

05
Особенности кристаллической структуры и магнитные свойства соединения DyFeTi₂O₇

© Т.В. Дрокина^{1,2}, Г.А. Петраковский¹, М.С. Молокеев¹, Д.А. Великанов^{1,2}, О.Н. Плетнев², О.А. Баюков¹

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 12 февраля 2013 г.)

Представлены результаты исследования особенностей кристаллической структуры и распределения катионов железа по позициям в соединении DyFeTi₂O₇, проведено сравнение с изоструктурным соединением GdGaTi₂O₇. Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции подтвержден атомный беспорядок в распределении ионов железа Fe³⁺ по структурным позициям в DyFeTi₂O₇. Результаты магнитных измерений в низкотемпературной области показывают излом на температурной зависимости магнитного момента и его зависимость от магнитной предыстории образца. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о реализации состояния спинового стекла с температурой замерзания $T_f = 6$ К в соединении DyFeTi₂O₇.

1. Введение

DyFeTi₂O₇ — представитель ряда соединений с общей формулой $RM\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Fe, Ga}$; R — редкоземельные ионы). Известно, что соединения $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$ изоструктурны GdGaTi₂O₇ [1]. Согласно результатам рентгеновского исследования соединение GdGaTi₂O₇ при комнатной температуре кристаллизуется в centrosymmetric ромбической пространственной группе $Pcnb$ [1]. На элементарную ячейку приходится восемь формульных единиц GdGaTi₂O₇. Она построена из четырех-, пяти-, шести- и восьмивершинных кислородных полиэдров: в восьмивершиннике располагается редкоземельный катион; три неэквивалентные октаэдрические позиции ($M1, M2$ и $M3$) являются смешанными (заселены совместно Ti и Ga); тетраэдрические позиции (t) заселены галлием, катионы Ga могут выходить из тетраэдров и заселять соседние позиции Ga' и Ga'' с координацией, равной пяти (f).

Магнитные свойства соединений $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Sm, Gd}$) исследованы в работах [2,3], показано формирование спин-стекольных магнитных состояний с температурами замерзания $T_f = 7$ и $T_f = 3$ К соответственно.

В настоящей работе сообщается о новом соединении DyFeTi₂O₇ с магнитным состоянием спинового стекла. Представлены результаты рентгеновских, мессбауэровских и магнитных измерений, проведенных с целью изучения магнитных свойств и особенностей кристаллической структуры.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

1) Приготовление образцов. Соединение DyFeTi₂O₇ получено реакцией в твердой фазе из смеси

окислов Fe₂O₃, Dy₂O₃ и TiO₂. Образцы в виде таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1.5–2.0 mm подвергались высокотемпературной обработке при температуре 1250°C и нормальном давлении. Синтез проводился в четыре этапа с промежуточным мокрым помолом в спиртовой среде и повторной процедурой прессования. Химический и фазовый состав образцов контролировался методами рентгеноструктурного анализа и ядерного γ -резонанса, а также с помощью оптического микроскопа. В синтезированных образцах имеется примесь Fe₂TiO₅ в количестве 3.4%.

2) Рентгеноструктурное исследование. Порошковая рентгенограмма DyFeTi₂O₇ была получена на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и Cu-K α излучения.

В эксперименте использовалась методика переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS). Время экспозиции увеличивалось с увеличением угла 2θ , что приводило к значительному улучшению качества отснятой рентгенограммы [4–6]. Как правило, на полуширине пика (FWHM) должно укладываться пять–восемь экспериментальных точек. Однако, пики значительно уширяются с увеличением угла 2θ . Поэтому шаг может быть увеличен в высокоугловых областях 2θ с целью уменьшения временных затрат в эксперименте [7]. Далее экспериментальные данные были конвертированы в один общепринятый в рентгенографии XUE файл, содержащий координаты $2\theta_i$, интенсивность I_i и стандартное отклонение $\sigma(I_i)$ для каждой экспериментальной точки. Уточнение Ритвельда, реализованное в используемой программе TOPAS 4.2 [8] учитывает стандартное отклонение каждой точки посредством введения в метод наименьших квадратов (МНК) веса для каждой точки $w_i = 1/\sigma(I_i)^2$. Таким образом, увеличение времени экспозиции для точки приводит

