

06

## Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединения $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$

© Т.В. Дрокина<sup>1</sup>, Г.А. Петраковский<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>1,2,3</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2017 г.)

Описаны условия синтеза и результаты экспериментального исследования кристаллической структуры и магнитных свойств нового магнитного соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ . Методом рентгеновской дифракции установлено, что кристаллическая структура исследуемого образца описывается ромбической пространственной группой  $Pcnb$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9.8115(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 13.5106(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.31302(9) \text{ \AA}$  и имеет место атомный беспорядок в распределении ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  по пяти структурным позициям. Результаты магнитных измерений в низкотемпературной области показывают излом на температурной зависимости магнитного момента и его зависимость от магнитной предыстории образца. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что при понижении температуры происходит переход из парамагнитного состояния в спинстекольное магнитное состояние, характеризуемое температурой замерзания  $T_f = 4.5 \text{ K}$  в образце с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием в спиновой системе. Варьирование химического давления при замещении редкоземельного иона  $R \rightarrow \text{Yb}$  в системе  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  не изменяет симметрию кристаллической решетки и магнитное состояние.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45557.209

### 1. Введение

В связи с неослабевающим интересом к поиску новых материалов, перспективных для использования в различных областях техники и химической промышленности, синтез веществ с разнообразными магнитными свойствами и типами магнитного упорядочения остается одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. В этом аспекте представляет интерес разработка и создание магнитных материалов, в том числе оксидных соединений, содержащих редкоземельные магнитные ионы и ионы переходных металлов и характеризующихся конкуренцией магнитных взаимодействий.

Известно, что новые магнитные соединения с общей формулой  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  (редкоземельный ион  $R^{3+} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ), кристаллическая симметрия которых описывается ромбической пространственной группой  $Pcnb$ , характеризуются атомным беспорядком в распределении магнитных ионов железа по различным структурным позициям и обладают магнитным состоянием спинового стекла [1–5]. Представляет интерес варьирование химического состава в системе  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$ , структурная и магнитная характеристика образцов с катионным замещением, приводящим к изменению химического давления.

В настоящей работе авторы приводят результаты синтеза и изучения свойств нового магнитного материала  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ . Представлены результаты рентгеновских и магнитных измерений.

### 2. Синтез образцов и техника эксперимента

Соединение  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  получено реакцией в твердой фазе из смеси окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  при следующем соотношении, масс. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 25.2;  $\text{TiO}_2$  — 12.6;  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  — 62.2. Образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1.5–2.0 мм, подвергались высокотемпературной обработке при температурах 1200–1250°C и нормальном давлении. Процедура синтеза включает четыре отжига с промежуточным мокрым помолом в спиртовой среде и повторными этапами прессования. Химический и фазовый состав полученных образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  получена на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и излучения линии  $\text{CuK}\alpha$ . В эксперименте использовалась методика переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS). Время экспозиции увеличивалось с увеличением угла  $2\theta$ , приводя к значительному улучшению качества отснятой рентгенограммы [6–8]. Как правило, на полуширине пика (FWHM) должно укладываться 5–8 экспериментальных точек. Однако пики значительно уширяются с увеличением угла  $2\theta$ . Поэтому шаг был увеличен в высокоугловых областях  $2\theta$  с целью уменьшения затрат времени эксперимента [9]. Далее экспериментальные данные были конвертированы в один

