

УДК 537.9.621

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТЕТРАФТОРИДА ЛИТИЯ–ТЕРБИЯ

© 2023 г. Г. Ю. Андреев^{1, *}, И. В. Романова¹, С. Л. Кораблева¹, О. А. Морозов^{1, 2}, А. С. Семакин¹, А. Г. Киямов¹, М. С. Тагиров^{1, 3}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Институт физики, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, 420029 Россия

³Государственное научное бюджетное учреждение “Академия наук Республики Татарстан”, Институт прикладных исследований, Казань, Россия

*E-mail: ujif28@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Синтезированы микроразмерный и наноразмерный порошки тетрафторида тербия. Наблюдалось уменьшение температуры Кюри у наноразмерного образца: $T_C = 2.88(4)$ К для микроразмерного порошка, $T_C = 2.78(4)$ К для наноразмерного порошка. Измерены и смоделированы полевые зависимости намагниченности микроразмерного образца в магнитных полях до 9 Тл при температурах от 2 до 300 К.

DOI: 10.31857/S0367676522700806, EDN: NKEAIP

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные тетрафториды, или двойные фториды LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd–Lu}$) применяются в фотонике, квантовой электронике, квантовых вычислениях, лазерной технике [1, 2], криогенной технике для космических аппаратов [3]. Эти соединения также важны для физики дипольного магнетизма [4] и квантовых фазовых переходов [5]. Кристаллическая структура LiRF_4 группы симметрии $I4_1/a$ аналогична структуре шеелита CaWO_4 . Элементарная ячейка кристалла содержит два редкоземельных иона в магнитоэквивалентных позициях с окружением симметрии S_4 , которые образуют две магнитных подрешетки [4, 6, 7]. Магнитоконцентрированный двойной фторид LiTbF_4 является изинговским дипольным ферромагнетиком, в котором магнитные моменты ионов упорядочиваются вдоль направления [001] кристаллической решетки; температура Кюри для LiTbF_4 $T_C = 2.8741(16)$ К [8]. Анализ полевых и температурных зависимостей намагниченности монокристалла LiTbF_4 при температурах от 2 до 300 К в магнитных полях до 5 Тл позволил определить параметры кристаллического поля [9]. Магнитоупругие взаимодействия, спонтанная и вынужденная магнитострикция монокристаллов LiTbF_4 в ферромагнитной и парамаг-

нитной фазах в полях до 2.25 Тл исследованы в работе [10]. Подробный обзор магнитных свойств тетрафторида тербия и сравнение со свойствами других редкоземельных тетрафторидов даны в работах [9, 11].

В данной работе использовались поликристаллические образцы (кристаллические порошки), так как сильное магнитное поле может приводить к разрушению образца, вследствие дефектов в структуре, возникающих при росте монокристалла. К тому же, двойные фториды обладают выраженной магнитной анизотропией. Так, значение g -фактора для тетрафторида LiTbF_4 вдоль оси [001] составляет $g_{\parallel} = 17.85(10)$ [12], а в плоскости (001) $g_{\perp} \approx 0$. Продольная магнитострикция монокристалла LiTbF_4 в направлениях [001] и [100] отличается на порядок и различается по знаку ($-3.5 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-6}$ соответственно, при $T = 1.6$ К и $B = 2$ Тл) [10]. Приложение магнитного поля $B = 5$ Тл перпендикулярно оси легкого намагничивания, т. е. в плоскости (001), создает крутящий момент на один ион Tb^{3+} $T = 108 \mu_B$, стремящийся развернуть монокристалл легкой осью намагничивания вдоль направления внешнего магнитного поля, что также может привести к разрушению монокристаллического образца в приложенном сильном магнитном поле.

Также влияние размера наночастиц на магнитные, оптические и электронные свойства фторидов является одной из фундаментальных проблем физики редкоземельных соединений. Данная работа является логическим продолжением исследования магнитных свойств наноразмерных порошков двойных фторидов [13].

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ

Наноразмерный порошок тетрафторида тербия получен методом гидротермального синтеза в автоклаве с использованием среды вода – этанол – олеиновая кислота [14]. Характеризация наноразмерного образца проводилась методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии; данные исследования позволили определить средний размер наночастиц: 37.0(4) нм. Изображение синтезированных частиц, полученное на просвечивающем электронном микроскопе, представлено на рис. 1а.

