

05,11

Магнитные свойства Rb_2KFeF_6

© А.Д. Балаев, В.Н. Воронов, В.М. Соснин, Д.А. Балаев

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

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2023 г.

В окончательной редакции 10 июля 2023 г.

Принята к публикации 16 июля 2023 г.

Исследованы статические магнитные свойства монокристалла Rb_2KFeF_6 в области температур $T = 1.8\text{--}300\text{ К}$ в магнитных полях H до 90 кОе . При $T > 1.8\text{ К}$ кристалл магнитно не упорядочен, однако поведение обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ указывает на отрицательную парамагнитную температуру Кюри $\Theta \approx -0.8\text{ К}$. Это согласуется с анализом кривой намагничивания $M(H)$ путем замены внешнего поля эффективным полем $H_{\text{эф}}$ с отрицательной константой молекулярного поля.

Ключевые слова: монокристалл Rb_2KFeF_6 , магнитные свойства, отрицательные магнитные взаимодействия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56252.143

1. Введение

Кристаллическая структура Rb_2KFeF_6 относится к семейству эльпасолита — природного минерала — K_2NaAlF_6 с кубической структурой. Общая формула $A_2^+B^+M^{3+}X_6^-$, где A, B — щелочной, M — трехвалентный катион, X — галоген. Известно огромное число таких соединений [1,2]. Начиная с 70-х годов прошлого столетия и до настоящего времени существует значительное число работ по этому семейству, посвященных синтезу, исследованию рентгеноструктурных и нейтронографических данных, теплофизических свойств, теоретическому симметричному анализу структур и т.д. Это отражено в далеко не полном перечне работ [1–11]. С понижением температуры многие галоидные эльпасолиты претерпевают структурный фазовый переход из высокосимметричной кубической фазы вплоть до моноклинной в зависимости от сочетания формы и размеров катионов и анионов, входящих в общую формулу.

Исследуемый нами кристалл Rb_2KFeF_6 обладает при комнатной температуре кубической пространственной группой $Fm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 8.869\text{ \AA}$ [3]; температура фазового перехода T_0 составляет $\approx 170\text{ К}$ [4–6]. В работе [7] подробно выполнен анализ и указаны соображения причин фазовых переходов в эльпасолитах на основе изменения размера катионов и энтропии при фазовом переходе. В работе [8] опубликованы данные по нейтронной дифракции при температурах 290 и 10 К , согласно которым кристалл принадлежит кубической пространственной группе $Fm\bar{3}m$ при $T > 170\text{ К}$, а в области низких температур имеет орторомбическую симметрию $Pm\bar{2}n$. Причиной структурного перехода по мере понижения T , согласно [8], является действие двух факторов: упорядочение ионов F^{1+} с поворотом октаэдров FeF_6 и KF_6 , а также смещением атомов Rb .

К сожалению, в литературе мало данных о магнитных свойствах эльпасолитов с парамагнитными трехвалентными ионами. Следует отметить работы [9,10] по исследованию восприимчивости в соединениях с трехвалентными $4f$ -ионами в октаэдрах ReF_6 . В [9] для соединений с крамерсовскими ионами Gd , Er , Yb магнитного упорядочения в интервале температур выше 0.45 К не обнаружено, и поведение обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ дает значение парамагнитной температуры Кюри $\approx 0\text{ К}$. Для некрамерсовских $4f$ -ионов обнаружено ван-Флекковское поведение температурной зависимости восприимчивости. Четкий пик Нееля обнаружен в $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ при $T_N = 0.62\text{ К}$. На системах $\text{Cs}_2\text{NaReCl}_6$ (Re — редкоземельный элемент) в работе [10] получены результаты, схожие с данными [9].

В работе [11] методом ЭПР в перовскитоподобных кристаллах были исследованы и обнаружены точечные дефекты (вакансии на месте M^{3+}). Показано, что Rb_2KFeF_6 — парамагнетик при $T = 300, 77\text{ К}$ с g -фактором, равным 2.04 . Также отмечено, что фтористые эльпасолиты гигроскопичны.