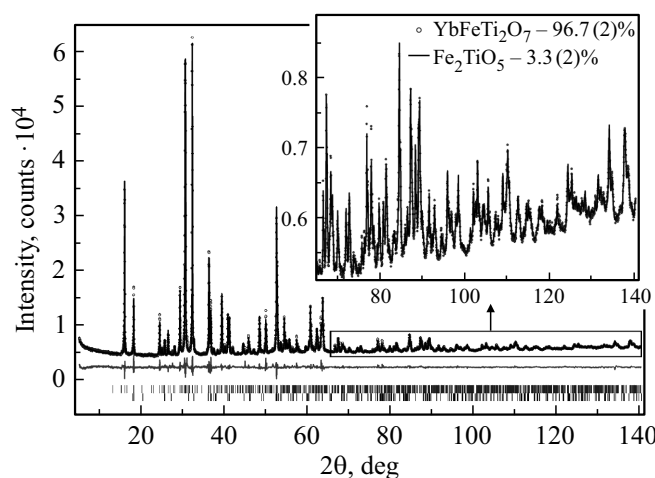
общепринятый в рентгенографии XUE файл, содержащий координаты  $2\theta_i$ , интенсивность  $I_i$  и стандартное отклонение  $\sigma(I_i)$  для каждой экспериментальной точки. Уточнение Ритвельда, реализованное, например в программе TOPAS 4.2 [10], учитывает стандартное отклонение каждой точки посредством расчета веса для каждой точки  $w_i = 1/\sigma(I_i)^2$ . Таким образом, увеличение времени экспозиции для точки приводит к уменьшению стандартного отклонения  $\sigma(I_i)$ , и как следствие, к большему ее весу  $w_i$  в уточнении методом наименьших квадратов. 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  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  была снята по методике VCT/VSS и разбита на четыре части:  $5\text{--}38.7^\circ$  (экспозиция в точке 3 s, шаг  $0.016^\circ$ );  $38.7\text{--}61.6^\circ$  (экспозиция в точке 9 s, шаг  $0.024^\circ$ );  $61.6\text{--}97.5^\circ$  (экспозиция в точке 15 s, шаг  $0.032^\circ$ );  $97.5\text{--}140^\circ$  (экспозиция в точке 24 s, шаг  $0.040^\circ$ ). Общее время эксперимента составило 16 h. Разбиение эксперимента на части было проведено в программе XRD Wizard [9]. Положение пиков определялось в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемого Bruker.

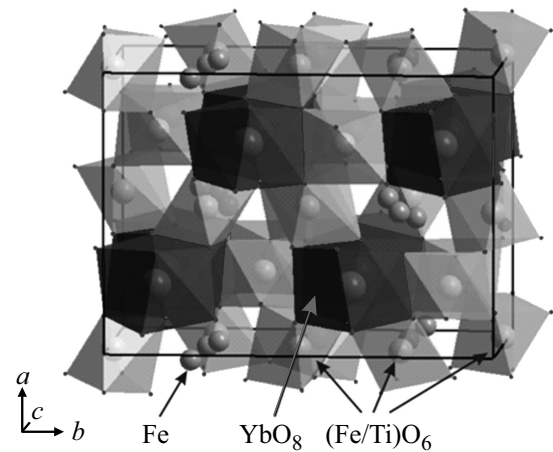
Эксперименты по определению температурного поведения магнитного момента выполнены на магнитометре MPMS-XL Сибирского федерального университета в интервале температур  $2\text{--}300\text{ K}$  в магнитном поле  $500\text{ Oe}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

Структурные свойства поликристаллического соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  изучены методом рентгеновской дифракции, рентгенограмма показана на рис. 1. Данные



**Рис. 1.** Рентгенограмма поликристаллического соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре. Разностная рентгенограмма — нижняя кривая. Исследуемое вещество содержит 5.87% примеси состава  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ .



**Рис. 2.** Кристаллическая структура соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ .

рентгеновского исследования синтезированного образца свидетельствуют о том, что кроме основной фазы  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  исследуемый образец содержит в небольшом количестве (3.3(2)%) примесь состава  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ .

Так как исследуемое соединение изоструктурно  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  [11], то в качестве начальной модели кристаллической структуры материала  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  была взята структура соединения  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ . Согласно данным рентгеновского исследования, кристаллическая симметрия образца  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре описывается ромбической пространственной группой  $Pcnb$ . Следует отметить, что ион  $\text{Yb}^{3+}$  обладает наименьшим ионным радиусом ( $R = 1.00\text{ \AA}$  [12]) среди магнитных редкоземельных ионов. Сравнение с другими известными соединениями системы  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  [1–5] показывает, что изменение химического давления, вызванного катионным замещением  $R \rightarrow \text{Yb}$ , а также  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Lu}$ , не изменяет симметрию кристаллической решетки цирконолитов.

