

УДК 537.9.621

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

© 2023 г. Г. Ю. Андреев<sup>1, \*</sup>, И. В. Романова<sup>1</sup>, С. Л. Кораблева<sup>1</sup>, О. А. Морозов<sup>1, 2</sup>, А. С. Семакин<sup>1</sup>, А. Г. Киямов<sup>1</sup>, М. С. Тагиров<sup>1, 3</sup>

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

<sup>2</sup>Казанский 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

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

\*E-mail: [ujif28@mail.ru](mailto: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  $\text{LiRf}_4$  ( $R = \text{Y, Gd-Lu}$ ) 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  $\text{LiRf}_4$  группы симметрии  $I4_1/a$  аналогична структуре шеелита  $\text{CaWO}_4$ . 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  $\text{LiTbF}_4$  является изинговским дипольным ферромагнетиком, в котором магнитные моменты ионов упорядочиваются вдоль направления [001] кристаллической решетки; температура Кюри для  $\text{LiTbF}_4$   $T_C = 2.8741(16)$  К [8]. Анализ полевых и температурных зависимостей намагниченности монокристалла  $\text{LiTbF}_4$  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  $\text{LiTbF}_4$  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  $\text{LiTbF}_4$  вдоль оси [001] составляет  $g_{\parallel} = 17.85(10)$  [12], а в плоскости (001)  $g_{\perp} \approx 0$ . Продольная магнитострикция монокристалла  $\text{LiTbF}_4$  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  $\text{Tb}^{3+}$   $T = 108 \mu_B$ , 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  $\text{LiTbF}_4$  синтезирован спеканием порошков фторида лития (99.99%) и трифторида тербия (99.99%), взятых в соотношении согласно фазовой диаграмме [7, 15]. Прекурсоры сушились два часа в стеклографитовом тигле при температуре  $150^\circ\text{C}$  и давлении  $4 \cdot 10^{-3}$  Па. Спекание проводилось в том же самом тигле в течение 18 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$  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.

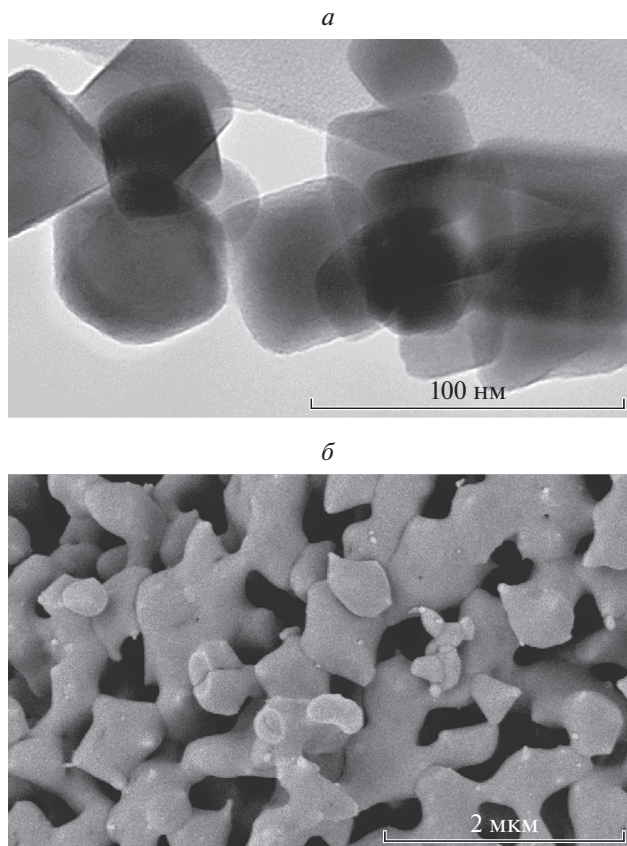
Кристаллическая структура наноразмерного и микроразмерного образцов  $\text{LiTbF}_4$  соответствует литературным данным для монокристалла тетрафторида тербия [6]; параметры ячейки  $a = 5.20(3)$  нм,  $c = 10.91(3)$  нм для наноразмерного образца;  $a = 5.20(3)$  нм,  $c = 10.90(3)$  нм для микроразмерного 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  $\text{LiTbF}_4$ . Изображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Цена деления масштабной линейки 20 нм (а). Микроразмерные частицы  $\text{LiTbF}_4$ . Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа (б).

