

МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

**И. О. Троянчук^a, Д. В. Карпинский^{a*}, В. М. Добрянский^b,
 А. Н. Чобот^a, Г. М. Чобот^c, А. П. Сазонов^d**

^a ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
 220072, Минск, Беларусь

^b УО Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка
 220050, Минск, Беларусь

^c УО Белорусский государственный аграрный технический университет
 220023, Минск, Беларусь

^d Forschungsneutronenquelle Heinz Meier-Leibnitz (FRM II)
 D-85748, Garching, Germany

Поступила в редакцию 27 июня 2008 г.

Системы кобальтитов $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ были исследованы методами нейтронной и рентгеновской дифракции, а также путем измерения намагниченности и упругих свойств. Кристаллическая структура составов с $x = 0$ была описана моноклинной пространственной группой $A2/m$ на базе элементарной ячейки $2\sqrt{2} a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2} a_p$, тогда как кристаллическая структура состава $x = 0.12$ является орторомбической (пространственная группа $Imma$). Кристаллическая структура этих составов характеризуется чередованием слоев CoO_6 и $\text{CoO}_{4.5}$. Установлено, что магнитная структура является антиферромагнитной структурой G -типа. Магнитные моменты в слоях CoO_6 значительно больше магнитных моментов в слоях $\text{CoO}_{4.5}$. В составе $x = 0$ с помощью магнитных измерений обнаружена небольшая ферромагнитная компонента ($0.2\mu_B/\text{Co}$) ниже $T_N \approx 350$ К. Вблизи T_N происходит кристаллоструктурное фазовое превращение, которое ведет к понижению кристаллической симметрии. Легирование ионами железа ведет к подавлению ферромагнитной компоненты и к резкому увеличению средних магнитных моментов в обоих слоях. Высказано предположение, что спонтанная намагниченность является следствием неколлинеарности магнитных моментов, что может быть обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий разного знака и магнитной анизотропии. Составы с $x = 0.5$ и $x = 1$ являются кубическими (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) и характеризуются коллинеарной антиферромагнитной структурой G -типа.

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Dd, 75.60.Ej

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита привлекают внимание многих исследователей вследствие большого разнообразия физических явлений [1, 2]. Хорошо известно, что ионы Co^{3+} могут принимать низкоспиновое, промежуточное спиновое или высокоспиновое состояние. Эти состояния почти вырождены по энергии, поэтому температу-

ра, давление или магнитное поле могут привести к смене основного состояния [3]. Обычно высокая температура или магнитное поле стабилизируют высокоспиновое состояние, тогда как внешнее давление способствует переходу в низкоспиновое состояние. В некоторых кобальтитах наблюдалась резко выраженная связь между магнитными и магнито-транспортными свойствами. Например, в сложных кобальтитах типа $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (Ln — лантаноид) переход из антиферромагнитного состояния в некол-

*E-mail: karpinsky@ifftp.bas-net.by

линейное ферромагнитное ведет к скачку электро-сопротивления и эффекту колоссального магнитосопротивления [4, 5].

Недавно было обнаружено новое семейство сложных перовскитов с химической формулой типа $\text{Sr}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$ [6, 7]. Ионы стронция и лантаноида частично упорядочиваются, что ведет к увеличению количества формульных единиц в элементарной ячейке, таким образом химическая формула записывается в виде $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5}$. Эти соединения магнитно упорядочиваются при $T = 335$ К и проявляют небольшую ферромагнитную компоненту (около $0.2 \mu_B/\text{Co}$) вблизи комнатной температуры. Ферромагнитная компонента, как полагают авторы работ [8, 9], является результатом орбитального упорядочения, так как незначительные добавки ионов марганца приводят к полному подавлению спонтанной намагниченности, что нельзя объяснить эффектом магнитного разбавления.