**Таблица 1.** Основные кристаллографические характеристики  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  и параметры рентгеновского эксперимента

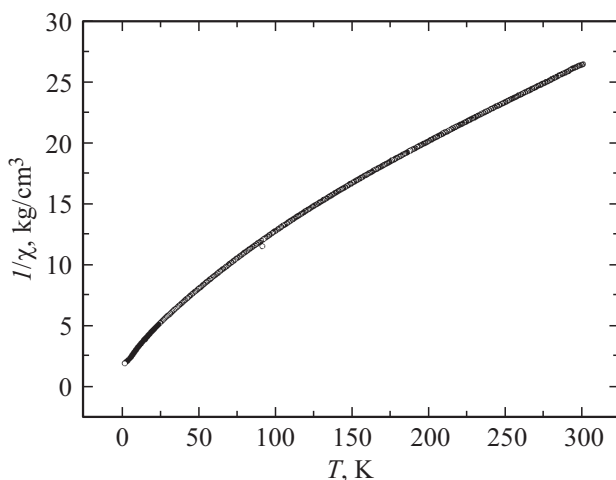
Пространственная группа	$Pcnb$
$a, \text{ \AA}$	9.8115(1)
$b, \text{ \AA}$	13.5106(2)
$c, \text{ \AA}$	7.31302(9)
$V, \text{ \AA}^3$	969.41(2)
$Z$	8
$D_x, \text{ g/cm}^3$	5.963
$\mu, \text{ mm}^{-1}$	84.016
$2\theta$ -интервал, $^\circ$	5–140
Число рефлексов	927
Число уточняемых параметров	74
$R_{wp}, \%$	1.911
$R_{exp}, \%$	0.671
$R_p, \%$	1.751
$GOF (\chi^2)$	2.850

**Таблица 2.** Координаты атомов, заселенности позиций  $p$  и тепловые параметры  $B_{iso}$  в соединении  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ 

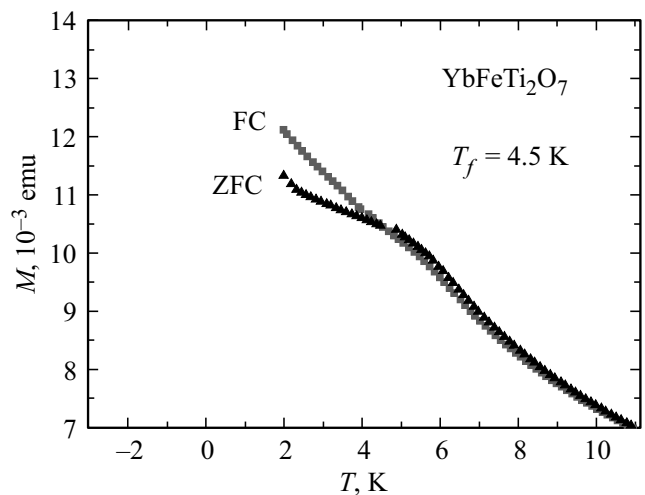
Атом	Кратность позиции	$x$	$y$	$z$	$p$	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Yb	8	0.2459 (3)	0.13233 (12)	0.0040 (5)	1	0.57 (8)
Ti1	8	0.2454 (11)	0.3847 (4)	0.4867 (12)	0.94 (2)	0.5 (1)
Fe1	8	0.2454 (11)	0.3847 (4)	0.4867 (12)	0.06 (2)	0.5 (1)
Ti2	4	0.5	0.25	0.248 (3)	0.59 (5)	0.5 (2)
Fe2	4	0.5	0.25	0.248 (3)	0.41 (5)	0.5 (2)
Ti3	8	0.0060 (8)	0.4858 (4)	0.2548 (17)	0.77 (3)	0.9 (2)
Fe3	8	0.0060 (8)	0.4858 (4)	0.2548 (17)	0.23 (3)	0.9 (2)
Fe	4	0	0.25	0.327 (2)	0.78	0.7 (2)
Fei	8	0.025 (6)	0.278 (4)	0.175 (9)	0.11	0.7 (2)
O1	8	0.1624 (9)	0.3909 (11)	0.248 (6)	1	1.0 (2)
O2	8	0.4027 (19)	0.1112 (15)	0.252 (6)	1	1.0 (2)
O3	8	0.109 (2)	0.1509 (10)	0.245 (5)	1	1.0 (2)
O4	8	0.366 (4)	0.277 (3)	0.449 (5)	1	1.0 (2)
O5	8	0.370 (4)	0.280 (3)	0.060 (5)	1	1.0 (2)
O6	8	0.374 (3)	0.494 (2)	0.427 (4)	1	1.0 (2)
O7	8	0.381 (3)	0.483 (2)	0.050 (4)	1	1.0 (2)

Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента для соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  представлены в табл. 1. Координаты атомов и результаты уточнения заселенностей позиций атомов  $p$  в материале  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  содержатся в табл. 2. На рис. 2 приведена кристаллическая структура соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ . Из табл. 2 следует, что в кристаллической структуре  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  имеется пять неэквивалентных позиций атомов железа, причем три из них являются смешанными (Fe/Ti). Это способствует их хаотическому заселению ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Всего в элементарной кристаллической ячейке исследуемого соединения содержится  $0.94 \times 8 + 0.59 \times 4 + 0.77 \times 8 = 16$  атомов титана Ti и  $0.06 \times 8 + 0.41 \times 4 + 0.23 \times 8 + (0.78 \times 4 + 0.11 \times 8) = 8$  атомов железа Fe.