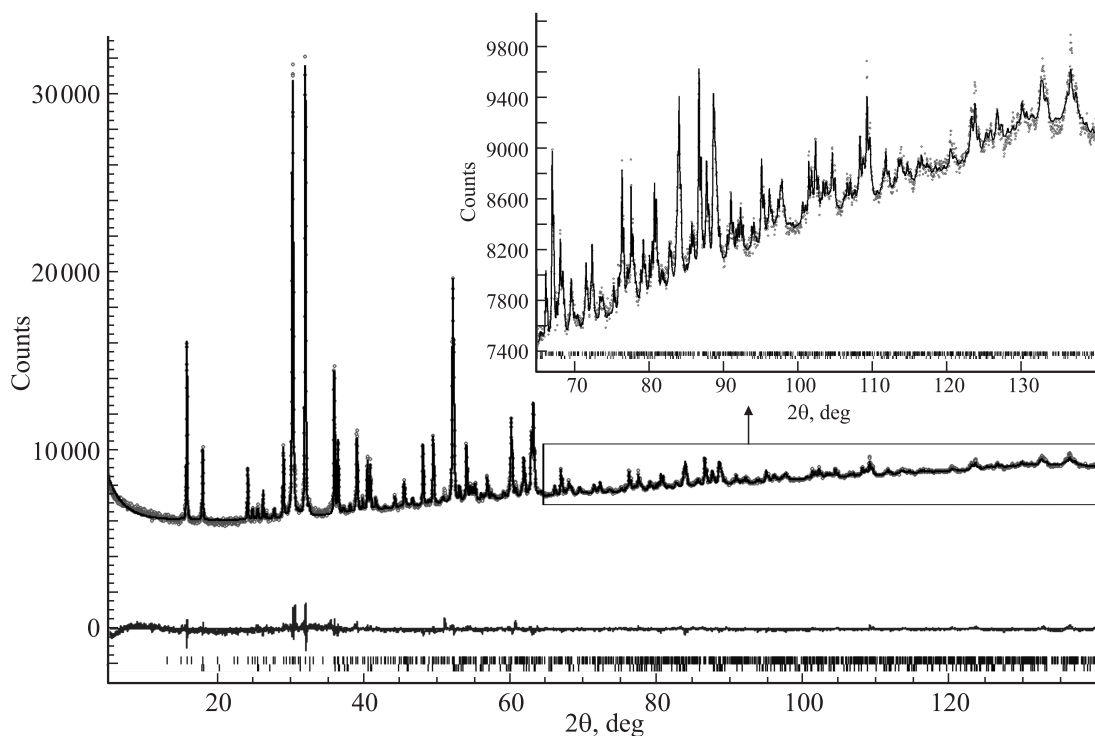


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре. Разностная рентгенограмма — нижняя кривая. Исследуемое вещество содержит 3.4% примеси состава Fe_2TiO_5 .

к уменьшению стандартного отклонения $\sigma(I_i)$, и, как следствие, к большему ее весу w_i в уточнении МНК. В методике VCT происходит выравнивание между собой весов слабых высокоугловых и сильных низкоугловых рефлексов, тогда как в обыкновенном эксперименте веса неравноценны и информация о структуре, содержащаяся в высокоугловой области, теряется.

Экспериментальная рентгенограмма исследуемого образца была получена по методике VCT/VSS и разбита на четыре части: $5\text{--}38.7^\circ$ (экспозиция в точке 3 s, шаг 0.016°); $38.7\text{--}61.6^\circ$ (экспозиция в точке 9 s, шаг 0.024°); $61.6\text{--}97.5^\circ$ (экспозиция в точке 15 s, шаг 0.032°); $97.5\text{--}140^\circ$ (экспозиция в точке 24 s, шаг 0.040°). Общее время эксперимента составило примерно 16 h. Разбиение эксперимента на части было проведено в программе XRD Wizard [7]. Положение пиков определялось в программе EVA (2004) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемой фирмой „Bruker“.

3) Мессбауэровские измерения. 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 $5\text{--}10\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ по естественному содержанию железа. Изомерные химические сдвиги измерены относительно металлического $\alpha\text{-Fe}$.

4) Магнитные измерения. Магнитные измерения осуществлены на магнитометре MPMS-XL Сибирского федерального университета в интервале температур $2\text{--}300\ \text{K}$ в магнитном поле $500\ \text{Oe}$.

