

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И НАМАГНИЧЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

Н. В. Казак^a, М. С. Платунов^{a}, Н. Б. Иванова^b, Ю. В. Князев^a,
Л. Н. Безматерных^a, Е. В. Еремин^a, А. Д. Васильев^{a,b}, О. А. Баюков^a,
С. Г. Овчинников^{a,b,c}, Д. А. Великанов^a, Я. В. Зубавичус^d*

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

^b Сибирский федеральный университет
660074, Красноярск, Россия

^c Красноярский государственный аэрокосмический университет
660014, Красноярск, Россия

^d Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 2012 г.

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств монокристаллов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$. При комнатной температуре обнаружена ромбическая симметрия с пространственной группой $R\bar{3}m$. Измерения статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости выявили две магнитные аномалии при $T_1 = 33$ К, $T_2 = 10$ К и магнитную анизотропию типа «легкая ось». Величина эффективного магнитного момента указывает на высокоспиновое магнитное состояние иона Co^{2+} . При низких температурах обнаружен спин-флоп-переход при $H_{sf} = 23$ кЭ. Получены спектры EXAFS на K -крае поглощения Co при различных температурах, проанализированы температурные изменения параметров локального окружения кобальта, определены эффективные расстояния Co–Co и Co–O. Проведен анализ магнитных взаимодействий с использованием модели косвенной связи.

DOI: 10.7868/S0044451013070122

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксибораты переходных металлов на протяжении многих лет вызывают большой интерес в силу уникального сочетания магнитных, оптических, магнитоупругих, магнитооптических и резонансных свойств. В последнее время интерес к данным материалам также связан с поиском новых мультиферроиков. Так, в ряде боратов $\text{ReFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (Re — редкоземельный металл) недавно было обнаружено сегнетоэлектрическое упорядочение, совпадающее со спин-ориентационным переходом [1, 2]. Другое направление исследований связано с эффектами взаимосвязи зарядовых, спиновых и орбиталь-

ных степеней свободы под действием высоких давлений. Недавние исследования магнитных оксиборатов M^{3+}VO_3 ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{V}$) выявили резкий сдвиг края оптического поглощения, сопровождающийся коллапсом магнитного момента иона Fe^{3+} [3, 4].

Кристаллы синтетических боратов обладают целым рядом перспективных физических свойств и рассматриваются как потенциальные объекты для практического применения в качестве магнитоуправляемых акустических фильтров, детекторов ионизирующего излучения, генераторов, частотных преобразователей и т. д. [5, 6].

Несмотря на многообразие, эти соединения характеризуются рядом общих свойств: низкой симметрией кристаллической решетки (в основном моноклинной или ромбической); сложным содержанием элементарной ячейки, наличием как сугубо кова-

*E-mail: platunov@iph.krasn.ru

лентных химических связей внутри борокислородных анионных групп, так и сравнительно слабых ионных связей между катионом и соответствующей анионной группой. Последнее обстоятельство способствует локализации носителей и диэлектрическому основному состоянию.

Наличие неэквивалентных кристаллографических позиций и различная вероятность их заполнения металлическими ионами одного (М) или разного (М, М') сорта позволяют наблюдать магнитное поведение разного типа: от дальнего магнитного порядка в гомометаллических оксиборатах (М = М') [7–9] до состояния спинового стекла в гетерометаллических соединениях (М ≠ М') [10, 11].

Ортобораты с химической формулой $M_{3-x}M'_xV_2O_6$ (М, М' = Со, Мп, Ni, Mg, Cu, Cd) обладают ромбической (пространственная группа $Pnmm$), триклинной ($P\bar{1}(2)$) или моноклинной ($P2_1/c$) сингонией (табл. 1). Ромбические бораты $M_3V_2O_6$ изоструктурны минералу котоиту (kotoite). Известны четыре гомометаллических (М = М') котоита: $Co_3V_2O_6$, $Ni_3V_2O_6$, $Mn_3V_2O_6$, $Mg_3V_2O_6$ [12–16]. В литературе имеется крайне скудная информация о свойствах данных материалов, где затронуты, в основном, кристаллохимические аспекты. В работе [14] проведено исследование кристаллической структуры монокристаллов котоитов с М = М' = Mg, Со, Ni. В работе определены координаты атомов, межатомные расстояния, а также параметры изотропного и анизотропного смещений атомов Mg, Со, Ni, V, O. Недавно в работах [17, 18] было доложено о синтезе и исследовании структуры замещенных котоитов на основе кобальта $Co_{3-x}Ni_xV_2O_6$. Обнаружено, что до уровня замещения $x = 2.0$ образуется ромбическая фаза, изоструктурная $Co_3V_2O_6$. Из табл. 1 следует, что изменение параметров решетки в ряде ромбических котоитов коррелирует с ростом ионного радиуса двухвалентного иона. В случае $M^{2+} = Cu$ происходит понижение симметрии до триклинной [19, 20]. Частичное замещение ионов Cu^{2+} ионами $M'^{2+} = Co, Ni, Cd$ вызывает переход в моноклинную фазу [21–24].

Магнитные исследования гомометаллических $Co_3V_2O_6$, $Ni_3V_2O_6$, $Mn_3V_2O_6$ показали, что эти материалы испытывают переход в антиферромагнитное состояние с установлением дальнего магнитного порядка (табл. 2) [13]. Величины эффективного магнитного момента имеют значения, типичные для двухвалентных ионов Со, Ni, Мп. Магнитная структура $Co_3V_2O_6$ и $Ni_3V_2O_6$ была изучена в работах [13, 25] при температурах выше

и ниже магнитного перехода с использованием нейтронной дифракции. Низкотемпературная модель предполагает существование магнитной сверхячейки $2a \times b \times 2c^*$, которая в четыре раза больше кристаллографической. Авторы предполагают наличие спиновой конфигурации, согласно которой магнитные моменты ионов кобальта, упорядоченные ферромагнитно вдоль оси b , направлены перпендикулярно оси a .

Магнитные исследования медных оксиборатов $Cu_{3-x}M'_xV_2O_6$ (М' = Со, Ni, Cd; $x = 0.0, 1.0$) более многочисленны. Комплексное изучение магнитных, калорических и резонансных свойств, а также измерения рассеяния нейтронов и спиновой релаксации показали, что в $Cu_3V_2O_6$ реализуется сложная магнитная структура, включающая в себя как одиночно взаимодействующие спины (синглетная фаза), так и кластеры из нескольких спинов (магнитоупорядоченная фаза). При температурах ниже 10 К происходит переход в состояние, которое является суперпозицией этих двух фаз [20, 26]. Интересно, что изоструктурные $Cu_2CoV_2O_6$ и $Cu_2NiV_2O_6$ демонстрируют совершенно разное магнитное поведение. Первый проявляет свойства фрустрированной магнитной системы и испытывает переход в состояние спинового стекла ($T_{sf} = 5$ К), в то время как второй показывает свойства магнитоупорядоченной системы ниже $T_N = 15$ К. Такое различие в свойствах объясняется сильной конкуренцией обменных взаимодействий внутри и между магнитными полосами, сформированными шестью рядами магнитных ионов $Cu-Co(Ni)-Cu-Cu-Co(Ni)-Cu$. Высокая чувствительность магнитной системы к типу магнитного иона и его пространственному расположению внутри полосы приводит к установлению неустойчивого баланса магнитных связей.

Ранее нами были подробно изучены кристаллическая структура, магнитные и транспортные свойства оксиборатов со структурой людвигита на основе кобальта: Co_3VO_5 и $Co_{3-x}Fe_xVO_5$. Измерения намагниченности, проведенные в разных кристаллографических направлениях, позволили обнаружить сильную магнитную кристаллографическую анизотропию типа «легкая ось» и экстраординарный рост коэрцитивного поля при введении железа в монокобальтовый людвигит [27–29]. В людвигитах переходные ионы Со и Fe обладают двух- и трехвалентной степенями окисления и занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции. В отличие от них, в котоите $Co_3V_2O_6$ ионы кобальта находятся только в двухвалентном состоянии (Co^{2+}) и занимают две кристаллографически неэквивалентные

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки оксидов $M_3V_2O_6$

		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α, β, γ	$V, \text{Å}^3$
$Ni_3V_2O_6$	Монокристаллы [12, 14]	$Pn\bar{m}n$ 4.459	5.396	8.297	—	199.63
	Поликристаллы [13]	4.490	5.395	8.391		
$Mg_3V_2O_6$	Монокристаллы [14, 15]	$Pn\bar{m}n$ 4.497	5.398	8.416	—	204.29
$Co_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	$Pn\bar{m}n$ 4.529	5.462	8.436	—	208.68
	Монокристаллы [14, 15]					
$Mn_3V_2O_6$	Поликристаллы [13] [16]	$Pn\bar{m}n$ 4.648	5.675	8.695	—	229.35
		4.646	5.658	8.740		
$Co_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [17]	$Pn\bar{m}n$ 4.504	5.444	8.404	—	206.06
$CoNi_2V_2O_6$	Поликристаллы [18]	$Pn\bar{m}n$ 4.478	5.419	8.352	—	202.67
$Cu_3V_2O_6$	Монокристаллы [19, 20]	$P\bar{1}(2)$ 3.344	19.757	19.587	$\alpha = 88.91^\circ$ $\beta = 70.05^\circ$ $\gamma = 69.93^\circ$	1135.46
$Cu_2CoV_2O_6$	Поликристаллы [21]	$P2_1/c$ 3.225	14.849	9.114	$\beta = 93.69^\circ$	435.55
	Монокристаллы [22]					
$Cu_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [23]	$P2_1/c$ 3.205	14.838	9.064	$\beta = 93.77^\circ$	430.11
$Cu_2CdV_2O_6$	Поликристаллы [24]	$P2_1/c$ 3.419	15.137	9.31	$\beta = 93.05^\circ$	481.14

Примечание. Для удобства восприятия и единства обозначений мы переобозначили параметры решетки a^* , b^* , c^* для ромбической фазы, найденные в литературе ($a \rightarrow b^*$, $b \rightarrow c^*$, $c \rightarrow a^*$).

