

## УПОРЯДОЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МАГНИТНЫХ ПОДСИСТЕМ И МЕТАМАГНИТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ $RFeGe_2O_7$ ( $R=Tb-Yb; Y$ )

*З. А. Казей, И. А. Куянов, Р. З. Левитин, А. С. Маркосян,  
Б. В. Милль, С. И. Рейман, В. В. Снегирев, С. А. Тамазян*

Впервые синтезированы поликристаллические соединения  $RFeGe_2O_7$  ( $R=Tb-Yb, Y$ ), содержащие два сорта магнитных понов, и исследовано магнитное упорядочение в них. Методом мессбауэровской спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости, намагниченности, модуля Юнга обнаружены две характерные температуры  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$ , отвечающие магнитному упорядочению ионов  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$  соответственно. В магнитных полях 20–60 кЭ в соединениях  $RFeGe_2O_7$  ( $R=Tb-Tm$ ) обнаружены метамагнитные переходы в редкоземельной подсистеме; исследованы зависимости критических полей переходов от температуры и номера редкоземельного иона. Предлагаются две альтернативные модели для описания магнитных свойств соединений  $RFeGe_2O_7$ .

Магнитное поведение соединений, содержащих две (или более) магнитные подсистемы, зависит от знаков и величин внутри- и межподрешеточных взаимодействий. При этом из-за конкуренции этих взаимодействий возможно возникновение сложных магнитных структур, а также различных типов спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов.

Недавно были синтезированы новые редкоземельные (РЗ) соединения  $RFeGe_2O_7$  с легкими РЗ ионами от лантана до гадолиния (пространственная группа  $P2_1/c$ , структурный тип  $NdAlGe_2O_7$ ) [1], содержащие два сорта магнитных ионов. Было установлено, что эти соединения антиферромагнитны при низких температурах [1]. В дальнейшем нами были синтезированы германаты того же состава, содержащие тяжелые РЗ ионы от тербия до иттербия, а также иттрий.

Поскольку соединения  $RFeGe_2O_7$  с тяжелыми и легкими РЗ ионами имеют различные кристаллические структуры, можно ожидать качественного различия магнитных характеристик этих двух групп соединений. Данная работа посвящена изучению магнитных свойств  $RFeGe_2O_7$  с тяжелыми РЗ ионами и иттрием.

### 1. Образцы и методы измерений

Поликристаллические образцы  $RFeGe_2O_7$  ( $R=Tb-Yb; Y$ ) были получены твердофазным синтезом из оксидов при 1250 °С. Рентгеновские измерения показали, что соединения имеют неизвестную низкосимметричную (не выше моноклинной) структуру. Линии на рентгенограммах уширены и, как правило, являются суперпозицией нескольких неразрешающихся близко расположенных рефлексов. В табл. 1 приведена рентгенограмма  $YFeGe_2O_7$  (дифрактометр «Гейгерфлекс»,  $CoK_\alpha$  излучение). Отметим, что  $GdFeGe_2O_7$  в присутствии избыточного количества  $Fe_2O_3$  также кристаллизуется в структуре, характерной для соединений с тяжелыми РЗ ионами.

**Таблица 1**  
Рентгенограмма  $\text{YFeGe}_2\text{O}_7$

$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$	$d, \text{Å}$	$I$
5.92	2	3.17	100	2.60	42	2.13	7	1.816	2	1.638	11
5.19	6	3.08	14	2.49	11	2.12	4	1.702	2	1.619	3
4.97	1	3.04	4	2.37	4	2.08	7	1.750	3	1.617	2
4.26	3	2.97	62	2.29	6	2.05	6	1.731	8	1.583	3
3.46	2	2.77	4	2.26	2	1.894	14	1.694	16	1.555	5
3.27	40	2.72	4	2.22	6	1.862	2	1.646	3	1.536	9

$d$  — межплоскостные расстояния,  $I$  — приведенная интенсивность рентгеновских рефлексов (самый сильный рефлекс с  $d = 3.17 \text{ Å}$  принят за 100).

