

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

СТРУКТУРА И НЕОБЫЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Mg-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Y_2FeTaO_7

© 2023 г. О. Г. Эллерт^а, Е. Ф. Попова^а, Д. И. Кирдянкин^а,
В. К. Имшенник^б, Е. С. Куликова^с, А. В. Егорышева^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^сНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Синтезированы Mg-содержащие твердые растворы на основе Y_2FeTaO_7 , соответствующие различным механизмам гетеровалентного замещения, а именно: $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$, $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$, $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$. Показано, что все синтезированные твердые растворы обладают пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр. $P3_121$), в которых ионы Fe^{3+} распределены по трем структурным позициям. Магнитные свойства этих твердых растворов обусловлены присутствием небольшой ферромагнитной компоненты в преимущественно антиферромагнитной системе, и характеризуют ферримагнетик или скошенный антиферромагнетик с переходом Нееля (T_N) выше комнатной температуры. По данным магнитных измерений, во всех изученных образцах происходят два магнитных фазовых перехода в упорядоченную фазу. Наряду с переходом T_N , в слабых магнитных полях и ниже T_N регистрируется второй переход, который, наиболее вероятно, обусловлен спиновой переориентацией по типу перехода Морина. Существование магнитного упорядочения при комнатной температуре в одной магнитной подрешетке или внутреннего магнитного поля (H_{in}) подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: неколлинеарный антиферромагнетик, слабый ферромагнетизм, взаимодействие Дзялошинского–Мория

DOI: 10.31857/S0044457X23600937, EDN: GECLNS

ВВЕДЕНИЕ

Слабый ферромагнетизм или спонтанный магнитный момент является свойством некоторых антиферромагнитных (АФМ) материалов, например, NiF_2 , $MnCO_3$, $CoCO_3$, $FeVO_3$, $NaFeF_3$, ортоферритов и ортохромитов редкоземельных элементов, в которых взаимодействие Дзялошинского–Мория проявляется в наклоне базовой антиферромагнитной структуры [1–6]. Модель наклонного (скошенного) антиферромагнетика Дзялошинского–Мория стала общепринятой для описания магнитных взаимодействий в слабых ферромагнетиках. При этом ферромагнитная компонента, обусловленная кантингом спинов, вносит существенный вклад в суммарную намагниченность образцов [7, 8]. В скошенных антиферромагнетиках в основном осуществляются различные типы косвенных обменных взаимодействий между маг-

нитными ионами в различных подрешетках, а именно: изотропный, антисимметричный и анизотропно-симметричный [9]. Такое разнообразие магнитных взаимодействий неизбежно приводит к возникновению неожиданных физических явлений, интересных в том числе с точки зрения функциональных применений. Например, в магнитоупорядоченных при комнатной температуре однодоменных кристаллах бората железа $FeVO_3$ наблюдаются линейные магнитооптические эффекты [10]. В антиферромагнитном $SmFeO_3$, который характеризуется неколлинеарной спиновой структурой с температурой Нееля (T_N), существенно превышающей 300 К, и свойствами изолятора до T_N , был обнаружен вызванный наклоном спинов сегнетоэлектрический эффект и самопроизвольное изменение намагниченности [11]. В зарядоупорядоченном дефектном пирохлоре

CsMn_2F_6 переход в скошенное АФМ-состояние обнаружен при $T_{\text{C1}} = 24.1$ К. При этом коэрцитивное поле (H_c) ферромагнитной компоненты сильно зависит от температуры и увеличивается от $H_c \sim 0$ Т при 24.1 К до ~ 5 Т при $T < 10$ К. Такое большое значение H_c соответствует магнитным характеристикам жестких магнитов [12]. В двойных перовскитах $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{ZnIrO}_6$ при низких температурах обнаружены два магнитных перехода в состояния, индуцированные скошенным АФМ с различными углами наклона [13]. Ранее явление слабого ферромагнетизма было зафиксировано нами в пироксеноподобном твердом растворе $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ [14]. $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ (пр. гр. $P3_12_1$) содержит геометрически фрустрированную 2D-подрешетку типа кагоме, сформированную ионами Fe^{3+} , связанными АФМ-взаимодействиями ближнего порядка. Большие отрицательные температуры Вейсса указывают, что в $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ доминируют АФМ-взаимодействия. При $T_g \sim 4.3$ К наблюдается переход в состояние спинового стекла. В то же время в этом разупорядоченном сильнофрустрированном образце наблюдается высокая намагниченность, уже при комнатной температуре, а также остаточная намагниченность и петля гистерезиса. Значительные величины коэрцитивной силы при 300 и 2.3 К подтверждают присутствие взаимодействий ферромагнитного типа. Однако магнитное насыщение не достигается даже при 2.3 К. Существование спонтанного магнитного момента или внутреннего магнитного поля при комнатной температуре подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. В спектре присутствует магнитный секстет или сверхтонкое магнитное поле (сверхтонкая структура) с $H_{\text{in}} = 51.8$ мм/с. Характерные магнитные свойства позволили предположить, что в диамагнитно разбавленном разупорядоченном $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ существует спонтанная намагниченность или слабый ферромагнетизм, наиболее вероятно, обусловленный наклоном спинов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, связанных АФМ-взаимодействием [14].

