

Здравствуйте! Уважаемые члены Ученого совета, уважаемые коллеги, позвольте представить Вашему вниманию работу, являющуюся результатом экспериментального исследования новых магнетиков – кобальтсодержащих оксиборатов.

Актуальность исследования боратов связана с развитием в области информационных технологий. Бораты находят своё применение в устройствах регистрации различного рода излучений, в лазерной технике. Уникальное сочетание электрических и магнитных свойств с оптической прозрачностью делает эти материалы перспективными в использовании устройств оптоэлектроники, современных устройств хранения информации.

С фундаментальной точки зрения бораты интересны ввиду обилия новых физических свойств, которые они проявляют, что привело к огромному росту числа публикаций по их исследованиям. С теоретической точки зрения эти материалы интересны как системы с сильными электронными корреляциями. Результаты исследований боратов со структурами различных минералов важны для геофизики, кристаллохимии и, наконец, для физики конденсированного состояния.

На данный момент интенсивно исследуется новый класс боратов на основе кобальта. В частности, эти соединения характеризуются наличием низкомерных элементов в виде цепочек, лент либо зигзаговых стенок. При этом кристаллографические позиции переходных ионов неэквивалентны, а обменные взаимодействия между ними подчиняются сложной иерархии. Путем замещения магнитных ионов можно менять величину и знак обменных взаимодействий, достигая при этом состояния спинового стекла либо дальнего магнитного порядка. Интересным объектом являются кристаллы со структурой людвигита. В этом случае низкомерными элементами являются зигзаговые стенки, а четыре неэквивалентных позиции занимаются переходными элементами с ярко выраженным предпочтением в зависимости от валентности. Такое низкомерие приводит к сложной иерархии обменных взаимодействий и, как следствие, к нетривиальному магнитному поведению.

Известно только два гомометаллических людвигита. В частности, Fe_3VO_5 характеризуется наличием изоструктурного перехода с удвоением c -параметра решетки, сопровождающегося зарядовым упорядочением, что выражается в изменении расстояний в позициях 4-2-4. В Co_3VO_5 не наблюдается никакого структурного перехода с температурой.

Магнитные свойства этих изоструктурных соединений также различны. О Co_3VO_5 известно мало, т. к. это соединение трудно синтезировать в хорошем качестве. Согласно литературным данным это ферримагнетик с $T_N = 43$ К. Fe_3VO_5 исследован достаточно подробно. Исследование намагниченности показывает ярко выраженный пик только при 70 К, однако данные эффекта Мессбауэра, а также нейтронного рассеяния и теплоемкости указывают на начало магнитного упорядочения уже при 112 К. Причем указывается, что при этой температуре упорядочиваются позиции 4-2-4, а при 70 К –

ионы в позициях 3-1-3. Для того, чтобы разобраться в физике этих соединений, было принято решение синтезировать монокристаллы на основе кобальта с замещением на магнитные и диамагнитные ионы.

Таким образом, была сформулирована цель данной работы, которая заключалась в комплексном исследовании взаимосвязи кристаллической и магнитной структуры этих боратов, а также задачи, которые необходимо решить для достижения этой цели. В частности, определить кристаллическую структуру с помощью рентгеновской дифракции, изучить локальную атомную структуру с помощью EXAFS-спектроскопии, изучить магнитные свойства ориентированных кристаллов, а также изучить магнитные свойства выделенных элементов.

Работа была выполнена в различных исследовательских центрах с помощью традиционных методов. В частности, кристаллы были выращены Безматерных Л.Н., измерения монокристаллической и порошковой дифракции проводились Васильевым А.Д. и Бовиной А.Ф. Измерения с помощью вибрационной и SQUID-магнитометрии сделаны частично Великановым Д.А. и Ереминым Е.В., а частично мной в магнитной лаборатории в Польше. Исследования с применением современных методов на основе синхротронного излучения были проведены мной в исследовательских центрах России, Германии и Франции.

