

## Особенности магнитного упорядочения в соединении $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$

© Т.В. Дрокина<sup>1,2</sup>, Г.А. Петраковский<sup>1</sup>, Д.А. Великанов<sup>1,2</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</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 23 декабря 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования магнитных свойств соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . Обнаружены две особенности на зависимости восприимчивости от температуры, совпадающие с аномалиями температурной зависимости теплоемкости и свидетельствующие о магнитных фазовых превращениях в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . Под действием внешнего магнитного поля индуцируется магнитный переход, критическое поле которого зависит от температуры.

### 1. Введение

Известно, что соединения  $R\text{FeGe}_2\text{O}_7$  характеризуются моноклинной кристаллической структурой, а пространственная группа симметрии зависит от радиуса редкоземельного катиона  $R$ . В соответствии с типом пространственной группы можно выделить следующие группы соединений: первая — соединения с редкоземельными ионами цериевой подгруппы (La–Eu), а также Gd, имеющие пространственную группу  $P2_1/c$  [1,2]; вторая — соединения с редкоземельными ионами иттриевой подгруппы (Gd–Lu), кроме Gd, с пространственной группой  $P2_1/m$  [3,4]. В элементарной кристаллической ячейке соединений обеих групп содержится четыре формульные единицы ( $Z = 4$ ).

Магнитные свойства системы  $R\text{FeGe}_2\text{O}_7$  исследованы в работах [1–4]. Результаты исследований показали, что температурные зависимости восприимчивости образцов первой группы, включающей  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , имеют одну аномалию, связанную с одновременным антиферромагнитным упорядочением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $R^{3+}$  [1,2]. Температурные зависимости восприимчивости образцов второй группы имеют две аномалии, характерные температуры которых  $T_{N1}$  и  $T_{N2}$  обусловлены упорядочением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $R_{3+}$  соответственно [3,4]. С помощью мессбауэровских измерений определена температура Нееля  $T_N$  в образце  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , она составляет  $T_N = 6.5 \text{ K}$  [1]. В работе [3] также сообщается об обнаружении метамагнитных переходов в соединениях  $R\text{FeGe}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Tb–Tm}$ ).

В настоящей работе приводятся результаты исследования особенностей магнитного упорядочения соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ .

### 2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  синтезированы химической реакцией в твердой фазе из смеси оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$ , взятых в соответствии со стехиометрией со-

единения. Образцы формовались под давлением в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1.5–2.0 mm и отжигались в два этапа при температуре 1100°C на воздухе с промежуточным мокрым помолом в спиртовой среде и повторной процедурой формования. Химический и фазовый состав образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

