

# Магнитные свойства пироксидов $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$ и $Y_2VMoO_7$

© Г.В. Базуев, А.В. Королев\*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: bazuev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2007 г.)

Показано, что в результате 50% замещения молибдена ванадием в сложном оксиде  $Y_2(V_xMo_{1-x})_2O_7$  со структурой пироксидов происходит переход от спин-стеклового основного состояния ( $x = 0$ ) к ферромагнитному в  $Y_2VMoO_7$  ( $a = 10.1645(2) \text{ \AA}$ ,  $T_C = 55 \text{ K}$ ).  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$  ( $a = 10.2862(3) \text{ \AA}$ ) является ферромагнетиком с  $T_C$  (84 K), превышающей  $T_C$  недопированного  $Gd_2MnO_7$ .

PACS: 75.50.Dd, 75.30.Cr

Сложные оксиды  $Ln_2V_2O_7$ , где Ln — трехвалентный редкоземельный элемент,  $B-V^{4+}$  или  $Mo^{4+}$ , имеют кристаллическую структуру типа пироксидов и характеризуются кубической гранцентрированной решеткой (пр.гр.  $Fd-3m$ ,  $z = 8$ ) [1–3]. В отличие от молибденов, образующих семейство  $Ln_2Mn_2O_7$  от Nd до Lu, гипованадаты  $Ln_2V_2O_7$  при обычных условиях существуют только для Tm, Yb и Lu. Различия между данными семействами этим не ограничиваются. Если все оксиды  $Ln_2V_2O_7$  являются полупроводниками и ферромагнетиками с  $T_C$  около 73 K [3–5], то в пределах семейства  $Ln_2Mo_2O_7$  имеет место достаточно необычная трансформация электрических и магнитных свойств. Так, сложные оксиды  $Ln_2Mo_2O_7$ , где Ln = Nd, Sm и Gd, обладают металлическими свойствами и ферромагнетизмом, обусловленным Mo-подсистемой. Температуры Кюри для этих пироксидов по разным данным довольно сильно различаются: 56 [6] и 75 K [7] для Gd, 80 [6] и 76 K [7] для Sm и 96 K для Nd [6]. Хорошо известно, что обменные взаимодействия в системах с  $d$ - и  $4f$ -электронами, как правило, приводят к антипараллельной выстроенности спинов. В результате ориентация  $z$ -проекции магнитных моментов  $d$ - и  $4f$ -электронов в случае Nd и Sm является антипараллельной, а в случае Gd — параллельной. Эта закономерность имеет широкое экспериментальное подтверждение, в частности, и для  $Ln_2V_2O_7$  [3–5]. В то же время Tb-, Dy- и Y-содержащие соединения  $Ln_2Mo_2O_7$  обладают полупроводниковой проводимостью и спин-стекловым поведением ниже  $\sim 20 \text{ K}$ , обусловленным фрустрированными антиферромагнитными взаимодействиями Mo–Mo [6,8]. Исследования системы  $(Gd_{1-x}Dy_x)_2Mo_2O_7$  [9] продемонстрировали постепенное снижение намагниченности и смещение ферромагнитного перехода к низким температурам при увеличении содержания Dy. При  $x = 0.4$  образец имеет спин-стекловоое поведение. AC-восприимчивость всех образцов, в том числе и при  $x = 0$ , зависит от частоты ниже температур магнитных переходов. Эти результаты показывают, что в пределах данных твердых растворов спин-стекловоая и ферромагнитная компоненты сосу-

ществуют вблизи фазовой границы спиновое стекло-ферромагнетик.

В связи с различными основными магнитными состояниями соединений  $Ln_2V_2O_7$  (Ln = Tm, Yb, Lu) и  $Ln_2Mo_2O_7$  (Tb–Yb) представляет интерес изучить особенности магнитного поведения взаимных твердых растворов на основе этих соединений. В настоящей работе выполнены исследования магнетизма сложных оксидов состава  $Y_2VMoO_7$  и  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ .

