

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

**Попова Елена Федоровна**

**Синтез, структура и свойства тугоплавких пирохлороподобных соединений  
 $RE_2FeTaO_7$  ( $RE = PЗЭ$ ) и твердых растворов на их основе**

1.4.15 – Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

научный руководитель:  
д.х.н. Егорышева А.В.

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Структура пирохлора и пирохлороподобных соединений .....	11
1.2. Теплофизические свойства пирохлоров и пирохлороподобных соединений 18	
1.3. Оптические свойства пирохлороподобных соединений .....	22
1.4. Магнитные свойства пирохлоров и пирохлороподобных соединений .....	23
1.4.1. Кооперативный парамагнетизм .....	24
1.4.2. Спиновое стекло .....	25
1.5. Методы синтеза пирохлороподобных соединений.....	33
1.5.1. Метод твердофазного синтеза .....	33
1.5.2. Метод механохимической активации с последующим отжигом.....	34
1.5.3. Золь-гель метод.....	36
Выводы из литературного обзора.....	37
Глава 2. Экспериментальная часть .....	39
2.1. Методы синтеза $RE_2FeTaO_7$ и твердых растворов на их основе с пирохлороподобной структурой .....	39
2.1.2. Метод соосаждения с последующим отжигом $RE_2FeTaO_7$ ( $RE = La - Yb, Y$ ) и твердых растворов $(Sm/Y)_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ .....	39
2.1.3. Цитратный метод получения твердых растворов с гетеровалентным замещением в системах $(Sm/Y)_2O_3-AO-Fe_2O_3-Ta_2O_5$ ( $A = Sr, Ca, Mg$ ) .....	41
2.2. Методы физико-химической характеристики образцов.....	42
2.2.1. Рентгенофазовый анализ .....	42
2.2.2. Полнопрофильный и профильный анализ структуры.....	43
2.2.3. XANES.....	43
2.2.4. Растровая электронная микроскопия .....	43

2.2.5. Теплоемкость .....	43
2.2.6. Магнитные свойства .....	46
2.2.7. Мессбауэровская спектроскопия .....	46
2.2.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	46
Глава 3. Результаты и обсуждение .....	47
3.1. Соединения $RE_2FeTaO_7$ .....	47
3.1.1. Состав и структура $RE_2FeTaO_7$ .....	47
3.1.2. Теплоемкость соединений $RE_2FeTaO_7$ , $RE = Sm, Gd, Y$ .....	55
3.1.3. Магнитные свойства $RE_2FeTaO_7$ .....	57
3.2. Твердые растворы на основе $(Sm/Y)_2FeTaO_7$ .....	63
3.2.1. Исследование фазовых равновесий в области существования твердых растворов $(Sm/Y)_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ .....	64
3.2.2. Магнитные свойства твердых растворов $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ .....	73
3.2.3. Sr, Ca, Mg- содержащие твердые растворы на основе $(Sm/Y)_2FeTaO_7$ и особенности их структуры .....	78
3.2.4. Изучение особенностей трансформации структуры твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$ методами кр и мессбауэровской спектроскопии .....	82
3.2.5. Исследование твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$ методом XANES .....	87
3.2.6. Положение ионов Mg в кристаллической решетке твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$ .....	90
3.2.7. Магнитные свойства Mg/Ca - твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$ .	93
Выводы .....	105
Список литературы .....	107
Приложение .....	120

## ВВЕДЕНИЕ

Особое внимание исследователей к соединениям со структурой пироклора определяется широким спектром их функциональных свойств. В зависимости от состава они проявляют фотокаталитические, электрооптические, пьезоэлектрические, диэлектрические свойства, в них наблюдаются ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнетосопротивление, металлическая и ионная проводимость. Структура пироклора отличается высокой изоморфной емкостью, что объясняет разнообразие их составов. В настоящее время их свойства исследованы настолько подробно, что трудно было ожидать появления нового практически неизученного ряда соединений с пироклороподобной структурой.

Тем не менее, в начале 20 - ых гг. появились работы, посвященные пироклороподобным слоистым соединениям  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE=Y, Dy, Gd, Eu, Sm$ ), которых позиционировали, как перспективные материалы для термобарьерных покрытий. Их тепловые и механические свойства были изучены достаточно подробно. Однако, о других свойствах, необходимых для полной характеристики этих соединений, как функциональных материалов, практически ничего неизвестно. Вся информация о них ограничивалась 6 статьями [1–6].

Полностью отсутствовала информация о термических свойствах, в частности теплоемкости и термодинамических функциях, фазовых равновесиях, о возможности существования изоструктурных соединений другого состава и реализации на их основе твердых растворов с изо- или гетеровалентным замещением. Не существовало единого мнения о структурной принадлежности известных соединений ряда  $RE_2FeTaO_7$ , которым приписывают или моноклинную ( $Sm_2FeTaO_7$ , пр. гр.  $C2/c$ ), или ромбоэдрическую сингонию ( $RE_2FeTaO_7$ ,  $RE=Y, Dy, Gd, Eu$ , пр. гр.  $R\bar{3}$ ). Также представляют интерес магнитные свойства этих соединений, как представителей класса пироклороподобных фаз. Известно, что пироклоры относятся к геометрически фрустрированным магнетикам, что обусловлено высокой степенью их структурного разупорядочения. Даже незначительные структурные искажения могут изменить тип взаимодействия в их

магнитных подрешетках и привести к появлению новых уникальных магнитных свойств. Однако, магнитные свойства  $RE_2FeTaO_7$  с этой точки зрения ранее не изучали.

Таким образом, проведение систематического исследования фазовых равновесий в области существования  $RE_2FeTaO_7$  и механизма изоморфного замещения катионов в этих сложных оксидах, а также установление фундаментальных зависимостей между составом фазы, ее структурой и свойствами является актуальной задачей, решение которой может стать основой для направленного синтеза новых материалов с заданными свойствами.

### **Цели и задачи**

Целью данной работы является синтез, изучение структуры, термодинамических и магнитных свойств пирохлороподобных соединений  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE = PЗЭ$ ) и твердых растворов на их основе, а также установление фундаментальных зависимостей состав - структура – свойства. В связи с этим, поставлены следующие задачи:

- разработка низкотемпературной методики синтеза танталатов PЗЭ и железа;
- изучение возможности формирования пирохлороподобных индивидуальных фаз состава  $RE_2FeTaO_7$  и твердых растворов на их основе;
- выявление структурных особенностей синтезированных соединений и установление зависимости искажения их кристаллических решеток от состава;
- исследование их термодинамических свойств;
- установление взаимосвязи между структурными особенностями кристаллической решетки и магнитными свойствами синтезированных пирохлороподобных индивидуальных фаз и твердых растворов.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что пирохлороподобные соединения  $RE_2FeTaO_7$  реализуются в ряду  $RE = Pr-Yb$ , включая Y. Соединения с  $RE = Pr, Nd, Er, Yb$  синтезированы впервые. Получены данные о фазовых равновесиях в области существования  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE=Sm, Y$ ) и границах твердых растворов на их основе;

2. Проведен комплексный структурный анализ  $RE_2FeTaO_7$  и твердых растворов на их основе с использованием методов порошковой дифракции, XANES, Мессбауэровской и Рамановской спектроскопии. Уточнена структура исследованных фаз и установлено, что отклонения от стехиометрического состава  $Y_2FeTaO_7$  приводят к структурному переходу пр. гр.  $R\bar{3} \rightarrow$  пр. гр.  $R3_121$ . Показано, присутствие наряду с  $Fe^{3+}$  и  $Ta^{5+}$  ионов  $Fe^{4+}$  и  $Ta^{4+}$ .

3. Получены данные о термодинамических свойствах  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE=Sm, Gd, Y$ ) в широком диапазоне температур и показано, что аномальное поведение теплоемкости в области низких температур обусловлено магнитными переходами;

4. Исследованы магнитные свойства  $RE_2FeTaO_7$  и твердых растворов на их основе в широком интервале температур и установлены закономерности, связывающие эти свойства со структурными трансформациями в твердых растворах.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработан метод синтеза  $RE_2FeTaO_7$ , основанный на использовании соосаждения с последующим отжигом, который позволяет снизить температуру синтеза на  $500^\circ C$  по сравнению с твердофазным методом. Предложена методика синтеза на основе цитратного метода, позволяющая получить соединения заданного состава в многокомпонентных системах  $(Sm/Y)_2O_3-AO-Fe_2O_3-Ta_2O_5$  ( $A= Sr, Ca, Mg$ ).

2. Рассчитаны термодинамические функции  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE=Sm, Gd, Y$ ) в диапазоне 15-1300 К.

3. Установлены корреляции состав – структура - магнитные свойства, которые делают возможным направленную модификацию свойств соединений на основе  $Y_2FeTaO_7$  в широком интервале температур.

4. Получены твердые растворы на основе  $Y_2FeTaO_7$ , проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре и отличающиеся магнитным поведением, характерном для скошенных антиферромагнетиков с  $T_N > 300$  К. Создание подобных магнетиков позволяет расширить круг материалов для антиферромагнитной спинтроники.

## Методология и методы исследования

Индивидуальные соединения  $RE_2FeTaO_7$  ( $RE = Pr-Yb, Y$ ) и твердые растворы с изовалентным замещением  $(Sm/Y)_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  были получены методом соосаждения концентрированным раствором аммиака из водноспиртовых растворов РЗЭ, Fe, Ta с последующим отжигом. Твердые растворы с гетеровалентным замещением в системах  $(Sm/Y)_2O_3-AO-Fe_2O_3-Ta_2O_5$  ( $A = Sr, Ca, Mg$ ) были получены цитратным методом. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометров Bruker D8 Advance, DX2700BH (Haoyuan Instrument Co., КНР). Полнопрофильный ( $RE_2FeTaO_7$ ) и профильный (твердые растворы с изо- и гетеровалентным замещением) анализ структуры проводили в программном обеспечении Jana2006 на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения, полученных на станции РСА/БЕЛОК УНУ «КИСИ». Исследование степени окисления на  $K$ -крае Fe и  $L_{III}$ -крае Ta проводили методом XANES на станции СТМ УНУ «КИСИ». Мессбауэровские спектры  $^{57}Fe$  регистрировали на электродинамическом спектрометре Wesel. Морфологию синтезированных образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 с функцией локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для изучения температурной зависимости теплоемкости  $RE_2FeTaO_7$ , ( $RE = Sm, Gd, Y$ ) в интервале температур 15.52 – 346.16 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ–3. Дифференциально сканирующая колориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК/ТГ) и измерения теплоемкости в диапазоне температур 300 – 1300 К проведены на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Магнитные свойства  $(Sm/Y)_2FeTaO_7$  и твердых растворов на их основе изучали на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и DC намагниченности PPMS-9. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) этих соединений использовали рамановский спектрометр Sol Instruments Confotec NR500. Массовую долю щелочноземельных элементов в маточных растворах определяли методом атомной эмиссии с

индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

### **Положения, выносимые на публичное представление**

1. Методика синтеза тугоплавких соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ .
2. Данные о составах впервые обнаруженных фаз, о полиморфных переходах фаз  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , о границах существования и морфотропных переходах твердых растворов.
3. Результаты структурных исследований индивидуальных фаз  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  и твердых растворов на их основе с использованием методов PCA, XANES, Мессбауэровской и КР-спектроскопии.
4. Результаты исследования температурной зависимости теплоемкости и расчета термодинамических функций  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) в диапазоне 15-1300 К.
5. Результаты исследования магнитных свойств индивидуальных соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , ( $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) и твердых растворов на их основе.
6. Установленные корреляционные зависимости состав - структура – магнитные свойства твердых растворов на основе  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ .

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов исследования подтверждали использованием современных методов физико-химического анализа с применением оборудования ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП УНУ «КИСИ».

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, Россия, 2019 г.), XVI, XVII Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (г. Москва, Россия, 2019, 2023 гг.), IX, X, XII-XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (г. Москва, Россия, 2019, 2020, 2022-2024 гг.), XVI International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (г. Москва, Россия, 2020 г.), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, Россия, 2020 г.), VII

Международная конференция Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз (г. Москва, Россия, 2021 г.), XII Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022 г.), X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, Беларусь, 2023 г.), XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2024 г.). The 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials (г. Москва, Россия, 2024 г.), XIII Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2024» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2024 г.). Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-223-00365).

### **Публикации и апробация работы**

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базах данных WoS Scopus, 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Личный вклад соискателя**

В основу диссертации положены исследования, выполненные автором в период 2019 – 2024 гг. в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Автором проведен сбор и систематизация литературных данных, постановка цели и задач исследования, выполнение экспериментальных работ и анализ полученных данных, подготовка материалов для публикации и представление результатов на конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. В приложении приведены термодинамические функции  $RE_2FeTaO_7$ , рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости в широком диапазоне температур. Работа изложена на 136 страницах, содержит 61 рисунков, 20 таблиц и 135 ссылок на литературные источники.

**Соответствие диссертации паспорту специальности:**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Структура пироклора и пироклороподобных соединений

Структура пироклора дефектна по своей природе. Она является производной от структуры флюорита (рис. 1), в которой  $1/8$  часть атомов кислорода удалена, а кислородные вакансии частично упорядочены [7,8].

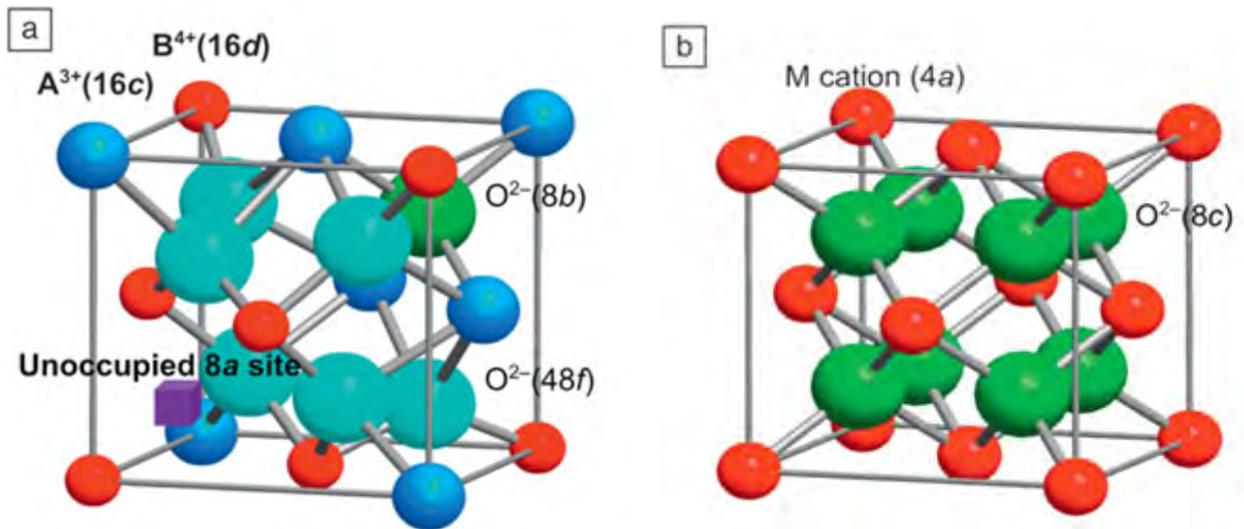


Рис. 1. Одна восьмая часть элементарной ячейки пироклора (а) и соответствующая ей одна элементарная ячейка флюорита (б) [7].

Условия, которые определяют, будет ли соединение  $A_2B_2O_7$  кристаллизоваться в решетке пироклора, досконально не изучены. Известны различные критерии для прогнозирования существования соединений в данном структурном типе [9–12]. Однако наиболее известным является первоначально предложенный критерий стабильности, так называемый фактор толерантности  $r$ , основанный на соотношении ионных радиусов  $r_A^{VIII}$  и  $r_B^{VI}$  катионов А и В [1]. Согласно этому критерию, стабильный кубический пироклор образуется в стехиометрии  $A_2B_2O_7$  при комнатной температуре, если  $1.46 < r_A/r_B < 1.78$ . При  $r < 1.46$  ожидается образование дефектного флюорита  $(A, B)_4O_7$  (рис. 2). Выше 1.78 симметрия соединения снижается. Для катионов, имеющих большее значение

отношения радиусов, в композициях  $A_2B_2O_7$  образуется определенный класс слоистых структур. Однако, этот критерий не является абсолютно верным. Например, станнаты,  $Tm_2Sn_2O_7$  и  $Yb_2Sn_2O_7$ , кристаллизуются в виде пирохлоров, несмотря на значение  $r < 1.46$ . Предполагается, что очевидное расхождение в этом случае связано с ковалентностью связи Sn-O [13].