Настоящая работа посвящена наблюдению явления слабого ферромагнетизма с магнитным переходом, близким к комнатной температуре, в пироксеноподобных Mg-содержащих твердых растворах на основе Y_2FeTaO_7 . Рассмотрена возможность вхождения Mg^{2+} в кристаллическую решетку Y_2FeTaO_7 , установлены возникающие при этом структурные искажения, а также закономерности изменения магнитных свойств. Полученные результаты подтверждены данными мессбауэровской спектроскопии (МБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пироксеноподобных соединений в системе Y–Mg–Fe–Ta–O проводили золь-гель методом. Использовали следующие реактивы: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich), TaCl_5 (99.99%, Sigma-Aldrich), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich). Навески солей нитратов иттрия, железа и магния, взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали с лимонной кислотой. После этого добавляли к смеси спиртовой раствор TaCl_5 . Полученный раствор грели до 90°C на водяной бане при постоянном перемешивании до образования вязкого геля. Полученный гель выдерживали сутки при 90°C в сушильном шкафу. Для удаления продуктов окисления органических веществ образцы медленно нагревали (6 ч) в кварцевых чашках до температуры 450°C и после ее достижения выдерживали в этих условиях еще 24 ч. Полученные порошки отжигали в Pt-тиглях 24 ч при температуре 1100°C . Фазовый состав образцов устанавливали методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye), используя базу данных PDF-2. Уточнение структуры синтезированных твердых растворов проводили методом Ле Беля на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения. Измерения выполняли на станции PCA УНУ “Курчатовский источник синхротронного излучения”, оснащенной 2D-детектором Rayonix SX165. Данные собирали в диапазоне углов 2θ от 2° до 56° на длине волны $\lambda = 0.75$ Å. Порошок LaB_6 (NIST SRM 660a) использовали в качестве стандарта. Уточнение выполняли с помощью программного обеспечения Jana2006.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe регистрировали на электродинамическом спектрометре Wesel (Германия). В качестве источника излучения использовали ^{57}Co (Rh) с активностью 1.1 Гбк. Изомерный сдвиг определяли относительно спектра металлического железа. Магнитные свойства изучали с помощью автоматизированной системы определения физических характеристик Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 2.3–300 К в магнитных полях 100 и 5000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос о вхождении Mg^{2+} в кристаллическую решетку Y_2FeTaO_7 не является однозначным. Ранее в работе [15], на примере соединения $(\text{Mg}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Ta}_{0.75})_2\text{O}_7$ было показано, что магний в структуре пироксена может занимать как позиции редкоземельного иона, так и позиции Ta^{5+} . Также установлено [14], что в $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ именно ионы Ta^{5+} , а не Fe^{3+} входят в позиции иттрия. Не ясным был вопрос зарядовой

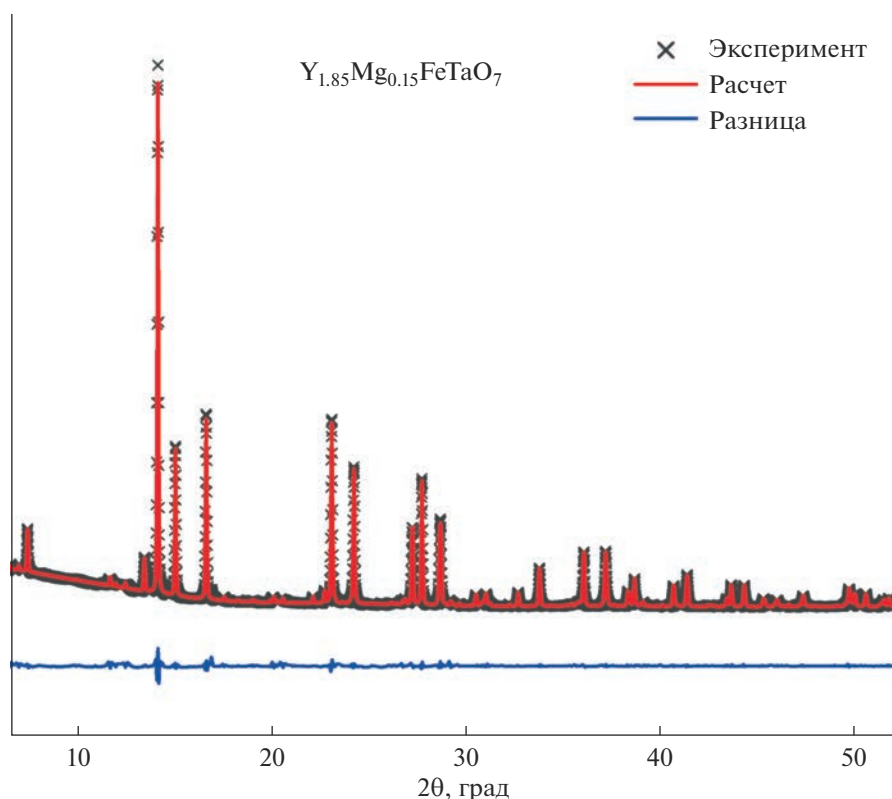


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая (для модели пр. гр. $P3_121$) дифрактограммы $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ и разность между ними.

