

МОДУЛИРОВАННАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА В КВАЗИОДНОМЕРНОМ КЛИНОПИРОКСЕНЕ $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$

Т. В. Дрокина^{a,b}, Г. А. Петраковский^{a,b}, Л. Келлер^{c**}, Й. Шефер^{c***},*
А. Д. Балаев^a, А. В. Карташев^a, Д. А. Иванов^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский Федеральный университет
660074, Красноярск, Россия

^c Laboratory for Neutron Scattering, ETH Zürich and Paul Scherrer Institut
CH-5232, Villigen PSI, Switzerland

Поступила в редакцию 2 июня 2010 г.

Изложены результаты экспериментального изучения магнитной структуры моноклинного соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, полученные методом упругого рассеяния нейtronов. При температуре 1.6 К обнаружена несоизмеримая магнитная структура, представляющая собой антиферромагнитную спираль, сформированную из пар спинов ионов Fe^{3+} с геликоидальной модуляцией в плоскости ac кристаллической решетки. Определен волновой вектор магнитной структуры, исследовано его поведение при изменении температуры. Изучение температурных зависимостей теплоемкости и восприимчивости, а также изотерм полевой зависимости намагниченности позволило обнаружить существование наряду с магнитным фазовым переходом порядок–беспорядок в точке $T_N = 13$ К дополнительного магнитного фазового перехода в точке $T_c = 11.5$ К, который предположительно является ориентационным.

1. ВВЕДЕНИЕ

Пироксены, характеризующиеся общей формулой ABX_2O_6 (A — катион одновалентного или двухвалентного металла Na, Li, Ca; B — катионы Mg, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Al, Ga, Ti, Sc, In, V, ... и X — катионы Ge, Si), образуют широкий класс соединений. Их исследование представляет интерес, прежде всего, с точки зрения возможностей, во-первых, формирования разнообразных магнитных структур и, во-вторых, обнаружения и изучения природы явления взаимодействия магнитной и электрической подсистем (мультиферроики — перспективные материалы спинтроники) [1–8]. Эти возможности осуществимы вследствие того, что в соединениях со структурой пироксена установлено наличие конкурирующих обменных взаимодействий [1]. В этом аспекте особый интерес представляет обнаружение и исследование модулированных магнитных струк-

тур [9, 10], в частности, из-за предполагаемой связи их природы с механизмом взаимодействия магнитной и электрической подсистем [3, 11].

Низкая магнитная размерность, проявляющаяся в пироксенах, вызывает также интерес исследователей из-за возможности обнаружения в них таких квантовых эффектов как синглетизация основного магнитного состояния, формирование энергетической щели в спектре элементарных возбуждений, квантовое сокращение спина [12, 13].

Сказанное выше определяет актуальность детального исследования свойств и магнитной структуры пироксенов различного состава.

Одним из представителей пироксенов является соединение $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Рентгеноструктурное исследование $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ показало, что его кристаллическая структура изотипна структуре диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с заменой Ca, Mg и Si на Na, Fe и Ge [14]. Кристаллическая симметрия описывается моноклинной пространственной группой $C\ 2/c$ [14]. В элементарной ячейке содержатся четыре формулы-