Почему же мы выбрали синхротронное излучение? Дело в том, что, во-первых, эти материалы не исследовались данными методами. Во-вторых, наши составы являются многокомпонентными, что очень сильно осложняет интерпретацию магнитных данных, а элементная и орбитальная чувствительность методик на основе синхротронного излучения позволяет изучать локальные электронные и структурные особенности на поглощающем атоме, а также магнитные состояния различных металлических ионов, в том числе, позволяет разделить спиновый и орбитальный вклады в полный магнитный момент.

Начать я хотел бы с получения кристаллов и структурных исследований, т. к. магнитные свойства очень тесно связаны с кристаллохимическими особенностями оксидборатов. Исходный кобальтовый людвигит подвергся замещению на двух- и трехвалентные ионы согласно данной схеме. В результате были выращены кристаллы, которые имели зеркально-гладкую поверхность. Для всех кристаллов была определена кристаллическая структура и, в частности, её анализ указал на то, что трехвалентные ионы входят в позиции 2 и 4, причем в позицию 4 предпочтительно. Также расчет градиента электрического поля кислородного октаэдра для каждой из позиций показал, что наименьшее значение имеют позиции 2 и 4.

Структурные исследования показали также, что эти соединения имеют низкоразмерные элементы в виде зигзаговых стенок, распространяющихся вдоль выделенного *c*-направления. Важно отметить, что при этом ионы в позициях 3-1-3 и 4-2-4 находятся в разных параллельных плоскостях. Между

ионами 2 и 4 наблюдается наименьшее расстояние катион – катион, что указывает на наиболее сильную обменную связь внутри триад 4-2-4.

На данном слайде представлены XANES-спектры. Подстраивая энергию падающего фотона вблизи *K*-края поглощения Co либо Fe, остовой *1s* электрон возбуждается до незаполненных *4p* или *3d* состояний. При этом наблюдается ряд особенностей, которые связаны с рассеянием *1s* электрона на локальном окружении и возбуждением в связанные состояния. В частности, наблюдаются небольшие пики *1s–3d* переходов и *1s–4p* переходы. Анализируя смещение края поглощения спектров и сравнивая его с эталонными образцами, возможно определить эффективное зарядовое состояние на поглощающем атоме. В частности, если для Co_3VO_5 *K*-край поглощения лежит посередине между Co^{2+} и Co^{3+} , то для Co_2FeVO_5 кобальт находится преимущественно в двухвалентном состоянии, железо – преимущественно в трехвалентном.

Анализ протяженной тонкой структуры спектров поглощения дал следующие результаты. Путем Фурье-преобразования EXAFS-осцилляций были получены Фурье-трансформанты и проведено их моделирование. На рисунках первые пики соответствуют первым координационным сферам металл – кислород, вторые пики – координационным сферам металл – металл. Остальные пики связаны с дальними координационными сферами и эффектами многократного рассеяния. Прошу обратить ваше внимание на первый пик в первой координационной сфере для образца Co_3VO_5 . Здесь наблюдается один пик, причем для Co_2FeVO_5 наблюдается два пика. Дело в том, что согласно рентгеноструктурным исследованиям в позициях 1, 2 и 3 находятся сжатые октаэдры, а этот пик указывает на наличие двух выделенных расстояний. В то время как для железа наблюдается один пик. Собственно, это говорит о том, что действительно в позиции 1, 2 и 3 предпочтительно входит кобальт, а в позицию 4 – железо. Результаты моделирования дают разумные значения фактора Дебая – Валлера и *R*-фактора.

Обсуждение магнитных свойств нужно начать с незамещенного состава. В частности, было установлено, что это соединение является ферромагнетиком с температурой Нееля 42 К. Однако ориентационные измерения намагниченности показали наличие магнитной анизотропии с легкой осью намагничивания вдоль *b*-оси.

Что же происходит при замещении 20% трехвалентного кобальта на трехвалентный галлий? Мы видим уменьшение температуры магнитного упорядочения до 37 К. Однако при этом меняется тип магнитной анизотропии с легкой оси на легкую плоскость. Т. е. в направлениях *a* и *b* магнитные моменты одинаковы.

