K. В отличие от $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ в монокристалле $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ восприимчивость плавно увеличивается при понижении температуры до 100 K, что характерно для парамагнитного состояния. Подобное поведение $\chi(T)$ в области $T = (30{-}300)$ K наблюдали в $GdBaCo_2O_5$, в котором половина ионов кобальта находится в состоянии Co^{3+}, а другая часть имеет валентность Co^{2+} [16]. В работах [2, 5, 16] поведение $\chi(T)$ в $GdBaCo_2O_5$ рассматривают как типично парамагнитное. В исследованных кобальтитах ионы Gd^{3+} имеют большой спиновый момент S = 7/2 по сравнению с ионами кобальта, поэтому необходимо учитывать их вклад в восприимчивость образцов. На рисунке 1 представлена также расчетная зависимость $\chi(T)$ для ионов Gd^{3+} [12]. Видно, что она подобна и близка к аналогичной зависимости монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$. Следовательно, ионы Gd могут давать заметный вклад в восприимчивость кобальтитов. Небольшое увеличение разницы значений $\chi(T)$ между вкладом ионов Gd^{3+} и экспериментальными значениями восприимчивости для $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ при повышении температуры $T > 250$ K может быть связано с изменением спинового состояния ионов Co^{2+} и Co^{3+} в этом кобальтите. Отметим, что при низких температурах ионы Co^{2+} имеют спин S = 1/2. При повышении температуры $T > 40$ K основным состоянием является S = 3/2 [7]. Ионы Co^{3+} в области $T > 2$ K могут иметь все три спиновых состояния LS, IS, HS.

В парамагнитной области можно определить спиновое состояние магнитных ионов, парамагнитную температуру Кюри и тип магнитного упорядочения. На рисунке 2 представлена температурная зависимость обратной восприимчивости для $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ и $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$. В отличие от соответствующей зависимости $\chi^{-1}(T)$ для $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, характерной для ферримагнетиков, $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ в области $T > 200$ K имеет линейную зависимость. Закон Кюри–Вейсса выполняется при более низких температурах по сравнению с $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$. Температура магнитного упорядочения понижается из-за нарушения обменных связей Co–O–Co при увеличении кислородных вакансий. Такая же тенденция изменения T_C наблюдалась в ферримагнитных кобальтитах $CaBaCo_4O_7$, содержащих ионы Co^{3+} и Co^{2+} [17]. Увеличение вакансий в этих кобальтитах приводит к понижению T_C от 64 до 56 K. Отрицательное значение асимптотической температуры Кюри $\theta = -100$ K указывает на присутствие AF взаимодействий ионов Co^{3+}–O–Co^{2+}. В нашем монокристалле $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ значение $\theta = -6$ K также отрицательное. Малая величина парамагнитной температуры Кюри связана с уменьшением числа обменно связанных пар Co–O–Co из-за присутствия большого количества вакансий ионов кобальта. Отметим, что в составе $GdBaCo_2O_{5.0}$ парамагнитная температура Кюри $\theta = -4.4$ K [1].

В монокристалле $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ присутствуют двух- и трехвалентные ионы кобальта. Ионы Co^{2+} предрасположены к тетрапозициям. Ионы Co^{3+} находятся как в окта-, так и тетрапозициях. При этом они могут иметь все три спиновых состояния. Для тетраэдрического окружения предпочтительно IS состояние, а для октаэдрического LS и HS. При повышении температуры в кобальтитах происходят спиновые переходы LS $\rightarrow$ IS $\rightarrow$ HS ионов Co^{3+}. В далекой парамагнитной области присутствие ионов Co^{2+} в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ должно приводить к более низкому значению эффективного магнитного момента, так как для Хундовского состояния ионы Co^{2+} имеют меньшее значение спина (S = 3/2) по сравнению с ионами Co^{3+} (S = 2). Однако из рис. 2 видно, что $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ имеет большую величину эффективного магнитного момента $\mu_{\rm eff} = 9.66\mu_{\rm B}$

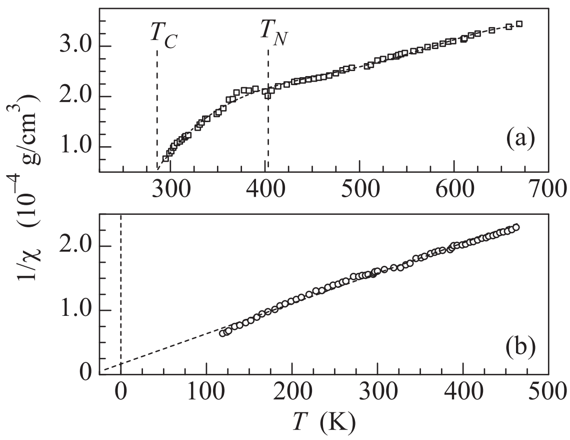

Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости: (a) – $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, (b) – $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$