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ была уточнена в рамках тетрагональной пространственной группы $I4/mmm$ с элементарной ячейкой $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$, где a_p — параметр примитивной кубической ячейки. В этой структуре слои номинального состава $\text{CoO}_{4.5}$ чередуются с октаэдрическими слоями CoO_6 . В работах [9, 10] было показано, что кристаллическая структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\gamma}$ меняется при уменьшении содержания иттрия. В интервале концентраций иттрия $0.15 \leq x \leq 0.25$ наблюдался орторомбический тип искажений элементарной ячейки. Структура была описана в рамках орторомбической пространственной группы $Cmma$ на основе элементарной ячейки $2\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2}a_p$ [10]. Увеличение размеров элементарной ячейки обусловлено дополнительным упорядочением вакансий кислорода. Однако в работе [9] структура состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{CoO}_{2.625}$ была уточнена в моноклинной пространственной группе $A2/m$. Согласно работе [9], в этом соединении происходят два структурных перехода. Переход при $T \approx 509$ К был объяснен как результат упорядочения вакансий кислорода, тогда как переход при $T \approx 360$ К был связан с возникновением орбитального упорядочения. Вблизи этой температуры происходит магнитное упорядочение.

Для того чтобы выяснить причины появления ферромагнитной компоненты, мы провели нейтронографическое исследование твердых растворов $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$. При таком содержании иттрия в образцах, не содержащих ионов железа, наблюдался концентрационный максимум спонтанной намагниченности [8, 9]. Ионы железа характеризуются основным s -состоянием. Поэтому

замещение ионов Co^{3+} на Fe^{3+} должно привести к разрушению орбитального упорядочения. В результате проведенных в настоящей работе исследований было обнаружено, что легирование ионами железа ($x = 0.12$) ведет к повышению симметрии элементарной ячейки и исчезновению ферромагнитной компоненты. При легировании железом наблюдалось значительное увеличение магнитных моментов ионов кобальта, что можно объяснить в рамках модели магнетизма делокализованных электронов. Высказано предположение, что ферромагнитная компонента возникает вследствие неколлинеарности магнитных моментов, что связано с понижением симметрии элементарной ячейки до моноклинной, конкуренцией обменных взаимодействий разного знака и магнитной анизотропией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы системы $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ ($x = 0, 0.12, 0.25, 0.5, 1$) были получены методом твердофазных реакций из смеси SrCO_3 , Y_2O_3 , CoO и Fe_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Помол проведен в планетарной мельнице «RETSCHE». Синтез выполнен на воздухе при температуре 1150 – 1200 °С с последующим охлаждением со скоростью 100 °С/ч. Образец состава $x = 0$ был также закален от температуры 1150 °С. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучении Cu. Измерения намагниченности проведены на магнитометре MPMS-5 (Quantum Design). Измерения упругих свойств выполнены резонансным методом в области низких частот. Нейтронографические измерения проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) в Институте Хана-Майтнера (BENSCH, Берлин), а также на дифрактометре высокого разрешения (Гаршинг, Германия) с длиной волны $\lambda = 1.549$ Å. Обработка результатов структурных исследований проведена с использованием программы «FullProf».

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости намагниченности от температуры $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{CoO}_{3-\gamma}$ показаны на рис. 1. Измерения проведены в режиме нагрева после предварительного охлаждения в магнитном поле 300 Э (FC) и без поля (ZFC). Спонтанная намагниченность появляется вблизи $T_N = 350$ К и достигает максимального значения при $T = 280$ К, а затем начинает умень-

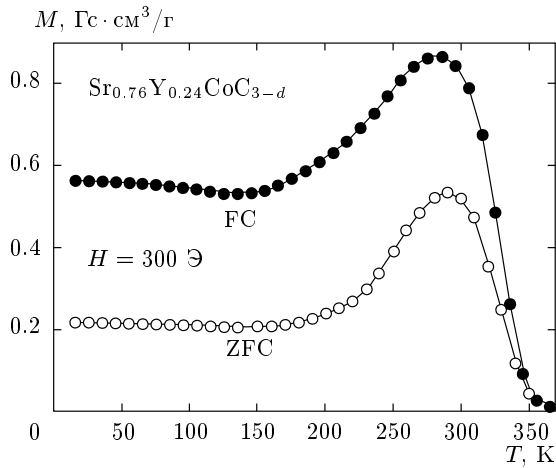


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности для образца $x = 0$ в зависимости от температуры