Микроразмерный порошок LiTbF_4 синтезирован спеканием порошков фторида лития (99.99%) и трифторида тербия (99.99%), взятых в соотношении согласно фазовой диаграмме [7, 15]. Прекурсоры сушили два часа в стеклографитовом тигле при температуре 150°C и давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Спекание проводилось в том же самом тигле в течение 18 ч при температуре 600°C в атмосфере аргона. Характеризация микроразмерного образца проводилась методами рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Согласно изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (пример на рис. 1б), размер частиц составляет порядка 1 мкм.

Кристаллическая структура наноразмерного и микроразмерного образцов LiTbF_4 соответствует литературным данным для монокристалла тетрафторида тербия [6]; параметры ячейки $a = 5.20(3)$ нм, $c = 10.91(3)$ нм для наноразмерного образца; $a = 5.20(3)$ нм, $c = 10.90(3)$ нм для микроразмерного образца. Расчеты проведены с помощью программного обеспечения MAUD [16] по данным из [6] и Crystallography Open Database [17], запись № 1531435.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При теоретическом анализе экспериментальных данных в рамках модели обменных зарядов использовался метод диагонализации гамильтониана $\hat{H}$ редкоземельного иона в полном базисе состояний свободного иона (3003 состояния) [9]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{cf} + \hat{H}_{ed}. \quad (1)$$

$\hat{H}_0$ – энергия свободного иона [18].

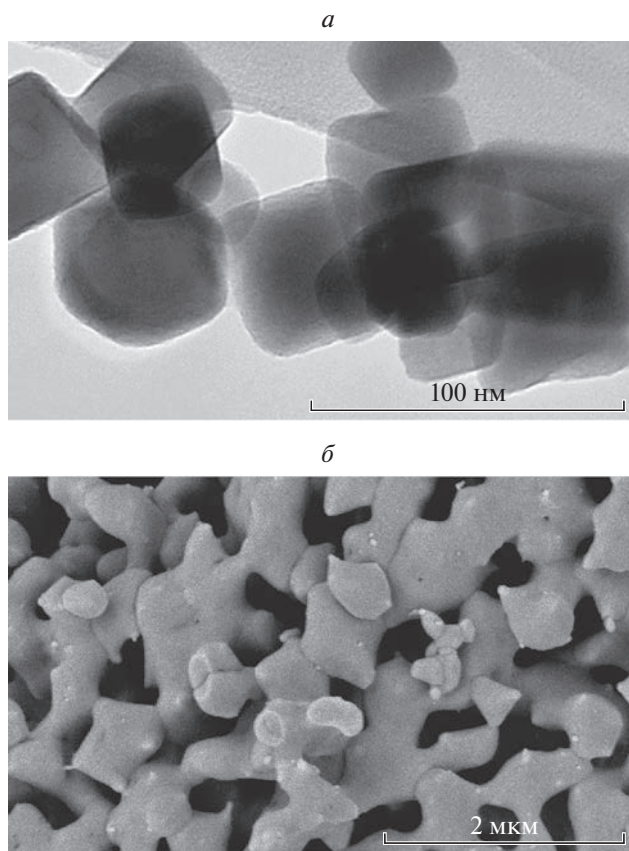


Рис. 1. Наноразмерные частицы LiTbF_4 . Изображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Цена деления масштабной линейки 20 нм (а). Микроразмерные частицы LiTbF_4 . Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа (б).

$\hat{H}_{Zee}$ – электронное зеемановское взаимодействие:

$$\hat{H}_{Zee} = \mu_B \vec{B}_{loc} \hat{J} \quad (2)$$

μ_B – магнетон Бора, $\hat{J}$ – оператор полного момента, $\vec{B}_{loc}$ – локальное магнитное поле:

$$\vec{B}_{loc}(s) = \vec{B} + \sum_l \vec{\mu}(l)(Q(s,l) - 4\pi N_m/3v); \quad (3)$$

$\vec{B}$ – внешнее магнитное поле, $\vec{\mu}(l)$ – магнитный момент редкоземельного иона; s и l – индексы подрешеток; $Q(s,l)$ – решеточные суммы, рассчитанные по методу Эвальда; v – объем элементарной ячейки, N_m – фактор размагничивания. В данной работе частицы считались сферическими, поэтому фактор размагничивания является скалярной величиной и $N_m = 1$.