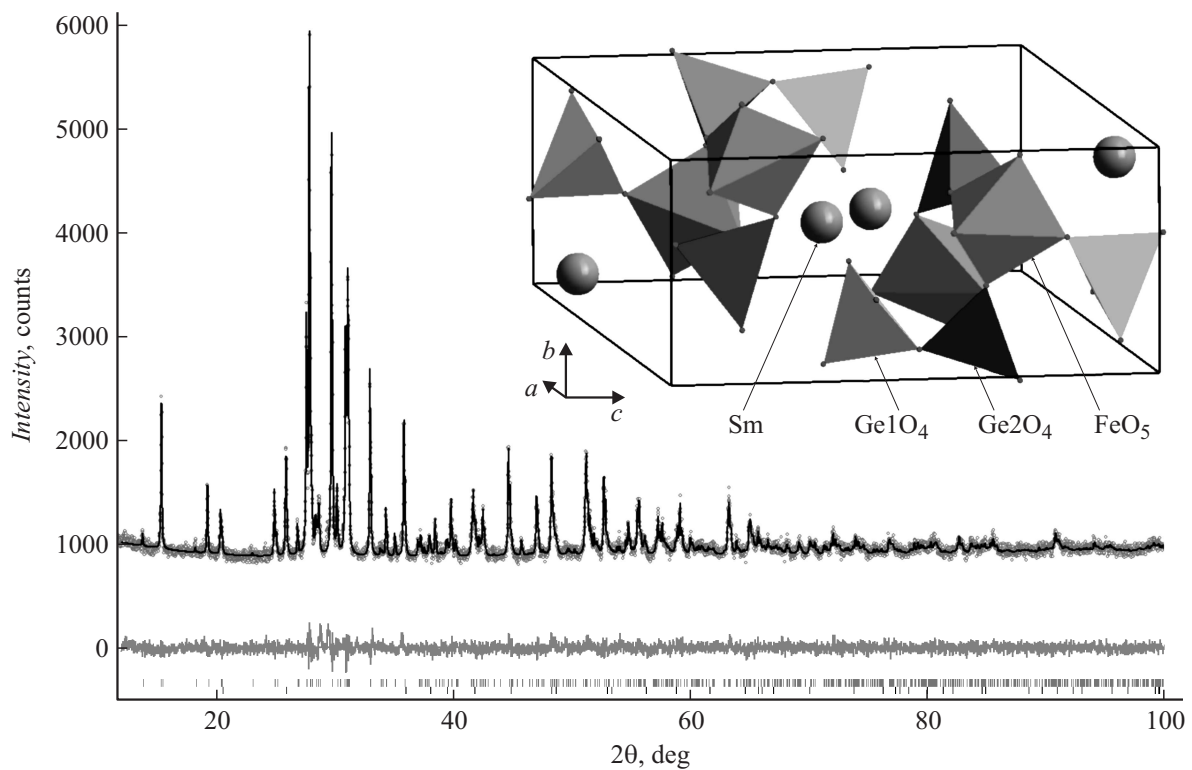
Рентгенограмма поликристаллического образца  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре получена на дифрактометре D8-ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования по углу  $2\theta$  равен  $0.016^\circ$ , экспозиция 0.6 s на шаг.

Магнитные измерения выполнены на магнитометре MPMS-XL Сибирского федерального университета в интервале температур 2–300 K в магнитных полях до 5 T.

### 3. Экспериментальные результаты

Рентгеноструктурное исследование  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  показало, что его кристаллическая структура изоструктурна соединению  $\text{PrFeGe}_2\text{O}_7$ , структура которого была установлена ранее [2]. Поэтому координаты его атомов были взяты в качестве стартовой модели для уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [5]. Уточнение дало низкие факторы недоверности (рис. 1, табл. 1). На рентгенограмме обнаружены рефлексы, соответствующие примеси  $\text{GeO}_2$ . Уточнение показало, что весовая доля примеси составляет 3.7(2)%. Координаты атомов  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  и основные длины связей представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Зависимость объема ячейки от ионного радиуса элемента  $R^{3+}$  в соединениях  $R\text{FeGe}_2\text{O}_7$  [1,2,6] носит линейный характер, данные для исследуемого соединения также ложатся на эту линейную зависимость (рис. 2).

На рис. 3 приведена температурная зависимость восприимчивости соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , измеренная в магнитном поле  $H = 100 \text{ Oe}$ . Наблюдаются следующие особенности: излом кривой при температуре  $T_1 = 6.5 \text{ K}$  и максимальное изменение восприимчивости вблизи температуры  $T_2 = 4.3 \text{ K}$ .



**Рис. 1.** Разностная рентгенограмма поликристаллического соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . На вставке показана структура соединения.

В диапазоне от 2 К до комнатной температуры нами ранее проведены измерения теплоемкости в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  [7]. Исследование тепловых свойств осуществлено на установке Quantum Design PPMS 6000 в интервале температур 2.0–300 К. Тепловые измерения, результаты которых представлены на рис. 4, показывают, что на зависимости удельной теплоемкости  $C_p$  от

**Таблица 1.** Параметры сбора данных и уточнения структуры  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  (пространственная группа  $P2_1/c$ )

Параметр	Значение
$a, \text{Å}$	7.1752(2)
$b, \text{Å}$	6.6080(2)
$c, \text{Å}$	12.8912 (3)
$\beta, ^\circ$	117.110(1)
$V, \text{Å}^3$	544.07(2)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	5–100
Число брэгговских рефлексов	573
Число уточняемых параметров	67
$R_B, \%$	0.82
$R_{wp}, \%$	3.65
$R_p, \%$	2.85
$R_{exp}, \%$	3.11
$\chi^2$	1.17

Примечание.  $a, b, c, \beta$  — параметры ячейки;  $V$  — объем ячейки; факторы недовольности:  $R_B$  — интегральный,  $R_{wp}$  — весовой профильный,  $R_p$  — профильный,  $R_{exp}$  — ожидаемый;  $\chi^2$  — качество подгонки.