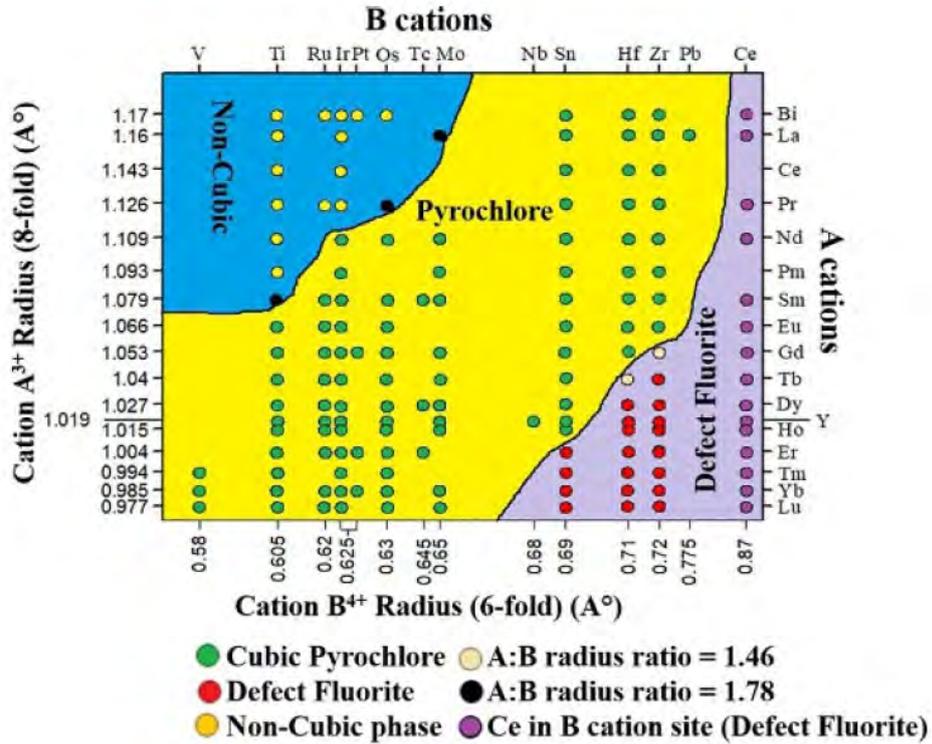


Рис. 2. Карта стабильности пирохлора и дефектного флюорита ( $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$ )  $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$  [14].

Для соединений более сложного типа состава случаи невыполнения данного критерия становятся более частыми. Так, соединения с общей формулой  $RE_2^{3+}B_1^{3+}B_2^{5+}O_7$ , содержащие катионы с радиусами, удовлетворяющими фактору толерантности, как правило кристаллизуются в структурном типе кубического пирохлора (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) [15,16]. Однако, они могут существовать и в более низких сингониях, например, орторомбической  $Y_2YbSbO_7$  [17], тетрагональной  $Bi_2AlVO_7$  и  $Bi_2FeVO_7$  [18,19], ромбоэдрической  $Er_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  [20,21] или моноклинной  $Y_2FeMoO_7$  и  $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$  [22,23]. Но общим для всех этих структур является

фрагмент из связанных вершинами октаэдров, повторяющий структуру гексагональной вольфрамовой бронзы.

Исследуемые в данной работе соединения также не подчиняются известному критерию существования структуры пирохлора. Согласно [24,25], структура  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  относится к моноклинной сингонии, а именно пр. гр.  $C2/c$ , и имеет параметры ячейки:  $a = 13.1307(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5854(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6425(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.971(2)^\circ$ ,  $Z=8$ ,  $R_{wp}=6.19\%$  [25].

$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  имеет слоистую структуру, сформированную чередующимися слоями, содержащими только Sm-O или только Fe/Ta-O полиэдры, как показано на рис. 3 [25]. В соответствии с предложенной моделью [25] слой Sm-O полиэдров образован упорядоченными Sm1 и Sm2 катионами, восьми- и семи-координированных атомами кислорода, соответственно. В Fe/Ta-O слое катионы (Fe/Ta)1 и (Fe/Ta)3 находятся в нерегулярных кислородных октаэдрах, которые связаны вершинами, образуя сеть из шестичленных колец типа НТВ. В центре шестичленных колец расположены ионы (Fe/Ta)2. Таким образом,  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  обладает сильно искаженной, сложной по сравнению с кубическим пирохлором структурой.

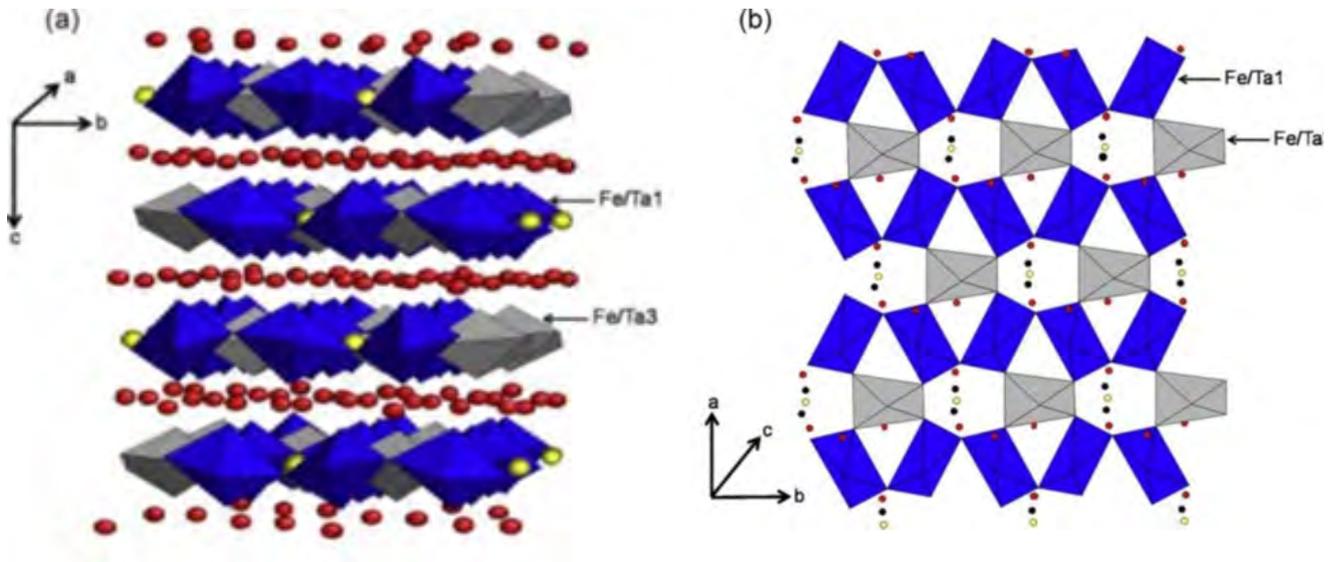


Рис. 3. Структура  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  [25]. Показаны октаэдры (Fe/Ta)1 и (Fe/Ta)3. Атомы Sm и (Fe/Ta)2 и O представлены соответственно в виде красных, желтых и черных шаров.

Вызывает удивление, что структуры остальных изученных к началу нашего исследования членов ряда  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{и } \text{Y}$ ) относят к тригональной сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) [1]. Кристаллографические параметры этих соединений приведены в таблице 1. Объем их элементарных ячеек уменьшается в ряду  $\text{Eu-Gd-Dy-Y}$ , что согласуется с изменением ионных радиусов в результате эффекта лантаноидного сжатия. При этом параметры элементарных ячеек  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  связаны с параметрами флюорита ( $a_f$ ) следующим образом:  $a = \sqrt{2}a_f$  ( $\sim 7,5 \text{ \AA}$ ) и  $c = 2\sqrt{3}a_f$  ( $\sim 17 \text{ \AA}$ ).

Таблица 1. Кристаллографические параметры  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ) [1].

	$\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Dy}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Eu}_2\text{FeTaO}_7$
Параметр решетки, $\text{\AA}$				
$a$	7.4428(2)	7.4680(2)	7.5159(4)	7.5428(3)
$c$	17.0043(3)	17.0063(2)	17.0609(1)	17.0864(1)
Заселенность позиций Fe/Ta				
$3a$	0.23(1)/0.27(1)	0.25(1)/0.25(1)	0.33(1)/0.17(1)	0.28(1)/0.22(1)
$9e$	0.77(1)/0.73(1)	0.75(1)/0.75(1)	0.67(1)/0.83(1)	0.72(1)/0.78(1)
Координаты атомов				
O1	0.337(3)	0.327(1)	0.331(6)	0.327(2)
	0.171(4)	0.158(3)	0.204(1)	0.163(3)
	0.780(2)	0.778(2)	0.773(8)	0.776(5)
O2	0.665(3)	0.660(2)	0.745(4)	0.682(6)
	0.793(3)	0.783(4)	0.871(7)	0.801(2)
	0.980(9)	0.977(3)	0.979(5)	0.981(7)
O3	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0.9097(3)	0.932(7)	0.901(7)	0.934(5)
$R_{wp}$	13.0	12.1	13.0	12.9
$\chi^2$	2.90	2.82	3.04	2.87

$\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ) также имеют слоистую структуру, каждый слой которой содержит только один тип катионов или RE, или Fe/Ta [1]. Но в отличие от структурной модели для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  в их структуре имеется только две неэквивалентные позиции для ионов железа / тантала  $3a$  и  $9e$ , по которым эти ионы статистически распределены, находясь в центре искаженных октаэдров ( $9e$ ) и искаженных квадратных антипризм ( $3a$ ) (рис. 4). В целом, структура Fe/Ta-O слоев повторяет сеть из шестичленных колец типа НТВ. Встраиваясь в позиции  $3b$  и  $9d$ , РЗ-ионы формируют аналогичный слой, сдвинутый относительно железо-танталового на  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ .

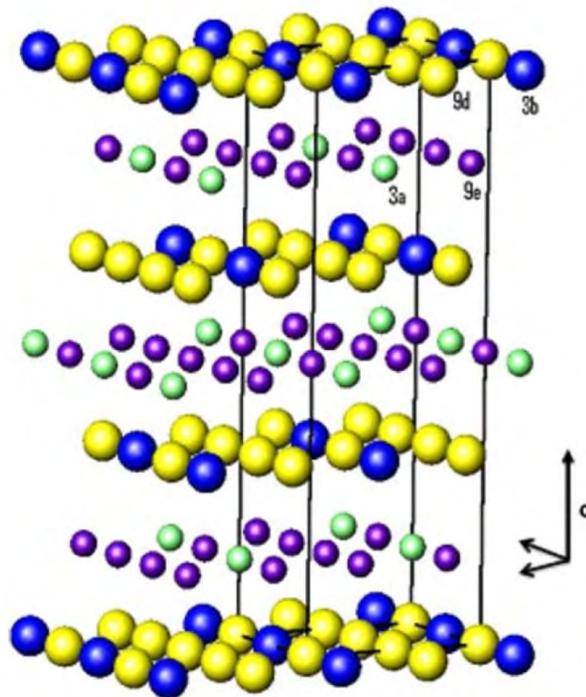


Рис. 4. Элементарная ячейка  $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$  состоит из слоев Gd (желтые и синие шары), попеременно уложенных между железо-танталовыми слоями (зеленые и фиолетовые шары), параллельных плоскости  $0\ 0\ 1$  (a); октаэдрические и додекаэдрические позиции железа/тантала в структуре, красным отмечены атомы кислорода [1].

Анализ мессбауэровских спектров  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ) подтвердил возможность распределения ионов железа по двум неэквивалентным

позициям [1]. В спектрах соединений присутствуют два дублета (рис. 5). Дублет с большей интенсивностью авторы приписывают ионам железа, занимающих позицию  $9e$ , а менее интенсивный к  $3a$ . Присутствие в спектре только двух дублетов косвенно подтверждает справедливость выбранной структурной модели. К сожалению, мессбауэровские спектры  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , относимого к другой пространственной группе, ранее изучены не были.

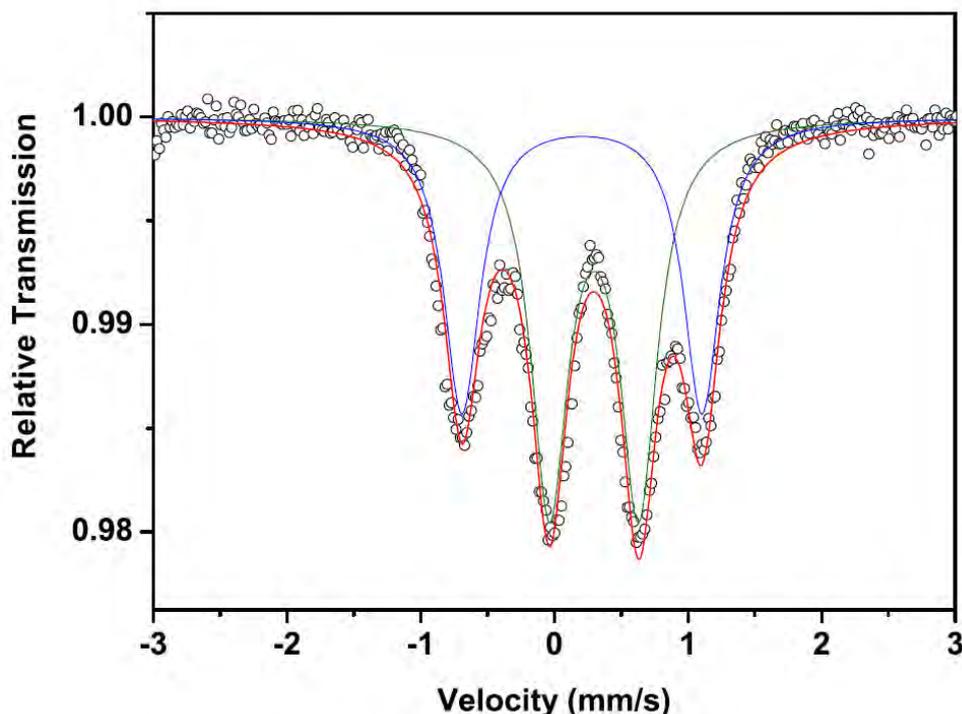


Рис. 5. Мессбауэровский спектр  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  при  $25^\circ\text{C}$  [1]

Изучение мессбауэровских спектров  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ) позволило получить еще один интересный результат [1]. Сравнение параметров дублетов с характерными значениями для ионов железа показало, что, если для позиции  $9e$  величина изомерного сдвига  $\delta$  (0.30-0.31 мм/с) соответствует ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии, то  $\delta$  для позиции  $3a$  имеет существенно меньшую величину (0.20-0.21 мм/с). По мнению авторов, данный результат может быть связан с присутствием в этой позиции железа в смешанном зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{3+,4+}$ , а электронейтральность решетки может достигаться наличием в  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  катионных вакансий. Поскольку  $\text{Fe}^{4+}$  очень редко встречающийся ион, то данное предположение требует дополнительного исследования с привлечением

независимых методов анализа. Например, при изучении зарядового состояния ионов железа в твердых растворах на основе  $\text{SrFeO}_3$  был успешно использован метод XANES [26–28]. Подобные эксперименты для  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ранее не проводили.

Таким образом, на сегодняшний день в литературе нет объяснения почему  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  кристаллизуются не в кубической сингонии, а в менее симметричных структурах. В [3] была предложена эмпирическая карты стабильности для танталатов с общей формулой  $\text{A}_2\text{BTaO}_7$  (рис. 6). Все танталаты железа  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с  $\text{RE} = \text{Eu} - \text{Y}$  относятся к тригональной симметрии (пр. гр.  $R\bar{3}$ ). По мнению авторов [3], это обусловлено относительно малыми ионными радиусами  $\text{Eu}^{3+}$  (1,07 Å),  $\text{Gd}^{3+}$  (1,05 Å),  $\text{Dy}^{3+}$  (1,03 Å) и  $\text{Y}^{3+}$  (1,02 Å). Однако, почему незначительное увеличение ионного радиуса  $\text{Sm}^{3+}$  до 1,08 Å приводит к формированию иной структуры  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  эта карта объяснить не может.

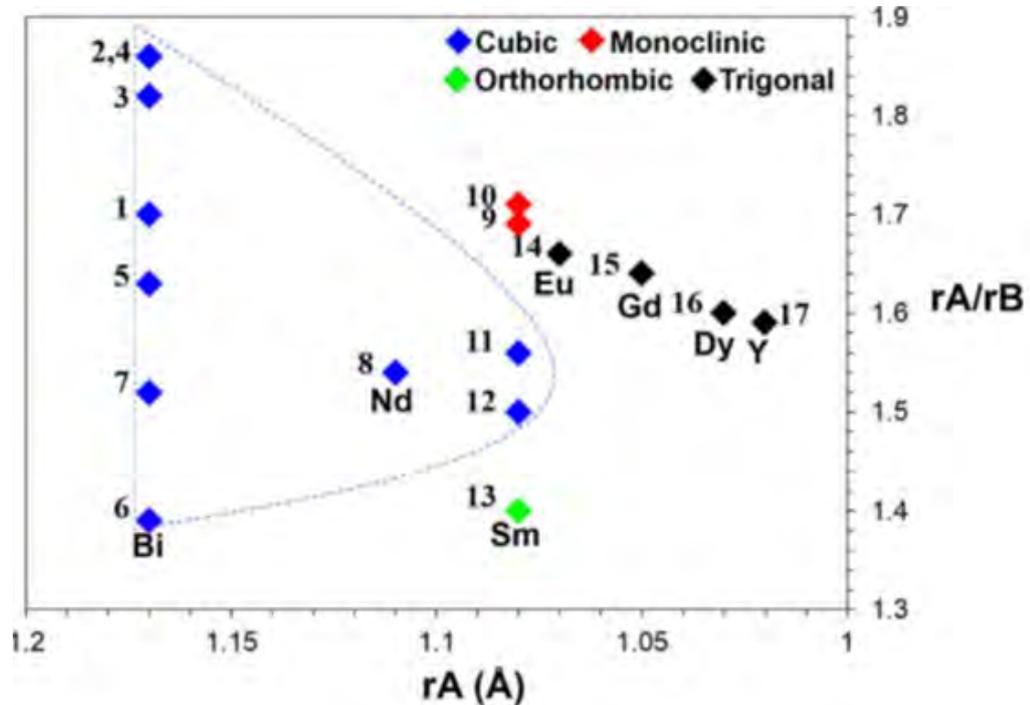


Рис. 6. Зависимость симметрии структуры оксидов  $\text{A}_2\text{BTaO}_7$  от  $r_A/r_B$  и  $r_A$ . Пунктирная синяя линия является предельной границей для кубической структуры пирохлора [3]. Точки 14-17 соответствуют  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с  $\text{RE} = \text{Eu} - \text{Y}$ , точка 9 -  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ .

По-видимому, отнесение к различным пространственным группам структур соединений ряда  $RE_2FeTaO_7$  обусловлено сложностью этих структур и имеющимися недостатками расчетных методов по данным порошковых дифрактограмм, которые не дают возможности различить такие близкие структуры. Подобная ситуация наблюдалась ранее для имеющих близкие структуры марганецсодержащих танталатов РЗЭ  $RE_2MnTa_{1+x}O_{7+\delta}$  [29,30]. В отличие от танталатов железа в них марганец может находиться в различных степенях окисления (от 2 до 5) при различном соотношении Mn / Ta. Дифрактограммы порошков  $RE_2MnTa_{1+x}O_{7+\delta}$  для различных редкоземельных элементов были аналогичны  $Y_2MnTaO_7$ , синтезированного ранее Базуевым [[31], и могли быть проиндексированы в тригональной и моноклинной симметрии. Таким образом, существовало три возможные пространственные группы, связанные со структурой пирохлора,  $R3m$ ,  $P3_121$  и  $C2/c$ , соответственно [32–35]. Детальное исследование их структур показало, что они относятся к гексагональной сингонии [30,36].

Таким образом, имеющиеся структурные данные для  $RE_2FeTaO_7$  указывают на необходимость проведения более детального кристаллохимического изучения, возможно, с привлечением дополнительных методов исследования.

## **1.2. Теплофизические свойства пирохлоров и пирохлороподобных соединений**

Многие соединения со структурой пирохлора обладают свойствами перспективными для создания термобарьерных покрытий (ТБП). Например, соединения  $RE_2B_2O_7$  ( $RE = PЗЭ$ ,  $B = Zr, Ce, Sn, Hf$ ) обладают рядом характеристик, превышающих аналогичные для известного ТБП материала, стабилизированного иттрием (7-8 %<sub>мас.</sub>) оксида циркония (8YSZ) [7,37–40]. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик ТБП является теплопроводность. Ее величина обратно пропорциональна длине свободного пробега фонона. Поэтому увеличение дефектности (разупорядочения) кристаллической решетки за счет высокой

концентрации вакансий, изо- и гетеровалентного замещения катионов или искажений структуры приводит к уменьшению теплопроводности [7]. В соответствии с предложенным Clarke критерием [41], сложная структура пироклора  $RE_2B_2O_7$ , характеризующаяся высокой вакансионной емкостью и значительным атомным весом, определяет низкие значения теплопроводности у этих соединений. Например, величина теплопроводности  $RE_2Zr_2O_7$  лежит в диапазоне 1.4–1.65 Вт/(м·К), а их коэффициенты теплового расширения сопоставимы с коэффициентами 8YSZ [42–46]. Полезными тепловыми свойствами обладают не только пироклоры на основе цирконатов. Была показана перспективность пироклоров на основе станнатов  $RE_2Sn_2O_7$  ( $RE = La, Nd, Sm, Gd, Er$  и  $Yb$ ) [47] и гафнатов  $RE_2Hf_2O_7$  [48].

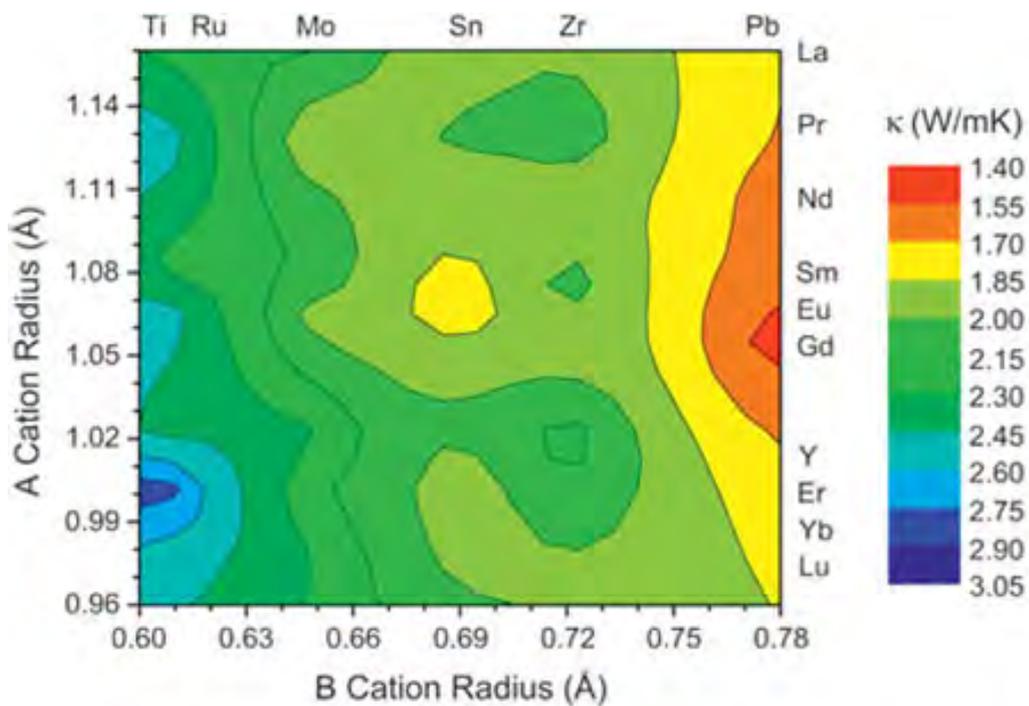


Рис. 7. Карта теплопроводности ( $\kappa$ ) при  $T = 1473$  К, рассчитанная методом моделирования, как функция ионных радиусов ионов А и В для соединений со структурой пироклора  $A_2B_2O_7$  [46]

На рис. 7 представлена карта теплопроводности соединений со структурой пироклора в зависимости от ионных радиусов А и В, смоделированная на основе

большого массива составов с  $A = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Lu}$  и  $B = \text{Ti, Mo, Sn, Zr, Pb}$  [46]. Оказалось, что увеличение радиуса В-катионов приводит к снижению теплопроводности, тогда как размер А катиона влияет в меньшей степени.

Усложнение состава пирохлора, например  $\text{RE}_2\text{B}^{3+}\text{V}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_7$ , приводит к дополнительному разупорядочению кристаллической решетки и позволяет снизить теплопроводность. Действительно, величина теплопроводности соединения  $\text{Sm}_2\text{AlTaO}_7$  при 1273 К оказалась равной 1.13 Вт/(м·К), что существенно ниже, чем у 8YSZ [15]. Его коэффициент теплового расширения близок к 8YSZ. Отсутствуют фазовые превращения в диапазоне 293 - 1673 К. Перечисленные факты позволили авторам рекомендовать  $\text{Sm}_2\text{AlTaO}_7$  в качестве материала для ТБИ [15] и мотивировало изучение теплофизических свойств ряда новых соединений с пирохлороподобной структурой  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с  $\text{RE} = \text{Sm, Eu, Gd, Dy, Y}$  [4,5].

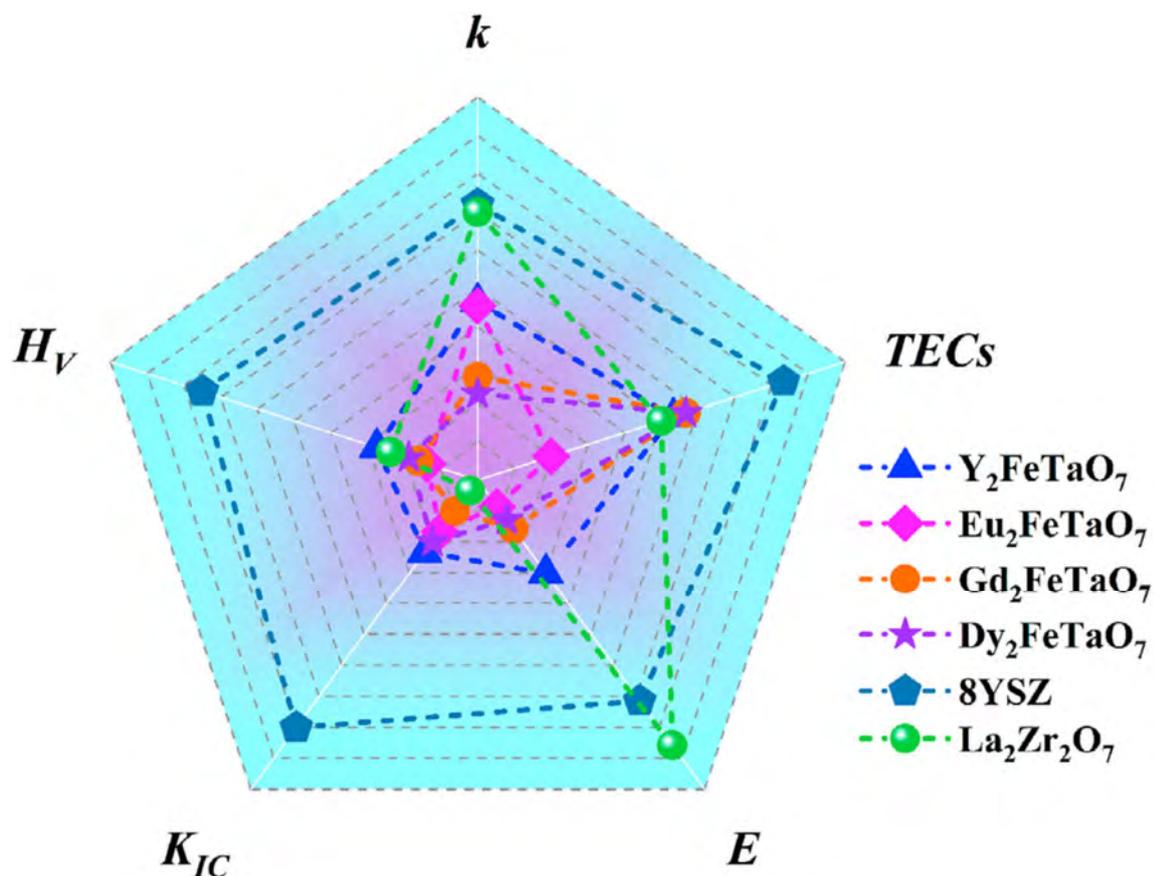


Рис. 8. Диаграмма сравнения механических (твёрдость ( $H_V$ ), трещиностойкость ( $K_{IC}$ ), модуль Юнга ( $E$ )) и теплофизических свойств (теплопроводность ( $k$ ), коэффициент теплового расширения ( $\text{TECs}$ )) соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , а также 8YSZ и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [5].

Таким образом, перспектива создать на основе  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ТПБ материал, сравнимый по своим свойствам с 8YSZ, привело к тому, что именно теплофизические свойства были изучены наиболее подробно. На рис. 8 приведена диаграмма сравнения механических (твердость, трещиностойкость, модуль Юнга) и теплофизических свойств (теплопроводность, коэффициент теплового расширения) соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , а также 8YSZ и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Было показано, что соединения  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  обладают более низкой теплопроводностью (1.2 -2.8 Вт/(м К), чем YSZ (2.4-3.0 Вт/(м К) и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (2.0-2.8 Вт/(м К) в диапазоне температур 100-900°C (рис. 9), что свидетельствует об их высоких теплоизоляционных характеристиках [4,5]. Коэффициенты теплового расширения ( $\sim 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 1200°C)  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  эквивалентны  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\sim 9.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 1200°C).  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  имеют сопоставимый с 8YSZ модуль Юнга (таблица 2), что благоприятно сказывается на снижении накопления тепловых напряжений. Значения твердости и трещиностойкости у  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  несколько уступают параметрам 8YSZ, но, по мнению авторов[4,5], достаточно высокие чтобы данные соединения являлись перспективными материалами для ТБП.

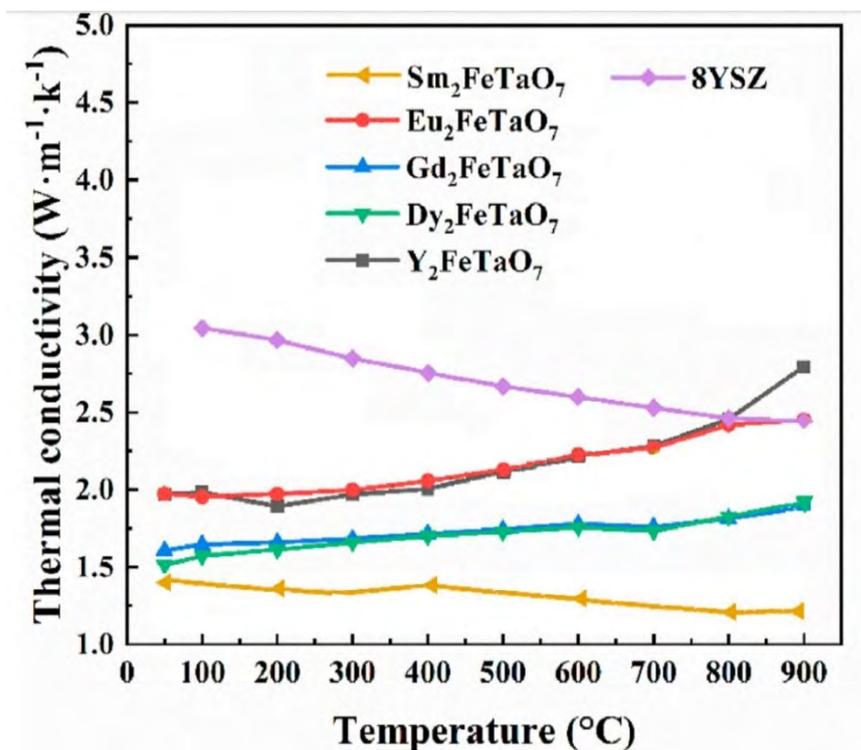


Рис. 9. Температурные зависимости теплопроводности  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  и 8YSZ [4,5].

Таблица 2. Механические свойства  $RE_2FeTaO_7$  и 8YSZ [4,5].

Соединение	Модуль Юнга, ГПа	Твёрдость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м <sup>1/2</sup>
$Sm_2FeTaO_7$	194	$7.7 \pm 0,2$	$2.6 \pm 0,4$
$Eu_2FeTaO_7$	206	$9.1 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.1$
$Gd_2FeTaO_7$	211	$9.3 \pm 0.3$	$1.3 \pm 0.1$
$Dy_2FeTaO_7$	209	$9.5 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.1$
$Y_2FeTaO_7$	221	$10.2 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.2$
8YSZ	210	14	3.4

### 1.3. Оптические свойства пирохлороподобных соединений

Оптические свойства  $RE_2FeTaO_7$  практически не изучены. В единственной известной работе [3] приведен спектр поглощения  $Sm_2FeTaO_7$  в сравнении с другими танталатами самария  $Sm_2MTaO_7$  ( $M=Y, In, Ga$ ). Установлено, что край поглощения  $Sm_2FeTaO_7$  лежит в области 630 нм (рис. 10). Интенсивное поглощение в видимой области спектра обусловлено переходом с переносом заряда Fe-O внутри железо-кислородного полиэдра, а также d-d переходами иона  $Fe^{3+}$  (конфигурацию  $3d^5$ ). Ширина запрещенной зоны для  $Sm_2FeTaO_7$  оказалась равной  $E_g=2,0$  эВ, что существенно меньше, чем у остальных членов ряда  $Sm_2MTaO_7$  ( $M=Y, In, Ga$ ), для которых величина  $E_g$  соответствовала 4,3; 3,7; 4,1 эВ.

