

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРАТА НАТРИЯ-КОБАЛЬТА $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$

Е. А. Зверева ^{a*}, М. И. Стратан ^a, И. Л. Шукаев ^b, В. Б. Налбандян ^b, А. Н. Васильев ^{a,c,d}

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Южный федеральный университет
344090, Ростов-на-Дону, Россия

^c Национальный исследовательский центр «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия

^d Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 октября 2016 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован новый слоистый оксид, теллулат натрия-кобальта $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$, и исследованы его статические и динамические магнитные свойства. Соединение представляет собой новый моноклинный структурный тип с квазиодномерным катионным упорядочением в магнитоактивных слоях. Соединение упорядочивается антиферромагнитно с температурой Нееля $T_N \sim 3.3$ К, причем характер температурных и полевых зависимостей намагниченности указывает на наличие конкурирующих антиферро- и ферромагнитных взаимодействий. ЭПР-спектроскопия обнаруживает сложную спиновую динамику при вариации температуры с присутствием двух различных парамагнитных центров, что связывается с наличием двух структурно-неэквивалентных позиций для магнитных ионов Co^{2+} — регулярных и антиструктурных.

DOI: 10.7868/S0044451017040101

Смешанные оксиды щелочных и переходных металлов интенсивно исследуются в последние годы, что обусловлено как перспективами их практического применения в качестве электродных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, так и интересной физикой, связанной с особенностями их кристаллической структуры. Совершенствование известных и разработка новых материалов для подобных устройств составляют одну из важнейших задач современной физики и химии твердого тела, причем центральное место здесь занимают твердые материалы с подвижными ионами для электродов и электролитов — основной объект ионики твердого тела. Среди сложных оксидов металлов большой интерес представляют собой теллулаты и антимонаты щелочных и переходных металлов со слоистой структурой, в которой упорядоченные смешанные слои магнитных катионов и

сурьмы (или теллура) чередуются со слоями катионов щелочного металла. При этом магнитные катионы в большинстве случаев упорядочиваются по двум основным структурным вариантам. В соединениях $\text{A}_3^+\text{M}_2^+\text{X}^{5+}\text{O}_6$ [1–7] и $\text{A}_2^+\text{M}_2^+\text{Te}^{6+}\text{O}_6$ [3, 8–10] ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$; M — переходный металл) катионы M^{2+} образуют плоские гексагоны связанных по ребру октаэдров (структура типа «пчелиных сот»), в центре которых находятся октаэдры немагнитных катионов X^{5+} или Te^{6+} . В то же время, в соединениях типа $\text{A}_4^+\text{M}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$ [11–14] и $\text{Li}_4^+\text{M}^{2+}\text{Te}^{6+}\text{O}_6$ [11, 15, 16] половину позиций в пчелиных сотах занимают немагнитные катионы лития или натрия, чередующиеся с катионами переходного металла M , и тогда реализуется вариант треугольного расположения магнитных катионов. Пониженная размерность магнитной подсистемы в этих соединениях проявляется в корреляционных эффектах и подавлении температуры формирования дальнего магнитного порядка.

В настоящей работе исследованы статические и динамические магнитные свойства нового представ-

