

Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн кристалл бүтэц ба соронзон шинж чанар

Л.Ням-Очир^а, Ч.Дашжаргал^а, Д.Сангаа^{а,б}, Х.Фуеес^в

^аМУИС, Физик Электроникийн Сургууль,

^бЦөмийн Шинжилгээний Нэгдсэн Институт, Дубна, ОХУ

^вМатериал Судлалын Институт, Дармштадтын Их Сургууль, ХБНГУ

Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн поликристаллыг хатуу биеийн урвалын аргаар, 800°C температурт гаргаж аван кристалл бүтцийг рентген дифракцын аргаар тодорхойлж, бүтцийн параметруудийг Ритвельдийн аргаар тооцоолов. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын эгэл тор нь моноклин сингоний С 2/с симметрийн огторгуйн групптэй, торын параметрууд нь $a = 9.2708(7)\text{Å}$, $b = 11.4002(1)\text{Å}$, $c = 4.8959(4)\text{Å}$, $\beta = 90.5096(4)^\circ$ болохыг тодорхойлов. Уг давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн соронзон шинж чанарыг температураас хамааруулан судлах хэмжилтийг SQUID төхөөрөмжинд гүйцэтгэн нам температурт антиферросоронзон шинж чанартай болж байгааг тогтоож Кюриин температур $\theta = -26\text{K}$, парасоронзон моментийн хэмжээ $4.1\mu_B$ утгатай байгааг тогтоов. Нам температурт гүйцэтгэсэн нейтроны дифракцын спектрт антиферросоронзон фазад харгалзах Брэггийн пикүүд үүсч байгааг бүртгэв.

PACS: 61.05.cp, 61.05.fm, 75.30.Cr, 75.30.-m

I. ОРШИЛ

Давхар вольфрамит $\text{NaFe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ системийн кристалл бүтэц, соронзон шинж чанар болон соронзон бүтцийг судалсан бидний өмнөх ажлын [1,2] үргэлжлэл нь $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ давхар вольфрамит кристаллын бүтцийн судалгаа болж байна.

Давхар вольфрамит $\text{NaFe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ системийн соронзон бүтцийн судалгаанаас үзэхэд түүн дэхь соронзон харилцан үйлчлэлийн механизм нь уг бүтэц дэхь Na-O атомууд агуулсан диасоронзон тетраэдрээр дамжсан үр дүн үзүүлсэн [1,2].

Уг харилцан үйлчлэлийн механизм нь онолын хувьд хараахан тодорхойгүй асуудал бөгөөд диасоронзон давхарга соронзон атом хоорондын харилцан үйлчлэлийг дамжуулсан байдалтайгаар оролцож байгаа нь анхаарал татсан асуудал юм.

Тиймээс давхар вольфрамит систем $\text{NaFe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ дэхь соронзон харилцан үйлчлэлийг дамжуулж буй диасоронзон давхаргад Na атомын оронд Li атом оруулж өөрчлөлт бий болгон $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтцийг гарган авч, түүний соронзон шинж чанар, соронзон бүтцийг судалснаар дээрх соронзон атом хоорондын харилцан үйлчлэлийн механизмыг тодруулах чухал ач холбогдолтой үр дүнгүүдийг гарган авах бололцоотой юм.

$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтэц нь кристалл бүтцийн талаас судлагдсан үр дүнгүүд [3,4] бий боловч уг

бүтцийн соронзон шинж чанар, фазын шилжилт нь хараахан судлагдаагүй байсан юм.

II. ТУРШИЛТ

Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн поликристаллыг ХБНГУ-ын Дармштадтын Их Сургуулийн Материал Судлалын Институтын лабораторид хатуу биеийн урвалын аргаар, 800°C температурт гаргаж авсан. Гарган авсан дээжид фазын анализ хийж, цэвэр байдлыг шалгахдаа нунтаг дээжийн рентген дифракцын арга ашигласан.

