

05,04

## Соединение $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ : синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства

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

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

<sup>2</sup> Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 19 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 19 ноября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Поликристаллические образцы  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  получены твердофазным синтезом и исследованы методами рентгеновской дифракции, гамма-резонанса и СКВИД-метрии. Представлены характеристики структурных свойств, свидетельствующие о распределении атомов железа по неэквивалентным кристаллографическим позициям и о неравномерном заполнении ими смешанных с титаном позиций.

Спиновая неупорядоченность, образованная смешением магнитных и немагнитных ионов, пространственная неоднородность взаимодействий, определяющих магнитную структуру в кристалле, приводит к образованию конкурирующих обменных магнитных взаимодействий между ближайшими соседями, фрустрации магнитных связей и отсутствию дальнего магнитного порядка. Показано, что температурная зависимость статической магнитной восприимчивости в области низких температур имеет особенности, характерные для магнитного состояния спинового стекла.

**Ключевые слова:** фрустрированные магнетики, кристаллическая структура, спиновая неупорядоченность, статические магнитные свойства, спиновое стекло.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49006.630

### 1. Введение

В последнее время активно ведутся исследования фрустрированных магнитных систем с различными магнитными свойствами, формированием необычного основного магнитного состояния [1–5], что стимулирует поиск новых магнитных материалов. Внимание исследователей физики конденсированного состояния привлекают соединения, содержащие редкоземельные металлы и переходные  $3d$ -металлы [5–8]. В сложных оксидных соединениях на основе  $3d$ - и  $4f$ -элементов существует большая вероятность образования конкурирующих магнитных взаимодействий, приводящих к фрустрации магнитных моментов.

Во фрустрированных магнетиках  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R$  — редкоземельный ион) с кристаллической структурой пирохлора в области низких температур реализуется основное состояние спинового льда, например, в соединениях  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [4,3]. Проявляется интерес к изучению влияния замещения отдельных ионов в спин-фрустрированных магнетиках на магнитные свойства [5].

Соединения с общей формулой  $R^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) обладают кристаллической структурой цирконолита, вызывая интерес исследователей наличием двух магнитных ионов, обогащающих спектр магнитных взаимодействий в кристалле, приводящих к их конкуренции в спиновой системе. Особенность кристаллической структуры цирконолита с неравно-

мерным распределением ионов железа по смешанным кристаллическим позициям способствует формированию магнитного спинстеклового состояния [7–10]. Такие соединения могут быть использованы как модельные материалы для понимания физики неупорядоченных структур, микромагнетизма и разработки новых типов устройств магнитной памяти.

Цель работы заключается в получении нового оксидного магнитного материала на основе  $3d$ - и  $4f$ -элементов состава  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  и экспериментальном изучении его структурных и магнитных свойств. В качестве редкоземельного иона в системе  $R\text{Fe}_3+\text{Ti}_2\text{O}_7$  выбран гольмий, обладающий одним из максимальных значений атомного магнитного момента среди всех элементов таблицы Менделеева.

### 2. Синтез образцов и техника эксперимента

Поликристаллическое соединение состава  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  было получено реакцией в твердой фазе из смеси оксидов высокой чистоты  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , взятых в стехиометрическом соотношении. Образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1.5–2.0 мм подвергались высокотемпературной обработке при температурах 1200–1250°C на воздухе. Процедура синтеза включает четыре отжига длительностью 24 h каждый с промежуточным мокрым помолом в спиртовой среде. Химиче-

ский и фазовый состав полученных образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение. В эксперименте использовалась методика переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS). Для улучшения качества снятой рентгенограммы время экспозиции увеличивалось с увеличением угла  $2\theta$  [11–13]. 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 [14]. Экспериментальные данные были конвертированы в один общепринятый в рентгенографии XUE файл, содержащий координаты  $2\theta_i$ , интенсивность  $I_i$  и стандартное отклонение  $\delta(I_i)$  для каждой экспериментальной точки. Уточнение Ритвельда, реализованное, например, в программе TOPAS 4.2 [15], учитывает стандартное отклонение каждой точки посредством расчета веса для каждой точки  $w_i = 1/\sigma(I_i)^2$ . Увеличение времени экспозиции для отдельной точки приводит к уменьшению стандартного отклонения  $\sigma(I_i)$ , и, как следствие, к большему ее весу  $w_i$  в уточнении методом наименьших квадратов. Таким образом, в методике VCT происходит выравнивание между собой весов слабых высокоугловых и сильных низкоугловых рефлексов в отличие от обычного эксперимента, где веса неравноценны и информация о структуре, содержащаяся в высокоугловой области, теряется.

Спектры ядерного гамма-резонанса регистрировались на спектрометре MC-1104Ем Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН при комнатной температуре с источником  $\text{Co}_{57}(\text{Cr})$  на порошках толщиной 5–10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  по естественному содержанию железа. Величины химических сдвигов приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$ .

Эксперименты по определению температурного поведения магнитного момента выполнены на магнитометре MPMS-XL Quantum design Сибирского федерального университета в интервале температур 2–300 К в следующих режимах: в методике ZFC (Zero-Field Cooling) образец охлаждался до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, затем включалось измерительное магнитное поле  $H = 500, 1000$  Ое и температура увеличивалась, при этом регистрировалась величина магнитного момента. В методике FC (Field Cooling) измерение магнитного момента осуществлялось при снижении температуры образца в присутствии магнитного поля  $H$ .

