

05,04

Разбавленный ферромагнетизм ильменитов $Mn_3FeTiSbO_9$ и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$

© Г.В. Базуев¹, А.В. Королев², Б.Г. Головкин¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: bazuev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2015 г.)

Методом закалывания при обычных условиях получены метастабильные твердые растворы (ТР) $Mn_3FeTiSbO_9$ и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ со структурой ильменита (пространственная группа $R\bar{3}c$). Состав соединений подтвержден данными EDX-спектроскопии и рентгенографически. Магнитные свойства ТР проанализированы на основе сравнения с ферромагнитным ильменитом Mn_2FeSbO_6 ($T_N = 269$ К) — природным минералом и керамикой, полученной при высоком давлении и высокой температуре. ТР характеризуются как разбавленные магнитные системы, образованные в результате замещения части катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} немагнитными катионами Ti^{4+} . $Mn_3FeTiSbO_9$ рассматривается как перколяционный ферромагнетик с $T_N = 171$ К, а $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ — как магнетик с концентрацией магнитных кластеров ниже порога перколяции.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-03-00354а).

1. Введение

Соединения со структурой минерала ильменита $FeTiO_3$ обладают практически важными физическими и физико-химическими свойствами и по этой причине привлекают внимание специалистов в области материаловедения. Структуру ильменита (гексагональная пространственная группа $R\bar{3}c$), кроме $FeTiO_3$ имеют также титанаты других переходных металлов (Co, Ni и Mn) [1]. В настоящее время они широко используются в качестве пигментов, диэлектриков, электродов топливных ячеек, газовых сенсоров, эффективных катализаторов и др. [2–4].

Структура ильменита (рис. 1) основывается на гексагональной плотноупакованной кислородной решетке с атомами металлов, занимающими две трети имеющихся октаэдрических позиций. Одна треть позиций вакантна. Структура близко связана со структурой гематита $\alpha-Fe_2O_3$, который сформирован чередующимися вдоль оси c слоями октаэдров из ионов Fe^{3+} и O^{2-} . Ильменит $FeTiO_3$ включает два различных слоя октаэдров: A — с катионами Fe^{2+} и B — с катионами Ti^{4+} , полностью упорядоченными вдоль оси c . Каждый октаэдр FeO_6 и TiO_6 связан тремя ребрами с октаэдрами внутри слоя, гранью с октаэдром второго типа атомов соседнего слоя, а противоположной гранью — с вакантной октаэдрической позицией.

Титанаты со структурой ильменита $MTiO_3$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) обладают полупроводниковыми характеристиками и весьма своеобразными магнитными (антиферромагнитными) свойствами, хотя в качестве магнетиков и не представляют значительного интереса в практическом плане из-за низких температур магнитного упорядочения (40–100 К). Эти соединения перспективны для

исследования влияния катионов переходных металлов на косвенные обменные взаимодействия, магнитную и кристаллическую структуру и электронные свойства [5].

Среди ильменитов выделяется ниобат лития $LiNbO_3$, который обладает сегнетоэлектрическими, оптически-

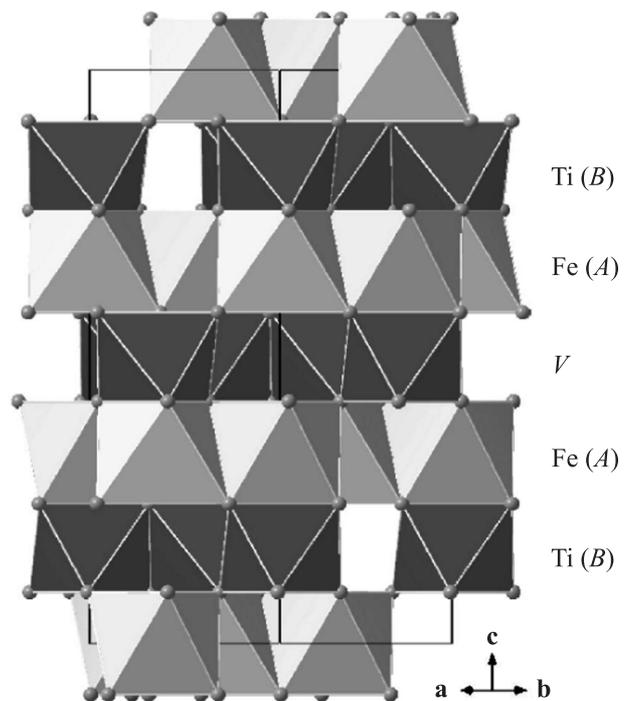


Рис. 1. Кристаллическая структура ильменита $FeTiO_3$ (ABO_3) (пространственная группа $R\bar{3}c$). Указан состав слоев: A — с катионами Fe^{2+} , B — с катионами Ti^{4+} , полностью упорядоченными вдоль оси c , V — вакансии.

ми, электро- и нелинейно-оптическими свойствами, что делает его перспективным для получения материалов для современной техники [6]. Кристаллическая структура LiNbO_3 при комнатной температуре отличается от структуры рассмотренных ильменитов MTiO_3 и относится к нецентросимметричной пространственной группе $R3c$.

