

МИКТОМАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$

Т. И. Арбузова, С. В. Наумов*, С. В. Телегин, А. В. Королев

Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2017 г.

Исследованы магнитные свойства монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в температурной области $T = 2\text{--}300$ К и в магнитных полях $H \leq 90$ кЭ. Этот монокристалл двойного слоистого кобальтита имеет вакансии в подрешетках кобальта и кислорода в отличие от стехиометрического состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Все ионы кобальта в $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ находятся в трехвалентном состоянии. Монокристалл имеет орторомбическую структуру пространственной группы $Pnmm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3.883$ Å, $b = 7.833$ Å, $c = 7.551$ Å. Полевые и температурные зависимости намагниченности монокристалла показали, что ниже $T_C = 242$ К он является ферромагнетиком. В области $T < 300$ К присутствуют все три спиновых состояния ионов Co^{3+} . Взаимодействия между ближайшими соседями дают АФМ- и ФМ-вклады в обменную энергию. Из-за изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при понижении температуры соотношение АФМ- и ФМ-вкладов изменяется. При низких температурах и в сильных магнитных полях монокристалл проявляет признаки миктомагнетизма. При $T = 2$ К и $H = 90$ кЭ наблюдается большое различие значений намагниченности в поле и без поля из-за однонаправленной магнитной анизотропии, которая стремится установить намагниченность по всему объему в направлении приложенного при охлаждении магнитного поля. При этом возникает сложная ферромагнитная структура с неколлинеарным направлением спинов Co^{3+} . В монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ наблюдаются и другие явления, характерные для миктомагнетиков: сдвиг петли гистерезиса намагниченности при понижении температуры, сохранение гистерезисных явлений и отсутствие насыщения намагниченности в сильных магнитных полях, ориентационный переход. Показано, что миктомагнитное состояние в $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ вызвано структурными искажениями за счет вакансий в подрешетках кобальта и кислорода и фрустрацией обменных АФМ- и ФМ-взаимодействий.

DOI: 10.7868/S0044451018050127

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ (где Ln — редкоземельный элемент) имеют слоистую кристаллическую структуру и относятся к классу магнитных полупроводников, для которых характерна сильная взаимосвязь между решеточной, магнитной и электронной подсистемами [1–6]. Интерес к слоистым кобальтитам связан с тем, что они обладают необычными магнитными свойствами и являются перспективными материалами для практического применения, в частности, как материал для катодов твердо-топливных элементов.

Магнитными ионами в стехиометрическом составе $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ являются ионы Co^{3+} и редкоземель-

ные ионы. Система $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ ($\delta = 0.5$) имеет непрерывный ряд твердых растворов. При изменении содержания кислорода появляются ионы Co^{2+} или Co^{4+} .

Среди $3d$ -элементов ионы кобальта занимают особое место. В зависимости от типа кристаллической решетки и температуры ионы Co^{3+} и Co^{2+} могут иметь как высокоспиновое (HS) хундовское состояние (соответственно $S = 2$ и $S = 3/2$), так и промежуточное (IS) состояние ($S = 1$ и $S = 1/2$) или являться немагнитными ионами ($S = 0$ для низкоспинового (LS) состояния Co^{3+}). Ионы Co^{4+} всегда имеют спин $S = 5/2$ [7]. Эта особенность ионов кобальта может проявляться в магнитных свойствах $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$, так как при понижении температуры изменяется спиновое состояние ионов Co^{3+} [7–9]. Магнитный порядок в $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в котором присутствуют только ионы Co^{3+} , могут

* E-mail: naumov@imp.uran.ru

обеспечить сверхобменные взаимодействия Гуденафа $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$, так как при $T < 360$ К этот состав имеет полупроводниковый характер проводимости [1, 10]. Ферромагнитное (ФМ) упорядочение может возникнуть при взаимодействиях между ближайшими соседями $\text{Co}^{3+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{IS})$, а антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия — между $\text{Co}^{3+}(\text{HS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{HS})$ и $\text{Co}^{3+}(\text{IS})\text{-O-Co}^{3+}(\text{IS})$. Данные по дифракции рентгеновских лучей и по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) подтверждают присутствие всех трех состояний ионов Co^{3+} при $T \leq 300$ К [11,12]. Согласно симметричному рассмотрению конкуренция между АФМ- и ФМ-обменными взаимодействиями слоистых кобальтитов может привести к ферримагнитной структуре [5]. Не исключена также неколлинеарная магнитная структура [13–16].

Важные результаты, стимулирующие интенсивное изучение магнитных свойств двойных слоистых кобальтитов, были представлены в работе [15]. Авторы показали, что в монокристалле $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ наблюдается сильная анизотропия намагниченности в магнитном поле $H = 100$ Э для направлений магнитного поля \mathbf{H} вдоль осей a , b , c . При учете вклада парамагнитных ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$) намагниченность этого монокристалла имеет малую величину и слабо изменяется при повышении температуры до 180 К, что может быть связано с АФМ-упорядочением ионов Co^{3+} . В области $T = 200\text{--}300$ К для осей a и b наблюдается резкое увеличение намагниченности с максимумом зависимости $M(T)$ вблизи 264 К. Большинство авторов объясняет резкое увеличение намагниченности присутствием ФМ-кластеров, внедренных в АФМ-матрицу, или скошенным антиферромагнетизмом. Предполагается, что упорядочение спинов в ФМ-кластерах и АФМ-матрице ниже T_C является коллинеарным. При таком рассмотрении магнитной системы слоистых кобальтитов не ясны причины появления петли гистерезиса намагниченности при понижении температуры и ее уширения в сильных магнитных полях в области $T = 2\text{--}10$ К [1, 4, 16, 17].

