

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) СО СТРУКТУРОЙ ЛЮДВИГИТА

Ю. В. Князев^{a,b*}, Н. В. Казак^a, О. А. Бажков^a, М. С. Платунов^{a,b},
 Д. А. Великанов^{a,b}, Л. Н. Безматерных^a, Н. Б. Иванова^{a,b}, С. Г. Овчинников^{a,b,c}

^a Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
 660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
 660074, Красноярск, Россия

^c Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
 115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 ноября 2016 г.

Исследования монокристаллов смешанных Co–Fe-людвигитов показали, что поведение магнитных свойств этих соединений и Fe_3VO_5 близки, несмотря на преобладание ионов кобальта. Детально изучены магнитные свойства монокристалла $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ с малым значением $x = 0.10$. В результате выполненных магнитометрических измерений было показано, что наблюдается сильная магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания b , а орбитальный магнитный момент кобальта находится в замороженном состоянии. Полученная температурная зависимость величины поглощения мессбауэровских спектров позволила определить температуру магнитного упорядочения, которая находится в согласии с результатами измерений намагниченности ($T_C = 84$ К).

DOI: 10.7868/S0044451017040125

являются образцы на основе железа [6–8] и кобальта [9–11].

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему моменту собран достаточно большой объем данных о физических свойствах монокристаллов со структурой людвигита с различным химическим составом [1–4]. Оксидораты со структурой людвигита имеют общую формулу $\text{M}_2^{2+}\text{M}'^{3+}\text{VO}_5$ (M, M' — ионы переходных металлов, пространственная группа симметрии $Pbam$, тип кристаллической решетки — орторомбический). Кристаллическая структура людвигитов содержит четыре неэквивалентные позиции ионов металла, которые имеют октаэдрическое кислородное окружение и образуют низкомерные элементы в виде зигзагообразных стенок. Эти стенки, в свою очередь, связаны планарными VO_3 -группами [5]. В настоящее время известно большое количество синтезированных людвигитов с различным катионным замещением [1–3], при этом наиболее изученными

Магнитное упорядочение в $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_5$ происходит в два этапа. Согласно имеющимся экспериментальным данным измерений намагниченности [6], эффекта Мессбауэра [7] и дифракции нейтронов [8], магнитная структура Fe_3VO_5 состоит из двух ортогональных подсистем, которые упорядочиваются независимо при температурах $T_{N1} = 112$ К и $T_{N2} = 70$ К, в то время как для другого гомометаллического людвигита, Co_3VO_5 , ферримагнитное упорядочение наблюдалось при $T_C = 42$ К [9, 10].

Такое резкое различие магнитных свойств двух гомометаллических людвигитов, Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 , привело к интересу к смешанным Co–Fe-людвигитам. В работах [12–15] были детально изучены свойства монокристаллов с соотношением ионов $\text{Co}:\text{Fe} = 2:1, 3:1$. Исследования показали, что магнитные свойства этих образцов демонстрируют выраженное сходство со свойствами Fe_3VO_5 (два магнитных перехода при температурах 70 и 115 К) и резко отличаются от свойств Co_3VO_5 .

* E-mail: yuvknyazev@mail.ru

В связи с этим задача дальнейшего изучения Со-Fe-людвицитов заключается в поиске некоторой предельной концентрации железа в структуре, при которой эти людвициты еще проявляют магнитные свойства, близкие к свойствам Co_3VO_5 . Для ответа на этот вопрос был выполнен синтез монокристаллов с малым содержанием железа $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.0125, 0.025, 0.05, 0.10$). Структурные свойства этих монокристаллов при комнатной температуре были изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции и эффекта Мессбауэра [16]. В результате было показано, что железо находится в трехвалентном состоянии, большая часть которого замещает кобальт в двух неэквивалентных позициях 2 и 4, что характерно и для других смешанных Со-Fe-людвицитов [9, 15]. Для изучения магнитных свойств смешанных людвицитов с малым содержанием железа были отобраны качественные монокристаллы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$).

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы людвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) выращены в Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН раствор-расплавным методом. В результате синтеза были получены монокристаллы с типичной для людвицитов игольчатой формой и длиной 3–4 мм. Результаты рентгеновской дифракции на образцах представлены в работе [16].