$\hat{H}_{cf}$ – кристаллическое поле симметрии S_4 :

$$\hat{H}_{cf} = \sum_{k,p} B_k^p \hat{O}_k^p. \quad (4)$$

Таблица 1. Значения параметров кристаллического поля B_k^p в монокристалле LiTbF_4 [9] и констант электрон-деформационного взаимодействия $B_{k,\eta}^p(\Gamma^v)$ [20, 21] (в см^{-1})

	B_2^0	B_4^0	B_4^4	B_4^{-4}	B_6^0	B_6^4	B_6^{-4}	
	200	−100.5	−694	−829	−2	−435	−283	
j	$B_2^0(A_g^j)$	$B_4^0(A_g^j)$	$B_4^4(A_g^j)$	$B_4^{-4}(A_g^j)$	$B_6^0(A_g^j)$	$B_6^4(A_g^j)$	$B_6^{-4}(A_g^j)$	
1	350	140	2300	1550	90	700	300	
2	−900	500	2400	795	−50	1300	1100	
j	$B_2^2(B_g^j)$	$B_2^{-2}(B_g^j)$	$B_4^2(B_g^j)$	$B_4^{-2}(B_g^j)$	$B_6^2(B_g^j)$	$B_6^{-2}(B_g^j)$	$B_6^6(B_g^j)$	$B_6^{-6}(B_g^j)$
1	1644	1846	−454	1885	188	−543	−858	−738
2	3814	−836	−1532	1424	−243	−658	−1444	−1245

$\hat{O}_k^p$ — операторы-эквиваленты Стивенса [19]. Используемый набор значений параметров кристаллического поля B_k^p представлен в табл. 1.

$\hat{H}_{ed}$ — электрон-деформационное взаимодействие:

$$\hat{H}_{ed} = \sum_{\alpha\beta} \hat{V}_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha s} \hat{V}_{\alpha}(s) w_{\alpha}(s). \quad (5)$$

Здесь первая сумма отвечает за взаимодействие редкоземельного иона с макродеформациями ($e_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора деформаций), вторая — за взаимодействие с микродеформациями ($w_{\alpha}(s)$ — смещения подрешеток). Операторы $\hat{V}_{\alpha\beta}$ и $\hat{V}_{\alpha}(s)$ являются линейными комбинациями упомянутых выше операторов-эквивалентов $\hat{O}_k^p$:

$$\hat{V}_{\alpha\beta} = \sum_{kp} B_{k,\alpha\beta}^p \hat{O}_k^p, \quad (6)$$

$$\hat{V}_{\alpha}(s) = \sum_{kp} D_{k,\alpha}^p(s) \hat{O}_k^p. \quad (7)$$

Симметрия кристаллической решетки предполагает следующие линейные комбинации компонентов тензора деформации:

$$e(A_g^1) = e_{zz}, \quad (8)$$

$$e(A_g^2) = 0.5 \cdot (e_{xx} + e_{yy}), \quad (9)$$

$$e(B_g^1) = e_{xx} - e_{yy}, \quad (10)$$

$$e(B_g^2) = e_{xy}, \quad (11)$$

$$e(E_g^1) = e_{xz}, \quad (12)$$

$$e(E_g^2) = e_{yz}. \quad (13)$$

Эти комбинации преобразуются по неприводимым представлениям $\Gamma = A_g, B_g, E_g$ группы симметрии S_4 . Магнитное поле, приложенное вдоль направления $[001]$, вызывает только полносимметричные деформации A_g , а приложенное в плоскости (001) — полносимметричные и ромбические деформации B_g . В базисе симметризованных деформаций энергия электрон-деформационного взаимодействия (5) выглядит следующим образом [20]:

$$\hat{H}_{ed} = \sum_{\Gamma v \eta} \sum_{kp} \hat{O}_k^p [B_{k,\eta}^p(\Gamma^v) e_{\eta}(\Gamma^v) + D_{k,\eta}^p(\Gamma^v) w_{\eta}(\Gamma^v)]. \quad (14)$$

Используемый набор значений констант электрон-деформационного взаимодействия $B_{k,\eta}^p(\Gamma^v)$ приведен в табл. 1, констант $D_{k,\eta}^p(\Gamma^v)$ — в табл. 2.