**Таблица 2.** Координаты атомов и изотропные тепловые параметры ( $B_{iso}$ ) структуры  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$

Атом	$x$	$y$	$z$	$B_{iso}$
Sm	0.7621 (7)	0.1496(6)	0.0243(3)	0.4(2)
Fe	0.7958(13)	0.4017(16)	0.2698(7)	0.4(3)
Ge1	0.7822(12)	0.6521(12)	0.0373(7)	0.5(3)
Ge2	0.2951(11)	0.4096(13)	0.2214(6)	0.5(3)
O1	0.575(5)	0.833(6)	0.016(2)	0.6(4)
O2	0.766(4)	0.127(7)	0.219(2)	0.6(4)
O3	0.554(5)	0.385(6)	0.302(2)	0.6(4)
O4	0.007(5)	0.354(6)	0.423(2)	0.6(4)
O5	0.728(6)	−0.005(4)	0.415(3)	0.6(4)
O6	0.797(6)	0.483(5)	0.131(3)	0.6(4)
O7	0.154(5)	0.166(5)	0.189(3)	0.6(4)

температуры имеются две аномалии при температурах  $T_1 = 6.5 \text{ К}$  и  $T_2 = 4.3 \text{ К}$ , характерные для термодинамических фазовых переходов.

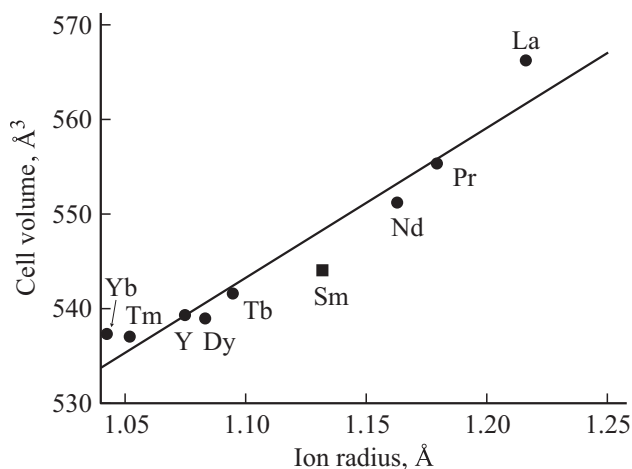
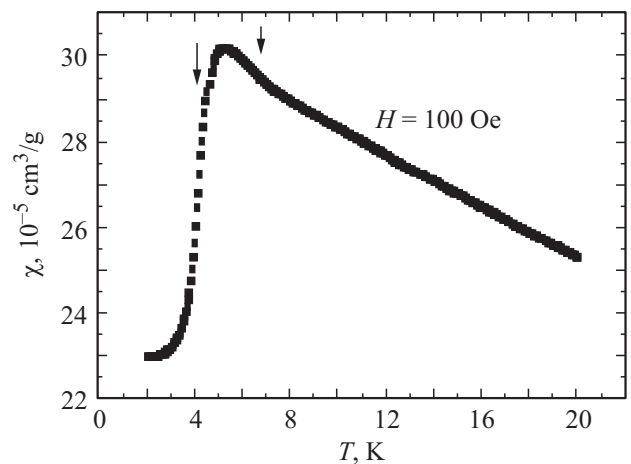
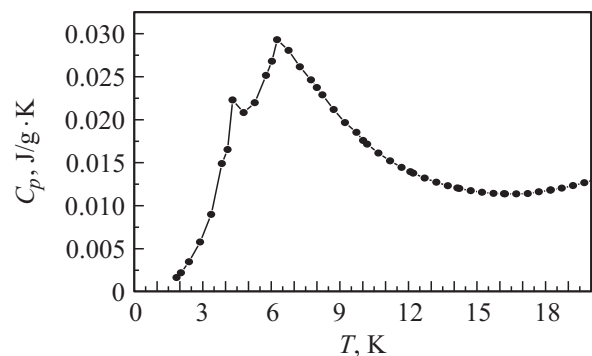
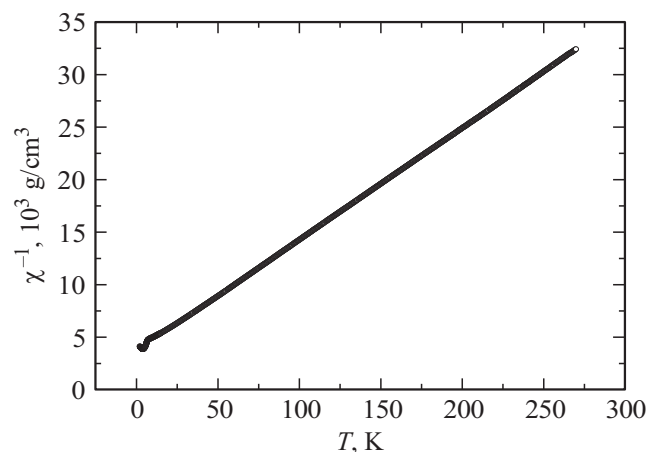
Согласно результатам исследования [1], соединение  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , обладающее в парамагнитном состоянии кристаллической структурой с пространственной группой  $P2_1/c$ , сохраняет ее при охлаждении образца до температуры  $T = 5 \text{ К}$ . Таким образом, фазовые превращения, обнаруженные в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  при температурах  $T_1 = 6.5 \text{ К}$  и  $T_2 = 4.3 \text{ К}$  (рис. 4), происходят, по-видимому, без изменения симметрии кристаллической решетки.