В данной работе поставлена задача выяснить состояние магнитной системы в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$, в котором все ионы кобальта находятся в трехвалентном состоянии. Это позволяет исключить влияние обменных взаимодействий ионов Co^{3+} с ионами Co^{2+} и Co^{4+} . Ионы Eu^{3+} при $T = 0$ К не имеют магнитного момента. Однако при повышении температуры он возникает за счет ван-Флековских возбуждений и при $T = 300$ К магнитный момент иона Eu^{3+} достигает значения

$\mu_{eff} = 3.54\mu_B$, что необходимо учитывать при исследовании магнитных свойств [18].

В работе представлены температурные и полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ при температурах $T < 300$ К и в магнитных полях $H \leq 90$ кЭ. Отметим, что такие данные для монокристаллов двойных слоистых кобальтитов практически отсутствуют. Ранее мы изучали парамагнитные свойства поликристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{5.5-\delta}$ и монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ [19, 20]. Было показано, что они являются ферримагнетиками. При $T > 400$ К присутствуют IS- и HS-состояния ионов Co^{3+} .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ проводили на установке бестигельной зонной плавки УРН-2-3П с оптическим нагревом. Рост кристалла осуществлялся в потоке воздуха со скоростью 5 мм/ч. Методика выращивания монокристаллов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ и их детальные физико-химические характеристики опубликованы нами ранее [21]. Кристаллическая структура монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{5.36}$ орторомбическая, пространственная группа $Pmmm$, параметры элементарной ячейки $a = 3.883(3)$ Å, $b = 7.833(2)$ Å, $c = 7.551(4)$ Å. Кристаллы двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ растут вдоль направления [120]. Элементный состав исследуемых образцов был определен на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Определение содержания кислорода проводилось путем восстановления образцов в атмосфере водорода. Магнитные исследования проведены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на магнитометре MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN). При магнитных измерениях монокристалл был ориентирован таким образом, что магнитное поле было направлено вдоль оси [120]. Дифференциальная восприимчивость измерялась в температурном интервале 2–300 К с частотой переменного магнитного поля $f = 80$ Гц и амплитудным значением $H = 4$ Э.

3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Температура магнитного упорядочения $T_C = 242$ К охлажденного в нулевом магнитном поле монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ определялась по

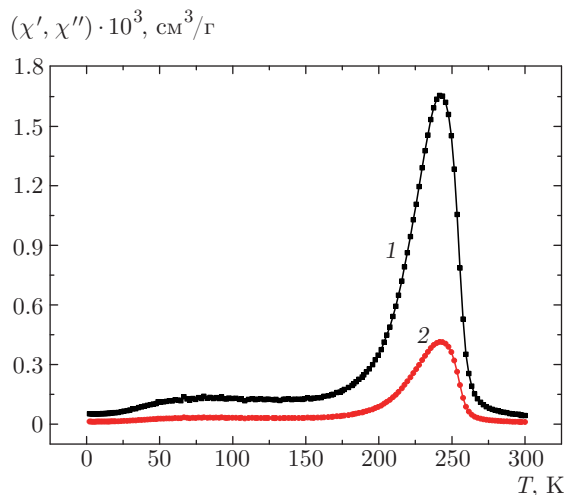


Рис. 1. Температурные зависимости действительной χ' (кривая 1) и мнимой χ'' (2) частей магнитной восприимчивости монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в поле $H = 4$ Э

максимумам действительной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей дифференциальной восприимчивости в переменном поле $H = 4$ Э [22, 23]. На рис. 1 видно, что в области $T = 180\text{--}260$ К присутствует ФМ-составляющая. При понижении температуры от 175 К значения χ' и χ'' довольно малы и слабо изменяются. По-видимому, в переменном магнитном поле при низких температурах реализуется АФМ-или парамагнитное состояние, которое имеет существенно меньшие значения восприимчивости ($\chi = 10^{-6}\text{--}10^{-4}$ ед. СГСМ/г) по сравнению с ФМ-фазой ($\chi = 10^{-4}\text{--}10^{-2}$ ед. СГСМ/г).

