

Спинстекольное состояние в сложных оксидах $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ и $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$

© Г.В. Базуев, А.В. Королев*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: bazuev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2004 г.)

В интервале температур 2–300 К изучены магнитные свойства сложных оксидов $Y_2B_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($B = Co, Fe$). В области низких температур соединения обладают спинстекольными свойствами с температурами замерзания $T_f = 26$ и 33 К соответственно и типичными особенностями в магнитном гистерезисе и в зависимостях действительной составляющей динамической магнитной восприимчивости от температуры и частоты переменного магнитного поля. Выше температуры T_f статическая магнитная восприимчивость изученных образцов зависит от величины приложенного магнитного поля, что предположительно связано с присутствием в образцах технологических примесей металлического кобальта и (или) ортоферрита иттрия $YFeO_3$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32972).

Сложные оксиды $A_2B_{2/3}B'_{4/3}O_7$, где A — редкоземельные элементы (РЗЭ) и Bi, B — $3d$ -переходные металлы, а B' — $Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{5+}, Re^{5+}$, привлекают внимание исследователей в связи с особенностями их строения, электрических и магнитных свойств [1–9]. Кристаллическая структура таких соединений первоначально рассматривалась на базе ромбоэдрически искаженного пирохлора $A_2B_2O_7$ с параметрами (в гексагональной установке): $a_h \sim a_c \cdot 2^{1/2}$, $c_h \sim a_c \cdot 3^{1/2}$, где a_c — параметр решетки кубического пирохлора. В [5,6] методами высокоразрешающей электронной спектроскопии, электронографии и структурного рентгеновского анализа было показано, что для этих соединений характерны две структурные модификации: тригональная (пространственная группа $P\bar{3}121$, $z = 6$, структура типа циркелита) и моноклинная (пространственная группа $C2/c$, $z = 8$, структурный тип цирконолита $2M CaZrTi_2O_7$). В частности, соединение $Er_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, которое в структурном плане можно рассматривать как аналогичное исследуемым в настоящей работе оксидам $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ и $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, было отнесено к моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$ и параметрами $a = 12.781 \text{ \AA}$, $b = 7.378 \text{ \AA}$, $c = 11.643 \text{ \AA}$, $\beta = 100.53^\circ$. В элементарной ячейке этого оксида два сорта катионов Er^{3+} находятся в $8f$ -позициях, ион Mo^{5+} расположен в $8f$, катионы Mn^{2+} первого типа — в $4e$ -позициях, а второго типа и ион Mo^{5+} в соотношении 0.33Mn + 0.67Mo занимают вторую позицию $4e$.

Нами изучены магнитные свойства пирохлорподобных оксидов $Ln_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($Ln = Y, Sm, Gd, Tb$ [10]) в интервале температур 2–300 К. Найдено, что при низких температурах ($T < 10$ –12 К) данные соединения обладают спинстекольными свойствами с характерными явлениями магнитного и температурного гистерезиса, а

также с типичными зависимостями мнимой и действительной составляющих динамической магнитной восприимчивости от температуры и частоты переменного магнитного поля. В парамагнитной области температурная зависимость статической магнитной восприимчивости χ описывается обобщенным законом Кюри–Вейсса с температурно-независимой составляющей $\sim 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ и постоянной Вейсса $\theta < 0$ и $|\theta| < 16 \text{ K}$.

Представляет интерес продолжить исследования магнитных свойств оксидов подобного состава, в частности, образованных путем замещения Mn на другие $3d$ -элементы. В настоящей работе приведены результаты исследований $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ и $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$.

1. Экспериментальная часть

Соединения получены с использованием метода твердофазных реакций [3] из оксидов Y_2O_3 (99.95% основного вещества), Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MoO_3 (99.9%) и металлического молибдена (99.9%). Синтез проводился в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1423 К в печи с W-нагревателем. Контроль протекания химических реакций осуществлялся рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Параметры решеток определялись на основе измерений межплоскостных расстояний решетки. Обработка данных проводилась по программе Fullprof 2004.

Магнитные измерения проводились в центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на СКВИД магнитометре MPVS-5-XL фирмы QUANTUM DESIGN. Измеряемые образцы $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ (в порошкообразной форме) и $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ (спеченном виде) помещались в желатиновую капсулу. Температурный интервал измерений составлял 2–300 К. Регулируемая напряженность маг-