## 1. Экспериментальная часть

Соединения получены с использованием метода твердофазных реакций [10] из оксидов  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$  (99.99% основного вещества),  $V_2O_3$ ,  $MoO_3$  (99.9%) и металлического молибдена (99.9%). Оксид ванадия  $V_2O_3$  получали из  $V_2O_5$  (осч) восстановлением в токе водорода при  $900^\circ\text{C}$ . Синтез  $Y_2VMoO_7$  и  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  проводили в вакууме  $10^{-3} \text{ Pa}$  при температуре 1423 K в печи с вольфрамовым нагревателем. Контроль протекания химических реакций осуществляли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-3 М, используя  $Cu K_\alpha$ -излучение. Параметры решеток определяли на основе измерений межплоскостных расстояний. Обработку данных проводили по программе Fullprof 2004.

Магнитные измерения проводили в центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL фирмы QUANTUM DESIGN. Измеряемые образцы в спеченном виде помещали в желатиновую капсулу. Температурный интервал измерений составлял 2–300 K. Регулируемая напряженность магнитного поля  $H$  устанавливалась в пределах до 50 kOe. Из измерений статического магнитного момента образца определяли намагниченность  $M$  и статическую магнитную восприимчивость  $\chi = M/H$ , а используя метод измерения динамической магнитной восприимчивости, определяли действительную  $\chi'$  и мнимую  $\chi''$  составляющие восприимчивости при амплитудном значении переменного магнитного поля 4 Oe. Температурные зависимости намагниченности  $M$  определены для двух

режимов проведения эксперимента: ZFC и FC. В режиме ZFC образец охлаждался до температуры  $T = 2$  К в нулевом поле, затем прикладывалось магнитное поле заданной напряженности  $H = \text{const}$ , и в процессе нагрева производилось измерение намагниченности. В режиме FC измерение  $M$  производилось в процессе охлаждения образца в измеряемом поле.

## 2. Результаты и их обсуждение

Согласно [10], твердые растворы  $Ln_2Mo_{2-x}V_xO_7$  при обычных условиях образуются в области  $0 \leq x \leq 1.33$  для Gd и  $0 \leq x \leq 1.6$  для Y. С увеличением содержания ванадия происходит уменьшение параметра кубической ячейки пирохлора. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$  и  $Y_2VMoO_7$ . Оба соединения имеют кубическую структуру типа пирохлора с параметрами  $a = 10.2862(3)$  Å (Gd) и  $10.1645(2)$  Å (Y). Оба сложных оксида содержат в качестве примеси следы соединений  $LnVO_3$  ( $Ln = Gd$  и Y для  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$  и  $Y_2VMoO_7$  соответственно) [11] со структурой ромбического перовскита.

Результаты магнитных измерений  $Y_2VMoO_7$  представлены на рис. 2–4. Как следует из рис. 2, ниже  $\sim 65$  К

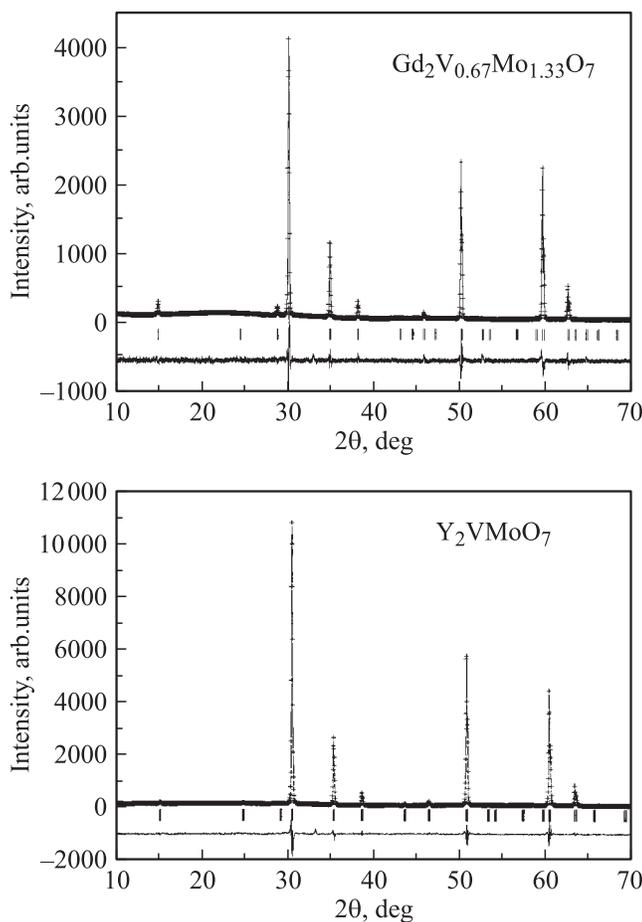


Рис. 1. Рентгенограммы  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$  и  $Y_2VMoO_7$ .