Измерения намагниченности в магнитных полях до 600 Э были проведены на монокристаллах, ориентированных относительно кристаллографических осей (рис. 1), с использованием СКВИД-магнитометра [17] в диапазоне температур 4–250 К. Перед проведением магнитных измерений монокристаллы

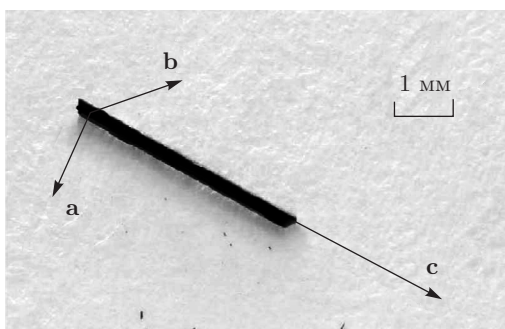


Рис. 1. Монокристалл людвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$). Стрелками показаны направления кристаллографических осей

были взвешены с помощью микровесов DV 215 CD, ориентированы, затем закреплены на подложке. Намагниченность была измерена в режимах охлаждения как в магнитном поле (FC), так и без него (ZFC). С учетом всех погрешностей, вносимых при взвешивании, вычитании сигнала держателя при измерении и фактора размагничивания, полная погрешность определения намагниченности не превышала 5 %.

Измерения эффекта Мессбауэра были выполнены на запрессованном порошке из монокристаллов толщиной около 8 мг/см^2 с помощью спектрометра МС1104-Ем в геометрии пропускания γ -излучения (источник $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$) в диапазоне температур 40–290 К. Измерения при низких температурах проводились с применением криорефрижератора производства ООО «Криотрейд».

3. АНАЛИЗ ДАННЫХ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Температурные зависимости намагниченности образца $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) в магнитных полях 300 и 600 Э (кривые FC) и без магнитного поля (кривые ZFC) для кристаллографического направления b показаны на рис. 2а. На вставке к рис. 2а приведена намагниченность в направлении c , которая имеет значительно меньшую величину. В направлении a намагниченность оказалась на два порядка меньше, чем для направления легкого намагничивания, что говорит о сильной магнитной анизотропии типа «легкая ось» с осью легкого намагничивания b . Стоит отметить, что анизотропия заметна и при температурах выше температуры магнитного перехода. При этом тип магнитной анизотропии и направление легкого намагничивания в исследуемом образце не изменяются в сравнении с Co_3VO_5 [9].

Температура магнитного перехода, согласно данным с учетом погрешности измерений, составляет $84 \pm 4 \text{ К}$. Это значение вдвое превышает температуру установления магнитного порядка в Co_3VO_5 ($T_C = 42 \text{ К}$) [9]. Ниже температуры 75 К наблюдается расхождение намагниченности в режимах FC и ZFC. Такое поведение характерно для гомометаллического Co_3VO_5 [18] и образца с замещением медью ($\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$) [19]. Величина магнитного момента при $T = 4 \text{ К}$ в $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) вдоль направления b равна $2.3 \mu_B/\text{форм. ед.}$ (рис. 2а). Это практически вдвое больше, чем наблюдалось в аналогичных условиях в Co_3VO_5 , для которого было получено значение всего $1.2 \mu_B$ на формульную

