

05,12

Магнитные свойства допированных висмутом титанатов-пирохлоров иттербия и гольмия

© А.Б. Ринкевич¹, М.С. Королева², И.В. Пийр², Д.В. Перов¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail: rin@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2019 г.

Принята к публикации 16 апреля 2019 г.

Синтезированы допированные висмутом титанаты иттербия и гольмия и исследованы их магнитные свойства. Измерены кривые намагничивания и температурные зависимости восприимчивости в полях до 30 кОе при температурах от 2 до 300 К. Проведено сравнение свойств допированных и недопированных титанатов. В температурных зависимостях произведения восприимчивости и температуры есть линейный участок, причем знак наклона этих зависимостей изменяется при допировании для обоих титанатов $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. На основе изучения температурных зависимостей восприимчивости проведен анализ магнитного дипольного и обменного взаимодействия титанатов.

Ключевые слова: редкоземельные титанаты, структура пирохлора, кривая намагничивания, магнитная восприимчивость.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47969.345

1. Введение

В последние годы значительный интерес вызывает изучение необычных магнитных свойств редкоземельных титанатов со структурой пирохлора. Состав этих титанатов выражается формулой $R_2^{3+}\text{Ti}_2^{4+}\text{O}_7$, где R^{3+} — трехвалентный ион редкоземельного элемента. Некоторые ионы R^{3+} имеют большой магнитный момент, например, ионы гольмия. В кристаллической решетке ионы занимают позиции в вершинах тетраэдров, что допускает существование фрустрированных магнитных моментов. Магнитные свойства титанатов-пирохлоров вызывают интерес в связи с проблемой „спинового льда“ — особого магнитного состояния, установленного для титанатов гольмия и диспрозия при низких температурах. Титанаты гольмия и диспрозия обладают свойствами классического, а титанат иттербия рассматривался как кандидат на реализацию состояния квантового спинового льда [1,2]. В случае классического спинового льда доминирует дальнедействующее магнитное дипольное взаимодействие. Магнитная восприимчивость монокристаллов титанатов $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ исследована в работе [3]. В титанате $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ основное состояние ионов гольмия — некрамерсов дублет, существует щель ~ 300 К между дублетом основного состояния с единственной отличной от нуля компонентой g -тензора ($g_{\perp} = 0$) и первым возбужденным состоянием. Этот факт является основанием для рассмотрения свойств этого материала при низких температурах как системы, описываемой в модели Изинга [4].

Титанат $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ранее рассматривался как возможный материал со свойствами квантовой спиновой жидкости [2]. Однако в последние годы преобладает иное мнение и этот титанат считается ферромагнетиком с неколлинеарным расположением магнитных моментов („played ferromagnet“) [5,6]. Теоретическое описание магнитных взаимодействий в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ведется на основе модели „псевдоспин 1/2“ [7]. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов в магнитном поле были рассчитаны теоретически и исследованы экспериментально в [7]. Для температур $T > 1.8$ К получено хорошее согласие между теорией и экспериментом. Вопрос о существовании дальнего магнитного порядка в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ вызвал дискуссию. В работе [7] магнитное упорядочение в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не было обнаружено. Однако в работах [8,9] были найдены аргументы в пользу ферромагнитного упорядочения. Эти представления были скорректированы в [10,11]. В [11] ферромагнитное упорядочение в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при низких температурах было вновь подтверждено, причем сделано утверждение, что магнитные моменты ориентированы приблизительно вдоль осей $\langle 100 \rangle$, но несколько отклонены от этих направлений.

Большая часть работ по исследованию низкотемпературных магнитных свойств титанатов редкоземельных элементов со структурой пирохлоров выполнена на моно- и поликристаллах, и лишь немногие исследования — на пленочных или нанокompозитных образцах. В работе [12] описано получение и исследование пленки из $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Наблюдалось плато на кривой намагничи-

вания при направлении поля вдоль оси [111]. В нанокompозитных образцах титанатов с частицами $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ размером не более 60 nm наблюдалась петля гистерезиса, причем спадающие ветви петли в некотором интервале температур пересекались при одном и том же значении магнитного поля [13].