Спиновое состояние ионов Co^{3+} зависит от температуры и кристаллической структуры [8, 9]. На рис. 2а представлены температурные зависимости намагниченности при нагреве от 25 до 280 К предварительно охлажденного в полях $H = 5, 10, 15$ кЭ монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$. Максимум намагниченности в области $T = 240\text{--}265$ К, который в двойных слоистых кобальтатах связывают с присутствием ферромагнитной фазы, сдвигается слабо с увеличением поля в сторону больших температур. В области $T = 120\text{--}220$ К появляются два дополнительных максимума намагниченности, которые при $H \geq 10$ кЭ сливаются в один широкий. Более низкие значения намагниченности при увеличении поля могут быть обусловлены изменением спинового состояния ионов Co^{3+} в магнитном поле и нелинейной зависимостью $M(H)$ ФМ-составляющей намагниченности. При дальнейшем увеличении магнитного поля, $H \geq 30\text{--}50$ кЭ, величина максимума на зависимости $M(T)$ вблизи $T = 150$ К возрастает,

становится равной или больше величины намагниченности при $T = 250$ К (рис. 2б). Это указывает на сохранение обменных ФМ-взаимодействий в магнитном поле вплоть до 25 К.

Сильное магнитное поле приводит к изменению вида зависимости $M(T)$. На рис. 3 представлены температурные зависимости намагниченности для монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле $H = 90$ кЭ (FC). Видно, что максимум намагниченности вблизи 240 К отсутствует. При понижении температуры намагниченность продолжает возрастать и достигает максимума при $T = 120$ К. Выше этих температур разница значений $M(\text{ZFC})$ и $M(\text{FC})$ отсутствует. Можно предположить, что в поле $H = 90$ кЭ намагниченность ФМ-подрешеток достигает насыщения при этой температуре. При понижении температуры от 120 К наблюдается разница значений $M(\text{ZFC})$ и $M(\text{FC})$, которая достигает максимума при 2 К. Представленные данные по температурной зависимости намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ дают основание полагать, что сильное магнитное поле влияет на магнитный порядок спинов в ФМ-и АФМ-подрешетках слоистых кобальтитов. Не исключена вероятность изменения спинового состояния ионов Co^{3+} под действием магнитного поля.

4. ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Полевые зависимости намагниченности $M(H = +90 \text{ кЭ} \div -90 \text{ кЭ})$ для монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в области магнитного упорядочения представлены на рис. 4. При 210 К петля гистерезиса является узкой и симметричной (рис. 4а). Она имеет типичный вид для ферро- и ферримагнетиков с небольшими значениями коэрцитивной силы и поля насыщения. При 100 К в полях $H \leq 40$ кЭ петля гистерезиса остается симметричной с коэрцитивной силой $H \approx 4$ кЭ. В более высоких полях наблюдается несимметричное поведение зависимости $M(H)$. При этом намагниченность не достигает насыщения даже при $H = 90$ кЭ. Отметим особенности петли гистерезиса при $T = 100$ К. Для цикла изменения поля $+H \rightarrow 0 \rightarrow -H \rightarrow 0 \rightarrow +H$ значения намагниченности при $H = 90$ кЭ различаются. Ширина петли гистерезиса при $H > 50$ кЭ больше, чем в полях $H = 30\text{--}40$ кЭ (рис. 4б). Такая же тенденция изменения петли гистерезиса $M(H)$ наблюдалась при $T = 30$ К (рис. 4в). Петля гистерезиса $M(H)$ шире по сравнению с петлей при 100 К и несим-

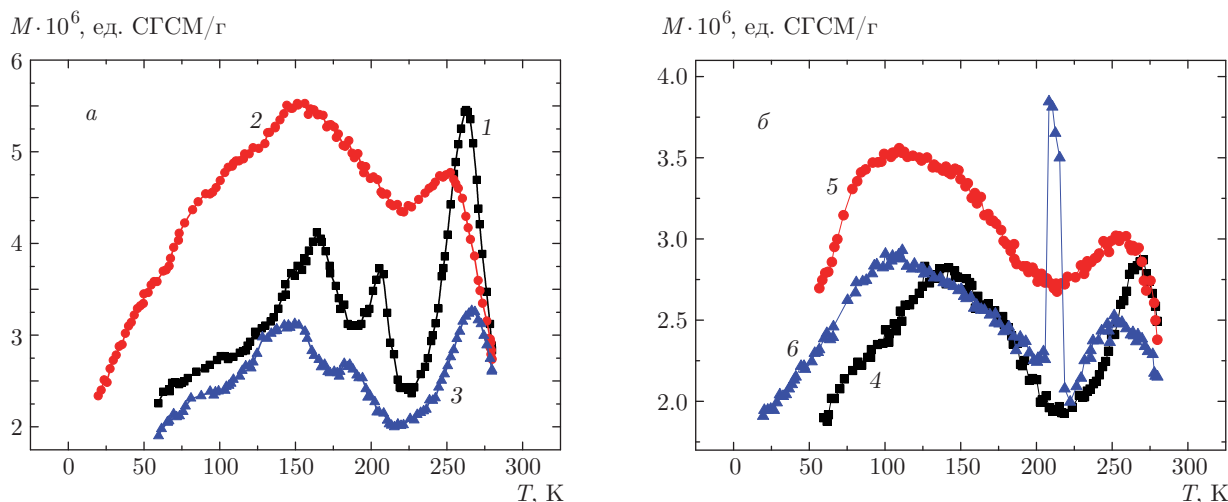


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в разных магнитных полях: $a - H = 5 \text{ кЭ} (1), 10 \text{ кЭ} (2), 15 \text{ кЭ} (3)$; $b - 20 \text{ кЭ} (4), 30 \text{ кЭ} (5), 50 \text{ кЭ} (6)$

