

Свойства клинопироксена $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$

© Т.В. Дрокина^{1,2}, Г.А. Петраковский^{1,2}, О.А. Баюков^{1,2}, А.Ф. Бовина¹, Р. Шимчак³,
Д.А. Великанов^{1,2}, А.В. Карташев¹, А.Л. Волкова¹, Д.А. Иванов¹, Г.Н. Степанов¹

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

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Институт физики ПАН,
Варшава, Польша

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2010 г.
В окончательной редакции 8 апреля 2010 г.)

Методом твердофазной реакции синтезировано поликристаллическое соединение $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные исследования. Мессбауэровский спектр при 300 К представляет собой одиночный квадрупольный дублет. Величина изомерного сдвига относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$ составляет 0.40 mm/s, что характерно для высокоспинового иона Fe^{3+} , находящегося в октаэдрической координации. Величина квадрупольного расщепления 0.42 mm/s свидетельствует об искажении кислородного октаэдра вокруг катиона железа.

Результаты измерения температурной зависимости теплоемкости в диапазоне 2.0–300 К показывают наличие единственной аномалии с максимумом $T_m \sim 20.5$ К, свидетельствующей о существовании магнитного фазового перехода в этой точке. Данные по измерению температурной зависимости намагниченности подтверждают, что при температуре ниже 20.5 К в $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ имеется магнитный порядок с преобладающим антиферромагнитным взаимодействием магнитоактивных ионов. Исследование температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле H до 9 Т показало, что внешний фактор незначительно изменяет точку перехода порядок–беспорядок (при $H = 9$ Т сдвиг ~ 0.5 К в область низких температур).

1. Введение

Исследованы свойства синтезированного соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$, принадлежащего к семейству породообразующих минералов и относящегося к пироксенам. Интерес к материалам с пироксеновыми структурами связан прежде всего с квазиодномерностью их магнитных подсистем [1,2]. Известно, что решетка пироксенов формируется цепочками магнитоактивных катионов с различной степенью межцепочечной обменной связи, осуществляемой через тетраэдры GeO_4 [1,3]. При этом обменное взаимодействие внутри цепочки магнитоактивных катионов, как правило, больше результирующего межцепочечного взаимодействия. Ярким представителем таких систем является, например, диоксид $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ [4].

Другая особенность магнитных свойств пироксенов состоит в наличии сложной взаимосвязанной совокупности внутрицепочечных J и межцепочечных J_1 обменных взаимодействий с фрустрациями.

Интерес к пироксеновым структурам усилился также из-за сообщения о зависимости электрических свойств от магнитного поля в материалах $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ [3].

В связи с отмеченным выше представляет интерес дальнейшее исследование свойств пироксенов.

Кристаллическая структура соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре имеет моноклинную сингонию, пространственную группу $P2_1/c$ с парамет-

рами элементарной ячейки $a = 9.873 \text{ \AA}$, $b = 8.795 \text{ \AA}$, $c = 5.372 \text{ \AA}$, $\beta = 106.92^\circ$ [5].

$\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ представляет собой клинопироксен, в кристаллической структуре которого тетраэдры GeO_4 связаны между собой вершинами в цепочки, вытянутые вдоль оси c . Полиэдры вокруг атомов Fe являются октаэдрами. Посредством общих ребер они образуют непрерывные зигзагообразные ленты, тянущиеся также вдоль оси c . В направлении оси b ленты двух сортов чередуются.

Первые данные о магнитных свойствах соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ сообщены в работах [6,7], где на основании СКВИД-измерений определена температура антиферромагнитного упорядочения ($T_N \approx 20$ К). Авторы указывают на наличие в исследованных образцах неконтролируемой методом рентгеноструктурного анализа и с помощью оптического микроскопа магнитной примеси [6]. По данным исследований $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ методом нейтронной дифракции предложена магнитная структура с вектором трансляции $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ и магнитным моментом $4.48(5) \mu_B$ (при $T = 5$ К), расположенным в плоскости $a-c$ под углом 91.0° к оси c [6]. Показано, что внутрицепочечное Fe–O–Fe-обменное взаимодействие — антиферромагнитное, а межцепочечное обменное взаимодействие между магнитоактивными ионами, осуществляемое через тетраэдры $(\text{GeO}_4)_A$ и $(\text{GeO}_4)_B$, отличающиеся углами изгиба тетраэдрических цепочек, имеет разные знаки.

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровских, калориметрических и магнитных измерений соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Поликристаллический LiFe -германат синтезирован с помощью твердотельной реакции при нормальном давлении. Образцы приготовлены из шихты путем смешивания и помола порошкообразных окислов: 11.3 wt/% Li_2CO_3 , 24.5 wt.% Fe_2O_3 и 64.2 wt.% GeO_2 . Из смеси окислов под давлением изготавливались таблетки диаметром $d = 12$ mm, толщиной $h = 3-4$ mm, которые подвергались высокотемпературной обработке в следующем режиме: 24h — 600°C , 24h — 650°C , 24h — 700°C , 24h — 750°C , 24h — 800°C ; 24h — 850°C ; 24h — 900°C . С целью повышения однородности образцов таблетки после каждого отжига размельчались, тщательно перетирались и снова спрессовывались.