Были измерены намагниченность в постоянных полях до 60 кЭ методом вибрационного магнитометра, а также в импульсных полях до 280 кЭ индукционным методом, восприимчивость в слабых переменных полях, модуль Юнга методом составного резонатора, а также эффект Мессбауэра на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (образцы для мессбауэровских измерений обогащались изотопом  $^{57}\text{Fe}$  до 10 %). Измерения магнитных и упругих характеристик выполнялись в интервале температур 4.2—80 К, а эффекта Мессбауэра при 4.2—300 К.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

а) Магнитное упорядочение железной подсистемы. Рассмотрим сначала магнитное поведение  $\text{YFeGe}_2\text{O}_7$ , в котором

**Таблица 2**  
Мессбауэровские и магнитные характеристики соединений  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$

Соединение	$\delta$ (293 К), мм/с	$\Delta E$ (293 К), мм/с	$\delta$ (5 К), мм/с	$\Delta E$ (5 К), мм/с
$\text{TbFeGe}_2\text{O}_7$	0.645	0.961	0.746	0.537
$\text{DyFeGe}_2\text{O}_7$	0.653	0.933	0.729	0.537
$\text{HoFeGe}_2\text{O}_7$	0.625	0.958	0.746	0.336
$\text{ErFeGe}_2\text{O}_7$	0.633	0.958	0.714	0.649
$\text{TmFeGe}_2\text{O}_7$	0.638	0.908	0.737	0.643
$\text{YbFeGe}_2\text{O}_7$	0.655	0.912	0.692	0.751
$\text{YFeGe}_2\text{O}_7$	0.682	0.961	0.723	0.892

**Таблица 2 (продолжение)**

Соединение	$B_{\text{ст}}$ (5 К), кЭ	$\varphi$ , град	$T_{N_1}$ , К	$T_{N_2}$ , К	$\theta_p$ , К	$\mu_{\text{эфф}}$ , $\mu_B$
$\text{TbFeGe}_2\text{O}_7$	517	34	60	34	-16	10.6
$\text{DyFeGe}_2\text{O}_7$	519	35	58	24	-14	11.7
$\text{HoFeGe}_2\text{O}_7$	516	41	43	17	-22.5	11.4
$\text{ErFeGe}_2\text{O}_7$	519	28	43	11	-16.5	9.9
$\text{TmFeGe}_2\text{O}_7$	516	27	42	5	—	—
$\text{YbFeGe}_2\text{O}_7$	510	15	43	4.2	-38.5	5.94
$\text{YFeGe}_2\text{O}_7$	507	13	38	—	-170	6.70

$\delta$  — изомерный сдвиг (относительно нитропруссиды натрия),  $\Delta E$  — квадратное расщепление,  $B_{\text{ст}}$  — сверхтонкое поле,  $T_{N_1}$  — температура упорядочения  $\text{Fe}^{3+}$  подсистемы,  $\varphi$  — угол между направлением сверхтонкого поля  $B_{\text{ст}}$  и главной осью тензора градиента электрического поля,  $T_{N_2}$  — температура упорядочения  $\text{R}^{3+}$  подсистемы,  $\theta_p$  и  $\mu_{\text{эфф}}$  — парамагнитная температура и эффективный магнитный момент в законе Кюри—Вейсса для  $T > T_{N_2}$ .

имеется только одна магнитная  $Fe^{3+}$  подсистема. При высоких температурах восприимчивость этого соединения следует закону Кюри—Вейсса с эффективным магнитным моментом  $\mu_{эф} = (6.7 \pm 0.8) \mu_B$ , близким к эффективному моменту иона  $Fe^{3+}$  ( $5.9 \mu_B$ ), а парамагнитная температура  $\Theta_p$  отрицательна и велика по абсолютной величине ( $-170$  К) (рис. 1). Ниже 50 К восприимчивость отклоняется от закона Кюри—Вейсса и проходит через максимум при  $T_{N1} = 38$  К, что свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении ионов  $Fe^{3+}$ .