Цель данной работы состоит в исследовании и сопоставлении магнитных свойств допированных висмутом и недопированных титанатов гольмия и иттербия. Титанаты гольмия и иттербия выбраны, поскольку эти титанаты сами по себе имеют необычные магнитные свойства. При этом магнитные взаимодействия в титанате гольмия описываются в модели Изинга, а в титанате иттербия — в так называемой „X–Y“ модели типа „легкая плоскость“ [14]. Выбор висмута как допирующего элемента вызван тем, что ион Bi^{3+} имеет значительно больший радиус, чем ионы Ho^{3+} и Yb^{3+} . Поэтому замещение ионов редкоземельного элемента на ион Bi^{3+} можно рассматривать как создание химического давления. Влияние допирования висмутом на межатомные расстояния в редкоземельном рутенате $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) со структурой пироклора было исследовано в [15]. Ионные радиусы висмута и празеодима различаются не очень сильно. Было установлено, что при изменении содержания висмута происходит переход металл–полупроводник. При большой концентрации празеодима магнитные свойства определяются локализованным моментом иона Pr^{3+} , причем наблюдаются сильные антиферромагнитные корреляции. Магнитные корреляции в монокристалле $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, допированном иттрием, исследованы методами рассеяния нейтронов в [16]. Было установлено, что в интервале температур от 2 до 10 K нейтронные данные согласуются с моделью спинового льда с взаимодействием ближайших ионов гольмия. Ниже 2 K данные согласуются с моделью дипольного спинового льда. Обнаружены также признаки антиферромагнитных корреляций. Изменения магнитного состояния и энтропии были исследованы путем частичного замещения ионов титана гольмием в системе $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x/2}$ [17]. При таком легировании добавляются дополнительные ионы Ho^{3+} с большим магнитным моментом, изменяющие картину геометрической фрустрации. Однако состояние спинового льда сохраняется даже при высоких степенях допирования. В работе [18] исследованы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллических образцов титаната иттрия, допированного иттербием, то есть системы $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температурах от 4.2 до 300 K. Проведен анализ спектров на основе теории кристаллического поля и восстановлена структура уровней иона Yb^{3+} . Влияние замещения ионов титана на олово и германий, рассматриваемое как эффект химического давления, исследовано [19] с использованием данных о восприимчивости в переменных полях. Показано, что химическое давление может существенно воздействовать на квантовые спиновые флуктуации ионов Yb^{3+} .

В нашем случае ионы висмута замещают в допированных составах ионы Ho^{3+} и Yb^{3+} в кристаллической решетке, увеличивая параметр решетки и значительно изменяя расстояния между ионами. Следовательно, в допированных титанатах можно ожидать изменения взаимодействия между соседними ионами, обладающими магнитным моментом, по сравнению с недопированными. По сравнению с работой [19], осуществлено не только изменение расстояний между ионами, но и изменена концентрация редкоземельных ионов, обладающих магнитным моментом. Тип кристаллической решетки при допировании не изменяется. В работе выполнены измерения кривых намагничивания и температурных зависимостей восприимчивости в полях до 30 kOe при температурах от 2 до 300 K.

2. Синтез и рентгенографический анализ образцов пироклоров

Синтез соединений $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пироклора проведен твердофазным методом из исходных оксидов: Ho_2O_3 (х. ч.), Yb_2O_3 (х. ч.), Bi_2O_3 (х. ч.), TiO_2 (х. ч., модификация анатаз). Навески оксидов, взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно перетирала в яшмовой ступке в течение 30 min. Для ускорения взаимодействия между исходными оксидами порошок прессовали в таблетки с помощью пресс-формы из оргстекла. Полученные таблетки диаметром $d = 15$ mm и высотой $h = 1.0$ mm помещали в корундовые тигли и подвергали высокотемпературной термообработке в муфельной печи. Режим термообработки образцов представлен в табл. 1. После каждой промежуточной стадии термообработки образцы вновь перетирала и прессовали, что способствует более полному протеканию твердофазной реакции.

Для составов $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ начальная температура прокаливания составляет 650°C , что необходимо для перевода оксида висмута моноклинной симметрии в более активную модификацию, обладающую флюоритовой структурой. Эта модификация характеризуется разупорядочением кислородных вакансий. Кроме того, предварительное прокаливание образцов предотвращает стадию плавления Bi_2O_3 при 824°C и, соответственно, его испарение при дальнейшем прокаливании [20].

Таблица 1. Режим термообработки исходной шихты

Состав	T , °C (время обработки, час.)
$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1200 (6), 1200 (6), 1200 (18)
$\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	650 (6), 850 (6), 950 (6), 1000 (6), 1050 (6), 1100 (18), 1115 (20)

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и плотность пирохлоров при 25°C

Соединение	$a, \text{Å}$	Расстояние (Bi)–R для позиций с координационным числом 6, Å	Расстояние R(Bi)–R для позиций с координационным числом 12, Å	ρ g/cm ³
Yb ₂ Ti ₂ O ₇	10.025	3.5446	6.1394	7.30
Ho ₂ Ti ₂ O ₇	10.092	3.5701	6.1813	6.95
Bi _{1.5} Yb _{0.5} Ti ₂ O ₇	10.264	3.6302	6.2877	7.46
Bi _{1.5} Ho _{0.5} Ti ₂ O ₇	10.279	3.6325	6.2916	7.38