2. Выращивание монокристаллов

Исходными компонентами послужили RbF (XCl), $\text{KF}\cdot\text{HF}$, FeF_3 — (Y). Дегазация приготовленных исходных реактивов проводилась в вакуумном сушильном шкафу при 500 К с остаточным давлением 0.1 Па в течение суток, в основном, для избавления от адсорбированной и частично кристаллизационной влаги. Синтез Rb_2KFeF_6 проводился в два этапа: (1) спеканием стехиометрического состава с последующим (2) плавлением и кристаллизацией в платиновых лодочках в атмосфере аргона с $10\text{ mol.}\% \text{ HF}$. Нагрев проводился в горизонтальной трубчатой печи с постоянным аксиальным гради-

ентом температуры 25 К/см, скорость роста первичных блоков 3.5 мм/ч. Отбирались прозрачные незагрязненные блоки, которые использовались для перекристаллизации.

Повторная кристаллизация проводилась методом Бриджмена без затравок в тонкостенных платиновых ампулах диаметром 10 мм с толщиной стенок 0.2 мм снижением температуры печи от (1373–1573) К до (773–923) К, где первая цифра показывает температуру в начале лодочки, вторая — в конце. Аксиальный градиент температуры в зоне кристаллизации 20 К/см, скорость кристаллизации 0.8 мм/ч.

Были получены монокристаллические образцы для исследования с размерами по ребрам до 5 мм. Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре показал соответствие полученных монокристаллов эльпасолита Rb_2KFeF_6 с кубической структурой $Fm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки $a = 8.869 \text{ \AA}$.

3. Кристаллическая структура

На рис. 1 показана кристаллическая структура при $T = 290 \text{ К}$ согласно [8]. Элементарная ячейка кристалла содержит четыре формульные единицы. Из рисунка видно, что имеется два сорта ионных групп — октаэдров FeF_6 и KF_6 . Эти октаэдры соединены общими вершинами, чередуются и образуют цепочки вдоль трех четверных осей. Соседние цепочки также соединены вершинами и образуют слои типа $\{100\}$. Соседние слои сдвинуты относительно друг друга на половину расстояния решетки. Каждый из восьми ионов Rb^{1+} с координатами $1/4, 1/4, 1/4$ находятся в центрах кубооктаэдров с двенадцатью вершинами, образованными ионами F^{1-} . Основные межатомные расстояния указаны на рисунке. Сведения для параметров для низкой температуры даны в обсуждении (раздел 5).

4. Магнитные измерения

Статические магнитные свойства монокристалла Rb_2KFeF_6 измерялись на вибрационном магнитометре (далее — VSM) со сверхпроводящим соленоидом [12] в области температур от 4.2 до 300 К в магнитных полях до 80 кОе, а также на установке PPMS-9 (Quantum Design) в области температур от 1.8 до 300 К в полях до 90 кОе.

Образец, в основном, представлял собой прямоугольный параллелепипед размером $\sim 2.5 \times 3.5 \times 4.5 \text{ мм}$ с ребрами, параллельными четверным осям. Кроме того, на кристалле была еще одна естественная грань — плоскость типа (110) размером $\sim 2 \times 2 \text{ мм}$. Образец клеился на кварцевую площадку на нужную грань так, что поле H было перпендикулярно этой грани. Привязка магнитного поля H к осям кристалла была проведена для кубической фазы $Fm\bar{3}m$.