*E-mail: tvd@iph.krasn.ru

**L. Keller

***J. Schefer

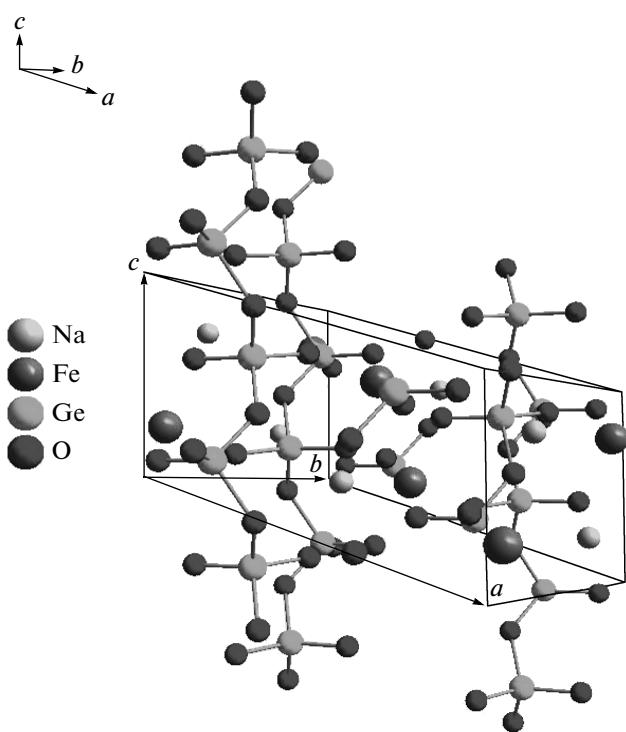


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ в парамагнитной области

Таблица 1. Координаты базисных атомов соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при $T = 300$ К, [14]

Атом	x	y	z
Ge	0.2121	0.4065	0.2689
Fe	0	0.098	0.250
Na	0	0.696	0.250
O _I	0.391	0.418	0.363
O _{II}	0.145	0.228	0.197
O _{III}	0.141	0.492	0.513

ные единицы (рис. 1). Рентгенографическое определение параметров моноклинной ячейки $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре дает $a = 10.0100 \text{ \AA}$, $b = 8.9400 \text{ \AA}$, $c = 5.5200 \text{ \AA}$, $\beta = 108.0000^\circ$ [14]. Координаты ионов Na, Fe, Ge и O приведены в табл. 1.

Как показали наши исследования ядерного γ -резонанса, проведенные при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на порошках толщиной 5–10 мг/см² по естественному содержанию железа, ионы железа Fe^{3+} в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$) и октаэдри-

ческом кислородном окружении (изомерный сдвиг 0.40 мм/с), полиэдры вокруг атомов Fe искажены (квадрупольное расщепление $Q = 0.34 \text{ мм/с}$) [15].

В кристаллической структуре натриевого пироксена на основе железа октаэдры посредством общих ребер связаны в непрерывные зигзагообразные ленты, тянувшиеся вдоль кристаллической оси c . Тетраэдры GeO_4 связаны между собой вершинами и образуют также цепочки, вытянутые вдоль оси c . Два вида цепочек чередуются вдоль кристаллической оси b .

Магнитные измерения соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, выполненные при помощи СКВИД-магнитометра в магнитном поле 100 Э, показали, что при высоких температурах ($T > 15$ К) в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ реализуется парамагнитное состояние, характеризуемое асимптотической температурой Нееля $\theta = -135$ К; обратная восприимчивость при температурах выше $T = 100$ К описывается законом Кюри–Вейсса [15]. При температуре ниже 15 К образец переходит из парамагнитного состояния в состояние с дальним магнитным порядком, формирующимся преимущественно антиферромагнитным взаимодействием.

Анализ структурных особенностей показал, что в пироксене $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ возможны два вида обменных взаимодействий ближайших соседей. С одной стороны, взаимодействия, осуществляемые через связи $\text{Fe}–\text{O}–\text{Fe}$, а, с другой стороны, межцепочечные обменные взаимодействия $\text{Fe}–\text{O}–\text{Ge}–\text{O}–\text{Fe}$, принадлежащие как одному слою ab , так и межслойные. Особенности топологии обменных взаимодействий в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, их конкуренция могут привести к нетривиальной магнитной структуре данного соединения.

В этой связи в настоящей работе авторы поставили перед собой задачу изучить магнитную структуру пироксена $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ синтезирован методом твердотельной реакции с отжигами при температурах 800–900 °С на воздухе в четыре этапа, каждый длительностью по 24 ч. Использовались реагенты 16 % Na_2CO_3 , 23 % Fe_2O_3 , 61 % GeO_2 . Параметры решетки, определенные методом рентгеноструктурного анализа, составляют $a = 10.008 \text{ \AA}$, $b = 8.948 \text{ \AA}$, $c = 5.523 \text{ \AA}$, $\beta = 107.59^\circ$, что находится в согласии с данными [14]. На рентгенограмме присутствовали следы немагнитной примесной фазы $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$.