Таблица 2. Магнитные параметры котоитов $M_3V_2O_6$: T_{ord} — температура магнитного перехода T_N или T_{sg} , Θ — парамагнитная температура Кюри, μ_{eff} — эффективный магнитный момент, приходящийся на один ион

		T_{ord}, K	Θ, K	$\mu_{eff}, \mu_B/\text{ion}$
$Ni_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	49	−5	3.07
$Co_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	30	−63	5.29
$Mn_3V_2O_6$	Поликристаллы [13]	3	−185	6.18
$Cu_3V_2O_6$	Монокристаллы [19]	9.8	−422	1.05–1.54
$Cu_2CoV_2O_6$	Поликристаллы [21]	5	−65.7	5.83
$Cu_2NiV_2O_6$	Поликристаллы [23]	15	−36.8	3.44
$Cu_2CdV_2O_6$	Поликристаллы [24]	9.8	−47.4	—

позиции, что сильно упрощает интерпретацию магнитных данных.

Следует заметить, что подавляющая часть проведенных ранее магнитных исследований выполнена на поликристаллических образцах (см. табл. 2). Отсутствие магнитных измерений с использованием монокристаллов оставляет сомнения в изотроп-

ности магнитных параметров и температур переходов, с учетом сильно анизотропных свойств родственных людовигитов. В связи с этим, данная работа посвящена изучению магнитных свойств и исследованию магнитной анизотропии в монокристаллическом $Co_3V_2O_6$.

Сложный сценарий магнитного поведения окси-

боратов в значительной мере зависит от конфигурации локальных межкатионных взаимодействий, которые, в свою очередь, выступают как следствие локальной атомной структуры. Проблема связи микроструктуры твердотельных оксидных материалов с интегральными физическими свойствами в целом представляет собой одну из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. В качестве метода, позволяющего получить необходимую информацию о локальном атомном окружении, выступает основанная на синхротронном излучении рентгеновская спектроскопия поглощения. Этот метод имеет достаточную чувствительность, чтобы исследовать изменения локальной структуры на микроуровне при различных внешних воздействиях [30]. Две части спектра рентгеновского поглощения — ближняя тонкая (XANES) и протяженная тонкая (EXAFS) — структуры рентгеновского поглощения дают взаимодополняющую информацию. Метод EXAFS позволяет получить информацию о межатомных расстояниях, дать оценку координационным числам и определить тип лигандов [31]. В то же время XANES содержит информацию об электронном состоянии поглощающего атома: его валентности, плотности электронных состояний, полной геометрии окружения (включая углы связи) [32].

Насколько нам известно, экспериментальные исследования оксидоборатов переходных металлов методами XANES- и EXAFS-спектроскопии к настоящему моменту времени еще не проводились. Также не существует теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению локальной атомной структуры данных материалов и ее эволюции в зависимости от внешних воздействий. Поэтому исследования локальной атомной структуры монокристалла $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ выше и ниже температуры магнитного перехода представляют несомненный интерес.

2. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

Монокристаллические образцы катоита $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава 55 массовых процентов ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2.1 \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 0.7 \cdot \text{Li}_2\text{O}$) и 45 массовых процентов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, приготовленного в платиновом тигле. После четырехчасовой гомогенизации при $T = 1100^\circ\text{C}$ раствор-расплав быстро охлаждался до $T = 980^\circ\text{C}$, и далее температура понижалась со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{сут}$. Процесс роста кристаллов длился примерно трое суток. Полученные образцы

Таблица 3. Данные рентгеновской дифракции для $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

Химическая формула	$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$
Длина волны, Å	0.71073
Размеры кристалла, мм ³	$0.37 \times 0.22 \times 0.03$
Температура, К	296
Кристаллическая структура	Ромбическая
Пространственная группа	$Pn\bar{m}(58)$
a , Å	4.5287(6)
b , Å	5.4614(8)
c , Å	8.4391(12)
$\alpha = \beta = \gamma$	90.000°
V , Å ³	208.72(5)
Z	2
Плотность (рассчитанная), г/см ³	2.50771
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	5.867
$F(000)$	148
Θ	$4.45^\circ - 29.39^\circ$
Коррекция	Гауссова
Метод подгонки	Метод наименьших квадратов
Степень согласования	1.039
Индекс R1	0.0286
Индекс wR2	0.0449

темно-малинового цвета имели форму наклонных призм и были оптически прозрачны. Размеры полученных кристаллов достигали $1.2 \times 5.0 \times 23.0$ мм³.

Исследование кристаллической структуры выполнено с помощью рентгеновского монокристаллографического автодифрактометра Bruker SMART APEX II при комнатной температуре (CCD-детектор). Использовалось K_α -излучение Mo. Кристаллическая структура была определена с использованием программного обеспечения SHELXTL [33]. Измерения показали, что кристаллическая структура $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ относится

к ромбической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 3 и находятся в хорошем согласии с данными работы [15]. Рассчитанная плотность $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ равна 2.51 г/см^3 . Координаты атомов и тепловые параметры приведены в табл. 4.

В структуре котоита $3d$ -катионы, находящиеся в октаэдрическом окружении кислорода, располагаются вдоль кристаллографической оси b . Атомы кобальта занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции, Co1 ($2a$) и Co2 ($4f$). Атомы кислорода также имеют две позиции, O1 и O2. Атом бора окружен тремя атомами кислорода и формирует плоский треугольный анион $(\text{BO}_3)^{3-}$. Каждый анион $(\text{BO}_3)^{3-}$ связывает несколько октаэдров CoO_6 . Определенные по данным рентгеновской дифракции межатомные расстояния приведены в табл. 5. Среднее расстояние В–О и угол связи В–О–В равны соответственно 1.386 \AA и 119.92° , что хорошо согласуется с тригональной геометрией BO_3 -группы. Расстояния Co–O находятся в интервале 2.073 – 2.126 \AA для иона Co1 и 2.067 – 2.169 \AA для иона Co2. Углы связей O–Co1/Co2–O находятся в интервале 66.66° – 113.34° для Co1 и 81.56° – 105.50° для Co2. Октаэдры имеют разную степень искажения. Вокруг иона Co1 октаэдр сжат, в то время как вокруг Co2 — вытянут, и кроме тетрагонального имеется еще и ромбическое искажение.

Аналогично варвикитам и людвигитам, кристаллическую структуру котоита удобно представить в виде структурных единиц, соединенных друг с другом в объемный каркас и распространяющихся вдоль выделенного направления. Атомы кобальта в позициях 2–1–2 объединены в треугольники, которые соединяются между собой вершиной Co1 и распространяются вдоль кристаллографической оси b , образуя бесконечные цепочки (рис. 1). Ионы Co1 принадлежат двум соседним треугольникам одновременно. Расстояния между ионами внутри треугольной цепочки Co1–Co2 и Co2–Co2 практически одинаковы и равны соответственно 3.151 и 3.146 \AA . Наименьшее расстояние между цепочками равно 3.48 \AA и соответствует расстоянию Co1–Co2.