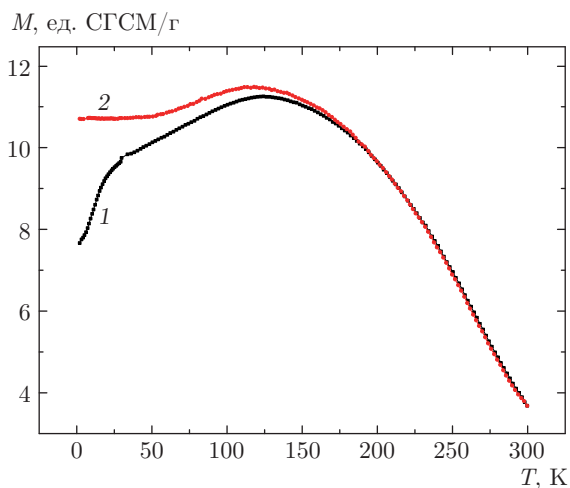


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в магнитном поле $H = 90 \text{ кЭ}$: $1 - \text{ZFC}$; $2 - \text{FC}$

метрична с коэрцитивными силами $H_c = +9 \text{ кЭ}$ и $H_c = -12 \text{ кЭ}$, когда намагниченность равна нулю ($M = 0$). При этой температуре наблюдается смещение петли гистерезиса. Значения намагниченности в начале цикла при $H = 90 \text{ кЭ}$ и в его конце заметно различаются.

Наиболее ярко влияние исходного состояния на намагниченность монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ проявляется при $T = 2 \text{ К}$. На рис. 5 представлены петли гистерезиса намагниченности монокристалла при 2 К для разных режимов: исходное состояние при $H = 0$ (ZFC) и $H = 90 \text{ кЭ}$ (FC). Наибольшая ширина петли намагниченности $M(H)$ наблюдается

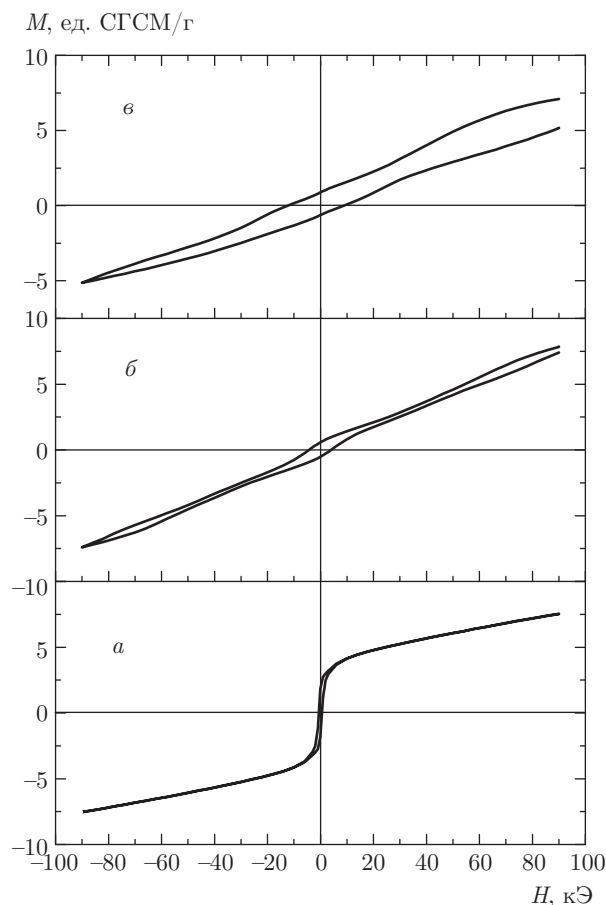


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ при разных температурах: $a - 210 \text{ К}$; $b - 100 \text{ К}$; $c - 30 \text{ К}$

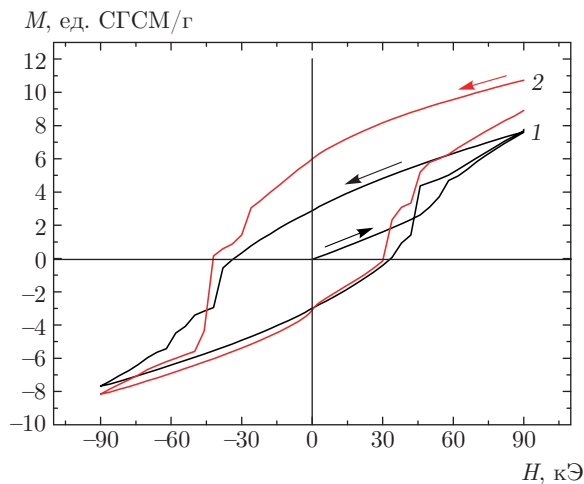


Рис. 5. Петли гистерезиса намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ при $T = 2$ К: 1 — ZFC; 2 — FC; стрелками показано изменение магнитного поля

