

Индукцированный магнитным полем необратимый переход в геометрически фрустрированном антиферромагнетике TbBaCo₄O₇ с Kagome и треугольной решеткой

А.Н. Блудов, С.Л. Гнатченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: bludov@ilt.kharkov.ua*

R. Szymczak and H. Szymczak

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

С.Н. Барило, Г.Л. Бычков, С.В. Ширяев

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2009 г.

Проведены измерения температурных $M(T)$ и полевых $M(H)$ зависимостей намагниченности в монокристалле TbBaCo₄O₇ для двух направлений магнитного поля $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$. В случае $\mathbf{H} \parallel c$ при низких температурах обнаружен индуцированный магнитным полем необратимый переход, сопровождаемый скачками намагниченности на зависимостях $M(H)$. Показано, что величина поля перехода зависит от скорости введения внешнего магнитного поля.

Проведено виміри температурних $M(T)$ та полевих $M(H)$ залежностей намагніченості у монокристалі TbBaCo₄O₇ для двох напрямків магнітного поля $\mathbf{H} \parallel c$ та $\mathbf{H} \perp c$. У випадку $\mathbf{H} \parallel c$ при низьких температурах виявлено індукований магнітним полем необоротний перехід, який супроводжується скачками намагніченості на залежностях $M(H)$. Показано, що величина поля переходу залежить від швидкості введення зовнішнього магнітного поля.

PACS: 75.30.Cr Моменты насыщения и магнитные восприимчивости;
75.30.Kz Магнитные фазовые границы (включая магнитные фазовые переходы, метамагнетизм и т.д.);
75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркгаузена и связанные с ним эффекты.

Ключевые слова: TbBaCo₄O₇, намагниченность, индуцированный магнитным полем переход, геометрическая фрустрация, Kagome решетка, треугольная решетка, смешанная валентность.

Недавно синтезированные редкоземельно-бариевые кобальтиты с химической формулой ReBaCo₄O₇ (Re — Y или редкоземельные ионы) обладают целым рядом интересных свойств. Кристаллическая структура ReBaCo₄O₇ имеет слоистый характер и включает в себя плоскости, в которых ионы Co образуют Kagome решетку, и плоскости с треугольной решеткой ионов Co [1,2]. Таким образом, рассматриваемые

кобальтиты являются геометрически фрустрированными магнетиками, и в них можно ожидать возникновения экзотических магнитных состояний. Кроме того, эти кобальтиты относятся к соединениям со смешанной валентностью. Они включают ионы Co³⁺ и Co²⁺, соотношение между которыми зависит от содержания кислорода (кислородный индекс может изменяться от 6,5 до 8,5, что приводит к изменению

средней валентности Co и свойств кристалла). При этом ионы Co могут находиться в различных спиновых состояниях.

Магнитные свойства кобальтитов семейства ReBaCo₄O₇ только недавно начали изучаться. Результаты предварительных исследований магнитных свойств монокристалла TbBaCo₄O₇ опубликованы в работе [3]. В настоящей работе сообщается об обнаружении ранее не наблюдавшегося индуцированного магнитным полем необратимого перехода в монокристалле TbBaCo₄O₇.

Исследуемый образец TbBaCo₄O₇ представлял собой монокристаллическую пластинку толщиной около 1,5 мм с максимальным размером около 5 мм. Масса образца составляла 0,121 г. Монокристаллы TbBaCo₄O₇ выращивались методом спонтанной кристаллизации из сверхстехиометрического раствора-расплава [4]. Содержание кислорода было близким к стехиометрическому составу. При комнатной температуре TbBaCo₄O₇ имеет гексагональную кристаллическую решетку с постоянными $a = 6,3073 \text{ \AA}$, $c = 10,2559 \text{ \AA}$, которая описывается пространственной группой $P6_3mc$ [3]. Ось c кристалла была перпендикулярна поверхности исследуемой пластинки. Необходимо отметить, что при понижении температуры в редкоземельных кобальтитах ReBaCo₄O₇ может наблюдаться структурный фазовый переход в фазу орторомбической симметрии $Pbn2_1$ [5–7].