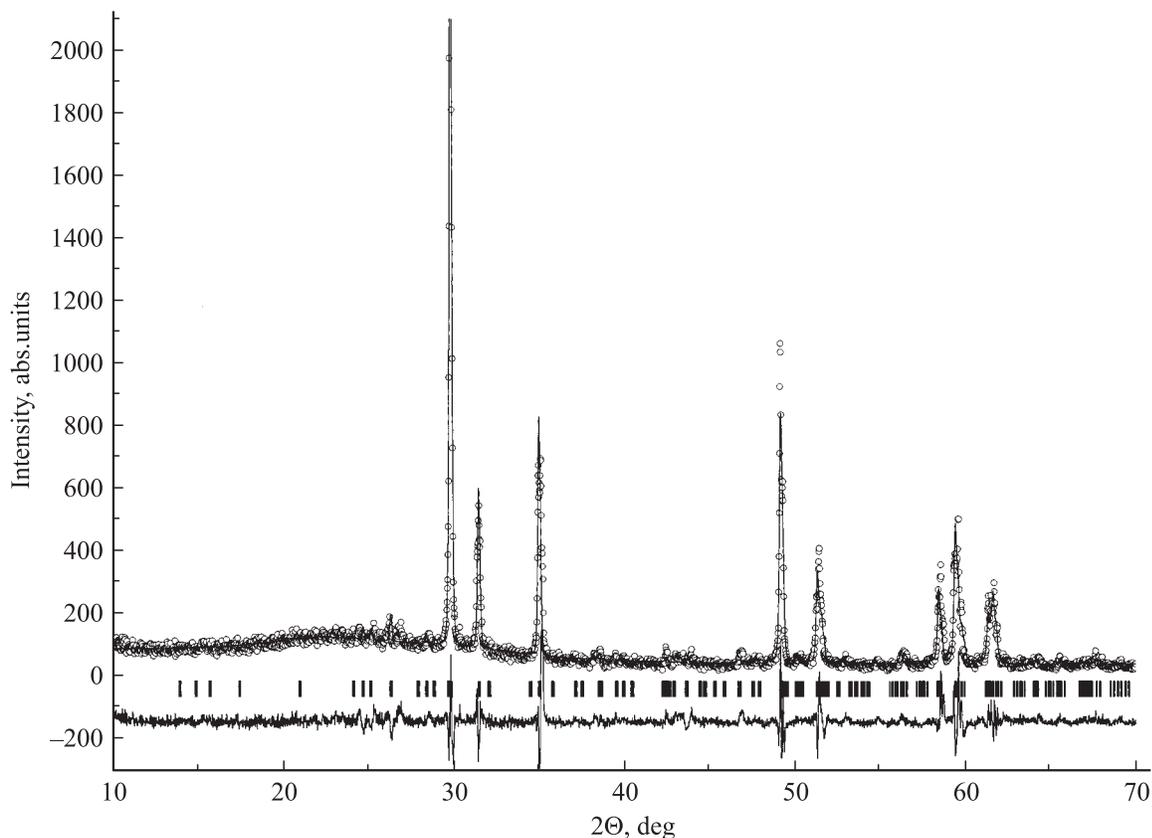


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (сплошная линия) и разностная (нижняя кривая) дифрактограммы $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$. Вертикальными линиями показаны теоретические положения рефлексов.

нитного поля H устанавливалась в пределах вплоть до 50 кОе. Из измерений статического магнитного момента образца рассчитывались намагниченность M и статическая магнитная восприимчивость $\chi = M/H$, а с использованием метода измерения динамической магнитной восприимчивости определялась действительная χ' составляющая динамической восприимчивости при амплитудном значении переменного магнитного поля до 4 Ое и при частоте f от 1 до 10 000 Нз.

2. Результаты и их обсуждение

По данным рентгенографического анализа продукты спекания исходных реагентов в указанных выше условиях имеют рентгенограммы, подобные рентгенограммам сложных оксидов состава $Ln_2A_{2/3}B_{4/3}O_7$ [2–4]. На рис. 1 приведены экспериментальная рентгенограмма $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ в сравнении с вычисленной и разностной кривыми по методу Ритвелда в пространственной группе $R\bar{3}m$. Обе рентгенограммы проиндексированы на базе тригональной ячейки с параметрами: $a = 7.425(2) \text{ \AA}$ и $c = 17.028(4) \text{ \AA}$ для $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, а также с величинами $a = 7.4172(4) \text{ \AA}$ и $c = 17.115(1) \text{ \AA}$ для $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$. Позиции атомов в элементарной ячейке не уточнялись. Анализ рентгенографических дан-

ных позволяет полагать, что какие-либо примеси других фаз в образцах практически отсутствуют.