3. СПЕКТРОСКОПИИ XANES И EXAFS

Эксперименты по измерению рентгеновских спектров K -края поглощения кобальта (EXAFS и XANES) проведены в НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурного материаловедения» (накопитель Сибирь-2). Режим накопителя 2.5 ГэВ

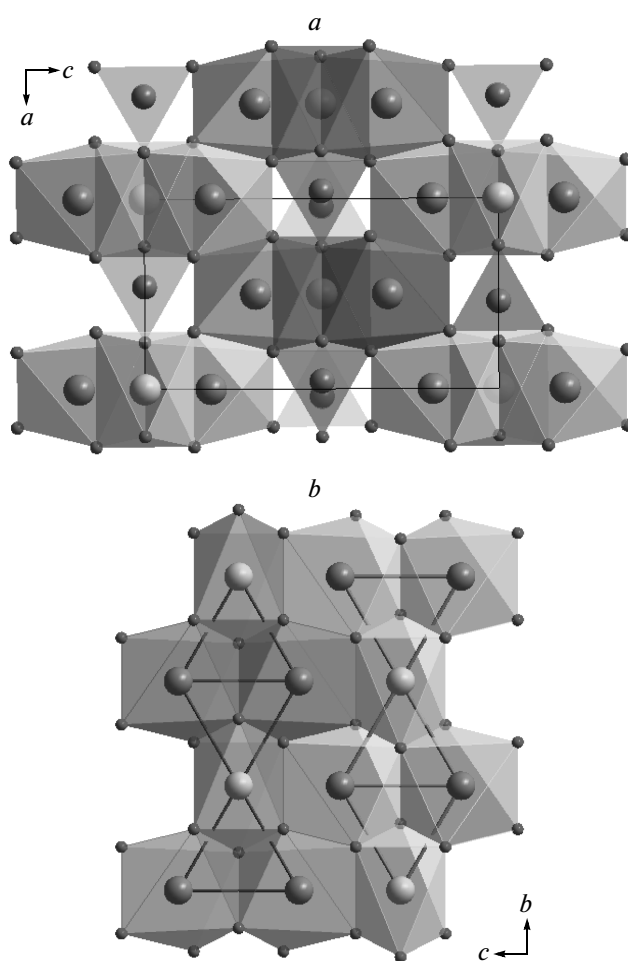


Рис. 1. Кристаллическая структура котоита $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в проекции на плоскость ac (a) и bc (b). Большие светлые и темные кружки — ионы кобальта в позициях 1 и 2, средними кружками изображены ионы бора, маленькими — ионы кислорода. Прямоугольник изображает элементарную ячейку

при среднем электронном токе 80 мА . Спектры поглощения записывались методом на пропускание, в качестве монохроматора использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение $\Delta E/E \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами с воздушным наполнением, подключенными к цифровым пикоамперметрам Keithley-6487. Шаг сканирования в области XANES составлял около 0.5 эВ , в области EXAFS сканирование осуществлялось с равномерным шагом в шкале модулей волновых векторов фотоэлектро-

Таблица 4. Координаты атомов ($\times 10^4$) и тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) для $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co1	0	0	0	79.4	56.4	97.4	-3.3	0	0
Co2	0	5000	1864.25	91.3	71.3	66.3	-2.617	0	0
O1	3019.4	2076.3	1384.2	111.8	122.9	102.8	-4.7	5.7	10.7
O2	2476.5	-3192.4	0	101.13	103.13	114.11	1.1	0	0
B	-4593.9	7457.7	0	122	54.19	132.19	18.14	0	0

Таблица 5. Длины связей, углы, сумма валентных связей и индекс искажения для $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Координация кобальта			
Co1-O1	2.1258(17) \AA	Co2-O2i	2.1695(17) \AA
Co1-O2v	2.0728(22) \AA	Co2-O1ii	2.0678(17) \AA
Co1-O1v	2.1258(17) \AA	Co2-O1iii	2.1409(17) \AA
Co1-O1ix	2.1258(17) \AA	Co2-O2iv	2.0678(17) \AA
Co1-O2	2.0728(2) \AA	Co2-O2v	2.1696(16) \AA
Co1-O1vi	2.1258(17) \AA	Co2-O1	2.1409(17) \AA
O1-Co1-O2v	84.224(45)°	O1iv-Co2-O1	105.50(4)°
O2-Co1-O1	95.78(7)°	O1ii-Co2-O1iv	88.72(10)°
O2-Co1-O1ix	84.22(7)°	O1iv-Co2-O1	90.20(4)°
O1ix-Co1-O2v	95.776(45)°	O1iv-Co2-O2v	92.559(49)°
O1v-Co1-O2v	95.776(45)°	O1ii-Co2-O1iii	90.20(4)°
O1-Co1-O1v	113.34(9)°	O1ii-Co2-O1	105.50(4)°
O2-Co1-O1v	84.22(7)°	O1-Co2-O2v	81.566(45)°
O1ix-Co1-O1v	66.66(9)°	O1iii-Co2-O2v	82.656(46)°
O1vi-Co1-O2v	84.224(45)°	O1iii-Co2-O2i	81.56(8)°
O1-Co1-O1vi	66.66(9)°	O1ii-Co2-O2i	92.57(7)°
O2-Co1-O1vi	95.78(7)°	O1-Co2-O2i	82.66(7)°
O1ix-Co1-O1vi	113.34(9)°	O2i-Co2-O2v	87.045(3)°
O1vi-Co1-O1v	180.00(11)°	O1ii-Co2-O2v	172.823(47)°
O2v-Co1-O2	180.000(86)°	O1iii-Co2-O1	158.18(9)°
O1-Co1-O1ix	180.000°	O1iv-Co2-O2i	172.83(8)°
Координация бора			
B-O1	1.3919(28) \AA	O1-B-O1vi	114.1(3)°
B-O1vi	1.392(3) \AA	O1vi-B-O2vii	122.83(16)°
B-O2vii	1.374(4) \AA	O2vii-B-O1	122.83(16)°
Индекс искажения			
(Co1)O ₆	0.011		
(Co2)O ₆	0.018		

Примечание. Коды симметрии: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (iii) $-x, 1-y, z$; (iv) $-0.5+x, 0.5-y, 0.5-z$; (v) $-x, -y, z$; (vi) $x, y, -z$; (vii) $1-x, -y, z$; (viii) $x/a, y/b, z/c$; (ix) $-x, -y, -z$.

на с $\Delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, время накопления сигнала составляло 4 с на точку.

Для проведения исследования EXAFS- и XANES-спектров из монокристаллов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ был приготовлен порошок темно-коричневого цвета, который затем наносился на тонкую каптоновую пленку с клейким слоем для достижения равномерного поглощения. Спектры были измерены при комнатной температуре, а также в области низких температур при $T = 10, 30, 40 \text{ К}$ с использованием гелиевого криорефрижератора замкнутого цикла Sumitomo Heavy Industries (Япония).

Протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения представляет собой осцилляции коэффициента рентгеновского поглощения $\mu(E)$ (E — энергия рентгеновских фотонов), возникающие в результате интерференции испускаемых поглощающим атомом первичных фотоэлектронных волн и волн, отраженных от атомов ближайшего окружения. Осциллирующая часть $\mu(E)$, нормированная на атомное поглощение, описывается интерференционной EXAFS-функцией [34]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k} f_j(k) \times \text{Im} \left\langle \frac{1}{r_j^2} \exp \left(-\frac{2r_j}{\lambda} + 2ikr_j \right) \right\rangle \exp(i\delta_j(k)), \quad (1)$$

где k — волновой вектор фотоэлектрона, который задается соотношением $k = (0.2625(E - E_0))^{1/2}$ (E_0 — энергия K -края поглощения), f_i — амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (амплитуда обратного рассеяния), N_j — число атомов в j -й координационной сфере, $\delta_j(k)$ — сдвиг фаз при отражении, r_j — мгновенное положение атома j -й сферы относительно поглощающего атома, λ — длина свободного пробега фотоэлектрона, S_0^2 — вероятность одноэлектронных процессов, формирующих EXAFS при поглощении фотона; угловые скобки означают усреднение по тепловым отклонениям атомов от положения равновесия.

Осциллирующая часть коэффициента поглощения, нормированная на атомное поглощение, определяется соотношением [36]

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)}, \quad (2)$$

где $\mu(k)$ — экспериментальный коэффициент поглощения образца, $\mu_1(k)$ — коэффициент поглощения, вызванного всеми процессами, за исключением фотоионизации электронной оболочки атома, $\mu_0(k)$ —

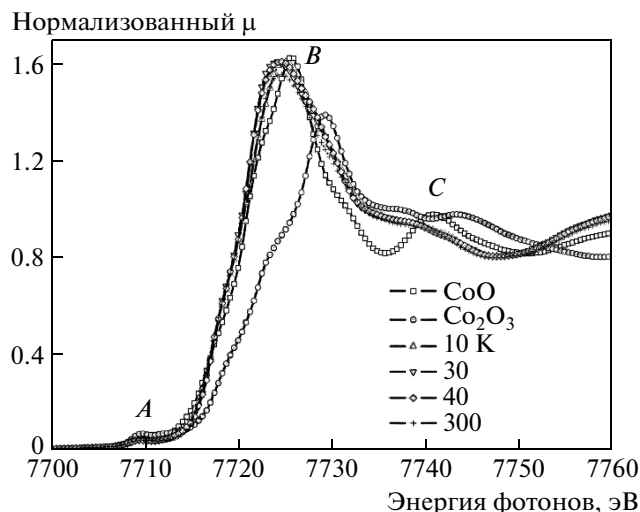


Рис. 2. Нормализованные XANES-спектры $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в сравнении со спектрами CoO (Co^{2+}) и Co_2O_3 (Co^{3+})

коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего.

После стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка K -края и выделения атомного поглощения μ_0 [35] проводилось фурье-преобразование полученных EXAFS-спектров (χ_{exp}) в интервале волновых векторов фотоэлектрона k от 2.0 до 14.5 \AA^{-1} с весовой функцией k^3 с использованием окна кайзер-бесселевской формы. Пороговая энергия ионизации E_0 выбиралась по значению максимума первой производной K -края. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов кобальта определялись путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер. Для этого сопоставлены рассчитанный EXAFS-сигнал и выделенные из полного EXAFS-спектра модули фурье-образа. Указанная нелинейная подгонка проводилась с использованием пакета программ IFFEFIT [36]. Необходимые для построения теоретического спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с использованием программы FEFF8 [37]. Начальные приближения для параметров локального окружения кобальта выбирались на основе рентгеноструктурных данных.

В качестве стандартов для анализа XANES-спектров использовались спектры оксидов CoO (Co^{2+}) и Co_2O_3 (Co^{3+}).

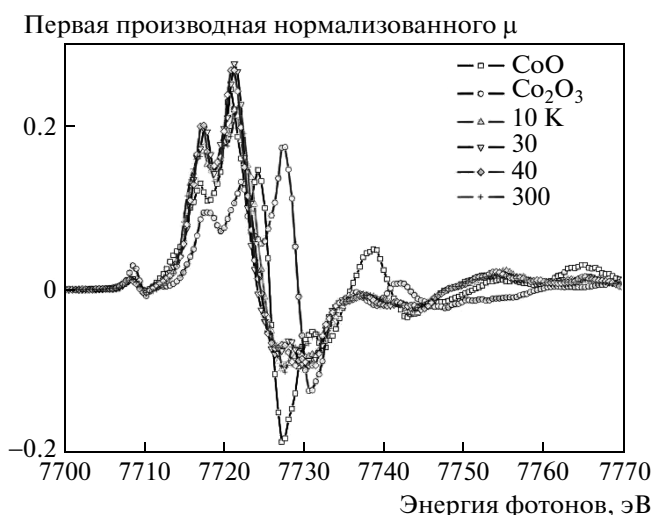


Рис. 3. Первая производная нормализованных XANES-спектров состава $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при температурах 10, 30, 40, 300 К в сравнении со спектрами Co^{2+} и Co^{3+}

На рис. 2 приведены XANES-спектры $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ на K -крае кобальта в интервале энергий 7700–7760 эВ при различных температурах. Также для сравнения показаны снятые при комнатной температуре спектры модельных соединений CoO и Co_2O_3 . Совпадение максимумов первой производной K -края поглощения (рис. 3) для CoO и исследуемого $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ указывает на то, что исследуемое соединение содержит кобальт только в двухвалентном состоянии. Этот вывод находится в полном соответствии с результатами расчета методом валентных сумм.

В области края поглощения можно выделить три особенности, показанные на рис. 2 буквами «А», «В», «С», которые можно интерпретировать как переходы фотоэлектрона, возбуждаемого с $1s$ -уровня кобальта в связанные состояния и процессы его рассеяния на локальном окружении. Особенность А, расположенная перед основным краем поглощения, соответствует квадрупольному $1s$ – $3d$ -переходу для октаэдрического окружения [38]. Интенсивность предкраевого перехода обычно очень мала, но из-за высокой плотности состояний в $3d$ -зоне и гибридизации $3d$ – $4p$ -зон этот переход экспериментально может быть обнаружен. Основной максимум поглощения В соответствует дипольно-разрешенному $1s$ – $4p$ -переходу. Максимум С в формализме многократного рассеяния отвечает резонансному рассеянию фотоэлектрона атомами кислорода в первой координационной сфере. Особенности тонкой

структуры, лежащие еще выше по энергии, имеют EXAFS-природу.

Полный количественный анализ EXAFS-спектров вызывает серьезные затруднения ввиду сложности кристаллографического устройства оксидов. В связи с этим, анализ полученных спектров был ограничен первой координационной сферой. Как видно на рис. 4, модули фурье-образов EXAFS-спектров состоят из первого пика ($r \approx 1.50$ – 2 \AA), соответствующего координационной сфере Co-O , второго пика ($r \approx 2.50$ – 3.2 \AA), соответствующего координационной сфере Co-Co , и пиков меньшей интенсивности, соответствующих эффектам многократного рассеяния и расстояниям Co-V . Интенсивный пик фурье-образа ($r \approx 5.1 \text{ \AA}$) соответствует расстояниям Co-Co (5.45 – 5.55 \AA). В структуре $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ присутствует 18 контактов Co-Co в указанном диапазоне расстояний. Высокая интенсивность этого пика, наблюдаемая даже при комнатной температуре, указывает на жесткость химических связей, формирующих данную структуру. При понижении температуры наблюдается существенный рост интенсивности пиков Co-Co в фурье-образе в соответствии с уменьшением средней амплитуды тепловых колебаний (параметров Дебая–Валлера). Для первой координационной сферы температурные изменения носят немонокотный характер: максимальная пиковая интенсивность наблюдается при $T = 40 \text{ K}$, а при последующем понижении температуры имеет место снижение интенсивности. Данное изменение является систематическим и по абсолютной величине превышает статистическую погрешность проведенных измерений.

Максимальная интенсивность пика Co-O на фурье-образе при температуре 40 К (вблизи магнитного фазового перехода) соответствует точке максимального эффективного упорядочения, учитывающего как динамическую (амплитуда тепловых колебаний), так и статическую (структурно-обусловленный разброс длин связей) составляющие.

Количественный анализ был выполнен для первого максимума фурье-образа в интервале расстояний $r = 1.0$ – 2.2 \AA и интервале волновых векторов фотоэлектрона $k = 2.0$ – 14.5 \AA^{-1} . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ближайшие расстояния Co-O можно разделить на две группы со средним значением $\langle (\text{Co1-O})_1 \rangle = 2.07$ (две связи, $N = 2$) и $\langle (\text{Co1-O})_2 \rangle = 2.12 \text{ \AA}$ (четыре связи, $N = 4$) для ионов кобальта в позиции 1. Аналогично для Co2 имеем $\langle (\text{Co2-O})_1 \rangle = 2.07$ ($N = 2$) и $\langle (\text{Co2-O})_2 \rangle = 2.15 \text{ \AA}$ ($N = 4$). Среднее расстояние

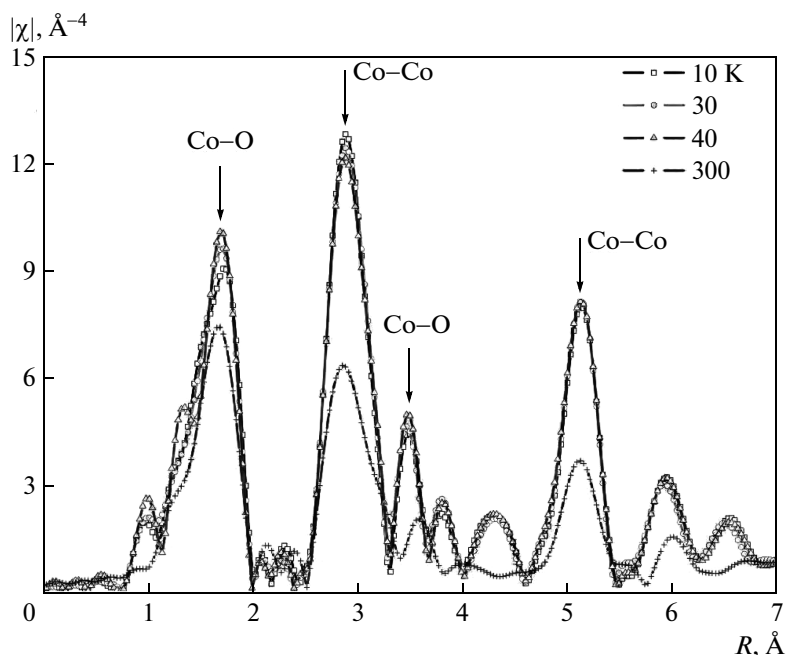


Рис. 4. Фурье-образ, выделенный из EXAFS-спектров $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при разных температурах

$\langle\text{Co-O}\rangle$ ($N = 6$) в кристалле близко к 2.11 \AA .