Намагниченность M (магнитный момент на единицу массы образца), усредненную по всем возможным направлениям кристалла относительно направления $\vec{B}$ можно найти по формуле

$$M = (N_A \mu_B g_L) / (4\pi m) \int_0^{2\pi} d\varphi \times \int_0^{\pi} d\theta \text{Sp}(\hat{J} \cdot \vec{e}_B \exp(\beta \hat{H})) / Z. \quad (15)$$

Здесь N_A — постоянная Авогадро, g_L — фактор Ланде, m — молярная масса соединения, $\vec{e}_B = \vec{B}/|\vec{B}|$, $Z = \text{Sp}(\exp(\beta \hat{H}))$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — константа Больцмана, T — температура, $\text{Sp}(\dots)$ — след матрицы, сумма ее диагональных элементов.

Таблица 2. Значения эффективных постоянных связи с внутренними деформациями (в см^{-1}) [20]

j	$D_2^2(B_g^j)$	$D_2^{-2}(B_g^j)$	$D_4^2(B_g^j)$	$D_4^{-2}(B_g^j)$	$D_6^2(B_g^j)$	$D_6^{-2}(B_g^j)$	$D_6^6(B_g^j)$	$D_6^{-6}(B_g^j)$
1	−2329	30	11 365	−34 305	91	−1510	8774	−1662
2	−21 087	643	−3365	−4413	2120	−6452	4666	4064
3	−6566	17977	−6867	8738	−996	−1864	4168	−4088
4	13904	−44934	98	−10996	1606	−4525	−10852	4206
5	363	−1816	5	65	−11	87	−117	−30

РЕЗУЛЬТАТЫ

Намагниченность образцов измерялась на вибрационном магнитометре VSM установки Physical Property Measurement System (PPMS®) в пределах температур 2–300 К и приложенных статических магнитных полей до 9 Тл.

На рис. 2а приведены измерения температурной зависимости намагниченности в магнитном поле $B = 10$ мТл. Температура перехода в магни-

тоупорядоченное состояние определена как минимум аппроксимации производной намагниченности по температуре (рис. 2б и 2в). Для наноразмерного порошка проведена аппроксимация функцией Гаусса, для микроразмерного порошка – рядом Грама–Шарлье [22]. Температура Кюри микроразмерного порошка $T_C = 2.88(4)$ К, что согласуется с литературными данными для монокристалла LiTbF_4 $T_C = 2.8741(16)$ К [8]; но