**Рис. 3.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ , охлажденного в поле  $H = 0.05$  Т. Масса образца  $m = 0.045$  г. Асимптотическая температура Нееля  $\theta = -127$  К.



**Рис. 4.** Низкотемпературная зависимость магнитного момента  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ , полученная в двух режимах измерения: FC — охлаждение образца в магнитном поле  $H = 0.05$  Т и ZFC — охлаждение без поля ( $H = 0$ ). Измерения проведены в магнитном поле  $H = 0.05$  Т. Масса образца  $m = 0.045$  г. Температура заморозки  $T_f = 4.5$  К.

Таким образом, учитывая относительные заселенности индивидуальных позиций, суммарную формулу можно записать в виде  $\text{YbFe}_{1.00(5)}\text{Ti}_{2.00(5)}\text{O}_7$ .

Ионы титана в многоатомном кристалле  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  находятся в диамагнитном состоянии  $\text{Ti}^{4+}$ . Магнитная подсистема изучаемого соединения формируется ионами двух типов: редкоземельными ионами иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  (электронная конфигурация  $4f^{14}6s^2$ ) и ионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ ). На рис. 3 и 4 представлены результаты магнитных измерений соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ .

**Таблица 3.** Значения асимптотической температуры Нееля  $\theta$ , константы Кюри–Вейсса  $C$  в законе Кюри–Вейсса, расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$

Соединение	$\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$
Значение температуры замерзания $T_f$ , К	4.5
Значение асимптотической температуры Нееля $\theta$ , К	-127
Константа Кюри–Вейсса $C$ , К	0.016
$\mu_{\text{eff cal}} = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2}$ , где $\mu_i = g_i [J_i(J_i + 1)]^{1/2}$ , $\mu_B$	7.49
$\mu_{\text{eff exp}}$ , $\mu_B$	7.48

Температурный ход обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  в диапазоне температур 2–300 К при условии охлаждения образца в магнитном поле  $H = 500$  Ое показан на рис. 3. Анализ температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в высокотемпературной области ( $T > 100$  К) показал, что она описывается законом Кюри–Вейсса. В образце в области высоких температур реализуется парамагнитное состояние, характеризуемое отрицательной асимптотической температурой Нееля  $\theta = -127$  К, что свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии в сложной магнитной подсистеме исследуемого образца с  $d$ - и  $f$ -элементами. В табл. 3 приведены экспериментальные значения асимптотической температуры Нееля  $\theta$ , константы Кюри–Вейсса  $C$  в законе Кюри–Вейсса, расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для интервала температур, в котором магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса. Расчетное значение эффективного магнитного момента формульной единицы  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ :  $\mu_{\text{eff cal}} = 7.48 \mu_B$  ( $\mu_{\text{eff cal}}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91 \mu_B$  и  $\mu_{\text{eff cal}}^{\text{Yb}^{3+}} = 4.59 \mu_B$ ). Константа Кюри–Вейсса  $C = 0.016$  К, что соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение)  $\mu_{\text{eff exp}} = 4.58 \mu_B$ . Определенная из экспериментальных данных величина эффективного магнитного момента сравнима с его расчетным числовым значением.

Магнитные измерения, результаты которых приведены на рис. 4, показывают, что ниже температуры  $T_f = 4.5$  К температурная зависимость магнитного момента  $M(T)$  образца  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  зависит от предыстории: проводилось ли охлаждение в магнитном поле  $H = 0.05$  Т или без него. Таким образом, наблюдаемые зависимости  $M(T)$  показывают, что при низких температурах ( $T < T_f = 4.5$  К) имеется несколько значений магнитного момента в зависимости от условий охлаждения образца. Необходимо отметить, что результаты магнитных измерений в области низких темпера-

тур характерны для образцов с магнитным состоянием спинового стекла. По-видимому, атомный беспорядок в распределении железа в кристаллической решетке и случайно изменяющиеся взаимодействия магнитных атомов приводят к образованию при температурах ниже температуры замерзания  $T_f = 4.5$  К спинстекольного магнитного состояния.