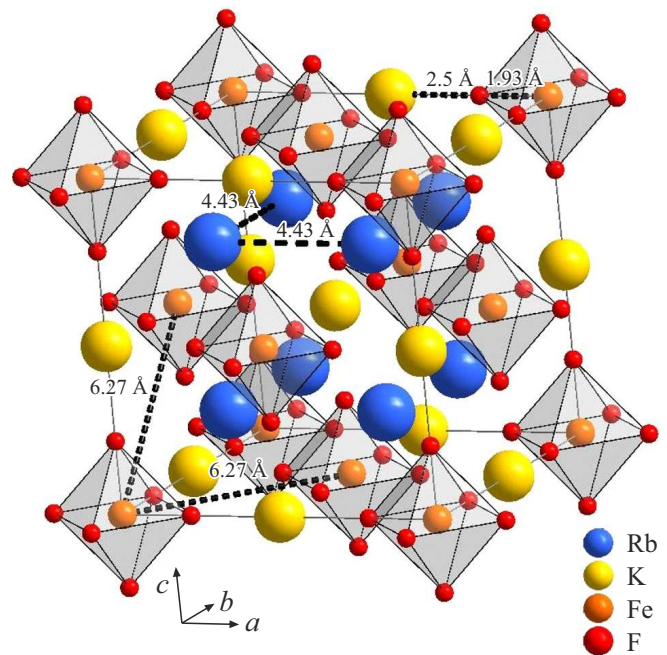


Рис. 1. Кристаллическая структура Rb_2KFeF_6 при $T = 290 \text{ К}$.

Была измерена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в диапазоне 4.2–300 К в поле $H = 1 \text{ кОе}$ параллельно $[100]$ вдоль одной из осей C_4 . Построив молярную восприимчивость $\chi(T)$ и обратную ей величину $\chi^{-1}(T)$, были определены парамагнитная температура Кюри Θ , составившая $\approx -0.5 \text{ К}$ и эффективный магнитный момент μ_{eff} атома Fe^{3+} ($\mu_{\text{eff}} \approx 5.9 \mu_B$, где μ_B — магнетон Бора). Для перепроверки отрицательного значения Θ были измерены зависимости $M(T)$ при H параллельно этому же направлению, а также двум другим осям C_4 . Также была исследована зависимость $M(T)$ при направлении поля H , перпендикулярном естественной грани — плоскости типа (110) — т.е. при $H \parallel [110]-C_2$ и $H \parallel [101]$. Результаты всех измерений показаны на рис. 2. Видно, что зависимости $\chi(T)$ для всех направлений представляют собой гиперболы, а зависимости $\chi^{-1}(T)$ — прямые. Т.о., выполняется закон Кюри–Вейсса

$$\chi(T) = C/(T - \Theta),$$

где $\Theta = \lambda_T C$, C — константа Кюри, λ_T — молярная постоянная среднего поля [13,14].

На вставке рис. 2 показано детальное поведение зависимостей $\chi(T)$ для направлений H , параллельных осям C_4 . При температуре $T_0 \approx 170.5 \text{ К}$ видно начало особенности в поведении $\chi(T)$, что, несомненно, указывает на фазовый переход [4,5,7]. В эксперименте температура повышается со скоростью, указанной на рисунке. В области $170.5 \leq T \leq 173 \text{ К}$ намагниченность остается практически постоянной. Это возможно при постоянной температуре образца, т.е. проявляется поглощение образцом тепла. Поскольку обнаруживается