Намагниченность кристалла TbBaCo₄O₇ измеряли с помощью SQUID-магнитометра MPMS-5 Quantum Design для двух ориентаций магнитного поля $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ в температурной области $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ в полях

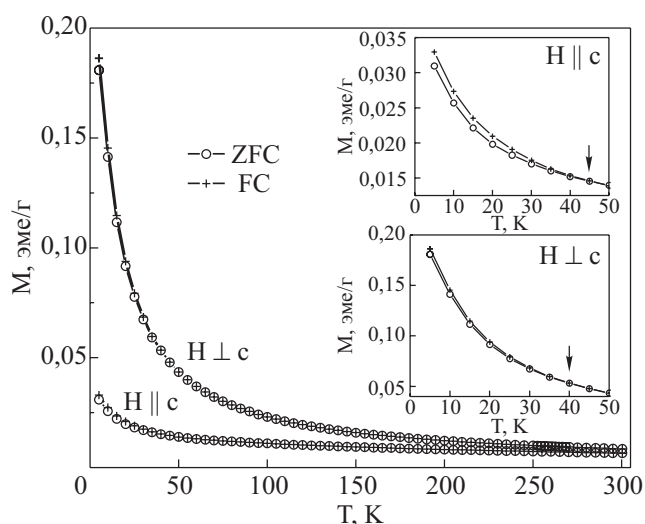


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности TbBaCo₄O₇, измеренные в магнитном поле 100 Э при $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ для двух случаев охлаждения: в отсутствие поля (ZFC зависимости) и в поле 100 Э (FC зависимости). На вставках показаны участки тех же зависимостей в более крупном масштабе.

до 50 кЭ. На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности TbBaCo₄O₇, измеренные для двух ориентаций магнитного поля в случае охлаждения образца от комнатной температуры до 5 К в отсутствие поля (ZFC зависимость) и в случае охлаждения образца в поле $H = 100 \text{ Э}$ (FC зависимость). Зависимости $M(T)$ измерены при нагреве образца в поле $H = 100 \text{ Э}$. При $T < 50 \text{ K}$ с понижением температуры на зависимостях $M(T)$ наблюдается быстрый рост намагниченности, обусловленный в основном парамагнитным вкладом ионов Tb³⁺. Величины магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для ориентаций поля $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ при низких температурах существенно различаются. При $T = 5 \text{ K}$ намагниченность кристалла TbBaCo₄O₇, измеренная в поле $\mathbf{H} \perp c$, превышает намагниченность, измеренную в поле $\mathbf{H} \parallel c$, почти в 6 раз. Таким образом, ось c в кристалле TbBaCo₄O₇ является трудной осью. В области температур $T < 40\text{--}45 \text{ K}$ наблюдается различие зависимостей $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$, лучше выраженное в случае $\mathbf{H} \parallel c$. При более высоких температурах зависимости $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ совпадают для обеих ориентаций магнитного поля.

При $\mathbf{H} \parallel c$ зависимость $\chi(T)$ хорошо описывается законом Кюри–Вейса в температурной области $75 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ с константой Кюри $C = 0,025 \text{ эме}\cdot\text{К}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$ и парамагнитной температурой Кюри $\Theta = -158 \text{ K}$. В случае $\mathbf{H} \perp c$ зависимость $\chi(T)$ также можно описать законом Кюри–Вейса в области температур $50 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ с константами $C = 0,026 \text{ эме}\cdot\text{К}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$ и $\Theta = -12,5 \text{ K}$. Причем отклонение от закона Кюри–Вейса при низких температурах в последнем случае существенно меньше, чем при $\mathbf{H} \parallel c$. Отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри свидетельствуют о доминирующем антиферромагнитном (АФМ) обменном взаимодействии между ионами Co в кристалле. Используя полученные значения C , можно найти величины эффективного парамагнитного момента p_{eff} для обеих ориентаций поля. Вычитая из общего эффективного парамагнитного момента вклад редкоземельного иона Tb³⁺, получаем значения $p_{\text{eff}} = 1,5$ и $1,58 \mu_B$ на ион Co для $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ соответственно. В случае стехиометрического состава TbBaCo₄O₇ соотношение ионов Co в кристалле Co²⁺ : Co³⁺ = 3:1 (средняя валентность + 2,25). Тогда хорошее согласие полученных экспериментальных значений p_{eff} с расчетным достигается, если предположить, что оба иона Co³⁺ и Co²⁺ находятся в низкоспиновом LS-состоянии ($S = 0$ для Co³⁺ и $S = 1/2$ для Co²⁺). В этом случае расчетное значение $p_{\text{eff}} = 1,5 \mu_B$ на ион Co.

