

Состояние спинового стекла в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$

© Г.А. Петраковский^{1,2}, Т.В. Дрокина^{1,2}, А.Л. Шадрин¹, Д.А. Великанов^{1,2}, О.А. Баюков^{1,2},
М.С. Молокеев¹, А.В. Карташев¹, Г.Н. Степанов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2011 г.)

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$. С целью определения магнитного состояния проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные измерения. В $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ обнаружено состояние спинового стекла с температурой замерзания $T_f = 7$ К.

1. Введение

В связи с постоянным интересом к поиску новых материалов, перспективных для использования в различных устройствах, целенаправленное получение веществ с разнообразными магнитными свойствами, различными типами магнитного упорядочения является одной из актуальных задач в физике конденсированного состояния. Среди сложных многокомпонентных окисных соединений 3d- и 4f-элементов велика вероятность обнаружения материалов с различными типами магнитного упорядочения.

$\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ — представитель ряда соединений системы $AB\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sm-Lu, Y}$; $B = \text{Ga, Fe}$). Известно, что соединение $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ изоструктурно соединению $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ с заменой Gd на Sm, Ga на Fe [1].

Согласно результатам рентгеновского исследования, цирконолит $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре кристаллизуется в centrosymmetric орторомбической пространственной группе $Pcnc$ с параметрами ячейки $a = 9.7804(3)$ Å, $b = 13.605(4)$ Å, $c = 7.4186(2)$ Å, объемом элементарной ячейки $V = 987.16(1)$ Å³ [1]. Структура содержит восемь формульных единиц $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ в элементарной ячейке и построена из четырех-, пяти-, шести- и восьмивершинных кислородных полиэдров. В восьмивершиннике располагается редкоземельный катион. Имеющиеся в структуре три неэквивалентные октаэдрические позиции ($o1$, $o2$ и $o3$) в основном заселены титаном. Тетраэдрические позиции (t) заселены галлием. Тетраэдрические катионы могут выходить из тетраэдров и заселять соседние позиции с координацией, равной пяти (f). Опираясь на рентгеноструктурные результаты [1], кристаллохимическую формулу $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ можно записать следующим образом: $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.88}\text{Ga}_{0.12})^{o1}(\text{Ti}_{0.39}\text{Ga}_{0.11})^{o2}(\text{Ti}_{0.73}\text{Ga}_{0.27})^{o3}(\text{Ga}_{0.39})^t(\text{Ga}_{0.11})^f\text{O}_7$.

Таким образом, в системе $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ реализуется беспорядок в распределении ионов галлия по пяти различным позициям. Можно предположить, что это свойство распространяется на все соединения ряда $AB\text{Ti}_2\text{O}_7$, и на $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ в частности.

Цель настоящей работы состоит в изучении основного магнитного состояния соединения $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ с помощью рентгеновских, мессбауэровских, калориметрических и магнитных измерений.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Соединение $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ синтезировано реакцией в твердой фазе из смеси оксидов Fe_2O_3 , Sm_2O_3 и TiO_2 , взятых в соотношении 10.23 wt.%, 48.81 wt.%, 40.90 wt.% соответственно. Исходные компоненты смешивались и перетирались вручную. Смесь перед отжигом спрессовывалась в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1.5–2.0 mm, которые подвергались высокотемпературной обработке при температурах 1200–1250°C и нормальном давлении. Синтез проводился в три этапа с помощью промежуточного перетирания и повторной процедуры прессования. Химический и фазовый состав образцов контролировался методами рентгеноструктурного анализа и ядерного γ -резонанса, а также с помощью оптического микроскопа.

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов проведено на дифрактометре D8-ADVANCE (CuK_α -излучение, θ - 2θ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC при $T = 130, 300$ К. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016°. Параметры ячеек определены и уточнены в ходе подгонки профилей при помощи программ WTREOR [2] и DDM [3].

Мессбауэровские исследования проведены на спектрометре MC-1104Ем института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на порошках толщиной 5–10 mg/cm² по естественному содержанию железа. Изомерные химические сдвиги измерены относительно металлического α -Fe.

Магнитные измерения осуществлены на магнитометре MPMS-XL Сибирского федерального университета

Мессбауэровские параметры $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ ($T = 300 \text{ K}$)

Позиции Fe^{3+}	IS, mm/s ± 0.05	QS, mm/s ± 0.02	W, mm/s ± 0.02	$A \pm 0.03$	$r, \text{Å}$	$V_{zz}, \text{Å}^{-3}$
<i>o1</i>	0.372	0.53	0.25	0.30	1.971	-0.076
<i>o2</i>	0.370	0.78	0.26	0.20	1.969	-0.117
<i>f</i>	0.343	1.32	0.44	0.22	2.018	-0.195
<i>t</i>	0.212	2.50	0.24	0.28	1.872	0.262
<i>o3</i>	—	—	—	—	2.047	0.256

в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 500 Ое.