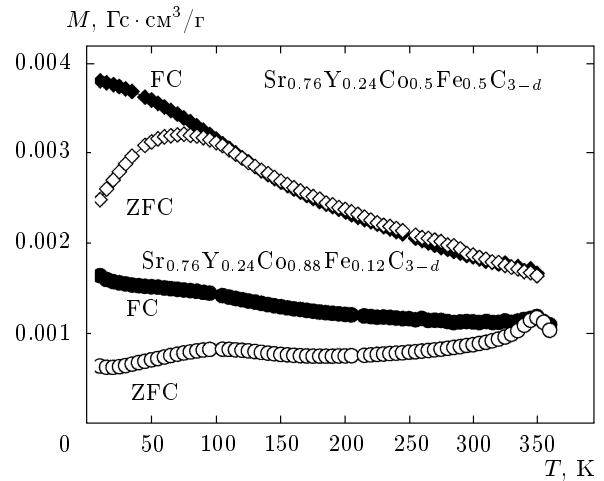


Рис. 3. ZFC- и FC-намагниченности для образцов $x = 0.12$ и $x = 0.5$ в зависимости от температуры

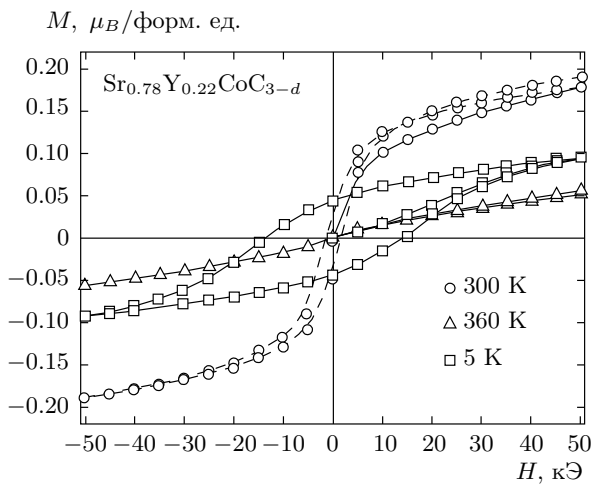


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса для образца $x = 0$, измеренные при различных температурах

шаться. Такое же температурное поведение намагниченности наблюдалось и при измерениях в большом поле (50 кЭ). Это свидетельствует о том, что при температурах ниже 280 К происходит изменение магнитного состояния. Этот вывод подтверждается измерением петель гистерезиса при различных температурах (рис. 2). На рисунке видно, что намагниченность при $T = 300$ К значительно больше, чем при гелиевой температуре. Поле величиной 50 кЭ недостаточно для измерения полной петли гистерезиса. При последующем цикле магнитных измерений наблюдалось хорошо воспроизводимое увеличение намагниченности. По-видимому, этот эффект обусловлен тем, что под действием магнитного по-

ля за счет магнитоупругой связи происходит переориентация механических двойников по направлению магнитного поля. Величина спонтанной намагниченности, оцененная из магнитных измерений, соответствует $0.2\mu_B$ на ион кобальта. Коэрцитивная сила при гелиевой температуре составляет около 20 кЭ. При замещении ионов кобальта на ионы железа происходит качественное изменение поведения намагниченности. В образце состава $x = 0.12$ магнитное упорядочение развивается приблизительно при той же температуре (350 К), что и в случае состава, не содержащего ионы железа, однако спонтанная намагниченность уменьшается на несколько порядков (рис. 3). Зависимость намагниченности от поля, измеренная при $T = 5$ К, является линейной, что свидетельствует об антиферромагнитном состоянии образца (рис. 4). Кривые ZFC и FC, полученные для образца $x = 0.5$, не совпадают при температуре ниже 90 К (рис. 3). В интервале температур 90–360 К аномальное поведение намагниченности не наблюдалось. Поэтому точку Нееля на основании магнитных измерений определить затруднительно.

Измерение упругих свойств позволило выявить ярко выраженное аномальное поведение модуля Юнга при $T = 360$ К для образца, не содержащего ионы железа, что свидетельствует о кооперативном структурном фазовом превращении (рис. 5). Интересно отметить, что вблизи этой температуры происходит магнитное упорядочение. В закаленном образце $x = 0$ также наблюдалось аномальное поведение упругих свойств приблизительно при такой же температуре, что и в медленно охлажденном образце.