2.1. Магнитные свойства $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$. Температурные зависимости намагниченности M и соответственно восприимчивости χ определены для двух режимов проведения эксперимента, которые далее обозначим как ZFC и FC. В режиме ZFC образец охлаждается до температуры $T = 2 \text{ К}$, затем прикладывается магнитное поле заданной напряженности $H = \text{const}$ и в процессе нагрева производится измерение намагниченности. В режиме FC по достижении высокой конечной температуры образец охлаждается при этой же напряженности поля и измерение производится в процессе охлаждения образца. Результаты измерений зависимости $\chi(T)$ для $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ при $H = 0.5 \text{ кОе}$ приведены на рис. 2. Здесь же на вставке показана температурная зависимость обратной величины восприимчивости $1/\chi$. Из приводимой зависимости $\chi(T)$ (рис. 2) следует, что при температуре около 25 К оксид $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ испытывает магнитный фазовый переход. Именно при этой температуре и ниже функция $\chi(T)$ существенным образом определяется магнитной предысторией образца. Кривые $\chi(T)$ для образца, охлажденного при $H = 0$ (режим охлаждения ZFC) и при $H = 0.5 \text{ кОе}$ (режим FC), расходятся при $T \leq 26 \text{ К}$. На кривой $\chi(T)$ для режима ZFC наблюдается максимум при температуре

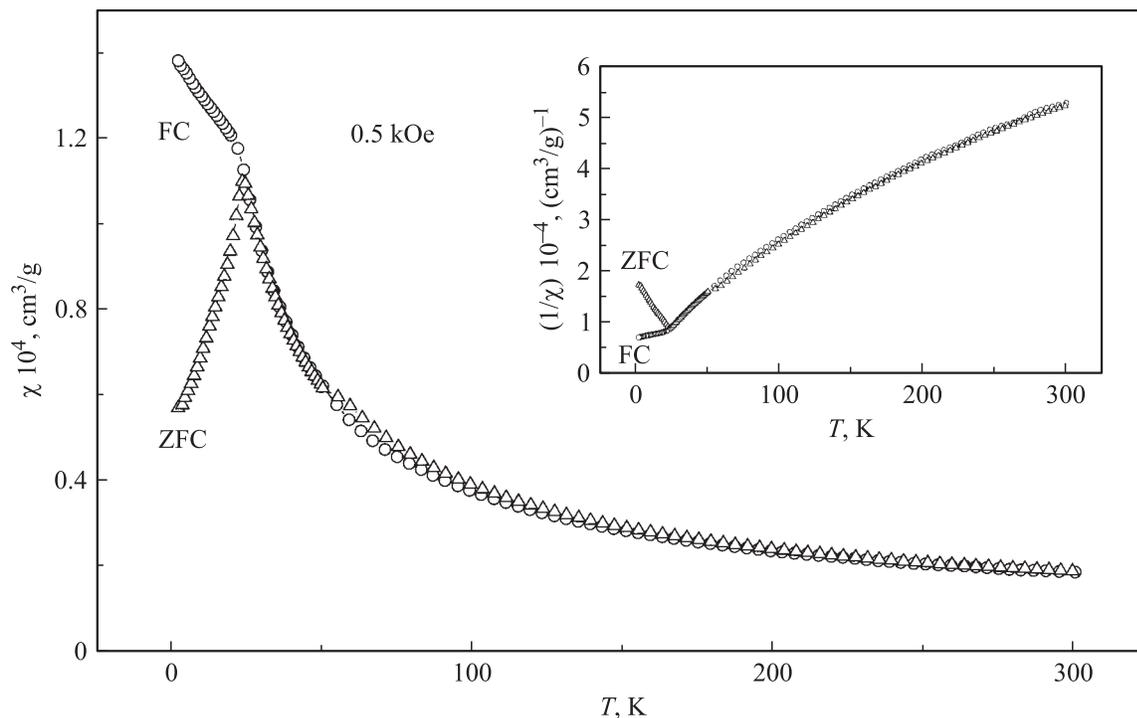


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ $\text{Y}_2\text{Co}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ в магнитном поле 0.5 kOe. На вставке показана зависимость обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ в поле 5 kOe.