При замещении кобальта на двухвалентный магний тенденция к установлению дальнего магнитного порядка ослабевает и устанавливается состояние типа спинового стекла. Что выражается не только разницей между FC и ZFC намагниченностями, но и частотной зависимостью температуры магнитного перехода. В целом этот результат был ожидаем, и температура

спинового стекла соответствует 27 К. Парамагнитная температура Кюри имеет большое отрицательное значение, указывая на доминирование антиферромагнитных взаимодействий в системе, что типично для оксидов. Также ненулевые значения спонтанного магнитного момента в низкотемпературной области указывают на наличие ферромагнитных корреляций ближнего порядка. Кроме того, обработка данных согласно степенному закону для спиновых стекол дала разумные значения постоянной времени и критического показателя, которые находятся в согласии с литературными данными.

Наиболее интересные результаты получились при замещении кобальта на другой магнитный ион, железо. В частности, ориентационные измерения также показали магнитную анизотропию вдоль b -оси. Однако было обнаружено две особенности намагниченности. Причем особенность при 70 К и особенность при 115 К, которую не видно в других направлениях, а только вдоль a -направления. Эта особенность не видна вдоль других направлений и на неориентированном кристалле в виду большого магнитного момента вдоль b -оси. Нужно отметить, что, несмотря на то, что кобальта в два раза больше, чем железа, мы также видим две температуры магнитного упорядочения, что характерно для Fe_3VO_5 . Магнитные параметры, полученные из парафазы для двух образцов представлены в таблице.

Хочется обратить Ваше внимание на ещё одну особенность. Дело в том, что для образца с железом наблюдается большое значение коэрцитивной силы. В частности, магнитного поля в девять Тесла недостаточно для того, чтобы перемагнитить образец при температуре ниже 15 К. Такое сложное магнитное поведение вызывает ряд вопросов. Возможно, мы имеем дело с магнитными подрешетками, которые упорядочиваются по-разному, и при разных температурах. Для того, чтобы ответить на это, мы используем элементно-чувствительную магнитометрию.

Поглощение лево- либо право-поляризованного излучения приводит к разному сечению поглощения для двух поляризаций фотоэлектронов. В частности, разница между ними дает сигнал магнитного кругового дихроизма. Если поглощающий атом имеет магнитный момент, то конечные состояния будут обменно расщеплены, а величина XMCD-сигнала пропорциональна локальной намагниченности согласно данной формуле. В частности, мы наблюдаем, что сигнал для Fe в два раза меньше, чем для кобальта. Знаки сигналов антипараллельны, что указывает на взаимную антипараллельную ориентацию магнитных моментов кобальта и железа. Также были проведены температурные исследования XMCD-сигнала на L_3 -крае. Отдельно для железа, отдельно для кобальта. Видно, что зависимость сигнала для железа линейна, причем убывает с температурой. В то время как для Co наблюдается широкий максимум в области температур 20–60 К, что качественно повторяет температурную зависимость интегральной намагниченности. Элементно-чувствительные измерения позволили построить элементно-чувствительные петли гистерезиса. В частности, отсюда также видна антипараллельная ори-

ентация магнитных моментов, однако при этом видно, что сигнал от железа насыщается в магнитном поле от 2 Т, в то время как для кобальта наблюдается выраженный парапроцесс, который свидетельствует о вращении нескомпенсированного магнитного момента в направлении внешнего поля. Также нужно обратить ваше внимание на величину коэрцитивной силы. Дело в том, что согласно измерениям интегральной намагниченности магнитного поля в девять Тесла не было достаточно для того, чтобы перемагнитить образец при температуре ниже 15 К. В данном случае измерения проведены при 5 К. Возможно, что этот эффект связан с влиянием доменных границ и неколлинеарностью различных магнитных подсистем кобальта и железа.