в области полей $H > 45$ кЭ. Для исходного состояния (ZFC) петля гистерезиса намагниченности имеет необычный вид. В полях $H > 45$ кЭ значения $M(H)$ на основной кривой намагничивания меньше соответствующих значений в обратном режиме изменения поля, -90 кЭ $\rightarrow 0 \rightarrow +90$ кЭ. Такой вид петли не может быть связан только с обычными процессами намагничивания, вызванными смещением доменных границ и поворотом вектора намагниченности ферромагнитных подрешеток. Одной из возможных причин такого поведения $M(H)$ могут оказаться спиновые переходы $\text{LS} \rightarrow \text{IS}$ или $\text{IS} \rightarrow \text{HS}$ под воздействием магнитного поля. В режиме FC петля гистерезиса является более широкой и смещенной относительно $H = 0$. Скачки намагниченности происходят в более низких полях. Значения намагниченности $M(\text{FC})$ при $H = 90$ кЭ выше соответствующей величины $M(\text{ZFC})$ при $H = 0$. При этом намагниченности исходного состояния FC в начале и в конце измерений различаются. Следовательно, магнитная система монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ является неустойчивой и под действием внешнего магнитного поля не возвращается в исходное состояние. Качественно подобные петли гистерезиса намагниченности при 2 К наблюдали в поликристаллах $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{Cu}_{0.08}\text{O}_{5.40}$ и $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{5.45}$, в которых также присутствуют структурные искажения [24].

Во многих работах по слоистым кобальтатам необычное поведение полевых зависимостей намагниченности при низких температурах объясняют состоянием кластерного магнитного стекла, а именно, замерзанием во внешнем поле ФМ-кластеров в

АФМ-матрице случайным образом. Это состояние отличается от спинового стекла тем, что замерзают ФМ-кластеры в непроводящей матрице, а не отдельные спины [25]. Полевые зависимости намагниченности, снятые по протоколу CHUF (cooling and heating in unequal fields), указывают на метастабильное магнитное состояние [26–30]. Аналогичные зависимости $M(H)$ при низких температурах $T < 50$ К в полях $H = 30$ кЭ и $H = 40$ кЭ наблюдали также в манганитах, например в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_3$ [10, 31].

5. ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве работ по двойным слоистым кобальтатам $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5 \pm \delta}$ магнитные свойства при $T < T_C$ объясняют присутствием нескольких магнитных фаз. Рассматривая магнитную систему слоистых кобальтитов, состоящую из АФМ-матрицы и внедренных в нее ФМ-кластеров и суперпарамагнитных капель, трудно объяснить изменение петель гистерезиса намагниченности в $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ в сильных магнитных полях при понижении температуры, когда число магнитоактивных ионов Co^{3+} уменьшается из-за спинового перехода $\text{IS} \rightarrow \text{LS}$ или $\text{HS} \rightarrow \text{IS}$ [9]. В работе [32] показано, что в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ присутствуют делокализованные носители заряда в области температур $T \approx 80\text{--}295$ К, т. е. ниже температуры перехода диэлектрик–металл $T_{I/M} \approx 360$ К. При этом в плоскости ab они исчезают при 80 К, а в перпендикулярном направлении — при более низких температурах. Присутствие делокализованных носителей заряда может способствовать дополнительно к сверхобмену механизму обмена типа РККИ (Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды). Это взаимодействие может проявляться в максимумах намагниченности в областях $T = 150$ К и $T = 210$ К (см. рис. 2). Присутствие делокализованных носителей заряда в плоскостях (001) и (120) указывает на трехмерный характер магнитного упорядочения [8].

Наблюдаемые особенности магнитных свойств монокристалла можно объяснить реализацией состояния микромагнетизма (микто — смешанный). Этот термин был введен Бекком для магнетиков с различными видами (ФМ и АФМ) обменных взаимодействий [33, 34]. Микромагнетики представляют собой систему взаимодействующих магнитных кластеров и отдельных спинов [25, 35, 36]. Их существенным отличием от спиновых стекол является присутствие магнитных кластеров. В спиновых стеклах

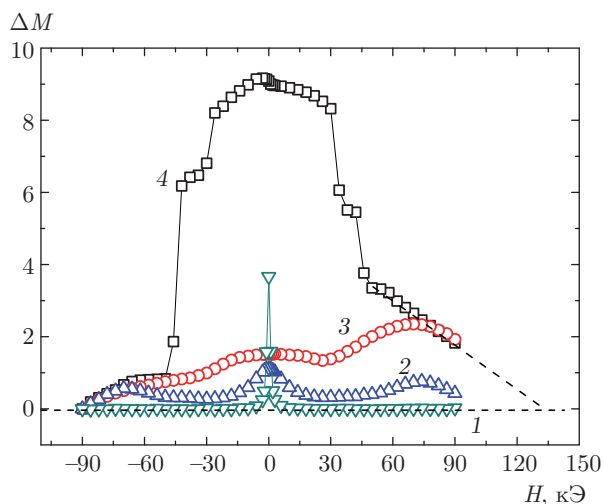


Рис. 6. Полевые зависимости изменения ширины петли гистерезиса намагниченности (ФС) при разных температурах: 1 — 210 К; 2 — 100 К; 3 — 30 К; 4 — 2 К