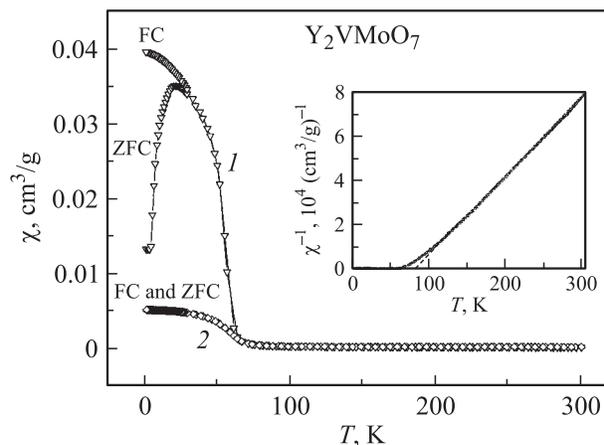


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$   $Y_2VMoO_7$  в магнитном поле 0.5 (1) и 5 kOe (2). На вставке — зависимость  $\chi^{-1}(T)$ .

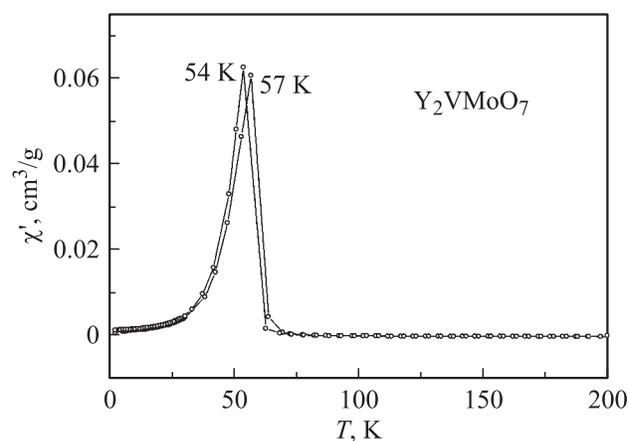


Рис. 3. Температурная зависимость действительной составляющей динамической магнитной восприимчивости  $\chi'$   $Y_2VMoO_7$  в режиме ZFC (максимум при 57 К) и в режиме FC (максимум при 54 К).

наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости при измерении в магнитных полях 0.5 и 5 kOe. Кроме того, ниже  $\sim 30$  К появляется расхождение между значениями  $\chi$ , полученными в режимах охлаждения образца в измеряемом (FC) и нулевом (ZFC) магнитных полях (значительная в поле 0.5 kOe и небольшая в поле 5 kOe). Ниже 5 К при измерении в поле 0.5 kOe в режиме ZFC восприимчивость имеет постоянную величину. На политермах действительной  $\chi'$  (рис. 3) и мнимой  $\chi''$  (не приведено) динамической магнитной восприимчивости при 57 К (в режиме ZFC-охлаждения) и 54 К (в режиме FC) присутствуют ярко выраженные максимумы. Положение данных пиков позволяет оценить температуру перехода  $T_C$   $Y_2VMoO_7$  в ферромагнитное состояние:  $55 \pm 2$  К.