компенсации при гетеровалентном замещении катионов Y^{3+} и Ta^{5+} ионом Mg^{2+} . Проведенные в [14] исследования показали, что в Y_2FeTaO_7 , наряду с Fe^{3+} , присутствуют ионы железа в необычной степени окисления Fe^{4+} . Поэтому вхождение двухвалентного магния могло бы быть скомпенсировано увеличением доли ионов Fe^{4+} . С другой стороны, компенсация заряда может быть осуществлена за счет увеличения доли Ta^{5+} . В связи с этим возможно существование нескольких твердых растворов, соответствующих различным механизмам гетеровалентного замещения, а именно: $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$, $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$, $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$ и $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$. Нами были выбраны образцы из различных сечений следующих составов: $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$, $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$, $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$, $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$, $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$. Анализ данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения методом Ле Беля показал (рис. 1, S1), что все синтезированные твердые растворы обладают пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр. $P3_121$), являющейся результатом ромбоэдрического искажения структуры Y_2FeTaO_7 (пр. гр. $R\bar{3}$). Ранее [14] на примере $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ показано, что

увеличение количества железа в образце приводит к аналогичному результату.

В структуре Y_2FeTaO_7 (пр. гр. $R\bar{3}$) ионы железа и тантала распределены по двум неэквивалентным позициям в слое Fe/Ta—O полиэдров, а ионы иттрия занимают позиции в межслоевом пространстве [16]. Отличием пр. гр. $P3_121$ является существование трех неэквивалентных позиций в слое полиэдров, по которым могут быть распределены ионы железа (рис. 2). Распределение ионов железа по трем позициям в синтезированных нами твердых растворах подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии. Исследование проводили на двух образцах $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ и $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$ (рис. 3). В табл. 1 приведены параметры ионов железа в синтезированных твердых растворах по сравнению с ранее изученными $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ и Y_2FeTaO_7 .

Спектры Mg-содержащих твердых растворов, так же как образца сравнения $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ [14], описываются двумя дублетами и секстетом (рис. 3). Общей характерной особенностью как для образцов сравнения, так и Mg-содержащих твердых растворов являются величины изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ дублета, соответствующего позиции Fe(1). Значения этих параметров указывают на отличное от октаэдриче-

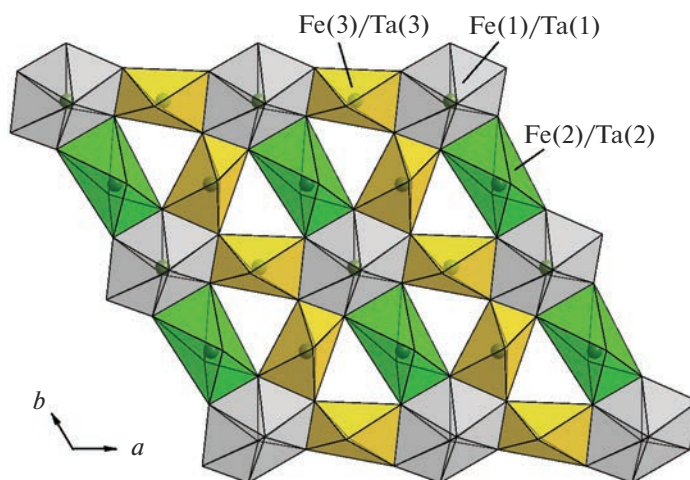


Рис. 2. Структура слоя Fe/Ta–O полиэдров для пр. гр. $P3_121$.

ского кристаллическое окружение иона железа и смешанное состояние $\text{Fe}^{3+/4+}$ в этой позиции [17]. Как в структуре с пр. гр. $R\bar{3}$, так и в $P3_121$, эта позиция соответствует катиону в окружении восьми атомов кислорода. Как видно из табл. 1, изомерные сдвиги δ для второго дублета (позиция Fe(3)) и секстета (Fe(2)) в спектрах Mg-содержащих твердых растворов и образцов сравнения соответствуют октаэдрическому окружению ионов железа в высокоспиновом состоянии [18]. Величина квадрупольного расщепления Δ , возникающего в результате взаимодействия квадрупольного момента

ядра иона железа с градиентом ядерного электрического поля, определяется положением Fe^{3+} относительно центра октаэдра [19]. Для всех образцов величины δ и Δ для позиции Fe(3) совпадают, что говорит об идентичном окружении Fe(3) во всех образцах. Как уже было сказано, позиции Fe(2) в МБ-спектре соответствует магнитный секстет, что указывает на магнитное упорядочение при комнатной температуре в этой магнитной подрешетке. Обращает на себя внимание заметное увеличение сверхтонкого магнитного поля H_{in} в ряду $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7 < \text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7 < \text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$,