**Таблица 3.** Основные длины связей (Å) в структуре  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ 

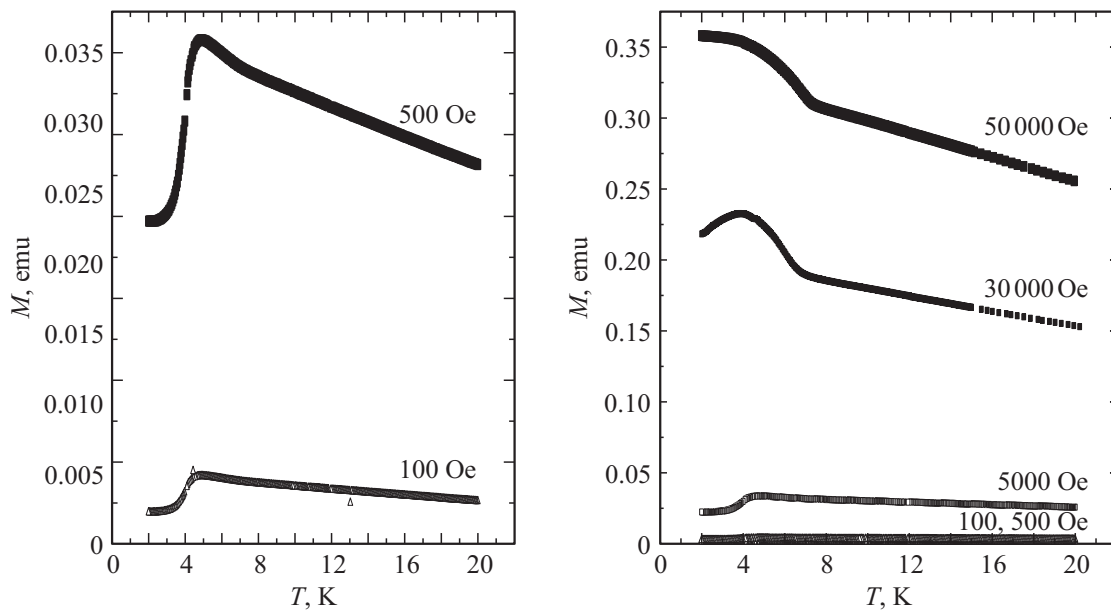
Длина связи	Значение	Длина связи	Значение
Sm–O1 <sup>(i)</sup>	2.46(3)	Fe–O4 <sup>(vi)</sup>	1.89(3)
Sm–O1 <sup>(ii)</sup>	2.23(2)	Fe–O6	1.87(4)
Sm–O2	2.50(2)	Fe–O7 <sup>(vii)</sup>	1.81(4)
Sm–O3 <sup>(iii)</sup>	2.57(3)	Ge1–O1	1.83(3)
Sm–O4 <sup>(iv)</sup>	2.44(4)	Ge1–O4 <sup>(vii)</sup>	1.90(3)
Sm–O4 <sup>(v)</sup>	2.63(2)	Ge1–O5 <sup>(iii)</sup>	1.74(3)
Sm–O5 <sup>(iii)</sup>	2.69(3)	Ge1–O6	1.61(3)
Sm–O6	2.55(3)	Ge2–O2 <sup>(vii)</sup>	1.78(4)
Sm–O7 <sup>(vi)</sup>	2.64(3)	Ge2–O3	1.67(2)
Fe–O2	1.91(4)	Ge2–O5 <sup>(vii)</sup>	1.78(3)
Fe–O3	1.96(2)	Ge2–O7	1.85(3)