Для выполнения работы в качестве основного метода исследования выбран метод упругого рассеяния нейтронов. Эксперименты по рассеянию нейтронов с длиной волны $\lambda = 2.4576 \text{ \AA}$ были выполнены в области температур 1.6–100 К на дифрактометре DMC (SINQ, Швейцария) [16, 17]. Образец в цилиндрическом ванадиевом контейнере помещался в гелиевый криостат. Данные обрабатывались с использованием пакета программ FULLPROF [18]. Для определения магнитной структуры необходимое выделение магнитной составляющей из ядерной осуществлялось вычитанием из картины нейтронной дифракции при $T = 1.6$ К картины при температуре 30 К, при которой в образце реализуется парамагнитное состояние.

Магнитные измерения осуществлены на автоматизированном вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях до 8 Тл и температурах 4.2–300 К (Институт физики им. Л. В. Киренского, Красноярск).

Калориметрические исследования выполнены на установке Quantum Design PPMS 6000 Центра коллективного пользования Красноярского научного центра в интервале температур 2.0–300 К в магнитных полях до 9 Тл.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейtronографическое исследование магнитной структуры поликристалла $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ показало, что нейtronограмма при температуре ниже 13 К, соответствующей переходу образца в антиферромагнитное состояние, содержит большое число магнитных пиков, обусловленных дальним магнитным порядком. На рис. 2 приведена температурная зависимость высоты наиболее интенсивного магнитного пика $(0, 1, 0) \pm \mathbf{k}$ на нейtronограмме $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, показывающая установление дальнего магнитного порядка при температуре $T = 13$ К. Этот результат находится в соответствии с магнитными измерениями, проведенными на СКВИД-магнитометре [15]. Интегральная интенсивность магнитной составляющей рассеяния нейтронов с ростом температуры уменьшается. При наименьшей температуре $T = 1.6$ К насыщение не достигается.

Анализ расположения магнитных рефлексов позволяет заключить, что в исследуемом веществе $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ существует несоизмеримая магнитная структура. При температуре $T = 1.6$ К волновой вектор структуры $\mathbf{k} = (0.3357(4), 0, 0.0814(3))$.

С целью определения ориентации магнитных моментов атомов относительно друг друга в магнитной

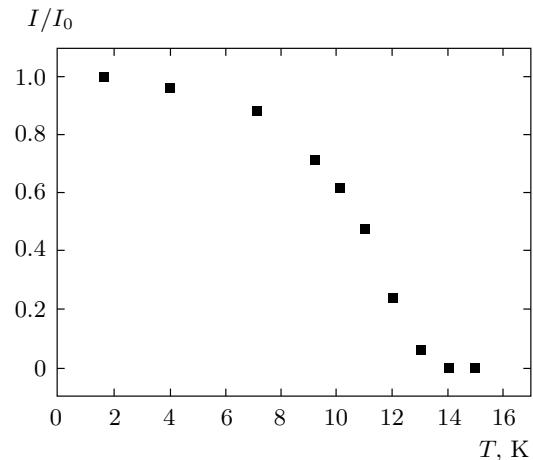


Рис. 2. Температурная зависимость относительной интегральной интенсивности брэгговского магнитного пика $(0, 1, 0) \pm \mathbf{k}$ на нейтронограмме соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Температура Нееля $T_N \approx 13$ К. I_0 — интенсивность при $T = 1.6$ К