Зависимость обратной величины магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры (вставка к рис. 2) в интервале

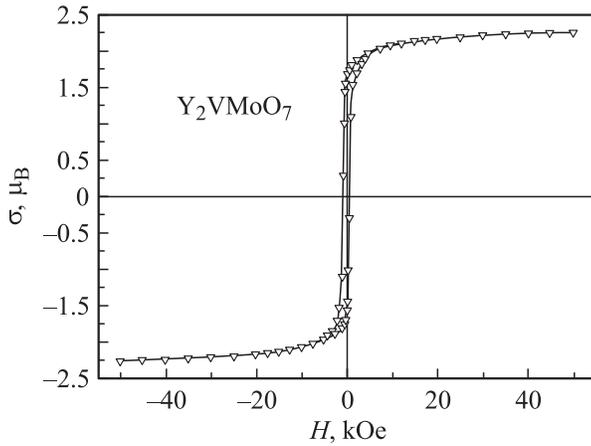


Рис. 4. Петля магнитного гистерезиса для  $Y_2VMoO_7$ .

140–300 К следует закону Кюри–Вейсса

$$\chi = C/(T - \theta),$$

где  $C$  — постоянная Кюри ( $C = 1.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ), а  $\theta$  — постоянная Вейсса ( $\theta = 81.9 \text{ K}$ ). Теоретическое значение  $C$  на формульную единицу  $Y_2VMoO_7$  несколько выше и составляет  $1.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ . Данная величина получена исходя из спина  $S = 1/2$  для катиона  $V^{4+}$  ( $d^1$ -электронная конфигурация) и  $S = 1$  для катиона  $Mo^{4+}$  ( $d^2$ ). Интересно, что константа  $C$  имеет такое же значение при другой возможной катионной комбинации —  $V^{3+}-Mo^{5+}$ , возможность которой обсуждалась в [10]. Положительное значение  $\theta$  свидетельствует о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий.

Ферромагнитная природа  $Y_2VMoO_7$  подтверждается измерениями намагниченности от напряженности магнитного поля при 2 К (рис. 4). При данной температуре наблюдается петля магнитного гистерезиса с коэрцитивной силой около 700 Oe и величиной намагниченности насыщения  $2.26 \mu_B$  на формульную единицу. С учетом магнитного момента  $V^{4+}$  в  $Lu_2V_2O_7$  ( $0.925 \mu_B$  [4]) оценили момент насыщения для  $Mo^{4+}$ . Полученное значение ( $1.335 \mu_B$ ) близко к найденным значениям магнитных моментов  $Mo^{4+}$  в  $Ln_2Mo_2O_7$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ), равным 1.1, 1.2 и  $1.25 \mu_B$  [6] соответственно.

Таким образом, результаты исследований сложного оксида  $Y_2VMoO_7$  со структурой пирохлора показали, что при замещении в  $Y_2Mo_2O_7$  50% молибдена ванадием соединение становится ферромагнитным с  $T_C = 55 \pm 2 \text{ K}$ . Тем не менее, учитывая, что  $T_C$  данного соединения несколько ниже, чем для  $Ln_2V_2O_7$  (73.5 К [4]), следует сделать вывод об определенном воздействии Mo на основное магнитное состояние оксидов  $Ln_2V_2O_7$ . В этой связи целесообразно изучить фазы  $Y_2Mo_{2-x}V_xO_7$  с меньшим и большим содержанием ванадия.

Результаты измерений для  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  приведены на рис. 5–7. При  $T > 225 \text{ K}$  магнитная восприим-

чивость  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  следует закону Кюри–Вейсса  $\chi = C/(T - \theta)$ , где  $C = 14.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$  и  $\theta = 60.9 \text{ K}$  (рис. 5). При более низких температурах появляется отрицательное отклонение от этой зависимости. Положительное значение  $\theta$  указывает на преобладание ферромагнитного обмена между магнитными моментами. Константа Кюри, рассчитанная путем суммирования теоретических значений  $C$  для катионов  $Gd^{3+}$  ( $C = 7.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ),  $V^{4+}$  ( $C = 0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ) и  $Mo^{4+}$  ( $C = 1.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ) с учетом их относительной концентрации в формуле  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ , составляет  $17.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ . Эффективный магнитный момент ( $10.72 \mu_B$ ), рассчитанный по формуле  $\mu = \sqrt{8C}$ , также имеет меньшее значение по сравнению с теоретическим ( $11.78 \mu_B$ ). Меньшие значения  $C$  и эффективного магнитного момента, по-видимому, являются результатом обменного взаимодействия между  $4f$ -подрешеткой  $Gd^{3+}$  и  $3d$ - и  $4d$ -подсистемами V и Mo.