Полученные экспериментальные данные, характеризующие магнитные свойства исследуемого соединения, согласуются с результатами экспериментов, выполненных на различных образцах при замещении редкоземельного катиона  $R^{3+}$  в системе  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$ , где  $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tu}, \text{Tb}, \text{Lu}$  [1–5].

На основании указанных выше особенностей распределения ионов железа в кристаллической решетке, данных магнитных измерений и сравнения со свойствами других соединений ряда  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tu}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ), можно предположить в образце  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  при температуре ниже  $T_f = 4.5$  К формирование „замороженного“ пространственного распределения ориентаций спиновых магнитных моментов, обусловленного наличием в системе хаотически расположенных магнитных моментов, конкурирующих взаимодействий и, по-видимому, вызванной ими фрустрации магнитных моментов. Отметим, что оценка уровня фрустраций ( $F = |\theta|/T_f$  [13]) показывает высокое его значение, равное 28.2.

Таким образом, как симметрия кристаллической решетки, так и магнитное состояние в системе  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tu}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ) не зависят от ионного радиуса редкоземельного иона. Формирование магнитных свойств в  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  как одного из представителей ряда соединений с общей формулой  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  обусловлено сложной игрой конкурирующих обменных взаимодействий между магнитными атомными соседями.

## 4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано новое магнитное соединение  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ .

Определена кристаллическая структура и доказана неэквивалентность кристаллографических позиций высокоспинового катиона  $\text{Fe}^{3+}$  и наличие атомного беспорядка в его распределении в кристаллической решетке  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре. С учетом относительных заселенностей индивидуальных позиций, кристаллохимическая формула исследуемого соединения имеет вид:  $\text{Yb}^{3+}\text{Fe}_{1.00(5)}^{3+}\text{Ti}_{2.00(5)}^{4+}\text{O}_7^{2-}$ .

Исследование магнитных свойств в интервале температур 2–300 К показало, что парамагнитное состояние при температурах выше 100 К описывается законом Кюри–Вейсса и характеризуется отрицательным значением асимптотической температуры Нееля, свидетельствующей о преимущественно антиферромагнитном обменном взаимодействии в спиновой системе соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$ . В области низких температур имеет

место зависимость намагниченности образца не только от температуры, но и от условий охлаждения (в магнитном поле и без поля). На основании совокупности полученных экспериментальных данных и сравнения со свойствами других ранее изученных соединений ряда  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ) предполагаем, что в магнетике  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  реализуется магнитное состояние спинового стекла с температурой замерзания  $T_f = 4.5 \text{ K}$ .

Экспериментальные данные также свидетельствуют, что варьирование химического давления за счет катионного замещения  $R^{3+}$  в системе  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  не приводит к изменениям симметрии кристаллической структуры и, по-видимому, магнитного состояния.

Полученный новый магнитный материал расширяет класс соединений с высоким уровнем фрустрации и требует проведения дальнейших исследований.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] T. Drokina, G. Petrakovskii, M. Molokeev, A. Arauzo, J. Bartolome. Phys. Procedia **12**, 580 (2015).
- [4] T. Drokina, G. Petrakovskii, D. Velikanov, M. Molokeev. Solid State Phenomena **215**, 470 (2014).
- [5] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, М.С. Молокеев, Д.А. Великанов, О.Н. Плетнев, О.А. Баюков. ФТТ **55**, 1922 (2013).
- [6] I.C. Madsen, R.J. Hill. Adv. X-ray Anal. **35**, 39 (1992).
- [7] I.C. Madsen, R.J. Hill. J. Appl. Cryst. **27**, 385 (1994).
- [8] W.I.F. David. Abstract P2.6, NIST Special Publication **846**, 210 (1992).
- [9] Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2002–2007).
- [10] Bruker AXS: TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [11] Е.А. Генкина, В.И. Андрианов, Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, Б.А. Максимов, Р.А. Тамазян. Кристаллография **36**, 1408 (1991).
- [12] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. Наука, М. (1965).
- [13] J.A. Mydosh. Spin-Glasses: An Experimental Introduction, Taylor and Francis, N. Y. (1993). 268 p.