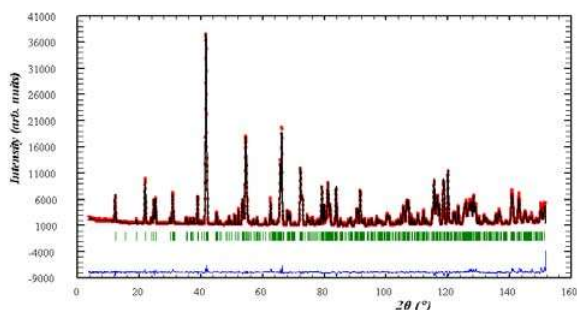
Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын соронзон шинж чанарыг орчны температураас хамааруулан судлахдаа SQUID [5] төхөөрөмжид хэмжилтийг 300K-ээс 1.5K хүртэл мужид гүйцэтгэсэн.

Нам температурт бий болох соронзон бүтцийг судлахын тулд дулааны нейтроны дифракцын спектрийг нам температурт, 3K-д бүртгэхдээ ХБНГУ-ын Мюнхен хотын FRM-II реактор дахь нейтроны дифрактометр SPODI [6] төхөөрөмжид туршилт явуулав. Мөн кристалл бүтцийн параметруудийг тооцоолох үүднээс $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын парасоронзон шинж чанарт харгалзах 50K температурт нейтроны дифракцын спектрийг бүртгэв.

III. ДАВХАР ВОЛЬФРАМИТ $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ИЙН КРИСТАЛЛ БҮТЭЦ

Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ нунтаг дээжийг 50K температурт хэмжсэн нейтроны дифракцын спектрт Ритвельдийн аргаар [7] тооцоо хийж кристалл бүтцийн параметруудийг тогтоов.

Уг аргаар параметруудийг тооцолоходоо FullProf программ [8] ашигласан бөгөөд кристалл бүтцийн анхны өгөгдлүүдийг Клевцов нарын судалгааны ажлын [3,4] үр дүнгээс авч хэмжилтийн өгөгдөлд боловсруулалт гүйцэтгэв.



Зураг 1. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын 50K температурт хэмжсэн нейтроны дифракцын спектрт Ритвельдийн аргаар тооцсон боловсруулалтын үр дүн.

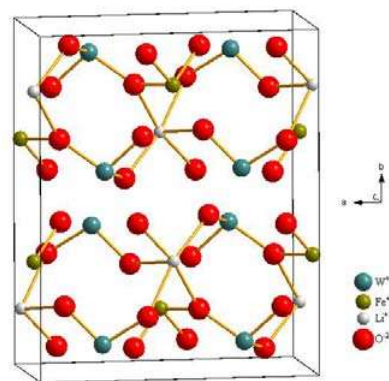
Улаан цэгүүд хэмжилтийн өгөгдөл, хар шугам Ритвельдийн аргаар тооцсон үр дүн, цэнхэр шугам – онол туршилагын зөрүү, ногоон зураас-Брэггийн пикүүдийн байрлал.

Ритвельдийн аргаар хийсэн боловсруулалтанд нийт 31 параметрийн утгыг хувьсган тооцсон ба нейтроны дифракцын спектрээс тодорхойлсон кристалл торын бүтцийн параметруудийг Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 1. 50K температурт хэмжсэн нейтроны дифракцын спектрээс Ритвельдийн аргаар тодорхойлсон $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн кристалл бүтцийн параметрууд. Боловсруулалтын үр дүнд $R_B=4.56$.

атом	x/a	y/b	z/c
W	0.2456(2)	0.0908(1)	0.2474(4)
Fe	0	0.3349(1)	0.25
Li	0.5	0.3431(5)	0.25
O1	0.3628(1)	0.0582(1)	0.9251(2)
O2	0.3809(1)	0.1822(1)	0.4132(2)
O3	0.3549(1)	0.5486(1)	0.9430(2)
O4	0.3775(1)	0.6947(1)	0.3924(2)
a= 9.2708(7)Å, b= 11.4002(1)Å, c= 4.8959(4)Å,			
β= 90.5096(4)°, Огторгуйн групп: C 2/c			

Хүснэгт 1-д буй параметруудийн утгаар байгуулсан давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын эгэл торыг Зураг 2-т дүрслэв. Нийт 48 атом уг бүтцийн эгэл торд орших бөгөөд $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтцийнхтэй харьцуулахад b тэнхлэгийн дагуу хоёр дахин урт байна. Энэ нь Fe болон Li атомуудын түгэлт $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтэц дэхь Fe болон Na атомуудын харьцангуй байршлаас өөр болсонтой холбоотой юм. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын соронзон шинж чанарыг тодорхойлох Fe атомын байрлал нь $\text{NaFe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ кристаллууд дахь соронзон атомуудын байрлалаас өөр байрлалд байгаа нь тэдгээртэй харьцуулахад ондоо соронзон бүтэц, шинж чанартай болохыг илэрхийлнэ.



