

05

## Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства монокристалла $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$

© А.М. Воротинов, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, Л.В. Удод, М.С. Молокеев

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2012 г.)

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены новые монокристаллы  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ , определена их структура, которая соответствует пространственной группе  $Im\bar{3}m$ . Проведены исследования магнитной восприимчивости в диапазонах температур 2–24 К и полей до 50 кОе, которые показали наличие магнитного перехода около 3 К, проведено моделирование температурного поведения магнитной восприимчивости двухуровневой системы, которое согласуется с экспериментальными данными. Резонансные свойства  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$  исследовались в интервале температур 100–300 К.

### 1. Введение

Оксидные кристаллы 3d- и 4f-элементов представляют интерес с точки зрения разнообразия физических, в частности магнитных, свойств. Действительно, среди таких соединений имеются высокотемпературные сверхпроводники, мультиферроики, ферриты, материалы с гигантским магнитосопротивлением. Разнообразие магнитных свойств указанных соединений связано с различием электронной структуры 3d- и 4f-элементов, что приводит к формированию разных типов магнитного порядка. Поэтому синтез и исследование новых соединений весьма актуальны (особенно синтез кристаллов и исследование их магнитных свойств). В настоящей работе мы синтезировали монокристаллы  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$  и исследовали их кристаллическую структуру и магнитные свойства.

### 2. Синтез кристаллов, кристаллическая структура

Кристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Монокристаллы черного цвета в виде пластин размерами до  $4 \times 3 \times 1$  мм извлекались из тигля методом вываривания в слабом растворе азотной кислоты.

Рентгенографический эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре SMART APEXII с использованием монохроматизированного  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения,  $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$  при комнатной температуре. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по всем 7729 отражениям. Ячейка соответствует кубической сингонии, пространственная группа  $Im\bar{3}m$ , постоянная решетки  $a = 11.9078(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Подробное описание условий синтеза и кристаллической структуры дано в [1].

Поиск модели структуры проводился с помощью программы SHELXS [2] прямыми методами. В результате найдены координаты всех атомов. Полученная структура уточнялась методом наименьших квадратов с помощью

программы SHELXL97 [3]. В структуре существует разупорядочение, и позиции O3 и O4 — это положения одного разупорядоченного атома кислорода. Структура показана на рис. 1.

Структура  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$  обладает трехмерным каркасным строением. Она составлена из двух независимых октаэдров  $(\text{Sm}/\text{Fe})\text{O}_6$ , тригональной призмы  $\text{LiO}_6$  и двух типов полиэдров с ионом Sm в центре:  $\text{SmO}_9$  — „трешапочная“ тригональная призма (в центре ион  $\text{Sm}_4$ ), и  $\text{SmO}_8$  — квадратная антипризма (в центре ион  $\text{Sm}_3$ ), у которой две вершины разупорядочены по двум положениям с заселенностью позиций по 0.5 (атомы O3 и O4). Октаэдры  $(\text{Sm}1/\text{Fe}1)/\text{O}_6$  имеют общую грань с тригональной призмой  $\text{LiO}_6$ , противоположная грань которой является общей с октаэдром  $(\text{Sm}2/\text{Fe}2)\text{O}_6$ . Проти-