Анализ проводился в рамках как одно-, так и двухсферной структурных моделей, включающих в себя либо одно усредненное расстояние $\langle\text{Co-O}\rangle$ ($N = 6$), либо расстояния $(\text{Co-O})_1$ и $(\text{Co-O})_2$ соответственно с координационными числами 2 и 4. Были рассчитаны теоретические EXAFS-функции $\chi_{theor}(k)$ и проведена подгонка параметров первого пика фурье-образа. Параметры локального атомного окружения кобальта, полученные в результате лучшей подгонки EXAFS-данных, приведены в табл. 6. Односферная модель достаточно хорошо описывает наблюдаемые спектры EXAFS. Средняя длина связи $\langle\text{Co-O}\rangle$ слабо меняется с температурой и близка к 2.10 \AA в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного исследования, проведенного при комнатной температуре. Эффективные значения дебаевских параметров при этом проходят через минимум при температуре $T = 40 \text{ K}$. Использование двух неэквивалентных расстояний Co-O с координационными числами 2 и 4 в уточняемой модели приводит к улучшению сходимости для спектра, измеренного при $T = 10 \text{ K}$. В рамках этой модели можно выделить расстояния двух типов: «короткие» $(\text{Co-O})_1 = 2.02\text{--}2.09 \text{ \AA}$ и «длинные» $(\text{Co-O})_2 = 2.11\text{--}2.13 \text{ \AA}$, которые по-разному изменяются с температурой. Первое расстояние увеличивается с ростом температуры, в то время как вто-

Таблица 6. Параметры ближайшего координационного окружения кобальта, полученные из подгонки EXAFS-данных в рамках одно- и двухсферной моделей

$T, \text{ K}$	Путь рассеяния	$r, \text{ \AA}$	N	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$E_0, \text{ эВ}$	R -фактор
10	$\langle\text{Co-O}\rangle$	2.11	6	0.0058	0.1	0.008
	$(\text{Co-O})_1$	2.02	2	0.0025	-1.4	0.003
	$(\text{Co-O})_2$	2.13	4			
30	$\langle\text{Co-O}\rangle$	2.10	6	0.0055	-0.4	0.007
	$(\text{Co-O})_1$	2.03	2	0.0032	-1.2	0.006
	$(\text{Co-O})_2$	2.12	4			
	$\langle\text{Co-O}\rangle$	2.10	6	0.0054	0.3	0.011
40	$(\text{Co-O})_1$	2.06	2	0.0047	0.3	0.011
	$(\text{Co-O})_2$	2.12	4			
	$\langle\text{Co-O}\rangle$	2.10	6	0.0074	0.0	0.020
300	$(\text{Co-O})_1$	2.09	2	0.0074	0.0	0.020
	$(\text{Co-O})_2$	2.11	4			

Примечания. r — межатомные расстояния, N — координационное число, σ^2 — фактор Дебая-Валлера, E_0 — порог ионизации атома, R -фактор — величина отклонения $\chi_{theor}(k)$ от $\chi_{exp}(k)$

рое демонстрирует небольшое уменьшение. В рамках двухсферного уточнения при понижении температуры изменение дебаевских параметров носит характер монотонного уменьшения.

4. НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Исследование магнитных свойств $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ выполнено с помощью коммерческих платформ SQUID MPMS и PPMS Quantum Design. Магнитные измерения выполнены в интервале температур $T = 2\text{--}300\text{ K}$ на монокристалле в направлении внешнего поля параллельном M_{\parallel} и перпендикулярном M_{\perp} оси a кристалла.

На рис. 5 представлены кривые действительной компоненты намагниченности $M'(T)$, полученные в переменном внешнем магнитном поле ($f = 0.1\text{--}10\text{ кГц}$) при различной ориентации постоянного внешнего поля относительно кристаллографической оси a . В обоих случаях зависимость $M'(T)$ характеризуется двумя максимумами, первый из которых соответствует переходу образца в антиферромагнитное состояние с температурой $T_1 = 33\text{ K}$. Следует отметить, что температура перехода T_1 находится в хорошем согласии с магнитными данными

$T_N = 30\text{--}37\text{ K}$ [13, 25, 39]. При последующем понижении температуры видна слабая особенность при $T_2 = 10\text{ K}$. В переменном магнитном поле образец не обнаруживает дисперсию критических температур (T_1 и T_2). Измерения при различных режимах охлаждения (FC и ZFC) не выявили различия в кривых намагниченности (не приведены в работе). Видно, что направление параллельно кристаллографической оси a , которая является осью легкого намагничивания.

Анизотропия намагниченности также видна на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле (вставка на рис. 5). В широком температурном интервале со стороны высоких температур хорошо выполняется закон Кюри–Вейсса. Величины парамагнитной температуры Кюри $\Theta_{\perp} = -115\text{ K}$ и $\Theta_{\parallel} = -52\text{ K}$. Отрицательные значения температур указывают на преимущественно антиферромагнитные корреляции спинов. Величины эффективного магнитного момента, приходящегося на один ион Co^{2+} , для параллельной и перпендикулярной ориентаций внешнего поля составляют $\mu_{eff\parallel} = 4.81\mu_B$ и $\mu_{eff\perp} = 4.98\mu_B$.

На рис. 6 представлены температурные кривые намагниченности, измеренные в направлении внешнего поля параллельного оси a в полях до 50 кЭ . Экспериментальное значение магнитного момента, полученное при $T = 4.2\text{ K}$ в поле 10 кЭ , близко к соответствующему значению, найденному ранее в работах [25, 39]. С ростом напряженности магнитного поля низкотемпературный максимум слегка смещается в область низких температур, в отличие от перехода T_1 , который не зависит от поля. Из экспериментальных кривых $M(T)$ довольно трудно определить полевую зависимость T_2 . Такая зависимость более точно может быть обнаружена из температурной зависимости производной $dM/dT(T)$ (вставка на рис. 6). Видно, что с увеличением напряженности магнитного поля температура перехода T_2 быстро уменьшается, достигая значения 4 K при $H = 24\text{ кЭ}$.

На рис. 7 представлены изотермы намагниченности $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при $T = 2\text{ K}$ и двух ориентациях внешнего поля относительно оси a . Здесь обращает на себя внимание то, что обе кривые демонстрируют особенность вблизи $H_{sf} = 23\text{ кЭ}$, которую можно связать со спин-флоп-переходом. Отсутствие магнитного гистерезиса в точке H_{sf} свидетельствует об обратимости перехода. Данная особенность хорошо видна на полевой зависимости производной $dM/dH(H)$ в виде максимума при H_{sf} (нижняя вставка к рис. 7). При повышении температу-

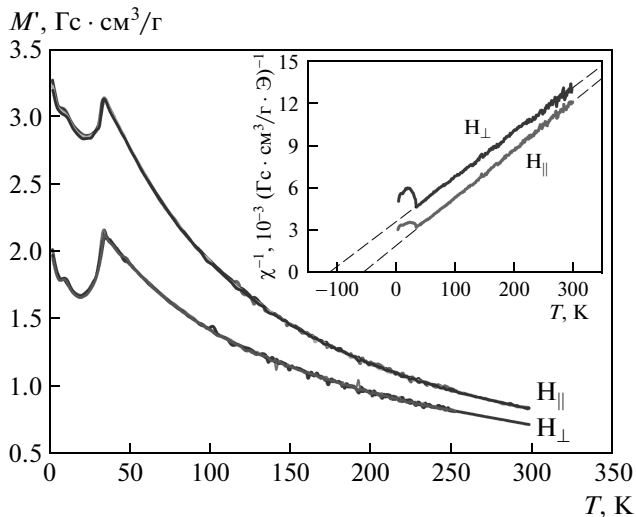


Рис. 5. Действительная компонента намагниченности $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в переменном магнитном поле ($f = 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10\text{ кГц}$). Постоянное магнитное поле ($H_{\parallel} = 10\text{ Э}$). На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, $H_{\parallel} = 500\text{ Э}$. Прямая линия — аппроксимация по закону Кюри–Вейсса

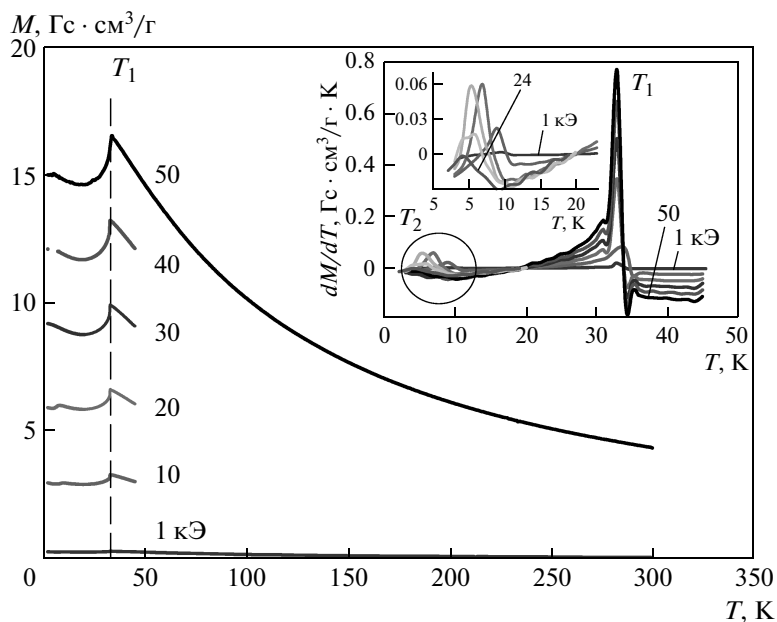


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, измеренные в интервале внешних полей $H_{\parallel} = 1\text{--}50$ кЭ. На вставке: температурные зависимости производных dM/dT . Максимумы соответствуют критическим температурам переходов T_1 и T_2 . В увеличенном масштабе приведено температурное смещение точки перехода T_2

