

## Магнитное состояние соединения $GdFeTi_2O_7$

© Г.А. Петраковский<sup>1,2</sup>, Т.В. Дрокина<sup>1,2</sup>, Д.А. Великанов<sup>1,2</sup>, О.А. Баюков<sup>1,2</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</sup>,  
А.В. Карташев<sup>1</sup>, А.Л. Шадрин<sup>1</sup>, А.А. Мицук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 февраля 2012 г.)

С целью определения основного магнитного состояния цирконолита  $GdFeTi_2O_7$  измерены рентгено-структурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные характеристики. Обнаружен излом на температурной зависимости магнитного момента при  $T = 3$  К, зависящий от магнитной предыстории образца. Методом мессбауэровской спектроскопии подтверждена неэквивалентность позиций ионов железа в  $GdFeTi_2O_7$ . Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о реализации в соединении  $GdFeTi_2O_7$  состояния спинового стекла с температурой замерзания  $T_f = 3$  К в соединении  $GdFeTi_2O_7$ .

### 1. Введение

Изучение соединений, содержащих  $3d$ - и  $4f$ -элементы, связано как с синтезом новых материалов для практического применения, так и с особенностями их магнитных свойств. Особый интерес при этом представляет исследование фрустрированных магнитных систем, в частности систем с магнитным состоянием спинового стекла. В спиновых стеклах ниже определённой температуры  $T_f$  — температуры замерзания — возникает термодинамически неравновесное метастабильное магнитное состояние, характеризующееся „замороженным“ пространственным случайным распределением ориентации спиновых магнитных моментов [1]. Состояние спинового стекла, обусловленное конкурирующими взаимодействиями в магнитной подсистеме образца, проявляется главным образом в отсутствии аномалий на зависимости теплоемкости от температуры, наличии излома температурной зависимости магнитной восприимчивости при  $T = T_f$ , а также в зависимости намагниченности от магнитной предыстории образца [1,2].

Известен обширный ряд материалов с магнитным состоянием спинового стекла, среди которых имеются оксидные соединения [1–8]. К спин-стеклоподобным материалам относятся соединения со структурой кубической шпинели, например  $CuGa_2O_4$  (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) с температурой замерзания  $T_f = 2.5$  К [3]. Соединения со структурой рутила (пространственная группа  $P4_2/mnm$ )  $CrNbO_4$  при температурах ниже 9.3 К и  $FeTaO_4$  при температурах ниже 25 К проявляют свойства спинового стекла [4]. Спин-стеклоподобным поведением характеризуются соединения со структурой пирохлора, кристаллизующиеся в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$ , например  $(Y,Sm,Gd)_2Mo_2O_7$  ( $T_f = 18, 68, 55$  К соответственно) [5] и  $(Gd,Sm,Y)_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  ( $T_f < 10–12$  К) [6]. Спин-

стеклоподобные свойства при температурах ниже  $T_f = 8$  К проявляет соединение  $Ba_2Fe_2GeO_7$  со структурой меллита  $Ga_2Al_2SiO_7$  (пространственная группа  $P\bar{4}2_1m$ ) [7]. Состояние спинового стекла с  $T_f = 7$  К реализуется также в цирконолитах  $SmFeTi_2O_7$ , кристаллизующихся в пространственной группе  $Pbcn$  [8].

Указанные выше соединения характеризуются наличием различных позиций магнитных ионов, что вносит беспорядок в их магнитную подсистему и, как следствие, приводит к фрустрации магнитных взаимодействий при формировании неупорядоченной магнитной структуры.

Представляет интерес дальнейшее исследование  $Ti$ -содержащих оксидных соединений. В настоящей работе мы приводим результаты рентгеноструктурных, мессбауэровских, калориметрических и магнитных исследований, проведенных с целью определения магнитного состояния соединения  $GdFeTi_2O_7$ .