Синтез соединений MTiO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) со структурой ильменита легко осуществим при обычных условиях: из простых оксидов соответствующих металлов на воздухе или в инертной атмосфере. Особый интерес вызывает термобарическая обработка данных соединений, в результате которой они приобретают структуру типа LiNbO_3 или перовскита [7]. В 2008 г. было теоретически предсказано [8], что фаза высокого давления FeTiO_3 (структурный тип LiNbO_3) должна обладать магнитоэлектрическими свойствами. Проведенные в [9] исследования подтвердили, что полученный при давлении 18 GPa и 1200°C FeTiO_3 со структурой типа LiNbO_3 является слабоферромагнитным с $T_N = 120$ K и обладает спонтанной поляризацией при комнатной температуре (и ниже). Титанаты MnTiO_3 и MnSnO_3 после термобарической обработки, как было установлено в [7,10], также принимают полярную структуру и являются кандидатами в мультиферроики. В связи с этим в настоящее время в мире проводятся исследования в области синтеза новых сложных оксидов со структурой ильменита, содержащих магнитные катионы. Разрабатываются методы получения и исследуются тонкие пленки ильменитов на предмет их магнитных свойств, электрической поляризации и других физических характеристик. Повышенный интерес к материалам, сочетающим сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочение, обусловлен перспективами их использования в наноэлектронике и спинтронике [11].

В 1883 г. в Швеции был открыт природный минерал меланостибит состава $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ со структурой ильменита (пр. гр. $R\bar{3}$). Длительное время сведения о меланостибите были ограничены минералогическими и структурными исследованиями [12,13]. Синтетический аналог природного минерала состава $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ со структурой ильменита впервые был воспроизведен в работах [14,15]. Было установлено, что при твердофазном синтезе из оксидов в обычных условиях данное соединение не образуется. Продукты спекания оксидов Fe_2O_3 , MnO и Sb_2O_3 на воздухе при $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ содержали двойные оксиды MnSb_2O_6 , $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ и MnFe_2O_4 . Образование ильменита $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ было зафиксировано только в результате термобарической обработки при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ и 3 GPa согласно реакции $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 = 2\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$.

Наряду с соединением $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ в [14] были получены ильмениты с Ga и Al в позициях Fe. Было также показано, что при повышении давления в процессе синтеза до 5–6 GPa ильменит $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ превращается в моноклинный перовскит. Обе модификации $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$

обладают спонтанной намагниченностью при комнатной температуре, что дало основание предположить их возможный ферромагнетизм. В работах [16,17] было впервые показано, что минерал меланостибит и его синтетический аналог $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ обладают ферримагнитными свойствами с $T_N = 269$ и 268 K соответственно.

В связи с этими результатами представляет интерес продолжить исследования ильменита $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ и его аналогов. Недавно [18] при 70 kbar и 1300°C получены соединения $\text{Mn}_2\text{FeNbO}_6$ и $\text{Mn}_2\text{FeTaO}_6$, которые были отнесены к группе полярных магнитных оксидов со структурой типа LiNbO_3 . Полярная природа этих соединений установлена с помощью рентгеновской и электронной дифракции, измерения второй гармоники и теоретических расчетов. Соединения не обладают сегнетоэлектрическими свойствами и являются пироэлектриками при низких температурах. Магнитные свойства этих соединений определяются скошенными антиферромагнитными взаимодействиями, которые индуцируют появление слабого ферромагнетизма. С учетом данных о влиянии высокого давления и температуры на ильмениты ATiO_3 [7,9,10] представляет интерес получить нецентросимметричную модификацию (типа LiNbO_3) $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$. Отметим, что при дополнительной обработке этого ильменита $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ при высоких температурах и давлении в работе [19] получен образец, содержащий смесь обычного ильменита ($R\bar{3}$) и полярной модификации с пространственной группой $R3c$.

Другая стратегия данных исследований связана с синтезом соединений общего состава $\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$ с различными магнитными катионами в B - и B' -позициях (например, с новой комбинацией $B^{2+}B'^{6+}$, где в позициях B' могут быть Mo^{6+} , W^{6+} , Te^{6+} и другие катионы). Ряд новых соединений с использованием техники высоких давлений и высоких температур получен в работах [20] ($\text{Mn}_2\text{FeReO}_6$), [21] ($\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$) и [22] (Mn_2FeWO_6). Все эти соединения являются магнитодиэлектриками, но имеют структуры, отличные от структуры ильменита.

В работе [23] исследована возможность получения ильменита на основе $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ в обычных условиях. С этой целью изучено взаимодействие на воздухе в системе $\text{Mn}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{Ti}\text{--}\text{Sb}\text{--}\text{O}$ по разрезу $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6\text{--}\text{MnTiO}_3$ и выделено новое соединение состава $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ со структурой ильменита.

В настоящей работе сообщается о синтезе наряду с $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ также твердого раствора (ТР) состава $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ и магнитных свойствах этих новых ильменитов.

