

Синтез и свойства ферригерманата бария $Ba_2Fe_2GeO_7$

© Г. Петраковский, Л. Безматерных, И. Гудим, Д. Шептяков*, О. Баюков,
А. Воротинов, Д. Великанов, А. Бовина

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия
E-mail: sasa@iph.krasn.ru

* Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария

(Поступила в Редакцию 2 марта 2005 г.)

Исследованы магнитная восприимчивость и теплоемкость монокристаллического ферригерманата бария $Ba_2Fe_2GeO_7$. Обнаружен излом на температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T = 8.5$ К. Методом мессбауэровской спектроскопии определены число неэквивалентных позиций атомов Fe^{3+} и их количественное содержание. Показано, что в отличие от имевшихся ранее данных ионы Fe^{3+} в тетраэдрических позициях $T2$ не полностью упорядочены. Сделано предположение о возможном основном магнитном состоянии этого соединения.

Работа поддержана проектом 2.1.1.2 программы ОФН РАН.

1. Введение

Магнитные системы, содержащие в структуре квадратные слои с антиферромагнитными обменными взаимодействиями, могут показывать такие интересные свойства как „порядок через беспорядок“ (order by disorder) при полной фрустрации обменных взаимодействий в слое [1] и спин-синглетное спиновое состояние за счет плакетизации структуры через посредство магнитоупругой связи [2]. При этом важную роль играют квантовые магнитные флуктуации. Ситуация усложняется при наличии в системе существенной ковалентности связей, когда возможны разные спиновые состояния парамагнитных ионов за счет нарушения правила Хунда. Такие эффекты можно ожидать, например, в структуре мелилита [3] с парамагнитными ионами.

Можно также заметить, что в физике полифункциональных материалов привлекают внимание монокристаллы, сочетающие различные магнитные и электрические свойства. Например, интересный с точки зрения нетривиальности типа магнитного упорядочения тетрагональный метаборат меди [4] показывает пьезоэффект, сравнимый с кварцем [5]. Подобные свойства можно ожидать среди других магнитоупорядоченных кристаллов. Здесь предлагаются результаты синтеза монокристаллов и исследования свойств тетрагонального ферригерманата бария $Ba_2Fe_2GeO_7$ [3]. Это соединение плавится с разложением, и его монокристаллы до сих пор не были выращены.

В настоящей работе реализован раствор-расплавный синтез монокристаллов ферригерманата бария и приведены первые результаты экспериментального изучения его магнитных свойств, теплоемкости и эффекта Мессбауэра.

2. Кристаллическая структура ферригерманата бария

Тетрагональный ферригерманат бария $Ba_2Fe_2GeO_7$ — один из представителей семейства соединений со структурой мелилита $Ca_2Al_2SiO_7$, кристаллизующихся в пространственной группе $P4_2m (Z = 2)$ [3,6]. Поликристалл этого соединения впервые был синтезирован методом твердофазной реакции при $T = 1200^\circ C$ в [3]. Структура его образована чередующимися вдоль тетрагональной оси c слоями из полиэдров, содержащих ионы бария (томсоновские кубы), и кислородных тетраэдров двух сортов, объединенных в пятичленные кольца (рис. 1). Более крупные сравнительно правильные тетраэдры $T1$ с симметрией $\bar{4}$, расположенные в вершинах и центре

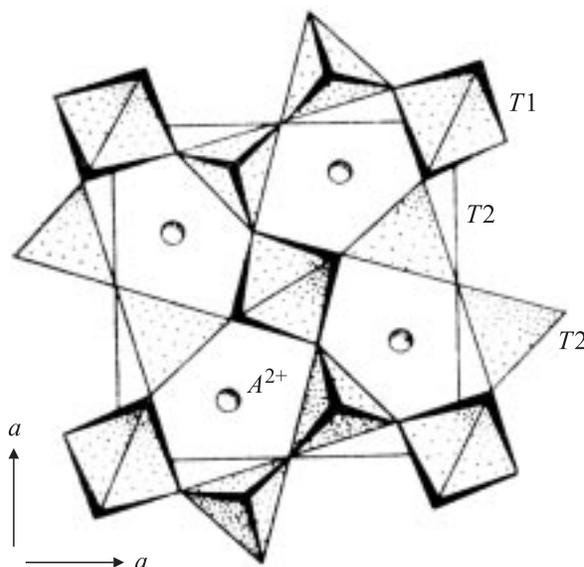


Рис. 1. Структура мелилита в проекции на плоскость (001). $A^{2+} = Ba^{2+}$ или Sr^{2+} .