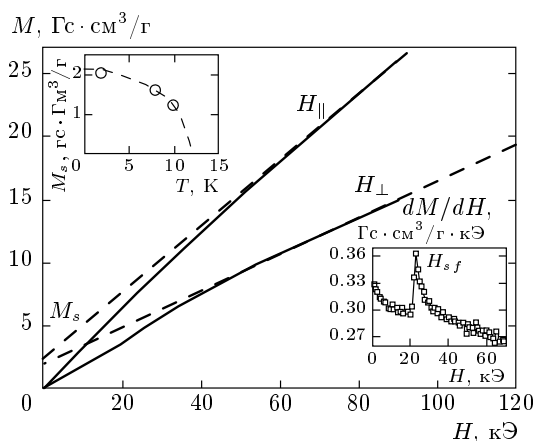


Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, полученные при различной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси a ($T = 2$ К). Штриховыми линиями показана экстраполяция кривой к нулевому полю. На вставке сверху: температурная зависимость спонтанной намагниченности. Штриховая линия проведена на «глаз». На вставке внизу: полевая зависимость производной намагниченности по полю ($H \parallel a$, $T = 2$ К). Спин-флоп-переход $H_{sf} = 23$ кЭ

происходит значительное уширение максимума, переход становится сглаженным, однако его мож-

но наблюдать вплоть до температуры 10 К. В полях выше H_{sf} кривые намагниченности обнаруживают существование спонтанного магнитного момента и намагниченность может быть описана выражением $M = M_0 + \chi_{\perp} H$. Величина $M_0 = 0.11 \mu_B$ на формульную единицу при $T = 2$ К. С ростом температуры M_0 уменьшается (верхняя вставка к рис. 7). При $T = 20$ К и выше кривые намагничивания линейны без каких-либо особенностей. Магнитная восприимчивость в антиферромагнитной фазе для поля параллельного и перпендикулярного оси a равна соответственно $\chi_{\parallel} = 1.47 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{Э}$ и $\chi_{\perp} = 0.87 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{Э}$ в расчете на формульную единицу. В области $T \geq 40$ К кривые $M(H)$ линейны и соответствуют парамагнитному поведению.

5. АНАЛИЗ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Проведем анализ обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи. Теоретические основы этой модели изложены в работах [40, 41]. Практическое приложение модели к $3d$ -катионам в магнитодиэлектриках показано в работе [42]. Ранее подобный расчет был проведен нами

для людвицитов $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ и показал хорошее согласие с экспериментом [28].

В вычислениях ограничимся приближением ближайших соседей, т.е. будем рассматривать взаимодействия только по коротким связям Co-O-Co , пренебрегая длинными связями Co-O-Co-O-Co и Co-O-V-O-Co . С точки зрения косвенной обменной связи, в структуре котоита имеются четыре типа обменных взаимодействий: 93° , 95° , 112° , 123° , которые описываются интегралами

$$\begin{aligned}
 J1 &= J_{12}^{95^\circ} = -\frac{1}{9}c \left[\left(\frac{8}{3}b + c \right) U - \left(4b + \frac{1}{2}c \right) J_{in} \right] \approx -2.16 \text{ К}, \\
 J2 &= J_{12}^{112^\circ} = -\frac{1}{27}bc(4U - J_{in})(1 + 2 \cos 65^\circ) \times \\
 &\quad \times |\cos 112^\circ| \approx -1.2 \text{ К}, \\
 J3 &= J_{22}^{93^\circ} = -\frac{32}{27}bcU \approx -15.44 \text{ К}, \\
 J4 &= J_{22}^{123^\circ} = -\frac{1}{9} \left(\frac{32}{9}b^2U - c^2 J_{in} \right) \times \\
 &\quad \times |\cos 123^\circ| \approx -5.44 \text{ К}.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Здесь верхний индекс обозначает угол косвенной связи, а нижний — номер кристаллографической позиции; b и c — параметры электронного переноса соответственно по σ - и π -связям; U — энергия электронного возбуждения лиганд-катион; J_{in} — интеграл внутриатомного обмена (энергия Хунда), $\cos 65^\circ$ призван описать угловую зависимость электронного переноса при повороте координационного октаэдра относительно своей главной оси, $|\cos 112^\circ|$ и $|\cos 123^\circ|$ учитывают углы косвенной связи. Интеграл катион-катионного взаимодействия является суммой взаимодействий индивидуальных $3d$ -орбиталей.

Октаэдры соседних катионов, имеющие общие ребра, обуславливают обменную связь с углом 95° $J1$ и связь с углом 93° $J3$. Октаэдры, связанные общим атомом кислорода, допускают косвенную связь под углом 112° $J2$ и связь под углом 123° $J4$ (рис. 8). В качестве примера рассмотрим вклады в интеграл катион-катионного обменного взаимодействия $J1$. Катион Co1 располагается в сжатом кислородном октаэдре, в связи с чем, согласно представлениям теории кристаллического поля, его d_{xy} -орбиталь двукратно занята. Седьмой электрон равновероятно заселяет d_{xz} - и d_{yz} -орбитали, каждая из которых может быть заселена либо однократно, либо двукратно $\frac{1}{2}(\uparrow + \uparrow\downarrow)$. Вокруг узла Co2 октаэдр вытянут, в связи с чем его d_{xz} - и d_{yz} -орбитали заняты дву-

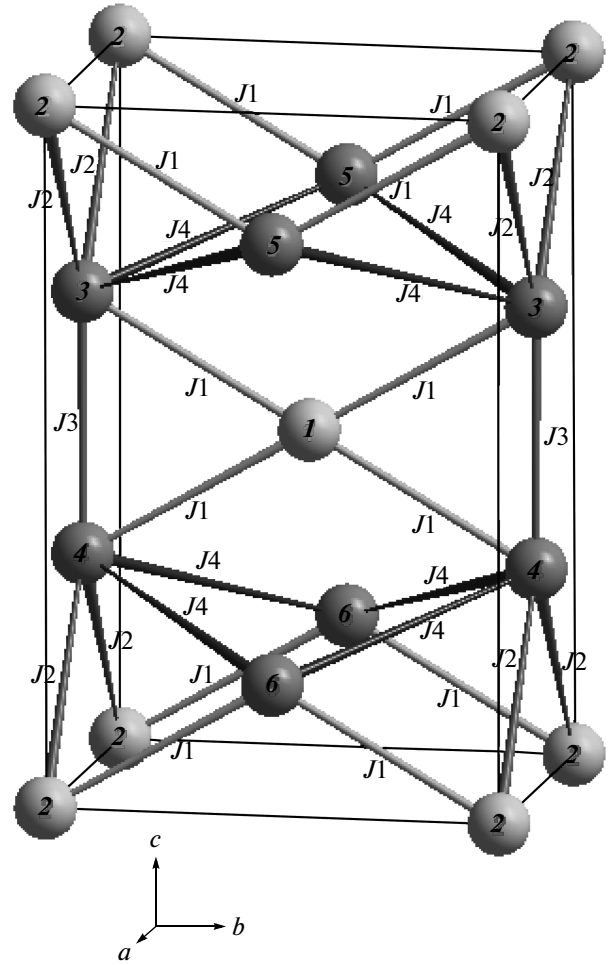


Рис. 8. Схема косвенных обменных взаимодействий. Светлые кружки обозначают ионы Co1 , темные — Co2 . Цифрами показана принадлежность кристаллографических позиций к магнитным подрешеткам

кратно, а орбиталь d_{xy} — однократно. За локальные оси z приняты короткая ось октаэдра Co1O_6 и длинная ось октаэдра Co2O_6 . Зная локальные оси, формы $3d$ -орбиталей, их заселенность для каждого катиона и геометрию взаимного расположения соседних октаэдров, определяем разрешенные симметрией перекрывания орбиталей взаимодействующих катионов. На рис. 9а приведены конфигурации индивидуальных $3d$ -орбиталей при косвенной связи Co1-Co2 с углом 95° через два кислорода при разрешенных симметрией решетки электронных переносах и выражения обменных интегралов индивидуальных орбиталей. Видно, что интеграл взаимодействия состоит как из положительных, так и из отрицательных вкладов. Используя известные для

