

05

Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства монокристалла $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$

© А.М. Воротинов, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, Л.В. Удод, М.С. Молокеев

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2012 г.)

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены новые монокристаллы $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$, определена их структура, которая соответствует пространственной группе $Im\bar{3}m$. Проведены исследования магнитной восприимчивости в диапазонах температур 2–24 К и полей до 50 кОе, которые показали наличие магнитного перехода около 3 К, проведено моделирование температурного поведения магнитной восприимчивости двухуровневой системы, которое согласуется с экспериментальными данными. Резонансные свойства $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ исследовались в интервале температур 100–300 К.

1. Введение

Оксидные кристаллы $3d$ - и $4f$ -элементов представляют интерес с точки зрения разнообразия физических, в частности магнитных, свойств. Действительно, среди таких соединений имеются высокотемпературные сверхпроводники, мультиферроики, ферриты, материалы с гигантским магнитосопротивлением. Разнообразие магнитных свойств указанных соединений связано с различием электронной структуры $3d$ - и $4f$ -элементов, что приводит к формированию разных типов магнитного порядка. Поэтому синтез и исследование новых соединений весьма актуальны (особенно синтез кристаллов и исследование их магнитных свойств). В настоящей работе мы синтезировали монокристаллы $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ и исследовали их кристаллическую структуру и магнитные свойства.

2. Синтез кристаллов, кристаллическая структура

Кристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Монокристаллы черного цвета в виде пластин размерами до $4 \times 3 \times 1$ мм извлекались из тигля методом вываривания в слабом растворе азотной кислоты.

Рентгенографический эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре SMART APEXII с использованием монохроматизированного MoK_α -излучения, $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$ при комнатной температуре. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по всем 7729 отражениям. Ячейка соответствует кубической сингонии, пространственная группа $Im\bar{3}m$, постоянная решетки $a = 11.9078(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$. Подробное описание условий синтеза и кристаллической структуры дано в [1].

Поиск модели структуры проводился с помощью программы SHELXS [2] прямыми методами. В результате найдены координаты всех атомов. Полученная структура уточнялась методом наименьших квадратов с помощью

программы SHELXL97 [3]. В структуре существует разупорядочение, и позиции O3 и O4 — это положения одного разупорядоченного атома кислорода. Структура показана на рис. 1.

Структура $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ обладает трехмерным каркасным строением. Она составлена из двух независимых октаэдров $(\text{Sm}/\text{Fe})\text{O}_6$, тригональной призмы LiO_6 и двух типов полиэдров с ионом Sm в центре: SmO_9 — „трехшапочная“ тригональная призма (в центре ион Sm_4), и SmO_8 — квадратная антипризма (в центре ион Sm_3), у которой две вершины разупорядочены по двум положениям с заселенностью позиций по 0.5 (атомы O3 и O4). Октаэдры $(\text{Sm}1/\text{Fe}1)/\text{O}_6$ имеют общую грань с тригональной призмой LiO_6 , противоположная грань которой является общей с октаэдром $(\text{Sm}2/\text{Fe}2)\text{O}_6$. Проти-

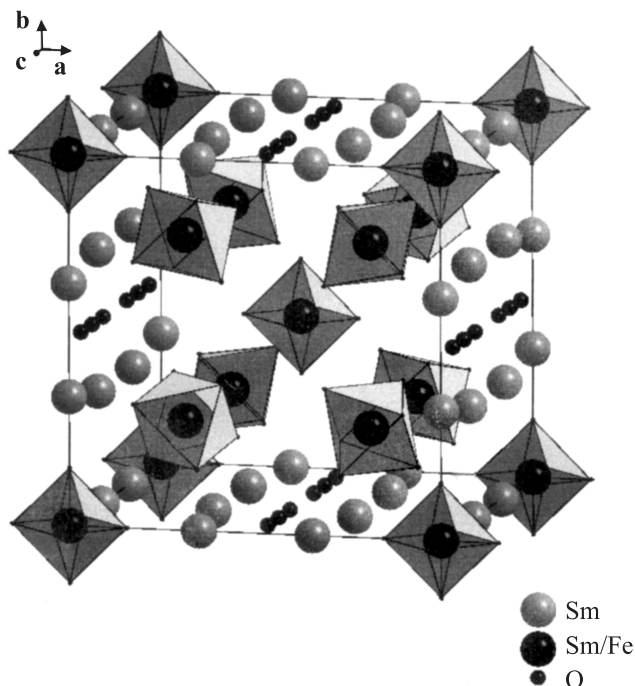


Рис. 1. Структура $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. Показаны не все атомы.