структуре и по отношению к кристаллографическим осям проведена обработка экспериментальных данных при $T = 1.6$ К согласно работе [18]. Результаты моделирования показали, что для исследуемого образца возможно существование двух моделей, способных описать как положение, так и интенсивности брэгговских магнитных пиков на зависимости интенсивности рассеяния нейтронов от угла θ магнитного рассеяния. Обе модели предполагают, что в несоизмеримой структуре $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ магнитные моменты ионов железа образуют антиферромагнитно связанные пары с модуляцией вдоль вектора распространения \mathbf{k} . Одна модель описывает синусоидальную модуляцию магнитных моментов, а другая — геликоидальную модуляцию. В табл. 2 показаны результаты обработки данных нейtronографического исследования магнитной структуры в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, соответствующие синусоидальной и геликоидальной модуляциям спинов. Модель, соответствующая геликоидальной модуляции спинов, дает лучшее согласие с экспериментальными данными.

Результаты обработки нейtronограммы при $T = 1.6$ К с учетом вычета данных при $T = 30$ К для геликоидальной модуляции магнитных моментов представлены на рис. 3. На нем содержатся рефлексы, обусловленные только магнитным упорядочением образца. На рис. 3 видно, что модель магнитной структуры с геликоидальной модуляцией хорошо совпадает с экспериментальными данными, содержащими большое число магнитных пиков, для всего диапазона углов магнитного

Таблица 2. Нейтронографические данные для магнитной структуры в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при $T = 1.6$ К

Магнитная структура кристалла	Несоизмеримая структура с геликоидальной модуляцией антиферромагнитно-связанных пар	Несоизмеримая структура с синусоидальной модуляцией антиферромагнитно-связанных пар
Вектор распространения магнитной структуры	$\mathbf{k} = (0.3357(4), 0, 0.0814(3))$	$\mathbf{k} = (0.3357(4), 0, 0.0814(3))$
Магнитный момент иона Fe^{3+}	$M = 2.55(1)\mu_B$	$M = 2.53(2)\mu_B$
Ориентация магнитных моментов	в плоскости ac (малая компонента вдоль оси b)	в плоскости ac (компоненты вдоль оси b отсутствуют)
Достоверность факторов обработки результатов	$R_p = 4.5, \chi^2 = 4.43$	$R_p = 6.5, \chi^2 = 13.2$

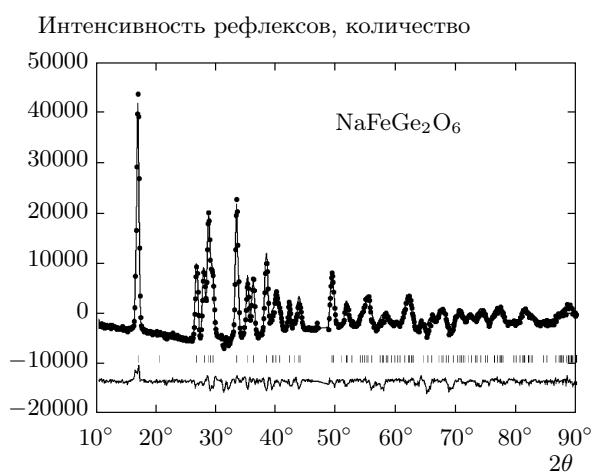


Рис. 3. Нейтронограмма магнитного рассеяния нейtronов от поликристаллического образца $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при $T = 1.6$ К, полученная с учетом вычета данных при 30 К (●). Линии соответствуют модельному вычислению интенсивности рефлексов для геликоидальной модуляции магнитных моментов и отклонению экспериментальных данных от расчетных (нижняя кривая)

рассеяния. Поэтому можно сделать вывод, что в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при $T = 1.6$ К реализуется несоизмеримая магнитная структура с геликоидальной модуляцией магнитных моментов железа вдоль вектора распространения \mathbf{k} . При $T = 1.6$ К магнитный момент иона Fe^{3+} составляет $2.55(1)\mu_B$.