Калориметрические исследования выполнены на установке Quantum Design PPMS 600 Центра коллективного пользования Красноярского научного центра в интервале температур 2.0–300 К в магнитных полях до 5 Т.

3. Экспериментальные результаты

Данные, полученные методом рентгеновской дифракции, свидетельствуют о том, что синтезированный материал имеет ромбическую кристаллическую структуру, пространственную группу $Pbcn$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.4718(1) \text{ Å}$, $b = 13.6904(2) \text{ Å}$, $c = 9.8338(2) \text{ Å}$, объемом элементарной ячейки $V = 1005.72(4) \text{ Å}^3$. Рентгенографические исследования не обнаруживают в полученных образцах примесей, все исходные вещества прореагировали, и получилось однофазное вещество. Учитывая, что исследуемое соединение имеет пространственную группу и состав, аналогичные известным соединениям ряда $AB\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sm-Lu, Y}$; $B = \text{Ga, Fe}$) [1], можно утверждать, что получившееся соединение является чистым $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$. Кристаллическая структура сохраняется при понижении температуры до $T = 130 \text{ K}$.

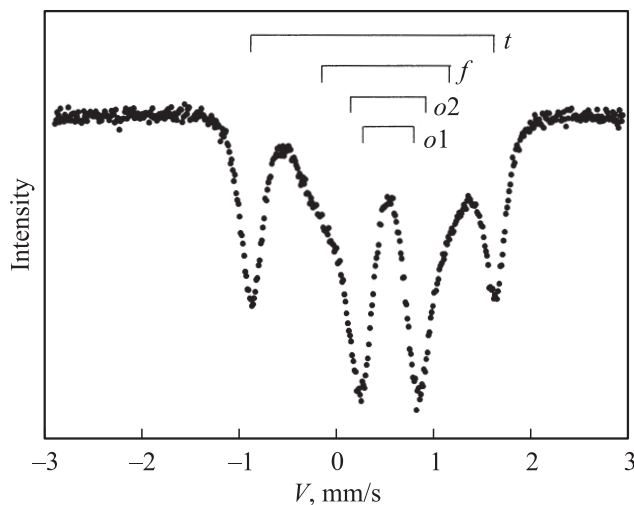


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ при $T = 300 \text{ K}$.

На рис. 1 приведен мессбауэровский спектр соединения $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$, измеренный при комнатной температуре. Он представляет собой сумму нескольких квадрупольных буклетов, параметры которых представлены в таблице. Подгонка модельного спектра к экспериментальной показала, что ионы железа в исследуемом соединении заселяют четыре неэквивалентные кристаллографические позиции: *o1*, *o2*, *f*, *t* (см. таблицу), характеризующиеся различными величинами изомерного сдвига IS, квадрупольного расщепления QS, ширины линии W и заселенности A. Величины изомерных химических сдвигов в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ характерны для ионов железа Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$). Химсдвиги $\sim 0.37 \text{ mm/s}$ обычно наблюдаются для октаэдрически координированного железа. Величина IS $\sim 0.21 \text{ mm/s}$ характерна для железа, находящегося в тетраэдре.

В приближении идентичности локальной симметрии оксидов $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ и $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ с помощью рентгеновских данных из работы [1] были оценены градиенты электрического поля (ГЭП) V_{zz} ($V_{zz} = \sum (3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3$, где r_i — расстояние от центрального катиона анионов, формирующих координационный полиэдр, θ_i — угол между главной осью тензора ГЭП и вектором \mathbf{r}_i), создаваемые координационным полиэдром на центральном катионе. Пропорциональность квадрупольного расщепления величине градиента электрического поля позволяет идентифицировать неэквивалентные кристаллографические позиции ионов железа. В экспериментальном спектре не обнаружено октаэдрической позиции *o3* с большим квадрупольным расщеплением. Видимо, этот сильно искаженный октаэдр заселяют только катионы Ti. Обращает на себя внимание относительно большая величина ширины линии $W = 0.44 \text{ mm/s}$ для позиции *f*. Видимо, это связано со следующим обстоятельством. На каждую *t*-позицию приходится две смежные *f*-позиции. Дублеты этих двух *f*-позиций не разрешаются из-за близости их параметров, и хаотическое заселение этих позиций приводит лишь к уширению линий общего дублета.

Учитывая относительные заселенности A индивидуальных позиций, приходим к следующей кристаллохимической формуле: $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})^{o1}(\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.3})^{o2}(\text{Ti}_1)^{o3}(\text{Fe}_{0.28})^t(\text{Fe}_{0.22})^f\text{O}_7$.