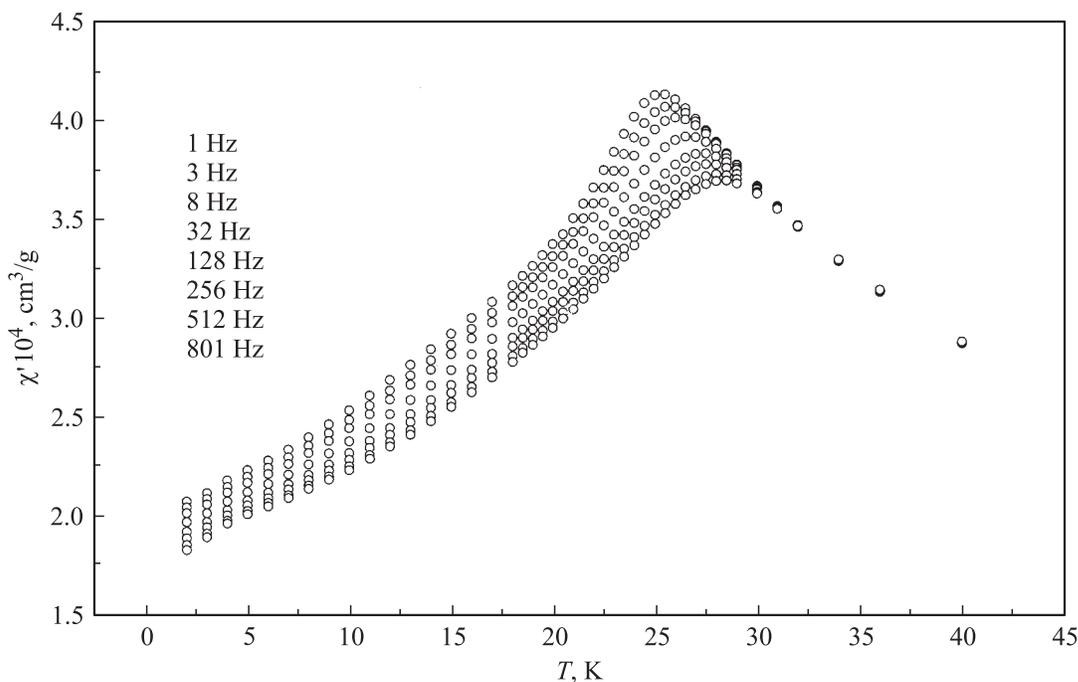


Рис. 3. Температурная зависимость действительной составляющей динамической магнитной восприимчивости χ' $\text{Y}_2\text{Co}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ при значениях частоты от 1 до 801 Hz синусоидально изменяющегося переменного магнитного поля с амплитудным значением 4 Oe.

23.5 K. Эти результаты позволяют предполагать, что в изучаемом оксиде происходит формирование спинстеклового состояния, подобно тому как это уже отмечалось нами для оксидов $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ [9]. Зна-

чительное расхождение рассматриваемых кривых $\chi(T)$ при низких температурах (рис. 2), вероятно, указывает на кластерный характер спинстеклового состояния в $\text{Y}_2\text{Co}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$.

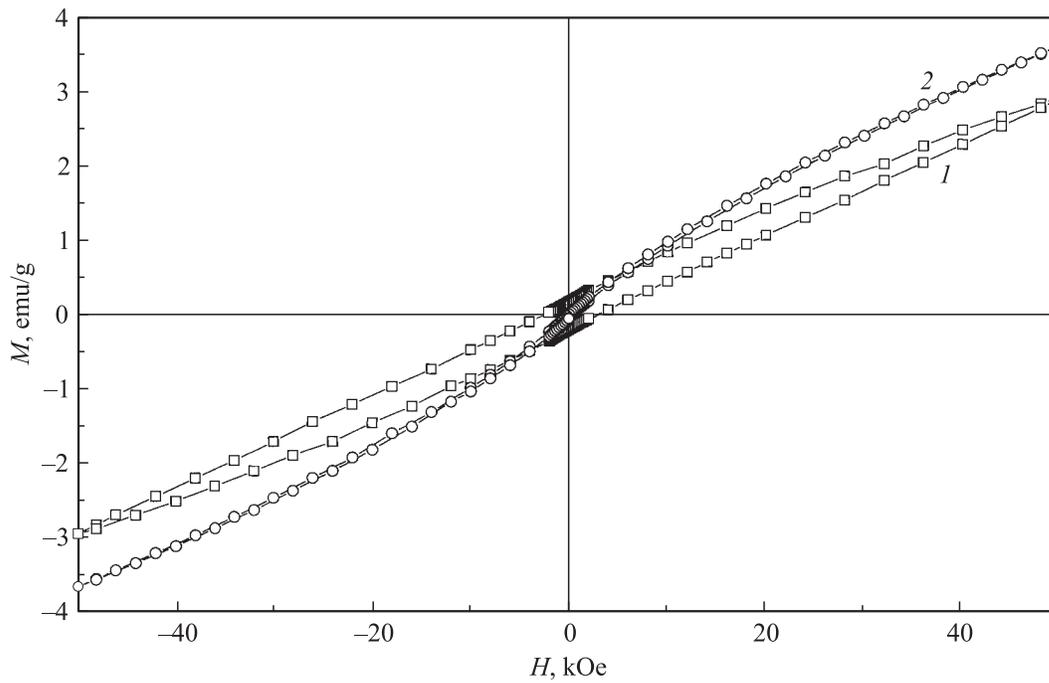


Рис. 4. Изотермы намагниченность–поле при температурах 2 (1) и 20 К (2) для $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, измеренные по замкнутому циклу.