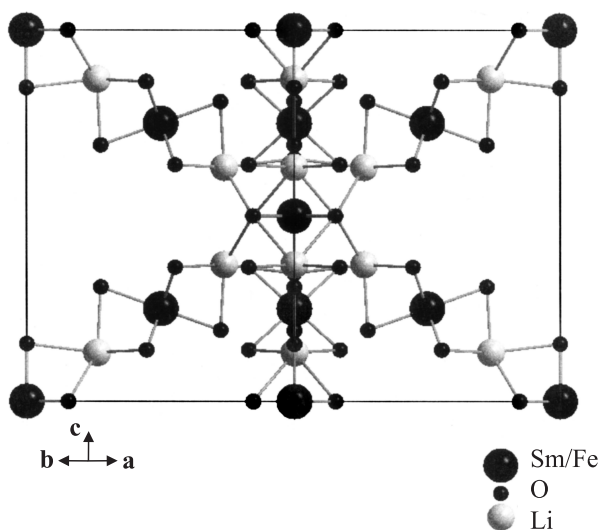


Рис. 2. Вид цепочки $\text{Sm1/Fe1-Li-Sm2/Fe2-Li-Sm1/Fe1}$ в соединении $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. В узлах решетки находятся октаэдры $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$. Показаны не все атомы.

воположная грань октаэдра $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$ также является общей с гранью другого симметрически-эквивалентного полиэдра LiO_6 . Таким образом, реализуется цепочка связанных гранями полиэдров вдоль четырех осей третьего порядка в виде: $\dots -(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6-\text{LiO}_6-(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6-\text{LiO}_6-(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6 \dots$, поэтому октаэдры $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$ и $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$ не имеют общих вершин, но соединены друг с другом через ион Li (рис. 2). Обозначение Sm/Fe на рис. 1 и 2 указывает на то, что эти позиции заняты ионами самария и железа в следующем соотношении: $(\text{Sm1/Fe1})-(0.58/0.42)$, $(\text{Sm2/Fe2})-(0.84/0.16)$. Ионы Sm1/Fe1 находятся в узлах кристаллической решетки с координатами $(0, 0, 0)$, а ионы Sm2/Fe2 имеют координаты $(1/4, 1/4, 1.4)$ (рис. 1.2). При этом октаэдр $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$ имеет шесть общих граней с призмами LiO_6 , а $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$ — лишь две.

3. Магнитные и резонансные свойства, обсуждение результатов

Магнитная восприимчивость кристалла была измерена на приборе MPMS в интервале температур 2–24 К и на СКВИД-магнитометре в поле 5 кОе. Установлено, что температура магнитного перехода составляет около 3 К. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$, измеренные в поле 100 Ое (кривая 1) и 50 кОе (кривая 2), показаны на рис. 3. На кривой 1 наблюдаются два участка, подчиняющиеся закону Кюри–Вейсса: с параметрами $\theta = -150$ К, $\mu_{\text{эф}} = 13.09\mu_{\text{В}}$ при $200 \leq T \leq 300$ К и $\theta = -8$ К, $\mu_{\text{В}} = 9.97\mu_{\text{В}}$ при $70 \leq T \leq 200$ К. Кривая 2 содержит лишь один высокотемпературный участок, подчиняющийся закону Кюри–Вейсса с параметрами $\theta = -150$ К, $\mu_{\text{эф}} = 13.09\mu_{\text{В}}$ при $200 \leq T \leq 300$ К. Асимптотическая температура Кюри во всех случаях

отрицательна, что свидетельствует о преобладании отрицательных обменных взаимодействий в кристалле.