Магнитное упорядочение железной подсистемы в  $YFeGe_2O_7$  подтверждается данными по эффекту Мессбауэра (рис. 2). При комнатной температуре мессбауэровский спектр имеет вид квадрупольного дублета (рис. 2, а). При понижении температуры ниже 38 К в спектрах появляется сверхтонкая структура в виде зеемановского секстета, свидетельствующая о спонтанном упорядочении ионов  $Fe^{3+}$  (рис. 2, б, в).

Из мессбауэровских данных для соединений с магнитными РЗ ионами

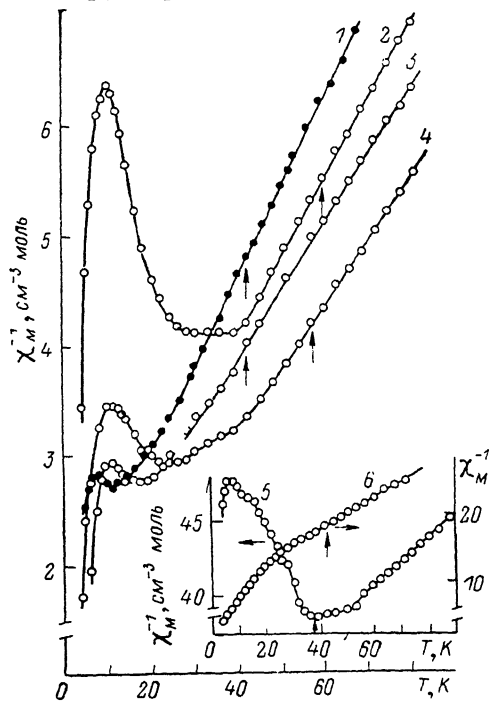


Рис. 1. Обратная молярная восприимчивость  $\chi_M^{-1}(T)$  соединений  $RFeGe_2O_7$ .

1 — Er, 2 — Tb, 3 — Ho, 4 — Dy, 5 — Yb, 6 — Y. Стрелками показаны температуры упорядочения  $Fe^{3+}$  подсистемы.

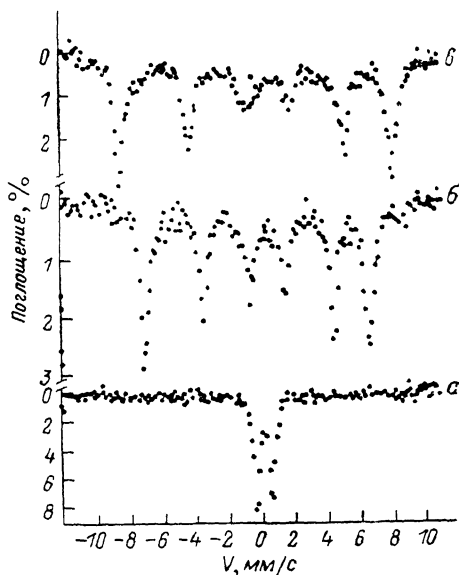


Рис. 2. Мессбауэровские спектры  $^{57}Fe$  в  $YFeGe_2O_7$  при 293 (а), 30 (б) и 5 К (в).

( $R = Tb - Yb$ ) также следует, что при низких температурах  $Fe^{3+}$  подсистема магнитно упорядочена: при  $T < T_{N1}$  возникают сверхтонкие поля на ядрах  $Fe^{3+}$ . Температура перехода в магнитоупорядоченное состояние железной подсистемы уменьшается с увеличением номера РЗ иона (табл. 2).