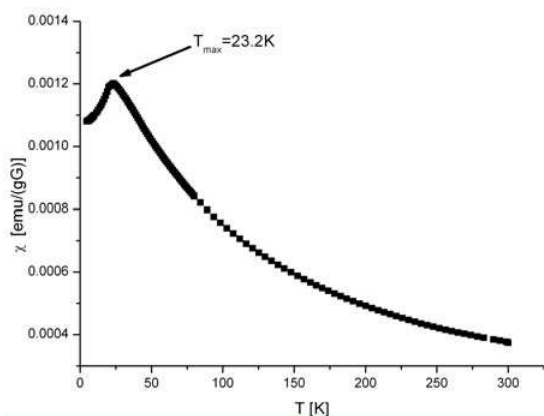
Зураг 2. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын эгэл тор.

IV. $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ИЙН СОРОНЗОН ШИНЖ ЧАНАР, ФАЗЫН ШИЛЖИЛТ

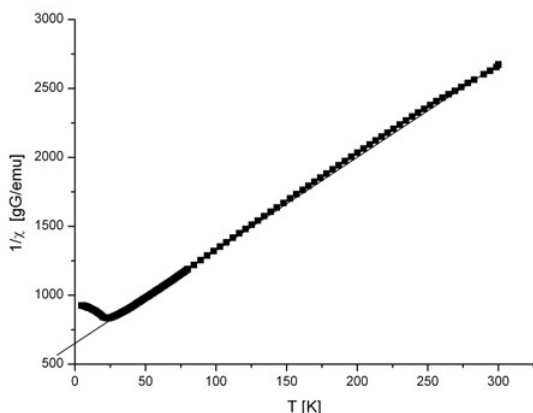
Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллын соронзон шинж чанарыг судлахдаа $H=500\text{G}$ тогтмол соронзон оронд оруулан орчны температурыг 300K-ээс 1.5K хүртэл мужид өөрчлөн бодисын нийт соронзжилтийн хэмжээг хэмжив.

Бодисын нийт соронзжилт болон гадны соронзон орноос тооцсон соронзон нэвтрэх чадвар χ болон температурын хамаарлыг Зураг 3-т, соронзон нэвтрэх чадварын урвуу утгын температурын хамаарлыг Зураг 4-т үзүүллээ. Хэмжилтэнд температурын өөрчлөлтийн алхмыг 80K

температураас доош мужид багасгаж хэмжилтийн нарийвчлалыг ихэсгэсэн.



Зураг 3. $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристаллын соронзон нэвтрэх чадвар χ ба температурын хамаарал.



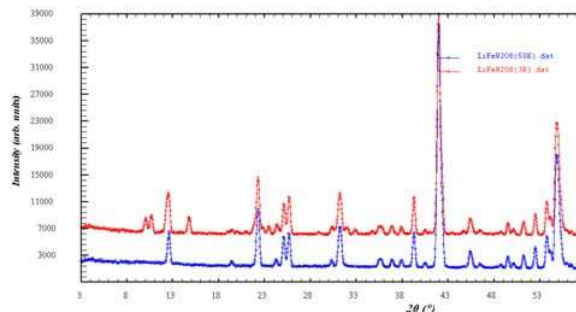
Зураг 4. $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристаллын соронзон нэвтрэх чадварын урвуу ба температурын хамаарал. Кюриин температурыг тогтооход парасоронзон мужид харгалзах утгуудыг ашиглав.