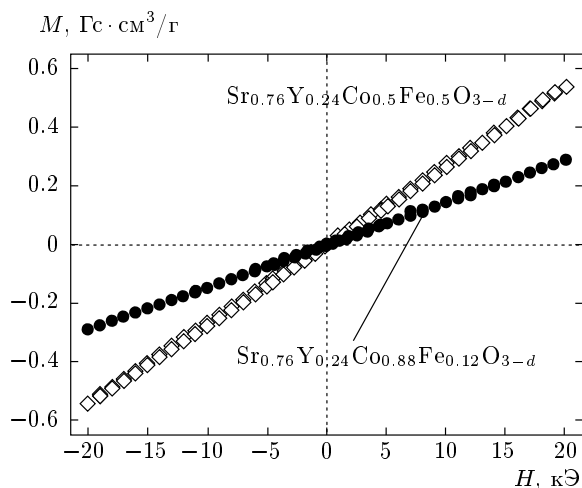


Рис. 4. Зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для образцов $x = 0.12$ и $x = 0.5$

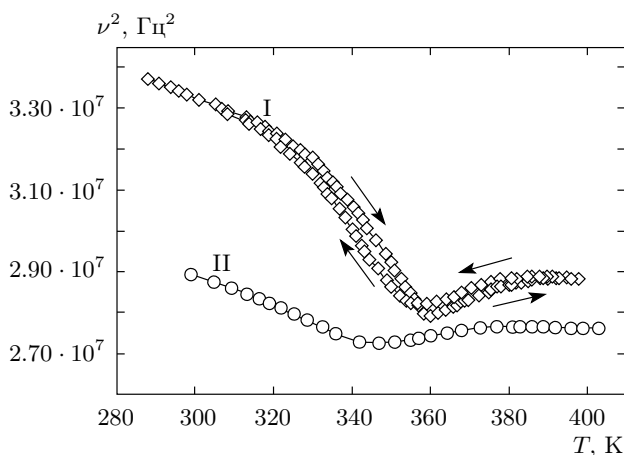


Рис. 5. Зависимость квадрата резонансной частоты (пропорциональной модулю Юнга) от температуры (I — медленно охлажденный образец, II — закаленный образец)

Нейтроннографические исследования были проведены для составов $x = 0, 0.12, 0.5$ в интервале температур 5–450 К.

Кристаллическая структура образцов $x = 0$ и $x = 0.12$ при $T = 450$ К была описана в рамках орторомбической пространственной группы $Immm$ с элементарной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$, где a_p — параметр примитивной кубической ячейки. Уточнение кристаллической структуры на основе тетрагональной пространственной группы $I4/mmm$ привело к несколько худшим факторам достоверности. Параметры кристаллической структуры приведены в та-

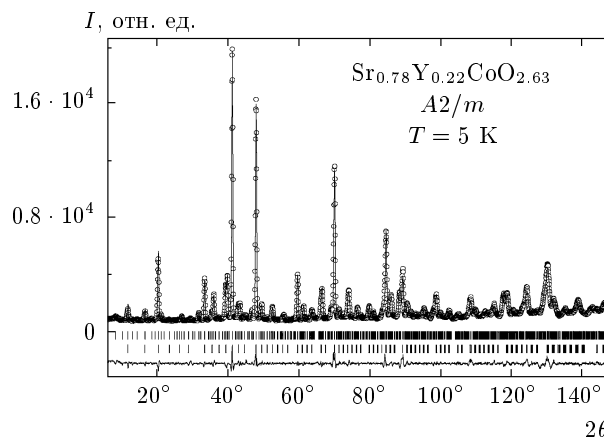


Рис. 6. Расчетный и наблюдаемый профили нейтроннограммы состава $Sr_{0.78}Y_{0.22}CoO_{2.63}$. Верхний набор штрихов обозначает брэгговские рефлексы основной $A2/m$ -фазы. Нижний набор рефлексов соответствует магнитной фазе

блице. Согласно полученным данным, кристаллическая структура характеризуется чередованием слоев из октаэдров CoO_6 и слоев из тетраэдров и пирамид $CoO_{4.5+\gamma}$ вдоль оси c , как это было ранее обнаружено для состава $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$ [6].

На нейтроннограмме образца $x = 0$ при $T < 380$ К было обнаружено несколько новых пиков слабой интенсивности вблизи углов $2\theta = 8^\circ, 14^\circ, 30^\circ$, которые не удалось описать в сверхструктуре типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (рис. 6). Эти пики были идентифицированы на основе элементарной ячейки $2\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2}a_p$. Попытки описать эти рефлексы как результат магнитного рассеяния нейтронов оказались безуспешными. Появление этих рефлексов обусловлено структурным фазовым превращением, происходящим вблизи точки Нееля.