Таблица 1. Параметры ионов железа в твердых растворах на основе Y_2FeTaO_7 , полученные из мессбауэровских спектров при комнатной температуре. δ – изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, Δ – квадрупольное расщепление, H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ – ширина линии, A – относительное содержание, $\text{Fe}^{3+\delta}$ – смешанно-зарядовое состояние между Fe^{3+} и Fe^{4+}

Образец	Форма Fe	Позиция	δ	Δ	Γ	H_{in}	A
			± 0.03 , мм/с			± 0.5 T	± 0.05
$\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$ пр. гр. $P3_121$	$\text{Fe}^{3+\delta}$, парамагнитная	Fe(1)	0.17	2.40	0.45	–	0.22
	Fe^{3+} , магнитная*	Fe(2)	0.32	0.09	0.66	45.6	0.32
	Fe^{3+} , парамагнитная	Fe(3)	0.35	0.87	0.43	–	0.46
$\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$ пр. гр. $P3_121$	$\text{Fe}^{3+\delta}$, парамагнитная	Fe(1)	0.20	2.48	0.37	–	0.27
	Fe^{3+} , магнитная*	Fe(2)	0.34	0.06	0.46	49.3	0.21
	Fe^{3+} , парамагнитная	Fe(3)	0.36	0.87	0.41	–	0.52
$\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ [14] пр. гр. $P3_121$	$\text{Fe}^{3+\delta}$, парамагнитная	Fe(1)	0.26	2.41	0.49	–	0.41
	Fe^{3+} , магнитная*	Fe(2)	0.40	0.19	0.26	51.8	0.20
	Fe^{3+} , парамагнитная	Fe(3)	0.36	0.87	0.41	–	0.39
Y_2FeTaO_7 [14] пр. гр. $R\bar{3}$	$\text{Fe}^{3+\delta}$, парамагнитная	–	0.24	2.49	0.41	–	0.42
	Fe^{3+} , парамагнитная	–	0.36	0.87	0.40	–	0.58

* Магнитная сверхструктура.

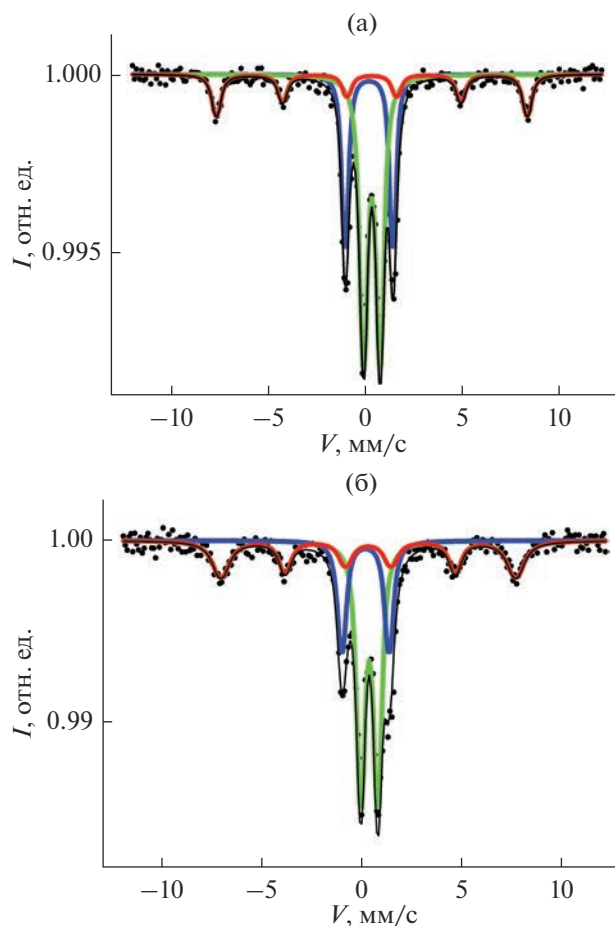


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов (а) $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$ и (б) $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$ при 300 К.

связанное с увеличением количества железа в образцах (табл. 1).

Магнитные свойства диамагнитно разбавленных твердых растворов $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$ (1), $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$ (2), $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$ (3), $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$ (4), $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$ (5), $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$ (6), $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$ (7) были охарактеризованы данными измерений намагниченности в постоянном магнитном поле от температуры $M(T)$ в интервале 2–300 К, а также изотермами намагниченности $M(H)$ при $T = 2.3$ и 300 К в полях до 5 Т. На рис. 4 приведены зависимости $M(T)$ образцов в поле 0.5 Т.