Отметим, что при приближении снизу к температуре магнитного упорядочения  $Fe^{3+}$  подсистемы  $T_{N1}$  линии в мессбауэровских спектрах всех соединений существенно уширяются. Это уширение наблюдается в интервале  $\Delta T \sim 5 - 10$  К вблизи  $T_{N1}$  и свидетельствует о флуктуации магнитного момента железа.

Параметры мессбауэровских спектров  $RFeGe_2O_7$  при 293 и 5 К приведены в табл. 2. При 293 К изомерный сдвиг относительно нитропруссиды натрия  $\delta$  лежит в интервале 0.63—0.68 мм/с, а квадрупольное расщепление  $\Delta E$  составляет 0.91—0.96 мм/с. Величина изомерного сдвига указывает на октаэдрическую координацию ионов  $Fe^{3+}$  в  $RFeGe_2O_7$  [2]. Экстраполированные к 0 К значения сверхтонкого поля для соединений с Tb—

$T_m$  достигают 516—519 кЭ, с Yb, Y 507—510 кЭ. Это несколько меньше, чем для ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической подрешетке ферритов-гранатов (553 кЭ в  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) [2].

В магнитоупорядоченном состоянии величина квадрупольного расщепления существенно меньше, чем при комнатной температуре. Если величина градиента электрического поля в этих соединениях не зависит от температуры (это справедливо, когда отсутствуют структурные превращения), то уменьшение квадрупольного расщепления следует приписать наличию угла  $\varphi$  между направлением сверхтонкого поля и главной осью тензора градиента электрического поля. В приближении аксиальной симметрии величина квадрупольного расщепления пропорциональна множителю  $(3 \cos^2\varphi - 1)/2$ , что позволяет оценить величину угла  $\varphi$  для различных соединений (табл. 2). Как видно из этой таблицы, наблюдается корре-

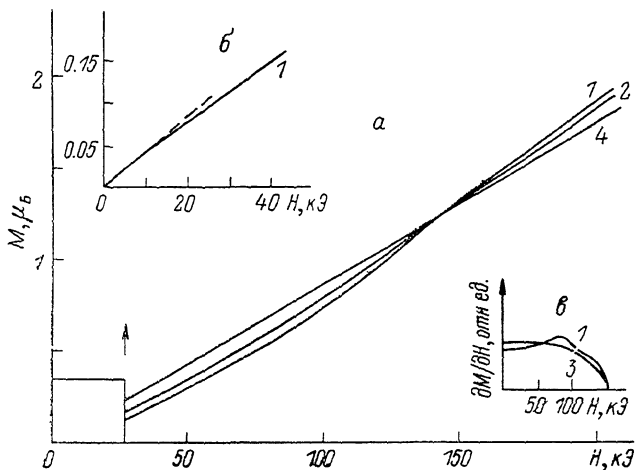


Рис. 3. Изотермы намагниченности  $M$  и дифференциальной восприимчивости  $dM/dH$   $YFeGe_2O_7$  в импульсных (а, е) и статических (б) магнитных полях.

$T, K: 1 - 4.2, 2 - 20; 3 - 22, 4 - 22.$

ляция угла  $\varphi$  с величиной магнитного момента РЗ иона: угол достигает максимального значения ( $35-41^\circ$ ) в соединениях с Ho и Dy, имеющих наибольшую величину магнитного момента, и минимален ( $\sim 13^\circ$ ) в соединении  $YFeGe_2O_7$ , где иттрий немагнитен.

В  $YFeGe_2O_7$ , а также в соединениях с магнитными РЗ ионами наблюдается возрастание восприимчивости ниже  $\sim 10 K$  (рис. 1), а на кривых намагничивания при этих температурах появляются нелинейности в полях, меньших 10 кЭ (рис. 3). Такое поведение может быть следствием наличия парамагнитных примесей, однако рентгенофазовый анализ примесных фаз не обнаруживает. Возможно, при низких температурах в  $YFeGe_2O_7$  происходит изменение магнитной структуры и появляется слабый ( $\sim 0.02 \mu_B/\text{моль}$ ) ферромагнитный момент в железной подсистеме.