Рентгенофазовый анализ образцов на порошках проведен с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с $\lambda = 1.54056 \text{ nm}$, в интервале изменения угла 2θ от 10° до 80° (шаг 0.05°) и временем экспозиции 2 с. Рентгенограммы образцов, полученные после последнего прокаливания, представлены на рис. 1. Все рефлексы на рентгенограммах составов Yb₂Ti₂O₇, Ho₂Ti₂O₇, Bi_{1.5}Yb_{0.5}Ti₂O₇, Bi_{1.5}Ho_{0.5}Ti₂O₇ описываются пространственной группой $Fd\bar{3}m$, что является подтверждением формирования фазы пирохлора. Фаза пирохлора наблюдается в твердых растворах с доминирующей концентрацией висмута Bi_{1.5}Yb_{0.5}Ti₂O₇, Bi_{1.5}Ho_{0.5}Ti₂O₇, что заранее не является очевидным, поскольку титанат висмута имеет моноклинную структуру. Рассчитанные по рентгенограммам параметры элементарных ячеек a и плотность ρ представлены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что параметр решетки при допировании висмутом увеличивается на 1.78% для Ho₂Ti₂O₇ и на 2.41% для Yb₂Ti₂O₇. Из табл. 2 также видно, что расстояния между ионами редкоземельных элементов R и/или замещающими ионами висмута увеличились при допировании на 1.75 и 1.78% для связей Ho–Ho и Bi(Ho)–Bi(Ho) и на 2.41% для связей Yb–Yb и Bi(Yb)–Bi(Yb). Рентгеноструктурные данные

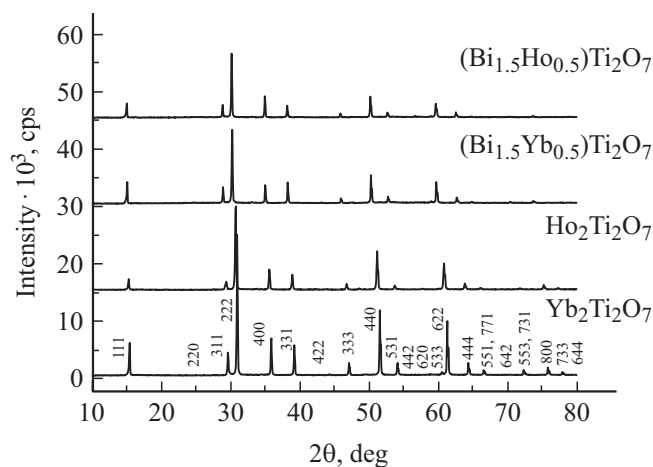


Рис. 1. Рентгенограммы соединений Yb₂Ti₂O₇, Ho₂Ti₂O₇, Bi_{1.5}Yb_{0.5}Ti₂O₇ и Bi_{1.5}Ho_{0.5}Ti₂O₇ со структурой пирохлора, полученные на порошках при 25°C.

для недопированных титанатов близки к опубликованным ранее [21,22].

3. Кривые намагничивания

Магнитные свойства системы $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x)\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$), имеющей структуру пирохлора, ранее были изучены в [15]. В этой системе радиусы ионов Bi и Pr отличаются не очень сильно. Было показано, что при увеличении содержания празеодима парамагнетизм Паули металла Bi₂Ru₂O₇ заменяется парамагнитной фазой магнитных моментов $4d$ и $4f$ электронов, локализованных на ионах рутения и празеодима соответственно. Ионы Pr³⁺ в твердых растворах распределяются случайным образом по подрешетке R₄O и занимают позиции в узлах тетраэдров решетки пирохлора. При содержании празеодима $x \geq 0.6$ присутствуют антиферромагнитные корреляции, свидетельствующие о сильных антиферромагнитных взаимодействиях. Радиусы ионов Ho³⁺ (0.89 Å) и Yb³⁺ (0.86 Å) значительно отличаются от радиуса иона висмута (1.17 Å). Поэтому при допировании висмутом титанатов гольмия и иттербия изменяются расстояния между редкоземельными ионами, обладающими существенно большим магнитными моментами, чем ионы празеодима, и можно ожидать существенных изменений магнитных свойств этих допированных висмутом титанатов.

Магнитные измерения выполнены на установке MPMS-5XL в интервале температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 30 кОе. Были измерены кривые намагничивания при нескольких температурах и температурная зависимость магнитной восприимчивости. В этом разделе мы рассмотрим кривые намагничивания образцов. При наименьшей температуре $T = 2 \text{ K}$ кривые намагничивания как допированных висмутом образцов, так и не допированных, проявляют признаки насыщения, см. рис. 2. Однако в полях до 30 кОе полного насыщения не достигается. Зависимости, измеренные при более высокой температуре $T = 10 \text{ K}$ в полях до 30 кОе, выглядят как линейные функции. Наши результаты по измерению кривых намагничивания недопированных титанатов можно сравнить с имеющимися в литературе данными. По оси ординат на рис. 3, a, b отложен эффективный магнитный момент в расчете на редкоземельный ион.