2. Эксперимент

$\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ были получены методом твердофазных реакций из оксидов Fe_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 и Sb_2O_3 , содержащих не менее 99.9% основного вещества. Исходные реагенты тщательно перемешивались, перетирались и прессовались под дав-

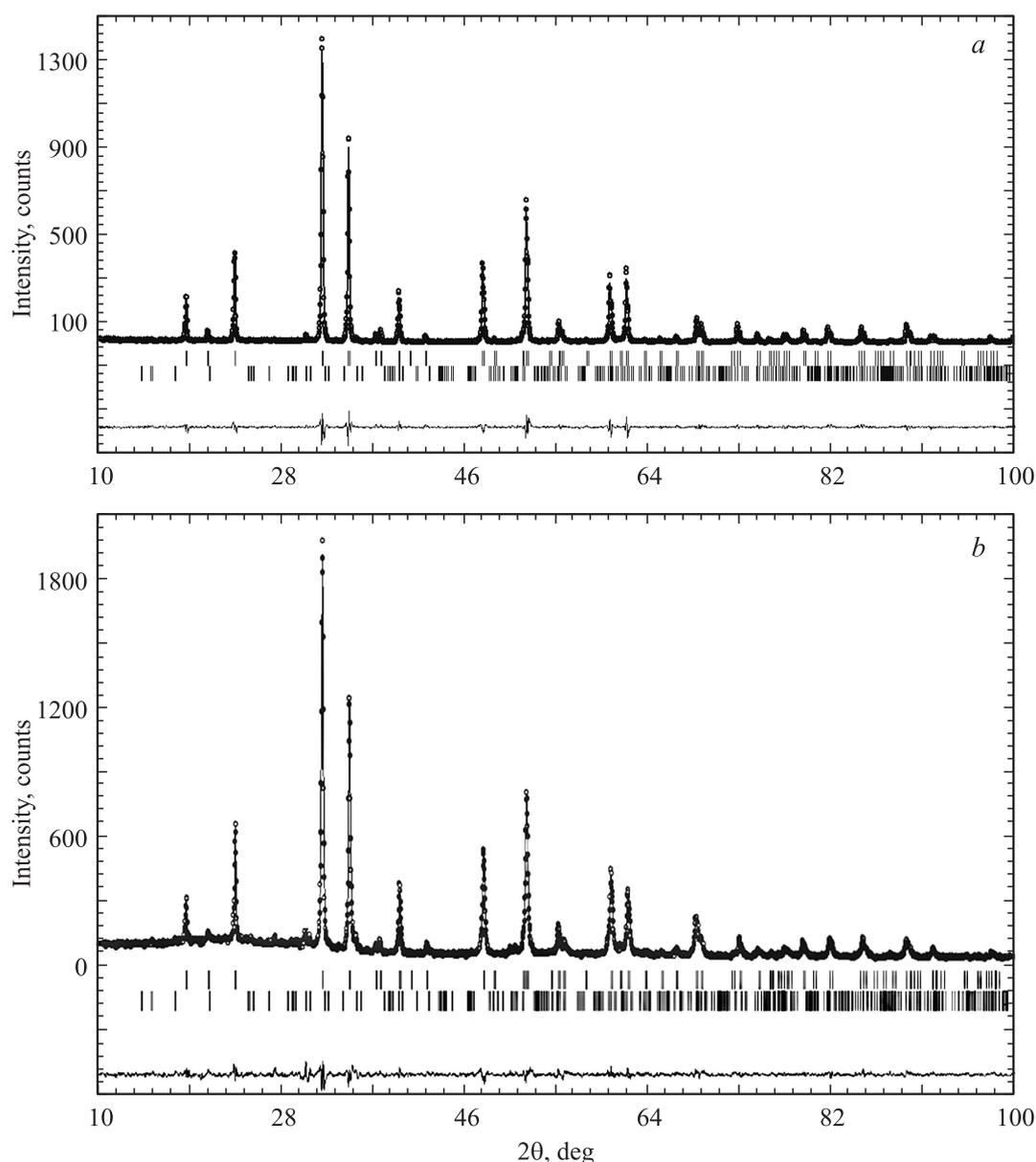


Рис. 2. Рентгенограммы $Mn_3FeTiSbO_9$ (a) и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ (b) и результаты обработки по методу Ритвелда. Точки — данные эксперимента, сплошная кривая — вычисленный спектр. Внизу приведена разность между экспериментальными данными и вычисленной кривой. Вертикальные отметки — разрешенные индексы Миллера для ильменита (верхний ряд) и $Mn_2Sb_2O_7$ (нижний ряд).

лением 3000 kg/cm^2 . Образцы помещались в алунодовые тигли и подвергались спеканию на воздухе при $1150\text{--}1220^\circ\text{C}$ в течение 24 h с промежуточным перетиранием после 12 h. После синтеза образцы охлаждались путем закаливания в воду. Продукты реакций анализировались рентгенографически на дифрактометре Shimadzu 7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с Ni-фильтром в интервале $2\theta = 10\text{--}100^\circ$. Рентгенограммы полученных образцов обрабатывались по методу полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы FULLPROF 2010. Критериями расшифровки служили факторы схожести: брэгговский (R_{Br}) и структурный (R_f). Состав

продуктов устанавливался также по данным энергодисперсионных рентгеновских (EDX) спектров, измеренных с помощью EDX-детектора сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSM5900L.