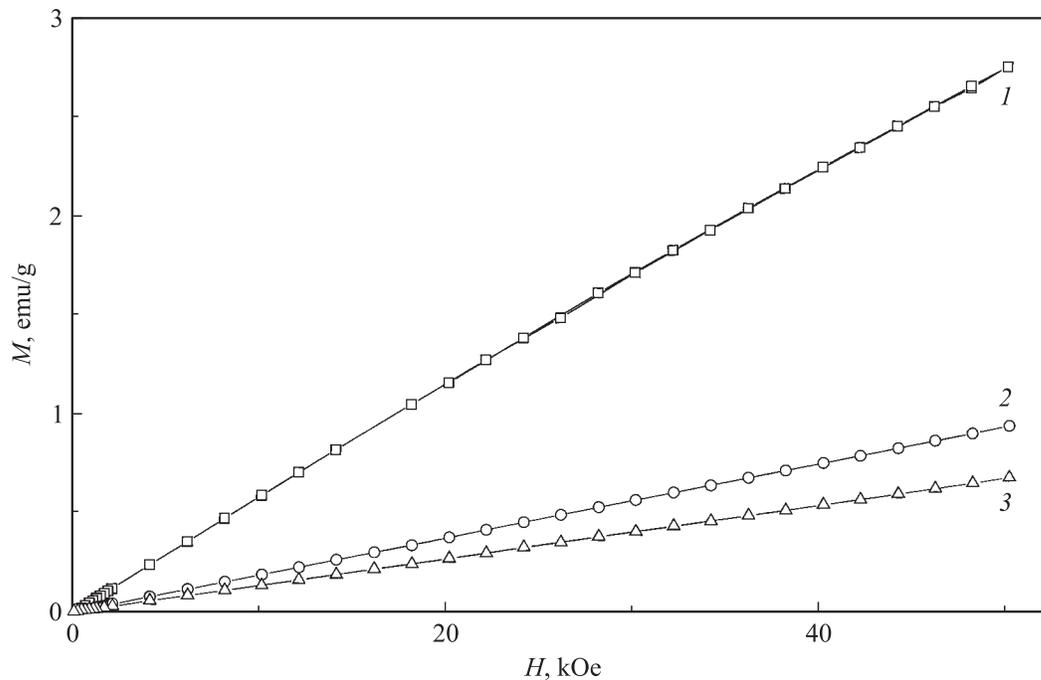


Рис. 5. Зависимость намагниченности от магнитного поля $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/2}O_7$ при температурах 50 (1), 200 (2) и 300 К (3).

Подтверждением формирования спинстеклольного состояния в $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ является исследование температурной и частотной зависимости действительной χ' составляющей динамической магнитной восприимчивости. Эти эксперименты выполнены при амплитудном значении напряженности синусоидально изменяющегося магнитного поля $H_{\sim} = 4$ Ое. Частотная зависимость

$\chi'(f)$ для низкотемпературной области $T \leq 40$ К показана на рис. 3. Видно, что температура магнитного перехода существенно зависит от частоты f , а максимум на зависимости $\chi'(T)$ с увеличением частоты сдвигается в высокотемпературную область. Такое поведение АС-восприимчивости характерно для состояния спинового стекла.

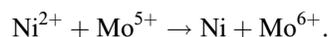
Параметры Кюри C , Вейсса θ и величина χ_0 уравнения Кюри–Вейсса для соединений $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ и $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$

Соединение	$C_{\text{exp}}, \text{cm}^3\text{K/mol}$	θ, K	$\chi_0 10^6, \text{cm}^3/\text{mol}$	$C_{\text{calc}}, \text{cm}^3\text{K/mol}$
$Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$	1.60	-9.69	3.95	1.75 ($Co^{2+} - Mo^{5+}$)
$Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$	2.95	-82.3	—	2.50 ($Fe^{2+} - Mo^{5+}$) 3.84 ($Fe^{3+} - Mo^{5+} - Mo^{4+}$)

Зависимости намагниченности M от напряженности магнитного поля при различных температурах приведены на рис. 4 и 5. Отметим, что при 2 и 20 К функции $M(H)$ нелинейны, кроме того, экспериментально (рис. 4) обнаруживается явление магнитного гистерезиса. Величина коэрцитивной силы достигает 2.5 кОе при 2 К. Эти данные можно также понять в рамках представлений о кластерном характере спинстекольного состояния.

Из измерений намагниченности следует (рис. 5), что выше температуры замерзания T_f , в том числе и при 300 К, сохраняется зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля. Спонтанный магнитный момент, рассчитанный для 300 К составляет $\sim 0.001 \mu_B$. Наличие ферромагнитной компоненты выше точки магнитного превращения свидетельствует, по нашему мнению, о присутствии в исследованном образце незначительного количества металлического кобальта. Причины появления этого металла можно объяснить, используя результаты анализа продуктов синтеза $Y_2Ni_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ [8]. Наряду с $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ мы пытались получить в этих же условиях (вакуум 10^{-3} Па) сложный никельсодержа-

щий оксид аналогичного состава. Однако при синтезе $Y_2Ni_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, по данным рентгенофазного анализа, образующийся продукт содержал в качестве основной фазы сложный оксид на основе MoO_3 и металлический никель. Очевидно, что причиной этого является протекание в процессе синтеза окислительно-восстановительной реакции



Не исключено, что при синтезе $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ вместе с реакцией образования этого оксида в качестве побочной также идет химическая реакция с восстановлением Co^{2+} до металла в количестве, не фиксируемом рентгенографически. На возможность данной реакции указывает электродный потенциал Co/Co^{2+} (-0.277 eV), близкий к электродному потенциалу Ni/Ni^{2+} (-0.250 eV) [11].