Расположение магнитных моментов в элементарной химической ячейке образца показано на рис. 4a. Магнитные моменты модулированной структуры располагаются, главным образом, в плоскости ac , и имеется только небольшая составляющая вдоль оси b . Магнитную структуру можно представить как длинноволновую модуляцию антиферромагнитной структуры (рис. 4б).

Микроскопические механизмы, ответственные за модуляцию магнитных структур, в основном известны [9]. По-видимому, геликоидальная магнитная структура в метагерманате $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ реализуется в результате «конкуренции» обменных взаимодействий между различными атомными соседями в цепочках магнитоактивных ионов и между ними. Из-за «конкуренции» обменных взаимодействий магнитные моменты Fe^{3+} через плоскость поворачиваются на некоторый угол α (в соседних плоскостях моменты антипараллельны), образуя несоизме-

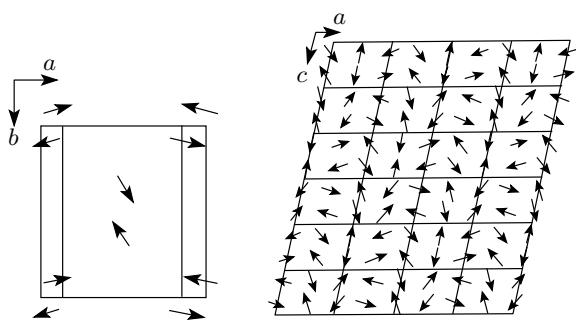


Рис. 4. Магнитная структура в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ ($T = 1.6$ К): *a* — расположение магнитных моментов железа в кристаллической ячейке (вид вдоль оси *c* в плоскости *ab*); *b* — расположение магнитных моментов железа в ряде кристаллических ячеек (плоскость *ac*). Магнитная структура в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ образована антиферромагнитно связанными парами ионов Fe^{3+}

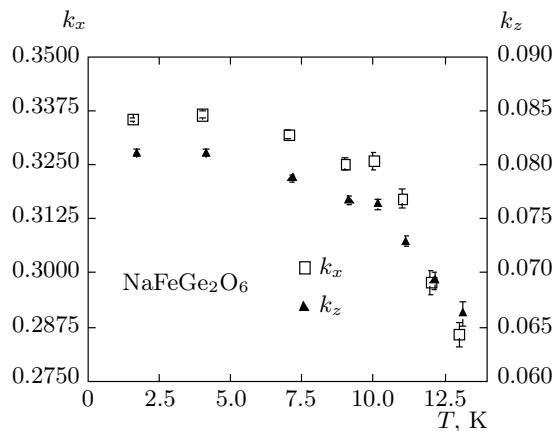


Рис. 5. Температурная зависимость волнового вектора магнитной структуры для $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Вертикальные отрезки у точек показывают погрешность измерений

примую геликоидальную магнитную структуру.

Исследовано поведение волнового вектора магнитной структуры при изменении температуры. Результаты представлены на рис. 5. Волновой вектор в основном монотонно изменяется в зависимости от температуры, принимая несоизмеримые с периодом кристаллической решетки значения. С ростом температуры волновой вектор уменьшается. При достижении значений $k_x \approx 0.0325$ и $k_z \approx 0.0775$ в области $9.5 \text{ K} < T < 10.5 \text{ K}$ его снижение замедляется, что, видимо, соответствует эффекту запирания (*lock in*) [9].

Поведение температурной зависимости вектора распространения позволяет предположить, что в об-

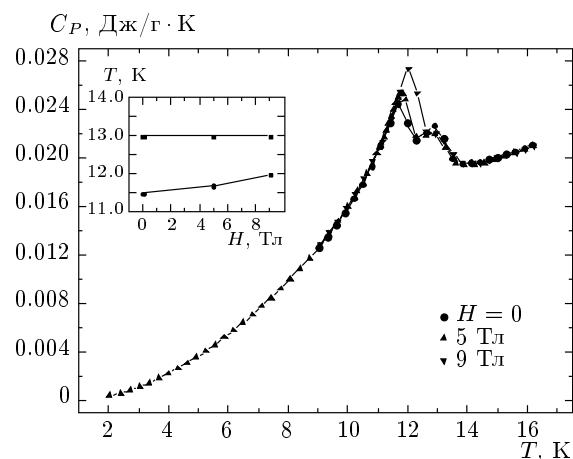


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости поликристаллического соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ в отсутствие поля и в магнитных полях $H = 5, 9$ Тл. На вставке показана зависимость температуры Нееля T_N (■) и температуры спиновой переориентации T_c (●) от магнитного поля