* E-mail: zvereva@mig.phys.msu.ru

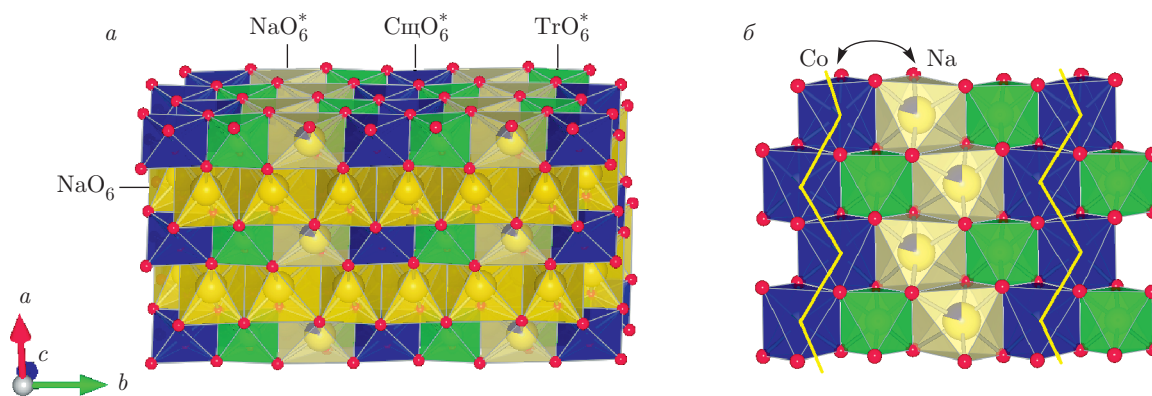


Рис. 1. (В цвете онлайн) *a*) Полиэдрическая модель структуры $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$. Октаэдры TeO_6 , CoO_6 и NaO_6 показаны соответственно зеленым, синим и желтым цветом, атомы кислорода — малые красные сферы. Октаэдры, помеченные звездочками, содержат частичное обращение заселенностей катионов; *б*) зигзагообразные одномерные изолированные цепочки связанных по ребру октаэдров $[\text{CoO}_6]$ в магнитоактивном слое

вителя семейства теллуридов A_4MTeO_6 — теллурида натрия-кобальта, который представляет собой новый структурный тип с квазиодномерным катионным упорядочением в магнитоактивных слоях. Описание синтеза, порошковая дифрактограмма и параметры кристаллической решетки моноклинного теллурида натрия-кобальта приведены в базе дифракционных данных JCPDS-ICDD [17]. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ выполнялся с помощью пакета GSAS+ EXPGUI [18, 19]. Для измерения температурных (1.8–300 К) и полевых (до 5 Тл) зависимостей намагниченности использовался автоматизированный СКВИД-магнитометр (Magnetic Property Measurement System MPMS XL 5) фирмы Quantum Design. Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводилось с помощью установки, оборудованной криогенной системой термостатирования, работающей в диапазоне температур 6–300 К. Сигнал ЭПР регистрировался с помощью портативного спектрометра электронного парамагнитного резонанса CMS 8400 (ADANI) на фиксированной частоте $f \approx 9.4$ ГГц при развертке по полю в магнитных полях до 0.7 Тл.

По аналогии с ранее полученным $\text{Na}_4\text{ZnTeO}_6$, у теллурида натрия-кобальта ожидалась формула $\text{Na}_4\text{CoTeO}_6$, поскольку порошковые рентгенограммы этих фаз были весьма сходны. Однако у кобальтового аналога присутствовали слабые отражения посторонних фаз, и рентгенофазовый анализ серии близких составов показал, что чистая фаза получается только при частичном замещении натрия кобальтом: $\text{Na}_{4-2x}\text{Co}_{1+x}\text{TeO}_6$, $x = 0.05$. По параметрам моноклинных элементарных ячеек, типу фор-

мул и набору интенсивных рентгеновских отражений оба эти теллурида сходны с упомянутыми выше $\text{Li}_4\text{M}^{2+}\text{TeO}_6$ и $\text{Li}_4\text{M}^{3+}\text{SbO}_6$ [11–13, 15, 16], представляющими собой слоистые сверхструктуры, производные от типа каменной соли, симметрии $C2/m$ или $C2/c$. Однако они различаются по систематическим погасаниям, что не позволяет приписать им тот же тип структуры. При аналогичном выборе системы координат ($\mathbf{a} = 5.483 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} = 9.527 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 5.682 \text{ \AA}$; $\beta = 109.45^\circ$ для кобальтового соединения) возможные пространственные группы Pa и $P2/a$. Для перехода к стандартной установке пришлось поменять местами оси x и z (соответственно, трансляции a и c) и структура успешно решена в рамках centrosymmetric модели $P2/c$.