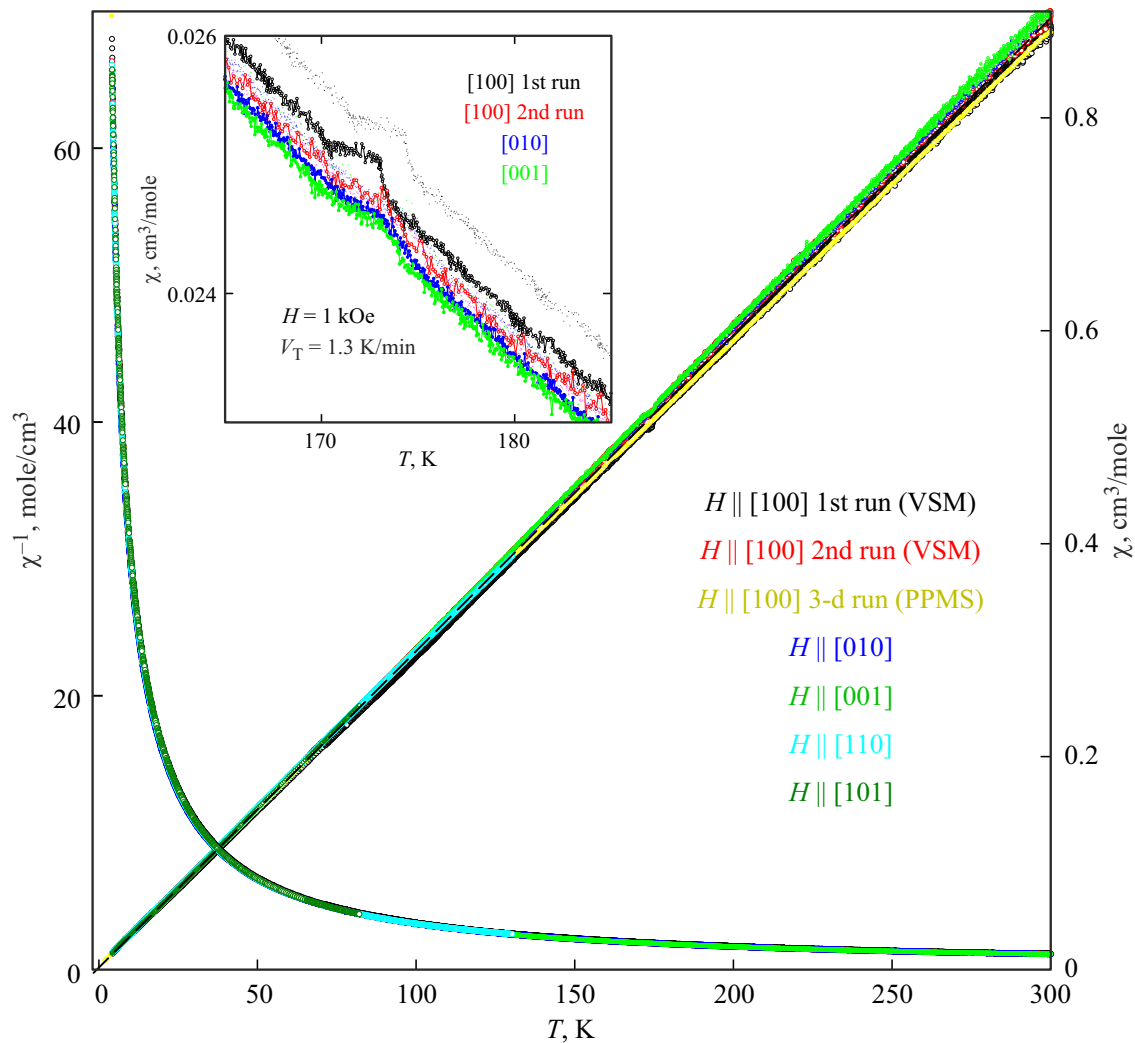


Рис. 2. Температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ (ось ординат справа) и обратной величины $\chi^{-1}(T)$ (ось ординат слева) монокристалла Rb_2KFeF_6 в поле $\mathbf{H} = 1 \text{ kOe}$, параллельном направлениям, указанным на рисунке. Эксперимент — символы, обозначенные цветами, соответствующими разным направлениям. Штриховая прямая проведена по данным $\mathbf{H} \parallel [100]$ методом наименьших квадратов. На вставке — подробное поведение $\chi(T)$ в области фазового перехода.

скрытая теплота перехода, этот переход следует считать переходом I рода. Отметим, что ниже и выше T_0 магнитное состояние не изменилось. Об этом свидетельствует отсутствие скачка $\chi(T)$ либо изменения наклона в $\chi^{-1}(T)$ при $T = 170.5 \text{ K}$ (рис. 2).