Кроме того, с понижением температуры происходит асимметричное уширение рефлекса на $2\theta = 41^\circ$, что также свидетельствует о структурном превращении. Согласно результатам работы [10], кристаллическую структуру $Sr_{0.8}Y_{0.2}CoO_{3-d}$ при комнатной температуре можно описать с помощью орторомбической пространственной группы $Cmma$ на основе сверхячейки $2\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2}a_p$. Однако попытки уточнить кристаллическую структуру с помощью пространственной группы $Cmma$ в однофазной модели привели к довольно низким факторам достоверности. Использование моноклинной пространственной группы $A2/m$, как это было предложено в работе [9], привело к увеличению достоверности расчетов. Однако величина R -факторов оставалась

Таблица. Некоторые параметры кристаллической и магнитной структур твердых растворов $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$

	Закаленный	Медленно охлажденный	Fe 12 %		Fe 50 %
			5 К	450 К	<i>Pm3m</i>
<i>Immm</i>	450 К	450 К			
<i>a</i> , Å	7.660(6)	7.655(2)	7.657(3)	7.664(3)	3.843(4)
<i>b</i> , Å	7.650(9)	7.654(2)	7.644(8)	7.672(8)	3.843(4)
<i>c</i> , Å	15.400(4)	15.403(3)	15.287(6)	15.406(7)	3.843(4)
Объем, Å ³	902.63 (56.41)	902.53 (56.41)	894.93 (55.93)	906.04 (56.63)	(56.77)
		1.919(3)	1.919(4)	1.920(6)	1.921(7)
Co(2)–O(2), Å	1.919(6)	1.920(6)	1.918(4)	1.923(8)	1.921(7)
Co(2)–O(3), Å	2.071(5)	2.087(3)	2.066(5)	2.084(2)	1.921(7)
χ^2	4.27	3.71	4.85	3.94	8.19
<i>I4/mmm</i>					
<i>a</i> , Å	7.655(8)	7.654(7)	7.651(7)	7.668(3)	
<i>b</i> , Å	7.655(8)	7.654(7)	7.651(7)	7.668(3)	
<i>c</i> , Å	15.399(7)	15.402(6)	15.285(3)	15.407(4)	
Объем, Å ³	902.59 (56.41)	902.51 (56.41)	894.93 (55.93)	905.93 (56.62)	
Co(2)–O(1), Å	1.918(4)	1.919(5)	1.919(2)	1.921(2)	
Co(2)–O(2), Å	2.061(5)	2.085(2)	2.075(3)	2.086(3)	
χ^2	5.62	5.49	6.13	4.47	
Магнитный момент при $T = 5$ К Co(Fe): CoO _{4.5}	$M_z = \pm 2.2\mu_B$	$M_z = \pm 2.2\mu_B$	$M_z = \pm 2.8\mu_B$		$M_z = 2.2\mu_B$
Магнитный момент при $T = 5$ К Co(Fe): CoO ₆	$M_z = \pm 1.4\mu_B$	$M_z = \pm 1.4\mu_B$	$M_z = \pm 1.6\mu_B$		

весьма большая ($R_{wp} \approx 10\%$). Поэтому координаты ионов в настоящей работе не приводятся.

На нейтронограмме образца $x = 0.12$, полученной при $T = 5$ К, дополнительных рефлексов, не согласующихся со сверхструктурой $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$, не обнаружено (рис. 7) и кристаллическая структура была уточнена в рамках кристаллоструктурно однофазной модели, так же как и при $T = 450$ К (таблица). Уточнение структуры на основе пространствен-

ной группы *I4/mmm* при $T = 5$ К привело приблизительно к таким же факторам достоверности, как и расчет в орторомбической модели *Immm*. Следует отметить, что основной пик на $2\theta = 41^\circ$ становится более симметричным и узким по сравнению с образцом $x = 0$, что обусловлено уменьшением кристаллоструктурных искажений.