оснований тетрагональной ячейки, заселены преимущественно ионами Fe^{3+} . Менее правильные тетраэдры $T2$, образующие диортогруппы $[\text{M}_2\text{O}_7]$ с симметрией $mm2$, заполнены статистически ионами Fe^{3+} и Ge^{4+} примерно в соотношении 1:1. Структурная формула, отражающая распределение катионов по кристаллографическим позициям $T1$ и $T2$ примерно может быть записана в виде $\text{Ba}_2(\text{Fe}^{3+})_{T1}(\text{Fe}^{3+}\text{Ge}^{4+})_{T2}\text{O}_7$. Указанное распределение катионов Fe^{3+} по тетраэдрическим позициям $T1$ и $T2$ было определено методом мессбауэровской спектроскопии на поликристаллическом образце [3]. Среди синтезированных к настоящему времени структурно однотипных соединений в семействе меллита $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{GeO}_7$ выделяется наибольшим содержанием железа и привлекает внимание как объект магнитных исследований. С точки зрения формирования магнитных свойств существенно заметить, что ионы Fe^{3+} образуют квадратные плоскости, перпендикулярные кристаллографической оси c , причем в центре каждого квадрата из ионов Fe^{3+} находится ион Fe^{3+} . Если обменные взаимодействия в каждой плоскости антиферромагнитны, они полностью фрустрированы. Это препятствует установлению дальнего антиферромагнитного порядка. Поэтому обменные взаимодействия отдаленных соседей важны. Кроме того, может оказаться существенным так называемый механизм установления „порядка через беспорядок“, возникающий как результат нелинейного взаимодействия магнитных возбуждений в фрустрированной спиновой системе [1].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Синтез кристаллов. В настоящей работе приводятся данные первых исследований кристаллической структуры, магнитных, тепловых и электрических свойств монокристаллов ферригерманата бария. Кристаллы были синтезированы методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием раствор-расплава на основе $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 68 масс% ($\text{PbF}_2 + 0.62\text{B}_2\text{O}_3 + 1.09\text{BaO} + 0.45\text{GeO}_2$) + 32 масс% $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{GeO}_7$. В нем $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{GeO}_7$ является высокотемпературной фазой ($T_{\text{sat}} = 940^\circ\text{C}$), и в области ее стабильности он представлен в бинарной форме. Плотность раствор-расплава превышает плотность ферригерманата бария, и выращивание осуществляется в слабо неоднородном температурном поле с $dT/dh < 0$, $|dT/dh| \leq 2$ grad/cm по схеме Киропулоса. Монокристаллы имеют форму прямоугольных пластинок ($4 \times 6 \times 2$ mm) черного цвета.

Рентгеновские исследования подтвердили структуру геленита выращенного кристалла с параметрами тетрагонального кристалла $a = 8.33 \text{ \AA}$, $c = 5.59 \text{ \AA}$. Хорошее совпадение параметров решетки выращенных монокристаллов и поликристаллических образцов, синтезированных методом твердофазной реакции [3], свидетельствует, что частичного замещения Ba^{2+} на Pb^{2+} , которое могло быть следствием ионного обмена

$\text{PbF}_2 + \text{VO} \leftrightarrow \text{PbO} + \text{BaF}_2$, при росте кристаллов в указанных условиях не происходит.

3.2. Магнитная восприимчивость и теплоемкость. Магнитные и тепловые измерения проведены на установке PPMS и СКВИД-магнетометре. Комплексная магнитная восприимчивость измерена в диапазоне температур 2–150 К на частоте 1 kHz в поле 10 Oe, ориентированном перпендикулярно и параллельно оси c . Результаты приведены на рис. 2.