Магнитные измерения проводились на СКВИД-магнитометре MPMS-5-XL фирмы QUANTUM DESIGN. Измеряемый образец массой $\sim 0.3\text{--}0.5 \text{ g}$ в спеченном виде помещался в желатиновую капсулу. Температурный интервал измерений $5\text{--}400 \text{ K}$. Измерения были проведены при напряженности магнитного поля $H = 5$ и 0.5 kOe . Температурные зависимости намагниченности σ и восприимчивости χ определены для двух режимов про-

ведения эксперимента: охлаждение при напряженности магнитного поля, равной нулю (ZFC), и в измеряемом магнитном поле (FC). С помощью измерений статического магнитного момента образца определялись намагниченность σ и магнитная восприимчивость $\chi = \sigma/H$, а с использованием метода измерения динамической магнитной восприимчивости — действительная χ' составляющая магнитной восприимчивости при амплитудном значении переменного магнитного поля до 4 Oe при частоте 80 Hz.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рентгенограммы $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$, полученных путем закаливания образца от 1200°C в воду. Наряду с соединением со структурой ильменита в образцах зафиксировано присутствие $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [24,25]. На рис. 3 и в табл. 1 приведены результаты элементного анализа $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$, полученные на основе EDX-спектроскопии. Приведенные данные свидетельствуют о том, что синтезированные соединения имеют химический состав, близкий к стехиометрическому. Некоторое уменьшение содержания сурьмы может быть связано с процессом испарения оксида этого элемента при высоких температурах. Методом EDX-спектроскопии в образцах было зафиксировано соединение $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, а также незначительное количество двойного оксида состава $\text{Mn}_{1.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$. Данная фаза с помощью рентгенографического анализа не была зафиксирована.

В табл. 2 приведены параметры кристаллической структуры данных ТР вместе с параметрами известных ильменитов $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$, MnTiO_3 и FeTiO_3 . Видно, что при увеличении содержания катионов Ti^{4+} в рассматри-

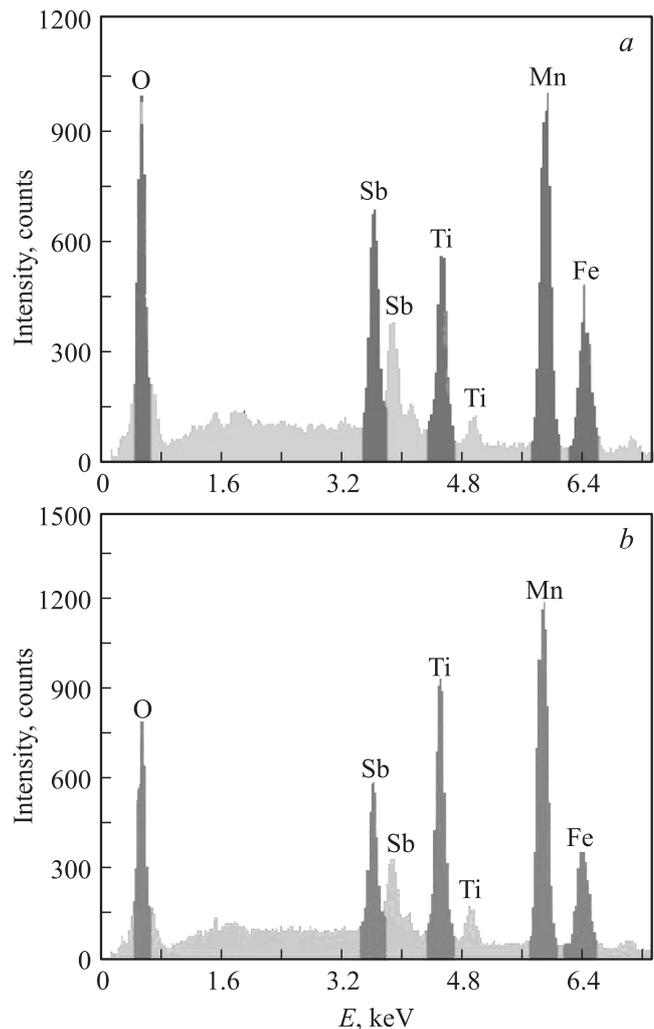


Рис. 3. Спектры EDX кислорода, Mn, Fe, Ti и Sb для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ (a) и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ (b).