Тепловые измерения, результаты которых приведены на рис. 2, показывают, что на зависимости удельной теп-

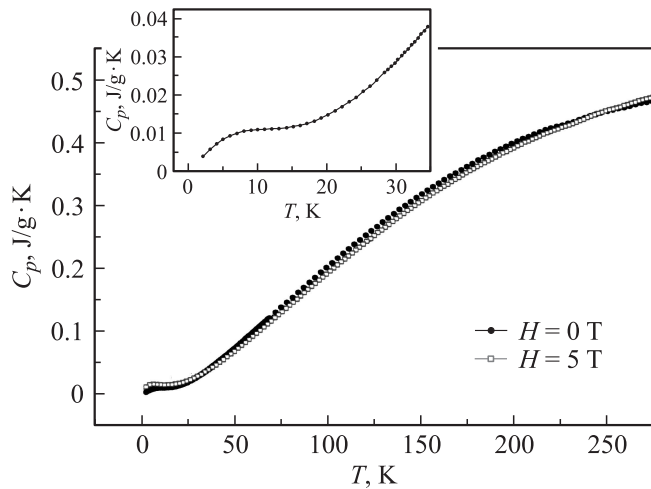


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости от температуры в полях $H = 0$ и 5 Т. На вставке показана низкотемпературная область $C_p(T)$ при $H = 0$ Т.

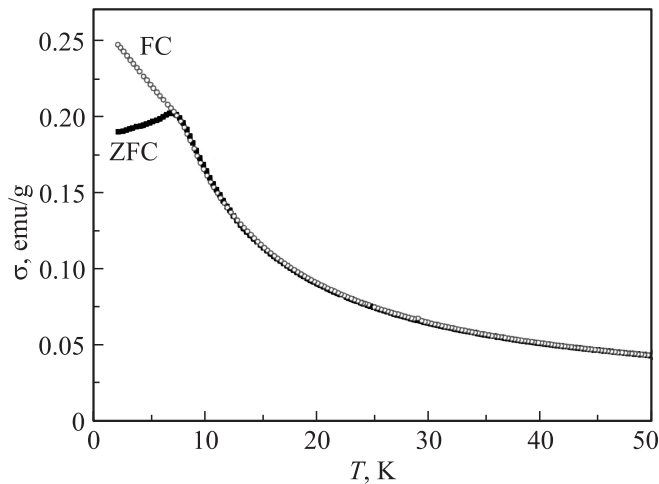


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности соединения $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$. FC — охлаждение образца в поле $H = 0.05$ Т, ZFC — охлаждение образца без поля.

лоемкости C_p от температуры T в интервале 2.0 – 300 К аномалий, характерных для термодинамического фазового перехода, не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии дальнего магнитного порядка в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$. Заметим, что зависимость $C_p(T)$ в области низких температур (ниже 7 К) близка к линейной, при $T \approx 7$ К наблюдается плавный максимум (вставка на рис. 2). Температурная зависимость теплоемкости в магнитном поле $H = 5$ Т похожа на аналогичную зависимость в отсутствие поля.

Результаты магнитных измерений керамических образцов $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ приведены на рис. 3, 4. На рис. 3 представлена зависимость намагниченности соединения $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ от температуры (измерение проводилось в магнитном поле $H = 0.05$ Т) для двух случаев: 1) образец охлажден в отсутствие магнитно-

го поля $H = 0$ (ZFC); 2) образец охлажден в поле $H = 0.05$ Т (FC). Эксперимент показывает, что в области низких температур для случая ZFC в образце появляется намагниченность, она растет при понижении температуры, достигая максимального значения при $T = 7$ К. Намагниченность в случае FC увеличивается при понижении температуры, достигая в температурном интервале 2 – 7 К большего значения, чем в случае охлаждения образца без магнитного поля. Таким образом, в области низких температур имеет место зависимость намагниченности образца не только от температуры, но и от условий охлаждения (в нулевом магнитном поле и в поле $H = 0.05$ Т), т.е. магнитный момент, наведенный в исследуемой системе $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ внешним полем, зависит от предыстории образца. В области низких температур наблюдается магнитный гистерезис. При температурах выше $T = 7$ К процесс намагничивания обратим.