3. Экспериментальные результаты

Структурные свойства образца изучены методом рентгеновской дифракции на порошках $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$. Разностная рентгенограмма представлена на рис. 1. Данные рентгеновского исследования свидетельствуют о том, что синтезированный материал $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ имеет ромбическую кристаллическую структуру, пространственная группа $Pbcn$.

Так как исследуемое соединение $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ изоструктурно соединению $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ [1], то в качестве начальной модели кристаллической структуры была взята структура $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$. Заселенности позиций атомов Ti и Fe уточнялись в предположении, что позиции заняты полностью, а их тепловые параметры фиксированы. Для того чтобы суммарный заряд ячейки в результате уточнения стремился к нулю, использовалось одно мягкое ограничение в виде линейного уравнения на заселенности позиций ионов Ti: $\text{occ}(\text{Ti}1) + \text{occ}(\text{Ti}2)/2 + \text{occ}(\text{Ti}3) = 2$. Результаты уточнения заселенностей образца $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ представлены в табл. 1. Координаты атомов, заселенности позиций p и тепловые параметры B_{iso} соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ содержатся в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 также приведены заселенности позиций p_1 в соединении $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ по данным работы [1].

Уточнение констант элементарной ячейки и анализ данных показали, что параметр a ($9.8470\ \text{\AA}$) в $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ увеличен, а параметры b ($13.5751\ \text{\AA}$) и c ($7.3652\ \text{\AA}$)

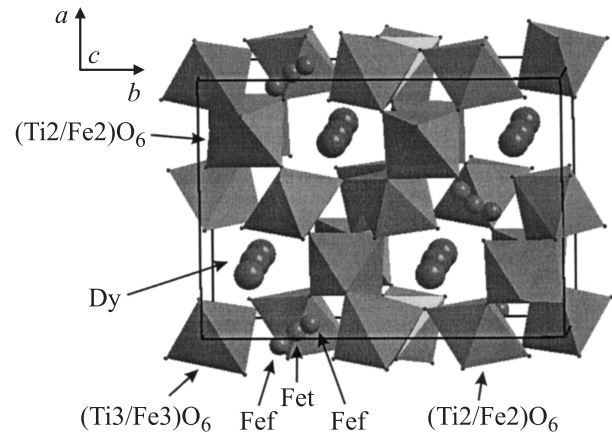
Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики соединений $DyFeTi_2O_7$, $GdGaTi_2O_7$ и параметры эксперимента

Параметр	$DyFeTi_2O_7$	$GdGaTi_2O_7$ по данным [1]
Пространственная группа	$Pcnb$	$Pcnb$
a , Å	9.8470(1)	9.7804(3)
b , Å	13.5751(2)	13.605(1)
c , Å	7.3652(1)	7.4186(2)
V , Å ³	984.54(2)	987.16(1)
Z	8	8
D_x , g/cm ³	5.737	5.848
μ , mm ⁻¹	130.319	225.7
Излучение	Cu- $K\alpha$	Mo- $K\alpha$
2θ -интервал, °	5–140	2–70
Число рефлексов	942	6267
Число уточняемых параметров	73	—
R_{wp} , %	1.018	—
R_{exp} , %	0.573	—
R_p , %	0.979	—
GOF (χ)	1.775	—

Примечание. V — объем элементарной ячейки, Z — число формульных единиц в ячейке, D_x — вычисленная плотность, μ — коэффициент поглощения, R_{wp} — весовой профильный фактор недовольности, R_{exp} — ожидаемый фактор недовольности, R_p — профильный фактор недовольности, GOF (χ) — качество подгонки.

уменьшены по сравнению с соединением $GdGaTi_2O_7$, т.е. наблюдается непропорциональное изменение параметров ромбической ячейки.

Согласно данным рентгеновского исследования, как в соединении $GdGaTi_2O_7$, так и в соединении $DyFeTi_2O_7$ имеется пять неэквивалентных позиций железа (галлия). Однако опыт показывает существенную разницу в распределении титана, а соответственно и железа, в смешанных октаэдрических позициях в изоструктурных

**Рис. 2.** Кристаллическая структура соединения $DyFeTi_2O_7$.

соединениях. Особенно различаются заселенности титана в позиции $M2$: $p_1 = 0.79$ в $GdGaTi_2O_7$ и $p = 0.49$ в $DyFeTi_2O_7$. Таким образом, кроме изменений констант решетки наблюдается изменение заселенностей железа по сравнению с галлием по смешанным катионным позициям Fe(Ga) и Ti.