Наблюдаемый характер функций $\chi(T)$ и $M(H)$ (рис. 3, 4) аналогичен обнаруженным для пирохлорподобных оксидов $Ln_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($Ln = Y, Sm, Gd, Tb$), в которых основное магнитное состояние охарактеризовано как спинстекольное.

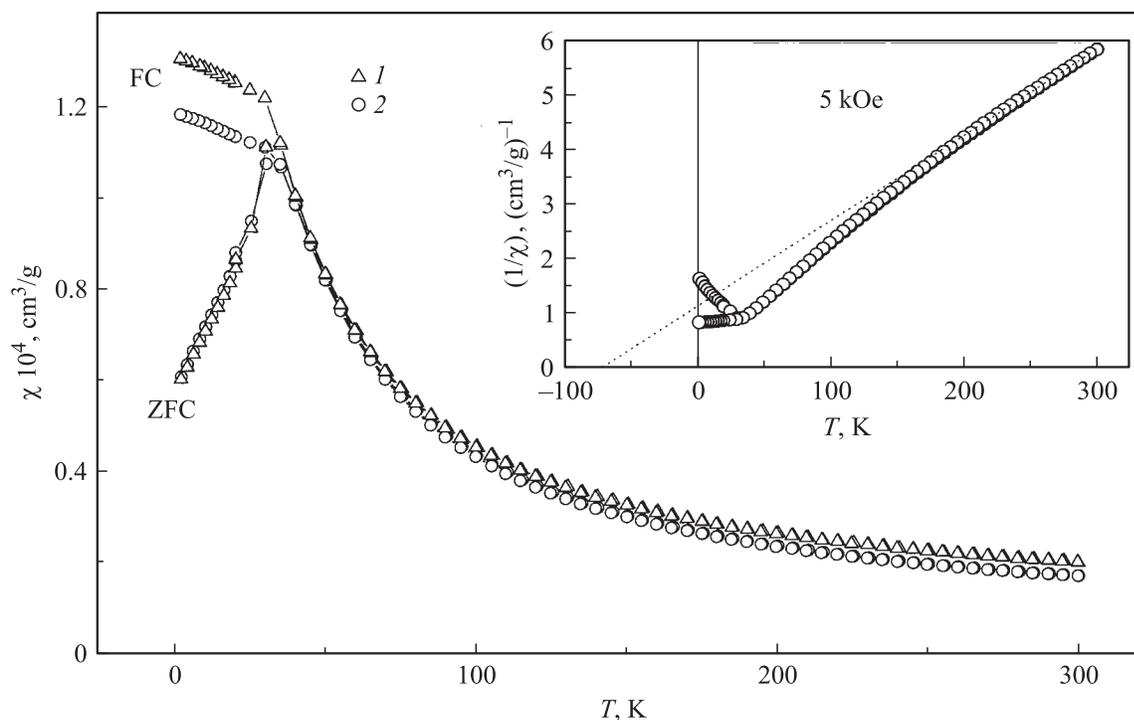


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ в магнитных полях 0.5 (1) и 5 кОе (2), измеренная в ZFC- и FC-режимах. На вставке показана зависимость обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ в поле 5 кОе.