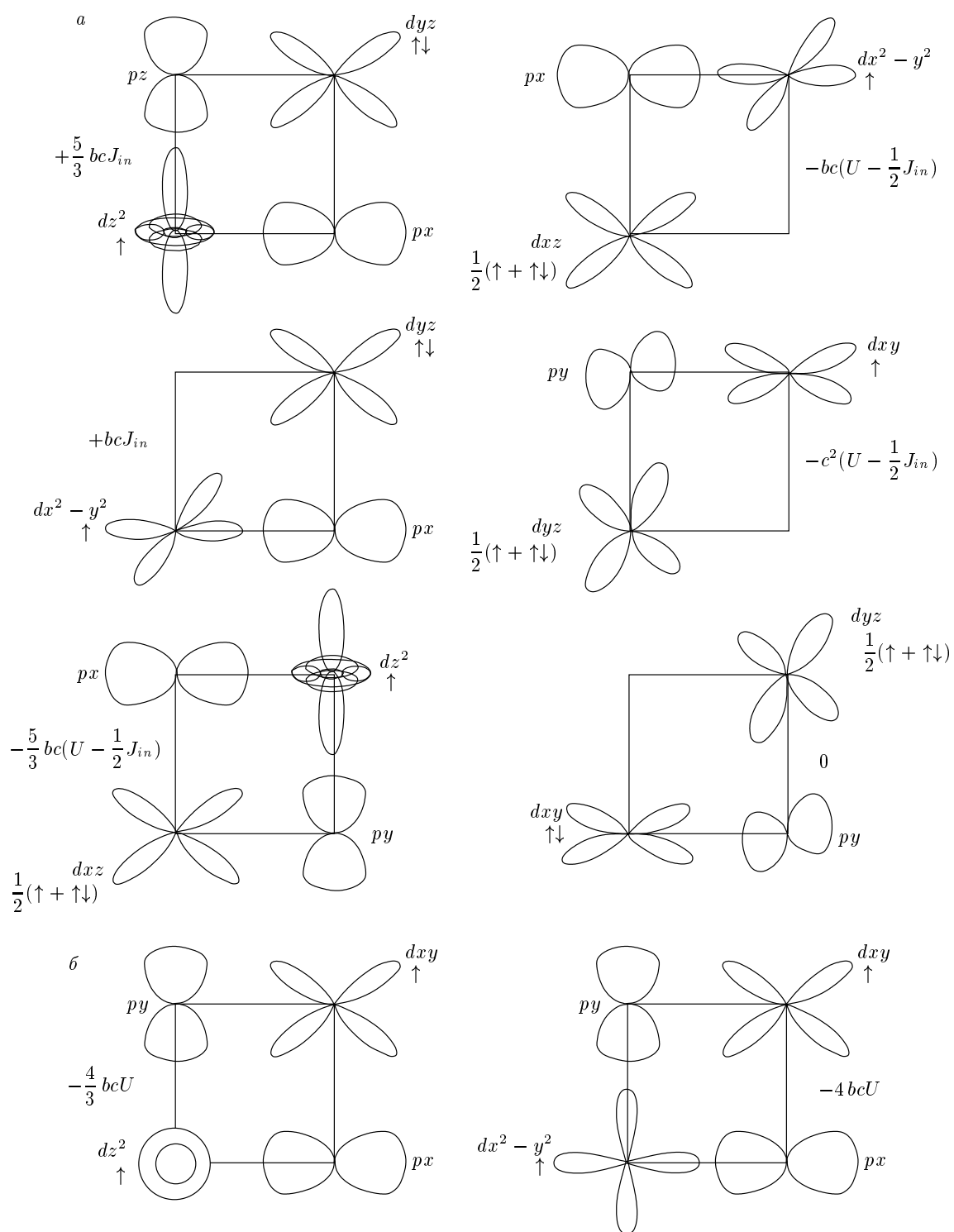


Рис. 9. Схема взаимодействующих 3d-орбиталей катионов а) Co1-Co2 и б) Co2-Co2, участвующих соответственно в косвенных связях под углом 90° $J1$ и $J3$, и вклады индивидуальных орбиталей в катион-катионное взаимодействие

структуры шпинели, октаэдрические позиции которой имеют сравнимые с котоитом межионные расстояния, значения параметров $b = 0.02$, $c = 0.01$, $U = 5.6$ эВ, $J_{in} = 2.2$ эВ [42], приходим к оценочным значениям параметров катион-катионного обменного взаимодействия, указанным в формуле (3) справа.

Наиболее слабыми являются взаимодействия $J1$ и $J2$, которые носят преимущественно антиферромагнитный характер. Однако они ослаблены ферромагнитными взаимодействиями, возникающими за счет перекрытия однократно занятых e_g -орбиталей подрешетки (Co1) и двукратно занятых t_{2g} -орбиталей подрешетки (Co2). Наиболее сильными являются антиферромагнитные взаимодействия $J3$ и $J4$, соответствующие обменной связи Co2–Co2. В случае взаимодействия Co2–Co2 под углом 93° перекрытие однократно занятых d_{z^2} -, $d_{x^2-y^2}$ -, d_{xy} -орбиталей таково, что возникает сильная антиферромагнитная связь $J3$ (рис. 9б). При расположении катионов Co2–Co2 под углом 123° антиферромагнитное взаимодействие слабее за счет перекрытия однократно и двукратно занятых орбиталей $d_{xy}(\uparrow)-d_{yz}(\uparrow\downarrow)$ и однократно занятых $d_{z^2}(\uparrow)-d_{z^2}(\uparrow)$, $d_{x^2-y^2}(\uparrow)-d_{x^2-y^2}(\uparrow)$.

Взаимодействия между всеми кристаллографическими позициями отрицательны, что указывает на стремление к антиферромагнитному упорядочению. В этом случае кристаллографические позиции разбиваются на магнитные подрешетки. Представим котоит магнетиком, состоящим из шести подрешеток, в котором кристаллографические позиции Co1 разбиваются на две магнитные подрешетки — 1 и 2, — а кристаллографические позиции Co2 разбиваются на четыре магнитные подрешетки — 3, 4, 5, 6. Принадлежность позиций котоита к подрешеткам показана на рис. 10. Следует отметить, что ранее метод косвенной связи был применен для расчета магнитных структур $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$, выращенных в растворе-расплаве, содержащем Na_2O . Полученные нами величины интегралов взаимодействий хорошо согласуются с данными работы [39].

С учетом чисел соседей приходим к значениям межподрешеточных взаимодействий, приведенных в табл. 7. Стрелками показана магнитная структура (взаимная ориентация магнитных моментов), навязываемая вычисленными параметрами обменного взаимодействия. Сильные антиферромагнитные взаимодействия, действующие в кристаллографической подрешетке Co2, заставляют котоит быть антиферромагнетиком. На катионы подрешеток 1 и 2 со стороны катионов подрешеток 3–6 действуют как упорядочивающие взаимодействия, поддержи-

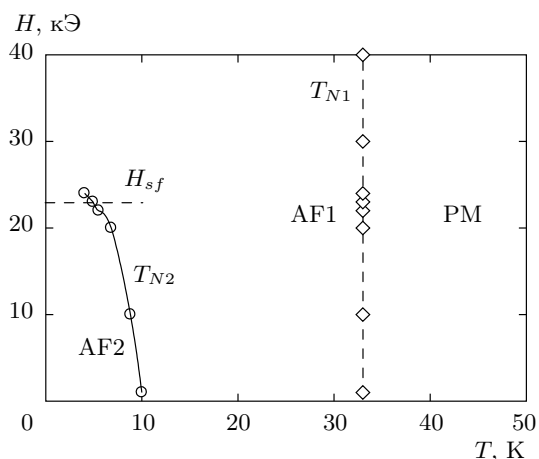


Рис. 10. Магнитная фазовая диаграмма $Co_3V_2O_6$. Штриховая кривая проведена «на глаз»

вающие антиферромагнитную структуру котоита, так и разупорядочивающие взаимодействия. Разупорядочивающие взаимодействия в таблице записаны курсивом. При этом сила упорядочивающих взаимодействий равна силе разупорядочивающих взаимодействий. Таким образом, обменные поля на катионах 1 и 2 равны нулю, и магнитные моменты этих подрешеток свободны в своем поведении. Возможно, они могут дать парамагнитный вклад в намагниченность кристалла или же случайно упорядочиться под действием более слабых взаимодействий или дефектов решетки.