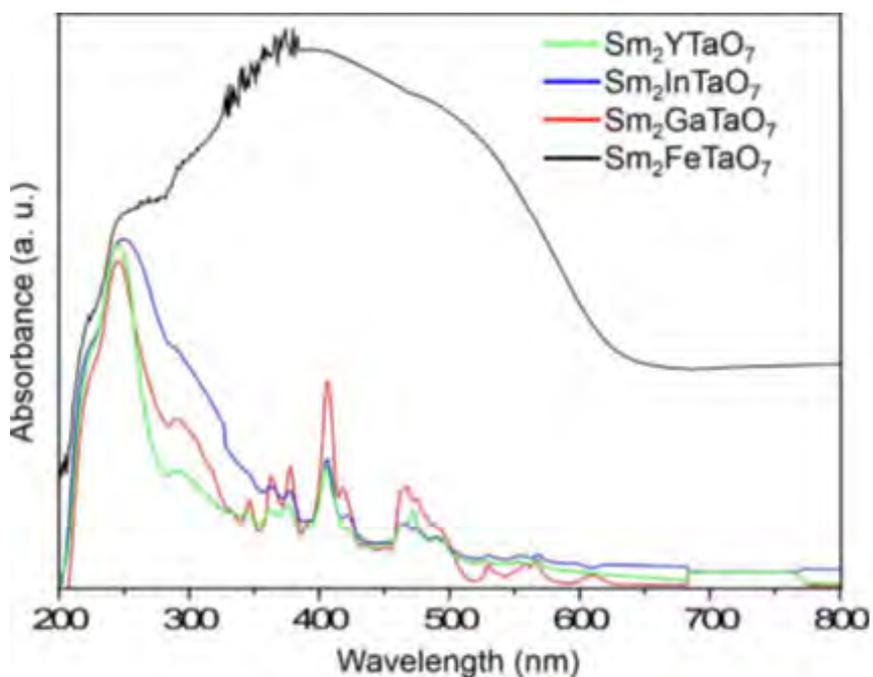


Рис. 10. Спектры поглощения  $\text{Sm}_2\text{MTaO}_7$  ( $M=\text{Y, In, Fe, Ga}$ ) [3]

#### 1.4. Магнитные свойства пироксенов и пироксеноподобных соединений

Пироксены относятся к наиболее ярким представителям геометрически фрустрированных магнетиков. Термин магнитная фрустрация означает неспособность группы спинов с нечетным числом антиферромагнитных связей, реализовать состояние с минимальной энергией для коллинеарной конфигурации (рис. 11). Впервые этот термин был введен почти одновременно двумя авторами в 1977 году Toulouse [49] и J. Villain [50]. В дальнейшем с развитием теоретических представлений определение становилось все более универсальным [51]. Фрустрированные магнетики могут обладать различными пространственными измерениями, а также различными диапазонами величин и знаками магнитных взаимодействий. Фрустрация в пироксенах, обусловлена геометрией их структуры. В пироксенах  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  магнитные ионы А и В образуют две подрешетки из соединенных вершинами  $\text{OA}_4$  и  $\text{OB}_4$  тетраэдров, соответственно, являющихся трехмерными аналогами решетки КагOME. Фрустрация этих магнитных подрешеток является одним из важных, иногда основным, параметром, определяющим

температуру перехода, различное магнитное упорядочение спинов и энергетический ландшафт многократно вырожденного основного состояния, которое обуславливает разнообразные физические свойства этих магнитных материалов [52,53].

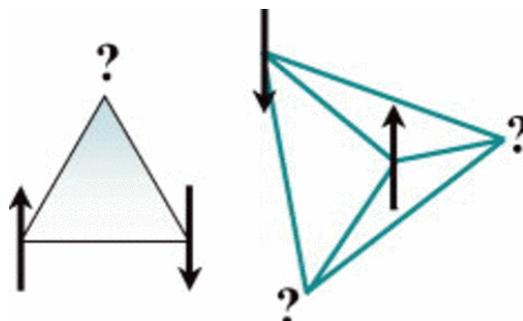


Рис. 11. Антиферромагнитно - связанные спины, расположенные на треугольнике или тетраэдре, геометрически фрустрированы [51].

#### 1.4.1. Кооперативный парамагнетизм

Как показали эксперименты по нейтронному рассеянию [53] и мюонной спиновой релаксации [54], нейтронной дифракции, а также магнитной дифракции [55] магнитные пирохлоры относятся к классу геометрически фрустрированных магнетиков. Для геометрически фрустрированных пирохлоров в идеализированном фрустрированном Гамильтониане  $H = J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j$  для системы классических гайзенберговских спинов, взаимодействующих через антиферромагнитное (АФМ) обменное взаимодействие между ближайшими соседями, наблюдается масштабное вырождение основного состояния. При этом такая система может оставаться в состоянии, похожем на парамагнитное, вплоть до нулевой температуры или до некоторой температуры  $T_F$  (температуры замерзания). Для такого состояния J. Villain [50] при  $T \ll J$ , где  $J$  - параметр изотропных АФМ обменных взаимодействий между ближайшими соседями ввел название «кооперативный парамагнетизм». Температура замерзания является малой по сравнению с силой обменных взаимодействий, определяемой через температуру Кюри-Вейсса  $\theta_{cw} = zJS(S+1)/3k_B$ . Температурный режим  $T < \theta_{cw}$  известен, как режим спиновой жидкости по аналогии с реальной жидкостью, где ближние

взаимодействия очень сильны, а дальний порядок отсутствует. Действительно, магнитные корреляции в геометрически фрустрированных пирохлорах, определенные из нейтронного рассеяния [52] и измерений мюонной спиновой релаксации [56], являются близкодействующими. При понижении температуры до температуры  $T_F$  спиновые флуктуации замедляются. При этой критической температуре  $T_F \ll |\theta_{cw}|$ , фрустрированные системы обычно демонстрируют магнитный фазовый переход. Степень фрустрации обычно оценивается по величине фактора фрустрации  $f \equiv \theta_{cw}/T_F$ , который для геометрически фрустрированных магнетиков  $f \gg 1$  [57]. В реальных системах этот переход может быть обусловлен дополнительными обменными взаимодействиями, например, за пределами соседних спинов. Такие взаимодействия во много раз слабее изотропных и являются конкретными примерами поправок к изотропной части Гамильтониана, отвечающей за взаимодействия с ближайшими соседями. При охлаждении системы из парамагнитного состояния, эти взаимодействия часто конкурируют друг с другом за установление определенного вида спин-спиновых корреляций. Это может привести к снятию вырождения основного состояния, характерного для фрустрированных магнетиков, и установлению квази - классического дальнего магнитного порядка, при котором квантовые флуктуации перестают превалировать. Также возможен переход в состояние спинового стекла.

### 1.4.2. Спиновое стекло

Спиновое стекло (СС) это состояние, при котором магнитные моменты спинов замерзают при низкой температуре до состояния, когда их ориентация произвольна в пространстве, но заморожена во времени [57]. Переход в состояние СС возможно наблюдать в соединениях со структурой пирохлора или с пирохлороподобной магнитной подрешеткой, например, в кубических шпинелях ( $AB_2O_4$ ), а также в перовскитах, топологических аналогах пирохлоров. В реальных пирохлорах СС является одним из наиболее часто реализуемых основных состояний, обусловленных присутствием немагнитной примеси или диамагнитным разбавлением в В-подрешетке, а также другими формами разупорядочения.

Характерные признаки существования СС проявляются в измерениях намагниченности по следующим протоколам: в постоянном поле (DC magnetization) - расхождение кривых намагниченности в нулевом поле (ZFC) и приложенном поле (FC), при этом наблюдается гистерезис намагниченности; в переменном поле (AC susceptibility) - сдвиг температуры перехода в СС в сторону более высоких температур с повышением частоты в температурной зависимости действительной части динамической восприимчивости ( $\chi'$ ); появление магнитной релаксации (эффект старения в температурной зависимости намагниченности FC). Эффект памяти в температурной зависимости намагниченности FC. Намагниченность воспроизводит поведение FC кривой, полученной с промежуточными остановками при температурах близких к  $T_F$ , в процессе охлаждения [58].

Магнитные свойства простых пироксенов  $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ , где А – РЗЭ и В переходный элемент, были подробно описаны в [51]. Соединения более сложного состава  $A'A''B_2O_7$  или  $A_2B'B''O_7$  имеют ряд особенностей. Значительное влияние на свойства оказывает статистическое вхождение в В позицию магнитных и диамагнитных ионов в различных степенях окисления. В разупорядоченных пироксенах решеточные и электронные взаимодействия очень сильны и в зависимости от химического состава, температуры и магнитного поля генерируют сложные физические явления [51]. В таких пироксенах при низких температурах, часто отсутствует дальний магнитный порядок и, напротив, формируется состояние спинового стекла. В подобных соединениях преобладают случайные процессы, и появлению СС может предшествовать ряд магнитных фазовых переходов, возникающих по мере понижения температуры, например, из парамагнитной фазы.

Очевидно, что тройные пироксены являются очень сложными магнитными системами. Хорошо известно, что основные состояния фрустрированных магнетиков высоко чувствительны даже к малым возмущениям. Поэтому не удивительно, что в литературе наблюдаются отличия низкотемпературных

магнитных свойств соединений, принадлежащих этому структурному типу, близких по составу. Учитывая вышесказанное, следует подчеркнуть, что изучение статических и динамических процессов в сложной магнитной спиновой подсистеме сильно разупорядоченных оксидов с пироклороподобными структурами также требует значительных усилий исследователей в области синтеза модельных соединений и структурного анализа.

Изучение фазовых равновесий в системах  $A-M-Nb/Sb - O$  ( $A = Bi, PzЭ, M = Cr, Fe, Co, Ni$ ) показало [59–62], что фаза кубического пироклора кристаллизуется в широкой области составов. Это объясняется вхождением части  $d$  - ионов в  $A$  - позиции. Все сложные пироклоры, реализующиеся в этих системах, проявляют свойства сильно фрустрированных магнетиков, в которых отсутствует спиновое упорядочение вплоть до самых низких температур [63]. В них реализуются сильные АФМ взаимодействия ближнего порядка с отрицательными температурами Вейсса, что позволяет отнести данные соединения к кооперативным парамагнетикам [50].

Магнитные измерения показали, что все соединения со структурой пироклора, образующиеся в системах  $Bi-Fe-M-O$ ,  $M = Nb, Sb$  относятся к сильно фрустрированным магнетикам [62,64,65]. В этих пироклорах отсутствует дальний порядок, однако, в них присутствуют значительные обменные взаимодействия АФМ типа между ионами  $Fe^{3+}$  с большими отрицательными константами Кюри-Вейсса. При низких температурах в пироклорах антимонатов наблюдается магнитный переход, который по всем перечисленным выше критериям соответствует переходу в состояние спинового стекла [62,65]. Это может быть наглядно продемонстрировано на примере антимоната железа состава  $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$  [62]. Магнитная восприимчивость образца при  $T > 150$  К подчиняется закону Кюри-Вейсса. В рамках линейной аппроксимации получены параметры наилучшего приближения: температура Вейсса  $\theta_{cw} = -530$  К и эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}/\text{мол} = 3.65\mu_B$ . Большая по величине и отрицательная температура Вейсса, а также  $\mu_{eff}$ , значение которого при комнатной температуре оказалось ниже теоретического для высокоспинового иона  $Fe^{3+}$  ( $d^5, S = 5/2, 5.9\mu_B$ ),

указывает на присутствие существенных АФМ обменных взаимодействий в пирохлоре  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ . На температурных зависимостях намагниченности  $M(T)$  в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле  $H = 100$  Э (FC) наблюдаются переход в СС при  $T_F \sim 9$  К, ниже которых кривые ZFC и FC разделяются (рис. 12а). Кривые  $M'(T)$  вблизи температуры перехода имеют четко выраженный максимум, который смещается в низкие температуры при понижении частоты. Вид кривой зависимости намагниченности от величины магнитного поля  $M(B)$  при  $T = 2$  К (рис. 12б), характерен для парамагнетика, а в малых полях наблюдается гистерезис. Большая величина параметра фрустрации  $f = |\theta_{cw}|/T_F = 58$  ( $f > 10$ ) указывает на то, что магнитные взаимодействия в  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$  существенно фрустрированы.

Температура перехода в состояние спинового стекла оказалась различной для образцов различного состава. Незначительные изменения наблюдали в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{FeSb})\text{O}_7$   $x = 0.1 - 0.3$  [65], в котором значения  $T_F$  изменялись с 12.5 до 13.9 К. В Nb - содержащих пирохлорах зафиксировать переход в состояние спинового стекла не удалось [64]. По мнению авторов [64] все образцы являются парамагнетиками.

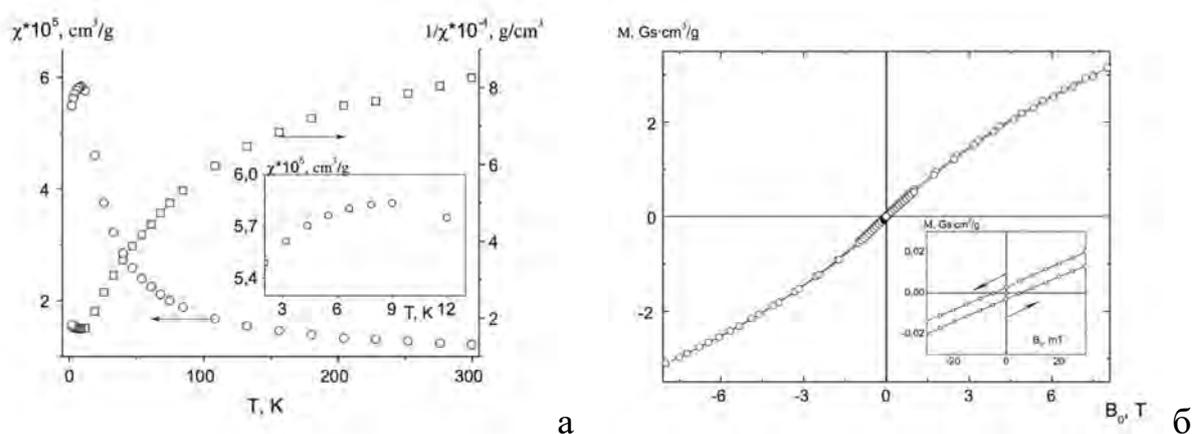


Рис. 12. Температурная зависимость намагниченности и магнитной восприимчивости (1 Тл), на вставке пик температурной зависимости намагниченности при низких температурах (а); зависимость намагниченности от приложенного поля  $M(B)$  при температуре 2 К, на вставке  $M(B)$  в малых полях (б) [62]

Изучение магнитного поведения  $\text{RE}_{2-x}\text{Fe}_{1-x}\text{SbO}_7$  и  $\text{Bi}_{2-x}\text{RE}_x\text{FeSbO}_7$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) дает представление о влиянии РЗЭ ионов в А - подрешетке на свойства железосодержащих пирохлоров сложного состава [65,66]. Температурные зависимости FC и ZFC магнитной восприимчивости для  $\text{Bi}_{1.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$  демонстрируют хорошо выраженный переход ( $T_F = 13 \text{ K}$ ) [66]. Сравнение этих результатов с магнитными данными для  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{FeSbO}_7$  и  $(\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$  показало, что частичное замещение атомов висмута РЗЭ при постоянной концентрации Fe в В - позиции не оказывает влияния на природу основного спинового состояния, а также на значение  $T_F$ . Для  $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$  с более низкой концентрацией Pr кривые FC имеют заметный перегиб в области низких температур при DC - измерениях. AC - измерения для образцов с  $x = 0.1$  и  $0.3$  убедительно свидетельствуют о процессах низкотемпературной релаксации в спиновой системе. Кривые  $\chi'(T)$  этих образцов демонстрируют четко выраженные пики в области  $T_F \sim 10 \text{ K}$ , которые с увеличением частоты смещаются в сторону более высоких температур. Таким образом, замена ионов Bi на RE не оказывает видимого влияния на  $T_F$ , и состояние СС определяется только взаимодействием между спинами  $\text{Fe}^{3+}$  в геометрически фрустрированной В - подрешетке. В то же время ион  $\text{Pr}^{3+}$  вносит заметный парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость  $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$  [66]. В образце  $\text{Pr}_{1.95}\text{Fe}_{1.05}\text{SbO}_7$  вклад ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в суммарную восприимчивость доминирует при низких температурах, маскируя переход, обусловленный фрустрированной спиновой подрешеткой  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающих октаэдрические позиции и связанных между собой АФМ обменными взаимодействиями ближнего порядка. Вероятно, это обстоятельство не позволило выявить переход в состояние СС в  $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$  и  $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ , в результате чего был сделан вывод о парамагнитном поведении этих соединений в интервале температур  $5 \div 300 \text{ K}$  [65].

Таким образом, в Fe-содержащих пирохлорах при низких температурах  $T < 20 \text{ K}$  осуществляется переход в состояние СС. При этом температура перехода в СС зависит не от суммарного количества переходного металла в образце, а от количества магнитных ионов в подрешетке  $\text{B}_2\text{O}_6$ .

Однако, в более высокотемпературной области ( $T > 20$  К), частичное замещение d ионами в А позиции пироклороподобных решеток позволяет модифицировать их магнитное поведение [67]. Радикальное изменение магнитных взаимодействий во многом достигается статистическим распределением магнитных и диамагнитных ионов в геометрически фрустрированных пироклорных решетках. Примером могут служить манганиты со структурой пироклора, которые по типу магнитных взаимодействий условно можно разделить на две группы. К первой можно отнести металлические и непроводящие упорядоченные пироклоры  $Tl-Mn-O$ , в которых осуществляются несколько типов обменных взаимодействий, но доминирующими являются ферромагнитные [68]. В этих соединениях диамагнитное разбавление в  $Mn_2O_6$  отсутствует, а ионы марганца находятся в степени окисления 4+. Частичное замещение в А - подрешетке приводит к разупорядочению, однако в  $Tl_{2-x}Bi_xMn_2O_7$  ( $x \leq 1$ ) ферромагнитное упорядочение сохраняется, при этом при низких температурах регистрируется возвратное спиновое стекло (ВСС) [69,70].