Таблица 1. Элементный состав (mass %) $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ по данным EDX-анализа

Атом	$\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$		$\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Mn	30.85	30.94	32.08	32.73
Fe	10.45	12.42	8.15	8.74
Ti	8.96	9.21	13.98	14.66
Sb	22.79	20.62	17.77	15.95
O	26.95	26.81	28.02	27.92

ваемом ряду происходит уменьшение параметров a , c и объема V элементарной ячейки ильменита. Наблюдаемые изменения параметров гексагональной ячейки в данном ряду вполне согласуются с их химическим составом и радиусами катионов Mn^{2+} (0.83 Å), Fe^{2+} (0.78 Å), Fe^{3+} (0.645 Å), Ti^{4+} (0.605 Å) и Sb^{5+} (0.60 Å) [26]. Эти данные позволяют заключить, что катионы Ti^{4+} в ТР занимают позиции в B -слоях ильменита вместе с катионами Fe^{3+} и Sb^{5+} . Химический состав ТР может быть выражен формулами $(\text{Mn})_A(\text{Fe}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{Sb}_{0.33})_B\text{O}_3$ и $(\text{Mn})_A(\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{Sb}_{0.25})_B\text{O}_3$.

Таблица 2. Параметры гексагональной структуры ильменитов (пространственная группа $R\bar{3}$)

Параметры	$\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$	$\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$	$\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$	MnTiO_3	FeTiO_3
a , Å	5.237(1)	5.1923(1)	5.1763(1)	5.1394	5.0890
c , Å	14.349(2)	14.3120(3)	14.3098(3)	14.2833	14.0228
c/a	2.740	2.756	2.7689	2.779	2.756
V , Å ³	340.8(1)	334.16(1)	332.050(1)	326.73	314.51

Магнитные свойства ильменитов $M^{2+}TiO_3$ (M — $3d$ -элементы) определяются преимущественно обменными взаимодействиями между парамагнитными катионами M^{2+} различных A -слоев через анион кислорода и немагнитный катион Ti^{4+} второго слоя (B) или между одноименными катионами M^{2+} в пределах одного слоя [5]. Оба взаимодействия достаточно слабые. При сравнении магнитных свойств ильменитов Mn_2FeSbO_6 и $MnTiO_3$ следует иметь в виду, что оба слоя (A и B), чередующиеся вдоль оси c , в структуре первого соединения содержат d -элементы с магнитными катионами (Mn^{2+} в слое A и Fe^{3+} в слое B), причем катионы Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют одинаковые электронные конфигурации d^5 . В структуре $MnTiO_3$ B -слои образуют диамагнитные катионы Ti^{4+} (d^0). Магнитная структура $MnTiO_3$ характеризуется антиферромагнитными взаимодействиями между магнитными моментами катионов Mn^{2+} как в слоях, так и между слоями [1]. В Mn_2FeSbO_6 , согласно [27], взаимодействия $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ и $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ в слоях ферромагнитны, в то время как взаимодействия между катионами Mn^{2+} и Fe^{3+} вдоль c -оси являются антиферромагнитными. Поскольку количество катионов Mn^{2+} в 2 раза больше числа Fe^{3+} -катионов (половина слоя занята катионами Sb^{5+}), ожидаемый результирующий ферримагнитный момент должен быть равен $5\mu_B/mol$. По данным [27] намагниченность ильменита Mn_2FeSbO_6 при 10 К в поле 50 кОе при отсутствии насыщения соответствует $4.35\mu_B$, что подтверждает ферримагнитную природу соединения.

Результаты измерений намагниченности σ $Mn_3FeTiSbO_9$ и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ в магнитном поле 5 кОе и ас-восприимчивости χ' в интервале температур 5–400 К приведены на рис. 4, 5. Видно, что при охлаждении образцов от 400 К наблюдаются быстрый рост намагниченности до достижения максимальных значений и дальнейшее их снижение. Из зависимости $\sigma = f(H)$ (вставка a на рис. 4) следует, что при 5 К намагниченность $Mn_3FeTiSbO_9$ при 50 кОе достигает $0.88\mu_B$ на молекулу $MnFe_{0.33}Ti_{0.33}Sb_{0.33}O_3$ (27.61 emu/q). Для $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ максимальное значение σ значительно ниже. Обе зависимости $\sigma = f(H)$ имеют S -образный вид при отсутствии коэрцитивности.

Из вставки b на рис. 4 следует, что $Mn_3FeTiSbO_9$ при 290 К обладает ферромагнитными свойствами с остаточной намагниченностью 0.27 emu/g , что соответствует $0.026\mu_B$ на формулу. Поскольку T_N ильменита Mn_2FeSbO_6 составляет 268 К [17], а при разбавлении ТР диамагнитным катионом Ti^{4+} она должна уменьшиться, остаточный ферромагнетизм при 290 К следует отнести к примесным фазам $Mn_2Sb_2O_7$ или $Mn_{1.85}Fe_{2.15}O_4$.