Зураг 3-аас үзэхэд бодисын соронзон нэвтрэх чадвар тасалгааны температур буурахад аажмаар ихсэн 23.2K температурт максимум утгандаа хүрч цаашид температур буурахад багассан байгаа нь соронзон фазын шилжилтийг илэрхийлнэ. Тасалгааны температурт $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристалл нь парасоронзон шинж чанартай байгаа бөгөөд 23.2 K температур хүртэл уг шинж чанар хадгалагдаж байгаад түүнээс бага температурт соронзон моментуудын эрэмбэлэгдсэн төлөвт шилжиж байна.

Нам температур дахь эрэмбэлэгдсэн төлвийг тодорхойлохын тулд Зураг 4-т үзүүлснээр соронзон нэвтрэх чадварын урвуу утгын температурын хамаарлыг авч үзсэн ба парасоронзон төлөвт харгалзах утгуудыг ашиглан

$\text{LiFe(WO}_4)_2$ -ийн Кюри-Вайсын температурыг тогтооход $\theta = -26$ K сөрөг утгатай байгаа нь нам температурт антиферросоронзон шинж чанартай болохыг харуулж байна. Мөн парасоронзон мужид нэг соронзон атомд ноогдох соронзон моментийн хэмжээг тооцоход $4.1\mu_B$ гарч байгаа нь Fe^{3+} ионы хувьд хүлээгдэх эффе́ктив соронзон моментоос бага утгатай байна.

Нам температурт эрэмбэлэгдсэн соронзон шинж чанар уг бодист үүсч буй бол дулааны нейтроны дифракцын спектрт шинээр пик бүртгэгдэх ёстой. Давхар вольфрамит $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристаллын нейтроны спектрийг парасоронзон мужид харгалзах температур 50K болон антиферросоронзон мужид харгалзах 3K температурт хэмжиж харьцуулсаныг Зураг 5-д харуулав.



Зураг 5. Давхар вольфрамит $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристаллын нейтроны дифракцын спектрууд. Цэнхэр муруйгаар 50K температур дахь, улаан муруйгаар 3K температур дахь спектруудийг дүрслэв.

Зураг 5-д үзүүлсэн нейтроны дифракцын спектруудээс үзэхэд нам температурт эрэмбэлэгдсэн соронзон бүтэц үүсч байгаа нь тодорхой байгаа бөгөөд 3K температурт бүртгэгдсэн спектрт 2θ -ийн 9° - 16° мужид кристалл бүтцийн пикийн эрчимтэй харьцуулахуйц соронзон бүтцийн пикүүд ажиглагдаж байна.

Энэ нь Fe-ийн атомууд хоорондын соронзон харилцан үйлчлэл нь нам температурт давамгайлж, тэдгээрийн соронзон моментууд нь эрэмбэлэгдэн байрлаж байгаатай холбоотой юм.

V. ДҮГНЭЛТ, ҮР ДҮН

Давхар вольфрамит $\text{LiFe(WO}_4)_2$ кристаллыг лабораторийн нөхцөлд хатуу биеийн урвалын аргаар ургуулж, кристалл бүтцийн

параметруудийг дулааны нейтроны дифракцын туршилтын спектрээс тодорхойллоо.

$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн кристалл бүтцийн эгэл тор нь 48 атом агуулсан бөгөөд тэдгээр дэхь Li, Fe атомууд нь кристаллын *a* тэнхлэгийн дагуу W-O атомуудын тетраэдрүүдээр зааглагдсан бүтэц үүсгэж байна.

Энэ нь Fe атом хоорондын соронзон харилцан үйлчлэлд Fe-O-Fe супер солилцлын харилцан үйлчлэл, Fe-O-O-Fe супер-супер солилцлын харилцан үйлчлэлээс гадна Li, O атомууд оролцсон үйлчлэл дамжуулах механизм ямар үүрэгтэй байхыг судлах бололцоог нээнэ.

$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн соронзон шинж чанарыг гадны тогтмол соронзон оронд оруулж, орчны температурыг тасалгааны температураас доош өөрчлөн судалсан үр дүнгээс үзэхэд нам температурт, 23K-ээс бага температурт антиферросоронзон шинж чанартай болж байгаа фазын шилжилт ажиглагдлаа.