Рис. 2 (за исключением вставки) содержит семь почти неразличимых зависимостей, содержащих до 7000 экспериментальных точек в каждой. Количественный итог обработки зависимостей $\chi^{-1}(T)$ для каждого направления с учетом проведения эксперимента несколько раз (для направления $\mathbf{H} \parallel [100]$ — отмечено как 1-st, 2-nd и 3-d run) решением линейной регрессии, выполненной по методу наименьших квадратов, представлен в таблице. В таблице также приведены полученные значения эффективного магнитного момента μ_{eff} и λ_T — молярной постоянной среднего поля. Значения постоянной среднего поля, приходящейся на один ион Fe^{3+} — λ_{T1} ,

необходимые ниже для сравнения с аналогичной величиной, полученной из измерений $M(H)$, представлены в последней строке таблицы.

Из таблицы видно, что имеется некоторый разброс значений Θ , μ_{eff} и λ_T . На наш взгляд, это следует отнести не к анизотропии этих величин, а, скорее, к ошибке измерений. В эту ошибку входит не только погрешность измерения температуры, но и знание точных значений абсолютных величин магнитного момента (исследование проведено на двух установках), величины внешнего поля, массы образца, а также влияние размагничивающего фактора образца для различных направлений. Отметим, что по прошествии двух недель работы было замечено помутнение кристалла и рыхлость его поверхности, и подобное поведение отмечалось авторами работы [11]. В работе [3] отмечено, что при фазовом переходе происходит деструкция монокристалла, что, видимо,

Значения парамагнитной температуры Кюри Θ , эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ и λ_T, λ_{T1} — постоянной среднего поля, полученных из измерений $M(T)$ для различных (в том числе для повторяющихся) направлений кристалла Rb_2KFeF_6

Установка	PPMS	VSM					
		4.2–300				4.2–130	4.2–80
Диапазон температур, К	1.8–300						
Направление $\mathbf{H} \parallel$	[100]	[100]	[100]	[010]	[001]	[110]	[101]
Θ , К	–1.25	–0.45	–0.87	–0.9	–0.47	–1.1	–0.81
$\mu_{\text{эф}}$, μ_B	5.93	5.91	5.87	5.865	5.85	5.9	5.87
λ_T , cm^{-3}	–0.28	–0.16	–0.2	–0.207	–0.11	–0.25	–0.19
λ_{T1} , Gs	–1560	–897	–1125	–1160	–630	–1415	–1045

и является причиной видимой деградации кристалла после неоднократного циклирования температуры при измерениях.

В итоге, из исследования температурных зависимостей намагниченности для различных направлений кристалла Rb_2KFeF_6 вытекает, что в области температур $1.8 \leq T \leq 300$ К магнитного упорядочения не наблюдается и анизотропии $\chi(T)$ для разных направлений нет. Зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ — линейные функции температуры, т.е. выполняется закон Кюри–Вейсса; отрицательная температура Кюри (средняя) $\Theta \approx -0.83 \pm 0.25$ К указывает на незначительное отрицательное взаимодействие между ионами Fe^{3+} ; эффективный магнитный момент (средний) $\mu_{\text{эф}} = 5.89 \mu_B$ близок к теоретическому значению для иона Fe^{3+} в S состоянии, равном $5.916 \mu_B$; при $T_0 \approx 170.5$ К обнаружен отклик структурного фазового перехода I рода.

Для подтверждения отрицательного взаимодействия в кристалле между ионами Fe^{3+} были проведены исследования зависимости намагниченности от поля $M(H)$. На рис. 3 символами показано экспериментальное поведение зависимостей $M(H)$ в направлениях $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$ при $T = 4.23$ К. Анизотропия в полевом поведении в этих направлениях не проявляется. На этом же рисунке показана полевая зависимость намагниченности для парамагнетика $M(H) = M_0 B_{5/2}(x)$ (сплошная линия) в соответствии с функцией Бриллюэна $B_{5/2}(x)$ при $x = gS\mu_B H/kT$. Здесь $M_0 = gS\mu_B$ — магнитный момент насыщения, приходящийся на один ион Fe^{3+} , g -фактор, равный 2, $S = 5/2$ — спин, k — постоянная Больцмана. Видно, что модель простого парамагнетика не описывает экспериментальные зависимости.