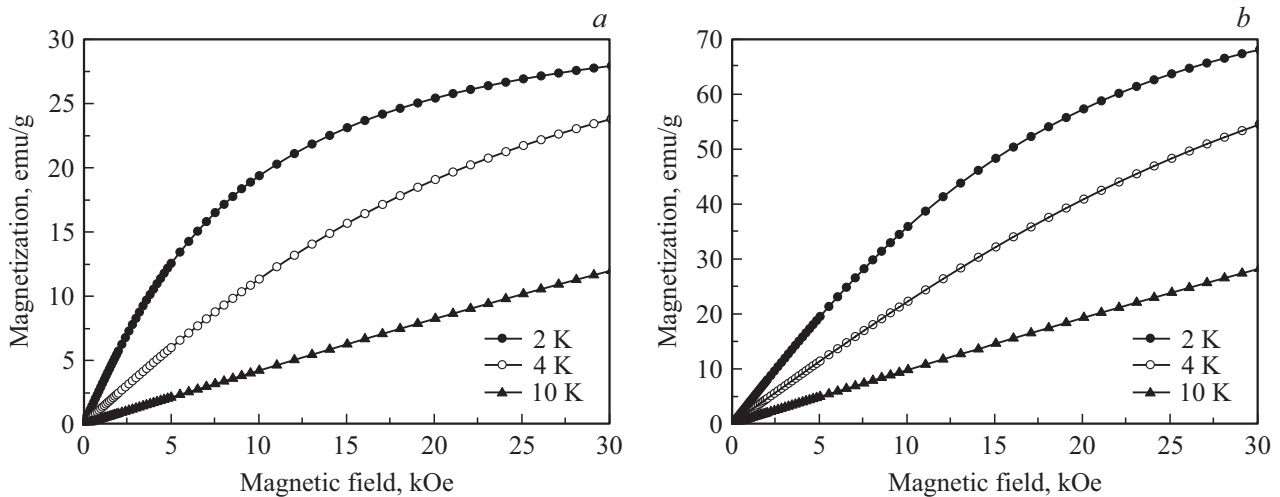


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a) и $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b), измеренные при разных температурах.

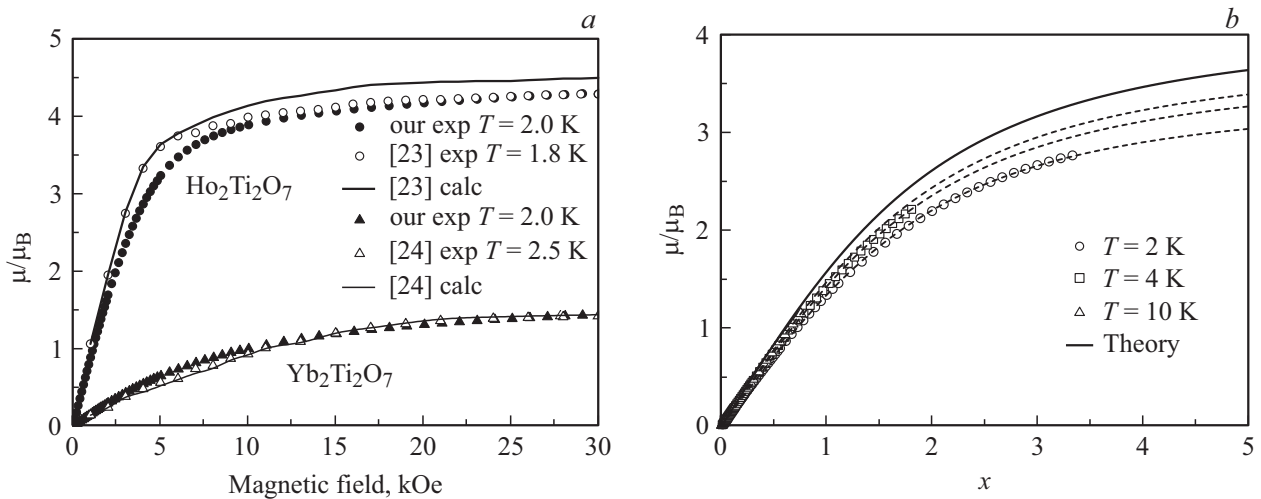


Рис. 3. Сопоставление кривых намагничивания для титанатов $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с результатами расчетов и измерений из [23,24] (a); аппроксимация кривых намагничивания функциями Бриллюэна для состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b). Результаты измерений показаны символами, результаты расчетов — сплошными линиями.

На рис. 3, a, помимо наших экспериментальных данных, приведены еще экспериментальные и рассчитанные теоретически кривые намагничивания для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из [23] и для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из [24]. Расчеты для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в [23] были выполнены в модели „спин 1/2“ путем усреднения по ориентациям поля для порошкового образца, принимая значение эффективного g -фактора равным 18.7. В [24] в расчетах, выполненных для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, также выполнено усреднение по ориентациям поля, и принято значение $g = 3.46$. Наши экспериментальные результаты для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ близки к рассчитанным и измеренным в [24], для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в области перехода кривой намагничивания к насыщению существует отличие от [23], связанное, вероятно, с тем, что наши измерения выполнены при несколько более высокой температуре.