Кривые намагничивания  $YFeGe_2O_7$  в сильных магнитных полях показаны на рис. 3. В исследованном интервале полей при  $T \leq 60 K$  намагниченность почти линейно зависит от поля и в поле 200 кЭ составляет  $\sim 2 \mu_B$ . Линейная экстраполяция к намагниченности насыщения позволяет грубо оценить величину обменного поля  $\sim 500$  кЭ. При  $T \leq 20 K$  в поле наблюдается размытый скачок намагниченности и максимум дифференциальной восприимчивости (см. вставку на рис. 3), которые можно связать с переходом типа спин-флопа. Величина критического поля  $H_c$  слабо зависит от температуры ниже 20 K и резко падает при  $T \geq 20 K$ . Отметим большое значение поля спин-флопа, не типичное для S-ионов  $Fe^{3+}$ . Возможно, это обусловлено большой величиной обменных взаимодействий  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  и низкой локальной симметрией позиций, занимаемых ионами  $Fe^{3+}$ , приводящей к большой магнитной анизотропии.

б) Магнитное упорядочение редкоземельной подсистемы. Мессбауэровские исследования соединений  $RFeGe_2O_7$  с магнитными РЗ ионами свидетельствуют об упорядочении  $Fe^{3+}$  подсистемы при температуре  $T_{\Lambda_1}$ . Из рис. 1 видно, что это упорядочение не влияет на поведение восприимчивости соединений  $RFeGe_2O_7$ : выше и ниже  $T_{\Lambda_1}$  восприимчивость следует закону Кюри—Вейсса, при этой температуре не наблюдается каких-либо аномалий на зависимости  $\chi(T)$ . При этом величина  $\chi$  большинства соединений с магнитными РЗ ионами на порядок больше восприимчивости  $YFeGe_2O_7$ , т. е. восприимчивость обусловлена в основном РЗ подсистемой. Таким образом, из данных по восприимчивости следует, что антиферромагнитное упорядочение  $Fe^{3+}$  подсистемы не приводит к существенному изменению магнитных характеристик РЗ подсистемы.

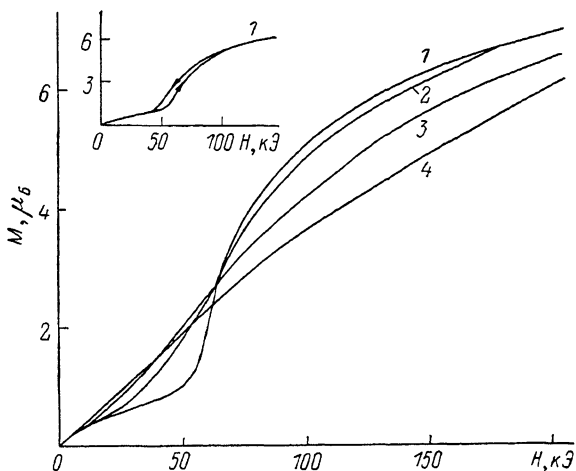


Рис. 4. Изотермы намагниченности  $TbFeGe_2O_7$ .

$T$ , К: 1 — 4.2, 2 — 13, 3 — 28, 4 — 50.

Параметры в законе Кюри—Вейсса, описывающие магнитную восприимчивость германатов  $RFeGe_2O_7$ , приведены в табл. 2. Видно, что парамагнитные температуры Кюри  $\Theta_p$  соединений с магнитными РЗ ионами отрицательны и на порядок меньше, чем в  $YFeGe_2O_7$ . Эффективные магнитные моменты  $\mu_{эфф}$ , рассчитанные из предположения, что в намагничивании участвуют ионы  $R^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , несколько больше экспериментальных.