Кристаллическая структура соединения $DyFeTi_2O_7$ представлена на рис. 2.

Всего в ячейке содержится $0.82 \times 8 + 0.49 \times 4 + 0.87 \times 8 = 15.50$ атомов Ti и $0.18 \times 8 + 0.51 \times 4 + 0.13 \times 8 + (0.78 \times 4 + 0.11 \times 8) = 8.52$ атомов Fe. В целом суммарную формулу с учетом стандартных отклонений можно записать в виде $DyFe_{1.07(6)}Ti_{1.93(6)}O_7$.

Для оценки состояния железа в $DyFeTi_2O_7$ проведены мессбауэровские измерения при комнатной температуре. Мессбауэровский спектр (рис. 3, а) представляет собой сумму перекрывающихся квадрупольных дублетов. Для определения состава модельного спектра вычислено рас-

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций p и тепловые параметры (изотропные B_{iso} , либо эквивалентные B_{eq}) в $DyFeTi_2O_7$, а также заселенности позиций p_1 в $GdGaTi_2O_7$

Атом	Кратность позиции	x	y	z	p	B_{iso}/B_{eq}	p_1 [1]
Dy(Gd)	8	0.2465(5)	0.1329(2)	0.0085(5)	1	0.75(4)	1
Ti1	8	0.2492(2)	0.3838(5)	0.487(1)	0.82(2)	1.5	0.88
Fe1(Ga)	8	0.2492(2)	0.3838(5)	0.487(1)	0.18(2)	1.5	0.12
Ti2	4	0.5	0.25	0.255(3)	0.49(6)	1.5	0.79
Fe2(Ga)	4	0.5	0.25	0.255(3)	0.51(6)	1.5	0.21
Ti3	8	0.003(1)	0.4894(7)	0.254(2)	0.87(3)	1.5	0.73
Fe3(Ga)	8	0.003(1)	0.4894(7)	0.254(2)	0.13(3)	1.5	0.27
Fet(Ga)	4	0	0.25	0.331(2)	0.78	1.5(3)	0.78
Fef(Ga)	8	0.037(6)	0.292(4)	0.185(8)	0.11	1.5(3)	0.11
O1	8	0.159(1)	0.391(1)	0.243(5)	1	1	1
O2	8	0.409(2)	0.109(2)	0.249(6)	1	1	1
O3	8	0.103(3)	0.145(1)	0.243(6)	1	1	1
O4	8	0.368(4)	0.286(3)	0.429(5)	1	1	1
O5	8	0.378(4)	0.279(3)	0.051(6)	1	1	1
O6	8	0.373(3)	0.497(2)	0.435(4)	1	1	1
O7	8	0.387(4)	0.475(2)	0.054(5)	1	1	1