### 3. Экспериментальные результаты

Структурные свойства поликристаллического соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  изучены методами рентгеновской дифракции и ядерного гамма-резонанса.

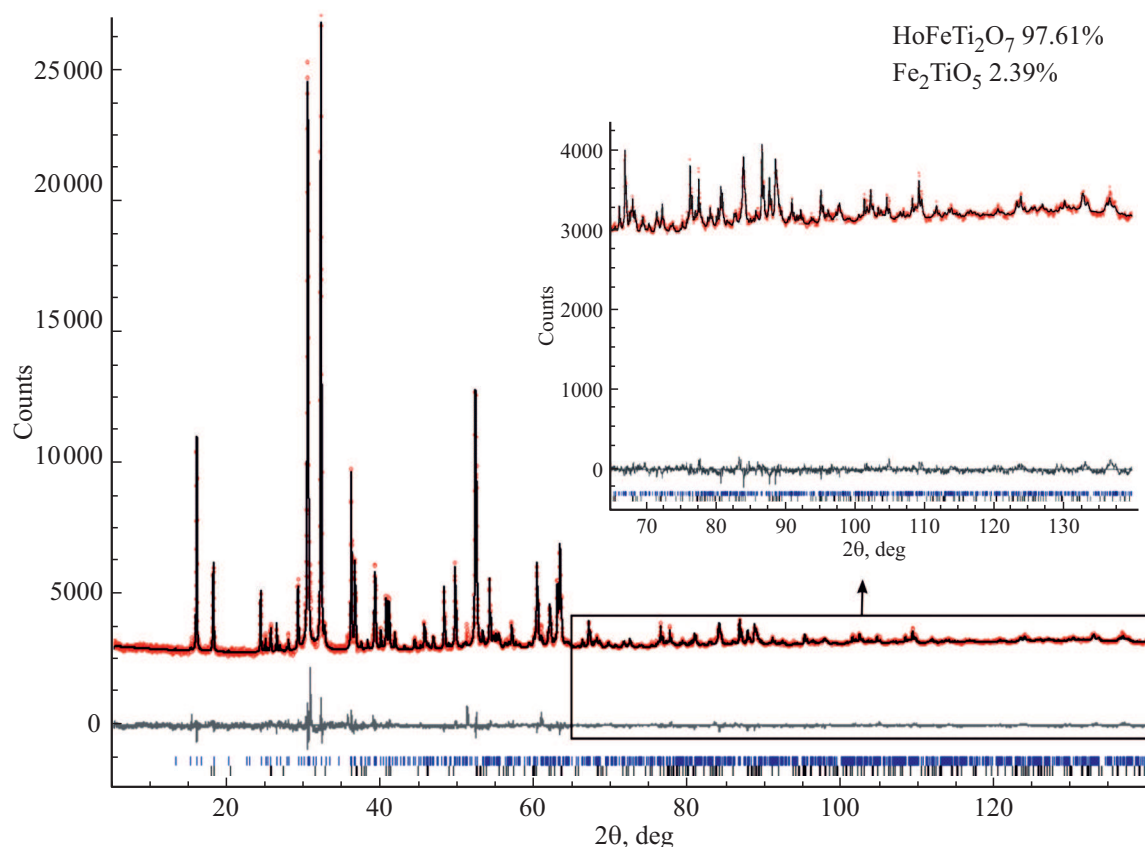
**Таблица 1.** Основные кристаллографические характеристики соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  и параметры рентгеновского эксперимента

	$\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$
Пространственная группа	$P_{cnb}$
$a, \text{Å}$	9.8353(2)
$b, \text{Å}$	13.5572(2)
$c, \text{Å}$	7.3497(1)
$V, \text{Å}^3$	980.01(3)
$Z$	8
$D_x, \text{g}/\text{cm}^3$	5.796
$\mu, \text{mm}^{-1}$	78.909
$2\theta$ -интервал, $^\circ$	5–140
Число рефлексов	939
Число уточняемых параметров	82
$R_{wp}, \%$	1.187
$R_{exp}, \%$	0.915
$R_p, \%$	1.657
$GOF(\chi)$	2.063
$R_{Bragg}, \%$	0.780

Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре показана на рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма исследуемого образца, полученная по методике VCT/VSS, была разбита на 4 части: 5–38.7 $^\circ$  (экспозиция в точке 3 s, шаг 0.016 $^\circ$ ); 38.7–61.6 $^\circ$  (экспозиция в точке 9 s, шаг 0.024 $^\circ$ ); 61.6–97.5 $^\circ$  (экспозиция в точке 15 s, шаг 0.032 $^\circ$ ); 97.5–140 $^\circ$  (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 [14]. Положение пиков определялось в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемой фирмой Bruker.

В ходе исследования замечено, что кроме основной фазы  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  исследуемый образец содержит в небольшом количестве (2.39%) примесь состава  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Отметим, что изучаемое соединение  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  изоструктурно соединению  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  [16]. Таким образом, в качестве начальной модели для анализа особенностей кристаллической структуры, а также определения заселенностей позиций в образце  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  взята структура соединения  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ . Основные кристаллографические характеристики соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  и параметры рентгеновского эксперимента приведены в табл. 1. Координаты атомов и результаты уточнения заселенностей кристаллических позиций атомов  $p$  в материале  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  содержатся в табл. 2.