ориентация спинов ниже определенной температуры T_f (температура замерзания) является случайной и неизменной из-за фрустрации обменных связей [36, 37]. В микромагнетиках и кластерных стеклах T_f отсутствует, так как направление магнитных моментов в зависимости от T и H может изменяться. При высоких температурах магнитная анизотропия мала и монокристалл $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ обладает свойствами обычного ферромагнетика. При низких температурах анизотропия АФМ-части образца возрастает, поэтому для перемагничивания микрорегионов необходимы очень высокие магнитные поля. В микромагнетиках и кластерных стеклах в сильных магнитных полях возникает сложная магнитная структура с замороженными направлениями спинов. При низких температурах и больших значениях H устанавливается дальний магнитный порядок.

Влияние внешних воздействий (T и H) на магнитный порядок в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ хорошо видно из рис. 6, на котором представлены полевые зависимости изменения ширины петли гистерезиса намагниченности при понижении температуры в области $T < T_C$. При $T = 210$ К петля гистерезиса является симметричной. Максимум $\Delta M = M(+H) - M(-H)$ наблюдается в полях $H < 10$ кЭ. Такое поведение ширины петли характерно для ФМ-упорядочения магнитных моментов ионов Co^{3+} , что подтверждают температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi$ в парамагнитной области выше температуры Кюри $T_C = 242$ К [20]. Малая величина намагниченности указывает на небольшой вклад в полную обменную

энергию ФМ-взаимодействий между ближайшими соседями $\text{Co}^{3+}(\text{IS})-\text{O}-\text{Co}^{3+}(\text{HS})$.

При $T = 100$ К наблюдается максимум ΔM в небольших полях $H \leq 20$ кЭ, однако при $H = 0$ ширина петли несколько меньше, чем при $T = 210$ К. Это может быть связано со спиновыми переходами при понижении температуры и изменением числа обменных ФМ- и АФМ-связей. Увеличение магнитного поля приводит к несимметричной относительно $H = 0$ зависимости $\Delta M(H)$. Появление размытого максимума $\Delta M(H)$ в полях $H = 6-9$ кЭ при перемагничивании может быть связано с поворотом направления магнитных моментов ионов Co^{3+} под действием сильного магнитного поля. При дальнейшем понижении температуры особенности изменения петель гистерезиса намагниченности проявляются более ярко. Для $T = 30$ К ширина петли ΔM в полях $H \leq 20$ кЭ изменяется слабо. Увеличение магнитного поля приводит к дополнительному максимуму ΔM в той же области полей $H = 60-90$ кЭ, как и при $T = 100$ К. Однако интенсивность этого максимума значительно больше по сравнению с намагниченностью при $H = 0$. Отметим, что максимум остаточной намагниченности при $H = 0$ в области полей $H < 20$ кЭ имеет почти одинаковую величину для $T = 30$ К и $T = 100$ К. Это указывает на то, что малые магнитные поля слабо влияют на магнитный порядок в монокристалле в отличие от сильных полей $H > 60$ кЭ.

При охлаждении образца до 2 К в поле $H = 90$ кЭ зависимость $\Delta M(H)$ остается несимметричной, однако ее вид существенно изменяется (см. рис. 5 и 6). В полях $H \leq 50$ кЭ наблюдается резкое уширение петли с широким максимумом ΔM , что указывает на увеличение ФМ-составляющей в обменном взаимодействии ферромагнетика. Отметим, что при $H \leq 30$ кЭ ширина петли гистерезиса ΔM практически не изменяется, что может быть связано с сохранением направления магнитных моментов ионов Co^{3+} . Дальнейшее увеличение поля приводит к уменьшению ширины ΔM , следовательно, магнитные поля $H \geq 30$ кЭ влияют на направление спинов кобальтовых ионов. Отметим, что при $T = 2$ К и $T = 30$ К в полях $H \geq 70$ кЭ ширины петель одинаковы и продолжают уменьшаться. Экстраполяция ширины петли на полевую ось дает значение $H \approx 132$ кЭ, при котором гистерезис петли намагниченности должен отсутствовать. На основании полученных данных можно заключить, что в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ свойства микромагнетизма проявляются в температурной области $T \leq 30$ К.