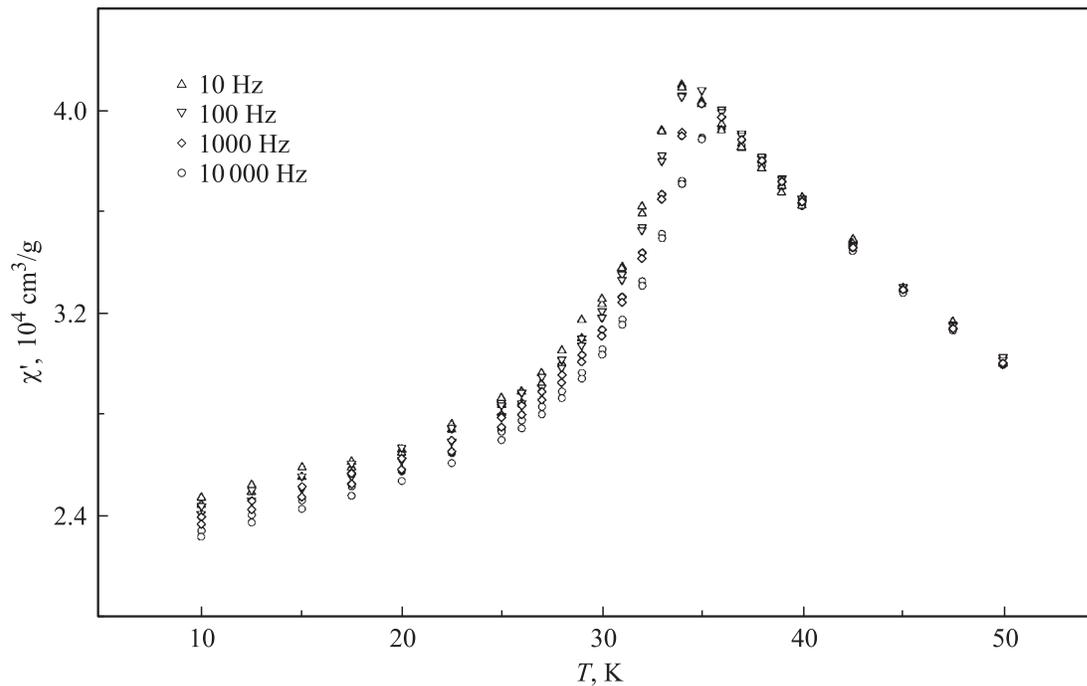


Рис. 7. Температурная зависимость действительной составляющей динамической магнитной восприимчивости χ' $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ при значениях частоты от 10 до 10 000 Hz синусоидально изменяющегося переменного магнитного поля с амплитудным значением 4 Oe.

Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение, что ниже ~ 30 K для оксида $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ характерно состояние спинового стекла.

Особенностью магнитной восприимчивости при $T > 30$ K является отклонение зависимости $1/\chi(T)$ от закона Кюри–Вейсса. Об этом свидетельствует политерма $1/\chi$, измеренная в поле 5 kOe (вставка на рис. 2). Нелинейный характер зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры $1/\chi(T)$ в магнитном поле 5 kOe выражается обобщенным законом Кюри–Вейсса

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta),$$

где χ_0 — температурно-независимая составляющая, C — константа Кюри, θ — константа Вейсса. В таблице приведены экспериментальные значения χ_0 , θ и C_{exp} , а также величины C_{calc} , полученные, исходя из теоретических значений, для катионов Co^{2+} ($1.875 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) и Mo^{5+} ($0.375 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) с учетом их содержания в молекуле $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$. Видно, что C_{exp} несколько ниже C_{calc} . Этот факт предположительно можно объяснить тем, что вклад в магнитную восприимчивость от катионов Mo^{5+} в измеренном интервале температур характеризуется не только законом Кюри–Вейсса, но и температурно-независимой составляющей χ_0 .

2.2. Магнитные свойства $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$. Результаты измерений намагниченности и магнитной восприимчивости образца $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ приведены на рис. 6–8. Как видно из рис. 6, значения магнит-

ной восприимчивости χ отличаются при измерениях в режимах ZFC и FC при температуре ~ 33 K. Кроме того, так же как в случае Co-содержащего оксида, выше этой температуры наблюдается зависимость χ от магнитного поля. Однако причина полевой зависимости восприимчивости $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, по-видимому, не связана с присутствием металлического железа, так как электродный потенциал Fe^{2+}/Fe существенно ниже (-0.440 eV [11]), чем для кобальта. Вполне вероятно, что в образцах в качестве ферромагнитной примеси присутствует незначительное количество ортоферрита железа $YFeO_3$, который является неколлинеарным антиферромагнетиком с $T_N = 640$ K. Наличие оксида $YFeO_3$ в качестве примесной фазы зафиксировано ранее [3] при попытке синтеза соединений Ln_2FeMoO_7 ($Ln = PЗЭ$ от Nd до Tm и Y).

Обратная величина магнитной восприимчивости $1/\chi$, согласно измерениям в магнитном поле 5 kOe, при температурах выше точки магнитного перехода следует закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \theta)$ только в области 220–300 K. Значение константы C , приведенное в таблице, несколько превышает вычисленное для катионной комбинации $2/3Fe^{2+} - 4/3Mo^{5+}$, но ниже, чем для другой возможной комбинации $2/3Fe^{3+} - 2/3Mo^{5+} - 2/3Mo^{4+}$. В этой связи следует отметить, что, согласно мессбауэровским исследованиям [12], для перовскитов $ALaFeMoO_6$ ($A = Ca, Ba$) характерна катионная комбинация $Fe^{3+} - Mo^{4+}$ в отличие от марганецсодержащих $ALaMn^{2+}Mo^{5+}O_6$.