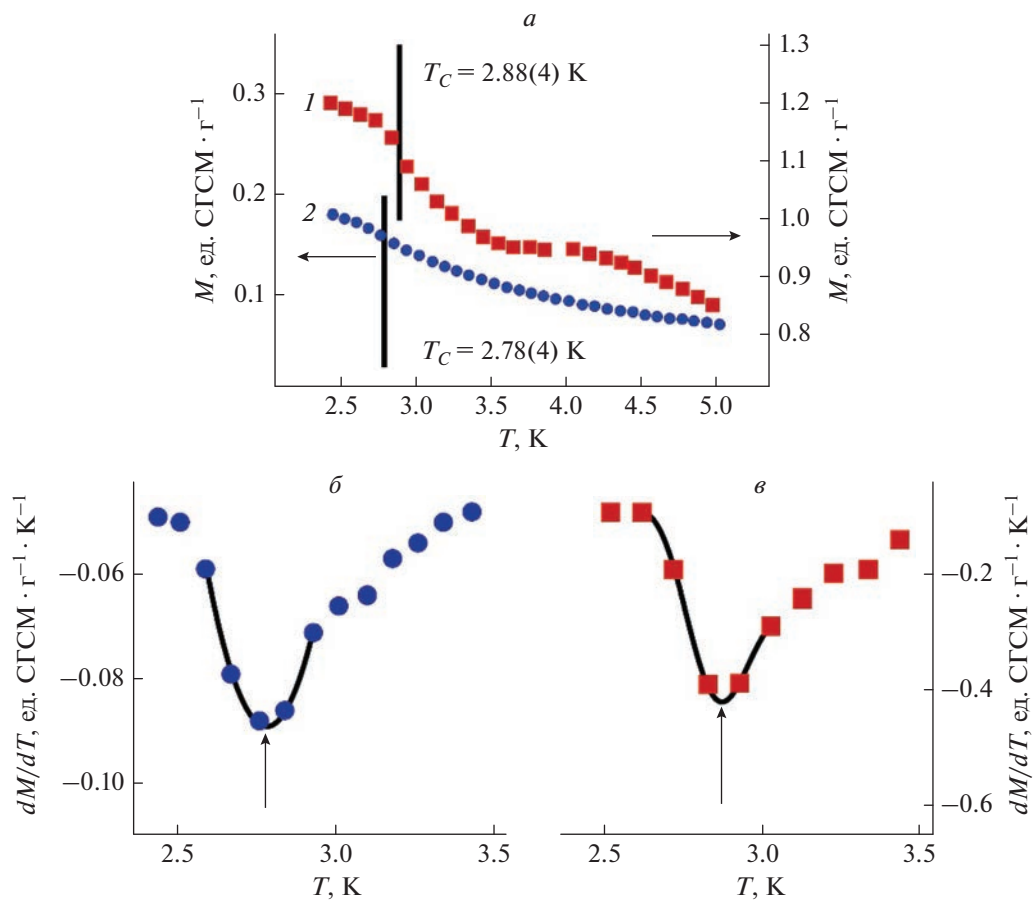


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности M образцов LiTbF_4 в слабом магнитном поле ($B = 10$ мТл). 1 – микроразмерный порошок, 2 – наноразмерный порошок (а). Производная намагниченности по температуре dM/dT для наноразмерного образца LiTbF_4 (б). Производная намагниченности по температуре dM/dT для микроразмерного образца LiTbF_4 . Стрелка указывает на минимум математической аппроксимации производной намагниченности по температуре (в).

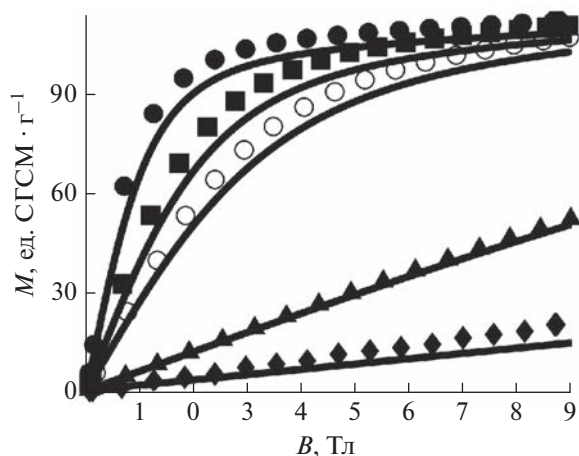


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности M микроразмерного порошка LiTbF_4 при различных температурах: ● — 5; ■ — 10; ○ — 15; ▲ — 77; ◆ — 300 К. Символами обозначены измерения, линиями — расчеты.

для образца наноразмерного порошка LiTbF_4 наблюдается заметное уменьшение температуры Кюри: $T_C = 2.78(4)$ К. Приповерхностный слой кристаллических частиц неизбежно содержит большое количество дефектов и неоднородностей [23], что изменяет расщепление основного мультиплета кристаллическим электрическим полем.

В приближении самосогласованного поля, температура Кюри зависит от расщепления δ основного квазидублета иона Tb^{3+} [9]:

$$1 = \lambda (v\delta)^{-1}. \quad (16)$$

Здесь $\lambda = v(g_{\parallel}\mu_B)^{-2} \sum_j J_{ij} = 4.36 \text{ см}^{-1}$ — постоянная обменного поля, J_{ij} — обменные интегралы, определяющие взаимодействие ионов Tb^{3+} с ближайшими ионами тербия, а также и со следующими за ними четырьмя ионами тербия, полученные из анализа данных по квазиупругому рассеянию нейтронов в работе [24]. Для уменьшения T_C на величину 0.1 К достаточно увеличения δ с 1.0 см^{-1} до 1.7 см^{-1} . Это значение расщепления можно подобрать изменением значений параметров кристаллического поля (табл. 1): уменьшением B_2^0 на 45 см^{-1} или увеличением B_4^0 на 60 см^{-1} , согласно результатам моделирования.

Эффекты в приповерхностном слое становятся заметными при сравнимом объеме его и внутреннего объема частицы [25, 26]. По нашим оценкам, это достигается при размерах частицы порядка 5–50 нм, если принять толщину приповерхностного слоя в пределах от 1 до 10 нм. С другой стороны, уменьшение объема частицы означает уменьше-

ние числа магнитных моментов, и тепловым флуктуациям легче разрушить упорядоченное состояние магнитной системы, и это также может вызвать уменьшение температуры Кюри.