Согласно полученным данным рентгеноструктурного анализа образец  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , как и ранее изученные соединения с общей формулой  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  (редкоземельный ион  $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) [8–10,17,18], при комнатной температуре имеет кристаллическую струк-



**Рис. 1.** Рентгенограмма поликристаллического соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре. Разностная рентгенограмма — нижняя кривая. Исследуемое вещество содержит 2.39% примеси состава  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ .

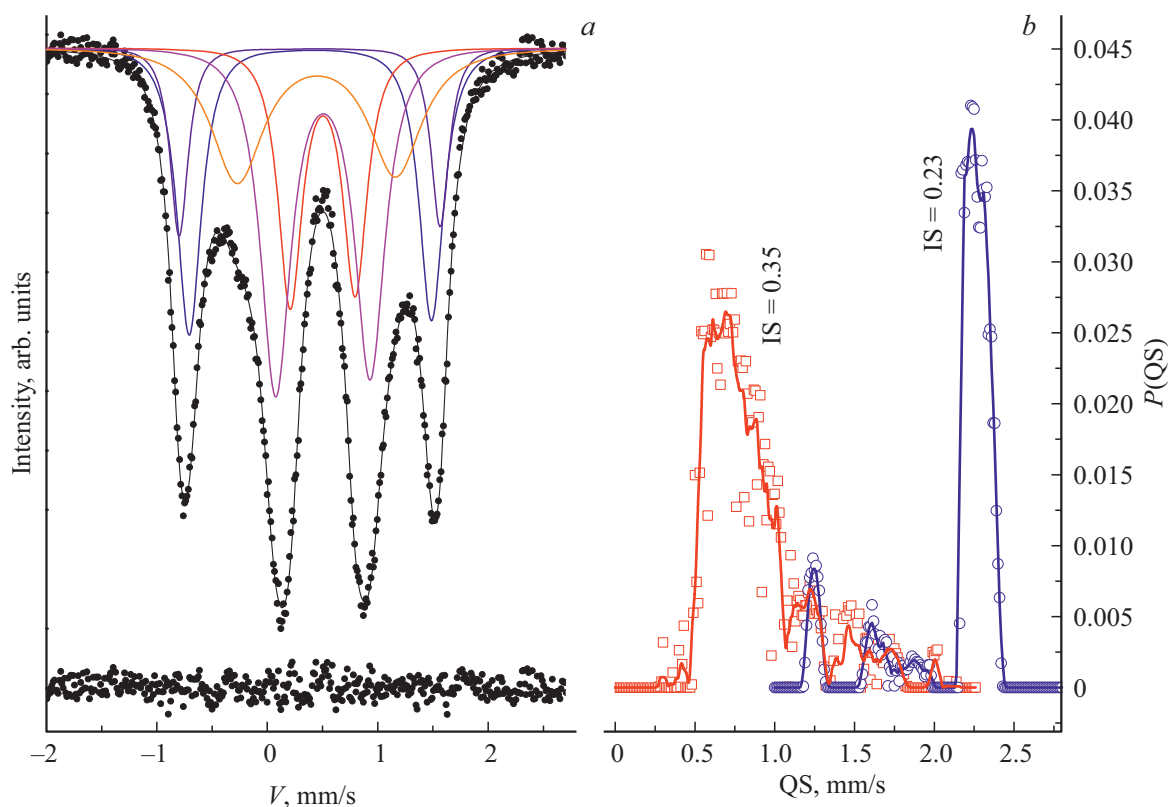
туру, описываемую центросимметричной ромбической сингонией с пространственной группой  $Pcnb$ .

Кристаллическая структура соединений  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$ , как и  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ , построена из четырех, пяти, шести и восьмивершинных координационных по кислороду поли-

эдров. В восьмивершиннике располагается редкоземельный ион. Железо занимает три близкие, но неэквивалентные кристаллографические позиции: катионы  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются в искаженном октаэдре, который можно условно представить в виде двух полиэдров: тетраэдра

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

Атом	Кратность позиции	$x$	$y$	$z$	$p$	$B_{\text{iso}}^*/B_{\text{eq}}$
Ho	8	0.2447 (5)	0.1321 (3)	0.0072 (6)	1	1.47 (10)
Ti1	8	0.2439 (12)	0.3855 (6)	0.4797 (10)	0.892 (42)	1.24 (18)
Fe1	8	0.2439 (12)	0.3855 (6)	0.4797 (10)	0.108 (42)	1.24 (18)
Ti2	4	0.5	0.25	0.249 (3)	0.21 (18)	1.8 (4)
Fe2	4	0.5	0.25	0.249 (3)	0.79 (18)	1.8 (4)
Ti3	8	0.0025 (11)	0.4891 (6)	0.253 (2)	1.00 (10)	2.1 (3)
Fe3	8	0.0025 (11)	0.4891 (6)	0.253 (2)	0.00 (10)	2.1 (3)
Fet	4	0	0.25	0.338 (3)	0.78	3.77 (3)
Fef	8	0.041 (8)	0.274 (6)	0.173 (12)	0.11	3.77 (3)
O1	8	0.1617 (12)	0.3871 (16)	0.242 (4)	1	1.20 (18)
O2	8	0.4142 (17)	0.1098 (17)	0.254 (5)	1	1.20 (18)
O3	8	0.112 (2)	0.1472 (12)	0.251 (5)	1	1.20 (18)
O4	8	0.386 (4)	0.280 (2)	0.448 (4)	1	1.20 (18)
O5	8	0.369 (3)	0.289 (3)	0.046 (4)	1	1.20 (18)
O6	8	0.369 (3)	0.497 (2)	0.430 (4)	1	1.20 (18)
O7	8	0.379 (4)	0.482 (2)	0.070 (4)	1	1.20 (18)



**Рис. 2.** *a* — мёссбауэровский спектр  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при температуре  $T = 300$  К. *b* — распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ .

с ионом  $\text{Fe}_t$  в центре и координационного пятивершинника с  $\text{Fe}_f$  ( $\text{Fe}'_f$ ,  $\text{Fe}''_f$ ) [16]. При этом катионы  $\text{Fe}'_f$ ,  $\text{Fe}''_f$ , связанные симметрией, расположены по диагонали составного октаэдра. Кроме того, в построении кристаллической структуры данных соединений участвуют полиэдры октаэдрических смешанных позиций  $\text{Ti}-\text{Fe}(\text{Ga})$ :  $\text{Ti1}-\text{Fe1}(\text{Ga1})$ ,  $\text{Ti2}-\text{Fe2}(\text{Ga2})$ ,  $\text{Ti3}-\text{Fe3}(\text{Ga3})$ .

Анализ данных показал, что в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  параметр элементарной ячейки  $a$  увеличен, а параметры  $b$  и  $c$  уменьшены по сравнению с параметрами  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  ( $a = 9.7804(3)$  Å,  $b = 13.605(1)$  Å,  $c = 7.4186(2)$  Å [16]), то есть имеет место непропорциональное изменение параметров ромбической ячейки при замещении катионов гадолиния и галлия катионами гольмия и железа. Кроме того, отличаются заселенности смешанных позиций  $\text{Fe}-\text{Ti}$  в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ga}-\text{Ti}$  в  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ . В соединении  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  атомами Ga заселены все три смешанные позиции, заселенности составляют 0.12 Ga1, 0.21 Ga2, 0.27 Ga3 [16]. Как следует из табл. 2, в гольмийсодержащем образце смешанная позиция  $\text{Ti3}-\text{Fe3}$  заполнена ионами титана.

Отметим, что из результатов рентгеновского исследования следует, что в элементарной ячейке синтезированного образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  содержится  $0.89 \cdot 8 + 0.2 \cdot 4 + 1.00 \cdot 8 = 15.92$  атомов титана Ti и  $0.11 \cdot 8 + 0.8 \cdot 4 + 0.00 \cdot 8 + (0.78 \cdot 4 + 0.11 \cdot 8) = 8.08$  атомов железа Fe. Суммарную формулу с учетом стандартных отклонений можно записать в виде  $\text{HoFe}_{1.01(9)}\text{Ti}_{1.99(9)}\text{O}_7$ .

Таким образом, к важным, в нашем аспекте исследования, особенностям кристаллической структуры материала  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  относится разупорядочение ионов железа по четырем (из пяти возможных) кристаллографическим позициям и неравномерное заполнение ионами железа смешанных позиций  $\text{Ti1}-\text{Fe1}$  и  $\text{Ti2}-\text{Fe2}$ .

Дополнительную информацию о структуре дают результаты исследования изучаемых образцов методом эффекта Мёссбауэра. Спектр поглощения ядрами  $^{57}\text{Fe}$  в соединении  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при 300 К представлен на рис. 2, *a*. По оси абсцисс отложена скорость источника относительно поглотителя, по оси ординат интенсивность резонансного поглощения. Спектр поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами  $^{57}\text{Fe}$  в образце  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  представляет собой сумму перекрывающихся квадрупольных дублетов.

Для определения состава модельного спектра вычислено распределение вероятности квадрупольных расщеплений  $P(\text{QS})$  в экспериментальном спектре, представленное на рис. 2, *b*. При вычислении  $P(\text{QS})$  использованы две группы дублетов с различными величинами химсдвигов. Подгонялись амплитуды дублетов и химические сдвиги, общие для каждой группы дублетов. Величины химсдвигов, полученные в результате подгонки, указаны на рис. 2, *b* цифрами. Малая величина  $\text{IS} = 0.23$  мм/с свидетельствует о том, что данная группа дублетов связана с катионами железа  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющими пониженную координацию по кислороду. Группа дублетов, имеющих  $\text{IS} = 0.35$  мм/с, обусловлена катионами

Таблица 3. Мёссбауэровские параметры  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ 

IS, mm/s $\pm 0.01$	QS, mm/s, $\pm 0.02$	W, mm/s $\pm 0.02$	$A(\gamma)$ , дол.% $\pm 0.04$	A(R)	EFG, $\text{e}/\text{\AA}^3$	Позиция
0.24	2.19	0.26	0.21	0.114	-0.247	$\text{Fe}_f$
0.23	2.36	0.19	0.10	0.101	0.501	$\text{Fe}_t$
0.35	0.59	0.26	0.18	0.168	0.190	$\text{Fe}_1$
0.35	0.86	0.32	0.31	0.616	-0.173	$\text{Fe}_2$
0.30	1.43	0.56	0.21			„ $\text{Fe}_2$ “

$\text{Fe}^{3+}$ , занимающими октаэдрические позиции. Максимумы и особенности на кривой распределения  $P(QS)$  свидетельствуют о неэквивалентных позициях железа в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ .

Информация, извлеченная из распределения  $P(QS)$ , использована для построения модельного спектра, который подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Результат подгонки для соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  содержится в табл. 3, где IS — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ , QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения,  $A(\gamma)$  — доленая заселенность позиции (площадь под парциальным дублетом). На рис. 2, а линиями показаны все компоненты мёссбауэровского спектра. Под экспериментальным спектром показан спектр ошибки (разность вычисленного и экспериментального спектров).

Для идентификации мёссбауэровских позиций железа в цирконолите  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  (привязки к кристаллографическим позициям) использованы результаты рентгеновской дифракции, а именно, заселенность позиций железом и степень искажения координационных полиэдров. В табл. 3 в столбце EFG приведен результат оценки градиента электрического поля (ГЭП), создаваемого анионами координационных полиэдров на кристаллографических позициях атомов железа. Для этого использованы рентгеновские данные о координатах атомов, формирующих решетку  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ . Величины ГЭП должны коррелировать с экспериментальными величинами квадрупольных расщеплений, QS. Такая корреляция не наблюдается. Причиной разногласия могут выступить два момента. Во-первых, при оценке ГЭП не учитывался вклад дальних соседей. Во-вторых, рентгеновский анализ не различает локальное окружение Fe и Ti в смешанных позициях, давая усредненные по решетке координаты атомов. Между тем, градиент электрического поля и, соответственно, квадрупольное расщепление чрезвычайно чувствительны к малым вариациям координат атомов.

В табл. 3 в столбцах  $A(\gamma)$  и  $A(R)$  приведены заселенности позиций, измеренные мёссбауэровской и рентгеновской методиками, соответственно. Наблюдается качественное согласие результатов измерений, которое позволило идентифицировать мёссбауэровские позиции. Вероятно, что появление позиции „ $\text{Fe}_f$ “ обусловлено катионами железа, которые содержатся в примеси  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  [19,20].

Отметим, что в результате гамма-резонансного исследования установлено, что характер мёссбауэровского

спектра вписывается в представление о наличии неэквивалентных позиций ионов железа в кристаллической решетке диэлектрика  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ .

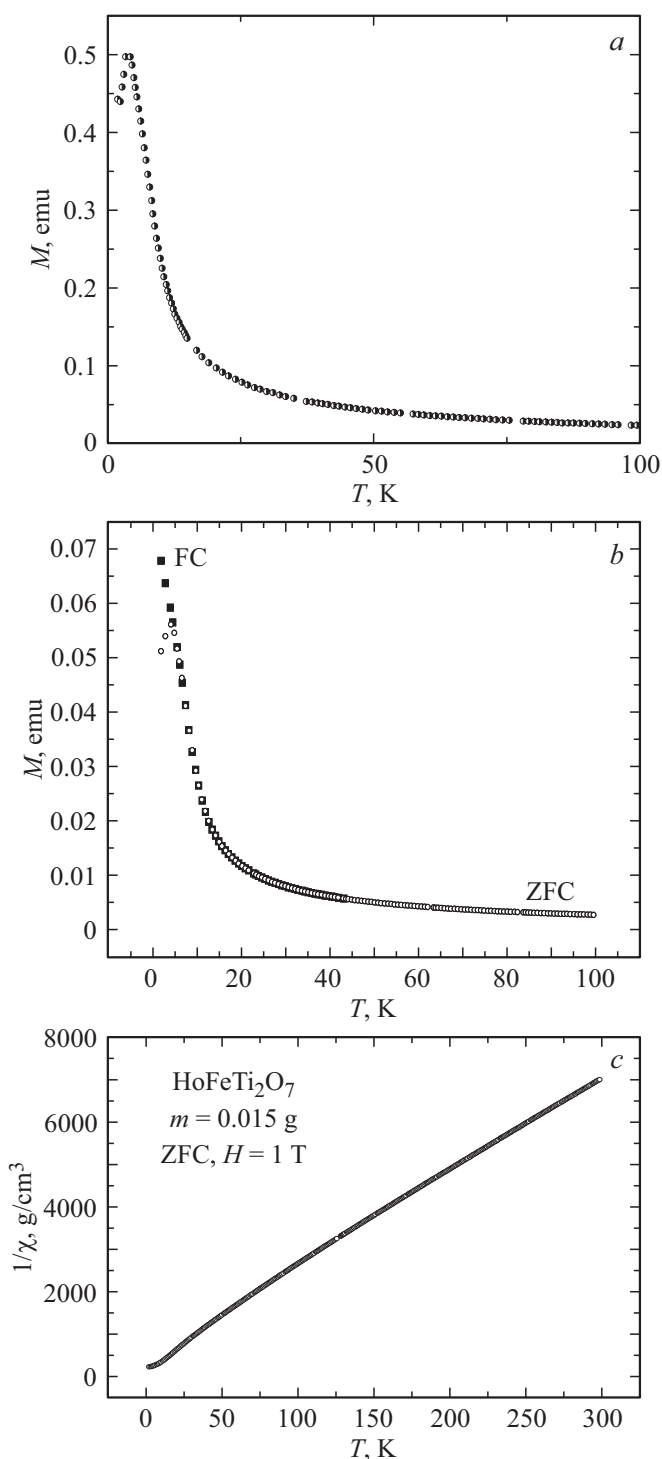
Итак, данные рентгеновского и мёссбауэровского исследований подтверждают хаотичность в распределении атомов железа по кристаллографическим позициям в соединении  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , где атомы железа Fe и титана Ti случайным образом распределены в смешанных Ti–Fe узлах кристаллической решетки.