Для объяснения эксперимента было взято приближение двух подрешеток [13], в котором внешнее поле H заменяется на эффективное поле: $H_{\text{эф}} = H + \lambda M$, где λ — константа среднего поля, M — намагниченность во внешнем поле H . Зависимости $M(H) = M_0 B_{5/2}(H_{\text{эф}})$, полученные при условиях наилучшего описания экспериментальных данных, приведены на рис. 3. Можно констатировать очень хорошее согласие с экспериментом при варьировании всего одного подгруппочного пара-

метра — λ (g -фактор принят равным 2 [11], $S = 5/2$). Значения λ для направлений $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $[110]$ подбирались таким образом, чтобы отклонение разности между экспериментом и теорией (показано на вставке рис. 3) в положительную и отрицательную стороны от нулевой линии было примерно одинаковыми во всем диапазоне внешнего поля. Максимальное расхождение не превышает величину $\sim 0.5\%$. Значения λ приведены на рис. 3, они отрицательны (подобно величинам λ_{T1} и λ_T , см. таблицу) и незначительно различаются для различных направлений.

5. Обсуждение результатов

В результате магнитных измерений получены отрицательные значения Θ из зависимостей $M(T)$ и отрицательные величины λ из зависимостей $M(H)$. Это указывает на отрицательное взаимодействие между ионами Fe^{3+} . Значение (среднее) λ_{T1} (≈ 1120 Gs — см. последнюю строку таблицы), определенное из измерений $M(T)$ незначительно меньше величины λ (≈ -1200 – 1230 Gs), полученной из зависимостей $M(H)$ (рис. 3).

Следует отметить, что при $T < 170$ К при фазовом переходе параметры кристаллической ячейки меняются очень существенно в ab плоскости и незначительно (в третьем знаке) вдоль оси c . При этом для низкотемпературной фазы, согласно [7], постоянные решетки при $T = 10$ К составляют $a = 6.157$ Å, $b = 6.151$ Å, $c = 8.894$ Å. В работах [4,5] указано, что при $T < 170$ К решетка Браве принадлежит P — типу, являющемуся подгруппой $I4/mmm$ или $I4/m$. Нам для качественной оценки энергии взаимодействия и расстояния между ионами Fe^{3+} достаточно представить решетку Браве псевдотетрагональной с симметрией $I4/m$ с параметрами $a \approx b \approx a^{\text{cub}}/\sqrt{2}$, $c \approx c^{\text{cub}}$ [4]. Можно представить, что оси кристалла a и b при структурном переходе поворачиваются вокруг оси c на 45° . При этом для низкотемпературной фазы, согласно [8], ионы Fe^{3+} занимают такую же высокосимметричную позицию $2a$ с практически