Величина кристаллоструктурных искажений для образца $x = 0.12$ практически не изменя-

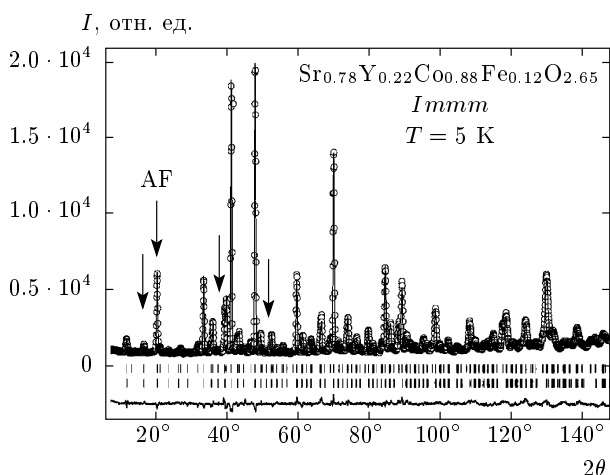


Рис. 7. Расчетный и наблюдаемый профили нейтронограммы состава $Sr_{0.78}Y_{0.22}Co_{0.88}Fe_{0.12}O_{2.65}$. Верхний набор штрихов обозначает брэгговские рефлексы кристаллоструктурной фазы ($Immm$). Нижний набор рефлексов соответствует магнитной фазе. Стрелками показаны основные магнитные рефлексы

ется при понижении температуры от 450 К до 5 К. Такое поведение не характерно для систем, претерпевающих структурный ян-теллеровский переход.

На нейтронограммах составов с $x = 0.5$ и $x = 1$ все рефлексы были идентифицированы в рамках кубической пространственной группы $Pm\bar{3}m$. Однако уточнение кристаллической структуры с использованием изотропных температурных факторов B_{iso} привело к довольно большому фактору достоверности ($\chi^2 \sim 8$). Факторы достоверности существенно лучше при уточнении в рамках пространственной группы $P4/mmm$ с использованием анизотропных температурных факторов.

Из нейтронографических данных было уточнено содержание кислорода. Установлено, что для не замещенного железом образца содержание кислорода близко к 2.63, тогда как для образцов с $x = 0.12$ и $x = 0.5$ это значение равно соответственно 2.65 и 2.67. Это означает, что замещение ионов кобальта ионами железа ведет к некоторому увеличению среднего окислительного состояния ионов. Согласно месбауэровским исследованиям, ионы железа в слоистых перовскитах на основе ионов кобальта имеют окислительное число близкое к трем, если их концентрация незначительна [11–13].

Из анализа нейтронографических данных следует, что основной магнитный вклад присутствует в

рефлексах (112), (132), (332), где индексы относятся к ячейке типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (рис. 6, 7). Это означает, что магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа в рамках магнитной ячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ ($k = 0$) с двумя магнитными сайтами в каждом из слоев CoO_6 и $CoO_{4.5}$. Уточнение магнитной структуры в модели, когда магнитные моменты обеих подрешеток направлены коллинеарно вдоль кристаллоструктурных осей a или b , не позволило описать магнитный вклад в рефлексы (110) и (114). Улучшение расчетных и экспериментальных данных для составов $x = 0$ и $x = 0.12$ было получено в модели, когда направления магнитных моментов совпадают с кристаллоструктурной осью c . Результирующий магнитный момент скомпенсирован. Из анализа интенсивностей магнитных рефлексов следует, что величины магнитных моментов в слоях $CoO_{4.5}$ имеют большие значения, чем в октаэдрах CoO_6 . Это согласуется с тем фактом, что в кобальтатах типа $LnCoO_3$ ионы кобальта в октаэдрах находятся в низкоспиновом состоянии [1–3].

Для объяснения появления спонтанной намагниченности можно предположить, что магнитные моменты в одной из подрешеток неколлинеарны. Это должно привести к появлению спонтанной намагниченности. Так как состав $x = 0$ характеризуется наличием небольшой спонтанной намагниченности, можно предположить, что в этом случае магнитные моменты в слоях $CoO_{4.5}$ направлены не антипараллельно, а ориентируются под углом отличным от 180° , что приводит к нескомпенсированному магнитному моменту. С понижением температуры антипараллельная ориентация становится преобладающей, поэтому величина спонтанной намагниченности уменьшается (рис. 1, 2).