Наличие двух участков с различными значениями параметров закона Кюри–Вейсса может быть косвенным свидетельством значительного изменения заселенностей уровней энергии основного и возбужденного состояний как ионов Fe^{2+} , так и ионов Sm^{3+} при изменении температуры. Эти уровни, как правило, отделены друг от друга на несколько сотен обратных сантиметров [4]. Приложение достаточно сильного (~ 50 кОе) внешнего магнитного поля сближает основное и возбужденные состояния на величину порядка 30 К, что, по-видимому, приводит к исчезновению низкотемпературного участка, обусловленного законом Кюри–Вейсса.

С целью проверки этого предположения нами было проведено моделирование температурного поведения магнитной восприимчивости двухуровневой системы. Данная модель является грубым приближением реальной ситуации в кристалле $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. Различие главным образом связано с наличием в исследуемом соединении двух магнитных ионов разного сорта, находящихся, кроме того, в различном лигандном окружении. Данная ситуация подразумевает набор возбужденных уровней в системе. Тем не менее мы считаем, что предлагаемая нами модель, несмотря на сделанные приближения, должна правильно отражать характерные особенности температурного поведения магнитной восприимчивости.

Таким образом, магнитная восприимчивость $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ в такой модели может быть представлена как

$$\chi = \frac{N_0\mu_a^2}{3k[1 + e^{(-\frac{\theta}{T})}]} \frac{1}{(r + 8\text{K})} + \frac{N_0\mu_b^2}{3k[1 + e^{(\frac{\theta}{T})}]} \frac{1}{(T + 150\text{K})},$$

где первое и второе слагаемые соответствуют низкотемпературному и высокотемпературному участкам зависимости, описываемым законом Кюри–Вейсса, N_0 — число Авогадро, μ_i — эффективный магнитный

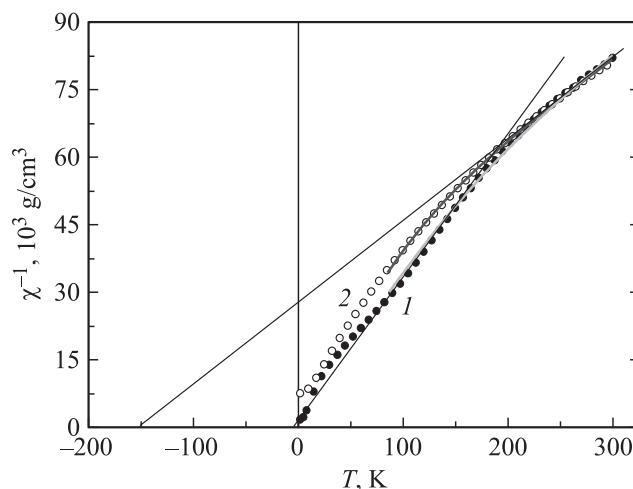


Рис. 3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$, измеренные в поле 100 Ое (1) и 50 кОе (2). Прямые линии — аппроксимация линейных участков, сплошные кривые — подгонка (см. текст).

момент, Δ — энергетическая щель между основным N_a и возбужденным N_b уровнями, k — константа Больцмана. Подгоночными параметрами в данной модели являлись эффективные магнитные моменты основного и возбужденного состояний и величина Δ .

Полученные в результате подгонки кривые показаны на рис. 3. Значения подгоночных параметров для экспериментальных данных в полях 100 Ое и 50 кОе приведены в таблице.

Как видно, значения эффективных магнитных моментов, полученные при подгонке, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными ($\mu_{\text{eff}} = 13.09$ и $9.97\mu_B$). Полевая зависимость величины Δ также качественно соответствует предложенной модели.

Подгонка методом наименьших квадратов высокотемпературного участка восприимчивости дает значения g -факторов для иона Fe^{2+} $g = 2.58$ (для $S = 2$) и для