Уточнение заселенностей катионных позиций выполнено с учетом условия электронейтральности, но без ограничения состава, и привело к формуле $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$, которая отличается от валового состава образца $\text{Na}_{3.90}\text{Co}_{1.05}\text{TeO}_6$. Принимая новую формулу, приходится допустить примесь второй фазы, обедненной кобальтом и не обнаруженной по дифрактограмме. Вероятно, это аморфный теллурида натрия. Тогда доля моноклинной фазы в исследуемом образце не превышает $1.05/1.15 = 0.913$.

Аналогично упомянутым соединениям лития, все катионы находятся в искаженно-октаэдрическом кислородном окружении, причем чередуются катионные слои (Na_3) и (NaMTe) , где $M = \text{Zn}$ или $M = \text{Co}$ (рис. 1). Это новый вариант сверхструктуры, производной от типа каменной соли: анионная часть структуры $[\text{CoTeO}_6]^{4-}$ представляет собой не

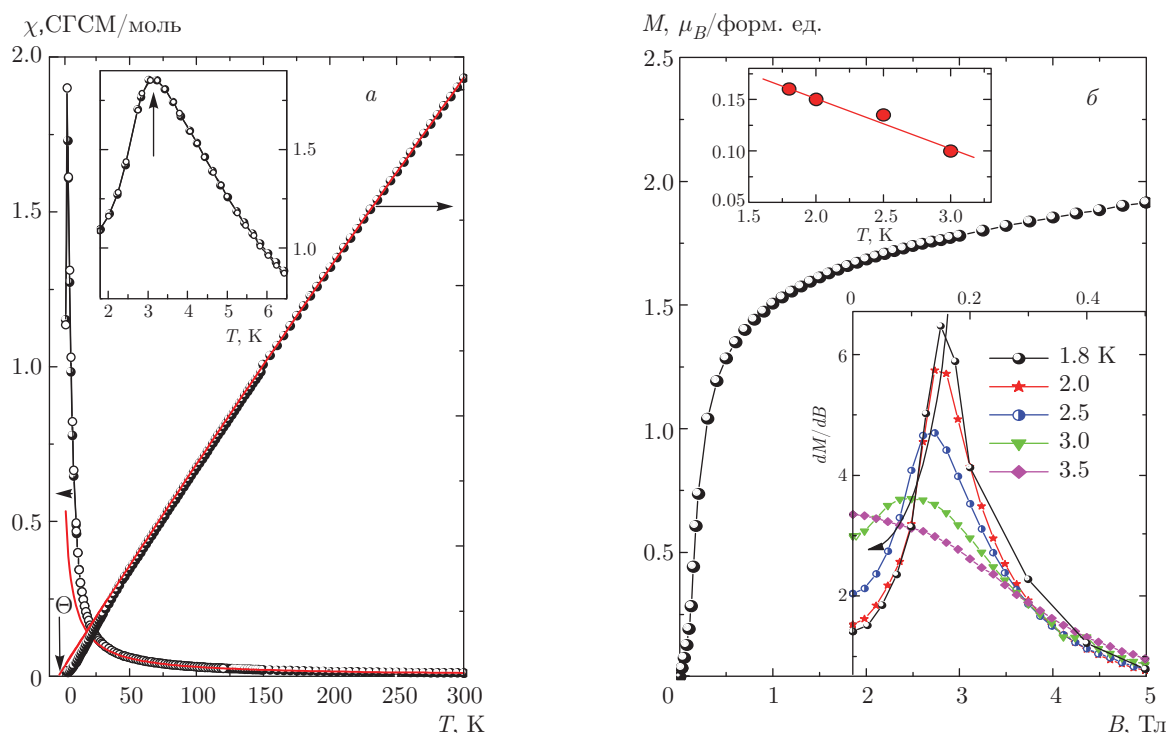


Рис. 2. *а*) Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ в поле $B = 0.1$ Тл при записи в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (ZF, \circ) и в магнитном поле (FC, \bullet), сплошная линия — аппроксимация Кюри–Вейсса; на вставке: увеличенная низкотемпературная область зависимости $\chi(T)$; *б*) изотермы намагниченности при вариации температуры. На вставках: первые производные намагниченности по полю $dM/dB(B)$ (внизу); вариация положения индуцированного магнитным полем спин-переориентационного перехода с температурой (вверху)