Видно, что при температуре около 8.5 К магнитная восприимчивость имеет излом, характерный для переходов в магнитоупорядоченное состояние. Анизотропия магнитной восприимчивости проявляется при температурах ниже 30 К. Необходимо заметить, что температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости разбивается на три линейных участка с различными наклонами ($13 < T < 45$ К, $60 < T < 100$ К и $120 < T < 150$ К) и, следовательно, с различными температурами Кюри–Вейсса. Это, по-видимому, связано с сохранением при промежуточных температурах обменно-связанных фрагментов магнитной структуры. Подгонка для температур больше 120 К дает $\theta = -6.7$ К и эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 2.3 \mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. Эта величина значительно отличается от теоретического значения магнитного момента ионов Fe^{3+} , равного $5.92 \mu_B$. Температура Кюри–Вейсса отрицательна, следовательно, в соединении преобладают антиферромагнитные обменные взаимодействия. В предположении, что θ определяется обменным взаимодействием J ближайших $z = 4$ соседей, из соотношения $\theta = -zJS(S + 1)/3k_B$ получаем величину обменного взаимодействия ближайших соседей ионов Fe^{3+} $J = -0.6$ К. Необходимо отметить, что полученное значение является средним обменным взаимодействием в системе. В нашем случае, учитывая тот факт, что все обменные взаимодействия в плоскости антиферромагнитны и фрустрированы, полученное значение обменного интеграла может быть существенно заниженным.

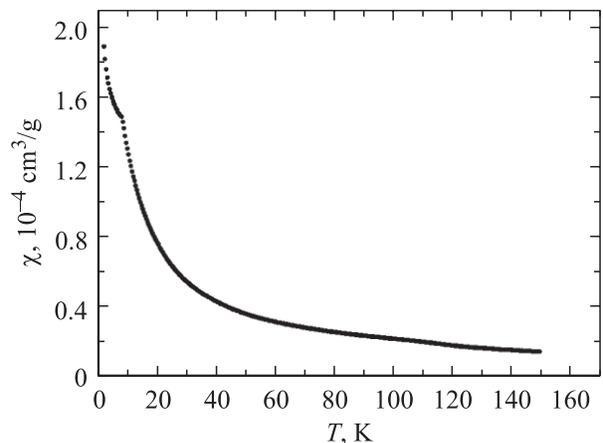


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости на частоте 1000 Hz в поле 10 Oe.

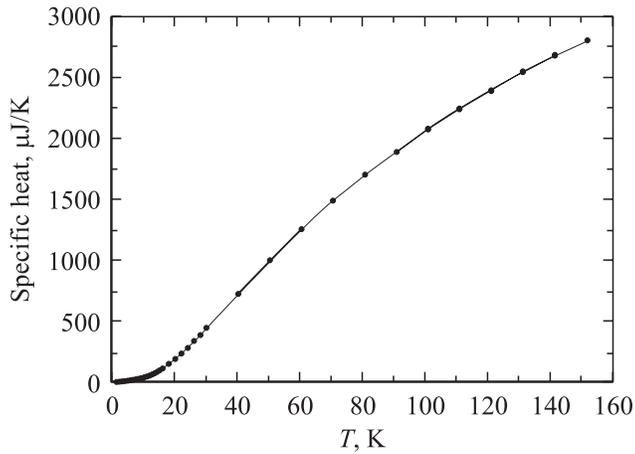


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристалла $Ba_2Fe_2GeO_7$.

На рис. 3 приведены результаты измерений температурной зависимости теплоемкости в диапазоне температур 2–14 К. Следует отметить, что на теплоемкости нет заметной особенности в области температур 9 К. Такая ситуация наблюдалась также, например, для Ca_3CoRhO_6 [7], и авторы связывают этот эффект с размытостью магнитного фазового перехода, хотя достаточного понимания вопроса нет.

В электрическом отношении кристалл является хорошим диэлектриком.

3.3. Мессбауэровское исследование. Из анализа кристаллической структуры ферригеленита вытекает следующее. Расстояние между слоями, содержащими структурообразующие тетраэдры, довольно велико. Расстояние между ближайшими анионами соседних слоев $> 3 \text{ \AA}$. Расстояние $Ba-O \sim 2.5 \text{ \AA}$. Такие большие расстояния позволяют пренебречь обменным взаимодействием между катионами соседних слоев. В таком приближении решетку ферригеленита в магнитном отношении можно рассматривать как двумерную.