Ниже 95 К магнитная восприимчивость  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  резко возрастает, что указывает на начало ферромагнитного упорядочения в подсистеме V–Mo. При  $T \leq 60$  и измерении в поле 0.5 kOe значения  $\chi$  зависят от режима охлаждения образца. В поле 5 kOe расхождение между ZFC- и FC-измерениями наблюдается только ниже 10 К. При низких температурах на ZFC-восприимчивости имеется максимум (около 20 К), в то время как FC-восприимчивость испытывает излом около 30 К с более резким возрастанием  $\chi$  при понижении температуры. Такое поведение  $\chi(T)$  может быть объяснено возникновением ферромагнитного упорядочения редкоземельной подсистемы, при котором магнитные моменты катиона  $Gd^{3+}$  располагаются параллельно магнитным моментам V и Mo. Учитывая, что в пирохлорах  $Gd_2B_2O_7$  ( $B = Ti, Sn$ ) магнитные моменты  $Gd^{3+}$  не упорядочены, следует сделать вывод, что в  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  магнитный обмен индуцирован эффективным магнитным полем, образованным обменным взаимодействием в  $(V^{4+}3d-Mo^{4+}4d)$ -подсистеме.

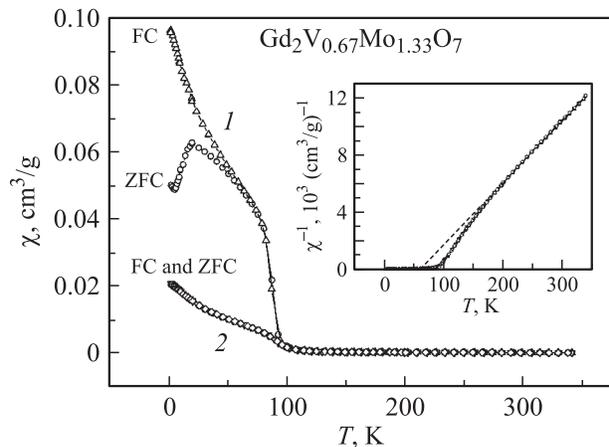
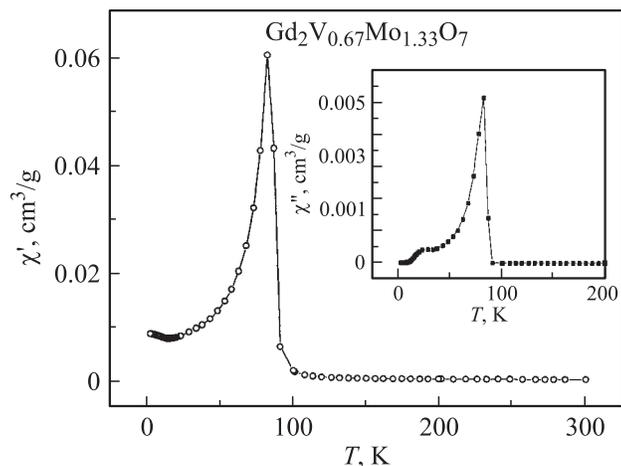
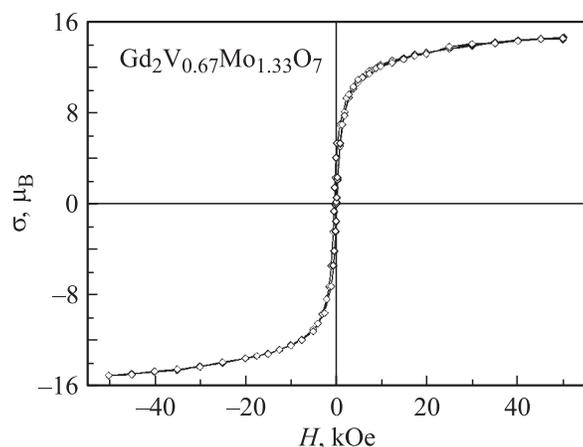


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$   $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$  в магнитном поле 0.5 (1) и 5 kOe (2). На вставке — зависимость  $\chi^{-1}(T)$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость действительной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  (на вставке) составляющих динамической магнитной восприимчивости для  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$ .