сотообразные слои, а одномерные цепи, вытянутые вдоль оси a и перемежаемые цепями катионов натрия. Октаэдры CoO_6 соединены между собой в цепи по общим ребрам, а октаэдры TeO_6 обособлены друг от друга. Кроме того, кобальтовое соединение, как указано выше, отклоняется от идеального состава в сторону замещения натрия кобальтом; обнаружено также частичное обращение заселенностей Co–Te. Однако взаимозамещение элементов, сильно различающихся степенями окисления (+2 у кобальта и +6 у теллура), представляется кристаллохимически маловероятным.

С точки зрения устройства магнитной подсистемы, как следует из структурных данных, магнитоактивные слои удалены друг от друга, чередуясь с немагнитными слоями натрия, что позволяет ожидать значительного ослабления межслоевого обменного взаимодействия. При этом в магнитоактивных слоях связанные по ребру октаэдры $[\text{CoO}_6]$ формируют зигзагообразные одномерные (1D) изолированные цепочки (рис. 1*б*), что также понижает размерность магнитной подсистемы. Тем не менее,

было установлено, что соединение упорядочивается антиферромагнитно при низких температурах с $T_N \sim 3.3$ К (рис. 2*а*). Несмотря на ожидаемое для классических антиферромагнетиков в малых магнитных полях линейное поведение, изотермы намагниченности $M(B)$ при низких температурах демонстрируют отчетливую S -образную форму и почти достигают насыщения в умеренных магнитных полях до 5 Тл (рис. 2*б*). Такое поведение обычно связывается с присутствием конечного ферромагнитного вклада в обменные взаимодействия или с наличием фрустрации, которая также может быть индуцирована конкуренцией обменных корреляций разных знаков. Основные пути обменных взаимодействий в исследуемой системе, очевидно, идут вдоль зигзагообразных цепочек связанных по ребру октаэдров магнитных ионов кобальта. При этом в сверхобменных взаимодействиях через ионы кислорода магнитоактивными для высокоспинового иона Co^{2+} (d^7) являются как заполненная на $3/4$ t_{2g} -орбиталь, так и обе e_g -орбитали. Угол металл–кислород–металл слегка больше 90° и, согласно прави-

лам Гуденафа–Канамори–Андерсена [20], можно ожидать доминирования ферромагнитных взаимодействий внутри цепочки. Вместе с тем, очевидно, что межцепочечный и/или межслоевой обмены скорее всего имеют антиферромагнитную природу, так как в системе устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. Стоит отметить, кроме того, что изотермы намагниченности обнаруживают аномалию в поле около 0.2 Тл при $T = 1.8$ К, которая проявляется в виде отчетливого максимума на первой производной кривых намагничивания (вставка на рис. 2б), что, возможно, связано с возникновением индуцированного магнитным полем спин-переориентационного (типа спин-флоп) перехода.

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в поле $B = 0.1$ Тл (рис. 2а) в области высоких температур удовлетворительно следует закону Кюри–Вейсса с добавлением температурно-независимого слагаемого χ_0 . Наилучшее согласие с экспериментальными данными при аппроксимации в интервале температур 200–300 К получено при значениях $\chi_0 = 5.9 \cdot 10^{-4}$ ед. СГСМ/моль, константе Кюри $C = 3.04$ ед. СГСМ/моль·К и температуре Вейсса $\Theta = -3.9$ К. Квадрат эффективного магнитного момента, рассчитанный из значения константы Кюри, составляет $\mu_{eff}^2 \approx 24.3 \mu_B^2$ на формульную единицу. Отрицательный знак температуры Вейсса указывает на доминирование антиферромагнитных корреляций при высоких температурах. При понижении температуры, однако, экспериментальная кривая существенно отклоняется от теоретической аппроксимации по закону Кюри–Вейсса (рис. 2а), причем предполагает усиление роли ферромагнитных корреляций в исследуемом образце.