Известно, что кристалл  $GdFeTi_2O_7$  изоструктурен соединениям  $SmFeTi_2O_7$  и  $GdGaTi_2O_7$  [9]. Согласно результатам рентгеновского исследования, цирконолит  $GdGaTi_2O_7$  при комнатной температуре кристаллизуется в centrosymmetric орторомбической пространственной группе  $Pcnb$  с параметрами ячейки  $a = 9.7804(3)$  Å,

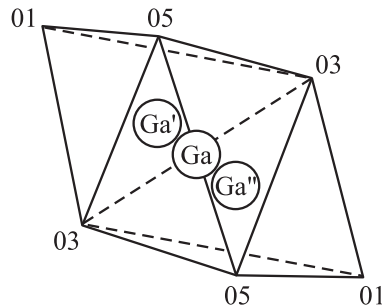


Рис. 1. Октаэдр, образованный  $Ga(Fe)$ -тетраэдром и  $Ga'(Fe')$ ,  $Ga''(Fe'')$ -пятивершинником [9].

$b = 13.605(4)$  Å,  $c = 7.4186(2)$  Å и объемом элементарной ячейки  $V = 987.16(1)$  Å<sup>3</sup> [9]. Она построена из четырех-, пяти-, шести- и восьмивершинных полиэдров. В восьмивершиннике располагается редкоземельный ион Gd. Галлий (железо) может располагаться в трех близких, но неэквивалентных кристаллографических позициях. Окружение Ga(Fe) представляет собой октаэдр, составленный из Ga(Fe)-тетраэдра и Ga'(Fe'), Ga''(Fe'')-пятивершинника (рис. 1). Атомы Ga'(Fe'), Ga''(Fe'') расположены вдоль длинной пространственной диагонали этого октаэдра с расстояниями Ga–Ga'(Ga'') 0.554(8) Å и Ga'–Ga'' 1.011(11) Å. Присутствуют в построении соединения и смешанные позиции Ti–Fe, полиэдры вокруг которых являются октаэдрами. Таким образом, имеет место разупорядочение железа по различным кристаллографическим позициям.

## 2. Синтез образцов и техника эксперимента

Соединение GdFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получено реакцией в твердой фазе из смеси оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. Образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1.5–2.0 мм, подвергались высокотемпературной обработке при температурах 1250°C и нормальном давлении. Синтез проводился в три этапа с промежуточным перетирированием и повторной процедурой прессования. Химический и фазовый состав образцов контролировался методами рентгеноструктурного анализа и ядерного  $\gamma$ -резонанса, а также с помощью оптического микроскопа.

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов проведено на дифрактометре D8-ADVANCE (CuK $\alpha$ -излучение,  $\theta$ – $2\theta$ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC и температурной камеры ТТК 450 Anton Paar при  $T = 130, 300$  К. Шаг сканирования по углу  $2\theta$  равен 0.016°. Параметры ячеек определены и уточнены в ходе подгонки профилей при помощи программ WTREOR, DDM [10,11].

Мессбауэровские исследования проведены на спектрометре MC-1104Ем Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при комнатной температуре с источником <sup>57</sup>Co(Cr) на порошках толщиной 5–10 mg/cm<sup>2</sup> по естественному содержанию железа. Изомерные химические сдвиги измерены относительно металлического  $\alpha$ -Fe.

Магнитные измерения осуществлены на магнитометре MPMS-XL Сибирского федерального университета в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 500 Ое.

Калориметрические исследования выполнены на установке Quantum Design PPMS 6000 Центра коллективного пользования Красноярского научного центра в интервале температур 2.0–300 К.

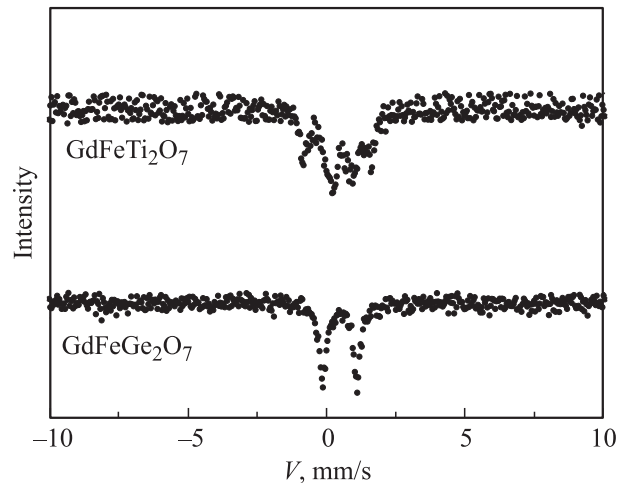


Рис. 2. Мессбауэровские спектры соединений GdFe(Ge,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при  $T = 300$  К.