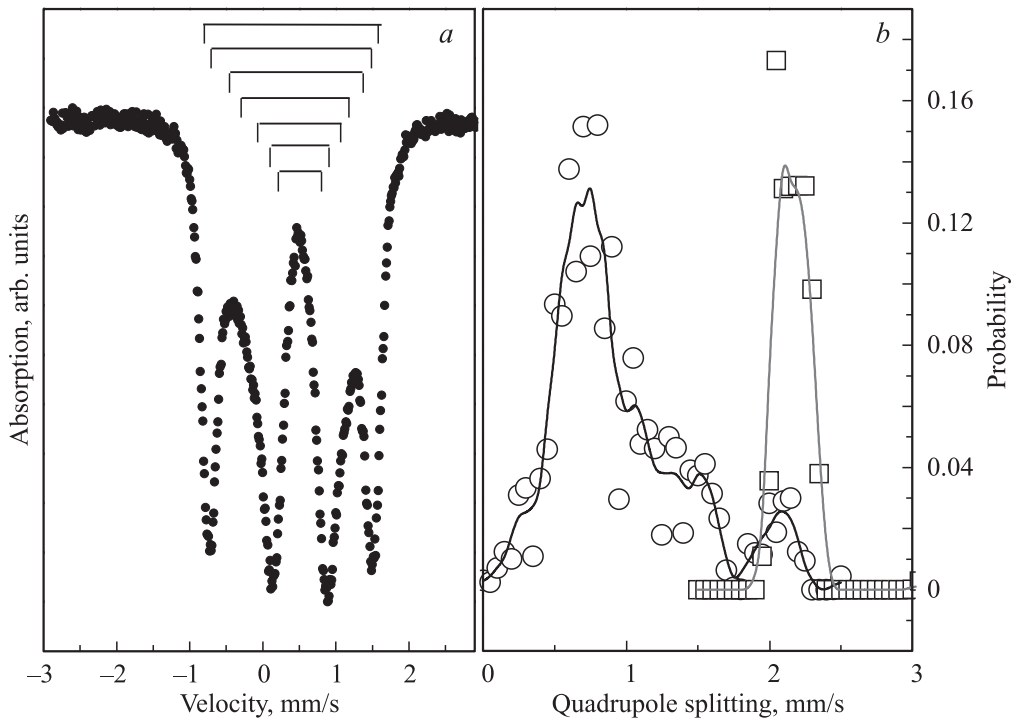


Рис. 3. *a* — Мессбауэровский спектр DyFeTi₂O₇ при $T = 300$ К, *b* — распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре.

пределение вероятности квадрупольных расщеплений $P(QS)$ в экспериментальном спектре, рис. 3, *b*. При этом в качестве исходных использованы две группы дублетов с различными химическими сдвигами. При вычислении $P(QS)$ подгонялись амплитуды дублетов и химические сдвиги, общие для каждой группы дублетов.

Максимумы и особенности на распределении $P(QS)$ свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа в цирконолите DyFeTi₂O₇. Информация, извлеченная из распределения $P(QS)$, использована для построения модельного спектра, который затем подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора сверхтонких параметров дублетов. Результат подгонки сведен в табл. 3.

Величины изомерных химических сдвигов соответствуют катионам трехвалентного железа — Fe³⁺. Химические сдвиги величиной ≥ 0.3 mm/s обычно наблюдаются для Fe³⁺, октаэдрически координированного по кислороду, химические сдвиги величиной < 0.3 mm/s характерны для тетраэдрической координации.

Для отнесения атомов железа, обнаруженных с помощью мессбауэровской методики, к кристаллографическим позициям использованы результаты рентгеновской дифракции, а именно, заселенность позиций железом и степень искажения координационных полиэдров. Для ионных соединений искажение координационного кислородного полиэдра, окружающего рассматриваемый катион, можно оценить, в первом приближении, величиной градиента электрического поля V_{zz} , создаваемого

соседними ионами кислорода. Величина V_{zz} должна быть прямо пропорциональной измеряемому квадрупольному расщеплению QS . Принимаем за степень искажения $V_{zz} \sim \Sigma(3 \cos^2 \varphi_i - 1)/r_i^3$, где φ_i — угол между главной осью октаэдра и направлением на рассматриваемый ион кислорода, r_i — расстояние между центральным катионом и окружающими ионами кислорода.

Вычисленный на основе рентгеновских данных градиент приведен в столбце V_{zz}^R табл. 3 для всех пяти кристаллографических позиций решетки DyFeTi₂O₇. Видна

Таблица 3. Мессбауэровские параметры DyFeTi₂O₇

IS , mm/s ± 0.02	QS , mm/s ± 0.02	W , mm/s ± 0.03	A , дол.% ± 0.03	Позиция	A^R	V_{zz}^R
0.35	0.59	0.28	0.20	Fe3	0.23	+0.116
0.35	0.81	0.25	0.17	Fe1	0.19	-0.100
0.34	1.14	0.36	0.13	Fe2 ₁		
0.29	1.47	0.49	0.17	Fe2 ₂	0.26	-0.153
0.30	1.83	0.16	0.01	Fe2 ₃		
0.24	2.20	0.25	0.26	Fet	0.25	+0.248
0.23	2.37	0.18	0.06	Fef	0.07	+0.264

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии, A — долевая заселенность позиции железом. A^R — заселенность позиции железом, оцененная рентгеновской методикой, V_{zz}^R — градиент электрического поля, создаваемый координационным кислородным полиэдром.