Принципиально отличаются по своим свойствам Bi-содержащие пироклоры с диамагнитно разбавленной В-подрешеткой  $(Mn,Sb)O_6$  [71–73]. В этих соединениях Mn находится в смешанновалентном состоянии  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ , причем в позиции Vi входят ионы  $Mn^{2+}$ , а ионы  $Mn^{3+}$  находятся в сильно искаженных октаэдрах  $B_2O_6$ . Пироклоры  $Bi_{(2-x)}Mn_{(1+x/2)}Sb_{(1+x/2)}O_7$  относятся к магнитнофрустрированным магнетикам, в которых доминирующими являются АФМ взаимодействия ближнего порядка и состояние СС наблюдается при  $T_F \leq 7$  К. Кроме того, при больших концентрациях Mn ( $x \geq 0.65$ ) в этих соединениях наблюдается ферримагнитный переход при температуре Нееля ( $T_N$ ) 42 К, при которой в магнитной спиновой подсистеме появляются ферримагнитные домены (кластеры). А при  $T_N \leq 42$  К развивается состояние ВСС.

Не менее сложным оказалось магнитное поведение Cr-содержащих пироклоров  $RE_2CrTaO_7$ ,  $RE = Y, Sm, Gd$  [74]. Заполненная лишь наполовину ионами  $Cr^{3+}$  их фрустрированная подрешетка  $(Cr,Ta)_6$ , характеризуется ферромагнитными (ФМ) обменными взаимодействиями. Эти взаимодействия

определяют характер ряда последовательных магнитных фазовых переходов в этих соединениях. Первым при понижении температуры от 300 К является ФМ переход, который, по аналогии с перовскитами  $RECrO_3$  [75,76], обусловлен скосом спинов магнитных доменов. Вблизи этого перехода наблюдается аномальное температурное расширение кристаллической решетки. При чем, если  $RE_2CrTaO_7$  ( $RE = Y, Sm$ ) ферромагнитны, то в  $Gd_2CrTaO_7$  при  $T < 30$  К развивается состояние ВСС. При этом взаимодействия дальнего порядка ФМ компоненты сосуществует с ВСС вплоть до минимальных температур эксперимента.

Таким образом, можно сделать вывод, что сильная разупорядоченность сложных пироксенов определяет сильную фрустрацию их магнитной системы. В результате чего, в них возможна реализация различных магнитных взаимодействий, что может способствовать возникновению и сосуществованию конкурирующих магнитных взаимодействий в магнитных подрешетках и между ними. Однако, разбавление магнитных ионов диамагнитными не позволяет заранее предсказать магнитное поведение этих соединений, которые в зависимости от состава могут проявлять свойства как кооперативный парамагнетизм, так и скошенный ферромагнетизм.

Информация о магнитных свойствах  $RE_2FeTaO_7$  крайне скудна. Как было показано выше в отличие от пироксена, соединения  $RE_2FeTaO_7$  имеют слоистую структуру, в которой ионы Fe лежат в плоскости параллельной 001, образуя двумерные треугольные решетки типа кагоме (рис. 13). Такое строение предполагает возможность фрустрации магнитных подрешеток. Однако, по данным единственной известной к началу нашего исследования работе [1] переход в состояние спинового стекла при низких температурах наблюдать в них не удалось.

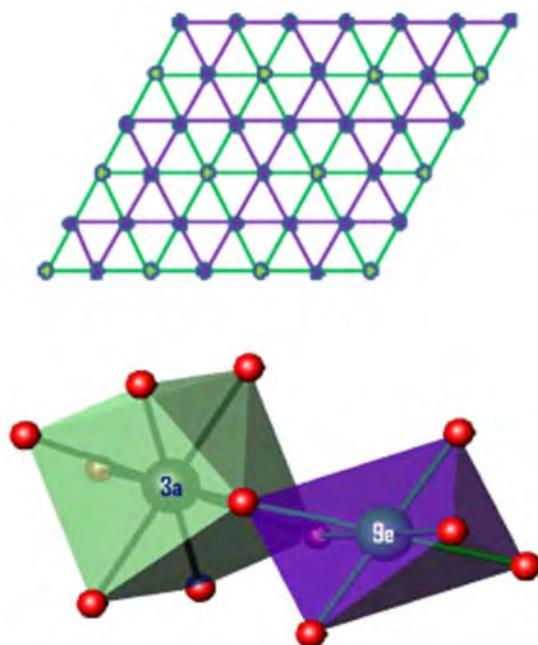


Рис. 13. Двумерная сетка Fe/Ta, образующая решетку типа кагоме (фиолетовая), сформированная  $9e$  октаэдрически координированными атомами, и треугольная решетка из  $3a$  восьми координированных атомов (зеленая)[1].

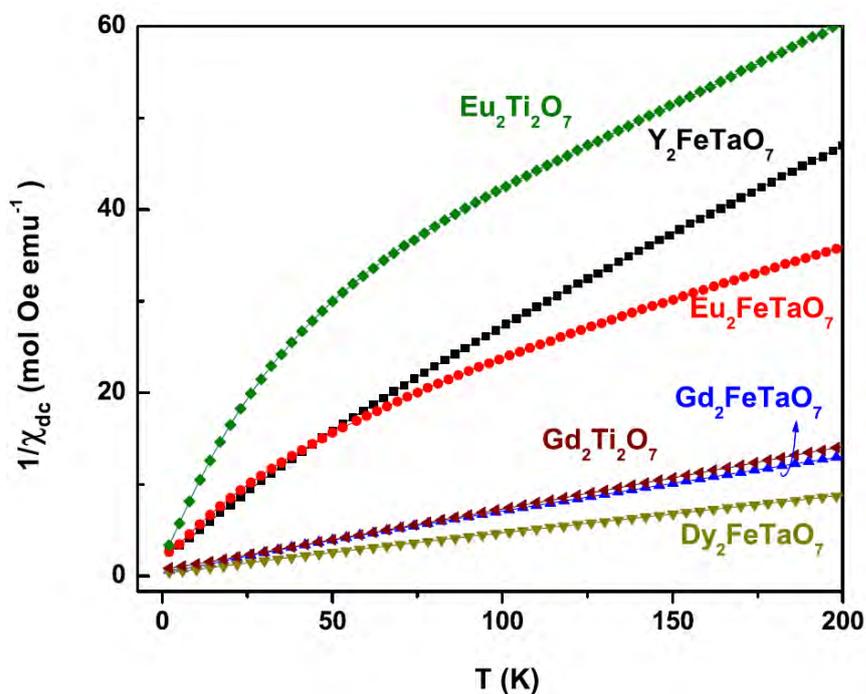


Рис. 14. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $RE_2FeTaO_7$ ,  $RE = Gd, Eu, Dy$  и  $Y$ , в поле 1 Тл [1].

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $RE_2FeTaO_7$ ,  $RE = Gd, Eu, Dy$  и  $Y$ , представлены на рис. 14 [1]. Для сравнения авторы привели кривые для кубических пироксенов  $RE_2Ti_2O_7$ ,  $RE=Eu$  и  $Gd$ . Наблюдаются две группы кривых: одна - с  $Gd$  и  $Dy$ , т. е. катионами с более высоким магнитным моментом, а другая - с катионами  $Eu$  и  $Y$ , т. е. с низким или нулевым магнитным моментом. Температуры Кюри для всех соединений, рассчитанные методом экстраполяции кривых намагниченности по закону Кюри-Вейсса, оказались отрицательными. Это свидетельствует о присутствии в этих соединениях антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка.

Таким образом, соединения  $RE_2FeTaO_7$  можно отнести к парамагнетикам со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка. Низкотемпературные переходы в состояния типа спинового стекла авторы [1] не обнаружили.

## **1.5. Методы синтеза пироксеноподобных соединений**

### **1.5.1. Метод твердофазного синтеза**

Наиболее часто используемым методом синтеза пироксеноподобных соединений  $RE_2FeTaO_7$  является метод твердофазного синтеза [2,3,6].

В ходе твердофазного синтеза соединения  $Sm_2FeTaO_7$  в работах [2,6] в качестве прекурсоров использовали  $Sm_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Ta_2O_5$ . Все реагенты предварительно сушили при  $200^\circ C$  в течение 4 – 10 ч. для удаления примесей. Прекурсоры брали в стехиометрическом количестве. После реагенты смешивали и перетирали в агатовой ступке с использованием ацетона для лучшей гомогенизации. Полученную смесь отжигали в платиновых тиглях при  $1400^\circ C$  в атмосфере воздуха в течение 36 ч. с промежуточным перетиранием [6]. Таким образом были получены однофазные образцы  $Sm_2FeTaO_7$ , содержащие крупные сильно агломерированные частицы - 1-4 мкм (рис. 15). Аналогичным образом были получены соединения  $Sm_2MTaO_7$ ,  $M = Y, In$  [3,77]

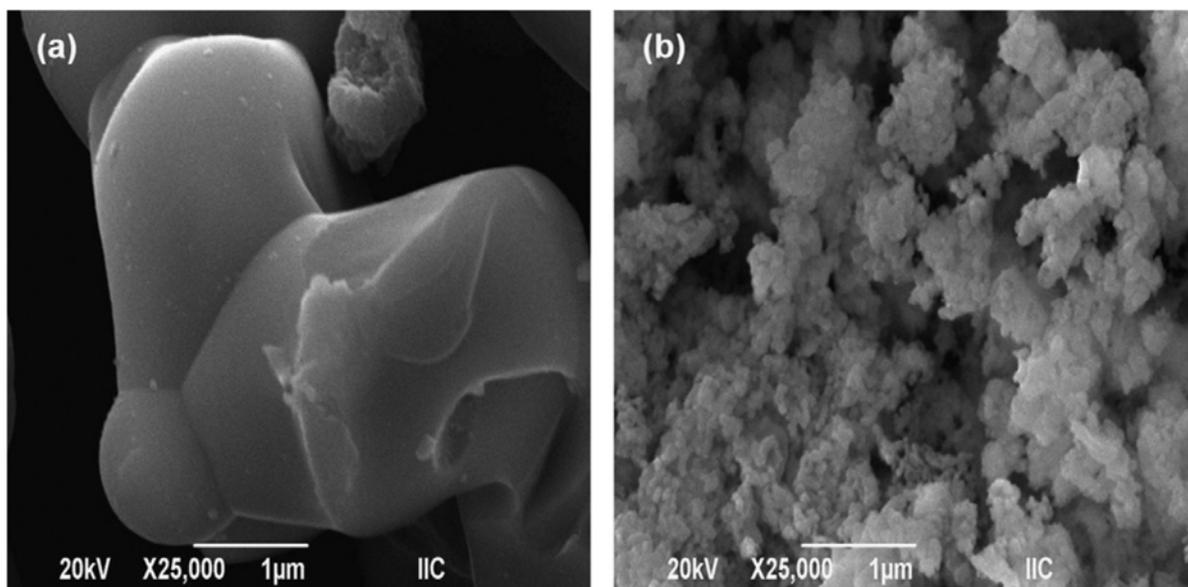


Рис. 15. РЭМ-изображения  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , синтезированного методами твердофазной реакции (а) и золь-гель (б) [2]

Для синтеза соединений  $\text{Sm}_2\text{YTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$  [78] были получены таблетки с помощью изотактического прессы при комнатной температуре из гомогенизированной смеси оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Полученные таблетки прокаливали при  $1600^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Таким образом, несмотря на простоту метода твердофазного синтеза, его применение для получения высокотемпературных соединений, таких как  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , связано с рядом существенных недостатков. Во-первых, данный способ требует проведения длительных отжигов при очень высоких температурах, что затрудняет его практическую реализацию. Во-вторых, образцы часто характеризуется крупным размером частиц и их сильной агрегацией, что также ограничивает возможности использования этого метода для синтеза материалов с заданными свойствами.

### 1.5.2. Метод механохимической активации с последующим ОТЖИГОМ

Предварительная механоактивация реагентов позволяет значительно снизить температуру синтеза. Поэтому одним из широко используемых методов получения  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  стал способ механохимической активации с последующим отжигом

[1,4,5]. Механоактивация включает несколько этапов: деформацию кристаллических структур исходных веществ, образование и взаимодействие дефектов, а также диспергирование материала. В результате таких процессов увеличивается площадь поверхности контакта между реагентами и повышается их реакционная способность [79], что способствует сокращению времени и снижению температуры синтеза.

Для синтеза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  смесь оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  гомогенизировали в шаровой мельнице при скорости 250 об/мин в течение 10 часов. Затем порошок просеивали через сито с размером ячеек 200 мкм и подвергали сухому прессованию на изотактическом прессе под давлением 220 МПа в течение 3 минут. Полученные таблетки радиусом 15 мм спекали при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. в атмосфере воздуха [4]. Аналогичным образом были получены соединения  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Y, Gd, Eu, Dy}$ ) в работе [5]

Для синтеза соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Y, Gd, Eu, Dy}$ ) в [1] исходные оксиды  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  измельчали в ступке из глинозема объёмом 80 мл с использованием циркониевых шариков на планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 300 об/мин в атмосфере аргона в течение 3 часов. Массовое соотношение шариков и порошка составляло 20:1. После измельчения порошки отжигали в атмосфере кислорода при температурах от 1200 до  $1400^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Для получения  $\text{Sm}_2\text{AlTaO}_7$  смесь оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  перетирала в шаровой мельнице в течение 6 часов, затем прессовали в таблетки под давлением 100 МПа [15]. Таблетки подвергали тройному отжигу при 1673 К по 10 часов, а окончательный отжиг проводили при 1873 К в течение 30 часов.

Основным недостатком данного метода является загрязнение исходной смеси реагентов материалом мельницы в процессе измельчения, что связано с ограниченной износостойкостью мельницы и шариков. Отделить частицы материала мельницы от порошка после обработки невозможно, что приводит к появлению примесных фаз или легированию целевого продукта и, как следствие, изменению его функциональных свойств.

### 1.5.3. Золь-гель метод

Золь-гель метод — это один из немногих низкотемпературных способов синтеза, который применяют для получения соединений типа  $\text{Sm}_2\text{MTaO}_7$ , где  $\text{M} = \text{Fe}, \text{In}$  [2,80]. Этот метод широко используется для создания высокодисперсных материалов, включая наноматериалы. Его суть заключается в получении золя — высокодисперсной коллоидной системы, в которой частицы дисперсной фазы равномерно распределены в объёме. Затем золь превращают в гель — коллоидную систему, где жидкая среда заключена в трёхмерную сетку, образованную связанными между собой частицами. После этого гель высушивают и подвергают термообработке для получения конечного продукта.

Для синтеза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  стехиометрическое количество ацетилацетоната железа (III) растворяли в ацетилацетоне, затем смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение часа и кипятили с обратным холодильником при  $70^\circ\text{C}$  [2]. Ацетат самария (III) растворяли в смеси этиленгликоля и воды, кипятили при тех же условиях, после чего добавляли ледяную уксусную кислоту до получения прозрачного раствора. Этоксид тантала смешивали с этанолом. Растворы самария и тантала медленно вводили в раствор ацетилацетоната железа (III), и полученную смесь кипятили с обратным холодильником при  $70^\circ\text{C}$  в течение 48 часов. Затем с помощью раствора гидроксида аммония доводили pH до 10 и выдерживали раствор при тех же условиях ещё 48 часов. После сушки в течение 24 часов при  $100^\circ\text{C}$  полученный продукт отжигали 6 часов при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе. В результате образовался однофазный образец с частицами размером 100–150 нм (рис. 15). Синтез  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  выполняли аналогично, используя ацетилацетонат индия в качестве прекурсора. Для получения однофазного образца отжиг проводили при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 12 часов [80].

Несмотря на то, что данный метод обеспечивает высокую гомогенность прекурсоров, позволяя значительно снизить температуру и продолжительность термообработки, а также получить нанокристаллические частицы с большой удельной поверхностью, он имеет ряд существенных недостатков. К основным

минусам относятся многоэтапность процесса и возможность образования примесей в образце вследствие химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом.

### **Выводы из литературного обзора**

На основании анализа имеющейся литературы можно сделать вывод, что сложные танталаты РЗЭ с пирохлороподобной структурой и кубические пирохлоры представляют большой интерес как высокотемпературные функциональные материалы, в частности, имеются хорошие перспективы для создания на их основе материалов для ТБП. Однако, информация о них носит фрагментарный характер. Число известных фаз с общей формулой  $RE_2FeTaO_7$  ограничено всего 5 соединениями с  $RE=Y, Dy, Gd, Eu, Sm$ . Отсутствует эффективная низкотемпературная методика их синтеза, что является необходимым условием их успешного применения. Полностью отсутствует информация о фазовых равновесиях в области их существования и возможности образования твердых растворов. Остается не выясненным вопрос о зависимости структуры этих соединений от химического состава. Не изучены температурные свойства этих соединений, а также термодинамические функции, знание которых необходимо для модельных расчетов их функциональных параметров. Сведения о магнитном поведении этих фаз ограничены одной статьей. В то же время, являясь представителями класса соединений с пирохлороподобной структурой они могут обладать свойствами геометрически фрустрированных магнетиков. В них можно ожидать возникновение сложных конкурирующих магнитных взаимодействий и появлению новых уникальных магнитных свойств. Таким образом, проведение комплексного исследования, включающего изучение фазовых равновесий, рассмотрение механизмов изоморфного замещения катионов в этих сложных оксидах, расчет термодинамических функций в широком интервале температур и установление фундаментальных зависимостей между составом фазы, ее структурой и магнитными свойствами является актуальной задачей, решение

которой может стать основой для направленного синтеза новых материалов с заданными свойствами.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Методы синтеза $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ и твердых растворов на их основе с пирохлороподобной структурой

Соединения являются тугоплавкими поэтому их синтез сопряжен с длительными высокотемпературными отжигами. Для сокращения продолжительности отжига и снижения температуры нами были разработаны методики синтеза  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  и твердых растворов на его основе с помощью методов соосаждения с последующим отжигом и цитратным методом.