## 3. Экспериментальные результаты

Рентгенографические исследования поликристаллических образцов при комнатной температуре показали, что синтезированный материал не содержит примеси, имеет ромбическую кристаллическую структуру, пространственную группу  $Pbcn$ , и позволили уточнить параметры ячейки (табл. 1). С понижением температуры до 130 К изменений структуры не обнаружено.

С целью подтверждения неэквивалентности кристаллографических позиций ионов Fe<sup>3+</sup> в соединении GdFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> проведены исследования синтезированных образцов методом ядерного  $\gamma$ -резонанса. На рис. 2 показан мессбауэровский спектр GdFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр соединения GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. В GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, в отличие от GdFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, наблюдаемый квадрупольный дублет обусловлен единственной кристаллографической позицией Fe<sup>3+</sup>. Табл. 2

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки GdFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Параметр	Значение
$a$ , Å	7.4248(2)
$b$ , Å	13.6466(4)
$c$ , Å	9.8455(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	997.32(5)

Таблица 2. Мессбауэровские параметры образцов GdFe(Ge,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Образец (позиция железа)	IS, mm/s	QS, mm/s	W, mm/s	A
GdFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.31	1.22	0.3	1
GdFeTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1)	0.22	2.42	0.28	0.25
GdFeTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (2)	0.38	0.78	0.60	0.75

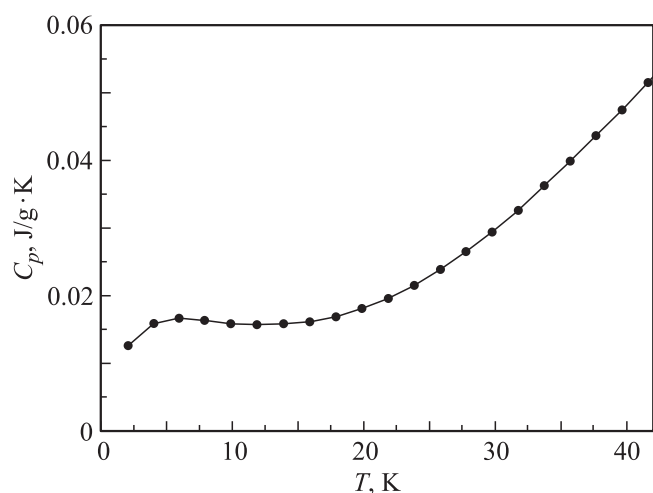


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости соединения  $GdFeTi_2O_7$ .

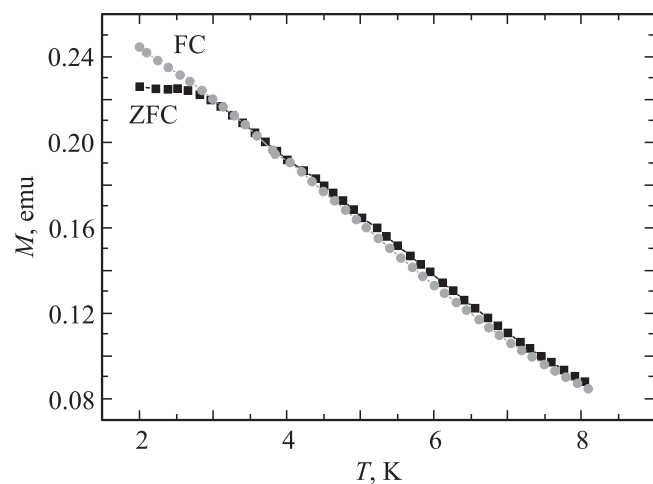


Рис. 4. Температурная зависимость магнитного момента  $GdFeTi_2O_7$  в поле 0.05 Т. Охлаждение образца без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC).

содержит параметры мессбауэровского спектра соединений  $GdFe(Ge,Ti)_2O_7$ : величины изомерного сдвига IS, квадрупольного расщепления QS, ширины линии W и заселенности A. В отличие от германиевых окислов в титановых окислах обнаруживаются, как минимум, две неэквивалентные позиции железа (1 и 2) с различной заселенностью.