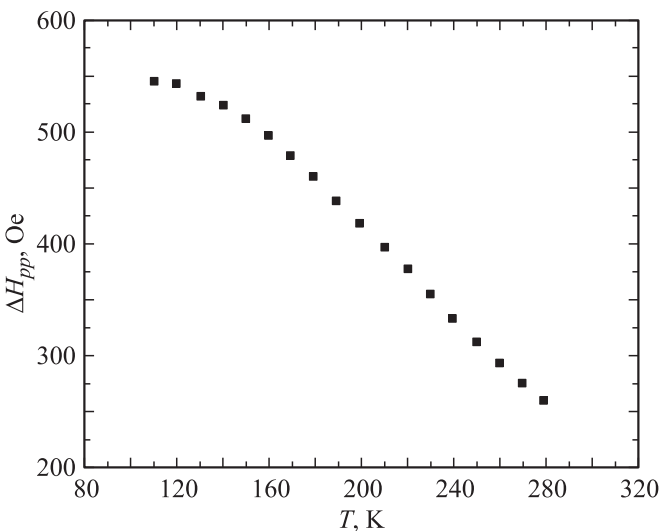


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса в $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. Поле параллельно одной из осей кристалла.

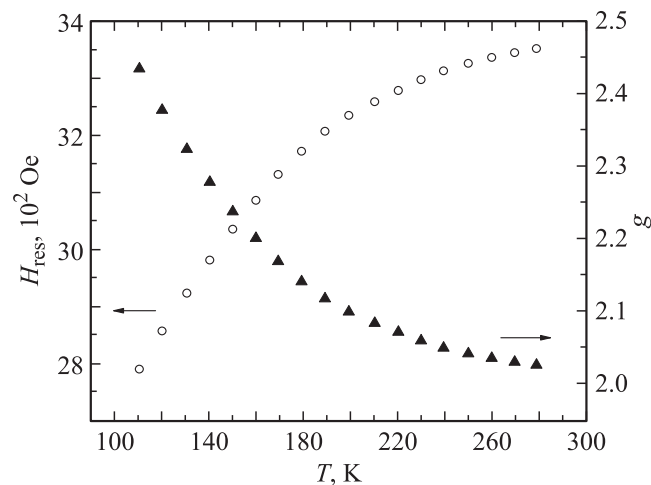


Рис. 5. Температурная зависимость резонансного поля и g -фактора магнитного резонанса в $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. Поле параллельно одной из осей кристалла.

Значения подгоночных параметров при использовании

Номер кривой на рис. 1	Δ, K	μ_a, μ_B	μ_b, μ_B
1	401 ± 1	9.97 ± 1.00	16.43 ± 1.00
2	257 ± 3	9.09 ± 1.00	17.4 ± 1.00

Sm^{3+} $g = 0.84$ (для $S = 5/2$), что является типичными для этих ионов [5].

Резонансные свойства $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ исследовались в интервале температур 100–300 К на установке Bruker Elexsys E580, работающей в X-диапазоне.

Во всем температурном интервале наблюдалась одиночная линия лоренцевой формы. Угловой зависимости резонансного поля и ширины линии не обнаружено. Температурные зависимости ширины линии ΔH_{pp} и резонансного поля H_{res} показаны на рис. 4, 5.

4. Заключение

Выращены монокристаллы $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$. Впервые исследована их кристаллическая структура. Ячейка соответствует кубической сингонии, пространственная группа $Im\bar{3}m$, постоянная решетки $a = 11.9078(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$. Установлено, что лигандное окружение магнитных ионов меняется от правильного октаэдра $(\text{Sm}/\text{Fe})\text{O}_6$ до двух типов полиэдров с ионом Sm в центре: SmO_9 — „трехшапочная“ тригональная призма (в центре ион Sm4), SmO_8 — квадратная антипризма (в центре ион Sm3). Наблюдается также большое разнообразие углов и длин обменных связей между магнитными ионами. Эта ситуация, по нашему мнению, может приводить к таким особенностям магнитных свойств $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$, как наличие низколежащих возбужденных энергетических уровней и фрустрация обменных взаимодействий. Этим в свою очередь может объясняться достаточно низкая температура Нееля и температурное поведение g -фактора. Предложена модель, объясняющая температурную и полевую зависимости магнитной восприимчивости.

Для определения типа магнитной структуры в магнитоупорядоченной фазе и детального изучения магнитных особенностей планируются дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский, А.М. Воротинов, Д.А. Великанов, Л.В. Удод. Кристаллография, в печати (2012).
- [2] G.M. Sheldrick. Acta Cryst. A. **46**, 467 (1990).
- [3] G.M. Sheldrick. SHELX197: a computer program for refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- [4] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИИЛ, М. (1962). 242 с.
- [5] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.