Согласно [28], χ для $Mn_2Sb_2O_7$ следует закону Кюри–Вейсса в области 50–300 К с эффективным магнитным моментом $\mu = 5.92\mu_B$ и константой $\Theta = -48.9\text{ K}$. Значение μ точно соответствует μ_{theor} для катиона Mn^{2+} ($S = 5/2$), отрицательное значение Θ указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. Температура T_N установлена равной 13 К,

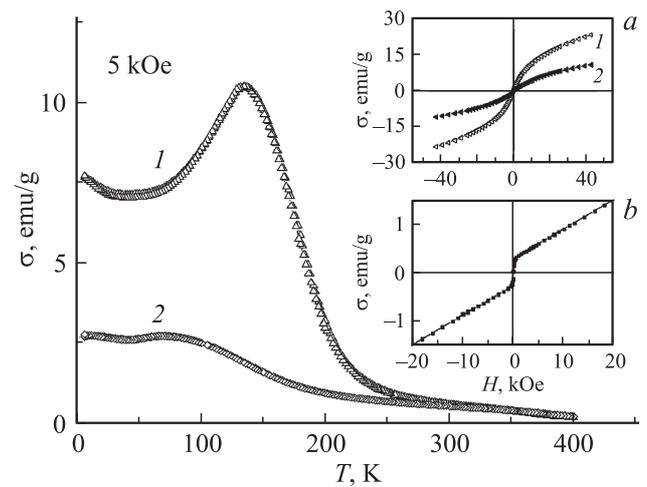


Рис. 4. Зависимости намагниченности σ в магнитном поле 5 кОе для $Mn_3FeTiSbO_9$ (1) и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ (2) от температуры в интервале 5–400 К. На вставках — зависимости σ от напряженности магнитного поля при 5 К для $Mn_3FeTiSbO_9$ (1) и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ (2) (вставка a) и при 290 К для $Mn_3FeTiSbO_9$ (вставка b).

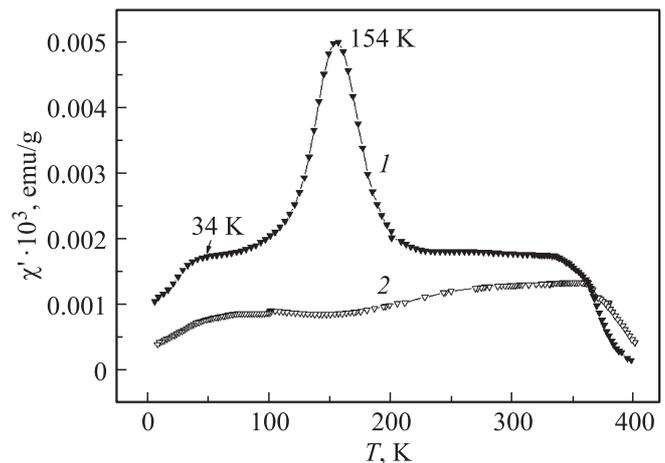


Рис. 5. Зависимости ас-восприимчивости χ' от температуры для $Mn_3FeTiSbO_9$ (1) и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ (2).

ниже 55 К на зависимости $\chi(T)$ присутствуют эффекты ближнего порядка. Учитывая высокий уровень магнитной восприимчивости $Mn_3FeTiSbO_9$, можно сделать вывод, что присутствие $Mn_2Sb_2O_7$ оказывает минимальное воздействие на магнитные характеристики ТР. Поскольку вторая примесная фаза, $Mn_{1.85}Fe_{2.15}O_4$, по составу близка к ферримагнитной шпинели Mn_2FeO_4 , имеющей $T_N = 412\text{ K}$ [29], вполне вероятно, что спонтанный момент при 290 К отражает присутствие данного двойного оксида.

Если считать, что в $Mn_3FeTiSbO_9$ и $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ катионы Ti^{4+} занимают позиции B -слоя, то данные ТР следует рассматривать как разупорядоченные ильмениты, в которых происходит чередование Mn^{2+} -слоев со слоями более сложного состава $Fe^{3+}-Ti^{4+}-Sb^{5+}$. Вследствие

изменения состава ТР за счет замещения части Fe^{3+} и Sb^{5+} диамагнитным катионом Ti^{4+} происходит введение магнитных вакансий в слой *B* структуры ильменита, что приводит к разбавлению данной магнитной подсистемы. По сравнению с $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ разбавление *B*-слоев в ТР $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ составляет 33%, а в $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ — 50%. Разбавленные магнитные подрешетки рассматриваются в рамках магнитной перколяционной теории [30]. В результате разбавления системы диамагнитным катионом или вакансией температура магнитного фазового перехода уменьшается и достигает нуля при достижении значения порога перколяции $X_C = N_V/N_M$, где N_M — общее число узлов в решетке, N_V — число не занятых примесями узлов. При $X > X_C$ объект может рассматриваться как упорядоченный перколяционный магнетик, в то время как при $X < X_C$ магнитные свойства системы определяются кластерными образованиями с нескомпенсированными моментами. Таким образом, для объяснения наблюдаемых магнитных свойств ТР представляется целесообразным предположить, что в магнитном поле в слоях $\text{Fe}^{3+}-\text{Ti}^{4+}-\text{Sb}^{5+}$ происходит образование участков-кластеров с ферромагнитно-упорядоченными катионами Fe^{3+} . Наличие достаточного количества подобных областей может обусловить возникновение, как и в $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$, межплоскостного антиферромагнитного упорядочения и результирующего спонтанного магнитного момента.