Измерения полевых зависимостей намагниченности микроразмерного порошка двойного фторида LiTbF_4 при различных температурах представлены на рис. 3 вместе с расчетами, приведенными по формуле (15).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Это первое исследование магнитных свойств наноразмерного образца редкоземельного тетрафторида тербия. Наблюдаемое уменьшение температуры Кюри наноразмерного порошка LiTbF_4 относительно микроразмерного порошка этого соединения на 0.10(8) К и относительно литературных данных о монокристалле LiTbF_4 говорит о размерном мезоскопическом эффекте.

Авторы благодарят Б.З. Малкина за обсуждение результатов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00257).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семашко В.В., КорABLEVA С.Л., Федоров П.П. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 5. С. 467; Semashko V.V., Korableva S.L., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. No. 5. P. 447.
2. Vojna D., Slezvák O., Lucianetti A., Mocek T. // Appl. Sci. 2019. V. 9. No. 15. P. 3160.
3. Shirron P., Canavan E., DiPirro M. et al. // Cryogenics. 2004. V. 44. No. 6–8. P. 581.
4. Aminov L.K., Malkin B.Z., Teplov M.A. // in: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 22. Elsevier Science B.V., 1996. P. 296.
5. McKenzie R.D., Stamp P.C.E. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. No. 21. Art. No. 214430.
6. Keller C., Schmutz H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 4. No. 4. P. 900.
7. Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A., Keenan T.K. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. No. 5. P. 1096.
8. Als-Nielsen J., Holmes L.M., Krebs Larsen F., Guggenheim H.J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. No. 1. P. 191.
9. Romanova I.V., Tagirov M.S. // Magn. Reson. Solids. 2019. V. 21. No. 4. Art. No. 19412.
10. Кротов В.И., Малкин Б.З., Муттельман А.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. No. 2. С. 542.
11. Babkevich P., Finco A., Jeong M. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. No. 14. Art. No. 144422.
12. Magariño J., Tüchendler J., Beauvillain P., Laursen I. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. No. 1. P. 18.
13. Alakshin E.M., Klochkov A.V., Korableva S.L. et al. // Magn. Reson. Solids. 2016. V. 18. No. 4. Art. No. 19412.
14. Zhang Q., Yan B. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. No. 15. P. 6834.

15. Федоров П.П., Семашко В.В., Кorableва С.Л. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 3. С. 235.
16. Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 594.
17. Semashko V.V., Korableva S.L., Fedorov P.P. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. No. 3. P. 447.
18. Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. No. 7. P. 3443.
19. Mollabashi L., Jalali-Asadabadi S. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. No. 4. Art. No. 045120.
20. Аминов Л.К., Малкин Б.З. Динамика и кинетика электронных и спиновых возбуждений в парамагнитных кристаллах. Казань, 2008. 182 с.
21. Bertaina S., Barbara B., Giraud R. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 16. Art. No. 184421.
22. Кендалл М., Стьюарт А. Теория распределений. М.: Наука. ГРФМЛ, 1966. 588 с.
23. Klochov A.V., Kurzin S.P., Mukhamedshin I.R. et al. // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 14. P. 525.
24. Holmes L.M., Als-Nielsen J., Guggenheim H.J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. No. 1. P. 180.
25. Никифоров В.И., А.Н. Игнатенко А.Н., Ирхин В.Ю. // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 2. С. 356; Nikiforov V.N., Ignatenko A.N., Irkhin V.Yu. // J. Exp. Theor. Phys. 2017. V. 124. No. 2. P. 304.
26. Alakshin E., Kondratyeva E., Garaeva A. et al. // Nanoscale. 2022. V. 14. No. 31. Art. No. 11353.

Magnetic properties of nano- and micro-sized crystalline powders of terbium–lithium tetrafluoride

**G. Iu. Andreev^{a,*}, I. V. Romanova^a, S. L. Korableva^a, O. A. Morozov^{a,b},
A. S. Semakin^a, A. G. Kiiamov^a, M. S. Tagirov^{a,c}**

^a Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008 Russia

^b Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”,
Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, 420029 Russia

^c Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: ujif28@mail.ru

Microsized and nanosized powders of terbium tetrafluoride were synthesized. The decrease of Curie temperature of the nanosized sample was observed: $T_C = 2.88(4)$ K for the microsized sample, $T_C = 2.78(4)$ K for the nanosized sample. The field dependences of the magnetization of the microsized sample in magnetic fields up to 9 T at temperatures from 2 to 300 K were measured and calculated.