ласти температур замедления изменения волнового вектора геликоидальная модулированная магнитная структура изменяется.

С целью дальнейшего исследования магнитных фазовых переходов проведено измерение теплоемкости C_P соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ в интервалах температур 2.0–300 К и магнитных полей 0–9 Тл. На рис. 6 показан температурный ход C_P вблизи точки Нееля. В отсутствие внешнего магнитного поля ($H = 0$) на зависимости теплоемкости от температуры наблюдаются два максимума: первый при $T_1 = 11.5$ К и второй при $T_2 = 13$ К. Отметим, что положение первого максимума на кривой зависимости $C_P(T)$ в отличие от второго зависит от величины магнитного поля. Максимальный его сдвиг в поле $H = 9$ Тл составляет примерно 0.5 К.

Особенности поведения температурной зависимости намагниченности при уменьшении температуры в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ [15] позволяют однозначно интерпретировать максимум при T_2 на температурной зависимости теплоемкости как фазовый переход порядок–беспорядок ($T_2 = T_N = 13$ К). Этот вывод подтверждается также нейтронографическими исследованиями (рис. 2). Природа аномалии на кривой $C_P(T)$ при $T_1 = 11.5$ К не столь очевидна. Так как изменений кристаллической структуры в соединении $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ в низкотемпературной области не наблюдается, то фазовый переход при $T_1 \equiv T_c = 11.5$ К, скорее всего, соответствует изменению макроскопического состояния магнитной

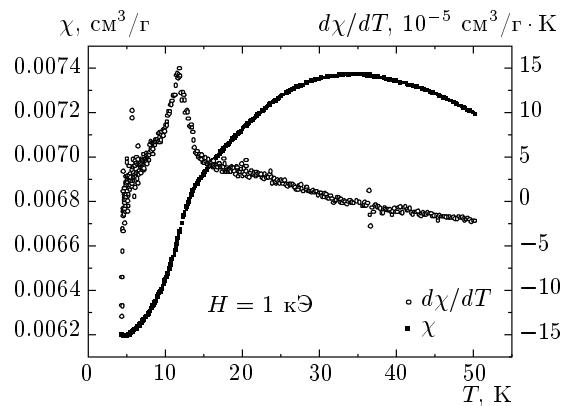


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и ее производной $d\chi/dT$ в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ (максимальное значение $d\chi/dT$ достигается при температуре $T = 11.5$ К)

подсистемы образца (T_c — температура переориентации магнитной подсистемы). Это предположение подтверждается фактами влияния магнитного поля на положение низкотемпературного пика теплоемкости (рис. 6), существования явления пришипливания волнового вектора при близком к данному значению температуры (рис. 5), а также аномалией на кривой температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 7). На вставке к рис. 6 приведены зависимости температуры Нееля и температуры предполагаемого спин-переориентационного перехода от внешнего магнитного поля.

Измерение полевых зависимостей восприимчивости $\chi(H)$ и намагниченности поликристалла $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при различных температурах показало, что в области магнитного упорядочения при каждой температуре существует критическое поле H_c , при котором происходит изменение наклона кривой $\chi(H)$, что может быть обусловлено переориентацией магнитных моментов. Вблизи критической точки $H_c(T)$ наблюдается аномалия зависимости восприимчивости $\chi(H) = d\sigma/dH$ (рис. 8). Она исчезает при нагреве образца до температуры $T = 12$ К.