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

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

$\mu_B$  – 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  $\text{LiTbF}_4$  [9] и констант электрон-деформационного взаимодействия  $B_{k,\eta}^p(\Gamma^v)$  [20, 21] (в  $\text{см}^{-1}$ )

	$B_2^0$	$B_4^0$	$B_4^4$	$B_4^{-4}$	$B_6^0$	$B_6^4$	$B_6^{-4}$	
	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

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

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

**Таблица 2.** Значения эффективных постоянных связи с внутренними деформациями (в см<sup>-1</sup>) [20]

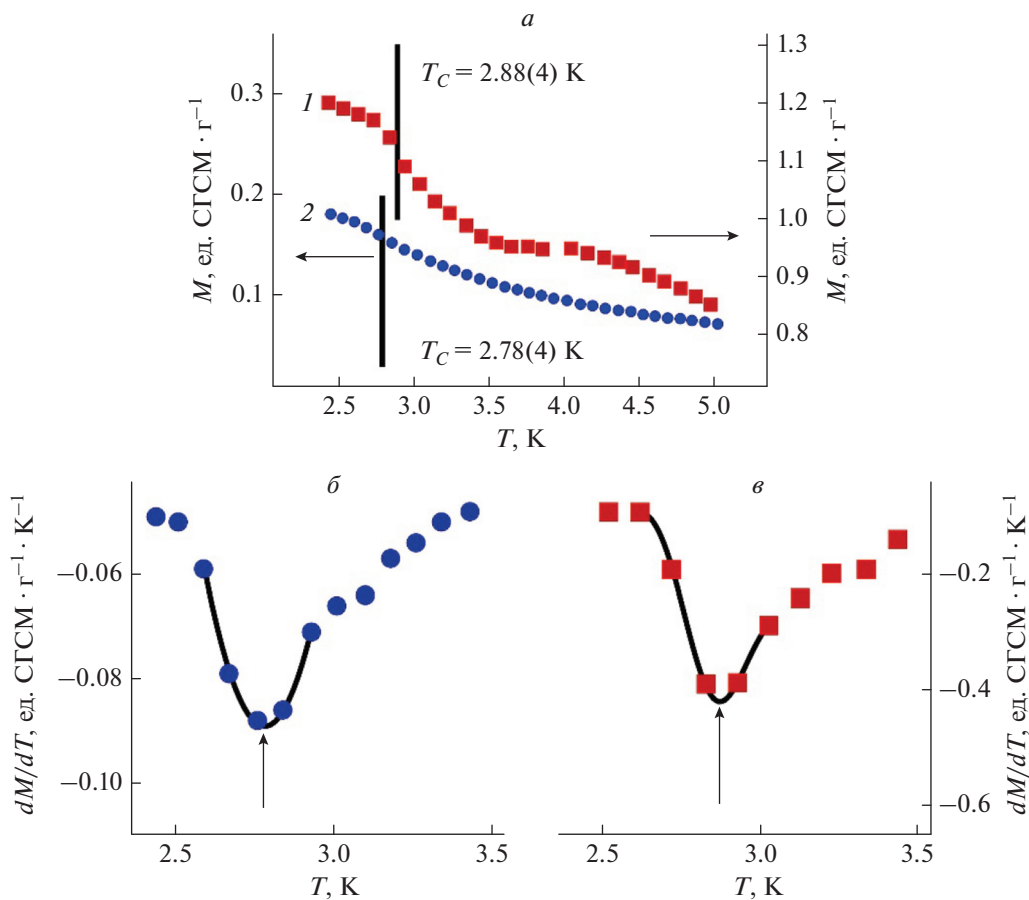
$j$	$D_2^2(B_g^j)$	$D_2^{-2}(B_g^j)$	$D_4^2(B_g^j)$	$D_4^{-2}(B_g^j)$	$D_6^2(B_g^j)$	$D_6^{-2}(B_g^j)$	$D_6^6(B_g^j)$	$D_6^{-6}(B_g^j)$
1	-2329	30	11365	-34305	91	-1510	8774	-1662
2	-21087	643	-3365	-4413	2120	-6452	4666	4064
3	-6566	17977	-6867	8738	-996	-1864	4168	-4088
4	13904	-44934	98	-10996	1606	-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<sub>4</sub>  $T_C = 2.8741(16)$  К [8]; но