Спектры ЭПР показывают сложное поведение и обнаруживают наличие, по крайней мере трех различных динамических режимов (I–III) в исследованном диапазоне температур (рис. 3). В парамагнитной фазе (80–300 К) мы наблюдали суперпозицию двух резонансных мод лоренцева типа (широкой L_1 и узкой L_2), возможно, соответствующих присутствию двух различных парамагнитных центров (двух магнитных подсистем) в $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$ (рис. 3а). При понижении температуры в интервале 20–80 К резонансный сигнал ослабевает, узкая мода L_2 исчезает, а линия поглощения L_1 становится существенно анизотропной (рис. 3б). При низких температурах в спектрах наблюдается одиночная интенсивная сильно уширенная линия, сдвинутая в сторону низких полей (рис. 3б), которая, по-видимому, отвечает АФМР-моде и указывает на

приближение дальнего магнитного порядка и открытие энергетической щели для резонансных возбуждений. Следует также отметить, что во всем исследованном интервале температур основной вклад в поглощение вносит более широкая и интенсивная линия L_1 .

Температурные зависимости основных параметров ЭПР, полученных из аппроксимации экспериментальных данных, представлены на рис. 3в. Характерные значения эффективных g -факторов для двух наблюдаемых резонансных мод составляют $g_1 \approx 2.6$ и $g_2 \approx 2.1$ при комнатной температуре. При понижении температуры оба значения слегка возрастают, так что g_1 варьируется в интервале значений 2.6–2.9, а g_2 — в интервале 2.1–2.4. Ширина линии для узкой компоненты ΔB_2 слабо возрастает, проходя через широкий максимум примерно при 100 К. В то же время ΔB_1 демонстрирует температурно-независимый характер в области высоких температур, однако вблизи $T = 230$ К ступенчатым образом уменьшает свое значение. Ниже $T \approx 100$ К наблюдается монотонный рост ΔB_1 . Интегральная интенсивность ЭПР, пропорциональная концентрации парамагнитных центров, также немонотонно варьируется при понижении температуры для обеих резонансных мод (нижняя панель рис. 3в). Таким образом, параметры ЭПР показывают сложную эволюцию спин-динамических характеристик при вариации температуры, и, возможно, свидетельствуют о присутствии двух аномалий в окрестности температур 230 К и 100 К. Происхождение этих аномалий не ясно, однако можно предположить, что они связаны с локальной нестабильностью кристаллической решетки, что сопровождается изменением плотности фононных мод и приводит к изменению характера спин-спиновой и спин-решеточной релаксации.

На рис. 3в видно, что поведение существенно различается для двух разрешенных компонент ЭПР-спектров, подтверждая сосуществование двух различных магнитных подсистем для магнитных ионов кобальта в $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$. Основываясь на кристаллохимических данных, описанных выше и свидетельствующих о заметном структурном беспорядке, связанном с взаимозаменениями между соседними цепочками октаэдров $[\text{CoO}_6]$ и $[\text{NaO}_6]$ в магнитоактивных слоях (около 21%), можно предположить, что две резонансные моды, L_1 и L_2 , соответствуют двум кристаллографически неэквивалентным позициям ионов Co^{2+} в структуре $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$: регулярным (в одномерных цепочках кобальта) и антиструктурным (ионы ко-