Для того чтобы понять причины образования неколлинеарной магнитной структуры, необходимо рассмотреть магнитные взаимодействия в слое $CoO_{4.5}$. Можно предположить, что обменные взаимодействия в этой подрешетке являются отрицательными, когда ближайшие полиэдры имеют общий ион кислорода, и положительными в отсутствие общего иона кислорода. В этом случае все взаимодействия в плоскости bc являются отрицательными, тогда как вдоль оси a положительные и отрицательные взаимодействия чередуются. Это ведет к фрустрации магнитных взаимодействий и, как следствие, образование неколлинеарной магнитной структуры становится предпочтительнее, чем простой коллинеарной, которая не отвечает требованию минимума энергии. Другой фактор, который необходимо учесть при рассмотрении магнит-

ной структуры, это магнитокристаллическая анизотропия, величина которой может быть сопоставима с обменными взаимодействиями. Действительно, ионы кобальта характеризуются частично не замороженным орбитальным моментом, что, как и в случае актинидов и редкоземельных соединений, может привести к образованию неколлинеарной магнитной структуры. По-видимому, при понижении температуры (рис. 1) некоторая часть образца претерпевает переход в антиферромагнитную структуру с коллинеарным направлением магнитных моментов внутри слоя $\text{CoO}_{4.5}$, так как спонтанная намагниченность существенно уменьшается. Допирование ионами Fe^{3+} стабилизирует чисто антиферромагнитное упорядочение в слоях $\text{CoO}_{4.5}$, потому что взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{3+}$ в этом случае являются антиферромагнитными. Необходимо отметить, что появление спонтанной намагниченности связано с появлением сверхструктуры типа $2\sqrt{2}a_p \times 4a_p \times 2\sqrt{2}a_p$. Появление сверхструктуры означает, что в слоях $\text{CoO}_{4.5}$ и CoO_6 происходит образование двух неэквивалентных кристаллоструктурных позиций. По-видимому, это способствует образованию неколлинеарной магнитной структуры. В образцах, допированных железом, эта сверхструктура не наблюдалась. Неколлинеарная магнитная структура была обнаружена в слоистых кобальтидах типа $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ с близкой кристаллической структурой [14, 15], которые проявляют спонтанную намагниченность, очень близкую по величине и по температурному поведению к слоистым перовскитам типа $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Результаты уточнения кристаллической структуры не выявили предпочтения в заполнении позиций ионами железа. Однако в слоистых перовскитах типа $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5}$ [13] при небольшом допировании ионами железа обнаружено, что ионы Fe^{3+} находятся предпочтительно в пирамидах. Возможно, это справедливо и для слоистых перовскитов типа $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Магнитный момент в слоях $\text{CoO}_{4.5}$ в образце $x = 0.12$ составляет $2.8\mu_B$, тогда как в незамещенном составе — $2.2\mu_B$. Такое значительное увеличение магнитного момента при легировании ионами железа трудно понять в рамках предположения, что магнитное состояние иона кобальта не меняется. Величина магнитного момента $2.2\mu_B$ очень близка к значению магнитного момента ионов кобальта в промежуточном спиновом состоянии ($2\mu_B$), однако величина магнитного момента в октаэдрах значительно меньше ($1.4\mu_B$). В работах [16, 17] было обнаружено, что величина магнитного момента иона Co^{3+} в высокоспиновом состоянии в $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$

и VCoO_3 равна соответственно $3.3\mu_B$ и $3.4\mu_B$. Однако магнитный момент ионов Co^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) должен составлять около $4\mu_B$. Поэтому полученные результаты для магнитных моментов ионов Co^{3+} трудно понять чисто в ионной модели. В работах [18, 19] было показано, что ионы Co^{3+} в LaCoO_3 имеют первое возбужденное состояние, соответствующее высокоспиновому. Скорее всего, это справедливо и для составов системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Поэтому описание магнитного состояния ионов кобальта в сложных кобальтидах предпочтительнее проводить на основе смешанного низко-высокоспинового состояния. Кроме того, согласно фотоэмиссионным исследованиям [20], e_g - и t_{2g} -электроны ионов Co^{3+} являются делокализованными даже в диэлектрической фазе слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, которые проявляют аналогичные свойства. Следовательно, описание магнитных свойств в рамках концепции магнетизма делокализованных электронов предпочтительнее. Неколлинеарная магнитная структура ряда сильноанизотропных магнетиков была успешно описана в рамках модели магнетизма делокализованных электронов с учетом релятивистских взаимодействий [21]. В случае соединений на основе ионов с незамороженным орбитальным моментом симметричные ограничения на возможные магнитные структуры становятся значительно менее жесткими и неколлинеарные магнитные структуры реализуются в кристаллах с высокой симметрией, имеющих центр инверсии между магнитными ионами [21].