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x, y-1, z$ ; (ii) $-x+1, -y+1, -z$ ; (iii) $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (v) $x+1, -y+1/2, z-1/2$ ; (vi) $x+1, y, z$ ; (vii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ .

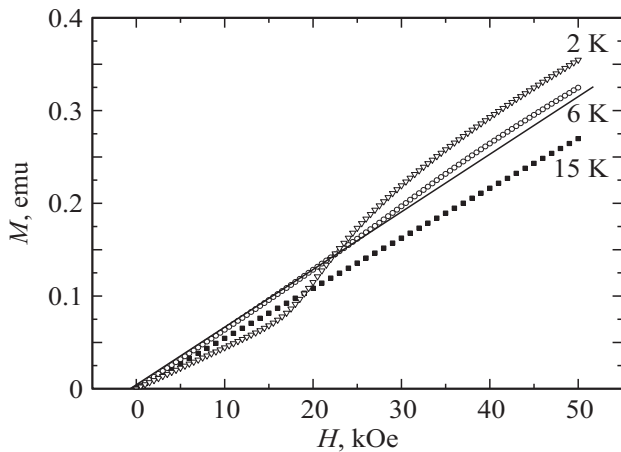
Отметим, что значения температур для аномалий температурной зависимости удельной теплоемкости совпадают со значениями температур аномалий, наблюдаемых на температурной зависимости восприимчивости (рис. 3, 4). Учитывая результаты определения температуры Нееля  $T_N = 6.5$  К методом Юнга в работе [1], а также результаты магнитных измерений, представленные на рис. 3, считаем, что фазовый переход при температуре  $T_1 = T_N = 6.5$  К соответствует установлению магнитного порядка в образце (фазовый переход порядок–беспорядок). Аномалии теплоемкости и намагниченности при температуре  $T_2 = 4.3$  К свидетельствуют, по-видимому, о наличии перехода между различными типами магнитных структур, что имеет место в ряде магнетиков с различными типами магнитного упорядочения (см., например, [8–10]).

**Рис. 2.** Зависимость объема ячейки от ионного радиуса элемента  $R^{3+}$  в соединениях  $R\text{FeGe}_2\text{O}_7$ . Исследуемое соединение с  $R^{3+} = \text{Sm}^{3+}$  отмечено квадратом.**Рис. 3.** Температурная зависимость восприимчивости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в магнитном поле 100 Oe.**Рис. 4.** Зависимость удельной теплоемкости от температуры в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  [7].**Рис. 5.** Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в поле 30 000 Oe (асимптотическая температура Нееля  $\theta = -38.6$  К).

Поскольку единственным прямым методом определения магнитной структуры соединений является магнитная нейтронография, с целью изучения природы фазовых превращений при изменении температуры