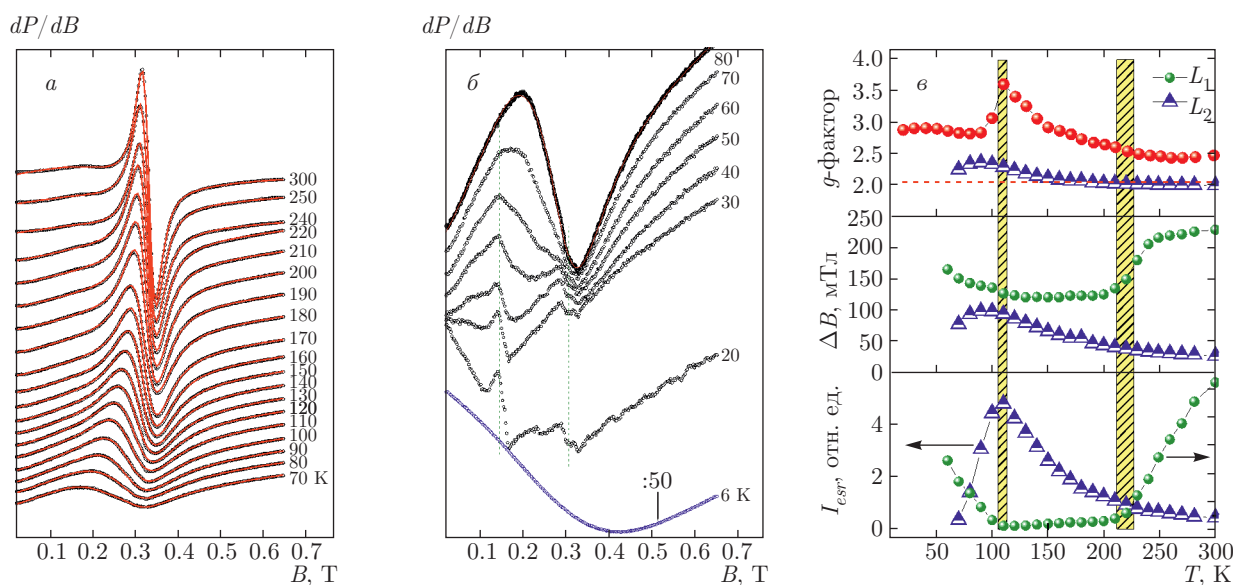


Рис. 3. (В цвете онлайн) Эволюция линии поглощения ЭПР при вариации температуры (а, б) и температурные зависимости эффективного g -фактора, ширины линии и интегральной интенсивности для двух разрешенных компонент ЭПР-спектров (в). Символы и сплошные красные кривые на рис. а отвечают соответственно экспериментальным спектрам и их аппроксимации суммой двух лоренцианов

бальта в натриевых цепочках). Естественно также приписать более интенсивную моду L_1 сигналу от регулярных центров $Co1^{2+}$, а линию поглощения L_2 -отклику подсистемы антиструктурных центров $Co2^{2+}$. Если рассчитать эффективный магнитный момент, предполагая сосуществование двух различных ионов $Co1$ и $Co2$ в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$) с различными эффективными g -факторами $g_1^{300\text{ K}} \sim 2.6$ и $g_2^{300\text{ K}} \sim 2.1$, то квадрат эффективного магнитного момента составит $\mu_{theor}^2 = n_1 g_1^2 S(S+1) \mu_B^2 + n_2 g_2^2 S(S+1) \mu_B^2 \approx 26.6 \mu_B^2$ на формульную единицу $Na_{3.70}Co_{1.15}TeO_6$, что несколько превышает экспериментальное значение $24.3 \mu_B^2$, полученное из температурной зависимости магнитной восприимчивости. В предположении композиции $Na_{3.90}Co_{1.05}TeO_6$, отвечающей валовому составу образца, расчетное значение квадрата эффективного магнитного момента $24.6 \mu_B^2$ практически совпадает с экспериментальным значением.

В заключение отметим, что в настоящей работе исследованы магнитные свойства и спиновая динамика квазидвумерного теллурата натрия-кобальта $Na_{3.70}Co_{1.15}TeO_6$. В этом соединении реализован новый структурный тип с квазиодномерным расположением ионов кобальта в магнитоактивных слоях, которые чередуются со слоями щелочного металла. Установлено формирование дальнего магнитного порядка при температуре Нееля $T_N \sim 3.3$ К, причем температурные и полевые зависимости намагничен-