Одной из особенностей микромагнетизма является быстрое уменьшение намагниченности $M(ZFC)$ в сильных магнитных полях в области низких температур при охлаждении образца без магнитного поля (см. рис. 3). Возможными причинами такого поведения намагниченности являются усиление АФМ-взаимодействий по сравнению с ФМ-вкладом из-за спиновых переходов ионов Co^{3+} и опрокидывания направления вектора намагниченности в подрешетках. В режиме FC резкое уменьшение намагниченности не наблюдается. Для микромагнитного состояния и кластерного стекла, в отличие от спинового стекла, характерен также сдвиг петель гистерезиса при низких температурах, который мы наблюдали при $T = 2$ К и $T = 30$ К в полях $H = \pm 90$ кЭ (см. рис. 4 и 5). Гистерезис намагниченности не исчезает в самых сильных полях из-за сильной обменной анизотропии. Происходит поворот направления спиновых АФМ- и ФМ-упорядочений. Этот процесс имеет необратимый характер. Одним из признаков состояния микромагнетизма является однонаправленная обменная анизотропия, которая приводит к спиновой переориентации. Однонаправленная магнитная анизотропия наблюдалась в малых частицах (размером около 200 \AA) ферромагнитного кобальта с антиферромагнитной оболочкой CoO [38]. Измерения крутящего момента указывают на то, что намагниченность следует за полем и участвует во взаимодействиях с АФМ-упорядоченными спинами, фиксированными в пространстве независимо от поля. В монокристалле $EuBaCo_{1.9}O_{5.36}$ однонаправленную анизотропию электросопротивления объясняли в модели магнитной анизотропии [39]. Признаком сильной обменной анизотропии является также сохранение гистерезиса намагниченности в сильных полях из-за поворота направления АФМ- и ФМ-упорядоченных спинов. Магнитная анизотропия приводит к спиновой переориентации магнитных моментов ионов Co^{3+} [25].

В стехиометрическом поликристалле $EuBaCo_2O_{5.5}$, когда все кристаллографические позиции заполнены, в области низких температур $T = 2-10$ К зависимости $M(H)$ в полях $H \leq 40$ кЭ имеют линейный вид, что указывает на АФМ-упорядочение [15, 16]. Изменения состава, приводящие к структурным искажениям в слоистых кобальтатах, влияют на магнитный порядок, а именно, появляется ФМ-составляющая намагниченности ниже T_C . Широкую петлю гистерезиса на кривой $M(H)$ наблюдали в $EuBaCo_2O_{5.33}$ и в легированных соединениях $Eu_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5.5\pm\delta}$ ($x = 0.2$) [16, 40]. В работе [16] показано, что при увеличении концен-

трации никеля в $EuBaCo_{2-x}Ni_xO_{5.5}$ петля гистерезиса расширяется. Увеличивается ФМ-компонента и уменьшается АФМ-вклад. Следовательно, структурные искажения приводят к изменению соотношения между АФМ- и ФМ-вкладами намагниченности. Следует отметить резкие скачки намагниченности на петлях гистерезиса в $EuBaCo_{1.85}Ni_{0.15}O_{5.57}$ и $EuBaCo_{1.92}A_{0.08}O_{5.5+\delta}$ ($A = Zn, Cu$) в полях $H = 3-7$ кЭ, которые связывают с пиннингом ФМ-доменных стенок при низких температурах $T < 5$ К на дефектах. Наш монокристалл также имеет структурные дефекты, и в нем наблюдаются аналогичные резкие изменения намагниченности в полях $H = 30-50$ кЭ. В работе [41] показано, что в $EuBaCo_{2-x}O_{5.5-\delta}$ две вакансии кобальта приводят к образованию трех дополнительных вакансий кислорода. При этом одна вакансия кобальта в октаэдрах оказывает существенное влияние на ближайшее окружение. Как отмечалось выше, наблюдаемые в слоистых кобальтатах магнитные свойства при $T < 300$ К обычно объясняются присутствием двух коллинеарных фаз — ФМ-кластеров, внедренных в АФМ-матрицу. В этом случае процессы намагничивания должны иметь обратимый характер. Однако комплекс температурных и полевых зависимостей намагниченности в монокристалле $EuBaCo_{1.9}O_{5.36}$, в частности при низких температурах в сильных магнитных полях, нельзя объяснить присутствием двух фаз с неизменным направлением магнитных моментов. В легированных кобальтатах, используя протокол СНУФ при охлаждении и нагревании образцов в поле и без поля, также наблюдали необратимые изменения намагниченности, аналогичные представленным на рис. 5. Такое поведение $M(H)$ объяснялось состоянием кластерного стекла, при котором замораживается направление не отдельных спинов, а ФМ-кластеров.

В кластерном стекле коллинеарные ФМ-кластеры не взаимодействуют друг с другом и с АФМ-матрицей. В микромагнетиках наведенная магнитная анизотропия приводит к АФМ-взаимодействию спинов в ФМ-подрешетках. При охлаждении ФМ-кластеры перестраиваются под действием поля. В результате этого создается неколлинеарная магнитная структура. Состояния кластерного стекла и микромагнетизма имеют ряд общих свойств. Существенными отличительными чертами микромагнетизма являются поведение намагниченности при низких температурах в сильных магнитных полях и наличие одноосной анизотропии. Такие данные для легированных слоистых кобальтитов в литературе отсутствуют. Монокристалл $EuBaCo_{1.9}O_{5.36}$ и легиро-

ванные слоистые кобальтиты имеют структурные дефекты, которые влияют на сверхобменное взаимодействие между ближайшими магнитными ионами и, соответственно, на магнитный порядок. При этом в $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ магнитный момент имеют только ионы Co^{3+} . В легированных кобальтитах могут присутствовать другие $3d$ -ионы, взаимодействия с которыми дают дополнительный вклад в обменную энергию и влияют на магнитное состояние этих соединений.