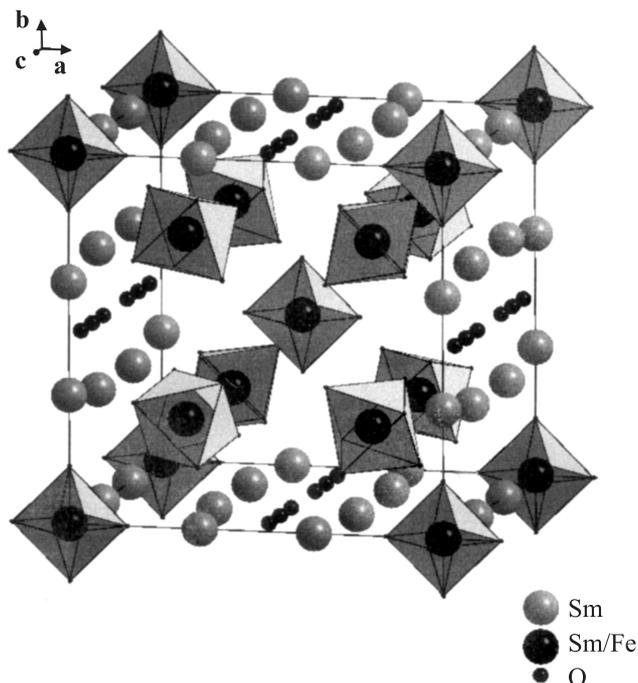
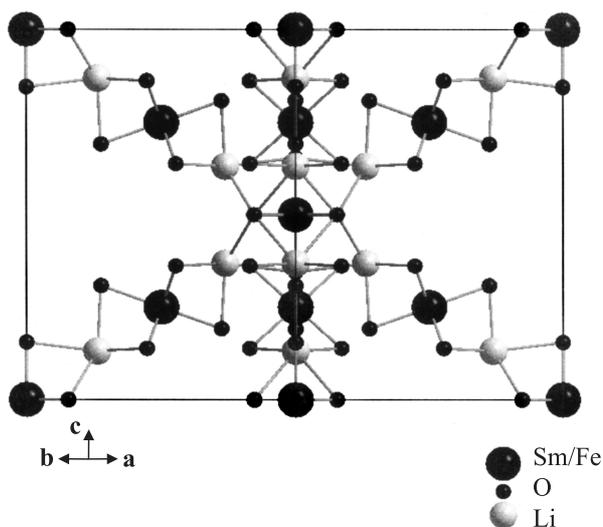


Рис. 1. Структура  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . Показаны не все атомы.



**Рис. 2.** Вид цепочки  $\text{Sm1/Fe1-Li-Sm2/Fe2-Li-Sm1/Fe1}$  в соединении  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . В узлах решетки находятся октаэдры  $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$ . Показаны не все атомы.

воположная грань октаэдра  $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$  также является общей с гранью другого симметрически-эквивалентного полиэдра  $\text{LiO}_6$ . Таким образом, реализуется цепочка связанных гранями полиэдров вдоль четырех осей третьего порядка в виде:  $\dots -(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6-\text{LiO}_6-(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6-\text{LiO}_6-(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6 \dots$ , поэтому октаэдры  $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$  и  $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$  не имеют общих вершин, но соединены друг с другом через ион  $\text{Li}$  (рис. 2). Обозначение  $\text{Sm/Fe}$  на рис. 1 и 2 указывает на то, что эти позиции заняты ионами самария и железа в следующем соотношении:  $(\text{Sm1/Fe1})-(0.58/0.42)$ ,  $(\text{Sm2/Fe2})-(0.84/0.16)$ . Ионы  $\text{Sm1/Fe1}$  находятся в узлах кристаллической решетки с координатами  $(0, 0, 0)$ , а ионы  $\text{Sm2/Fe2}$  имеют координаты  $(1/4, 1/4, 1.4)$  (рис. 1.2). При этом октаэдр  $(\text{Sm1/Fe1})\text{O}_6$  имеет шесть общих граней с призмами  $\text{LiO}_6$ , а  $(\text{Sm2/Fe2})\text{O}_6$  — лишь две.

### 3. Магнитные и резонансные свойства, обсуждение результатов

Магнитная восприимчивость кристалла была измерена на приборе MPMS в интервале температур 2–24 К и на СКВИД-магнитометре в поле 5 кОе. Установлено, что температура магнитного перехода составляет около 3 К. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ , измеренные в поле 100 Ое (кривая 1) и 50 кОе (кривая 2), показаны на рис. 3. На кривой 1 наблюдаются два участка, подчиняющиеся закону Кюри–Вейсса: с параметрами  $\theta = -150$  К,  $\mu_{\text{эф}} = 13.09\mu_{\text{В}}$  при  $200 \leq T \leq 300$  К и  $\theta = -8$  К,  $\mu_{\text{В}} = 9.97\mu_{\text{В}}$  при  $70 \leq T \leq 200$  К. Кривая 2 содержит лишь один высокотемпературный участок, подчиняющийся закону Кюри–Вейсса с параметрами  $\theta = -150$  К,  $\mu_{\text{эф}} = 13.09\mu_{\text{В}}$  при  $200 \leq T \leq 300$  К. Асимптотическая температура Кюри во всех случаях

отрицательна, что свидетельствует о преобладании отрицательных обменных взаимодействий в кристалле.