**Рис. 2.** Температурная зависимость намагниченности  $M$  образцов LiTbF<sub>4</sub> в слабом магнитном поле ( $B = 10$  мТл). 1 – микроразмерный порошок, 2 – наноразмерный порошок (а). Производная намагниченности по температуре  $dM/dT$  для наноразмерного образца LiTbF<sub>4</sub> (б). Производная намагниченности по температуре  $dM/dT$  для микроразмерного образца LiTbF<sub>4</sub>. Стрелка указывает на минимум математической аппроксимации производной намагниченности по температуре (в).

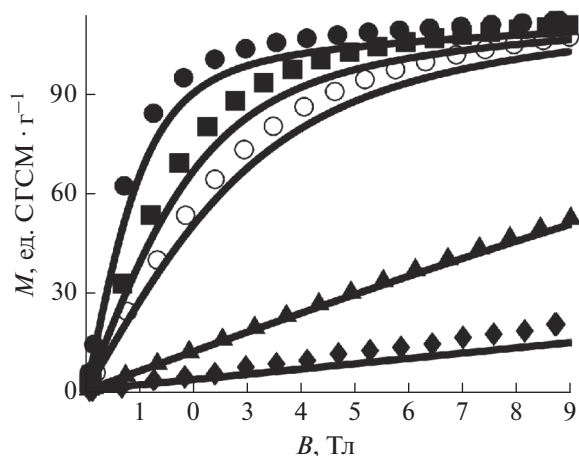


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности  $M$  микроразмерного порошка  $\text{LiTbF}_4$  при различных температурах: ● – 5; ■ – 10; ○ – 15; ▲ – 77; ◆ – 300 К. Символами обозначены измерения, линиями – расчеты.

для образца наноразмерного порошка  $\text{LiTbF}_4$  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  $\delta$  основного квазидублета иона  $\text{Tb}^{3+}$  [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  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\delta$  с  $1.0 \text{ см}^{-1}$  до  $1.7 \text{ см}^{-1}$ . Это значение расщепления можно подобрать изменением значений параметров кристаллического поля (табл. 1): уменьшением  $B_2^0$  на  $45 \text{ см}^{-1}$  или увеличением  $B_4^0$  на  $60 \text{ см}^{-1}$ , 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  $\text{LiTbF}_4$  при различных температурах представлены на рис. 3 вместе с расчетами, проведенными по формуле (15).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Это первое исследование магнитных свойств наноразмерного образца редкоземельного тетрафторида тербия. Наблюдаемое уменьшение температуры Кюри наноразмерного порошка  $\text{LiTbF}_4$  относительно микроразмерного порошка этого соединения на 0.10(8) К и относительно литературных данных о монокристалле  $\text{LiTbF}_4$  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., Кorableва 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., Tuschendler 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. Klochkov 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 microsized crystalline powders of terbium–lithium tetrafluoride

**G. Iu. Andreev<sup>a, \*</sup>, I. V. Romanova<sup>a</sup>, S. L. Korableva<sup>a</sup>, O. A. Morozov<sup>a, b</sup>,  
A. S. Semakin<sup>a</sup>, A. G. Kiiamov<sup>a</sup>, M. S. Tagirov<sup>a, c</sup>**

<sup>a</sup> Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008 Russia

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

<sup>c</sup> Tatarstan Academy of Sciences, Institute of Applied Research, Kazan, 420111 Russia

\*e-mail: [ujif28@mail.ru](mailto: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.