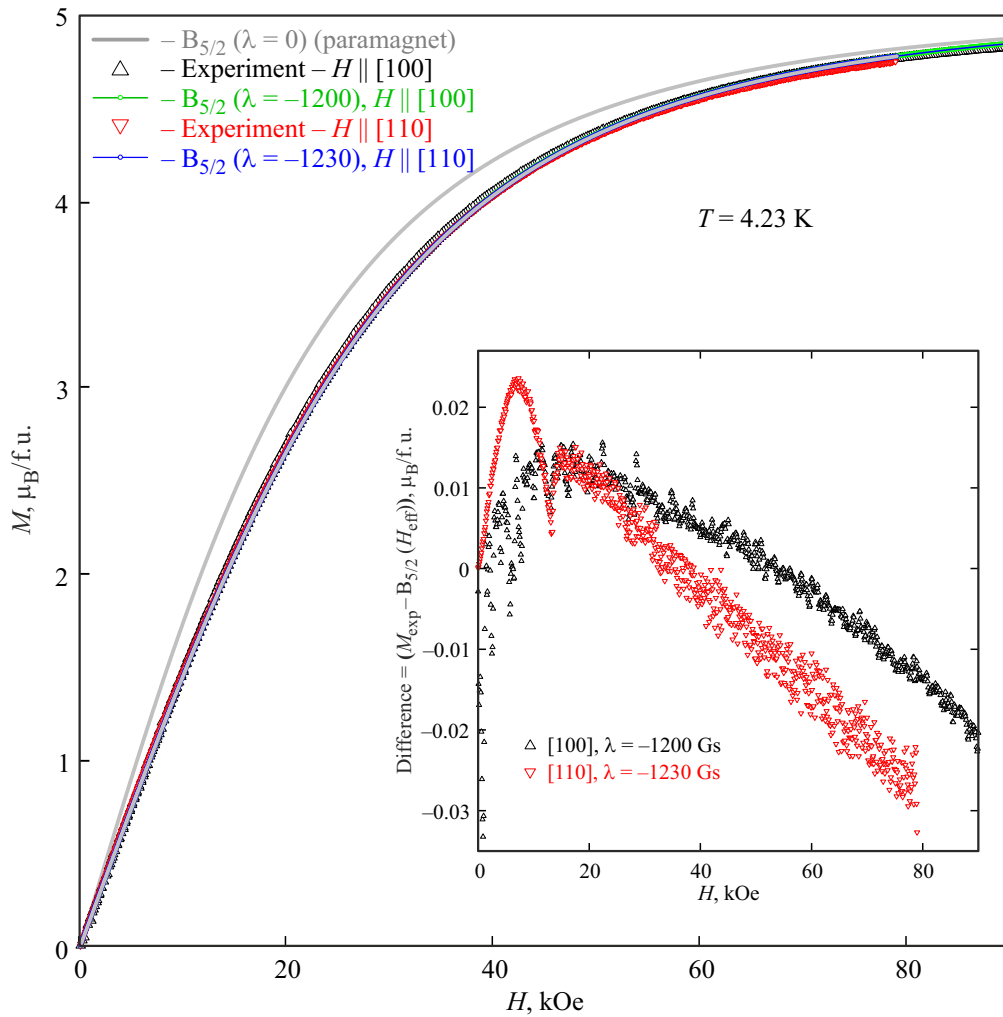


Рис. 3. Зависимости намагниченности от внешнего поля $M(H)$ монокристалла Rb_2KFeF_6 при указанных направлениях; $T = 4.23$ К. Символы — эксперимент, сплошные кривые — функция Бриллюэна $B_{5/2}(\lambda = 0)$ и результаты подгонки в рамках теории среднего поля (см. текст раздела 4) — $B_{5/2}(\lambda \neq 0)$ для указанных в легенде взаимных ориентаций внешнего поля \mathbf{H} и кристаллографических направлений кристалла. На вставке: разность между экспериментом и теорией в единицах магнетон Бора в зависимости от H .

неизменными расстояниями между собой, как и для кубической фазы $4a$. О сохранении расстояний между ионами Fe также косвенно свидетельствуют данные вставки рис. 2, как отмечалось выше, — отсутствие скачка либо изменения наклона на зависимости $\chi(T)$ при прохождении фазового перехода при $T \sim 170$ К.

Поскольку анизотропия магнитных свойств экспериментально не наблюдается, оценим энергию взаимодействия для средних величин Θ и λ . К отрицательному взаимодействию может приводить диполь–дипольное и обменное взаимодействие. Средняя величина парамагнитной температуры $\Theta \approx -0.8$ К, что соответствует $E_{\text{Fe-Fe}} \approx 1.1 \cdot 10^{-16}$ эрг.

Энергия диполь–дипольного взаимодействия для пары моментов оценивалась согласно известной формуле $E_{\text{d-d}} = (gS\mu_B)^2/r^3$, с расстояниями r между центрами атомов Fe^{3+} . Для кубической фазы $Fm\bar{3}m$ минимальное расстояние между ближай-