Магнитную подсистему образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  формируют ионы железа и гольмия. Ионы титана в многоатомном кристалле  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  находятся в диамагнитном состоянии —  $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ . Магнитные свойства окисных соединений, синтезируемых на основе переходного 3d-элемента Fe и 4f-элементов ряда редких земель, во многом обусловлены особенностями их электронных конфигураций. В соединении  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  носители магнитного момента ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  обладают электронной конфигурацией  $3d^5$ , а ионы гольмия  $\text{Ho}^{3+}$  — электронной конфигурацией  $4f^{10}5s^25p^65d^16s^2$ . Замкнутые внешние электронные оболочки ( $5s^25p^6$ ) экранируют магнитоактивную 4f-оболочку редкоземельного иона  $\text{Ho}^{3+}$  от влияния соседних атомов. В отличие от  $\text{Ho}^{3+}$  незаполненный d слой электронной оболочки ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  лежит ближе к периферии оболочки и более подвержен внешним воздействиям в кристалле.

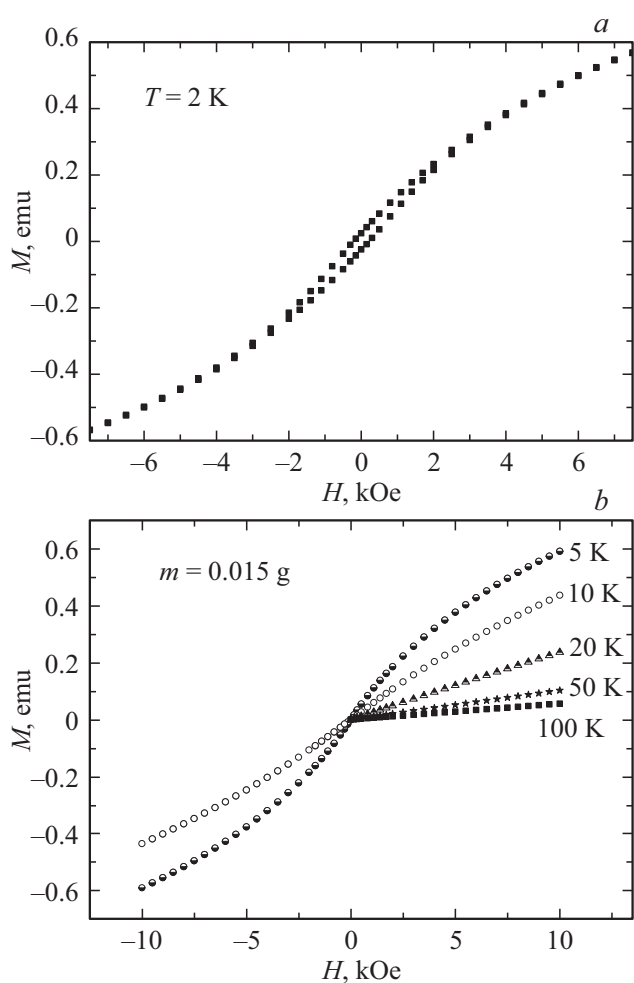
Для анализа магнитных свойств соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  были проведены измерения зависимости магнитного момента от температуры и магнитного поля (рис. 3, 4).

Как видно из рис. 3, а, зависимость магнитного момента от температуры  $M(T)$  (режим измерения — ZFC) в магнитном поле  $H = 500$  Oe имеет максимум при температуре 3.8 K. На рис. 3, б представлены кривые  $M(T)$ , измеренные в различных режимах охлаждения образца ZFC и FC, значения магнитного момента отличаются до температуры  $T_f = 4.7$  K, выше температуры  $T_f$  они совпадают (рис. 3, б). Такая температурная зависимость магнитного момента, демонстрирующая зависимость от предыстории образца, а именно от условий его охлаждения (в магнитном поле и включение поля после охлаждения до температуры ниже  $T_f$ ) характерна для термодинамического неравновесного метастабильного магнитного состояния спинового стекла и наблюдалась ранее для соединений системы  $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) [8–10,17,18].

Атомы железа, как показали структурные исследования, не образуют в кристалле  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  правильную



**Рис. 3.** *a* — температурная зависимость магнитного момента образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  в магнитном поле  $H = 0.05$  Т. Охлаждение образца без магнитного поля. Масса образца  $m = 0.145$  г. *b* — зависимость магнитного момента образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  от температуры в магнитном поле  $0.05$  Т, полученная в двух режимах измерения: FC — охлаждение образца в магнитном поле  $H = 0.05$  Т и ZFC — охлаждение без магнитного поля ( $H = 0$ ). Масса образца  $m = 0.015$  г. Температура замерзания  $T_f = 4.7$  К. *c* — температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости образца  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , охлажденного без магнитного поля. Асимптотическая температура Нееля  $\Theta = -28$  К. Масса образца  $m = 0.015$  г.



**Рис. 4.** *a* — магнитная петля гистерезиса  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при температуре  $T = 2$  К. Коэрцитивная сила  $H_c = 225$  Ое. Масса образца  $m = 0.015$  г. *b* — зависимость магнитного момента от магнитного поля при различных температурах в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ . Масса образца  $m = 0.015$  г.