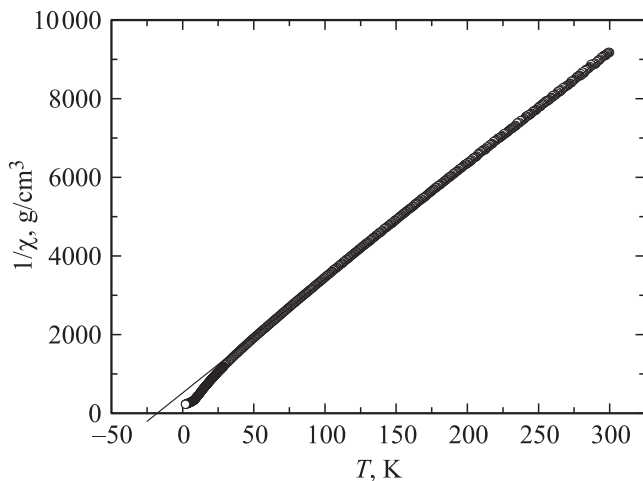


Рис. 4. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$, охлаждение образца в поле $H = 500$ Ое, асимптотическая температура Нееля $\theta_N = -19$ К.

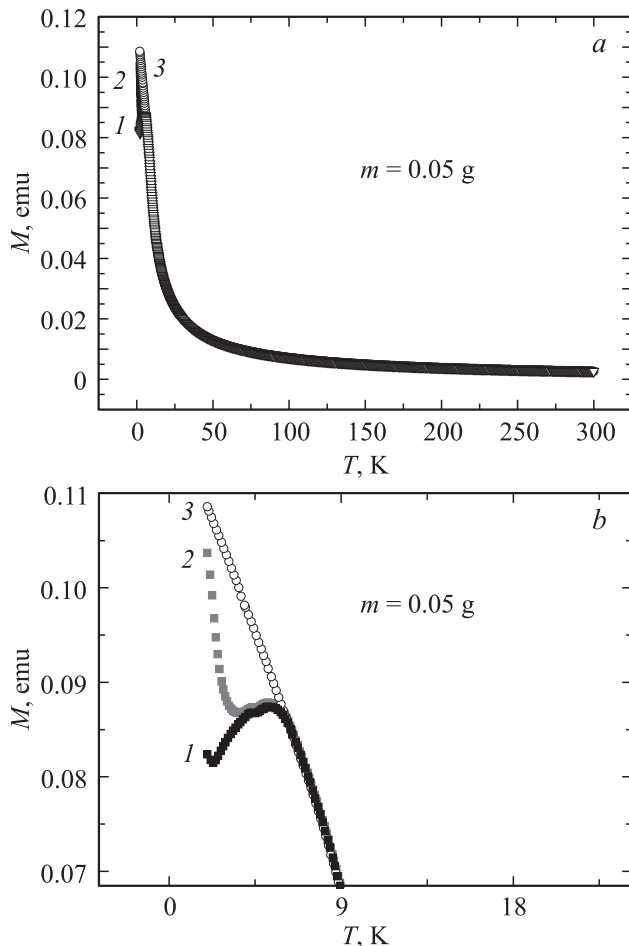


Рис. 5. Температурная зависимость магнитного момента в соединении $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ в интервале 2–300 К (а) и в области низких температур (б); 1 — охлаждение образца в нулевом магнитном поле (нижняя кривая). 2 — охлаждение в магнитном поле $H = 500$ Ое от температуры $T = 15$ К (средняя кривая). 3 — охлаждение образца в магнитном поле $H = 500$ Ое от температуры $T = 300$ К (верхняя кривая).

Таблица 4. Значения асимптотической температуры Нееля θ_N , константы Кюри–Вейсса C в законе Кюри–Вейсса, расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$

Соединение	$\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$
Значение асимптотической температуры Нееля θ_N , К	–19
Константа Кюри–Вейсса C , К	0.036
$\mu_{\text{eff}}^{\text{(cal)}}$, μ_B	12.13
$\mu_{\text{eff}}^{\text{(exp)}}$, μ_B	11.12

вполне удовлетворительная корреляция между A и A^R , и между QS и V_{zz}^R , на основе которой сделана идентификация „месбауэровских“ позиций железа в столбце „Позиция“. В месбауэровских спектрах обнаруживаются три позиции Fe2: Fe₂₁, Fe₂₂ и Fe₂₃. Это связано с хаотическим распределением катионов Ti по кристаллу. Три позиции Fe2 имеют различное число катионов Ti среди ближайших соседей. Отличие ионных радиусов Fe³⁺ (0.67 Å) и Ti⁴⁺ (0.64 Å) обуславливает изменение локального искажения на центральном катионе Fe³⁺ при различном числе соседних ионов Ti.