В [23] констатируется, что низкотемпературное намагничивание титанатов не может быть правильно описано

функцией Бриллюэна из-за влияния одноионной анизотропии. Тем не менее, мы приведем пример аппроксимации кривой намагничивания функцией Бриллюэна для состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ с тем, чтобы выяснить, сколь велики отличия от модели свободного иона для допированных титанатов. Результаты аппроксимации показаны на рис. 3, b. По оси абсцисс отложена величина $x = \mu_{eff}H/k_B T$, где $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$, μ_{eff} — эффективный магнитный момент редкоземельного иона, H — внешнее постоянное магнитное поле, k_B — постоянная Больцмана, $g = 8/7$ — фактор Ланде мультиплетта $^2F_{7/2}$, k_B — постоянная Больцмана. На этом рисунке показана также зависимость, рассчитанная по формуле Бриллюэна для квантового числа $J = 7/2$ и магнитного момента $\mu = 4.54\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. Расчеты магнитного момента на ион гольмия выполнены по

формуле [25]:

$$\mu = g\mu_B J B_J(y), \quad (1)$$

где

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cth}\left(\frac{y}{2J}\right), \quad (2)$$

где $y = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}$, g — фактор Ланде, N — число магнитных ионов в cm^3 . Эффективный магнитный момент на один редкоземельный ион рассчитывается следующим образом

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}. \quad (3)$$

Из рис. 3, *b* видно, что измеренные зависимости в целом достаточно близки к рассчитанной зависимости для иона Yb^{3+} , поэтому можно полагать, что магнитные свойства $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ в значительной степени определяются локализованным магнитным моментом иттербия. Все же можно отметить, что по мере понижения температуры экспериментальные зависимости все более отличаются от расчетной.

4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости

В этом разделе будут приведены результаты измерений температурной зависимости восприимчивости, которые имеют важное значение для определения типа взаимодействий в исследуемых титанатах. Температурные зависимости обратной начальной дифференциальной восприимчивости, измеренные для составов $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, показаны на рис. 4. По оси ординат отложены безразмерные обратные начальные дифференциальные восприимчивости, нормализованные на значение этой величины для данного состава при $T = 2\text{ K}$. Обе эти зависимости близки к линейным. На рис. 5, *a* показаны температурные зависимости для

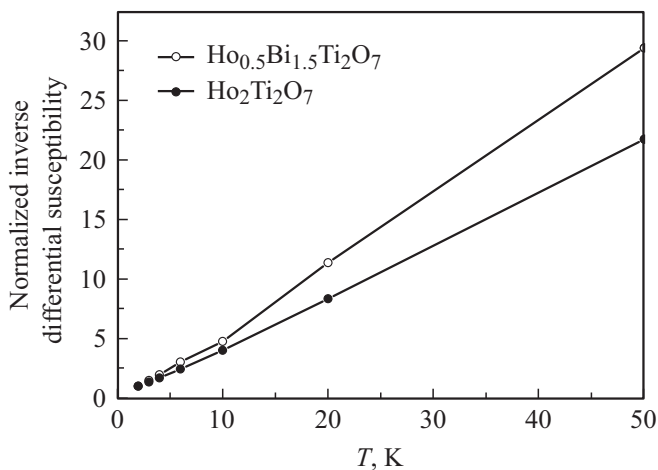


Рис. 4. Температурная зависимость обратной начальной восприимчивости титанатов $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

допированного титаната $\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, измеренные как при нагреве, так и при остывании, в магнитном поле равном 0.1 кОе. Эти зависимости практически совпадают, то есть температурный гистерезис восприимчивости отсутствует. Температурная зависимость восприимчивости титаната $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ измерялась в магнитных полях 0.1 и 0.3 кОе. Результат измерения показан на рис. 5, *b*. На этом же рисунке сплошной линией показана зависимость, рассчитанная по закону Кюри–Вейсса. Рассчитанная зависимость близка к зависимости, измеренной в поле 0.3 кОе, а экспериментально измеренная при 0.1 кОе зависимость при температурах выше $\sim 100\text{ K}$ несколько отличается. На рис. 5, *c* показаны температурные зависимости для четырех титанатов, измеренные в поле 0.3 кОе. Отличие зависимостей для $\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от линейных очевидно, во всяком случае, при температурах до 300 К. Для недопированного титаната $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ этот результат отличается от приведенного в [24], где в интервале температур от 2.5 до 10 К продемонстрирована линейность температурной зависимости обратной восприимчивости. Отличие от линейности в наших измерениях вызвано рассмотрением значительно более широкого температурного интервала.

Расчет температурной зависимости восприимчивости для титаната гольмия $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был выполнен в работе [26] в модели Изинга, исходя из расчета магнитного момента системы спинов, расположенных в вершинах тетраэдра кристаллической подрешетки $\text{R}_4\text{O}'$ структуры пирохлора. После выполнения суммирования по всем вершинам выбранного тетраэдра было получено следующее выражение для магнитной восприимчивости титаната гольмия, зависящей от температуры

$$\chi(T) = \frac{N(g\mu_B)^2}{k_B T} \frac{S^2}{3} \left[1 - \frac{3S^2}{2k_B T} (2.18J_D + 2.67J_S) \right]. \quad (3)$$