**Рис. 7.** Петля магнитного гистерезиса для  $Gd_2V_{0.67}Mo_{1.33}O_7$ .

Результаты измерений АС-восприимчивости представлены на рис. 6. Максимумы как на действительной  $\chi'$ , так и на мнимой  $\chi''$  составляющей динамической магнитной восприимчивости находятся при 84 К. Это значение принято нами за ферромагнитную температуру Кюри  $T_C$  данного соединения. Принимая во внимание известные значения  $T_C$  для  $Gd_2Mo_2O_7$  (приведены в начале статьи), а также 70 К по данным [12] и результаты настоящего исследования  $Y_2VMoO_7$ , можно сделать вывод, что замещение молибдена ванадием приводит к повышению  $T_C$  образующегося твердого раствора. В этой связи отметим, что по данным [13] замещение Мо на V в молибдате гадолиния  $Gd_2Mo_2O_7$  не привело к каким-либо существенным изменениям магнитных характеристик твердого раствора  $Gd_2Mo_{1.2}V_{0.8}O_7$  по сравнению с исходной фазой.

На зависимости  $\chi'' = f(T)$  помимо основного максимума при 84 К присутствует дополнительная особенность — максимум около 20 К. Появление данного пи-

ка на температурной зависимости АС-восприимчивости можно связать как с упорядочением Gd-подсистемы, так и с переходом  $Gd_2N_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  в спин-стеклоподобное состояние. Подобный переход при низких температурах был зафиксирован в  $Sm_2Mo_2O_7$  и  $Nd_2Mo_2O_7$  [9] и идентифицирован как переход к возвратному спин-стеклоподобному состоянию.

Подтверждением ферромагнитного характера Gd-(V, Mo)-взаимодействия в  $Gd_2V_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  является кривая намагниченности в виде петли гистерезиса, приведенной на рис. 7. Величина намагниченности в поле 50 кОе при 2 К близка к насыщению и составляет  $14.8 \mu_B$  на формульную единицу. Эта величина несколько ниже найденной для  $Gd_2Mo_2O_7$  [6], что можно объяснить замещением молибдена ( $d^2$ -электронная конфигурация) ванадием ( $d^1$ -электронная конфигурация), а также присутствием некоторого количества примесной фазы  $GdVO_3$ .

## Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Progr. Solid. State Chem.* **15**, 55 (1983).
- [2] V.A. Isupov. *Ferroelectric Rev.* **2**, 115 (2000).
- [3] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, В.З. Оболдин, Г.П. Швейкин. *ДАН СССР* **230**, 869 (1976).
- [4] Г.В. Базуев, А.А. Самохвалов, Ю.Н. Морозов, И.И. Матвеев, В.С. Бабушкин, Т.И. Арбузова, Г.П. Швейкин. *ФТТ* **19**, 3274 (1977).
- [5] L. Soderholm, C.V. Stoger, J.E. Greedan. *J. Solid State Chem.* **43**, 175 (1982).
- [6] N. Ali, V.P. Hill, S. Labroo, J.E. Greedan. *J. Solid State Chem.* **83**, 178 (1989).
- [7] Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин, Т.И. Арбузова, В.Н. Деркаченко. *ДАН СССР* **297**, 389 (1987).
- [8] T. Katsufuji, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1998 (2000).
- [9] J.-G. Park, Y. Jo, J. Park, H.C. Kim, H.-C. Ri, Sh. Xu, Y. Morimoto, S.-W. Cheong. *Physica B* **328**, 90 (2003).
- [10] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, Г.П. Швейкин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **24**, 88 (1988).
- [11] Г.В. Базуев, В.А. Переляев, Г.П. Швейкин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **10**, 1066 (1974).
- [12] I. Mirebeau, A. Apetrei, I. Goncharenko, D. Andreica, P. Bonville, J.P. Sanchez, A. Amato, E. Suard, W.A. Crichton, A. Forget, D. Colson. *Phys. Rev. B* **74**, 174414 (2000).
- [13] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, A. Nabialek. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 401 (1998).