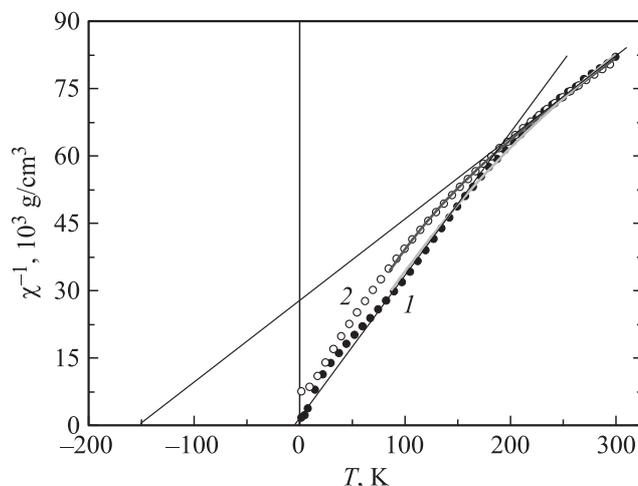
Наличие двух участков с различными значениями параметров закона Кюри–Вейсса может быть косвенным свидетельством значительного изменения заселенностей уровней энергии основного и возбужденного состояний как ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , так и ионов  $\text{Sm}^{3+}$  при изменении температуры. Эти уровни, как правило, отделены друг от друга на несколько сотен обратных сантиметров [4]. Приложение достаточно сильного ( $\sim 50$  кОе) внешнего магнитного поля сближает основное и возбужденные состояния на величину порядка 30 К, что, по-видимому, приводит к исчезновению низкотемпературного участка, обусловленного законом Кюри–Вейсса.

С целью проверки этого предположения нами было проведено моделирование температурного поведения магнитной восприимчивости двухуровневой системы. Данная модель является грубым приближением реальной ситуации в кристалле  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . Различие главным образом связано с наличием в исследуемом соединении двух магнитных ионов разного сорта, находящихся, кроме того, в различном лигандном окружении. Данная ситуация подразумевает набор возбужденных уровней в системе. Тем не менее мы считаем, что предлагаемая нами модель, несмотря на сделанные приближения, должна правильно отражать характерные особенности температурного поведения магнитной восприимчивости.

Таким образом, магнитная восприимчивость  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$  в такой модели может быть представлена как

$$\chi = \frac{N_0\mu_a^2}{3k[1 + e^{(-\frac{\theta}{T})}]} \frac{1}{(r + 8\text{K})} + \frac{N_0\mu_b^2}{3k[1 + e^{(\frac{\theta}{T})}]} \frac{1}{(T + 150\text{K})},$$

где первое и второе слагаемые соответствуют низкотемпературному и высокотемпературному участкам зависимости, описываемым законом Кюри–Вейсса,  $N_0$  — число Авогадро,  $\mu_i$  — эффективный магнитный



**Рис. 3.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ , измеренные в поле 100 Ое (1) и 50 кОе (2). Прямые линии — аппроксимация линейных участков, сплошные кривые — подгонка (см. текст).

момент,  $\Delta$  — энергетическая щель между основным  $N_a$  и возбужденным  $N_b$  уровнями,  $k$  — константа Больцмана. Подгоночными параметрами в данной модели являлись эффективные магнитные моменты основного и возбужденного состояний и величина  $\Delta$ .

Полученные в результате подгонки кривые показаны на рис. 3. Значения подгоночных параметров для экспериментальных данных в полях 100 Ое и 50 кОе приведены в таблице.

Как видно, значения эффективных магнитных моментов, полученные при подгонке, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными ( $\mu_{\text{eff}} = 13.09$  и  $9.97\mu_B$ ). Полевая зависимость величины  $\Delta$  также качественно соответствует предложенной модели.

Подгонка методом наименьших квадратов высокотемпературного участка восприимчивости дает значения  $g$ -факторов для иона  $\text{Fe}^{2+}$   $g = 2.58$  (для  $S = 2$ ) и для

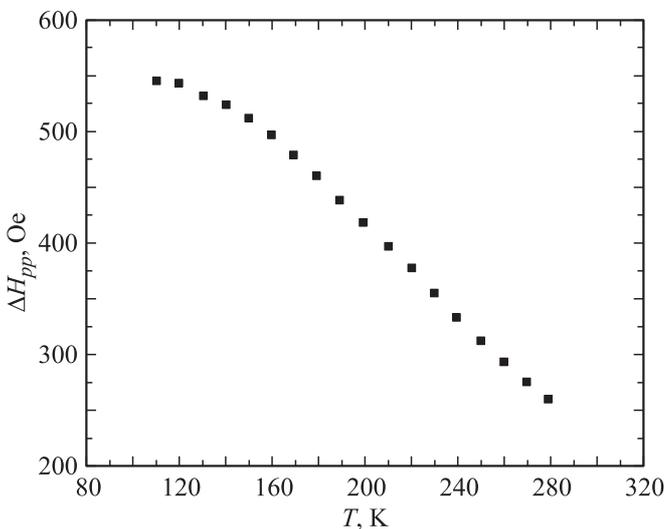


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии магнитного резонанса в  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . Поле параллельно одной из осей кристалла.