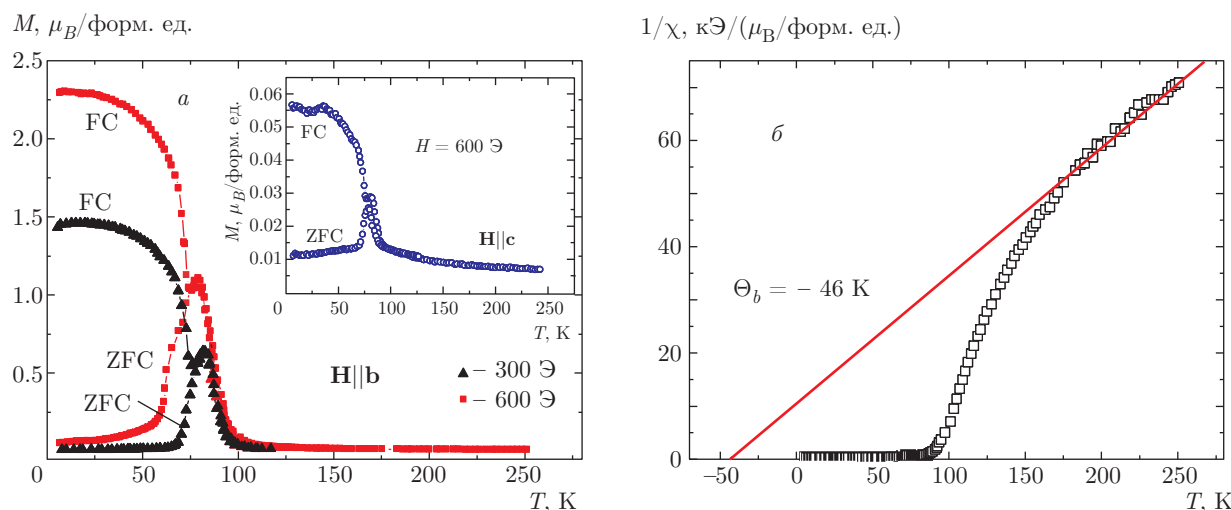


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) в магнитном поле, параллельном оси b . На вставке температурная зависимость намагниченности вдоль оси c

единицу [18]. В парамагнитной области при $T > 150$ К температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейсса (рис. 2б). При температуре ниже 150 К происходит отклонение зависимости обратной восприимчивости от линейного закона Кюри–Вейсса, что связано с усилением спиновых корреляций. Парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение для всех направлений, а вдоль оси легкого намагничивания составляет $\Theta_b = -46$ К (см. таблицу), в то время как для Co_3VO_5 она положительная и составляет $\Theta_b = 1.2$ К [9]. Такая динамика Θ_b говорит об увеличении роли антиферромагнитных взаимодействий в кристалле, которые вызывают ионы Fe^{3+} в цепочках 4–2–4, где содержание железа наибольшее [16].

Значения эффективных магнитных моментов μ_{eff} соединения $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$), полученные в парамагнитной фазе для всех кристаллографических направлений, приведены в таблице. Теоретическое значение эффективного магнитного момента μ_{eff}^{theor} было определено с учетом того, что все ионы железа в этом соединении трехвалентные (спин $S = 5/2$) и дают вклад в полный магнитный момент в соответствии со своим весом в химической формуле ($x = 0.10$). Количество двухвалентных ионов кобальта (спин $S = 3/2$) составляет 2/3 от его общего содержания в структуре, при этом содержание трехвалентного кобальта (спин $S = 2$) снижается за счет появления железа, и его количественный вклад составляет $(1/3) - x$, где x — весовая доля катионов железа. Для g -фактора принято значение

$g = 2$. Таким образом, теоретическое значение магнитного момента $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) составляет $4.28\mu_B$ на магнитный ион и близко к экспериментальному значению ($4.53\mu_B/\text{ион}$), что указывает на замороженный орбитальный момент ионов кобальта, как и в образцах $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ и Co_2FeVO_5 .

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Мессбауэровские спектры в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях приведены на рис. 3. Исследования распределения ионов железа в лодвигитах $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ с помощью эффекта Мессбауэра при комнатной температуре подробно описаны в работе [16], в которой было показано, что ионы трехвалентного железа в основном занимают неэквивалентные позиции 2 и 4. Обработка спектра, полученного в настоящей работе при комнатной температуре, подтверждает такой характер распределения ионов трехвалентного железа. Информация о магнитном состоянии железа в лодвигите была получена с помощью низкотемпературных измерений эффекта Мессбауэра.

Распределение вероятностей сверхтонких полей в спектре при температуре 40 К указывает на то, что спектр состоит из четырех секстетов. Величина сверхтонкого поля на ядрах железа, согласно распределению вероятностей, находится в интервале 440–520 кЭ и превышает значения, характерные для $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ (350–480 кЭ) [15], что находит

Таблица. Магнитные параметры $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($x = 0.10$) в сравнении с данными для Co_3BO_5 , $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$ и Co_2FeBO_5

	Ось	Θ , К	μ_{eff} , $\mu_B/\text{ион}$	μ_{eff}^{theor} , $\mu_B/\text{ион}$	T_C, T_N	Ссылка
Co_3BO_5	b	1.2	4.26	4.24	42	[9]
	a, c	-153.8	4.01			
$\text{Co}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{BO}_5$	a	-140	4.61	4.28	84 ± 4	настоящая работа
	b	-46	4.53			
$\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$	b	-69	4.20	4.55	70, 115	[15]
Co_2FeBO_5	b	12.4	4.29	4.65	70, 115	[9]