В качестве исходных реактивов для синтеза пирохлороподобных соединений были использованы:  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ,  $x = 5, 6$  в зависимости от РЗЭ, чистотой не ниже 99.99 %,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{TaCl}_5$  (хч),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (осч),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (хч),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (хч),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (хч). Предварительно все реактивы проверялись на соответствие заявленному составу.

Спиртовой раствор пентахлорида тантала был получен растворением 100 г прекурсора из запаянной ампулы в 500 мл абсолютированного этилового спирта при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Реакция проходила с большим выделением тепла [81]:



Для определения массовой концентрации в пересчете на  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в спиртовом растворе  $\text{TaCl}_5$  использовался метод гравиметрии.

#### 2.1.2. Метод соосаждения с последующим отжигом $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ ( $\text{RE} = \text{La} - \text{Yb}, \text{Y}$ ) и твердых растворов $(\text{Sm}/\text{Y})_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$

Все компоненты брали в стехиометрическом соотношении из расчета на 0.5 г конечного продукта состава. Навески твердых компонентов взвешивали с точностью до четвертого знака. Смесь нитратов РЗЭ и железа растворяли в

этиловом спирте и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке до полного растворения. После этого добавляли спиртовой раствор  $TaCl_5$ . Подготовленный спиртовой раствор медленно прикапывали к раствору аммиака и перемешивали не менее 3 ч. Количество концентрированного раствора аммиака брали в двухкратном избытке по отношению к необходимому минимальному объему. Полученный осадок имел светло – оранжевый цвет. Осадок центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при  $T=50^\circ C$ . Отжиг проводили в печах резистивного нагрева на воздухе при температурах  $750-1180^\circ C$  в платиновых, а при температурах  $1200-1400^\circ C$  - в алундовых тиглях по 24 ч. По окончании синтеза, образцы имели красно - коричневый цвет. Степень прохождения реакции оценивали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Элементный состав образцов был подтвержден методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Метод соосаждения позволил снизить температуру синтеза индивидуальных соединений  $RE_2FeTaO_7$  на  $500^\circ C$  по сравнению с твердофазным методом ( $1300-1400^\circ C$ ) [1–6]. Методами ДСК/ТГ и РФА (рис. 16) было показано, что синтез соединений проходит через образование фазы флюорита, которая выше  $800^\circ C$  переходила в пирохлороподобную фазу.

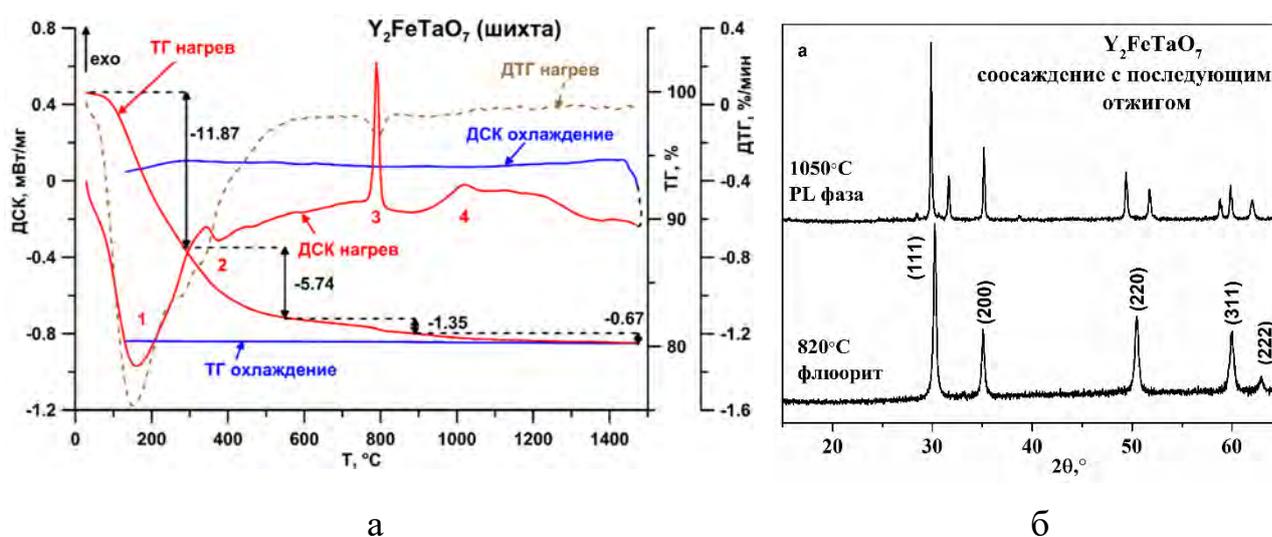


Рис. 16. Кривые ДСК/ТГ  $Y_2FeTaO_7$  (а); Дифрактограммы пирохлороподобной фазы и флюорита  $Y_2FeTaO_7$  (б).

### 2.1.3. Цитратный метод получения твердых растворов с гетеровалентным замещением в системах $(\text{Sm}/\text{Y})_2\text{O}_3\text{-AO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (A= Sr, Ca, Mg)

Метод соосаждения с последующим отжигом не подходит для синтеза пироклороподобных соединений в системах  $(\text{Sm}/\text{Y})_2\text{O}_3\text{-AO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (A= Sr, Ca, Mg). Нами было проведено исследование влияния избытков аммиака и времени старения осадков на реакционную способность компонентов, однако, получить образец заданного состава этим методом не удалось, так как в процессе осаждения помимо  $\text{NH}_4\text{Cl}$  могут образовываться легкорастворимые соединения  $\text{ACl}_2$ . Также, часть щелочноземельных ионов остается в маточном растворе по данным ИСП-АЭС. Использование дополнительной обработки осадка в маточном растворе в гидротермальных условиях с микроволновым воздействием (НТМВ) и без него (НТ) также не привело к ожидаемому результату. Состав всех синтезированных образцов существенно отличался от исходного, что было подтверждено методом РСМА (таблица 3). Поэтому для синтеза твердых растворов на основе  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  была разработана новая методика синтеза с использованием цитратного метода. В качестве гелирующего агента брали кристаллогидрат лимонной кислоты в двухкратном избытке от мольного соотношения всех катионов в синтезируемой системе. Стехиометрическое количество нитратов железа, иттрия и щелочноземельных металлов смешивали с лимонной кислоты. После этого добавляли к смеси аликвоту спиртового раствора  $\text{TaCl}_5$  и грели до  $90^\circ\text{C}$  на водяной бане, постоянно перемешивая смесь до образования вязкого геля. Полученный гель выдерживали сутки при  $90^\circ\text{C}$ . Для удаления продуктов окисления органических веществ образцы медленно нагревали (6 ч) в кварцевых чашках до температуры  $450^\circ\text{C}$  и после ее достижения выдерживали образцы в этих условиях еще 24 ч. Полученные порошки ступенчато отжигали по 24 ч в Pt-тиглях при температурах  $900\text{-}1100^\circ\text{C}$  и алундовых тиглях при температурах  $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$  в печах резистивного нагрева. Степень прохождения реакции оценивали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Полученные образцы имели окраску от коричневого до бежевого цвета в зависимости от степени замещения

щелочноземельными металлами. Элементный состав образцов, определенный методом РСМА, в пределах погрешности метода соответствовал заданному. (таблица 3).

Таблица 3. Элементный состав  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$ , ат.%.

Условия синтеза	Y	Fe	Mg	Ta
теор. состав	50	17,5	7,5	25
Метод соосаждения с последующим отжигом				
2x избыток NH <sub>4</sub> OH, старение осадка 1 ч.	58	14	2	25
2x NH <sub>4</sub> OH, 48 ч	58	14	3	25
5x NH <sub>4</sub> OH, 48 ч	58	14	4	24
10x NH <sub>4</sub> OH, 48ч	56	13	7	24
2x NH <sub>4</sub> OH, 1 ч НТ	56	16	3	25
2x NH <sub>4</sub> OH, 1 ч НТМВ	57	16	2	25
Цитратный метод				
	52	16	7	25

## 2.2. Методы физико-химической характеристики образцов

### 2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометров Bruker D8 Advance, оснащенного анодом с Cu-K $\alpha$  излучением, Ni-фильтром, позиционно - чувствительным детектором LYNXEYE и DX2700BH (Naoyuan Instrument Co., КНР), оснащенного анодом с Cu-K $\alpha$  излучением, кремниевым дрейфовым детектором Ketek. Данные дифракции регистрировали в диапазоне углов 2 $\theta$  от 10° до 65°, с шагом 0.02°, точкой экспозиции 1 с/шаг.

Идентификация известных фаз проведена с помощью кристаллографической базы данных JCPDS Research Associateship.

### **2.2.2. Полнопрофильный и профильный анализ структуры**

Уточнение структур  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  осуществляли на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения методом Ритвельда с использованием программного обеспечения (ПО) Jana2006 [82]. Измерения выполнены на экспериментальной станции РСА УНУ «Курчатовский источник синхротронного излучения», оснащенной 2D-детектором Rayonix SX165, в диапазоне углов  $2\theta$  от  $2^\circ$  до  $56^\circ$  на длине волны  $\lambda=0.78465 \text{ \AA}$  (для индивидуальных фаз),  $\lambda=0.8 \text{ \AA}$  (для твердых растворов) в наклонной геометрии с углом наклона  $29.5^\circ$  и расстоянием образец – детектор в 150 мм. Поликристаллический  $\text{LaB}_6$  (NIST SRM 660a) был использован в качестве углового стандарта. Уточнение параметров элементарной решетки осуществляли методом ЛеБея с помощью ПО Jana2006.

### **2.2.3. XANES**

Спектры рентгеновского поглощения, XANES, вблизи К - края поглощения Fe и L<sub>III</sub> - края Ta были получены на экспериментальной станции СТМ УНУ «Курчатовский источник синхротронного излучения». Обработку спектров проводили с помощью ПО Athena [83].

### **2.2.4. Растровая электронная микроскопия**

Морфологию синтезированных образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (увеличение до  $9 \times 10^5$ , ускоряющее напряжение 1 кВ) с функцией локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

### **2.2.5. Теплоемкость**

Для изучения температурной зависимости теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , (RE = Sm, Gd, Y) в интервале температур 15.52 – 346.16 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ–3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ

«Термис» (г. Менделеево Московской обл.). Теплоемкость  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  методом адиабатической калориметрии измеряли с «шагом» 1.0-4.0 К в области температур 80-200 К и 4.0-7.0 К – выше 200 К. Все измерения теплоемкости на установке проводились в автоматическом режиме и контролировались компьютерно-измерительной системой. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд (внутренний объем 1 см<sup>3</sup>, масса ~ 1.6 г), завинчивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Температуру регистрировали железо-родиевым термометром сопротивления ( $R \approx 100 \text{ Ом}$ ). Чувствительность термометрической схемы составляла  $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ , абсолютная погрешность измерений температуры  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$  в соответствии с МТШ-90. Конструкция калориметра и принцип его работы аналогичны приведенным в работах [84,85]. Надежность измерительной процедуры была проверена путем измерения теплоемкости меди марки особой чистоты, стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2.

Измерения теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  в диапазоне температур 300 – 1300 К проведены на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Измерение теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  в атмосфере газообразного аргона 5.5 (99.9995 об. %) в Pt-тиглях с крышкой, имеющей небольшое отверстие. Общий расход газа в процессе эксперимента составлял 50 мл/мин, нагревание образца производили со скоростью 20 К/мин. В качестве файла коррекции применяли данные, полученные для пустого тигля, зарегистрированные в идентичных условиях. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Ploteus.

Сглаживание теплоемкости проводилось с использованием результатов работы [86] в которой значения теплоемкости ( $C_p$ ) для  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  в области  $T < 20 \text{ К}$  измерены методом релаксационная калориметрия (прибор PPMS фирмы Quantum Design). Отметим, что при этих температурах данные релаксационной калориметрии имеют существенно меньшую погрешность, чем адиабатической калориметрии, в отличие от более высокотемпературных диапазонов, в которых результаты адиабатической калориметрии дают существенно более точный

результат. Причиной высокой погрешности измерений методом адиабатической калориметрии ниже 20 К является возможное завышение теплоемкости из-за сорбции гелия на поверхности частиц вещества [87].

Экспериментальная зависимость теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Y}$ ) в интервале 2-348 К (таблица 1П) была сглажена методом наименьших квадратов с помощью аппроксимирующего полинома [88]:

$$C_p(T) = \sum_0^n A_j U^j, \text{ где } U = \text{RE} \left( \frac{T}{400} \right), \quad (2)$$

где  $n=14$  для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $n=19$  для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ . Коэффициенты для (2) приведены в таблице 1П.

Величину удельной теплоемкости в интервале 348-1300 К определяли методом отношений по формуле:

$$C_p = \frac{m_{\text{standard}}}{m_{\text{sample}}} \cdot \frac{DSC_{\text{sample}} - DSC_{\text{bas}}}{DSC_{\text{standard}} - DSC_{\text{bas}}} \cdot C_{p,\text{standard}}, \quad (3),$$

где  $C_p$  – величина удельной теплоемкости образца;  $C_{p,\text{standard}}$  – величина удельной теплоемкости эталона (табличное значение);  $m_{\text{standard}}$  и  $m_{\text{sample}}$  – массы эталона и образца, соответственно;  $DSC_{\text{standard}}$  и  $DSC_{\text{sample}}$  – величины изменения сигнала ДСК эталона и образца, соответственно;  $DSC_{\text{bas}}$  – величина изменения сигнала ДСК базовой линии.

Полученные экспериментальные значения теплоемкости в интервале 348-1300 К (таблицы 3П-4П) были сглажены с помощью уравнения Майера-Келли [89] со следующими коэффициентами:

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 255.88 + 40.4809 \times 10^{-3} T - 4.891365 \times 10^6 T^{-2}, R^2 = 0.998464 \quad (4),$$

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 243.77 + 67.7288 \times 10^{-3} T - 3.009252 \times 10^6 T^{-2}, R^2 = 0.999930 \quad (5),$$

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 257.67 + 35.9627 \times 10^{-3} T - 3.912578 \times 10^6 T^{-2}, R^2 = 0.999842 \quad (6),$$

где (4) – для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ , (5) – для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , (6) – для  $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ .

Значения термодинамических функций при различных температурах (таблицы 5П-7П) были рассчитаны на основе сглаженных значений теплоемкости. Регулярная теплоемкость была получена экстраполяцией с помощью комбинаций функций Эйнштейна с использованием программы «CpFit» [90].

### **2.2.6. Магнитные свойства**

Магнитные свойства образцов изучали на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC намагниченности PPMS-9 фирмы Quantum Design с внешним магнитным полем до 5 Тл.

### **2.2.7. Мессбауэровская спектроскопия**

Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}^{57}$  зарегистрированы на электродинамическом спектрометре Wissel при 298 К. Точность поддержания температуры составляла не менее 0.1 К. В качестве источника излучения использовали  $\text{Co}^{57}$  (Rh) с активностью 1.1 ГБк.

### **2.2.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния**

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) пироклороподобных соединений использовали рамановский спектрометр Sol Instruments Confotec NR500.

### **2.2.9. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой**

Массовую долю щелочноземельных элементов в маточных растворах в ходе синтеза твердых растворов с гетеровалентным замещением определяли методом атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). Образцы предварительно разбавляли деионизованной водой до получения раствора с массовой долей элементов, соответствующей градуировке, для введения пробы в прибор. Проводили не менее трех параллельных определений.

## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Соединения $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$

#### 3.1.1. Состав и структура $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$

Показано, что соединения с пирохлороподобной структурой  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  реализуются в широком ряду РЗЭ от Pr до Yb, включая Y. Причем, фазы с RE= Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Yb синтезированы впервые. Сравнение дифрактограмм синтезированных соединений ряда  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  показало, что, не считая незначительных изменений в положении рефлексов, обусловленных изменениями параметров решетки, все соединения имеют одну и ту же кристаллическую структуру, отличную от структуры пирохлора (пр.гр.  $Fd\bar{3}m$ ) (рис. 17). Попытки получить аналогичные соединения с лантаном и церием не имели успеха (рис. 18).

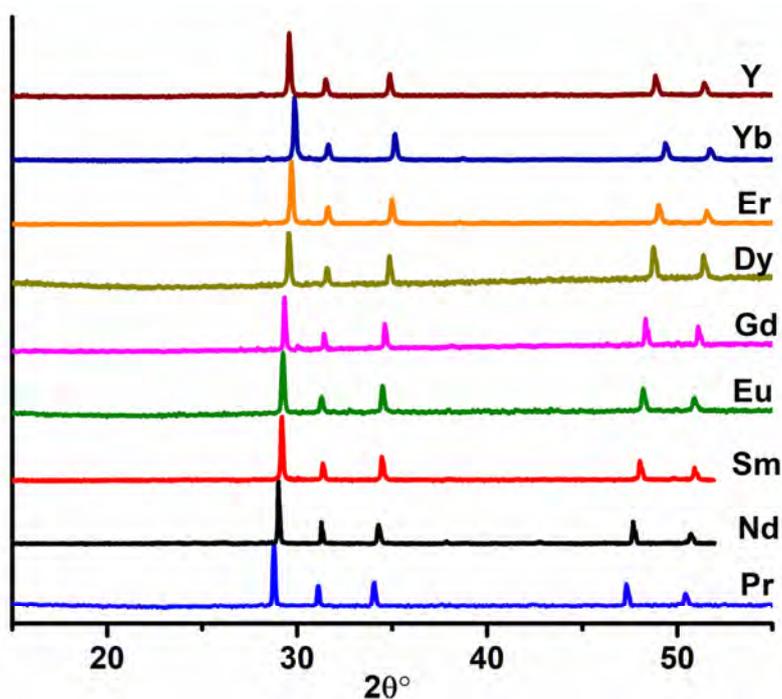


Рис. 17. Дифрактограммы синтезированных образцов пирохлороподобных соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ .

Существует критерий образования соединений со структурой типа пирохлора, связанный с величиной отношения радиусов катионов, занимающих две разные кристаллографические позиции,  $1.46 < r_A/r_B < 1.61$  [[91,92]. Этому условию удовлетворяют не все синтезированные нами соединения ряда  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ . Например, для пирохлороподобных соединений с RE = Gd-Pr соотношение  $r_A/r_B$

составляет 1.65-1.77. Для гипотетических лантан- и церийсодержащих фаз - эта величина равна 1.84 и 1.78, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что искажение структуры пирохлора приводит к расширению границ допустимых значений критерия существования, т.е.  $r_A/r_B \leq 1.77$ .

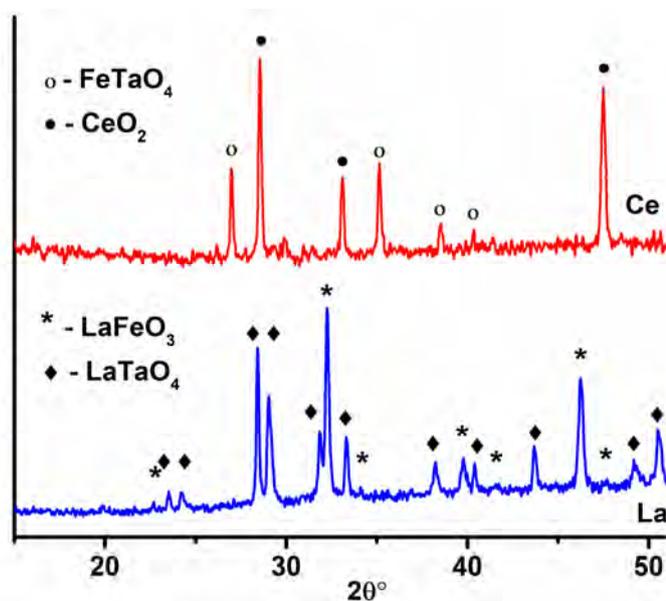


Рис. 18. Дифрактограммы равновесной смеси фаз, полученной из шихты состава  $\text{La}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Ce}_2\text{FeTaO}_7$ .

Зарегистрированные дифрактограммы  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  могут быть описаны в моноклинной или гексагональной симметрии. Поэтому для уточнения структуры этих соединений нами были выбраны две возможные пространственные группы  $C2/c$  и  $R\bar{3}$ . Наилучшее согласие экспериментальных данных и рассчитанных по методу Ритвельда было получено для модели пр.гр.  $R\bar{3}$  (таблица 4, рис. 19). Это совпадает с приведенными ранее данными для  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}$ ) [1], но противоречит результатам работ [2,3] для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ .

Для точного определения пространственной группы было проведено дополнительное дифракционное измерение образца  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  с увеличенным расстоянием образец - детектор (380 мм) и углом поворота детектора  $2\theta = 29.5^\circ$ . Использование такой геометрии позволило существенно улучшить угловое разрешение за счет уменьшения аппаратного уширения дифракционных линий. На

рисунке 20 показана экспериментально полученная дифрактограмма в сравнении с модельными кривыми для пространственных групп  $R\bar{3}$  и  $C2/c$ . Хорошо видно расщепление дифракционных рефлексов на модельной кривой для группы  $C2/c$ , которого нет на экспериментальной дифрактограмме и на модели для группы  $R\bar{3}$ . Этот факт, наряду с соотношением дифракционных интенсивностей позволяет сделать однозначный вывод о принадлежности  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  пространственной группе  $R\bar{3}$ . Следует сказать, что полученные величины параметров решетки пирохлороподобных соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$   $a$  и  $c$  приблизительно равны  $\sqrt{2}a_f$  ( $\sim 7.5 \text{ \AA}$ ) и  $2\sqrt{3}a_f$  ( $\sim 17 \text{ \AA}$ ), где  $a_f$  параметр кубической решетки исходного флюорита.

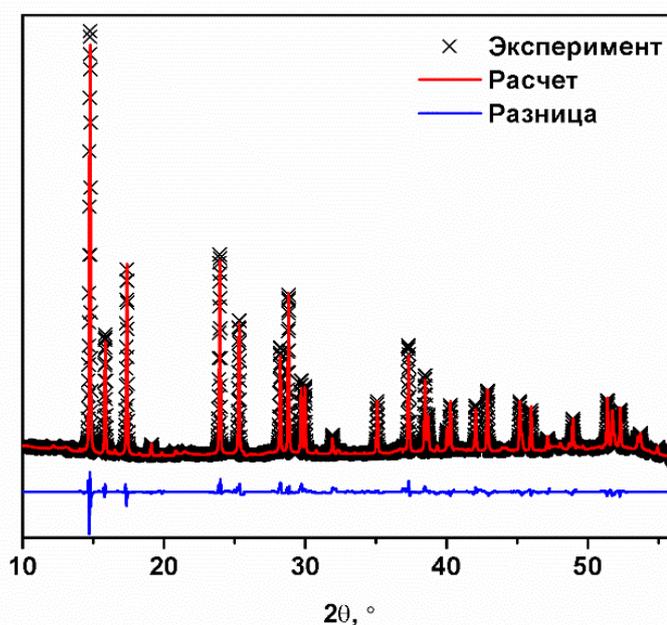


Рис. 19. Экспериментальная и теоретическая (для модели пр.гр.  $R\bar{3}$ ) дифрактограммы  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  и разность между ними.

Таблица 4. Результаты уточнения структур соединений RE<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> методом Ритвельда для модели пр. гр. R $\bar{3}$ .

Образец		Y <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Nd <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Sm <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Eu <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Gd <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Tb <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Ho <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Er <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>	Yb <sub>2</sub> FeTaO <sub>7</sub>
a, Å		7.44548(12)	7.64223(15)	7.58336(8)	7.55251(9)	7.53389(10)	7.49149(11)	7.47399(8)	7.44428(10)	7.42734(10)	7.37657(7)
c, Å		16.9752(4)	17.2292(5)	17.1483(3)	17.1615(3)	17.0884(4)	17.0560(4)	17.0215(3)	17.0345(5)	16.9505(4)	16.9298(3)
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>		814.95(3)	871.43(4)	854.031(19)	847.75(2)	839.98(2)	828.98(3)	823.444(19)	817.53(3)	809.80(2)	797.793(19)
ОКР, нм		198.2	55.4	304.5	483.9	322.2	100.0	561.2	301.4	5461.3	491.5
Микродеформация, %		0.044	0.101	0.030	0.264	0.071	0.163	0.105	0.203	0.092	0.163
RE1	Uiso	0.024(2)	0.0027(18)	0.0026(16)	0.0221(18)	0.026(2)	0.0130(17)	0.0048(15)	0.014(2)	0.0020(19)	0.0271(19)
RE2	Uiso	0.0164(6)	0.0047(5)	0.0086(4)	0.0223(7)	0.0041(7)	0.0028(5)	0.0057(4)	0.0074(6)	0.0059(5)	0.0012(5)
Ta1/Fe1	Occ. Ta	0.539(3)	0.655(3)	0.429(7)	0.707(5)	0.374(8)	0.449(5)	0.468(2)	0.454(8)	0.495(3)	0.462(6)
	Occ. Fe	0.461(3)	0.345(3)	0.571(7)	0.293(5)	0.626(8)	0.550(5)	0.532(2)	0.546(8)	0.505(3)	0.538(6)
	Uiso	0.0036(12)	0.013(2)	0.004(3)	0.008(3)	0.0011(6)	0.011(2)	0.002(2)	0.007(3)	0.010(3)	0.007(2)
Ta2/Fe2	Occ. Ta	0.432(6)	0.530(11)	0.521(9)	0.526(15)	0.501(9)	0.479(8)	0.504(7)	0.494(8)	0.470(9)	0.498(7)
	Occ. Fe	0.568(6)	0.470(11)	0.479(9)	0.474(15)	0.499(9)	0.521(8)	0.496(7)	0.506(8)	0.530(9)	0.502(7)
	Uiso	0.0037(6)	0.0011(7)	0.0031(8)	0.0168(10)	0.0020(9)	0.0041(7)	0.0049(5)	0.0072(8)	0.0039(8)	0.0010(8)
O1	x	0.318(5)	0.328(2)	0.315(8)	0.3109(11)	0.293(5)	0.323(5)	0.316(6)	0.305(6)	0.331(3)	0.330(4)
	y	0.186(5)	0.2146(15)	0.195(8)	0.1983(11)	0.174(6)	0.204(5)	0.199(6)	0.185(6)	0.2017(18)	0.202(3)
	z	0.7813(4)	0.7803(7)	0.7823(6)	0.7803(6)	0.7828(7)	0.7814(5)	0.7826(5)	0.7772(5)	0.7790(7)	0.7790(4)
	Uiso	0.006(3)	0.026(4)	0.015(5)	0.077(3)	0.016(6)	0.023(4)	0.030(4)	0.051(3)	0.037(4)	0.045(3)
O2	x	0.7228(19)	0.6997(18)	0.693(2)	0.690(2)	0.698(2)	0.689(2)	0.688(3)	0.675(5)	0.679(7)	0.675(4)
	y	0.823(2)	0.7966(18)	0.804(2)	0.801(2)	0.802(2)	0.801(2)	0.797(2)	0.815(4)	0.810(6)	0.810(3)
	z	0.9797(4)	0.9940(8)	0.9841(8)	0.9846(9)	0.9820(8)	0.9824(7)	0.9816(8)	0.9828(8)	0.9786(12)	0.9841(7)
	Uiso	0.012(3)	0.017(4)	0.008(5)	0.044(5)	0.011(5)	0.017(5)	0.019(5)	0.030(4)	0.050(8)	0.035(4)
O3	z	0.8959(9)	0.8931(13)	0.8968(10)	0.8966(12)	0.8933(12)	0.8932(9)	0.8930(10)	0.8862(14)	0.872(3)	0.8871(13)
	Uiso	0.016(4)	0.034(5)	0.051(3)	0.077(4)	0.035(5)	0.048(4)	0.049(3)	0.031(6)	0.051(19)	0.010(7)
Rp		3.94	4.73	4.68	5.93	4.45	3.79	3.89	4.24	5.15	3.13
wRp		5.18	5.88	6.15	7.43	5.97	4.88	5.02	5.38	6.77	3.93
GOF		2.78	2.11	1.90	2.31	1.73	2.05	2.06	1.78	2.77	1.94

Атомы, занимающие специальные позиции: RE1 (0 0 ½), RE2 (½ 0 ½), Ta1/Fe1 (0 0 0), Ta2/Fe2 (½ 0 0).

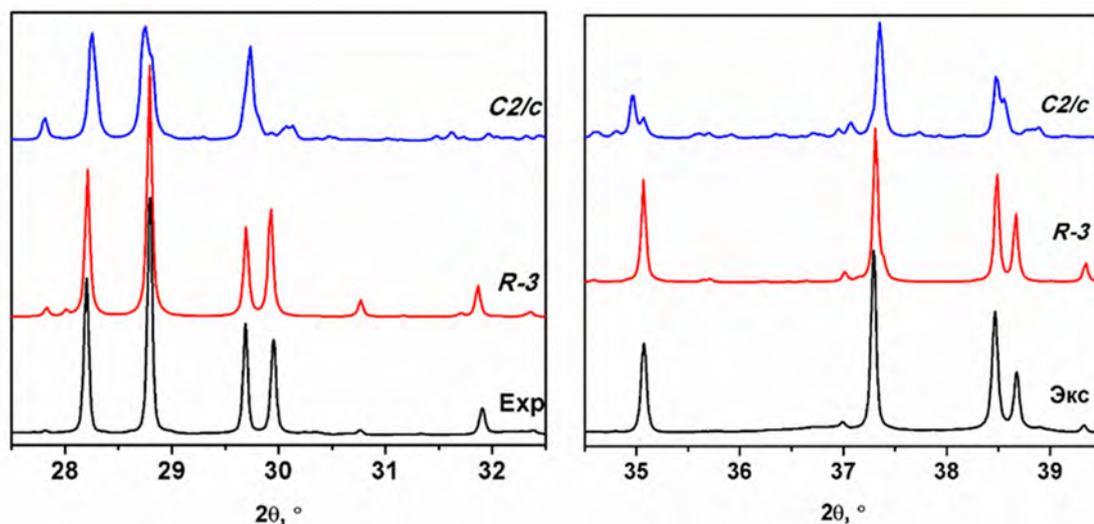


Рис. 20. Экспериментально полученная дифрактограмма с высоким разрешением в сравнении с модельными кривыми для пространственных групп  $R\bar{3}$  и  $C2/c$ .

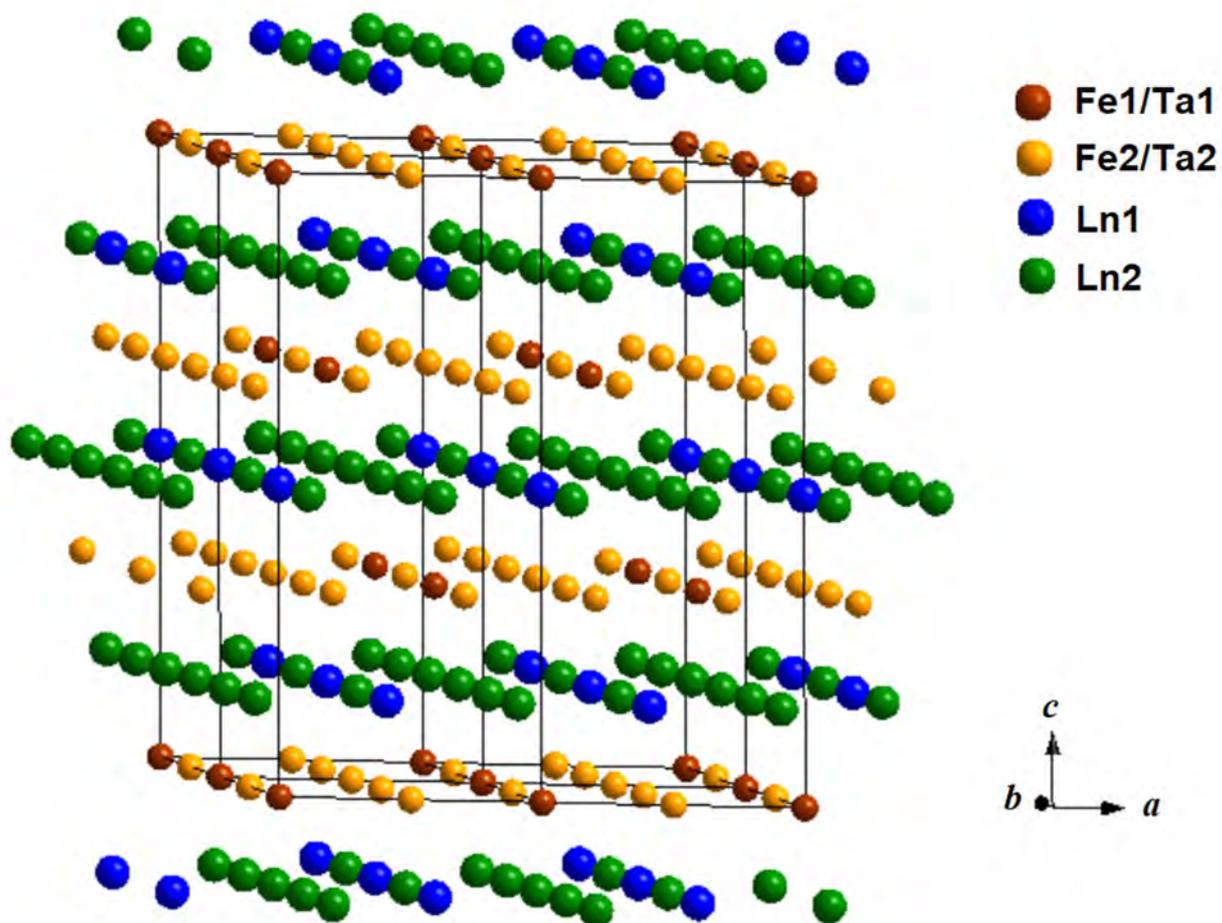


Рис. 21. Структура катионной подрешетки соединений  $RE_2FeTaO_7$ .