В формуле (3) $S = 2$ — спин иона Ho^{3+} в основном состоянии $^5\text{I}_8$. Было учтено дипольное взаимодействие ближайших соседей с константой J_D и суперобменное взаимодействие с константой J_S . Расчеты в [26] могут считаться приближенными, так как не учитывают наличия орбитального магнитного момента и действия кристаллического поля. Более точный расчет для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и нескольких других титанатов проведен в работе [27]. В [27] с учетом обменного взаимодействия для ближайших редкоземельных ионов, получено выражение для восприимчивости,

$$\chi(T) = \frac{N_A}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}), \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, χ_{\parallel} и χ_{\perp} — продольная и поперечная восприимчивости редкоземельного иона относительно локальной оси симметрии третьего порядка. В случае высоких температур, когда $k_B T$ превышает расщепление кристаллического поля мультиплета редкоземельного иона, выражение (4) может быть записано

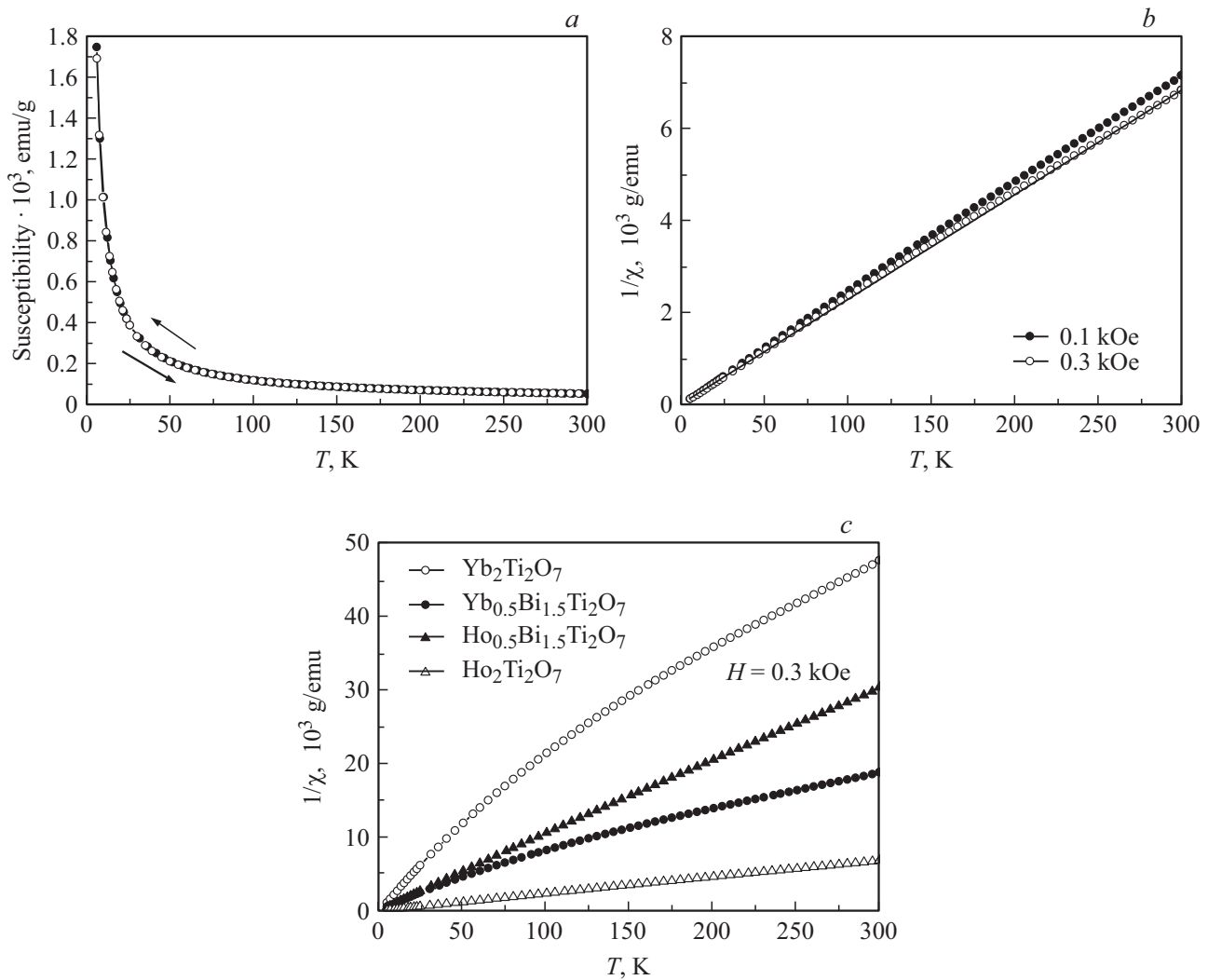


Рис. 5. Температурная зависимость восприимчивости $\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, измеренная в поле $H = 0.1 \text{ kOe}$ (a); температурная зависимость обратной восприимчивости $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, измеренная в полях $H = 0.1$ и 0.3 kOe и аппроксимация по закону Кюри (b); температурная зависимость обратной восприимчивости титанатов, измеренная в поле $H = 0.3 \text{ kOe}$ (c).