Рентгеноструктурный анализ порошков выполнен в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН на дифрактометре ДРОН-2.0 в CuK_α -излучении (графитовый монохроматор) при температуре 300 K.

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.

Магнитные измерения осуществлены на СКВИД-магнитометрах Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН и Института физики ПАН в интервале температур 4.2–300 K в полях до 6 T.

Калориметрические исследования выполнены на установке Quantum Design PPMS 6000 Центра коллективного пользования Красноярского научного центра в интервале температур 2.0–300 K в магнитных полях до 9 T.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Данные рентгеновской дифракции при температуре $T = 300$ K подтвердили, что синтезированный материал имеет состав $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$, моноклинную кристаллическую структуру, пространственную группу $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.882$ Å, $b = 8.793$ Å, $c = 5.380$ Å, $\beta = 108.88^\circ$, что находится в согласии с данными [5]. Качество образцов проверялось методами рентгеноструктурного анализа и ядерного γ -резонанса, с помощью оптического микроскопа. Необходимость такой проверки обусловлена перекрытием пиков интенсивности отраженных рентгеновских лучей соединений $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — наиболее вероятная дополнительная магнитная фаза). Исследуемые в работе образцы не содержат магнитных примесей, обнаруживаемых методами рентгеноструктурного анализа и γ -резонанса.

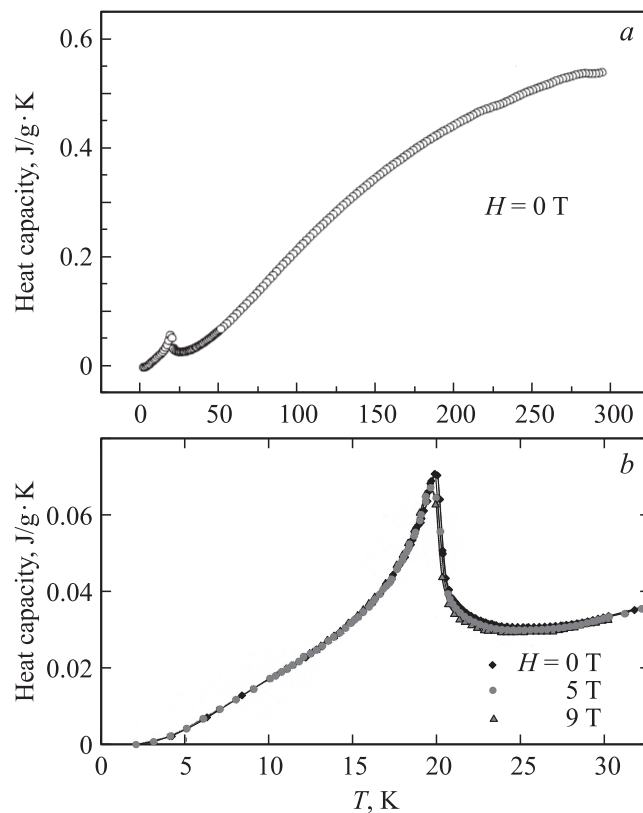


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$.

Мессбауэровский спектр соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ представляет собой одиночный квадрупольный дублет. Величина расщепления равна 0.42 mm/s, изомерный химический сдвиг — 0.40 mm/s относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$, а ширина линии поглощения на полувысоте — 0.34 mm/s. Величина химического сдвига характерна для высокоспинового иона Fe^{3+} , находящегося в октаэдрической координации. Величина квадрупольного расщепления свидетельствует об искажении кислородного октаэдра вокруг катиона железа.

Измерена удельная теплоемкость $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ и прослежено ее изменение с температурой. При $T = 300$ K удельная теплоемкость C_p составляет 0.53 J/g · K. Температурная зависимость $C_p(T)$ представлена на рис. 1, a. Обнаружена только одна аномалия в районе $T_m \sim 20.5$ K, свидетельствующая о существовании фазового перехода второго рода. Более детальное исследование этого участка в магнитных полях (рис. 1, b) показало, что постоянное магнитное поле величиной $H = 9$ T приводит к уменьшению температуры фазового перехода на 0.5 K.

Результаты магнитных измерений керамических образцов $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ приведены на рис. 2, 3. Кривые, характеризующие магнитные свойства $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$, имеют форму, типичную для антиферромагнетиков. Температурная зависимость намагниченности (рис. 2) имеет максимум при $T_{\text{max}} \approx 24$ K. При низких температурах для температурной зависимости обратной восприимчивости $1/\chi$

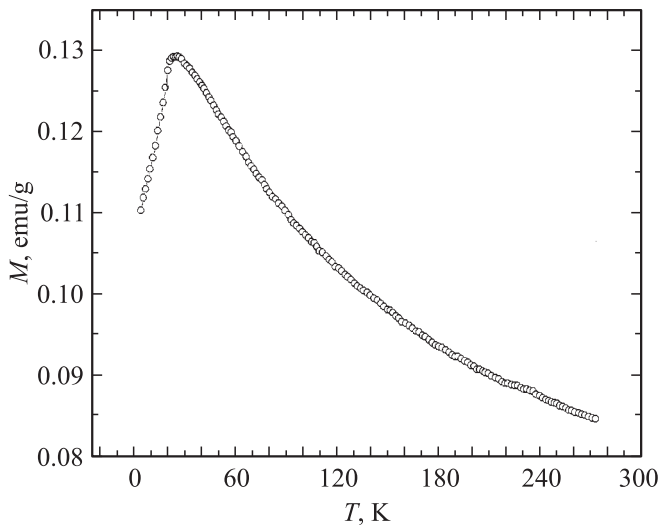


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ при $H = 500$ Oe.