На рис. 5 представлены температурные зависимости действительной χ' части ас-восприимчивости ТР. На зависимостях наблюдаются перегибы с резким возрастанием χ' при ~ 350 К, интенсивный максимум при 154 К и низкотемпературная аномалия ниже 50 К для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$. Высокотемпературный переход обусловлен ферримагнитным упорядочением примесной фазы $\text{Mn}_{1.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$, пик при 154 К для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ — переходом данного ильменита в магнитоупорядоченное состояние, характеризующееся спонтанным магнитным моментом, перегиб при 34 К — переходом системы в спин-стекольное состояние. Для $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ зависимость $\chi' = f(T)$ менее информативна, что обусловлено более слабой магнитной природой этого ТР (низкой концентрацией магнитных катионов Fe^{3+}). Однако присутствие ферромагнитной примесной фазы $\text{Mn}_{1.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ в этом образце также очевидно.

Температуры магнитных фазовых переходов в $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ были установлены на основе зависимости $d\chi'/dT = f(T)$ (рис. 6). На кривой наряду с ярко выраженными минимумами при 369 и 171 К наблюдаются два максимума при 138 и 32 К. Отметим, что минимумы рассматриваемой функции обычно относят к переходам типа парамагнетик–ферромагнетик или парамагнетик–ферримагнетик (в общем случае отражают переход из парамагнитного состояния в состояние со спонтанной намагниченностью). В то же время перегиб ниже 100 К, по-видимому, можно связать с магнитной фрустрацией и переходом образца в спинстекольное состояние.

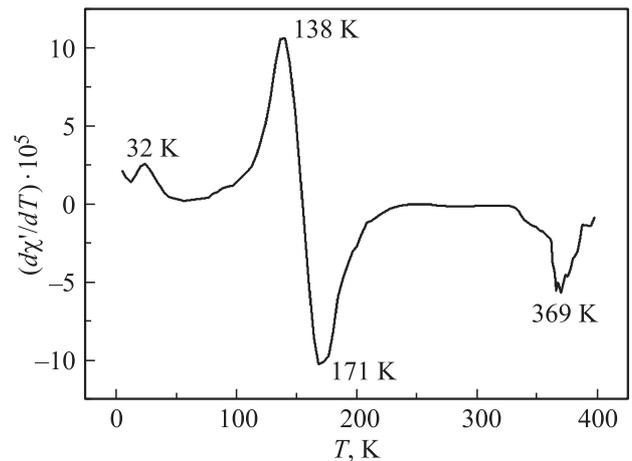


Рис. 6. Зависимость $d\chi'/dT$ от температуры для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$.

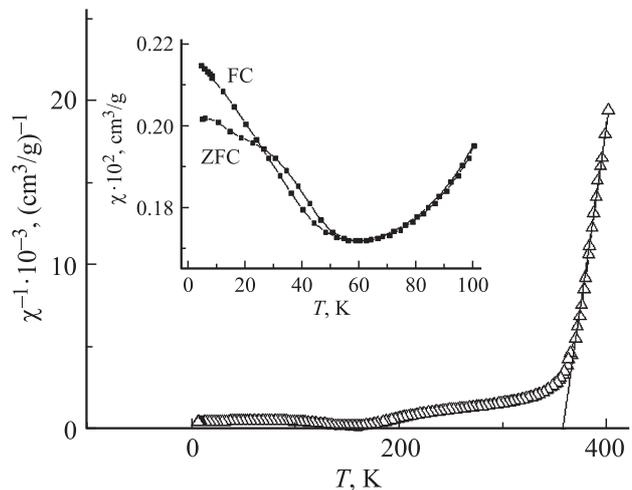


Рис. 7. Зависимость $\chi^{-1} = f(T)$ в магнитном поле 500 Ое для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$. На вставке — ZFC- и FC-кривые зависимостей $\chi = f(T)$ для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ в интервале 5–100 К.

Таким образом, результаты измерений dc- и ас-восприимчивости позволяют сделать вывод, что ильменит $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ является перколяционным ферримагнетиком с $T_N = 171$ К. Отметим, что ранее [23] точка данного магнитного перехода, установленная из зависимости $d\sigma/dT$ в магнитном поле 5 кОе, соответствовала 180 К. T_N примесной ферримагнитной фазы $\text{Mn}_{2.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_4$ составляет 369 К. Выше этой температуры $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ и $\text{Mn}_4\text{FeTi}_2\text{SbO}_{12}$ обладают парамагнитными свойствами (рис. 7). На вставке к рис. 7 приведена зависимость $\chi = f(T)$ для $\text{Mn}_3\text{FeTiSbO}_9$ в магнитном поле 500 Ое в области температур 5–100 К, из которой следует наличие небольшого расхождения между ZFC- и FC-кривыми χ в диапазоне 5–50 К. Это свидетельствует о переходе системы в состояние с магнитной фрустрацией.

ТР $Mn_4FeTi_2SbO_{12}$ в рамках предлагаемой модели может рассматриваться как магнетик с концентрацией магнитных кластеров ниже порога перколяции.