кристаллическую решетку, а расположены случайным образом, что, отметим, является одним из условий реализации в материале магнитного спин-стекольного состояния. Особенности магнитных свойств, а также наличие беспорядка в распределении магнитных ионов железа в кристаллической решетке позволяют предположить в соединении  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  при температуре ниже температуры „замерзания“  $T_f = 4.7$  К формирование магнитного состояния спинового стекла.

Выше температуры „замерзания“ магнетик  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  переходит в парамагнитную фазу. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в диапазоне температур  $2-300$  К при условии охлаждения образца в магнитном поле  $H = 1000$  Ое для  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  показана на рис. 3, *c*. Температурный ход обратной магнитной восприимчивости в высокотемпературной области ( $T > 75$  К) подчиняется закону Кюри–Вейсса:  $\chi = C/(T - \theta)$ , где  $C$  — константа Кюри–Вейсса,  $\theta$  — асимптотическая температура Нееля.

**Таблица 4.** Значения асимптотической температуры Нееля  $\theta$ , константы Кюри–Вейсса  $C$  в законе Кюри–Вейсса, расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$

Соединение	$\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$
Значение температуры замерзания $T_f$ , К	4.5
Значение асимптотической температуры Нееля $\theta$ , К	–28
Константа Кюри–Вейсса $C$ , К	0.047
$\mu_{\text{эфф(расч.)}} = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2}$ , где $\mu_i = g_i[J_i(J_i + 1)]^{1/2}$ , $\mu_B$	12.1
$\mu_{\text{эфф(экс.)}}$ , $\mu_B$	12.8

Примечание: Значение эффективного момента соединения вычислено по формуле  $\mu_{\text{эфф(расч.)}} = (\mu_1^2 + \mu_2^2)^{1/2}$ , где результирующие моменты ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  ( $i = 1$ ) и редкоземельного металла  $\text{R}^{3+}$  ( $i = 2$ )  $\mu_i = g_i[J_i(J_i + 1)]^{1/2}$ ,  $\mu_B$  ( $J_i$  — полный момент количества движения механический момент,  $g_i$  — спектроскопический фактор расщепления).

Исходя из закона Кюри–Вейсса, парамагнитное состояние в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , где энергия тепловых возбуждений больше энергии магнитных взаимодействий, характеризуется отрицательной асимптотической температурой Нееля  $\theta = -28$  К. Это свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии в магнитной подсистеме сложного оксидного соединения на основе гольмия и железа. В табл. 4 приведены основные магнитные характеристики образца: экспериментальные значения асимптотической температуры Нееля, константы Кюри–Вейсса, расчетные и экспериментальные величины эффективного момента для интервала температур, в котором магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса. Определенная из экспериментальных данных величина эффективного магнитного момента, приходящаяся на одну молекулу,  $\mu_{\text{эфф(экс.)}}$  сравнима с его расчетным числовым значением  $\mu_{\text{эфф(расч.)}}$ .

Основной вклад в магнитный момент соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  вносят ионы гольмия. Магнитный момент трехвалентного иона гольмия  $\text{Ho}^{3+}$   $\mu_{\text{эфф}} = 10.5\mu_B$ , магнитный момент трехвалентного иона железа  $\text{Fe}^{3+}$   $\mu_{\text{эфф}} = 5.9\mu_B$  [21]. Несмотря на меньший вклад в магнитный момент соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  ионов железа, замещение редкоземельного иона  $\text{R}^{3+}$  в системе  $\text{RFeTi}_2\text{O}_7$  гольмием не изменяет основного магнитного состояния. В [8] показано, что в системе  $\text{RFeTi}_2\text{O}_7$  определяющую роль в формировании спин-стеклового магнитного состояния играет магнитная подрешетка железа. Не опровергает этот вывод обнаружение состояния спинового стекла в образце с гольмием, который имеет одну из наибольших величин ионного магнитного момента среди трехвалентных ионов редкоземельных элементов.

Поведение образца в магнитном поле иллюстрирует рис. 4. На рис. 4, *a* представлена магнитная петля гистерезиса  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , полученная при температуре  $T = 2$  К.

Из эксперимента величина коэрцитивной силы  $H_c$  составляет 225 Ое. На рис. 4, *b* приведены изотермы полевой зависимости магнитного момента  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , характеризующие парамагнитную фазу образца.

Так как энергия обменного взаимодействия зависит от расположения магнитных и немагнитных ионов, то неупорядоченное распределение ионов железа в кристаллической решетке  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ , с одной стороны, и присутствие второго магнитного иона — гольмия, с другой стороны, может привести к тому, что в зависимости от расстояния между атомами в магнитной подсистеме энергия обменного взаимодействия может случайным образом менять не только величину, но и знак. При этом важны изменения в расположении не только магнитных атомов Fe, Ho, но и немагнитных атомов Ti. Из-за неупорядоченности случайным образом может меняться не только обмен, но и анизотропия. Флуктуации внутреннего электрического поля, действующего на электроны *d*- и *f*-оболочки могут приводить к флуктуациям энергии одноионной анизотропии и направления оси анизотропии [22]. Спиновая неупорядоченность, образованная смешением магнитных и немагнитных ионов, изменение взаимодействий, определяющих магнитную структуру в кристалле, способствуют образованию конкурирующих обменных магнитных взаимодействий между ближайшими соседями и фрустрации магнитных связей. Оценка уровня фрустраций  $F$  по формуле [23]  $F = |\theta|/T_f$  в магнетике  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  показывает значение, равное 6.2.