Крупные слабо искаженные тетраэдры $T1$ образуют две простые квадратные решетки, вставленные друг в друга. Более искаженные тетраэдры $T2$ связаны в пары. Эти пары также образуют две простые квадратные решетки, вставленные друг в друга, одна выше, а другая ниже плоскости, сформированной тетраэдрами $T1$. В ферригелените тетраэдры $T1$ заселяются исключительно катионами Fe^{3+} , а тетраэдры $T2$ заселены в равном отношении катионами Fe^{3+} и Ge^{4+} .

Анализ катион-катионных обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи [8,9] дал следующие результаты:

$$J_1(Fe^{3+}(T1) - Fe^{3+}(T2)) = -6a^2U \cos 45^\circ / 25,$$

$$J_2(Fe^{3+}(T2) - Fe^{3+}(T2)) = -24a^2U / 75, \quad (1)$$

где a — параметр электронного переноса лиганд-катион, представляющий собой квадрат коэффициента

примешивания волновой функции лиганда к волновой функции катиона: U — энергия электронного возбуждения лиганд-катион; косинус грубо описывает угловую зависимость интеграла переноса. Из (1) следует, что обменное взаимодействие J_2 в ~ 2 раза больше, чем J_1 .

Распределение Fe^{3+} и Ge^{4+} по позициям $T2$ играет существенную роль в формировании магнитной структуры слоев ферригеленита. Если допустить возможность упорядочения в позициях $T2$ разнородных катионов, возможны два следующих случая:

1) Пару катионов $T2$ образуют разнородные катионы (Fe^{3+} и Ge^{4+}). В этом случае получаем зигзагообразные цепочки вдоль одной из a осей, как показано на рис. 4, *a*, где кружками изображены катионы Fe^{3+} ($T1$) и треугольниками — Fe^{3+} ($T2$). Поскольку для каждого катиона обмены вправо и влево по цепочке одинаковы, цепочки в магнитном отношении являются однородными. При этом типе упорядочения из-за различия ионных радиусов Fe^{3+} и Ge^{4+} решетка (a, a, c) должна перейти в (a, b, c).

2) Пару катионов $T2$ образуют одинаковые катионы (послойное упорядочение). В этом случае получаем антиферромагнитные пары катионов Fe^{3+} . Эти пары связаны друг с другом в двух направлениях через взаимодействие с катионами $T1$, тем самым образуя двумерную решетку. Этот тип упорядочения показан на рис. 4, *b*. Поскольку $J_2 > J_1$, ожидаем образования антиферромагнитных димеров, выпадающих из магнитного взаимодействия с остальной матрицей за счет синглетизации состояния. Остальная матрица представляет собой подрешетку катионов Fe^{3+} ($T1$), связь между которыми разрушена. Следовательно, эта подрешетка находится в квазипарамагнитном состоянии. Таким образом, при упорядочении второго типа имеем ансамбль антиферромагнитных димеров Fe^{3+} ($T2$) в парамагнитной решетке Fe^{3+} ($T1$). В этом случае возможно ромбическое искажение решетки геленита.

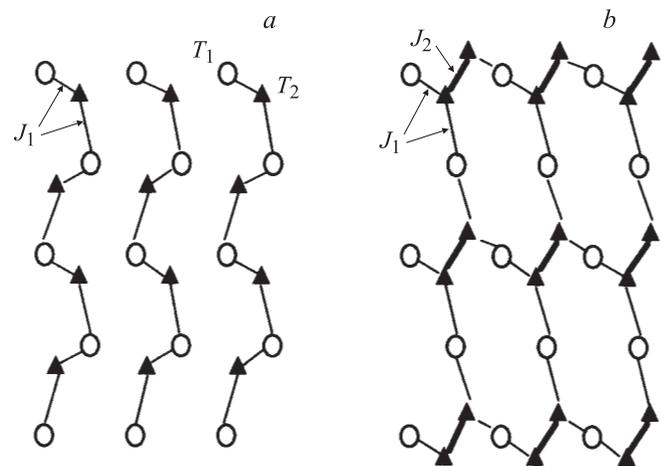


Рис. 4. Упорядочение ионов Fe^{3+} и Ge^{4+} по позициям $T2$ геленита.