Авторы выражают благодарность И.В. Николаенко за проведение элементного EDX-анализа.

Список литературы

- [1] Y. Ishikawa, S.I. Akimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**, 1110 (1958).
- [2] N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim, H.Y. Kim, D.R. Lee. *Mater. Chem. Phys.* **87**, 5 (2004).
- [3] K.P. Surendran, A. Wu, P.M. Vilarinho, V.M. Ferreira. *J. Appl. Phys.* **107**, 114 112 (2010).
- [4] D.-U Kim, M.-S. Gong. *Sensors Actuators B* **110**, 321 (2005).
- [5] Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров. *Магнитная нейтронография*. М. Наука. 1966. 532 с.
- [6] Ю.Н. Веневцев, С.А. Федулов, З.И. Шапиро, В.П. Клюев. *Титанат бария*, Наука. М. 1973. С. 118.
- [7] J. Ko, C.T. Prewitt. *Phys. Chem. Miner.* **15**, 355 (1988).
- [8] C.J. Fennie. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167 203 (2008).
- [9] T. Varga, A. Kumar, E. Vlahos. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047 601 (2009).
- [10] A. Aimi, T. Katsumata, D. Mori, D. Fu, M. Itoh, T. Kyômen, K. Hiraki, T. Takahashi, Y. Inaguma. *Inorg. Chem.* **50**, 6392 (2011).
- [11] R.K. Pandey, H. Stern, W.J. Geerts. *Adv. Sci. Technol.* **54**, 216 (2008).
- [12] P.B. Moore. *Arkiv Miner Geol.* **4**, 449 (1967).
- [13] P.B. Moore. *Amer. Mineralog.* **53**, 1104 (1968).
- [14] G.V. Bazuev, B.G. Golovkin, N.V. Lukin, N.I. Kadyrova, Yu.G. Zainulin. *J. Solid State Chem.* **124**, 333 (1996).
- [15] Г.В. Базуев, Б.Г. Головкин, Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зуйнулин. *ДАН* **353**, 622 (1997).
- [16] R. Mathieu, S.A. Ivanov, G.V. Bazuev, M. Hudl, P. Lazor, I.V. Solovyev, P. Nordblad. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 202 505 (2011).
- [17] M. Hudl, R. Mathieu, P. Nordblad, S.A. Ivanov, G.V. Bazuev, P. Lazor. *J. Magn. Magn. Mater.* **331**, 19 (2013).
- [18] M.-R. Li, D. Walker, M. Retuerto, T. Sarkar, J. Hadermann, P.W. Stephens, M. Croft, A. Ignatov, C.P. Grams, J. Hemberger, I. Nowik, P.S. Halasyamani, T.T. Tran, S. Mukherjee, T.S. Dasgupta, M. Greenblatt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8406 (2013).
- [19] Г.В. Базуев, Ю.Г. Зайнулин. Тр. 18-го Междунар. междисциплинар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ОДРО-18). В. 18. Фонд науки и образования, Ростов н/Д (2015). Т. 1. С. 20.
- [20] M.-R. Li, M. Retuerto, Z. Deng, P.W. Stephens, M. Croft, Q. Huang, H. Wu, X. Deng, G. Kotliar, J. Sanchez-Benitez, J. Hadermann, D. Walker, M. Greenblatt. *Angew. Chem.* **127**, 12 237 (2015).
- [21] M.-R. Li, M. Retuerto, D. Walker, T. Sarkar, P.W. Stephens, S. Mukherjee, T.S. Dasgupta, J.P. Hodges, M. Croft, C.P. Grams, J. Hemberger, J. Sánchez-Benítez, A. Huq, F.O. Saouma, J.I. Jang, M. Greenblatt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 10 774 (2014).
- [22] M.-R. Li, M. Croft, P.W. Stephens, D. Vanderbilt, M. Retuerto, Z. Deng, C.P. Grams, J. Hemberger, J. Hadermann, W.-M. Li, C.-Q. Jin, F.O. Saouma, J.I. Jang, H. Akamatsu, V. Gopalan, D. Walker, M. Greenblatt. *Adv. Mater.* **27**, 2177 (2015).
- [23] Г.В. Базуев, А.В. Королев, И.В. Николаенко, Б.Г. Головкин. *ДАН* **462**, 546 (2015).
- [24] H.G. Scott. *J. Solid. State Chem.* **66**, 171 (1987).
- [25] G.V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, B.G. Golovkin. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 2657 (2013).
- [26] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [27] R. Mathieu, S.A. Ivanov, I.V. Solovyev, G.V. Bazuev, P. Anil Kumar, P. Lazor. *P. Nordblad. Phys. Rev. B* **87**, 014 408 (2013).
- [28] J.N. Reimers, J.E. Greedan, C.V. Stager, M. Bjorgvinnsen. *Phys. Rev. B* **47**, 5691 (1991).
- [29] A. Murasik, G. Roullet. *J. Phys. (France)* **25**, 522 (1964).
- [30] I.Y. Korenblit, E.F. Shender, B.I. Shklovskii. *Phys. Lett. A* **46**, 275 (1973).