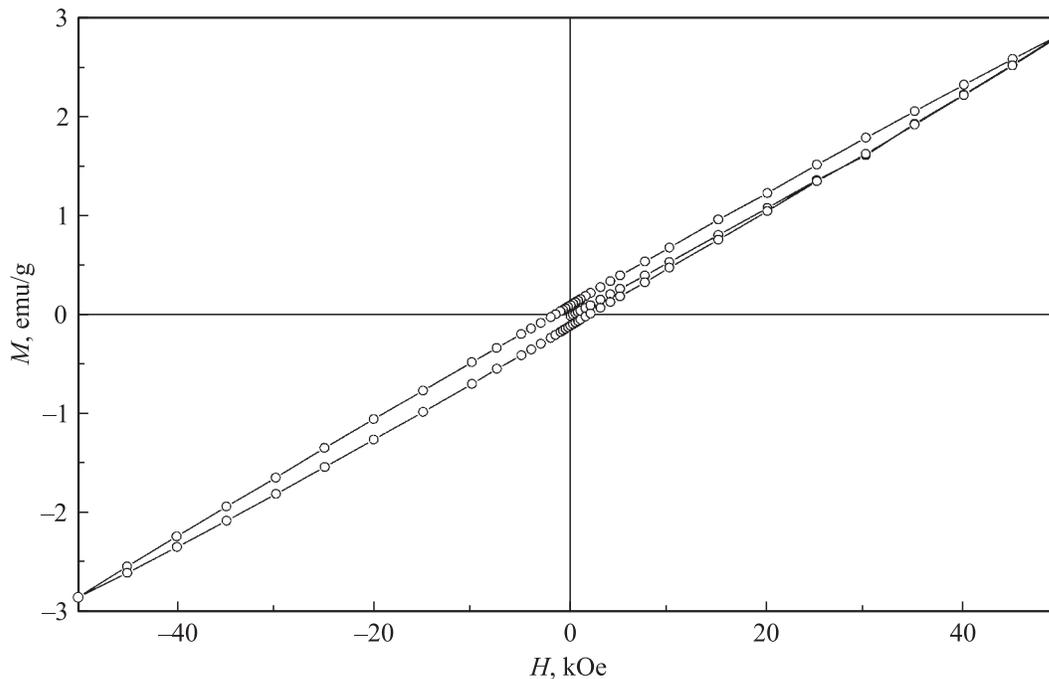


Рис. 8. Изотерма намагниченность–поле при температуре 2 К для $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, измеренная по замкнутому циклу.

Была сделана попытка описать наблюдаемую зависимость магнитной восприимчивости от температуры выше точки магнитного перехода T_f в рамках модифицированного закона Кюри–Вейсса

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta),$$

где $\chi_0 = 4.19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ и $\theta = 1.98 \text{ K}$. Однако такое описание привело к очень низкому значению константы Кюри C ($1.75 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$) по сравнению с вычисленными для рассмотренных выше катионных комбинаций.

По данным, приведенным на рис. 7 и 8, температура магнитного перехода $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ с увеличением частоты, так же как в случае $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, сдвигается в высокотемпературную область, а при 2 К наблюдается петля магнитного гистерезиса.

Таким образом, результаты исследований позволяют заключить, что оба полученных оксида $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ и $Y_2Co_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ являются спиновыми стеклами с температурами замерзания ~ 33 и ~ 26 К соответственно. Так же как в случае $Ln_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$, возникновение спинстеклового состояния в соединениях $Y_{2/3}B'_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($B' = Co, Fe$) является следствием фрустрированных магнитных взаимодействий между разупорядоченными подсистемами переходных металлов, находящихся в В- и В'-позициях.

Список литературы

- [1] F. Basile, P. Poix, A. Michel. *Ann. Chem.* **2**, 6, 283 (1977).
- [2] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **29**, 875 (1084).

- [3] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, Н.А. Кирсанов. *ЖНХ* **34**, 23 (1089).
- [4] Г.В. Базуев, Т.И. Чупахина, В.Н. Красильников. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 7, 440 (2001).
- [5] H. Nakano, N. Kamegashira. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 6, 1374 (2001).
- [6] G. Chen, K. Takasaka, N. Kamegashira. *J. Alloys and Compounds* **233**, 206 (1996).
- [7] Г.В. Базуев, Т.И. Чупахина, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **48**, 5, 715 (2003).
- [8] T. Levin, T.G. Amos, J.C. Nino, T.A. Vanderch, I.M. Reany, C.A. Randall, M.T. Lanagan. *J. Mater. Res.* **17**, 6, 1406 (2002).
- [9] Г.В. Базуев, *ЖНХ* **35**, 12, 3063 (1990).
- [10] А.В. Королев, Г.В. Базуев. *ФТТ* **46**, 2, 297 (2004).
- [11] Л. Полинг, П. Полинг. *Химия. Мир*, М. (1978). 317 с.
- [12] T. Nakamura, J.-H. Choy. *J. Sol. State. Chem.* **20**, 2, 233 (1977).