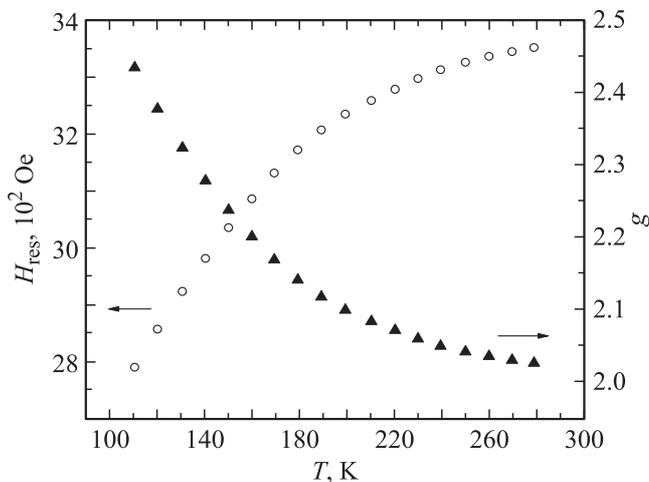


Рис. 5. Температурная зависимость резонансного поля и  $g$ -фактора магнитного резонанса в  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . Поле параллельно одной из осей кристалла.

Значения подгоночных параметров при использовании

Номер кривой на рис. 1	$\Delta, \text{K}$	$\mu_a, \mu_B$	$\mu_b, \mu_B$
1	$401 \pm 1$	$9.97 \pm 1.00$	$16.43 \pm 1.00$
2	$257 \pm 3$	$9.09 \pm 1.00$	$17.4 \pm 1.00$

$\text{Sm}^{3+}$   $g = 0.84$  (для  $S = 5/2$ ), что является типичными для этих ионов [5].

Резонансные свойства  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$  исследовались в интервале температур 100–300 К на установке Bruker Elexsys E580, работающей в X-диапазоне.

Во всем температурном интервале наблюдалась одиночная линия лоренцевой формы. Угловой зависимости резонансного поля и ширины линии не обнаружено. Температурные зависимости ширины линии  $\Delta H_{pp}$  и резонансного поля  $H_{\text{res}}$  показаны на рис. 4, 5.

#### 4. Заключение

Выращены монокристаллы  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ . Впервые исследована их кристаллическая структура. Ячейка соответствует кубической сингонии, пространственная группа  $Im\bar{3}m$ , постоянная решетки  $a = 11.9078(5) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Установлено, что лигандное окружение магнитных ионов меняется от правильного октаэдра  $(\text{Sm}/\text{Fe})\text{O}_6$  до двух типов полиэдров с ионом Sm в центре:  $\text{SmO}_9$  — „трехшапочная“ тригональная призма (в центре ион Sm4),  $\text{SmO}_8$  — квадратная антипризма (в центре ион Sm3). Наблюдается также большое разнообразие углов и длин обменных связей между магнитными ионами. Эта ситуация, по нашему мнению, может приводить к таким особенностям магнитных свойств  $\text{Li}_8\text{FeSm}_{22}\text{O}_{38}$ , как наличие низколежащих возбужденных энергетических уровней и фрустрация обменных взаимодействий. Этим в свою очередь может объясняться достаточно низкая температура Нееля и температурное поведение  $g$ -фактора. Предложена модель, объясняющая температурную и полевую зависимости магнитной восприимчивости.

Для определения типа магнитной структуры в магнитоупорядоченной фазе и детального изучения магнитных особенностей планируются дополнительные исследования.

#### Список литературы

- [1] М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский, А.М. Воротинов, Д.А. Великанов, Л.В. Удод. Кристаллография, в печати (2012).
- [2] G.M. Sheldrick. Acta Cryst. A. **46**, 467 (1990).
- [3] G.M. Sheldrick. SHELX197: a computer program for refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany.
- [4] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИИЛ, М. (1962). 242 с.
- [5] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.