По результатам измерений намагниченности и теплоемкости в магнитном поле построена фазовая диаграмма магнитного состояния образца $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ (рис. 9). В области IV образец парамагнитен. Из данных исследования намагничивания следует, что при увеличении магнитного поля низкотемпературная геликоидальная несоизмеримая структура, обнаруженная нейтронографическими исследованиями в отсутствие магнитного поля реализуется, по-видимому, во всей области II. В

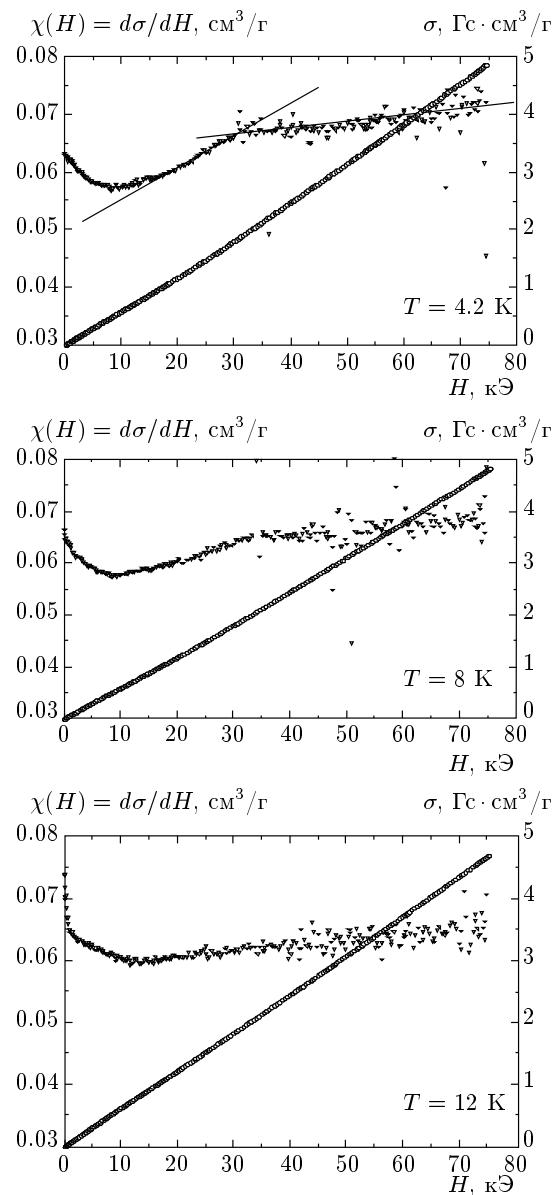


Рис. 8. Полевые зависимости восприимчивости (∇) и намагниченности (\circ) поликристалла $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при различных температурах: $T = 4.2$ К (критическое поле перестройки магнитной подсистемы образца $H_c = 32$ кЭ), $T = 8$ К ($H_c = 33$ кЭ), $T = 12$ К (аномалия отсутствует)

магнитном поле $H = H_c$ происходит ее изменение. При $H > H_c$ устанавливается иная магнитная структура (область I). Особенности поведения температурной зависимости теплоемкости в магнитном поле (рис. 6) позволяют предположить, что при температурах выше $T_c = 11.5$ К ($H = 0$) до температуры перехода порядок–беспорядок также имеет место спиновая переориентация в

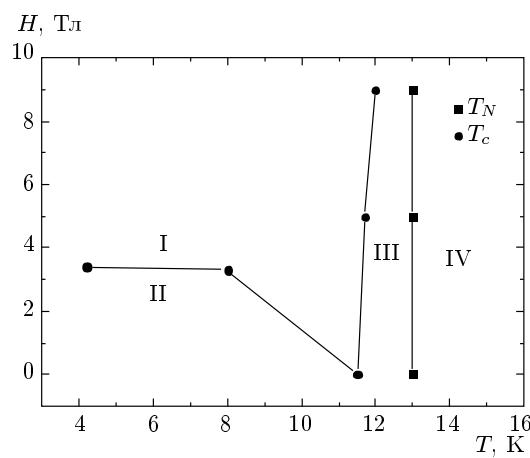


Рис. 9. Фазовая диаграмма магнитного состояния поликристалла NaFeGe₂O₆ (построена по результатам измерений намагниченности и теплоемкости в магнитном поле): области I, III — магнитная структура неизвестна, область II — несоизмеримая геликоидальная магнитная структура, область IV — парамагнетик