Зная набор обменных взаимодействий в кристалле, можно вычислить температуру магнитного упорядочения. Получаем $T_N = 32$ K, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Достаточно удовлетворительное согласие вычисленной магнитной структуры и температуры магнитного упорядочения с экспериментальными результатами может свидетельствовать в пользу адекватности проведенной оценки взаимодействий, существующих в котоите.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

С помощью методов EXAFS- и XANES-спектроскопии изучены электронное состояние и локальная кристаллическая структура иона кобальта. Наличие высокоинтенсивных пиков дальних координационных сфер на модуле фурье-образа EXAFS-спектра указывает на жесткость каркаса химических связей в структуре. Обнаружены особенности на K -крае по-

Таблица 7. Интегралы внутри- и междоузельных обменных взаимодействий

$Z_{ij}J_{ij}$, К	↑ 1(Co1)	↓ 2(Co1)	↑ 3(Co2)	↓ 4(Co2)	↓ 5(Co2)	↑ 6(Co2)
↑ 1(Co1)	0	0	-4.32	-4.32	-2.40	-2.40
↓ 2(Co1)	0	0	-2.40	-2.40	-4.32	-4.32
↑ 3(Co2)	-4.32	-2.40	0	-15.44	-21.76	0
↓ 4(Co2)	-4.32	-2.40	-15.44	0	0	-21.76
↓ 5(Co2)	-2.40	-4.32	-21.76	0	0	-15.44
↑ 6(Co2)	-2.40	-4.32	0	-21.76	-15.44	0

глотения, соответствующие квадрупольному $1s-3d$ - и дипольному $1s-4p$ -переходам. Показано, что ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии. Для первого максимума фурье-образа был выполнен количественный анализ в рамках одно- и двухсферной структурных моделей, где учитывались шесть усредненных расстояний $\langle \text{Co-O} \rangle$ или два типа расстояний $(\text{Co-O})_1$ и $(\text{Co-O})_2$ с координационными числами соответственно 2 и 4. Теоретические EXAFS-функции $\chi_{theor}(k)$ хорошо описывают экспериментальные спектры в обоих случаях. Межионные расстояния, определенные в рамках обеих моделей, находятся в хорошем согласии с данными монокристаллической рентгеновской дифракции. Температурные изменения расстояний Co-O наилучшим образом проявляются в двухсферной модели. С температурой происходят сжатие октаэдра в направлении длинных кислородных связей и растяжение в направлении коротких связей.

Анализ показал монотонное уменьшение эффективных дебаевских параметров при охлаждении в обеих моделях. При этом в случае односферного подхода параметр Дебая-Валлера проходит через минимум при температуре $T = 40$ К, что может свидетельствовать об изменениях в локальной атомной структуре в области магнитного фазового перехода.

Магнитные измерения показали, что ось a является направлением легкого намагничивания. Обращает на себя внимание тот факт, что намагниченность ниже T_N в обоих направлениях (параллельно

и перпендикулярно кристаллографической оси a) стремится к конечному значению. Такое поведение может как быть следствием неколлинеарной магнитной структуры, так и указывать на то, что в обоих случаях внешнее магнитное поле направлено под углом к оси антиферромагнетизма.

Величина эффективного магнитного момента для разных ориентаций внешнего поля лежит в интервале $\mu_{eff} = 4.81-4.98 \mu_B/\text{Co}$ и хорошо согласуется со значениями $4.44-5.25 \mu_B$, установленными ранее для двухвалентного кобальта в высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^5 e_g^2$) [43]. Небольшое различие в величинах $\mu_{eff\perp}$ и $\mu_{eff\parallel}$ также свидетельствует в пользу того, что система магнитно анизотропна. Чисто спиновое значение эффективного магнитного момента иона кобальта при величине g -фактора равной двум составляет $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} = 4.08 \mu_B$, что говорит о существенном орбитальном вкладе в магнитный момент.

Особенность на кривых $M(H)$ при $H_{sf} = 23$ кЭ ($T = 2$ К) связана с опрокидыванием спиновой плоскости (спин-флоп-переход). При $H > H_{sf}$ спиновая переориентация вызывает возникновение спонтанной намагниченности, которая быстро уменьшается с ростом температуры.

Расчет обменных взаимодействий показал, что в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ преобладающим типом обмена является антиферромагнитный, что согласуется с данными магнитных измерений. В этой связи $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ можно рассматривать как трехмерный антиферромагнетик.

Магнитная фазовая диаграмма $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, построенная с использованием результатов магнитных измерений, представлена на рис. 10. На диаграмме можно выделить три области: парамагнитную РМ, антиферромагнитную AF1 и антиферромагнитную AF2, в которой имеет место спонтанная намагниченность, индуцированная полем. Таким образом, магнитная структура $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, по-видимому, является более сложной, чем предполагалось ранее в работе [25]. Наличие спин-переориентационного перехода на кривых намагничивания, измеренных в двух кристаллографических направлениях, свидетельствует о том, что ось антиферромагнетизма, возможно, располагается под углом к осям a и b .

В заключение отметим, что приведенные здесь расчеты анизотропных взаимодействий носят оценочный характер и проведены для случая одноосного антиферромагнетика без учета фрустраций обменных связей. Для получения дополнительных данных о магнитной фазовой диаграмме $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ несомненный интерес представляют нейтронографические исследования в магнитном поле.

Авторы благодарят С. Н. Софронову за полезное обсуждение и замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-00175-а, 12-02-90410-Укр_а, 12-02-31543 мол_а, 13-02-00958-а), гранта Президента РФ (НШ-1044.2012.2), Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8365), а также в рамках программы № 38 СО РАН и интеграционного проекта № 29 СО РАН–НАН Беларуси. Синхротронные измерения проводились в ЦКП «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий» (Госконтракт 16.552.11.7055).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 335 (2005).
2. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, S. A. Kharlamova et al., J. Magn. Magn. Mater. **C 258–259**, 532 (2003).
3. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, С. Г. Овчинников и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 811 (2011).
4. А. Г. Гаврилюк, Н. В. Казак, С. Г. Овчинников и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 877 (2008).
5. R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 3492 (1997).
6. И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, В. А. Пустоваров и др., ФТТ **51**, 1097 (2009).
7. Н. Б. Иванова, А. Д. Васильев, Д. В. Великанов и др., ФТТ **49**, 618 (2007).
8. J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodrigues-Martinez et al., J. Mater. Chem. **9**, 205 (1999).
9. R. I. Goff, A. J. Williams, and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **70**, 014426 (2004).
10. Yu. V. Knyazev, N. B. Ivanova, N. V. Kazak et al., J. Magn. Magn. Mater. **324**, 923 (2012).
11. J. C. Fernandes, F. S. Sarrat, R. B. Guimaraes et al., Phys. Rev. B **67**, 104413 (2003).
12. J. Pardo, M. Martinez-Ripoll, and S. Garcia-Blanco, Acta Cryst. B **30**, 37 (1974).
13. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal et al., Phys. Stat. Sol. **16**, K17 (1966).
14. H. Effenberger and F. Pertlik, Z. Kristallogr. **166**, 129 (1984).
15. S. V. Berger, Acta. Chem. Scand. **3**, 660 (1949).
16. О. С. Бондарева, М. А. Симонов, Н. Б. Белов, Кристаллография **23**, 487 (1978).
17. B. Tekin and H. Guler, Mater. Chem. Phys. **108**, 88 (2008).
18. H. Guler and B. Tekin, Inorg. Mater. **45**, 538 (2009).
19. H. Behm, Acta Cryst. B **38**, 2781 (1982).
20. Г. А. Пеграковский, Л. Н. Безматерных, О. А. Баюков и др., ФТТ **41**, 677 (1999).
21. Zhangzhen He, Toru Kyomen, and Mitsuru Itoh, Phys. Rev. B **70**, 134431 (2004).
22. J. Schaefer and K. Bluhm, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 1051 (1994).
23. Zhangzhen He, Toru Kyomen, Tomoyasu Taniyama et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 3937 (2006).
24. M. Hase, A. Donni, V. Yu. Pomjakushin et al., Phys. Rev. B **80**, 104405 (2009).
25. R. E. Newnham, M. J. Redman, and R. P. Santor, Z. Kristallogr. **121**, 418 (1965).
26. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer et al., Phys. Rev. B **68**, 024405 (2003).
27. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak et al., Phys. Rev. B **83**, 144426 (2011).
28. N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov et al., J. Magn. Magn. Mater. **323**, 521 (2011).

29. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, Ю. В. Князев и др., ЖЭТФ **140**, 1160 (2011).
30. E. A. Stern, Phys. Rev. B **10**, 3027 (1974).
31. И. Б. Боровский, Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман и др., УФН **149**, 275 (1986).
32. P. Eisenberg and V. M. Kincaid, Chem. Phys. Lett. **36**, 134 (1975).
33. G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A **64**, 112 (2008).
34. J. M. Tranguada and R. Ingalls, Phys. Rev. B **28**, 3520 (1983).
35. Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замараев и др., *Рентгеноспектральный метод исследования структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия*, Наука, Новосибирск (1988).
36. M. Newville, J. Synchrotr. Radiation **8**, 322 (2001).
37. S. I. Zabinski, J. J. Rehr, A. Ankudinov et al., Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
38. F. de Groot, G. Vank'o, and P. Glatzel, J. Phys. Condens. Matter **21**, 104207 (2009).
39. L. N. Bezmaternykh, S. N. Sofronova, N. V. Volkov et al., Phys. Stat. Sol. B **249**, 1628 (2012).
40. P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 1 (1959).
41. М. В. Еремин, ФТТ **24**, 423 (1982).
42. О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, ФТТ **36**, 1923 (1994).
43. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).