При понижении температуры восприимчивость большинства соединений с магнитными РЗ ионами проходит через максимум. Этот максимум, по-видимому, связан с антиферромагнитным упорядочением  $R^{3+}$  подсистемы. Значение температуры упорядочения  $T_{\Lambda_2}$  уменьшается от 34 К для соединения с Tb, до  $\sim 5$  К у соединения с Tm ( $T_{\Lambda_2}$  в  $YbFeGe_2O_7$  лежит, по-видимому, ниже 4.2 К).

Таким образом, в соединениях  $RFeGe_2O_7$  с магнитными РЗ ионами имеются две характерные температуры  $T_{N_1}$  и  $T_{N_2}$ , причем мессбауэровские свойства обнаруживают только температуру  $T_{\Lambda_1}$ , магнитные —  $T_{N_2}$ . Для одновременной регистрации обеих температур были проведены измерения модуля Юнга  $HoFeGe_2O_7$ . В отличие от соединений с легкими РЗ ионами смягчение модуля как при  $T_{N_1}$ , так и при  $T_{N_2}$ , по-видимому, меньше  $10^{-4}$  и экспериментально не наблюдается. Однако при  $T \leq T_{N_1}$  и  $T \leq T_{N_2}$  обнаружено дополнительное увеличение жесткости решетки ( $\Delta E/E \sim 10^{-3}$ ), наиболее сильное при низкой температуре. Наличие двух особенностей на температурной зависимости модуля Юнга  $HoFeGe_2O_7$  позволяет предположить, что  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$  подсистемы слабо связаны друг с другом.

в) Метамagnetизм редкоземельной подсистемы. Измерения намагниченности  $RFeGe_2O_7$  показали, что в соеди-

нениях с магнитными РЗ ионами происходят метамагнитные переходы. На рис. 4 в качестве примера приведены кривые намагничивания  $\text{TbFeGe}_2\text{O}_7$  при различных температурах. Видно, что при 4.2 К в поле 60 кЭ имеет место резкое увеличение намагниченности, отвечающее метамагнитному переходу. При низких температурах этот переход является фазовым переходом первого рода, о чем свидетельствует гистерезис на зависимости  $M(H)$  (вставка на рис. 4). С повышением температуры метамагнитный переход размывается и гистерезис исчезает. Аналогичные кривые намагничивания наблюдаются и для других  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$ , кроме соединения с Yb.

На рис. 5 показаны зависимости критических полей метамагнитного перехода  $H_c$  от температуры для всех исследованных соединений. Видно, что  $H_c$  слабо меняется при низких температурах и резко уменьшается при приближении к точке антиферромагнитного упорядочения  $T_{\lambda_2}$  (в окрестности 3—6 К ниже  $T_{\lambda_2}$  метамагнитные переходы экспериментально

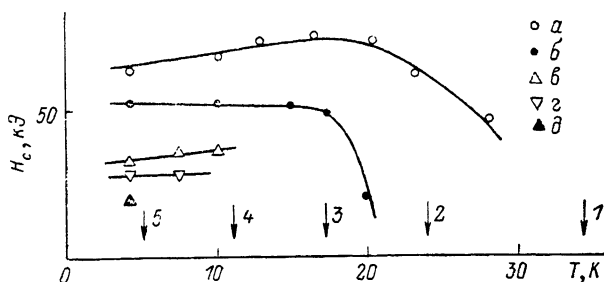


Рис. 5. Температурные зависимости критических полей метамагнитного перехода  $H_c$  для  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$ .

Стрелками показаны температуры упорядочения редкоземельной подсистемы. а, 1 — Tb; б, 2 — Dy; в, 3 — Ho; г, 4 — Er; д, 5 — Tm.

не наблюдаются). Величина  $H_c$  монотонно уменьшается по мере увеличения номера РЗ иона. Поскольку основной вклад в намагниченность, так же как и в магнитную восприимчивость  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$  вносит РЗ подсистема, скачки на изотермах  $M(H)$  соответствуют метамагнитным переходам в этой подсистеме. Об этом же свидетельствует то, что в  $\text{YFeGe}_2\text{O}_7$  метамагнитных переходов не обнаружено.