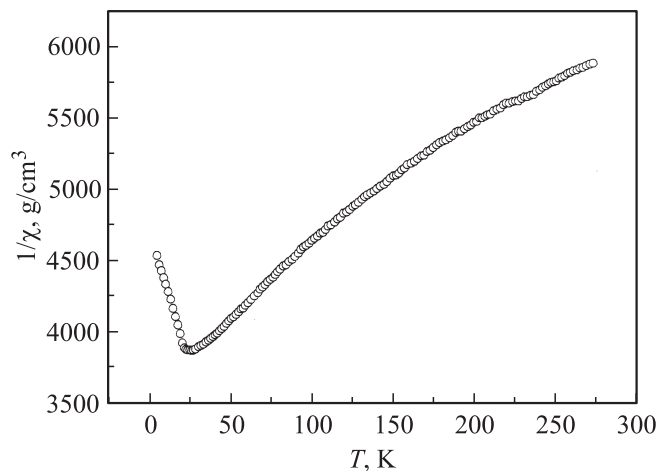


Рис. 3. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$.

наблюдается аномалия, что связано с антиферромагнитным упорядочением $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Температурная зависимость $1/\chi$ (рис. 3) соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ при высоких температурах (выше ~ 100 K) не может быть описана линейной функцией, что не позволяет с достаточной точностью определить величину асимптотической температуры Нееля Θ_N . Можно отметить, что она отрицательна и достаточно велика (вероятно, $\Theta_n < -100$ K). Для точного определения асимптотической температуры Нееля необходимы измерения восприимчивости при более высоких температурах ($T > 300$ K).

Исследования влияния магнитного поля на температурную зависимость намагниченности в диапазоне до 6 T не позволяют сделать заключение о влиянии магнитного поля на температуру фазового перехода парамагнетик–антиферромагнетик.

Мы провели измерения полевой зависимости намагниченности $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ при температурах 10 и 17 K. Резуль-

таты измерения совпадают с данными, опубликованными в [6]. Полевая зависимость отклоняется от линейного закона в диапазоне 2.5–4 T, что может быть связано со спин-флип-эффектом.

Таким образом, исследование магнитных свойств показало, что энергия доминирующего обменного взаимодействия имеет отрицательный знак и температура Нееля составляет $T_N \approx 20.5$ K. Величина температуры фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние совпадает с данными, полученными из измерения теплоемкости (рис. 1), а также с данными магнитных исследований, выполненных в [6]. Пик теплоемкости при $T = 20.5$ K (рис. 1) соответствует фазовому переходу порядок–беспорядок.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Проведены рентгеноструктурные, мессбауэровские, калориметрические и магнитные исследования поликристалла $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$.

По данным мессбауэровских измерений катионы магнитоактивных ионов трехвалентного железа при $T = 300$ K находятся в высокоспиновом состоянии и октаэдрической координации по кислороду. Величина квадрупольного расщепления 0.42 mm/s свидетельствует об искажении кислородного октаэдра вокруг катиона железа.

Измерена теплоемкость и изучена ее зависимость от температуры. Показано, что в температурном диапазоне от 4.2 до 300 K имеется только магнитный фазовый переход в антиферромагнитное состояние при температуре $T \approx 20.5$ K. Магнитное поле в интервале от 0 до 9 T смещает точку перехода порядок–беспорядок на 0.5 K в область низких температур.

Список литературы

- [1] S.V. Streltsov, D.I. Khomskii. Phys. Rev. B **77**, 064 405 (2008).
- [2] А.А. Катанин, В.Ю. Ирхин. УФН **177**, 639 (2007).
- [3] S. Jodlauk, P. Becker, J.A. Mydosh, D.I. Khomskii, T. Lorenz, S.V. Streltsov, D.C. Hezel, L. Bohaty. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 432 201 (2007).
- [4] Т.В. Дрокина, О.А. Баюков, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, А.Ф. Бовина, Г.Н. Степанов, Д.А. Иванов. ФТТ **50**, 2050 (2008).
- [5] M. Behruzi, T. Hahn. In: Information Centre for Diffraction Data 26-1440. Technische Hochschule, Aachen, Germany (1974).
- [6] G.J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, M. Hoelzel, W. Paulus, G. Andre, C. Pietzonka, G. Amthauer. J. Solid State Chem. **182**, 2374 (2009).
- [7] А.Л. Волкова, Т.В. Дрокина. Тез. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков (НКСФ-XXXVIII). Красноярск (2009). С. 28.