Была использована уникальная возможность XMCD-метода. В частности, были разделены спиновые и орбитальные вклады в полный магнитный момент кобальта и железа на основании теории правил сумм, сформулированных В.Т. Thole и Р. Carra. На левом рисунке представлено отношение орбитального магнитного момента к спиновому отдельно для кобальта, отдельно для железа. Видно, что эти отношения обратны, причем проходят через максимум вблизи 60 К. С учетом электронной конфигурации $3d^7$ и $3d^5$ для кобальта и железа, соответственно, были рассчитаны спиновые и орбитальные магнитные моменты. Видно, что спиновые магнитные моменты для Co и Fe также антипараллельны. Орбитальный магнитный момент для Co положителен, причем он гораздо больше орбитального магнитного момента на железе. Однако и орбитальный магнитный момент железа не равен нулю. Возможно, что этот эффект связан с поверхностной чувствительностью методики, потому что измерения в области $2p$ - $3d$ разрешенных переходов – это поверхностно-чувствительная магнитометрия. Для того, чтобы разобраться в этом эффекте и проверить данную гипотезу, были проведены измерения в области жесткого рентгеновского излучения, где глубина проникновения фотонов порядка микронов, в то время как в данном случае глубина исследования порядка 5–25 нм.

На данном слайде представлены петли гистерезиса отдельно для кобальта и отдельно для железа измеренные в области $1s$ - $3d$ переходов. В частности, представлены температурные измерения и в магнитном поле до 17 Т. Откуда видно, что величина коэрцитивного поля действительно мала. В частности, правее представлено сравнение коэрцитивных полей, полученных с использованием интегральной магнитометрии и элементарно-чувствительной магнитометрии. Это подтверждает предположение о том, что, скорее всего, в связи с увеличением влияния центров пиннинга доменных границ и неколлинеарностью магнитных подсистем мы имеем разную величину коэрцитивного поля. Кроме того, хотелось бы обратить ваше внимание ещё на одну особенность. Дело в том, что согласно литературным данным для образца Fe_3VO_5 наблюдаются две температуры магнитного упорядочения. Причем в подрешетках 4-2-4 при 112 К, а в подрешетках 3-1-3 при 70 К. В данном случае, для нашего образца железо входит в позиции 2 и 4. Мы наблюдаем при

90 К магнитный момент для железа, но и для кобальта наблюдается магнитное упорядочение. Вероятно, в нашем случае система действительно гораздо сложнее и, в частности, подрешетка железа подмагничивает подрешетку кобальта. Вероятно, это связано с тем, что по аналогии с Fe_3VO_5 обменное взаимодействие Fe-Fe гораздо выше по температуре, нежели обменное взаимодействие Co-Co. Однако в нашем случае наблюдается ненулевое $J_{\text{Co-Fe}}$, что и приводит к подмагничиванию железом кобальта. Собственно, на этом всё. Позвольте зачитать выводы.

1. Методом рентгеноструктурного анализа (XRD) изучена кристаллическая структура монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и CoMgGaVO_5 . Показано, что в людвигитах ионы Fe^{3+} и Ga^{3+} предпочитают позиции с наименьшим градиентом электрического поля кислородного октаэдра.

2. С использованием XANES- и EXAFS-спектроскопии исследована локальная атомная структура ионов переходных металлов в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 , определены валентные состояния ионов Co и Fe. В целом результаты EXAFS-анализа соответствуют и уточняют рентгеноструктурные данные.

3. Для монокристаллов Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и CoMgGaVO_5 установлен тип магнитного упорядочения, определены температуры магнитных фазовых переходов, величины коэрцитивного поля. В Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 обнаружена сильная магнитная кристаллографическая анизотропия типа «легкая ось». Обнаружен выраженный рост величины коэрцитивного поля с понижением температуры в Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Замещение на Ga приводит к эффекту диамагнитного разбавления и смене типа анизотропии на «легкую плоскость». Замещение на Mg + Ga вызывает исчезновение дальнего магнитного порядка и приводит к формированию спинового стекла.

4. Впервые вблизи K - и $L_{3,2}$ -краев поглощения Co^{2+} и Fe^{3+} исследованы температурные и полевые зависимости XMCD-спектров в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Обнаружена взаимная антипараллельная ориентация магнитных моментов кобальта и железа. Определены величины коэрцитивных полей, создаваемых ионами Co^{2+} и Fe^{3+} . Обнаружено сильное различие величин коэрцитивных полей, полученных интегральным и элементно-селективным методами. Разделены спиновый и орбитальный вклады в полные магнитные моменты Co^{2+} и Fe^{3+} .

Благодарю Вас за внимание.