Вблизи $T_t \approx 255 \text{ K}$ на температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ наблюдается четко выраженное изменение наклона линейной зависимости (излом). Наблюдаемый излом на зависимости $\chi^{-1}(T)$ можно связать со структурным фазовым пере-

ходом из гексагональной ($T > T_i$) в орторомбическую ($T < T_i$) фазу, который наблюдается в редкоземельных кобальтитах $\text{ReBaCo}_4\text{O}_7$ с содержанием кислорода близким к стехиометрическому составу [6].

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$, измеренные в $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$ для двух направлений магнитного поля $\mathbf{H} \parallel c$ и $\mathbf{H} \perp c$ при $T = 5$ К, приведены на рис. 2. В случае $\mathbf{H} \parallel c$ при первом намагничивании кристалла после его охлаждения в отсутствие поля от комнатной температуры до 5 К обнаружен переход, сопровождающийся скачком намагниченности в поле около 40 кЭ (кривая 1). При последующем уменьшении поля от 50 кЭ до нуля (кривая 2) обратный скачок намагниченности не наблюдается, т.е. переход является необратимым. Остаточная намагниченность M_{rem} после выведения поля не превышала 0,019 эме/г. Последующее введение поля вызывало плавное намагничивание кристалла (кривая 3). Скачков на зависимости $M(H)$ не наблюдалось. В области полей $0 < H < 8$ кЭ обе зависимости $M(H)$, измеренные при уменьшении и последующем увеличении поля (кривые 2 и 3), совпадают и линейны по полю. В полях $H > 8$ кЭ наблюдается заметное различие между кривыми 2 и 3, т.е. имеет место гистерезис. При последующих циклах размагничивания и намагничивания образца зависимости $M(H)$ практически совпадают с кривыми 2 и 3 соответственно. Такая же картина наблюдается и при изменении направления поля на противоположное.

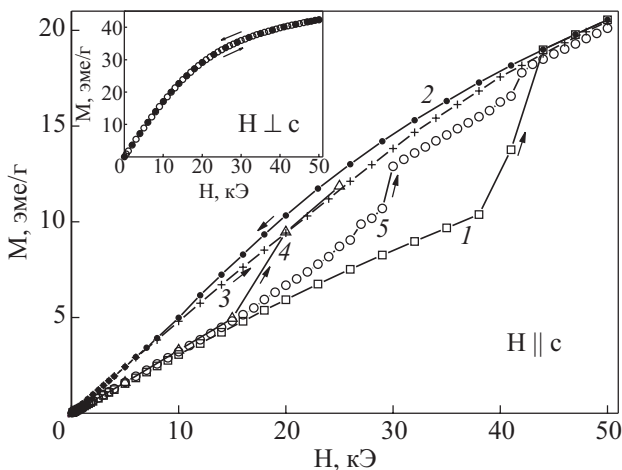


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$, измеренные при $T = 5$ К в поле $\mathbf{H} \parallel c$. Пустые символы — зависимости $M(H)$, измеренные при различных скоростях ввода магнитного поля (шаг по полю, кЭ: 3 (1), 5 (4) и 1 (5)) после охлаждения образца от комнатной температуры. Темные точки — зависимость $M(H)$, измеренная при уменьшении поля (2); кресты — зависимость $M(H)$, полученная при последующем увеличении поля (3). На вставке показана зависимость $M(H)$, измеренная при $T = 5$ К в поле $\mathbf{H} \perp c$ (светлые точки соответствуют увеличению поля, а темные — его уменьшению).