в виде

$$\chi(T) \cong N_A \frac{C}{T} \frac{\left[1 + \left(C_1 + 1.383 \frac{16\pi}{3a^3} \right) \frac{C}{T} \right]}{1 - \left[C_2 - \frac{64\pi}{3a^3} (1.346 - N_d) \right] \frac{C}{T}}, \quad (5)$$

где $C = \mu_{eff}^2 / 3k_B$ — константа в законе Кюри–Вейсса, a — постоянная решетки, N_d — размагничивающий фактор, величины C_1 и C_2 не зависят от температуры и выражаются через константы, связывающие компоненты магнитного момента вдоль и перпендикулярно направлению связи. Выражение (5) с точностью до членов $O(1/T^2)$ сводится к закону Кюри–Вейсса, который должен выполняться при высоких температурах. Отклонение от линейности температурной зависимости обратной восприимчивости, предписываемое формулой (5), реализовалось в наших результатах для $\text{Yb}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Вычисленная в [27] температурная зависимость восприимчивости $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Однако для качественного анализа взаимодействий в $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ удобнее воспользоваться формулой (3), несмотря на существенные приближения, использованные при ее выводе. Магнитное дипольное взаимодействие с положительной константой J_D способствует параллельному упорядочению спинов, а суперобменное с отрицательной константой J_S вызывает фрустрацию. Оценки, выполненные в [26], показали, что влияние второго слагаемого в квадратных скобках в (3) очень существенно сказывается при температурах $\sim 1 \text{ K}$ и ниже. Из (3) следует линейная зависимость произведения $\chi \cdot T$ от $1/T$. При достаточно высоких температурах линейная зависимость произведения следует и из (5).

Зависимость произведения $\chi \cdot T$ от обратной температуры $1/T$ для исследованных титанатов показана на рис. 6. Эти измерения выполнены в интервале темпе-

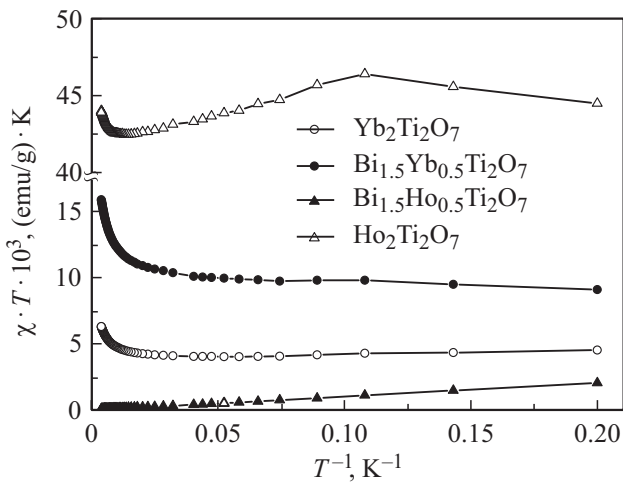


Рис. 6. Зависимость произведения $\chi \cdot T$ от обратной температуры для образцов титанатов-пирохлоров.

ратур от 5 до 300 К. В области низких температур от 5 до 20 К для составов $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ действительно присутствует участок с приблизительно линейной зависимостью. Для титаната гольмия $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ участок линейности меньше, до 8 К. Отклонение от линейности при более высоких температурах в [26] связывают с нарушением применимости модели Изинга. На участке от 5 до 8 К наклон зависимости для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на рис. 6 отрицательный. Это говорит о доминировании магнитного дипольного взаимодействия. Для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, наоборот, наклон положительный. Вероятно, это связано с тем, что доминирует суперобмен. Отметим, что допирование висмутом меняет знак наклона зависимостей как для $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ по сравнению с $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, так и для $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ по сравнению с $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

5. Заключение

Синтезированы допированные висмутом и недопированные титанаты гольмия и иттербия со структурой пирохлора. Исследованы их низкотемпературные магнитные свойства. Кривые намагничивания недопированных титанатов, измеренные при температуре 2 К, близки к результатам, приведенным в литературе. Установлено, что в температурном интервале от 2 до 10 К кривые намагничивания допированного титаната $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ удовлетворительно аппроксимируются функциями Бриллюэна, с отклонениями, увеличивающимися при пониженной температуре. Температурные зависимости магнитной восприимчивости не имеют гистерезиса. Для допированного $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и недопированного $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ титанатов гольмия в интервале температур от 2 до 300 К приблизительно выполняется закон Кюри–Вейсса, а для титанатов иттербия $\text{Bi}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ есть значительные отклонения от этого закона.

В температурных зависимостях произведения восприимчивости χ и температуры T есть линейный участок. Установлено, что знак наклона этих линейных зависимостей изменяется при допировании для обоих титанатов $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Температурная зависимость восприимчивости титаната гольмия согласуется с предсказаниями теории, учитывающей магнитное дипольное и суперобменное взаимодействия в модели Изинга. При температурах выше 8–10 К условия применимости модели Изинга нарушаются, и температурная зависимость произведения $\chi \cdot T$ изменяет наклон.