Кривые $M(T)$ плавно увеличиваются с понижением температуры, и какие-либо особенности на кривых не наблюдаются вплоть до самых низких температур. Обращает на себя внимание значительная величина намагниченности при 300 К, увеличивающаяся с возрастанием количества железа в образцах. На рис. 5 показаны зависимости $M(H)$ для образцов 1–7, которые указывают на ферромагнитное упорядочение указанных образ-

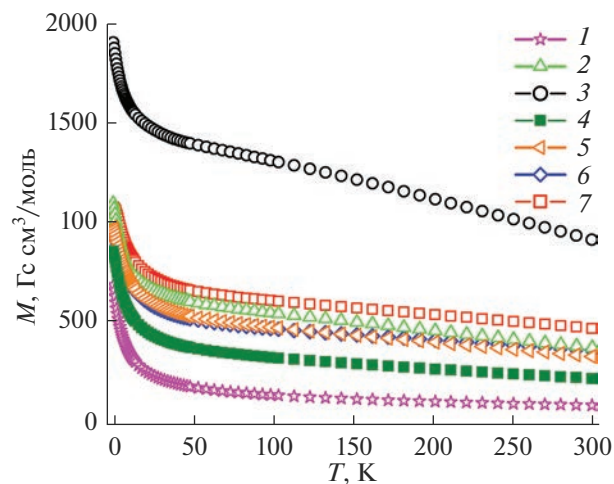


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности в поле $H = 0.5$ Т (1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$).

цов уже при комнатной температуре. Следует отметить, что именно по этой причине зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры не описываются законом Кюри–Вейсса. Экспериментальные и полученные из расчетов с использованием функции Ланжевена магнитные характеристики приведены в табл. 2. Для сравнения приведены магнитные характеристики образцов Y_2FeTaO_7 (8) и $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ (9), изученных ранее [14]. Образец 8 (пр. гр. $R\bar{3}c$) является исходным и почти парамагнитен. $M(H)$ для образца 9 (пр. гр. $P3_121$) приводится для сравнения на рис. 4а. В твердых растворах со структурой $P3_121$, которые образуются в результате частичного замещения катионов в Y_2FeTaO_7 на Mg^{2+} , ферромагнитные свойства усиливаются по сравнению с $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ (9) (рис. 4, табл. 2). Для Mg-содержащих образцов, структура которых претерпела ромбоэдрическое искажение (пр. гр. $P3_121$), характерно быстрое насыщение в малых полях, линейное поведение намагниченности при увеличении магнитного поля, достаточно большая остаточная намагниченность (M_R) и коэрцитивная сила (H_C) при комнатной температуре. Эти свойства указывают на присутствие небольшой ферромагнитной компоненты в преимущественно антиферромагнитной системе и характеризуют ферромагнетик или скошенный антиферромагнетик с переходом T_N выше комнатной температуры [11, 12]. Аналогичные свойства наблюдаются в нестехиометричном образце $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ (9) (пр. гр. $P3_121$) [14].

На рис. 6 показаны зависимости $M(H)$ при 2.3 К. Аналогично магнитному поведению при $T = 300$ К, $M(H)$ при 2.3 К быстро насыщаются в малых по-

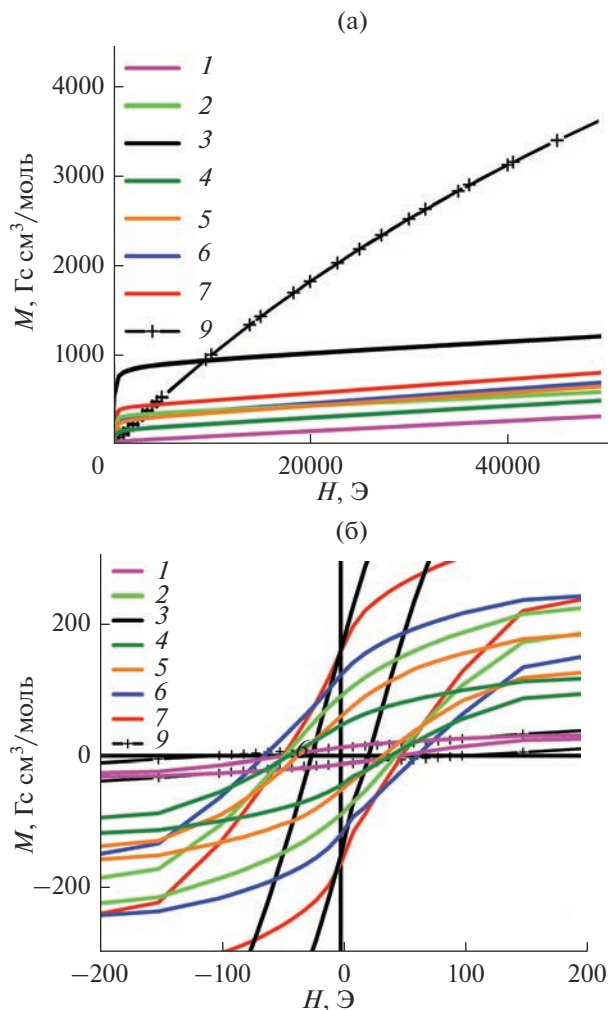


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при 300 K в поле до 4.5 T для образцов 1–6 (а): 1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$, 9 – $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$; гистерезисы в малых полях (б).