Энэ нь $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтэц дэхь Fe атом хоорондын соронзон харилцан үйлчлэл нам температурт дулааны хэлбэлзлээс давж соронзон моментууд эрэмбэлэгдэж байгаа процессоор тайлбарлагдана. Соронзон нэвтрэх чадварын урвуу утга нь $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристаллд температураас хэрхэн хамаарч буй хамаарлаас тооцсон Кюриин температур сөрөг утгатай байгаа нь

НОМ ЗҮЙ

- [1] L.Nyam-Ochir, H.Ehrenberg, A.Buchsteiner, A.Senyshin, H.Fuess, D.Sangaa
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 3251–3255
- [2] L.Nyam-Ochir, H.Ehrenberg, D.Mikhailova, D.Sangaa, H.Fuess
Institute of Physics and Technology, Research papers №34, 2007, p. 28-34
- [3] P. V. Klevtsov and R. F. Klevtsova, J. Solid State Chem. 2, 278-282 (1970)
- [4] R. F. Klevtsova and N.V. Belov, Soviet Physics-Crystallography Vol.15, No.1, 32-34 (1970)
- [5] [30] John Clarke, Alex I. Braginski: The SQUID Handbook, Vol.1, Wiley-VCH, 2004

антиферросоронзон буюу Fe атомуудын соронзон моментууд харилцан антипараллель байрлалтайгаар эрэмбэлэгдэж байгааг илэрхийлж байна.

Түүнчлэн нам температур дахь $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ -ийн Fe атомуудын эрэмбэлэгдсэн соронзон моментууд нь соронзон бүтэц үүсгэх бөгөөд түүнд харгалзах пикүүдийг дулааны нейтроны дифракцын спектрт илрүүлээ.

Давхар вольфрамит $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ кристалл дахь Fe атом хоорондын соронзон харилцан үйлчлэл нь кристалл бүтцээс хамаарч хэд хэдэн төрөл байж болох боломжтой. Тэдгээр боломжит механизмуудыг тогтоож, давамгайлах үйлчлэлийг тодорхойлох асуудал нь $\text{NaFe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ системийн [1,2] судалгааны үр дүнд илэрсэн диасоронзон давхарга оролцсон соронзон үйлчлэлийн асуудлыг өргөтгөн судлахад чухал ач холбогдолтой юм.

Тиймээс цаашид группын онол ашиглан Бертаутын аргаар симметрийн тооцоо хийж, соронзон бүтцийн боломжит загваруудыг үүсгэн Ритвельдийн аргаар боловсруулалт хийж соронзон бүтцийг тодорхойлох, Fe атом хоорондын харилцан үйлчлэлд хөрш атомуудын харьцангуй байрлал, төрөл хэрхэн нөлөөлөх талаар онолын тооцоо хийх асуудлууд тавигдаж байна.

[6] M. Hoelzel, A. Senyshyn, R. Gilles, H. Boysen, and H. Fuess (2007). Neutron News 18(4) 23 – 26.

[7] R.A. Youngv : The Rietveld Method, Oxford University Press, 1993

[8] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum 378-381, 118-123 (2001)

ТАЛАРХАЛ

2009 онд ХБНГУ-ын Дармштадын Их Сургуульд 3 сарын хугацааны томилолтоор ажиллахад санхүүгийн дэмжлэг үзүүлсэн ХБНГУ-ын Эрдмийн Солилцооны Алба (DAAD)-д гүн талархал илэрхийлж байна.

Abstract

Powder sample of double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ are synthesized by solid state reaction method at 800°C and studied by x-ray and neutron diffraction for crystal structure determination with Rietveld method. The unit cell of double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ is monoclinic, with the space group $C 2/c$ and cell parameters are $a = 9.2708(7)\text{\AA}$, $b = 11.4002(1)\text{\AA}$, $c = 4.8959(4)\text{\AA}$, $\beta = 90.5096(4)^\circ$.

Magnetic properties of double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ is determined by SQUID measurements. From the temperature dependence of magnetic susceptibility, the double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ orders at low temperature antiferromagnetically. The Curie temperature $\theta = -26\text{ K}$ and paramagnetic moment $4.1\mu_B$ are calculated from magnetization measurements.

Thermal neutron diffraction pattern at 3.5 K temperature shows magnetic reflections for antiferromagnetic structure of double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$.