Замещение части ионов кобальта на ионы трехвалентного железа уменьшает долю ковалентной составляющей химической связи, что ведет к локализации электронов и увеличению магнитных моментов в позициях кобальта. В составе $x = 0.5$ магнитный момент ($\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) составил $2.2\mu_B$, что значительно ниже ожидаемого. По-видимому, это обусловлено появлением спин-стекольной фракции вследствие повышения среднего окислительного состояния $3d$ -ионов [12].

Кристаллоструктурный переход при $T = 360$ К скорее всего связан с развитием орбитального упорядочения в сильно искаженных полиэдрах в слоях $\text{CoO}_{4.5}$. Замещение ионов кобальта на не ян-теллеровские ионы Fe^{3+} ведет к разрушению орбитального упорядочения, симметрия системы повышается и спонтанная намагниченность исчезает.

В заключение следует отметить, что магнитные свойства слоистых кобальтитов типа $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ можно интерпретировать на основе предложенной

модели неколлинеарной магнитной структуры, которая образуется вследствие понижения кристаллической симметрии и конкуренции обменных взаимодействий разного знака и магнитокристаллической анизотропии в слоях $\text{CoO}_{4.5}$, что приводит к появлению спонтанной намагниченности. Изменение величины магнитных моментов ионов кобальта в зависимости от замещения ионов кобальта на ионы железа можно понять в рамках концепции магнетизма делокализованных электронов. Структурный переход, который происходит при $T = 360$ К и находится вблизи температуры магнитного упорядочения, связан скорее с орбитальным упорядочением в полиэдрах в слоях $\text{CoO}_{4.5}$. При переходе происходят незначительные изменения кристаллической структуры, которые способствуют реализации неколлинеарной магнитной структуры и локализации носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ Ф07Д-003, Ф08Р-081, Ф08Р-157).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Haverkon, Z. Hu, J. C. Cezar et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
2. J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037201 (2008).
3. R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S. S. Saxena et al., *Phys. Rev. B* **69**, 1140403 (2004).
4. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
5. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
6. S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svwnsson et al., *Chem. Mater.* **15**, 4012 (2003).
7. D. J. Goossens, K. F. Wilson, and X. L. Wang, *Phys. Rev. B* **69**, 134411 (2004).
8. W. Kobayashi, Sh. Yoshida, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103702 (2006).
9. Sh. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki et al., *Phys. Rev. B* **75**, 220406(R) (2007).
10. M. James, M. Avdeev, P. Barnes et al., *J. Sol. St. Chem.* **180**, 2233 (2007).
11. F. Lindberg, O. A. Drozhzhin, S. Ya. Istomin et al., *J. Sol. St. Chem.* **179**, 1434 (2006).
12. F. Bréard, A. Maignan, L. Lechevallier et al., *Sol. St. Sci.* **8**, 619 (2006).
13. M. Korsecwicz, D. D. Khalyavin, and I. O. Troyanchuk, *J. Appl. Phys.* **93**, 479 (2003).
14. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, Ф. Йокаишия, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 627 (2008).
15. M. Soda, Y. Yuasui, M. Ito et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2857 (2004).
16. A. Belik, S. Iikubo, K. Kadama et al., *Chem. Mater.* **18**, 798 (2006).
17. J. Rodriguez, J. M. Gonzalez-Calbet, and J. C. Grenier, *Sol. St. Comm.* **62**, 231 (1987).
18. M. W. Haverkort, Z. Hu, and J. C. Cezar, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
19. A. Podlesnyak, S. Streule, J. Mesot et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247208 (2006).
20. K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa et al., *Phys. Rev. B* **73**, 075102 (2006).
21. L. M. Sandratskii, *Adv. Phys.* **47**, 91 (1998).