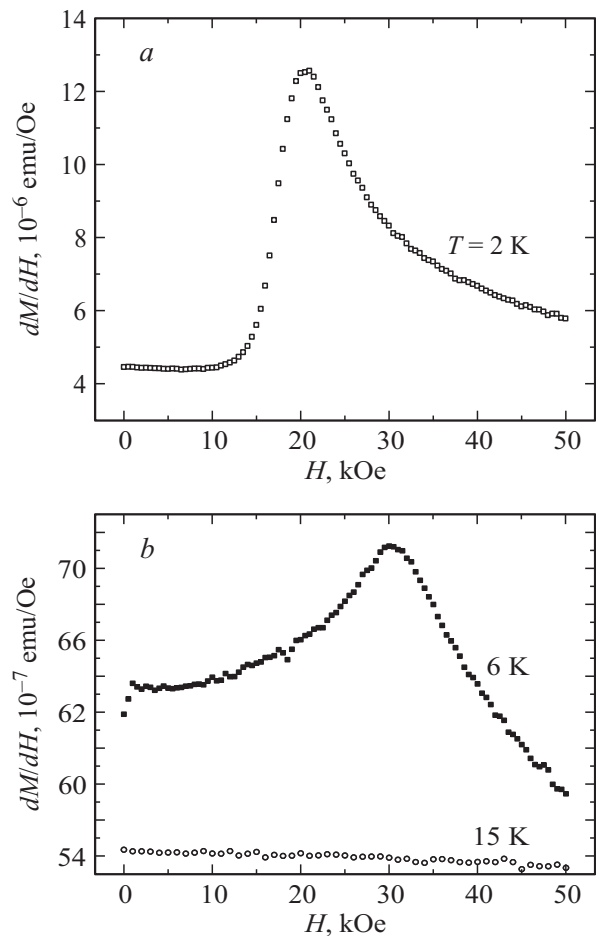
**Рис. 6.** Эволюция температурной зависимости магнитного момента соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в магнитных полях  $H = 100, 500$  Oe (a) и  $H = 100, 500, 5000, 30000, 50000$  Oe (b). Масса образца  $m = 0.030$  g.



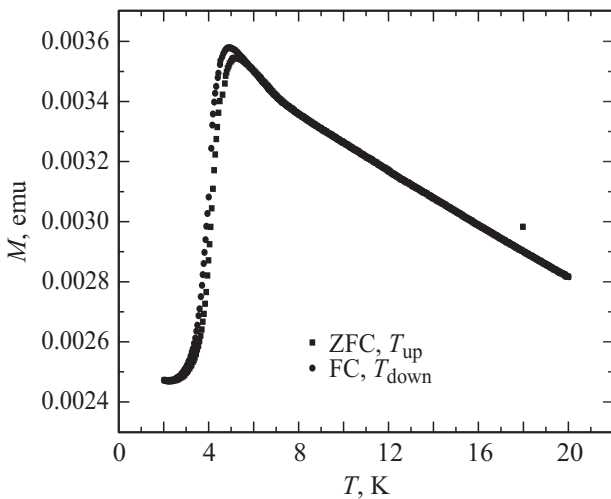
**Рис. 7.** Изотермы кривых намагничивания в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . Масса образца  $m = 0.030$  g.

$\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  нами предпринимались попытки проведения экспериментов по рассеянию нейтронов с длиной волны  $\lambda = 2.4576 \text{ \AA}$  в области температур от  $1.6$  K на дифрактометре DMC (Институт им. П. Шерера, Виллиген, Швейцария). Однако исследование  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  методом упругого рассеяния нейтронов, к сожалению, не дало результатов, что вызвано большим поглощением нейтронов самарием [7].

На рис. 5 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в магнитном поле  $3$  T. Из экспериментальных данных следует, что поведение  $\chi^{-1}(T)$  в высокотемпературной области ( $T > 20$  K) описывается законом Кюри–Вейсса.



**Рис. 8.** Изотермы дифференциальной восприимчивости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в статических магнитных полях.  $T = 2$  (a) и  $6, 15$  K (b).



**Рис. 9.** Температурная зависимость магнитного момента  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в магнитном поле 0.05 Т.  $T_{\text{up}}$  и  $T_{\text{down}}$  соответствуют направлениям изменения температуры при измерении. ZFC — охлаждение образца без магнитного поля, FC — охлаждение образца в магнитном поле 0.05 Т.