Отметим, что при  $H > H_c$  намагниченность не достигает насыщения и продолжает возрастать при увеличении поля. По-видимому, это обусловлено поликристаллическостью изученных образцов и связано с их большой магнитной анизотропией, так что в исследованных полях в кристаллах, оси легкого намагничивания которых отклонены от направления внешнего поля, не удается ориентировать магнитные моменты РЗ ионов по полю.

Таким образом, проведенные измерения показали, что соединения  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$  с тяжелыми РЗ ионами и иттрием упорядочиваются антиферромагнитно при низких температурах, причем наблюдаются две характерные точки  $T_{\lambda_1}$  и  $T_{\lambda_2}$ . Такая ситуация может быть объяснена с двух различных позиций.

Можно предположить, что редкоземельная и железная подсистемы не связаны друг с другом, т. е. возникающие антиферромагнитные структуры таковы, что результирующее обменное взаимодействие между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{R}^{3+}$  подсистемами равно нулю. Ранее независимое магнитное упорядочение двух подсистем наблюдалось в гранате  $\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [3, 4]. В пользу такого предположения говорит отсутствие аномалий на зависимости  $\chi(T)$  соединений с РЗ ионами при температуре упорядочения железной подсистемы  $T_{\lambda_1}$ . В этой модели упорядочение РЗ подсистемы происходит под действием собственного R—R обменного взаимодействия. Однако температуры магнитного упорядочения РЗ подсистемы в  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$ , достигающие величины 20—30 К, слишком высоки для R—R обменного

взаимодействия в оксидных соединениях. Для сравнения: в редкоземельных гранатах и ортоалюминатах температуры упорядочения РЗ ионов за счет R—R обменного взаимодействия не превышают нескольких градусов Кельвина [5].

Возможна и другая модель для объяснения магнитных свойств  $RFeGe_2O_7$ , аналогичная используемой для описания РЗ ферритов-гранатов и ортоферритов [3]. Считается, что РЗ подсистема при  $T < T_{N_1}$  находится в обменном поле, которое возникает за счет R—Fe взаимодействия со стороны  $Fe^{3+}$  подсистемы. При этом R—Fe обменное взаимодействие слабее Fe—Fe взаимодействия, поэтому при  $T_{N_2} < T < T_{N_1}$  из-за тепловых флюктуаций РЗ подсистема подмагничена слабо. При понижении температуры, когда тепловая энергия сравнивается с энергией R—Fe обменного взаимодействия, магнитное упорядочение в РЗ подсистеме начинает резко расти и на зависимости магнитной восприимчивости появляется максимум при  $T_{N_1}$ . Такая модель позволяет объяснить высокие значения  $T_{N_2}$ , а также зависимость температуры  $T_{N_1}$  в  $RFeGe_2O_7$  от номера РЗ иона (в первой модели для объяснения этой зависимости необходимо считать, что параметры кристаллической структуры  $RFeGe_2O_7$  резко меняются при переходе от одного РЗ иона к другому).

Более подробные сведения об особенностях магнитного поведения соединений  $RFeGe_2O_7$  можно будет получить, когда будут выращены монокристаллы этих соединений и расшифрована их кристаллическая структура.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Милль Б. В., Казей З. А., Рейман С. И. и др. // Вестник МГУ, сер. 3. 1987. Т. 28 № 4. С. 95—98.
- [2] Любутин И. С. Физика и химия ферритов / Под ред. К. П. Белова и Ю. Д. Третьякова. М., 1973. С. 68—97.
- [3] Валянская Т. В., Соколов В. И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 1 (7). С. 325—333.
- [4] Голосовский И. В., Плахтий В. П., Смирнов О. П. и др. // Письма ЖЭТФ. 1976. Т. 24. № 8. С. 461—464.
- [5] Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Нпкитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. М., 1965. 319 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
16 августа 1988 г.