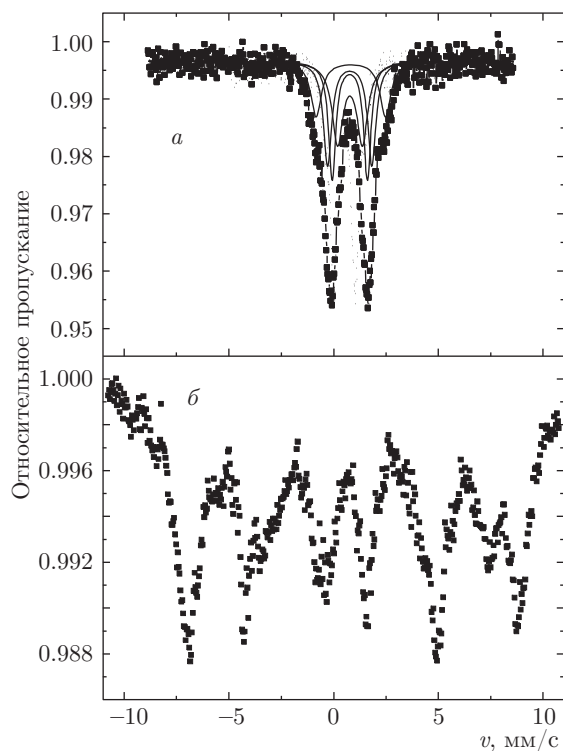


Рис. 3. Спектры эффекта Мессбауэра при температурах 290 К (*a*) и 40 К (*б*) для соединения $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($x = 0.10$)

отражение и в величине эффективного магнитного момента μ_{eff} (см. таблицу), который в $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($x = 0.10$) несколько больше, чем в $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$.

При магнитном упорядочении в спектрах наблюдается зеемановское расщепление, за счет которого относительное поглощение становится минимальным в области малых скоростей, где величины поглощения дублета и секстета резко различаются. Таким образом, основываясь на этом явлении, мы определили температуру установления магнит-

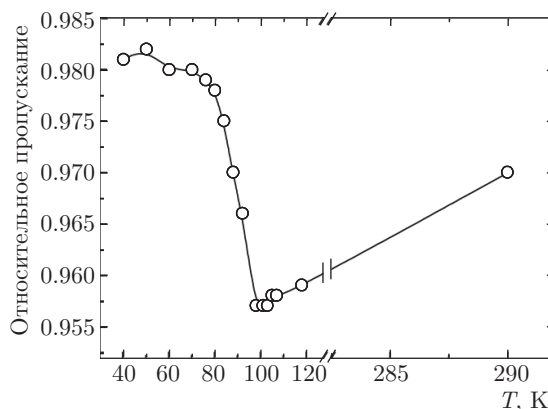


Рис. 4. Температурная зависимость величины поглощения в мессбауэровских спектрах

ного перехода. В нашем случае температура перехода находится в области температурной зависимости спектров поглощения (рис. 4) с наиболее резким изменением относительного поглощения в спектрах, что соответствует интервалу температур 82–98 К. В этом интервале происходит уширение линий парамагнитного дублета за счет сверхтонкого взаимодействия магнитного момента ядра железа и его электронной оболочки. В связи с неоднородным распределением железа по образцу за значение температуры магнитного перехода можно принять середину указанного температурного интервала. Тогда с учетом погрешности измерений получаем $T_C = 90 \pm 2$ К. Эта величина согласуется с данными магнитных измерений, а небольшое расхождение можно связать с характерным временем жизни возбужденного состояния ядер железа в эксперименте по изучению эффекта Мессбауэра. Монотонный рост величины поглощения при температурах выше магнитного перехода связан с температурным сдвигом и ростом амплитуды упругих колебаний в образце.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

При замещении части катионов кобальта в $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) основная часть ионов железа занимает неэквивалентные позиции 2 и 4 [16]. Сильная связь ионов железа в этих позициях [12] приводит к увеличению антиферромагнитных взаимодействий, что отражается в изменении парамагнитной температуры Кюри. Малая концентрация ионов железа в кристаллической структуре приводит к повышению температуры упорядочения вдвое ($T_C = 84$ К) по сравнению с этой величиной в Co_3VO_5 , при этом ферримагнитный тип упорядочения и направление легкого намагничивания (ось b) сохраняются.