ности обнаруживают конкурирующие антиферро- и ферромагнитные взаимодействия. Спектры ЭПР выявили присутствие двух различных резонансных мод, что связано с наличием регулярных и антиструктурных неэквивалентных позиций магнитных ионов Co^{2+} . Основные параметры ЭПР обнаруживают сложную спиновую динамику при вариации температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 11-03-01101, 14-02-00245), Международного центра дифракционных данных ICDD (грант № 00-15), а также в рамках исследовательской программы «Макроскопические квантовые явления при низких температурах» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» (проект ТЗ-97) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. O. A. Smirnova, V. B. Nalbandyan, A. A. Petrenko, and M. Avdeev, *J. Sol. St. Chem.* **178**, 1165 (2005).
2. Y. Miura, R. Hirai, T. Fujita, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e389 (2007).
3. L. Viciu, Q. Huang, E. Morosan, H. W. Zandbergen, N. I. Greenbaum, T. McQueen, and R. J. Cava, *J. Sol. St. Chem.* **180**, 1060 (2007).

4. E. A. Zvereva, M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, O. A. Savelieva, S. A. Ibragimov, O. S. Volkova, L. I. Medvedeva, A. N. Vasiliev, R. Klingeler, and B. Büchner, *Dalton Trans.* **41**, 572 (2012).
5. W. Schmidt, R. Berthelot, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *J. Sol. St. Chem.* **201**, 178 (2013).
6. E. M. Seibel, J. H. Roudebush, H. Wu, Q. Huang, M. N. Ali, H. Ji, and R. J. Cava, *Inorg. Chem.* **52**, 13605 (2013).
7. E. A. Zvereva, M. I. Stratan, Y. A. Ovchenkov, V. B. Nalbandyan, J.-Y. Lin, E. L. Vavilova, M. F. Iakovleva, M. Abdel-Hafez, A. V. Silhanek, X.-J. Chen, A. Stroppa, S. Picozzi, H. O. Jeschke, R. Valenti, and A. N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* **92**, 144401 (2015).
8. J. Xu, A. Assoud, N. Soheilnia, S. Derakhshan, H. L. Cuthbert, J. E. Greedan, M. H. Whangbo, and H. Kleinke, *Inorg. Chem.* **44**, 5042 (2005).
9. M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, A. A. Petrenko, B. S. Medvedev, and A. A. Kataev, *Chem. Mater.* **23**, 1174 (2011).
10. R. Berthelot, W. Schmidt, A. W. Sleight, and M. A. Subramanian, *J. Sol. St. Chem.* **196**, 225 (2012).
11. V. Kumar, N. Bhardwaj, N. Tomar, V. Thakral, and S. Uma, *Inorg. Chem.* **51**, 10471 (2012).
12. E. A. Zvereva, O. A. Savelieva, Ya. D. Titov, M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, C. N. Kao, J.-Y. Lin, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, S. A. Ibragimov, M. Abdel-Hafez, Yu. Krupskaya, C. Jahne, G. Tan, R. Klingeler, B. Büchner, and A. N. Vasiliev, *Dalton Trans.* **42**, 1550 (2013).
13. N. Bhardwaj, A. Gupta, and S. Uma, *Dalton Trans.* **43**, 12050 (2014).
14. E. A. Zvereva, I. A. Presniakov, M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, T. V. Frantsuzenko, O. A. Savelieva, A. V. Sobolev, V. B. Nalbandyan, P.-S. Shih, J.-C. Chiang, J.-M. Lee, J.-M. Chen, J.-Y. Lin, B. Büchner, and A. N. Vasiliev, *Appl. Magn. Reson.* **46**, 1121 (2015).
15. V. B. Nalbandyan, M. Avdeev, and M. A. Evstigneeva, *J. Sol. St. Chem.* **199**, 62 (2013).
16. E. A. Zvereva, V. B. Nalbandyan, M. A. Evstigneeva, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, A. V. Ushakov, B. S. Medvedev, L. I. Medvedeva, N. A. Gridina, G. E. Yalovega, A. V. Churikov, A. N. Vasiliev, and B. Büchner, *J. Sol. St. Chem.* **225**, 89 (2015).
17. *Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA (2012), card 00-62-214.
18. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM (2004).
19. B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
20. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, New York (1963).