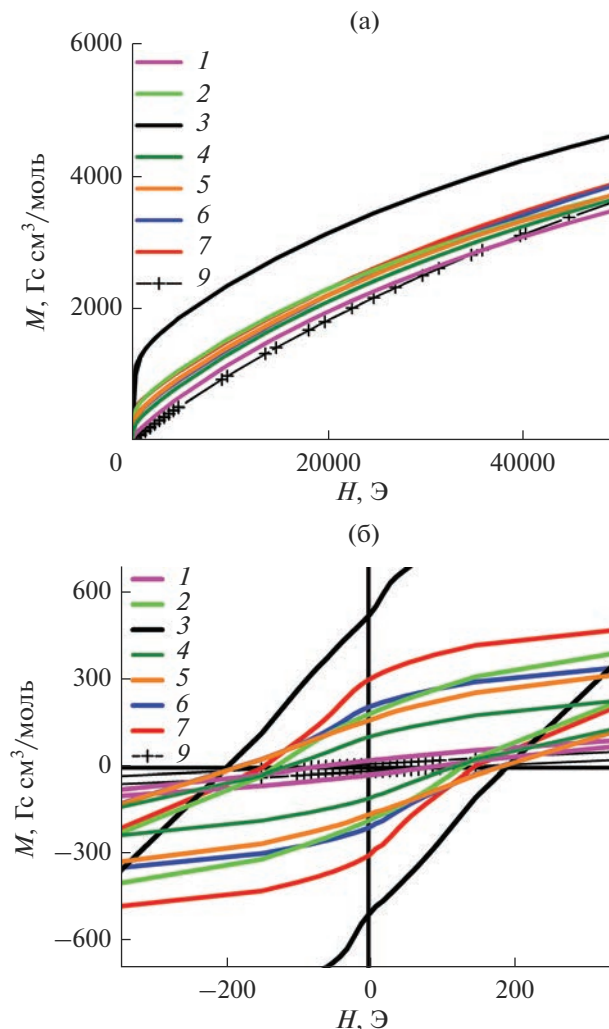


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности для образцов (а): (1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$, 9 – $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$) при 2.3 K в магнитном поле до 5 T; (б) гистерезисы в малых полях для образцов 1–7 и 9 [14].

лях, и далее намагниченность возрастает пропорционально величине поля.

Данные динамических измерений намагниченности (приводятся в дополнительных материалах) демонстрируют хорошо различимый пик при температурах 2.8–4.3 K для образцов 4–7, в которых концентрация Fe увеличивается от $x = 0.7$ до 1 (рис. S2–S5, табл. 2). Для 8 и 9 доказано, что этот пик соответствует переходу в состояние спинового стекла [14]. Для образцов 4–7 на зависимости действительной части восприимчивости (χ') от температуры и частоты отсутствует смещение максимума пика с повышением температуры, являющееся одним из признаков перехода в спиновое стекло (рис. S2–S5). У образцов 1–3 с меньшим содержанием железа переходов в динамических

измерениях не обнаружено (данные не приводятся) (табл. 2). Следует отметить, так же как в нестехиометричном образце $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$, в твердых растворах с Mg предполагается существование фрустрированной 2D-подрешетки кагоме, сформированной ионами Fe^{3+} , связанными АФМ-взаимодействиями ближнего порядка. Поэтому наблюдаемые при $T < 4.3$ K переходы в образцах 4–7 с большим количеством железа могут быть результатом фрустрации магнитных взаимодействий в такой подрешетке [20]. На основании магнитных данных можно утверждать, что эффект фрустрации в определенной подрешетке наблюдается, начиная с некоторого критического содержания железа, необходимого для построения в

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные магнитные характеристики Mg-содержащих твердых растворов на основе Y_2FeTaO_7 . H_c — коэрцитивная сила, μ_s — момент насыщения, рассчитанный с использованием функции Ланжевена. M_R — остаточная намагниченность, T_g — температура перехода в состояние спинового стекла, T_{tr} — переход с переориентацией спинов

№	Образец	H_c , Э 2.3 К	H_c , Э 300 К	M_R , Гс см ³ /моль 2.3 К	M_R , Гс см ³ /моль 300 К	μ_s , μ_B 2.3 К	μ_s , μ_B 300 К	T_g , К	T_{tr}^* , К
1	$Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$	92	51	23	13	—	0.008	Нет	177
2	$Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$	136	45	184	92	0.178	0.061	Нет	167
3	$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$	200	24	521	160	0.301	0.078	Нет	225
4	$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$	120	43	106	45	0.189	0.031	2.8	137
5	$Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$	184	33	163	60	0.178	0.044	3.3	219
6	$Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$	189	63	210	123	0.147	0.056	3.8	216
7	$Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$	148	46	307	160	0.148	0.161	4.3	268
8	Y_2FeTaO_7 [14]**	57	19	7.8	0.6	0.257	0	4.3	Нет
9	$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ [14]	103	382	12.3	4.8	0.236	0	4.3	Нет

* T_{tr} — температуры спин переориентационного перехода определяли из дифференциальных кривых $dM/dT(T)$ для ZFC.

Mg-содержащем твердом растворе структурных фрагментов подрешетки кагоме из катионов Fe^{3+} .

Измерения намагниченности в режимах FC-ZFC в слабых полях $H = 100$ Э показали неожиданные результаты. Для всех Mg-содержащих образцов 1–7 на температурных зависимостях видно расхождение кривых FC-ZFC, которое начинается от ~300 К, причем кривая ZFC лежит ниже FC. На кривых ZFC наблюдаются слабовыраженные максимумы (рис. 7). Температуры переходов 1–7, определенные из дифференциальных кривых dM/dT , приведены в табл. 2 и на рис. 7б. Можно предположить, что в составах 1–7 наблюдаем переход с переориентацией спинов (T_{tr}) ниже температуры Нееля (T_N). Переходы происходят в области температур $T_{tr} \sim 167$ –268 К и указывают на возможную аналогию переходу Морина в неколлинеарной структуре гематита $\alpha-Fe_2O_3$ или, например, ортоферритах [21–24]. Известно, что в гематите ниже $T_N \sim 955$ К магнитные моменты, лежащие в базальной плоскости (111) параллельны и связаны антиферромагнитно с моментами в соседних плоскостях. До температуры $T_{tr} = 263$ К наблюдается слабый ферромагнетизм, обусловленный скопом спинов. В результате перехода при этой температуре моменты поворачиваются на 90° , и спины выстраиваются параллельно вдоль оси [111]. При этом АФМ-взаимодействие между плоскостями сохраняется. В ортоферритах ($LnFeO_3$ с $Ln = Er, Dy, Yr, Sc, Nd$ и пр.) пр. гр. $Pbnm$ при охлаждении ниже T_N подрешетка железа упорядочивается таким образом, что компоненты упорядоченных спинов антиферромагнитно связаны в направлении x (G_x) и ферромагнитно в направ-

лении z (F_z) [22–25]. С понижением температуры неколлинеарная фаза с ферромагнитной компонентой F претерпевает два спин-переориентационных перехода: (G_x, F_z) в (G_{xz}, F_{xz}) и (G_{xz}, F_{xz}) в (G_z, F_x). Считается, что переход с переориентацией спинов в ортоферритах обусловлен взаимодействием между магнитными подрешетками редкоземельных элементов и Fe.

Переходы, связанные с переориентацией спинов по типу перехода Морина, температуры которых близки по значению T_{tr} для Mg-содержащих твердых растворов, наблюдаются ниже T_N для однофазных твердых растворов с моноклинной структурой $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$, при $x = 0.25$ и 0.27 , и составляют 370 и 367 К соответственно. Переходы регистрируются ниже $T_N = 483$ К в поле 2500 Э. Показано, что в этих составах наблюдается переход из магнитно-упорядоченной фазы с дальним магнитным порядком (G_y, F_{xz}), стабильной в области $T_{tr} < T < T_N$, в другую упорядоченную фазу (G_{xz}, F_y), стабильную при $T < T_{tr}$ [26].

Сравнение с литературными данными показывает, что для образцов 1–7 полного коллинеарного АФМ-упорядочения спинов при $T < T_{tr}$ как в $\alpha-Fe_2O_3$ не происходит. Вместе с тем упорядоченные ферромагнитной компоненты сохраняются во всех образцах 1–7 вплоть до самых низких температур (рис. 7а), при этом величины значений M_R и H_c достаточно велики. Кроме того, судя по данным для образцов 4–7, у которых обнаружен переход в спиновое стекло, АФМ-взаимодействия ближнего порядка ниже T_{tr} также сохраняются и приводят к разупорядоченному состоянию части спинов при $T < 4.3$ К. К сожалению, без специ-

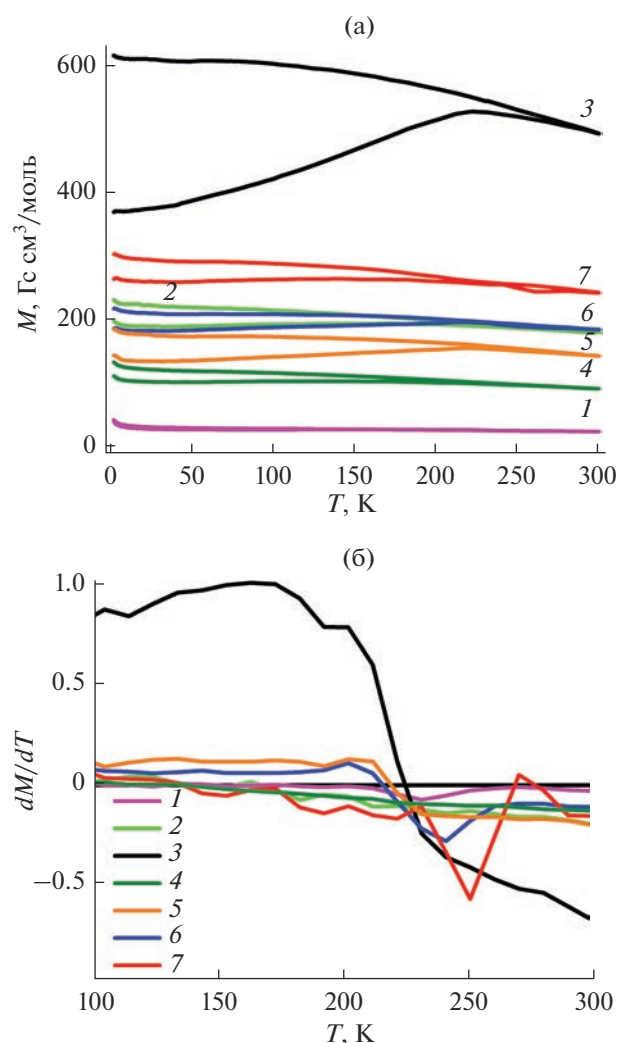


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности (а): 1 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_7$, 2 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 3 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_7$, 4 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_7$, 5 – $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_7$, 6 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_7$, 7 – $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_7$ в режимах ZFC-FC в поле 100 Э; дифференциальные кривые (б). (Разброс значений на кривых dM/dT вызван слабостью магнитного отклика в поле 100 Э).

альных исследований магнитной структуры подрешеток железа с привлечением метода нейтронной дифракции однозначное установление природы магнитного фазового перехода при T_{tr} в обсуждаемых твердых растворах невозможно. Однако по совокупности магнитных данных с учетом характеристик МБ-спектров можно с достаточной определенностью сделать вывод, что Mg-содержащие твердые растворы на основе Y_2FeTaO_7 с диамагнитно разбавленной магнитной подсистемой проявляют свойства неколлинеарного антиферромагнетика во всем изученном интервале температур и магнитных полей с двумя переходами в упорядоченную фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитное поведение изотерм намагничивания $M(H)$ при $T = 300$ К, а также величины экспериментальных магнитных параметров показывают, что в диамагнитно разбавленных твердых растворах с пироклороподобной слоистой структурой (пр. гр. $P3_121$), формирующихся в системе Y-Mg-Fe-Ta-O , происходит ферримагнитный переход T_N выше комнатной температуры. Существование магнитного упорядочения при комнатной температуре в образцах или внутреннего магнитного поля в одной магнитной подрешетке подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии. Быстрое насыщение в малых полях и дальнейшее линейное возрастание намагниченности с увеличением приложенного поля характерно для неколлинеарных антиферромагнетиков. В слабых магнитных полях ниже T_N наблюдается магнитный фазовый переход, наиболее вероятно, обусловленный переориентацией спинов. В результате показано, что во всех изученных Mg-содержащих твердых растворах происходят два магнитных фазовых перехода в упорядоченную фазу: переход Нееля выше комнатной температуры и переход ниже T_N , обусловленный спиновой переориентацией по типу перехода Морина. В то же время в образцах с достаточно большим содержанием железа в очень низких температурах появляется переход в спиновое стекло, что указывает на появление спинов, находящихся в разупорядоченном состоянии, которые существуют в магнитной подсистеме при $T < 4.3$ К наряду с магнитным упорядочением в отдельной подрешетке.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00365 (<https://www.rscf.ru/project/22-23-00365/>) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600937>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzyaloshinsky I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. P. 241. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3)

2. *Matarrese L.M., Stout J.W.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1792.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1792>
3. *Боровик-Романов А.С., Орлова М.П.* // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 579.
4. *Yuan X., Sun Y., Xu M.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 362.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.042>
5. *Bernal F.L.M., Gonano B., Lundvall F. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4. P. 114412.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.114412>
6. *Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D.* // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.562>
7. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // Nat. Phys. 2014. V. 10. P. 202.
<https://doi.org/10.1038/nphys2859>
8. *Москвин А.С.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 159. № 4. С. 607.
9. *Yamaguchi T.* // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 479.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80003-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80003-X)
10. *Kurtzig A.J., Wolfe R., LeCraw R.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. P. 350.
<https://doi.org/10.1063/1.1652682>
11. *Lee J.-H., Jeong Y.K., Park J.H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 117201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.117201>
12. *Klepov V.V., Pace K.A., Berseneva A.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 11554.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c04245>
13. *Zhu W.K., Lu C.-K., Tong W. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 144408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.144408>
14. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al.* // Mendelev Commun. 2023 (в печати).
15. *Pressley L.A., Torrejon A., Phelan W.A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17251.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02479>
16. *Егорышева А.В., Попова Е.Ф., Тюрин А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1154.
17. *Егорышева А.В., Элерт О.Г., Попова Е.Ф. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1515.
18. *Qian F.Z., Jiang J.S., Jiang D.M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 025403.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025403>
19. *Kothari D., Reddy V.R., Gupta A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 356001.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/35/356001>
20. *Ellert O.G., Egorysheva A.V.* // Pyrochlore Ceramics. Properties, Processing, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2022.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90483-4.00009-X>
21. *Morin F.J.* // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 819.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.819.2>
22. *Tsybal L.T., Kamenev V.I., Bazaliy Y.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 052413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.052413>
23. *Pinto H., Shachar G., Shaked H. et al.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 3861.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.3861>
24. *Doroshev V.D., Kharnachev A.S., Kovtun N.M. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 1972. V. 51. P. 31.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220510150>
25. *Bertaut I.F.* // Acta Crystallogr. A. 1968. V. 24. P. 217.
<https://doi.org/10.1107/S0567739468000306>
26. *Bhattacharjee S., Senyshyn A., Fuess H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 054417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054417>