шими соседями Fe^{3+} , позиции $4a$, согласно [8] (см. также рис. 1), при 290 К равно $r = 6.27$ Å. Это дает величину $E_{\text{d-d}}(290 \text{ К}) = 8.72 \cdot 10^{-18}$ эрг. Для низкотемпературной фазы в ab плоскости расстояние $r = 6.154$ Å и $E_{\text{d-d},(ab)}(10 \text{ К}) = 9.23 \cdot 10^{-18}$ эрг. В плоскости типа $\{112\}$ минимальное расстояние $r = 6.22$ Å и $E_{\text{d-d},\{112\}}(10 \text{ К}) = 8.92 \cdot 10^{-18}$ эрг. Это соответствует температуре $T = E_{\text{d-d}}/k_B = 0.072$ К. Т.е. диполь–дипольное взаимодействие далеко не полностью объясняет полученные величины парамагнитной температуры Кюри ($\Theta \approx -0.8$ К) и соответствующей ей энергии $E_{\text{Fe-Fe}} \approx 1 \cdot 10^{-16}$ эрг.

Косвенное обменное взаимодействие между 12 ближайшими соседями Fe^{3+} может осуществляться по цепочкам Fe–F–K–F–Fe. Для линейных связей оно отрицательное. Возможно, присутствует, по крайней мере, геометрическая фрустрация. К тому же парамагнитная (и, по простой модели антиферромагнетика равная

ей температура упорядочения) очень мала, также нам неизвестны энергии возбуждения лиганд — катион для ионов F и K. Для таких систем расчет и даже оценка весьма затруднительны. Это представляет отдельную задачу. Ограничимся экспериментальным результатом: $E_{Fe-Fe} \approx 10^{-16}$ erg.

6. Заключение

Исследованы магнитные свойства монокристалла эльпасолита Rb_2KFeF_6 в области температур 1.8–300 К в магнитных полях H до 90 кОе. Кристалл является парамагнетиком с незначительным отрицательным взаимодействием между ионами Fe^{3+} . Температурная зависимость следует закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta \approx -0.8$ К. Эффективный магнитный момент атома Fe^{3+} составляет $\approx 5.9 \mu_B$. Зависимость намагниченности от магнитного поля описывается функцией Бриллюэна с эффективным полем с отрицательной константой взаимодействия. При $T \approx 170$ К проявляется структурный фазовый переход I рода.

Благодарности

Авторы благодарят М.С. Павловского за обсуждение результатов.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ИФ СО РАН. Часть магнитных измерений (установка PPMS-9) были проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. Mater. Eng. Sci. R **24**, 3, 81 (1998).
- [2] Б.В. Безносиков, К.С. Александров. Кубические галоидные эльпасолитоподобные кристаллы. Препринт № 798Ф. Институт физики СО РАН, Красноярск (2000). 44 с.
- [3] R. Haegele, W. Verscharen, D. Babel. Z. Naturforsch B **30**, 3, 462 (1975).
- [4] A. Tressaud, S. Khaïroun, J.P. Chaminade, M. Couzi. Phys. Status Solidi A **98**, 2, 417 (1986).
- [5] M. Couzi, S. Khaïroun, A. Tressaud. Phys. Status Solidi A **98**, 2, 423 (1986).
- [6] S. Khaïroun, A. Tressaud, J. Grannec, J.M. Dance, A. Yacoubi. Phase Transitions **13**, 157 (1988).
- [7] И.Н. Флеров, М.В. Горев. ФТТ **43**, 1, 124 (2001).
- [8] S.G. Vasilovski, V.C. Sikolenko, A.I. Beskrovnyi, A.V. Belushkin, I.N. Flerov, A. Tressaud, A.M. Balagurov. Z. Kristallographie S **23**, 467 (2006).
- [9] E. Bucher, H.J. Guggenheim, K. Andres, G.W. Hull Jr., A.S. Cooper. Phys. Rev. B **10**, 7, 2945 (1974).
- [10] M.V. Hoehn, D.Q. Karraker. J. Chem. Phys. **60**, 393 (1974).
- [11] В.Н. Воронов, Э.А. Петраковская. ФТТ **55**, 4, 671 (2013).
- [12] A.D. Balaev, Yu.V. Boyarshinov, M.M. Karpenko, B.P. Khrustalev. Prib. Tekh. Eksp. **3**, 167 (1985).
- [13] Дж. Сمارт, Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 272 с.
- [14] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.

Редактор К.В. Емцев