Таким образом, результаты месбауэровского и рентгеновского исследований показали наличие атомного беспорядка в распределении ионов железа Fe³⁺ в цирконолите $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$.

На рис. 4 и 5 приведены результаты измерений магнитных свойств соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$. На рис. 4 показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ при условии охлаждения образца $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ в поле $H = 500$ Ое. Поведение кривой $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области ($T > 50$ К) 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 $\theta_N = -19$ К и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном обменном взаимодействии в сложной магнитной подсистеме исследуемого образца. Константа Кюри–Вейсса $C = 0.036$ К, что соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение) $\mu_{\text{eff}}^{\text{(exp)}} = 11.12 \mu_B$. Расчетное значение эффективного магнитного момента формульной единицы $\text{Dy}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Ti}_2\text{O}_7$: $\mu_{\text{eff}}^{\text{(cal)}} = 12.13 \mu_B$ ($\mu_{\text{eff}}^{\text{(cal)}} = 5.91 \mu_B$ и $\mu_{\text{eff}}^{\text{(cal)}} = 10.59 \mu_B$).

В табл. 4 приведены значения асимптотической температуры Нееля θ_N , константы Кюри–Вейсса C в законе Кюри–Вейсса, а также расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$.

Экспериментальные данные также показывают, что температурная зависимость магнитного момента изучаемого соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ зависит от условий размагничивания (рис. 5). При охлаждении образца в отсутствие магнитного поля температурная зависимость магнитного момента имеет излом при температуре

$T = 5$ К. Излом не наблюдается при охлаждении образца от температуры $T = 300$ К в поле $H = 500$ Ое (верхняя кривая рис. 5). Средняя кривая соответствует случаю, когда охлаждение в поле $H = 500$ Ое осуществлялось от температуры $T = 15$ К, соответствующей парамагнитной области исследуемого образца.

Таким образом, при низких температурах (ниже температуры замерзания $T_f = 6$ К) имеется несколько значений магнитного момента в зависимости от условий охлаждения образца. Результаты магнитных измерений характерны для образцов с магнитным состоянием спинового стекла. По-видимому, атомный беспорядок в распределении железа в кристаллической решетке приводит к образованию при температурах ниже T_f случайно изменяющихся взаимодействий атомов и, возможно, наличие конкурирующих магнитных взаимодействий.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$. Проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские и магнитные измерения для определения магнитного состояния цирконолита $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ и уточнения структурных особенностей.

С учетом относительных заселенностей индивидуальных позиций, кристаллохимическая формула исследуемого соединения имеет вид $\text{DyFe}_{1.07(6)}\text{Ti}_{1.93(6)}\text{O}_7$.

На основании экспериментальных данных, показывающих, с одной стороны, наличие атомного беспорядка в распределении ионов железа в кристаллической решетке, с другой стороны, возникновение при $T > T_f$ магнитного момента и его рост при понижении температуры вплоть до T_f с наличием вблизи T_f излома, а также зависимость магнитных характеристик от предыстории образца с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием, можно предполагать, что в соединении $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$ при температуре ниже температуры замерзания $T_f = 6$ К реализуется магнитное состояние спинового стекла.

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] 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).
- [3] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, А.Л. Шадрин, А.А. Мицук. ФТТ **54**, 1701 (2012).
- [4] I.C. Madsen, R.J. Hill. Adv. X-ray Anal. **35**, 39 (1992).
- [5] I.C. Madsen, R.J. Hill. J. Appl. Cryst. **27**, 385 (1994).
- [6] W.I.F. David. Abstract P2.6, NIST Spec. Publ. **846**, 210 (1992).
- [7] Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2002–2007).
- [8] General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS (TOPAS V4), Karlsruhe, Germany (2008).