Для повторного наблюдения перехода, сопровождающегося скачком намагниченности, т.е. наблюдения зависимости $M(H)$, подобной кривой 1 на рис. 2, было необходимо нагреть образец до комнатной температуры (нагрев до температуры 100 К был недостаточным). По-видимому, при этом нужно превысить температуру структурного фазового перехода. Обнаружено, что величина поля, в котором наблюдается скачок намагниченности, зависит от скорости введения H . Первое намагничивание проведено при развертке поля с шагом 3 кЭ. При увеличении скорости введения поля (шаг по полю 5 кЭ) скачок намагниченности наблюдался в поле около 20 кЭ (кривая 4 на рис. 2), т.е. в поле в два раза меньшем, чем в первом случае (кривая 1). После скачка намагниченности зависимость $M(H)$ совпадала с кривой 3. При уменьшении скорости введения поля (шаг по полю 1 кЭ) на зависимости $M(H)$ наблюдалось три скачка в полях 26, 30 и 41 кЭ (кривая 5 на рис. 2). После последнего скачка зависимость $M(H)$ практически совпадала при дальнейшем увеличении поля с кривой 3.

В случае ориентации поля $\mathbf{H} \perp c$ зависимость $M(H)$, измеренная после охлаждения образца в отсутствие поля от комнатной температуры до 5 К, не имеет особенностей в виде скачков (вставка на рис. 2). Зависимости $M(H)$, измеренные при увеличении и уменьшении поля, в случае $\mathbf{H} \perp c$ хорошо совпадают, т.е. гистерезис не наблюдается. Имеет место заметная нелинейность зависимости $M(H)$, но насыщение в поле 50 кЭ не достигается. Отметим, что нелинейность зависимостей $M(H)$ в обоих случаях $\mathbf{H} \perp c$ и $\mathbf{H} \parallel c$ может быть обусловлена парамагнитным вкладом Tb подсистемы.

Индукцируемый магнитным полем необратимый фазовый переход в кобальтите $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$ в случае $\mathbf{H} \parallel c$ своими особенностями сильно напоминает индуцированный полем фазовый переход мартенситного типа из антиферромагнитного (АФМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние, который наблюдается при низких температурах в манганитах и некоторых других соединениях [8,9]. Переход в $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$ так же, как и в манганитах, является необратимым, поле перехода зависит от скорости введения внешнего магнитного поля, переход может происходить в несколько этапов (наблюдается несколько скачков на зависимости $M(H)$). Если переход в $\text{TbBaCo}_4\text{O}_7$ является фазовым переходом мартенситного типа из АФМ в ФМ состояние, то необходимо предположить существование в этом кобальтите фазового разделения на домены АФМ и ФМ фаз. Энергия межфазных стенок в этом случае должна быть велика вследствие возникающих на границе раздела фаз упругих напряжений.

Недавно методом дифракции нейтронов было обнаружено существование 120° спиновой структуры в

плоскостях перпендикулярных оси c в кобальтите YBaCo₄O₇ [10]. Высказано также предположение, что магнитная структура этого кристалла может быть описана с использованием только двух обменных параметров для идеальной тригональной структуры. В связи с этим необходимо отметить, что в тригональном кристалле со 120° спиновой структурой CsCuCl₃ в поле $\mathbf{H} \parallel c$ наблюдался скачок намагниченности, обусловленный переходом от 120° зонтичной структуры к планарной [11]. Этот переход вызван квантовыми флуктуациями и возможен в магнитной системе с сильными фрустрациями.