Эффективный магнитный момент $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0.10$) имеет величину, близкую к теоретическому значению, что подтверждает замораживание орбитального момента кобальта. Уменьшение эффективного магнитного момента с ростом концентрации ионов Fe^{3+} (в ряду образцов от $\text{Co}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{VO}_5$ до Co_2FeVO_5) на первый взгляд выглядит парадоксальным. На самом деле известно несколько примеров такого поведения, например, в сплавах $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ [20]. Такое нестандартное поведение объясняется определяющей ролью взаимодействий во второй координационной сфере [21]. В людвигитах механизм влияния второй координационной сферы может быть реализован через планарные VO_3 -группы. Эти группы являются связующим звеном для зигзагообразных стенок через ионы железа, находящиеся в неэквивалентных позициях 2 и 4. Влияние этого механизма может быть значительным именно при небольшом содержании допируемого сорта катионов в структуре людвигита. Так, было показано, что небольшая добавка меди приводит к заниженному магнитному моменту в $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ [19].

Ранее было отмечено треугольное расположение магнитных катионов в структуре людвигита [9, 15]. Возникновение дополнительных антиферромагнитных взаимодействий за счет Fe^{3+} при такой конфигурации магнитных ионов неизбежно приводит к увеличению уровня фрустраций в магнитной структуре. Однако, ввиду малого содержания Fe^{3+} , уровень фрустраций является недостаточным для разбиения магнитной системы на две независимые магнитные подрешетки, как это наблюдается в образцах с гораздо большим содержанием ионов железа: Co_2FeVO_5 [9] и $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ [15].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования магнитных свойств монокристаллов Co-Fe -людвигитов с малой концентрацией железа. Показано, что малое содержание железа, $x = 0.10$, приводит к резкому росту температуры упорядочения, но при этом сохраняются магнитное поведение и направление легкого намагничивания, типичные для Co_3VO_5 . В работе также продемонстрирована возможность определения температуры магнитного перехода на основе анализа изменения поглощения при зеемановском расщеплении мессбауэровских спектров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 16-32-60049 мол_а_дк, 16-32-00206 мол_а, 17-02-00826_а), Совета по грантам Президента РФ (НШ-7559.2016.2, СП-938.2015.5), программы УМНИК (проект М.1.2.3 «Модернизация системы подготовки аспирантов СФУ»).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Continentino, B. Boechat, R. B. Guimaraes et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 226 (2001).
2. D. C. Freitas, R. B. Guimaraes, D. R. Sanchez et al., *Phys. Rev. B* **81**, 024432 (2010).
3. H. Yamane and T. Kawano, *J. Cryst. Soc. Jpn.* **54**(2), 68 (2012).
4. Г. А. Петраковский, Л. Н. Безматерных, Д. А. Великанов, *ФТТ* **51**, 1958 (2009).
5. M. Mir, J. Janczak, and Y. P. Mascarenhas, *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 42 (2006).
6. R. B. Guimaraes, M. Mir, J. C. Fernandes et al., *Phys. Rev. B* **60**, 6617 (1999).
7. J. Larrea, D. R. Sanchez, F. J. Litterstand, and E. M. Baggio-Saitovitch, *Hyperfine Interactions* **161**, 237 (2005).
8. P. Bordet and E. Suard, *Phys. Rev. B* **79**, 144408 (2009).
9. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, Ю. В. Князев и др., *ЖЭТФ* **140**, 1160 (2011).
10. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimarães et al., *Phys. Rev. B* **77**, 184422 (2008).

11. Cynthia P. Contreras Medrano, D. C. Freitas, D. R. Sanchez et al., *Phys. Rev. B* **91**, 054402 (2015).
12. N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 521 (2011).
13. E. C. dos Santos, D. C. Freitas, I. Fier et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **90**, 65 (2016).
14. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimaraes et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134437 (2009).
15. J. Bartolome, A. Arauzo, N. V. Kazak et al., *Phys. Rev. B* **83**, 144426 (2011).
16. Ю. В. Князев, Н. Б. Иванова, О. А. Баюков и др., *ФТТ* **55**, 1088 (2013).
17. Д. А. Великанов, *Вестник СибГАУ* **2(48)**, 176 (2013).
18. Н. Б. Иванова, А. Д. Васильев, Д. А. Великанов, *ФТТ* **49**, 618 (2007).
19. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, Yu. V. Knyazev et al., *ФНТ* **39**, 913 (2013).
20. J. Karel, J. Juraszek, J. Minar et al., *Phys. Rev. B* **91**, 144402 (2015).
21. N. G. Zamkova, V. S. Zhandun, S. G. Ovchinnikov, and I. S. Sandalov, arXiv:1607.02856.