Асимптотическая температура Нееля, определяемая как точка пересечения оси  $T$  с асимптотой к кривой  $\chi^{-1}(T)$  в области высоких температур, имеет значение  $\theta = -38.6$  К и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии в магнитной подсистеме  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , формируемой магнитными ионами  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Исследовано поведение образца  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  во внешнем магнитном поле. На рис. 6 приведены температурные зависимости магнитного момента в магнитных полях  $H = 100, 500$  Ое (а) и  $H = 100, 500, 5000, 30\,000, 50\,000$  Ое (б), показывающие его эволюцию под действием внешнего фактора. Полевые зависимости магнитного момента  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  при температурах 2, 6 и 15 К приведены на рис. 7. При температурах  $T \geq 15$  К магнитный момент линейно зависит от магнитного поля. При понижении температуры линейность нарушается. При температуре  $T = 2$  К в поле  $\sim 20\,000$  Ое наблюдается резкое увеличение магнитного момента. На рис. 8 изображены изотермы дифференциальной восприимчивости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в статических магнитных полях. Видно, что при температуре  $T = 2$  К максимум дифференциальной восприимчивости соответствует магнитному полю  $H_c = 20\,300$  Ое, при  $T = 6$  К —  $H_c = 30\,000$  Ое. Таким образом, из эксперимента следует, что критическое поле  $H_c$  перестройки магнитной структуры в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  зависит от температуры. В парамагнитной области аномалия восприимчивости исчезает (рис. 8, б,  $T = 15$  К).

На рис. 9 представлена температурная зависимость магнитного момента  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , измеренная в магнитном поле 0.05 Т при различных условиях охлаждения образца: охлаждение образца без магнитного поля (ZFC) и охлаждение образца в магнитном поле 0.05 Т (FC).

В области низких температур заметен гистерезис, характерный для фазового перехода первого рода.

Таким образом, исследование особенностей намагничивания соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  показало также существование фазового перехода, индуцированного магнитным полем.

#### 4. Заключение

Исследованы особенности магнитного упорядочения соединения  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ , магнитная система которого характеризуется преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием. На температурной зависимости восприимчивости обнаружены две особенности при температурах  $T_1 = 6.5$  К,  $T_2 = 4.3$  К и соответствующие двум аномалиям на температурной зависимости теплоемкости. На основании совокупности экспериментальных данных можно сделать заключение, что в  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  реализуются следующие магнитные фазовые превращения: 1) при температуре  $T_1 = 6.5$  К магнитный фазовый переход из высокотемпературного парамагнитного состояния в низкотемпературное магнитоупорядоченное состояние — переход порядок—беспорядок; 2) при температуре  $T_2 = 4.3$  К происходит изменение магнитоупорядоченного состояния — переход порядок—порядок, предположительно соответствующий изменению ориентации спинов в образце; 3) магнитный переход, индуцированный магнитным полем (при  $T = 2$  К критическое магнитное поле  $H_c = 20\,300$  Ое).

#### Список литературы

- [1] Б.В. Милль, З.А. Казей, С.И. Рейман, С.А. Тамазян, Ф.Д. Хамданов, Л.Ю. Быкова. Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия **28**, 4, 95 (1987).
- [2] L. Bucio, C. Cascales, J. A Alonso, I. Rasines. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 2641 (1996).
- [3] З.А. Казей, И.А. Куянов, Р.З. Левитин, А.С. Маркосян, Б.В. Милль, С.И. Рейман, В.В. Снегирев, С.А. Тамазян. ФТТ **31**, 105 (1989).
- [4] C. Cascales, M.T. Fernández-Díaz, M.A. Monge, L. Bucio. Chem. Mater. **14**, 5, 1995 (2002).
- [5] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [6] L. Bucio, C. Cascales, J. A Alonso, I. Rasines. Mater. Sci. Forum **228**, 735 (1996).
- [7] G.A. Petrakovskii, T.V. Drokina, D.A. Velikanov, A.V. Kartashev, A.L. Shadrina, L. Keller, J. Schefer. Сб. тр. V Байкальской Международ. конф. по магнитным материалам, новым технологиям. Иркутск, Россия (2012). С. 13.
- [8] К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин. УФН **119**, 447 (1976).
- [9] B. Roessli, J. Schefer, G.A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. Lett. **86**, 1885 (2001).
- [10] Т. Дрокина, Г. Петраковский, Л. Келлер, Й. Шефер, А. Балаев, А. Каргашев, Д. Иванов. ЖЭТФ **139**, 140 (2011).