Относительно малая величина химического сдвига ( $IS = 0.22 \text{ mm/s}$ ) и большая величина квадрупольного расщепления ( $QS = 2.42$ ) свидетельствуют о пониженной по сравнению с октаэдром координации окружающих анионов и сильном искажении локальной симметрии в позиции 1 железа. Параметры позиции 2 характерны для железа, находящегося в октаэдре.

Изучение тепловых свойств соединения  $GdFeTi_2O_7$  показало, что на зависимости теплоемкости от темпера-

туры, представленной на рис. 3, отсутствуют аномалии, характерные для магнитного фазового перехода. Таким образом, можно предположить, что в  $GdFeTi_2O_7$  отсутствует дальний магнитный порядок в температурном интервале 2–300 К.

Исследованы магнитные свойства соединения  $GdFeTi_2O_7$ . Зависимость магнитного момента от температуры, измеренная в поле 0.05 Т, представлена на рис. 4. Наблюдается излом магнитного момента на кривой при охлаждении образца в отсутствие магнитного поля (ZFC). Характерной особенностью магнитных свойств является также зависимость магнитного момента от термической предыстории образца (охлаждение образца в магнитном поле  $H = 0.05 \text{ Т}$  (FC) и без поля  $H = 0$  (ZFC)), наблюдаемая ниже температуры  $T = 3 \text{ К}$ .

Результаты магнитных измерений становятся понятными в предположении реализации в соединении  $GdFeTi_2O_7$  при температурах ниже 3 К состояния спинового стекла, характеризуемого ансамблем случайных моментов. Обе особенности поведения температурной зависимости магнитного момента для соединения  $GdFeTi_2O_7$  характерны для систем, в которых основное магнитное состояние характеризуется как состояние спинового стекла. Это же подтверждают калориметрические измерения (отсутствие фазового перехода на температурной зависимости теплоемкости). Способствует реализации спин-стеклового состояния беспорядочное распределение магнитных ионов  $Fe^{3+}$  по различным кристаллографическим позициям, что показывают рентгеноструктурные и мессбауэровские исследования.

Таким образом, экспериментальные факты, характеризующие свойства соединения  $GdFeTi_2O_7$ , в совокупности свидетельствуют о магнитном переходе из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла при температуре замерзания  $T_f = 3 \text{ К}$ .

#### 4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение  $GdFeTi_2O_7$ . Проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные исследования для определения основного магнитного состояния цирконолита  $GdFeTi_2O_7$ . На основании полученных экспериментальных данных установлено, что в соединении  $GdFeTi_2O_7$  при температуре ниже  $T_f = 3 \text{ К}$  реализуется магнитное состояние спинового стекла.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский. Соросовский образовательный журнал 7, 9, 83 (2001).
- [2] В. Кинцель. УФН 152, 1, 123 (1987).
- [3] G.A. Petrakovskii, K.S. Aleksandrov, L.N. Bezmaternikh, S.S. Aplesnin, B. Roesli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, M. Evangelisti. Phys. Rev. B 63, 184425 (2001).

- [4] A N. Christensen, T. Johansson, B. Lebech. *J. Phys. C* **9**, 2601 (1976).
- [5] N.P. Raju, E. Gmelin, R.K. Kremer. *Phys. Rev. B* **46**, 5405 (1992).
- [6] А.В. Королев, Г.В. Базуев. *ФТТ* **46**, 287 (2004).
- [7] Г. Петраковский, Л. Безматерных, И. Гудим, О. Баюков, А. Воротынов, А. Бовина, Р. Шимчак, М. Баран, К. Ритгер. *ФТТ* **48**, 1795 (2006).
- [8] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, А.Л. Шадрин, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, Г.Н. Степанов. *ФТТ* **53**, 1757 (2011).
- [9] Е.А. Генкина, В.И. Андрианов, Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, Б.А. Максимов, Р.А. Тамазян. *Кристаллография* **36**, 1408 (1991).
- [10] A. Le Bail. *Powder Diffraction* **19**, 3, 249 (2004).
- [11] L.A. Solovyov. *J. Applied Crystallography* **37**, 743 (2004).