На рис. 4 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ при охлаждении образца $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ без поля. Поведение кривой $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области можно описать законом Кюри–Вейсса. Асимптотическая температура Нееля, определяемая как точка пересечения оси T с асимптотой к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур, имеет значение $\Theta = -95$ К и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии в магнитной подсистеме образца. Константа Кюри–Вейсса $C = 0.0093$ К, что соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение) $\mu_{\text{eff exp}} = 5.545 \mu_B$. Используя известные величины эффективных магнитных моментов ионов Fe^{3+} $\mu_{\text{eff calc}}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91 \mu_B$ (фактор спектроскопического расщепления $g = 2$) и Sm^{3+} $\mu_{\text{eff calc}}^{\text{Sm}^{3+}} = 1.55 \mu_B$ ($g = 2/7$) [4], можно рассчитать значение эффективного магнитного момента формульной единицы $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$: $\mu_{\text{eff calc}} = 6.10 \mu_B$. Сопоставление расчетного и экспериментального значений эффективного магнитного момента и удовлетворительное их совпадение свидетельствуют об основной роли ионов железа Fe^{3+} и самария Sm^{3+} , входящих

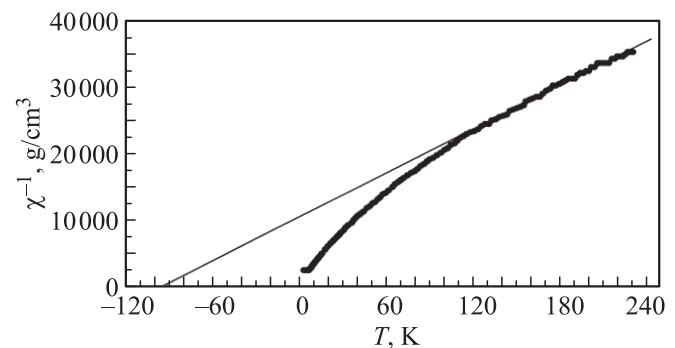


Рис. 4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$, охлажденного без поля (асимптотическая температура Нееля $\Theta = -95$ К).

в систему $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$, в формировании парамагнитных свойств исследуемого образца.

Особенности зависимостей удельной теплоемкости и намагниченности образца от температуры и его магнитной предыстории, а также возможность существования метамиктного состояния позволяют предположить, что в соединении $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием при температурах $T < T_f = 7 \text{ К}$ реализуется состояние спинового стекла, детально описанное, например, в [5]. Фазовый переход в спин-стекло состояние наблюдался ранее в ряде оксидных соединений, например в CrNbO_4 [6], CuGa_2O_4 [7], $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{GeO}_8$, и имеет схожие признаки.

Природа „замороженного“ пространственного распределения ориентаций спиновых магнитных моментов системы магнитных ионов Fe^{3+} , Sm^{3+} , по-видимому, связана с наличием своеобразной топологии обменных связей в структуре $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$, обусловленной неоднозначностью в расположении магнитных моментов Fe^{3+} , со сложностью картины конкурирующих магнитных взаимодействий между ближайшими соседями и обусловленной ими фрустрацией магнитных моментов.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано поликристаллическое соединение $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$. С целью определения его магнитного состояния проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные исследования. Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволяют предположить, что в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ при температуре ниже $T_f = 7 \text{ К}$ реализуется термодинамическое неравновесное метастабильное магнитное состояние — спиновое стекло. Выше температуры замерзания $T_f = 7 \text{ К}$ в образце устанавливается равновесная парамагнитная фаза, характеризующаяся асимптотической температурой Нееля $\Theta = -95 \text{ К}$. Показана неэквивалентность кристаллографических позиций высокоспинового катиона Fe^{3+} в $\text{SmFeTi}_2\text{O}_7$ и проведена их идентификация.

Следует отметить, что полученные результаты указывают на существование в образцах, содержащих $3d$ - и $4f$ -элементы и изоструктурных соединению $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$, свойств атомно-неупорядоченных систем, которые представляют интерес для дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Е.А. Генкина, В.И. Андрианов, Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, Б.А. Максимов, Р.А. Тамазян. Кристаллография **36**, 1408 (1991).
- [2] A. Le Bail. Powder Diffraction **19**,3, 249 (2004).
- [3] L.A. Solovyov. J. Appl. Cryst. **37**, 743 (2004).
- [4] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). 420 с.

- [5] K.H. Fischer. Phys. Status Solidi B **116**, 357 (1983).
- [6] A.N. Christensen, T. Johansson, B. Lebech. J. Phys. C **9**, 2601 (1976).
- [7] G.A. Petrakovskii, K.S. Aleksandrov, L.N. Bezmaternikh, S.S. Aplesnin, B. Roesli, D. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, M. Evangelisti. Phys. Rev. B **63**, 184425 (2001).
- [8] Г. Петраковский, Л. Безматерных, И. Гудим, О. Баюков, А. Воротынов, А. Бовина, Р. Шимчак, М. Баран, К. Риттер. ФТТ **48**, 1795 (2006).