метагерманате NaFeGe₂O₆ (область III). Уточнение картины магнитного порядка в областях I, III, а также природы низкотемпературного магнитного фазового перехода при T_c требует дополнительных нейтронографических исследований.

4. ВЫВОДЫ

Методом магнитной нейтронографии, калориметрических и магнитных измерений изучена магнитная структура и обнаружены магнитные фазовые переходы в соединении NaFeGe₂O₆.

Нейтронограмма поликристаллического Na, Fe-метагерманата при температурах ниже $T_N = 13 \text{ K}$ содержит дополнительные (магнитные) пики среди основных (ядерных) рефлексов. На основе анализа магнитных пиков в картине нейтронной дифракции установлено, что в NaFeGe₂O₆ при температуре $T = 1.6 \text{ K}$ реализуется магнитная структура, образованная антиферромагнитно связанными парами ионов Fe³⁺ с геликоидальной модуляцией в плоскости (ac) и незначительной составляющей по оси b. Эта структура характеризуется периодом модуляции, имеющим несоизмеримое с периодом кристаллической решетки значение, в частности, при $T = 1.6 \text{ K}$ волновой вектор $\mathbf{k} = (0.3357(4), 0, 0.0814(3))$. С ростом температуры волновой вектор структуры монотонно уменьшается, в области $9.5 \text{ K} < T < 10.5 \text{ K}$ монотонность нарушается и наблюдается эффект запирания.

Из анализа результатов измерений температурных зависимостей теплоемкости и восприимчивости, изотерм полевой зависимости намагниченности следует существование наряду с магнитным фазовым переходом порядок–беспорядок в точке $T_N = 13 \text{ K}$ дополнительного магнитного фазового перехода в $T_c = 11.5 \text{ K}$, который предположительно является ориентационным.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Streltsov and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **77**, 064405 (2008).
2. A. A. Катанин, В. Ю. Ирхин, УФН **177**, 639 (2007).
3. S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh et al., J. Phys.: Cond. Matter **19**, 432201 (2007).
4. S. V. Streltsov, J. McLeod, A. Moewes et al., Phys. Rev. B **81**, 45118 (2010).
5. P. J. Baker, H. J. Lewtas, S. J. Blundell et al., Phys. Rev. B **81**, 214403 (2010).
6. G. Nenert, I. Kim, M. Isobe et al., Phys. Rev. B **81**, 184408 (2010).
7. A. N. Vasiliev, O. L. Ignatchik, A. N. Sokolov et al., Phys. Rev. B **72**, 012412 (2005).
8. M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasiliev et al., J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1423 (2002).
9. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
10. L. E. Svistov, L. A. Prozorova, A. A. Bush et al., J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 022062 (2010).
11. E. Golovenchits and V. Sanina, J. Phys.: Cond. Matter **16**, 4325 (2004).
12. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, ТМФ **50**, 466 (1982).
13. Z. S. Popović, Ž. V. Šljivančanin, and F. R. Vukajlović, Phys. Rev. Lett. **93**, 036401 (2004).
14. Л. П. Соловьева, В. В. Бакакин, Кристаллография **12**, 591 (1967).
15. Т. В. Дрокина, О. А. Баюков, Г. А. Петраковский и др., ФТТ **50**, 2050 (2008).
16. P. Fischer, L. Keller, J. Schefer et al., Neutron News **11**, 19 (2000).
17. W. E. Fischer, Physica B **234–236**, 1202 (1997).
18. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).