($T > 280$ K) по сравнению с $\mu_{\rm eff} = 8.78\mu_{\rm B}$ для $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$. Причина более высокого значения $\mu_{\rm eff}$ в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ может быть связана с присутствием ионов Co^{2+}, которые имеют более высокий спин (S = 3/2) по сравнению с ионами Co^{3+} в IS состоянии (S = 1), расположенными в тетра- и октапозициях. Отметим, что экспериментальные значения $\mu_{\rm eff}$ исследованных монокристаллов существенно ниже расчетных значений эффективного магнитного момента для высокоспинового состояния всех ионов кобальта при сохранении значения фактора $g = 2$ [16]: в $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ $\mu_{\rm eff} = 10.37\,\mu_{\rm B}$, в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ $\mu_{\rm eff} = 10.1\,\mu_{\rm B}$. Экспериментальные значения $\mu_{\rm eff}$ указывают на то, что в исследованной температурной области часть ионов Co^{3+} может иметь LS или IS спиновые состояния, а все ионы Co^{2+} имеют спин S = 3/2. Значение $\mu_{\rm eff} = 9.66\,\mu_{\rm B}$ в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ соответствует следующему распределению спиновых состояний ионов кобальта: $[Co^{2+}(S = 3/2) + 0.56Co^{3+}(S = 2) + 0.44Co^{3+}(S = 1)]^{*}1.86$.

Заключение. В работе проведено сравнение магнитного порядка в слоистых кобальтитах $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$, $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, $GdBaCo_2O_{5.5}$. Показано, что составы $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, $GdBaCo_2O_{5.5}$, в которых присутствуют только ионы Co^{3+}, являются ферримагнетиками. Вакансии в кобальтовых и кислородных подрешетках приводят к изменению соотношения между FM и AF взаимодействиями. В $GdBaCo_2O_{5.5}$ значения T_C и T_N равны, а в $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ $T_C < T_N$. Это указывает на сохранение AF взаимодействий до более высоких температур. Показано, что дальнейшее увеличение числа вакансий в кислородных подрешетках и появление ионов Co^{2+} приводит к изменению магнитного состояния. Соединение $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ является антиферромагнетиком с малым числом обменных связей Co–O–Co, в связи с чем магнитоупорядоченное AF состояние в $GdBaCo_{1.86}O_{5.0}$ реализуется при более низких температурах по сравнению с $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Спин" # AAAA-A18-118020290104-2).

1. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
2. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo, J. Craig, and N. Ali, Phys. Rev. B **65**, 064437 (2002).
3. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet, and M. A. G. Aranda, Phys. Rev. B **65**, 180405 (2002).
4. N. I. Solin, S. V. Naumov, and S. V. Telegin, JETP Lett. **107**(3), 203 (2018).
5. W. S. Kim, E. O. Chi, H. S. Choi, N. H. Hur, S.-J. Oh, and H.-C. Ri, Solid State Commun. **116**, 609 (2000).
6. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
7. R. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg (1986); Mir, Moscow (1989).
8. S. Methfessel and D. C. Mattis, *Magnetic Semiconductors*, in *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin (1968); Mir, Moscow (1972).
9. J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley Interscience, N.Y. (1963); Metallurgiya, Moscow (1966).
10. S. G. Ovchinnikov and Yu. S. Orlov, JETP Lett. **92**(9), 613 (2010).
11. M. Garcia-Fernandez, V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, Y. Bodenthin, D. Meister, B. D. Patterson, A. Mirone, Y. Tanaka, T. Nakamura, S. Grenier, Y. Huang, and K. Conder, Phys. Rev. B **78**, 054424 (2008).
12. J. H. van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, University Press, Oxford (1952), 384 p.
13. T. I. Arbuzova, S. V. Naumov, and S. V. Telegin, JETP **128**(3), 432 (2019).
14. T. I. Arbuzova, S. V. Telegin, S. V. Naumov, E. I. Patrakov, and O. G. Reznitskih, Solid State Phenom. **215**, 83 (2014).
15. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands (1959).
16. J. Fang, N. Wu, W. Tong, L. Ling, L. Zhang, Ch. Xi, L. Pi, Y. Sun, and Y. Zhang, J. Appl. Phys. **113**, 083904 (2013).
17. Md. M. Seikh, A. K. Kundu, V. Caignaert, V. Pralong, and B. Raveau, J. Appl. Phys. **109**, 093916 (2011).