Таким образом, особенности кристаллической структуры цирконолита, приводящие к неупорядоченности в расположении магнитных ионов железа, их смешение с немагнитными ионами титана в узлах кристаллической решетки приводит в  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  к формированию в области низких температур магнитного состояния спинового стекла.

## 4. Заключение

Методами рентгеновских и гамма-резонансных исследований, а также измерениями статических магнитных характеристик изучены свойства нового магнитного соединения  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ .

Кристаллическая структура образца описывается ромбической пространственной группой  $Pcnb$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 9.8353(2)$  Å,  $b = 13.5572(2)$  Å,  $c = 7.3497(1)$  Å,  $V = 980.01(3)$  Å<sup>3</sup>. Учитывая относительные заселенности индивидуальных позиций, кристаллохимическая формула исследуемого соединения имеет вид:  $\text{HoFe}_{1.01(9)}\text{Ti}_{1.99(9)}\text{O}_7$ .

Анализ результатов экспериментов по рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии показал наличие неупорядоченного распределения ионов железа в кристаллической решетке  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ .

Основное магнитное состояние, формируемое за счет магнитных взаимодействий ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в соединении  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  с преимущественно антиферромагнитным взаимодействием в магнитной подсистеме,

подвержено влиянию флуктуаций, возникающих из-за неупорядоченного распределения магнитных ионов железа по смешанным с немагнитными ионами титана кристаллическим позициям. С понижением температуры  $T < 4.7$  К образец  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  со сложной картиной пространственно неоднородных конкурирующих магнитных взаимодействий между ближайшими соседями из парамагнитной фазы переходит в магнитное состояние с характерным признаком спинового стекла: зависимостью намагниченности не только от температуры, но и от условий охлаждения образца (во внешнем магнитном поле и без поля).

Таким образом, неупорядоченное распределение ионов железа в кристаллической решетке  $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$  способствует образованию конкурирующих магнитных взаимодействий, их фрустрации, отсутствию дальнего магнитного порядка и реализации в области низких температур магнитного состояния спинового стекла.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] С.С. Сосин, Л.А. Прозорова, А.И. Смирнов. УФН **175**, 92 (2005).
- [2] M. Iakovleva, E. Vavilova, H.-J. Grafe, S. Zimmermann, A. Alfonso, H. Luetkens, H.-H. Klauss, A. Maljuk, S. Wurmehl, B. Buchner, V. Kataev. Phys. Rev. B **91**, 144419 (2015).
- [3] O.A. Petrenko, M.R. Lees, G. Balakrishnan. Phys. Rev. B **68**, 012406 (2003).
- [4] S. Erfanifam, S. Zherlitsyn, J. Wosniza, R. Moessner, O.A. Petrenko, G. Balakrishnan, A.A. Zvyagin. Phys. Rev. B **84**, 220404(R) (2011).
- [5] H. Liu, Y. Zou, L. Ling, L. Zhang, W. Tong, C. Zhang, Y. Zhang. JMMM **369**, 107 (2014).
- [6] В.В. Кучеряев, Е.И. Куницына, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, В.П. Писковский, Р.Б. Моргунов. ФТТ **60**, 2379 (2018).
- [7] T. Drokina, G. Petrakovskii, M. Molokeev, A. Arauzo, J. Bartolome. Phys. Procedia **12**, 580 (2015).
- [8] T. Drokina, G. Petrakovskii, M. Molokeev, J. Bartolomé, A. Arauzo. JMMM **440**, 41 (2017).
- [9] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, А.Л. Шадрина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, Г.Н. Степанов. ФТТ **53**, 1757 (2011).
- [10] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, М.С. Молокеев, Д.А. Великанов, О.Н. Плетнев, О.А. Баюков. ФТТ **55**, 1922 (2013).
- [11] I.C. Madsen, R.J. Hill. Adv. X-ray Anal. **35**, 39 (1992).
- [12] I.C. Madsen, R.J. Hill. J. Appl. Cryst. **27**, 385 (1994).
- [13] W.I.F. David. Abstract P2.6, NIST Special Publication **846**, 210 (1992).
- [14] Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2002–2007).
- [15] Bruker AXS: TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [16] Е.А. Генкина, В.И. Андрианов, Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, Б.А. Максимов, Р.А. Тамазан. Кристаллография **36**, 1408 (1991).
- [17] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, М.С. Молокеев, Д.А. Великанов. ФТТ **60**, 526 (2018).
- [18] Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, А.Л. Шадрина, А.А. Мицук. ФТТ **54**, 1701 (2012).
- [19] W.Q. Guo, S. Malus, D.H. Ryan, Z. Altounian. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, (1999) 6337.
- [20] G. Seitz, N. Penin, L. Decoux, A. Wattiaux, M. Duttine, M. Gaudon. Inorg. Chem. (2016) 2499.
- [21] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). 319 с.
- [22] И.Я. Коренблит, К.Ф. Шендер. УФН **157**, 267 (1989).
- [23] J.A. Mydosh. Spin-Glasses: An Experimental Introduction. Taylor and Francis, London. (1993). 280 p.

Редактор Т.Н. Василевская