Таблица 1. Параметры мессбауэровского спектра ферригерманата бария

Позиция	IS , mm/s	QS , mm/s	W , mm/s	S
$T1$	0.205	1.117	0.413	0.497
$T2$	0.187	1.525	0.337	0.503

Таблица 2. Мессбауэровские параметры неэквивалентных позиций ионов железа в ферригерманате бария

Позиция	IS , mm/s	QS , mm/s	W , mm/s	S	Ближайшие соседи	Вероятность при хаотическом распределении
$T1$	0.204	0.711	0.251	0.060	3Fe1Ge	0.125
	0.223	1.038	0.268	0.065	1Fe3Ge	0.125
	0.230	1.403	0.361	0.355	2Fe2Ge	0.1875
$T2$	0.163	1.201	0.432	0.253	3Fe	0.25
	0.159	1.571	0.312	0.267	2Fe1Ge	0.25

После изложенного выше рассмотрения ясно, что в случае хаотического распределения Fe^{3+} и Ge^{4+} по позициям $T2$ будем иметь набор различных в магнитном отношении областей в слое геленита: парамагнитные одиночные катионы+синглетные пары+однородные конечные цепочки+2D области.

Мессбауэровский спектр, измеренный на порошке монокристалла, достаточно хорошо аппроксимируется двумя дублетами. Параметры дублетов, представленные в табл. 1 (IS — изомерный сдвиг относительно α -Fe, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения на полувысоте, S — долевая заселенность позиции), качественно согласуются с результатами [3], полученными на поликристаллических образцах. Заметно большие величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в [3], вероятно, обусловлены дефектностью поликристаллов. Изомерный сдвиг характерен для ионов Fe^{3+} в тетраэдре, а большая величина квадрупольного расщепления говорит о сильном искажении тетраэдрического окружения.

С целью выяснения возможности упорядочения катионов по $T2$ позициям ферригеленита мы применили двухэтапную расшифровку мессбауэровских спектров. На первом этапе определены функции распределения квадрупольных расщеплений $P(QS)$ для двух валентных состояний железа. Для этого спектр представлен суммой двух групп дублетов с изомерными сдвигами табл. 1 и естественной шириной линий поглощения. Шаг изменения квадрупольного расщепления составлял 0.05 mm/s. При определении $P(QS)$ варьировались амплитуды дублетов и величины изомерных сдвигов, общие для каждой группы дублетов. Результаты представлены на рис. 5.

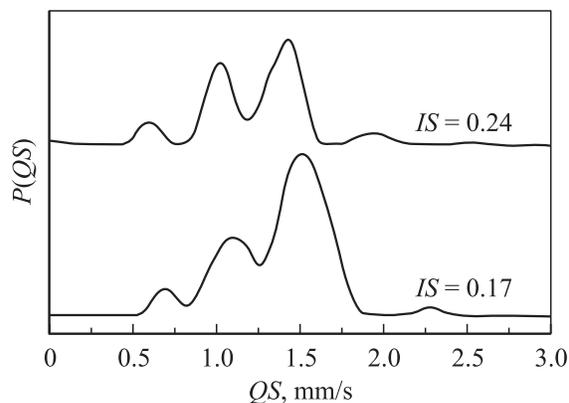
Максимумы на функциях $P(QS)$ свидетельствуют о том, что в гелените возможны дополнительные неэк-

вивалентные по степени локального искажения позиции железа. Информация, извлекаемая из функций $P(QS)$, носит качественный характер, поскольку при их определении использованы общие для групп дублетов изомерные сдвиги. Это в общем случае приводит к возникновению ложных максимумов.