6. ВЫВОДЫ

На основании температурных и полевых зависимостей намагниченности в области $T < 300$ К можно заключить, что в монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ реализуется ферримагнитная структура, которая при низких температурах $T < 30$ К и в сильных магнитных полях имеет свойства микромагнитного состояния. В слабых магнитных полях и при высоких температурах он ведет себя как обычный ферримагнетик. Наличие АФМ- и ФМ-взаимодействий связано с разной симметрией окружения ионов Co^{3+} в перовскитоподобной структуре и с изменением спинового состояния ионов кобальта при понижении температуры. Переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние возможен только из состояния коллинеарного упорядочения [42]. В монокристалле $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ температура Нееля $T_N = 418$ К выше значения $T_C = 242$ К [20], поэтому мы полагаем, что в переходной температурной области спины в АФМ-подрешетках упорядочены коллинеарно.

В сильных магнитных полях при понижении температуры происходят изменения направления спинов и монокристалл проявляет все признаки микромагнетизма [25, 36, 37]. При $T = 2$ К наблюдается большое различие значений намагниченности $M(\text{ZFC})$ и $M(\text{FC})$ из-за однонаправленной магнитной анизотропии, которая стремится установить намагниченность по всему объему в направлении приложенного при охлаждении магнитного поля. Подрешетки перестраиваются, чтобы уменьшить псевдодипольное взаимодействие. Характерными признаками микромагнитного состояния являются также сдвиг петли гистерезиса, сохранение гистерезисных явлений $M(H)$ и отсутствие насыщения намагниченности в сильных магнитных полях. При низких температурах под воздействием сильных магнитных полей происходит спиновый ориентационный переход [35]. Изменение направлений легких

осей спинов приводит к ориентационному переходу от одной ферримагнитной структуры к другому неколлинеарному упорядочению. Сравнение магнитных свойств монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.36}$ и легированных слоистых кобальтитов показало, что причиной реализации состояния микромагнетизма при низких температурах являются дефекты, приводящие к фрустрации обменных взаимодействий между ближайшими магнитными моментами, и изменение спиновых состояний ионов Co^{3+} .

Авторы признательны Н. Г. Бебенину за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330) и при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-02-00577).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., *J. Sol. St. Chem.* **142**, 247 (1999).
2. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
3. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo et al., *Phys. Rev. B* **61**, R 13325 (2000).
4. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet et al., *Phys. Rev. B* **65**, 180405 (2002).
5. D. D. Khalyavin, *Phys. Rev. B* **72**, 134408 (2005).
6. Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, *УФН* **179**, 837 (2009).
7. Д. Б. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1966).
8. Р. Карлинг, *Магнетохимия*, Мир, Москва (1989).
9. M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 5309 (1996).
10. A. K. Kundu, V. Pralong, B. Raveau et al., *J. Mater. Sci.* **46**, 681 (2011).
11. Yu. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, V. I. Fedorov et al., *Phys. Rev. B* **71**, 184105 (2005).
12. H. Kubo, K. Zenmyo, M. Itoh et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 581 (2004).
13. M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1729 (2003).
14. M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 104708 (2006).

15. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227201 (2003).
16. B. Raveau, M. D. M. Seikh, V. Pralong et al., *Bull. Mater. Sci.* **32**, 305 (2009).
17. S. Roy, M. Khan, Y. Q. Guo et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064437 (2002).
18. J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press (1952).
19. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *ФТТ* **59**, 517 (2017).
20. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *ФТТ* **60**, 80 (2018).
21. S. V. Telegin, A. Yu. Zuev, S. V. Naumov et al., *J. Chem.* **2017**, ID 3057873 (2017).
22. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, *Ферромагнетизм*, Гостехиздат, Москва–Ленинград (1948).
23. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, Москва (1976).
24. B. Raveau, Ch. Simon, and V. Pralong, *Sol. St. Comm.* **139**, 301 (2006).
25. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*, Мир, Москва (1983).
26. E. P. Amaladass, N. Thirumurugan, A. T. Satya et al., *J. Phys.: Condens. Mater.* **25**, 436001 (2013).
27. N. Thirumurugan, A. Bharathi, and A. Arulraj, *Mat. Res. Bull.* **47**, 941 (2012).
28. T. Sarkar, V. Pralong, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **83**, 214428 (2011).
29. M. Baran, V. I. Gatal'skaya, R. Szymczak et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8853 (2003).
30. Md. M. Seikh, A. K. Kundu, V. Caignaert et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 093916 (2011).
31. A. Banerjee, K. Kumar, and P. Chaddah, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 026002 (2009).
32. Е. В. Мостовщикова, С. В. Наумов, Н. И. Солин и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 235 (2016).
33. P. A. Beck, *J. Less Comm. Met.* **28**, 193 (1972).
34. P. A. Beck, *Met. Mat. Trans. B* **2**, 2015 (1971).
35. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*, Мир, Москва (1987).
36. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во физич. ф-та МГУ, Москва (2003).
37. K. H. Fischer, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 13 (1985).
38. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
39. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 44 (2016).
40. Md. Motin Seikh, Asish K. Kundu, V. Caignaert et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 093916 (2011).
41. С. В. Телегин, С. В. Наумов, О. Г. Резницких и др., *ФТТ* **57**, 2222 (2015).
42. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).