Выяснение природы наблюдаемого в TbBaCo₄O₇ необратимого перехода требует дополнительных исследований. Необходимо отметить, что индуцированный полем необратимый переход наблюдался в керамических образцах YbBaCo₄O₇ [5]. Несмотря на ряд отличий перехода в TbBaCo₄O₇ и YbBaCo₄O₇, можно предположить, что индуцированный полем необратимый переход подобного типа будет наблюдаться и в других редкоземельных кобальтитах ReBaCo₄O₇. Возможно, как предполагается в [5], именно редкоземельная подсистема является ответственной за наблюдаемый переход. Редкоземельные ионы образуют в кобальтитах ReBaCo₄O₇ треугольную решетку. В геометрически фрустрированной решетке ионов Tb³⁺ при низких температурах может возникать квантово-механическое магнитонеупорядоченное основное состояние типа «спиновая жидкость» [13]. Внешнее магнитное поле может индуцировать фазовый переход из неупорядоченного состояния в состояние с дальним магнитным порядком [14].

Работа была частично поддержана Грантом № N202 125135 Министерства науки и высшего образования Польши и украинско-российским грантом № 8-2009 НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований.

1. D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, and N.I. Leonyuk, *PSI Sci. Rep.* **III**, 64 (2001).
2. M. Vallador and M. Andersson, *Solid State Science* **4**, 923 (2002).
3. В.И. Гатальская, Н. Dabkowska, P. Dube, J.E. Greedan, С.В. Ширяев, *ФТТ* **49**, 1070 (2007).
4. G.L. Bychkov, S.V. Shiryayev, A.G. Soldatov, A.S. Sheshtak, S.N. Barilo, D.V. Sheptyakov, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Podlesnyak, A. Furrer, and R. Bruetsch, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 395 (2005).
5. A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, and P.W. Stephens, *J. Solidi State Chem.* **179**, 1136 (2006).

6. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hebert, V. Pralong, J. Hejtmanek, and D. Khomskii, *Phys. Rev.* **B74**, 165110 (2006).
7. L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B74**, 172401 (2006).
8. A. Maignan, S. Hebert, V. Hardy, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11809 (2002).
9. V. Hardy, S. Majumdar, S.J. Crowe, M.R. Lees, D. McK. Paul, L. Herve, A. Maignan, S. Hebert, C. Martin, C. Yaicle, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B69**, 020407(R) (2004).
10. P. Manuel, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, H. Zheng, and J.F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037202 (2009).
11. M. Motokawa, M. Arai, H. Ohta, M. Mino, H. Tanaka, and K. Ubukata, *Physica* **B211**, 199 (1995).
12. M.J.P. Gingras, B.C. den Hertog, M. Faucher, J.S. Gardner, S.R. Dunsiger, L.J. Chang, B.D. Gaulin, N.P. Raju, and J.E. Greedan, *Phys. Rev.* **B62**, 6496 (2000).
13. Y.K. Tsui, C.A. Burns, J. Snyder, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3532 (1999).

Magnetic field-induced irreversible transition in geometrically frustrated antiferromagnet TbBaCo₄O₇ with Kagome and triangular lattice

A.N. Bludov, S.L. Gnatchenko, R. Szymczak, H. Szymczak, S.N. Barilo, G.L. Bychkov, and S.V. Shiryayev

The temperature and field dependences of magnetization, $M(T)$ and $M(H)$ of the single crystal TbBaCo₄O₇ were measured for two directions of magnetic field $\mathbf{H} \parallel c$ and $\mathbf{H} \perp c$. A magnetic field-induced irreversible transition was observed at low temperatures for $\mathbf{H} \parallel c$. The transition is accompanied by a magnetization jump in the $M(H)$ dependences. It is shown that the transition field depends on magnetic field sweep rate.

PACS: 75.30.Cr Saturation moments and magnetic susceptibilities;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries (including magnetic transitions, metamagnetism, etc.);
75.50.Ee Antiferromagnetics;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects.

Keywords: TbBaCo₄O₇, magnetization, magnetic field-induced transition, geometrical frustration, Kagome lattice, triangular lattice, mixed-valence.