На втором этапе расшифровки строится модельный спектр на основе числа и приближенных значений параметров неэквивалентных позиций, оцененных из $P(QS)$. Модельный спектр подгоняется к экспериментальному при варьировании всего набора сверхтонких параметров в рамках метода наименьших квадратов и линейном приближении. В процессе этой подгонки уточняются искомые параметры, а заселенности дублетов, соответствующих ложным максимумам, становятся пренебрежимо малыми. Результаты двухэтапной расшифровки спектров представлены в табл. 2.

Обнаруженные неэквивалентные позиции, три $T1$ и две $T2$, естественно связать с числом ближайших катионов определенного сорта. При половинном замещении позиций $T2$ наиболее вероятной конфигурацией ближайших четырех соседей для позиции $T1$ оказывается конфигурация 2Fe2Ge. Она же будет единственной конфигурацией при упорядочении катионов по позициям $T2$. Появление конфигураций 3Fe1Ge и 1Fe3Ge свидетельствует о хаотичном распределении Fe^{3+} и Ge^{4+} по позициям $T2$.

Из трех соседей позиции $T2$ два всегда будут Fe^{3+} , принадлежащие $T1$ позициям. Третьим соседом выступит Ge^{4+} при наличии упорядочения. При хаотичном распределении третьим соседом будет равновероятно Fe^{3+} или Ge^{4+} , т.е. и неэквивалентные позиции $T2$ свидетельствуют в пользу хаотичного распределения. Следовательно, в магнитном отношении ферригерманат бария представляет собой набор различных магнитных фрагментов от изолированных парамагнитных катионов до конечных двумерных областей. Обращает на себя внимание значительное отклонение заселенностей обнаруженных конфигураций от их вероятностей при

**Рис. 5.** Функции распределения вероятности квадрупольного расщепления для двух валентных состояний ионов железа в ферригерманате бария.

действительно хаотичном распределении катионов, записанных в последнем столбце табл. 2. Это отклонение выходит за рамки экспериментальной ошибки и может говорить в пользу частичного упорядочения катионов Fe^{3+} и Ge^{4+} по позициям $T2$.

4. Выводы

Впервые выращен тетрагональный кристалл меллита $Ba_2Fe_2GeO_7$. Методом мессбауэровской спектроскопии определено распределение катионов Fe^{3+} по неэквивалентным тетраэдрическим позициям кристаллической решетки. Измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Наличие трех линейных участков на температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости и малая величина эффективного магнитного момента могут служить косвенным доказательством существования в магнитной структуре $Ba_2Fe_2GeO_7$ синглетных пар, конечных однородных цепочек и $2D$ областей, характеризующихся собственными величинами эффективных обменных взаимодействий и последовательно упорядочивающихся при понижении температуры. Наличие особенности при $T = 8.5$ К может быть вызвано установлением в системе дальнего магнитного порядка.

Температурная зависимость теплоемкости не показывает аномалии в точке магнитного фазового перехода. Данный факт не совсем понятен. Возможно, это обусловлено спецификой перехода в магнитоупорядоченное состояние.

В настоящее время планируются эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов с целью выяснения типа магнитного упорядочения в данном соединении.

Список литературы

- [1] R. Singh, W. Zheng, J. Oitmaa, O. Sushkov, C. Hamer. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017 201 (2003).
- [2] V.V. Val'kov, V.A. Mitskan, G.A. Petrakovskii. Euro-Asian Symposium „Trends in Magnetism“. Krasnoyarsk, Russia (2004). P. 74.
- [3] И. Любутин, Б. Милль, В. Терзиев, А. Буташии. *Кристаллография* **33**, 1, 136 (1988).
- [4] B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaterny'kh. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 9, 1885 (2001).
- [5] К. Александров, Б. Сорокин, Д. Глушков, Л. Безматерных, С. Бурков, С. Белущенко. *ФТТ* **45**, 1, 42 (2003).
- [6] Ю. Сигаловская, П. Сандомирский, В. Урусов. *Минерал. журн.* **6**, 2, 3 (1984).
- [7] V. Hardy, M. Lees, A. Maignan, S. Hebert, D. Flahaut, C. Martin, D. McK Paul. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 5737 (2003).
- [8] O. Bajukov, A. Savitskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **155**, 2, 249 (1989).
- [9] О. Баюков, А. Савицкий. *ФТТ* **36**, 7, 1923 (1994).