Благодарности

Авторы благодарны А.В. Королеву за полезные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-02-00029. Раздел 1 выполнен при поддержке РФФИ, грант № 19-0300642. Результаты раздела 2 получены в соответствии с темой „Функция“. Магнитные измерения выполнены в Центре коллективного пользования при ИФМ УрО РАН.

Список литературы

- [1] L. Bovo, J.A. Bloxson, D. Prabhakaran, G. Aeppli, S.T. Bramwell. *Nature Commun.* **4**, 1535 (2013).
- [2] M.J.P. Gingras, P.A. McClarty. *Rep. Prog. Phys.* **77**, 056501 (2014).
- [3] L. Bovo, L.D.C. Jaubert, P.C.W. Holdsworth, S.T. Bramwell. *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 386002 (2013).
- [4] M.J.P. Gingras. In: *Introduction to frustrated magnetism* / Ed. C. Lacroix. Springer, N. Y. (2011). P. 293.
- [5] J.G. Rau, M.J. Gingras. *arXiv cond-mat* 1806.09638, 25 June 2018.
- [6] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, L. Keller, B. Roessli, A. Forget. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 426002 (2016).
- [7] N.R. Hayre, K.A. Ross, R. Applegate, T. Lin, R.R.P. Singh, B.D. Gaulin, M.J.P. Gingras. *Phys. Rev. B* **87**, 184423 (2013).
- [8] J.A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, G. André, M. Rams, K. Królas, C. Ritter, P.C.M. Gubbens, C.T. Kaiser, P.J.C. King, C. Baines. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077204 (2002).
- [9] Y. Yasui, M. Soda, S. Iikubo, M. Ito, M. Sato, N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, T. Takeuchi, N. Aso, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 3014 (2003).
- [10] J.S. Gardner, G. Ehlers, N. Rosov, R.W. Erwin, C. Petrovic. *Phys. Rev. B* **70**, 180404 (2004).
- [11] L.-J. Chang, S. Onoda, Y. Su, Y.-J. Kao, K.-D. Tsuei, Y. Yasui, K. Kakurai, M.R. Lees. *Nature Commun.* **3**, 992 (2012).
- [12] D.P. Leusink, F. Coneri, M. Hoek, S. Turner, H. Idrissi, G. Van Tendeloo, H. Hilgenkamp. *APL Materials* **2**, 032101 (2014).
- [13] A.B. Rinkevich, A.V. Korolev, M.I. Samoilovich, S.O. Demokritov, D.V. Perov. *J. Magn. Magn. Mater.* **453**, 137 (2018).
- [14] B. Javanparast, A.G.R. Day, Z. Hao, M.J.P. Gingras. *Phys. Rev. B* **91**, 174424 (2015).

- [15] S. Zouari, R. Ballou, A. Cheikhrouhou, P. Strobel. *J. Alloys Comp.* **476**, 43 (2009).
- [16] L.J. Chang, Y. Su, Y.-J. Kao, Y.Z. Chou, R. Mittal, H. Schneider, Th. Brückel, G. Balakrishan, M.R. Lees. *Phys. Rev. B* **82**, 172403 (2010).
- [17] G.C. Lau, R.S. Freitas, B.G. Ueland, B.D. Muegge, E.L. Duncan, P. Schiffer, R.J. Cava. *Nature Phys.* **2**, 249 (2006).
- [18] С.А. Климин, М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, А.Р. Закиров, Е. Antic-Fidancev, Ph. Goldner, P. Aschehoug, G. Dhalenne. *ФТТ* **47**, 1376 (2005).
- [19] Z.L. Dun, M. Lee, E.S. Choi, A.M. Hallas, C.R. Wiebe, J.S. Gardner, E. Arrighi, R.S. Freitas, A.M. Arevalo-Lopez, J.P. Attfield, H.D. Zhou, J.G. Cheng. *Phys. Rev.* **89**, 064401 (2014).
- [20] T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso. *Eur. J. Inorg. Chem.* **15**, 2895 (2005).
- [21] L.M. Ershova, B.V. Ignat'ev, L.P. Kusalova, E.E. Lomonova, V.I. Myzina, V.M. Tatarintsev, L.G. Shcherbakova. *Inorgan. Mater.* **13**, 1634 (1977).
- [22] N.I. Timofeeva, S.E. Salibekov, I.V. Romanovich. *Inorgan. Mater.* **7**, 785 (1971).
- [23] S.T. Bramwell, M.N. Field, M.J. Harris, I.P. Parkin. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 483 (2000).
- [24] J.A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, M. Rams, K. Królas, G. Dhalenne. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 9301 (2001).
- [25] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с.
- [26] R. Siddharthan, B.S. Shastry, A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, S. Rosenkranz. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1854 (1999).
- [27] B.Z. Malkin, T.T.A. Lummen, P.H.M. van Loosdrecht, G. Dhalenne, A.R. Zakirov. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 276003 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская