

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНОЛИТОВ $R\text{FeTi}_2\text{O}_7$

Плетнев О. Н.,

научный руководитель д-р физ.-мат. наук Баюков О. А.

Сибирский Федеральный Университет

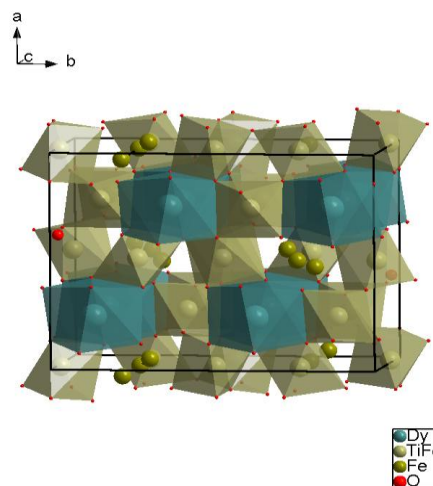
Спиновые стекла – вид магнитоупорядоченных веществ, ориентация магнитных моментов которых, ниже некоторой температуры T_f не имеет пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом, подобно расположению атомов в обычном стекле. Основное отличие от парамагнетиков в том, что в спиновых стеклах магнитные моменты «заморожены» и не изменяются со временем.

Основными причинами разупорядочения магнитных моментов в веществе являются атомный беспорядок и конкуренция обменных взаимодействий (фрустрация). Атомный беспорядок приводит к образованию случайно изменяющихся парных взаимодействий атомов, в частности, обменных взаимодействий, определяющих взаимную ориентацию магнитных моментов взаимодействующих атомов.

Состояние спинового стекла экспериментально обнаруживается по расхождению температурных зависимостей намагниченностей, измеряемых при охлаждении во внешнем магнитном поле и без него.

Рис.1. Кристаллическая структура соединения $\text{DyFeTi}_2\text{O}_7$.

Элементарная ячейка цирконолита представлена на рис.1, где октаэдрические позиции выделены координационными кислородными полиэдрами, t,f-позиции обозначены кружками, а редкоземельные катионы расположены в пустотах между октаэдрическими позициями.



Мессбауэровская спектроскопия применена для исследования локальной структуры и симметрии позиций, занимаемых катионами железа. Измерения мессбауэровских спектров проведены на гамма-резонансном спектрометре МС-1104Ем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ при комнатной температуре. Данные спектры представляют собой сумму перекрывающихся квадрупольных дублетов. Для определения состава модельных спектров вычислены распределения вероятности квадрупольных расщеплений (рис.2b) в экспериментальных спектрах. При этом в качестве исходных использованы три группы дублетов с различными химическими сдвигами. При вычислении $P(QS)$ подгонялись амплитуды дублетов и химсдвиги, общие для каждой группы дублетов.

Максимумы и особенности на распределении $P(QS)$ говорят о возможных неэквивалентных позициях железа в цирконолитах. Информация, извлеченная из распределений $P(QS)$, использована для построения модельных спектров, которые затем подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров дублетов. В качестве примера результат подгонки для некоторых цирконолитов показан в таблице 1, где IS – изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, A – долевая заселенность позиции (площадь под парциальным дублетом).

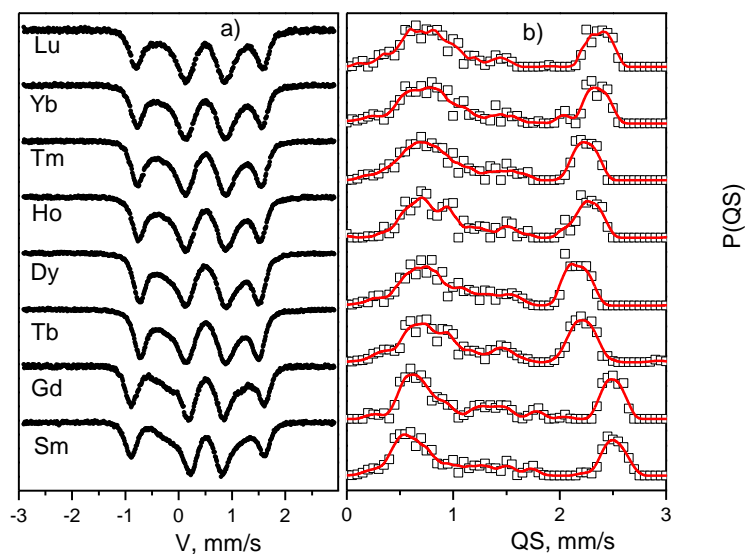


Рис.2. а) мессбауэровские спектры цирконолитов $RFeTi_2O_7$,
 б) распределение вероятности квадрупольных расщеплений $P(QS)$ в
 экспериментальных спектрах.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры цирконолитов $RFeTi_2O_7$

	IS	QS	W	A	Позиция
Sm	0.365	0.489	0.226	0.17	Fe1
	0.361	0.698	0.304	0.31	Fe3
	0.326	1.319	0.479	0.25	Fe2
	0.228	2.509	0.212	0.19	Fe-t
	0.13	2.487	0.223	0.08	Fe-f
Dy	0.351	0.618	0.263	0.17	Fe1
	0.349	0.859	0.334	0.25	Fe3
	0.299	1.410	0.548	0.26	Fe2
	0.234	2.194	0.254	0.26	Fe-t
	0.234	2.375	0.164	0.05	Fe-f
Yb	0.340	0.570	0.261	0.13	Fe1
	0.344	0.824	0.351	0.36	Fe3
	0.271	1.465	0.685	0.23	Fe2
	0.235	2.284	0.254	0.22	Fe-t
	0.230	2.465	0.166	0.05	Fe-f
Lu	0.341	0.568	0.260	0.18	Fe1
	0.343	0.839	0.330	0.34	Fe3
	0.258	1.473	0.649	0.19	Fe2
	0.237	2.277	0.253	0.18	Fe-t
	0.231	2.460	0.195	0.11	Fe-f

Мессбауэровские характеристики чувствительны к локальному окружению, но не к дальнему порядку. В соответствии с наблюдаемыми квадрупольными расщеплениями, сделана идентификация атомов железа, занимающих позиции, Fe1, Fe2 и Fe3. Величины изомерных химических сдвигов этих позиций указывают на то, что это катионы трехвалентного железа, имеющие октаэдрическую координацию по кислороду.

Относительно малая величина химсдвига, 0,2-0,23 мм/с, характерна для тетраэдрически координированных катионов Fe^{3+} , и в таблице 1 эти позиции обозначены как Fe-t и Fe-f. Атомы Fe_t , расположены в центрах тетраэдров, и атомы Fe_f , смещены из центров тетраэдров, в связи с чем квадрупольное расщепление в позиции Fe-t меньше, чем в позиции Fe-f.

На рис.3 показаны заселенности октаэдрических позиций железом, оцененных мессбауэровской методикой. На рисунке видно, что при уменьшении радиуса редкоземельного катиона в цирконолите атомы железа стремятся покинуть октаэдрические позиции 1 и 2 и переселиться в октаэдрические позиции 3. Заселенность позиции Fe-t значительно больше заселенности позиций Fe-f и заметна тенденция выравнивания заселенностей этих позиций при увеличении радиуса редкоземельного катиона.

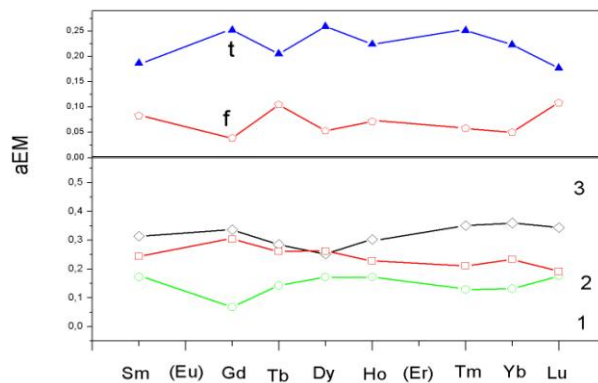
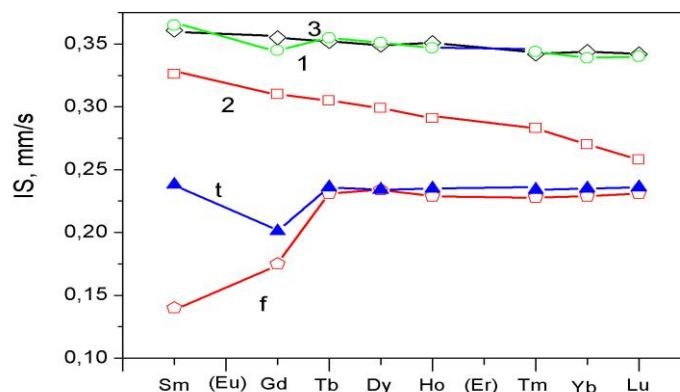


Рис.3. Зависимость заселенностей позиций цирконолита железом от сорта редкоземельного катиона.

Величины изомерных химических сдвигов октаэдрических позиций (рис.3) уменьшаются при уменьшении радиуса редкоземельного катиона, формирующего цирконолит, отражая увеличение

электронной плотности на ядрах железа при уменьшении межионных расстояний. При переходе от крупных к малым редкоземельным катионам, в районе Tb-Dy, происходит перераспределение катионов Fe и по октаэдрическим позициям 2 и 3, рис.3. Это приводит к изменению локальной симметрии и электронной плотности на железе, что отражается в виде аномалий на зависимостях изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, рис.4 и 5. Далее в ряду редкоземельных катионов локальная симметрия становится устойчивой к изменению радиуса катионов.

Рис.4. Зависимость изомерных сдвигов позиций железа от сорта редкоземельного катиона, входящего в цирконолит.



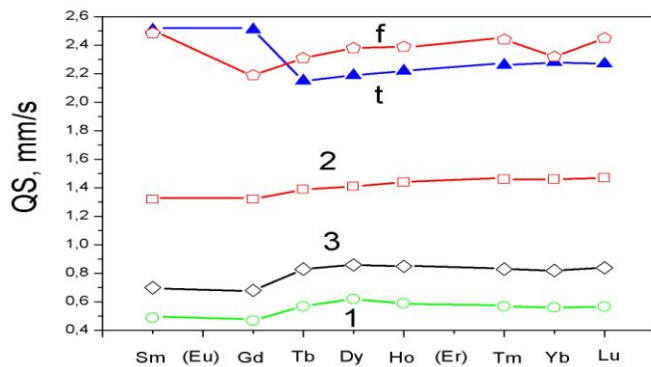


Рис.5. Зависимость квадрупольных расщеплений от сорта редкоземельного катиона, входящего в цирконолит.

С помощью мессбауэровской спектроскопии обнаружено, что катионы железа размещаются во всех кристаллографических позициях цирконолита, т.е. нет упорядочения железа и титана по определенным позициям. Хаотическое распределение катионов титана и железа в каждой кристаллографической подрешетке создает беспорядок парных взаимодействий магнитных катионов железа. При отсутствии редкоземельных катионов решетка цирконолита представляется ансамблем квази-независимых лестниц катионов железа с антиферромагнитным упорядочением в лестнице, поскольку взаимодействие катионов трехвалентного железа (d^5) антиферромагнитно при любой геометрии связи. Появление редкоземельного катиона, имеющего магнитный момент, вводит обменные связи между лестницами, приводя к трехмерной магнитной решетке (рис.6). Но связь редкоземельного катиона с парой соседних катионов железа лестницы (типа треугольной решетки) вводит борьбу обменных взаимодействий (фрустрацию).

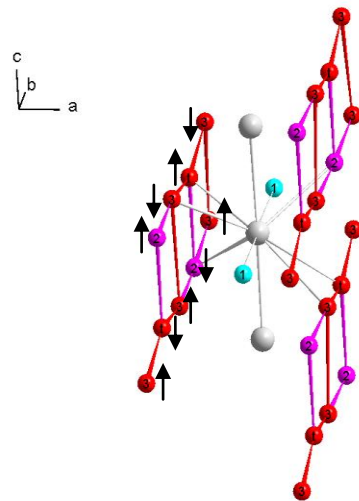


Рис.6. Схематичное представление магнитных связей в структуре цирконолита.

Эти эффекты могут приводить к уменьшению температуры магнитного упорядочения и состоянию спинового стекла.