В структуре пироклороподобной фазы ионы  $RE^{3+}$  занимают две кристаллографические позиции  $3b$  и  $9d$  в центрах искаженного октаэдра и искаженного куба, а ионы тантала и железа статистически распределены по двум позициям  $3a$  и  $9e$ , в которых они координированы восемью и шестью атомами кислорода. При этом ионы, занимающие позицию  $9e$ , образуют двумерную треугольную решетку типа кагоме, а ионы в позиции  $3a$  – вторую меньшую решетку, узлы которой располагаются в пустотах первой. Аналогичную структуру имеют слои, образованные R3 катионами. Слои, сформированные RE-O полиэдрами, чередуются с Fe/Ta слоями и сдвинуты относительно последних на  $00\frac{1}{2}$  (рис. 21).

Измерения показали, что на термограммах всех синтезированных нами пироклороподобных соединениях отсутствуют какие-либо тепловые эффекты вплоть до  $1320-1450^{\circ}C$ . В высокотемпературной области  $1390-1450^{\circ}C$  на кривых ДСК синтезированных соединений наблюдаются один или два обратимых эндотермических эффекта (таблица 5), что связано, по-видимому, с различными характерами плавления соединений разного состава.

Таблица 5. Температуры плавления соединений  $RE_2FeTaO_7$ .

	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y
T1*, °C	1380	1355	1394	1140	1314	1402	1366	1398	1438
T2, °C	-	-	-	-	1405	1440	1403	1428	-

\* T1/T2 - температура начала первого/второго теплового эффекта на кривой нагревания ДСК.

Ранее в [1] на основе изучения мессбауэровских спектров было высказано предположение о возможном присутствии в кристаллической решетке  $RE_2FeTaO_7$ , RE= Y, Dy, Gd, Eu, ионов  $Fe^{4+}$ . Для самарий содержащей фазы такие измерения не проводили. Как видно на рисунке 22, Мессбауэровский спектр  $Sm_2FeTaO_7$  при  $T=300$  К состоит из двух дублетов,

что соответствует двум неэквивалентным позициям  $9e$  и  $3a$ , занимаемым катионами железа. Дублет с большей интенсивностью следует отнести к ионам железа в позиции  $9e$ , а меньший – в позиции  $3a$ . Отметим, что относительное содержание железа в позициях  $9e$  и  $3a$  по данным Мессбауэровской спектроскопии (параметр  $A$ ) совпадает с соотношением этих позиций в кристаллической решетке  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . Это указывает на равномерное распределение железа по обеим позициям. Значения параметров дублетов (изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное расщепление  $\Delta$ ) для катионов железа в позиции  $9e$  (таблица 6) типичны для октаэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии. Изомерный сдвиг  $\delta$  для позиции  $3a$  существенно меньше (0.22 мм/с). Это значение является промежуточным между величинами  $\delta$  типичными для  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\delta = 0.04$  мм/с) и  $\text{Fe}^{3+}$  [93] что возможно связано со смешанно-зарядовым состоянием железа ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ ) в позиции  $3a$ . Полученные данные для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  совпадают с результатами исследования Мессбауэровских спектров соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}$  [7].

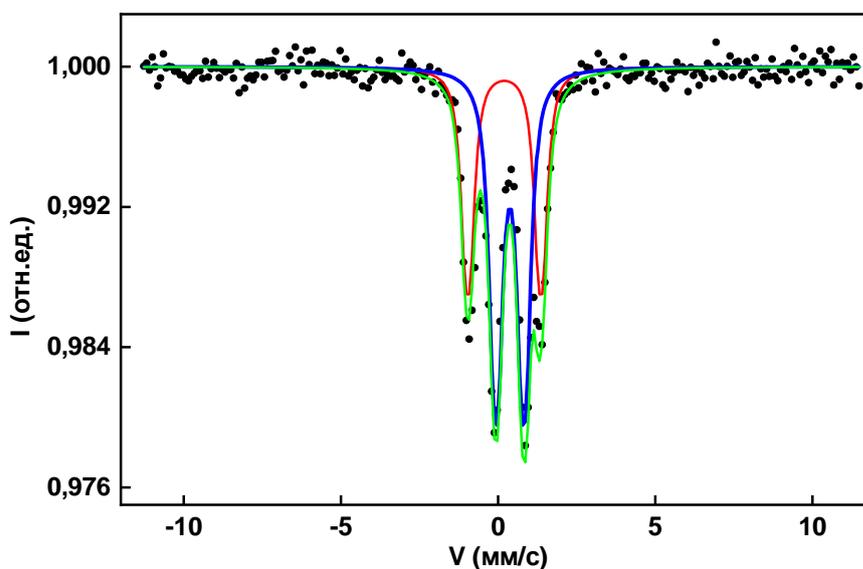


Рис. 22. Мессбауэровский спектр  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при  $T=300$  К.

Таблица 6. Мессбауэровский спектр и параметры спектра образца  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при  $T=300\text{K}$ .

позиции Fe	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	A
	$\pm 0.03 \text{ mm/s}$			$\pm 0,05$
$\text{Fe}^{3+}$ - парамагнит. (9e)	0.37	0.96	0.41	0.60
$\text{Fe}^{3+x}$ - парамагнит. (3a)	0.22	2.30	0.40	0.40

Примечание:  $\delta$  – изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Delta$  - квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг;  $\Gamma$  - ширина линии;  $H_{\text{in}}$  – внутреннее магнитное поле на ядре  $^{57}\text{Fe}$ ; A – относительное содержание.

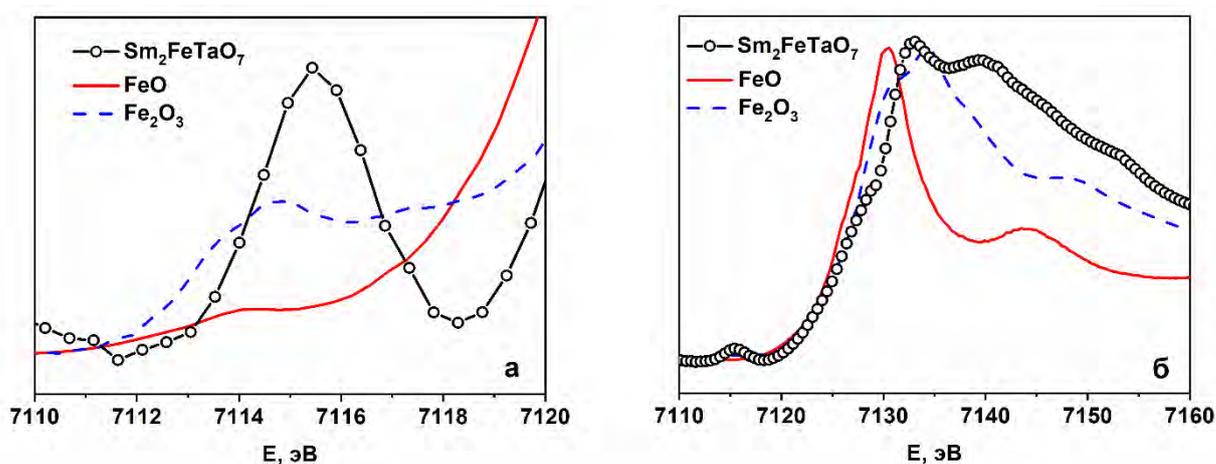


Рис. 23. XANES спектр  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  на Fe K-крае. Для сравнения приведен спектр  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ .

Ион  $\text{Fe}^{4+}$  в оксидной кристаллической решетке – редкий случай, поэтому для подтверждения справедливости нашего предположения были зарегистрированы спектры XANES на Fe K-крае для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . XANES спектры на Fe K-крае изучены очень подробно [93,94] Малоинтенсивный пик в области низких энергий обусловлен квадрупольным переходом  $1s \rightarrow 3d$  (рис.29а). Основной пик обусловлен переходом  $1s \rightarrow 4p$  (рис. 23б). Степень окисления иона железа определяет положение этих переходов [95]. Действительно, при переходе от  $\text{FeO}$  к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  наблюдается сдвиг максимума полосы перехода  $1s \rightarrow 3d$  в высокоэнергетическую область спектра

(рис. 23а), что связано с увеличением средней степени окисления железа в этих оксидах. Низкоэнергетический край основного пика (переходом  $1s \rightarrow 4p$ ) в спектре  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  совпадает с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что указывает на присутствие  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако, основной пик имеет сложную структуру. В спектре  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  наблюдается еще одна полоса, сдвинутая в высокоэнергетическую область спектра, что свидетельствует о присутствии в  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  ионов железа в степени окисления  $> +4$ . Положение этой полосы соответствует спектру  $\text{SrFeO}_3$ , преимущественная степень окисления железа в котором  $+4$  [96]. В целом, спектр  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  идентичен спектрам  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  для  $x = 1/3 - 2/3$  [26,27], особенностью которых является сосуществование ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ .

Таким образом, двумя независимыми методами было подтверждено присутствие в соединениях  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  железа в двух степенях окисления  $\text{Fe}^{3+,4+}$ .

### 3.1.2. Теплоемкость соединений $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , $\text{RE} = \text{Sm, Gd, Y}$

Методом адиабатической калориметрии (15.52 – 346.16 К) и методом отношений с помощью ДСК измерений (330 – 1300 К) установлены температурные зависимости теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции соединений  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Sm, Gd, Y}$ ) (таблицы 5П – 7П).

Как видно на рисунке 24, температурная зависимость теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  не имеет каких-либо особенностей вплоть до 1300 К, за исключением области температур 2-25 К, в которой обнаружена аномалия. Известно, что низкотемпературная теплоемкость определяется вкладами электронов, магнитной составляющей и кристаллической решетки. Поскольку изучаемые нами соединения являются диэлектриками, имеет смысл рассмотреть решеточный (фононный), магнитный вклады и вклад Шоттки.

Известно, что аномалия Шоттки на температурных зависимостях теплоемкости ( $C_p(T)$ ) для соединений гадолиния проявляется при очень низких температурах [97,98], в то время как для соединений самария максимум аномалии Шоттки проявляется в области 100-200 К [99,100]. Мы

экстраполировали наши экспериментальные значения теплоемкости, используя комбинации функций Эйнштейна с помощью программы “CpFit” [90]. В результате была получена температурная зависимость, которую при некотором допущении можно рассматривать как теплоемкость решетки в низкотемпературной области. Энтропия низкотемпературного аномального вклада может быть оценена путем вычитания регулярной (решеточной) части из экспериментальных значений теплоемкости. Величина этого вклада составляет  $\Delta S = (3.7, 14.8, 19.6)$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> для Y<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, соответственно. Природа этой аномалии, вероятно, связана с магнитными свойствами RE<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, как это наблюдалось для RE<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Y, Sm - Gd) [101]. По этой причине мы изучили магнитные свойства RE<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, используя в качестве примеров Y<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, содержащий один магнитный ион (Fe<sup>3+</sup>), и Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> с двумя различными магнитными ионами.

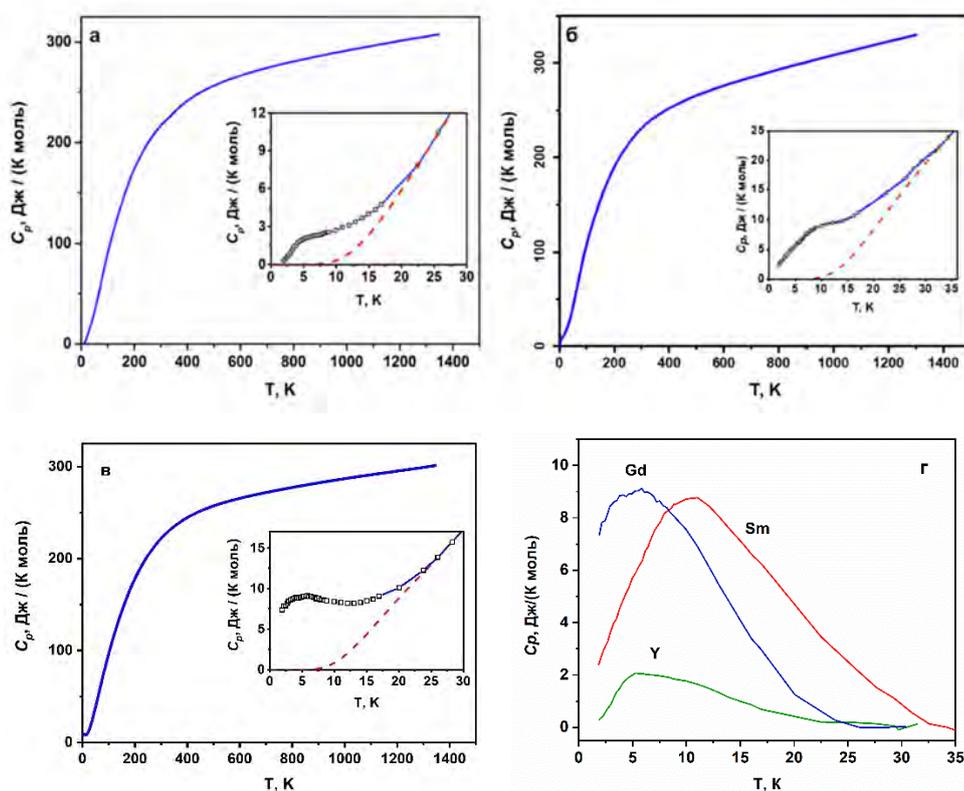


Рис. 24. Температурная зависимость теплоемкости Y<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> (а), Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> (б) и Gd<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> (в), аномальный вклад теплоемкости RE<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> (г).

### 3.1.3. Магнитные свойства $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$

Известно [102], что в структуре пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , производной которой является кристаллическая решетка  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , А и В катионы находятся в анион центрированных, соединенных вершинами, тетраэдрах. В случае, если А или В являются магнитными катионами, такая структура представляет собой трехмерный аналог геометрически фрустрированной двумерной магнитной решетки типа кагоме [51]. Для таких структур характерны АФМ взаимодействия ближнего порядка, и возможен переход в состояние СС при низких температурах. В пирохлороподобной кристаллической решетке  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  присутствуют две параллельные друг другу двумерные решетки кагоме, одна из которых образована  $\text{RE}^{3+}$ , а другая  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$  катионами. Поэтому в этих соединениях могут наблюдаться сложные низкотемпературные магнитные свойства. Высокотемпературная (парамагнитная) область зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры,  $\chi^{-1}(T)$ , для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  хорошо описывается в рамках закона Кюри-Вейсса  $\chi = \mu_{\text{eff}}^2/8(T - \Theta)$ , где  $\Theta$  - температура Вейсса,  $8 = N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2/3k_{\text{B}}$ , а  $\mu_{\text{eff}}$  - эффективный магнитный момент (рис. 25а,б). Расчетные параметры и экспериментальные значения магнитных моментов представлены в таблице 6. Значения фактора фрустрации  $f = |\Theta|/T_{\text{g}}$  для каждого соединения также представлены в таблице 7. Температуры Вейсса для обоих пирохлороподобных соединений отрицательны, что указывает на присутствие взаимодействий АФМ типа между магнитными ионами. В результате этого значения экспериментальных магнитных моментов для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  несколько занижены по сравнению с соответствующими значениями теоретических магнитных моментов и составляют 5.58 и 4.15  $\mu_{\text{B}}$ , соответственно (таблица 7).

Таблица 7. Магнитные характеристики для  $Y_2FeTaO_7$  и  $Sm_2FeTaO_7$ .

Образец	$\mu_{\text{теор}} \text{ моль}^{-1}, \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}, \mu_B$	$\Theta, \text{ К}$	$H_c, \text{ Э}$ 2.3 К	$T_g, \text{ К}$	$f$
$Y_2FeTaO_7$	5.92	$5.58 \pm 0.02$	$-108 \pm 2$	$56 \pm 2$	$3.99 \pm 0.09$	27
$Sm_2FeTaO_7$	5.97	$4.15 \pm 0.02$	$-20.0 \pm 0.6$	$1735 \pm 2$	$6.50 \pm 0.08$	$3.07^*$

Примечание:  $\mu_{\text{eff}}$  - эффективные магнитные моменты,  $\Theta$  – температура Вейсса,  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $T_g$  – температура перехода в состояние спинового стекла,  $f$  – фактор фрустрации. \* Расчет  $f$  проводился с использованием экспериментального значения  $T_g$  из данных АС.

Измерения в слабом магнитном поле  $H = 100 \text{ Э}$  показали, что на температурной зависимости намагниченности  $Sm_2FeTaO_7$  в области  $T_{\text{tr}} \sim 8 \text{ К}$  наблюдается магнитный переход, которому соответствуют максимумы на кривых намагниченности ZFC и FC. Ниже  $T_{\text{tr}}$  кривые ZFC и FC расходятся (рис. 25а). Полевая зависимость намагниченности имеет гистерезис при  $T = 2.3 \text{ К}$  (рисунок 32в). На температурной зависимости действительной части динамической восприимчивости при различных частотах внешнего магнитного поля 100-10000 Гц, регистрируются максимумы в области температуры  $T_g = 6.5 \text{ К}$  (рис. 25г). Причем с уменьшением частоты интенсивность этих максимумов возрастает, а их положение сдвигается в область низких температур. Такое магнитное поведение является типичным для системы в состоянии СС. Анализ магнитных данных для  $Sm_2FeTaO_7$  показывает, что экспериментальное значение температуры перехода, полученные из АС измерений,  $T_g = 6.5 \text{ К}$ , несколько ниже наблюдаемой на кривых ZFC и FC,  $T_{\text{tr}} = 8 \text{ К}$ . Также обращает на себя внимание более низкое значение эффективного магнитного момента по сравнению с теоретическим (таблица 7).

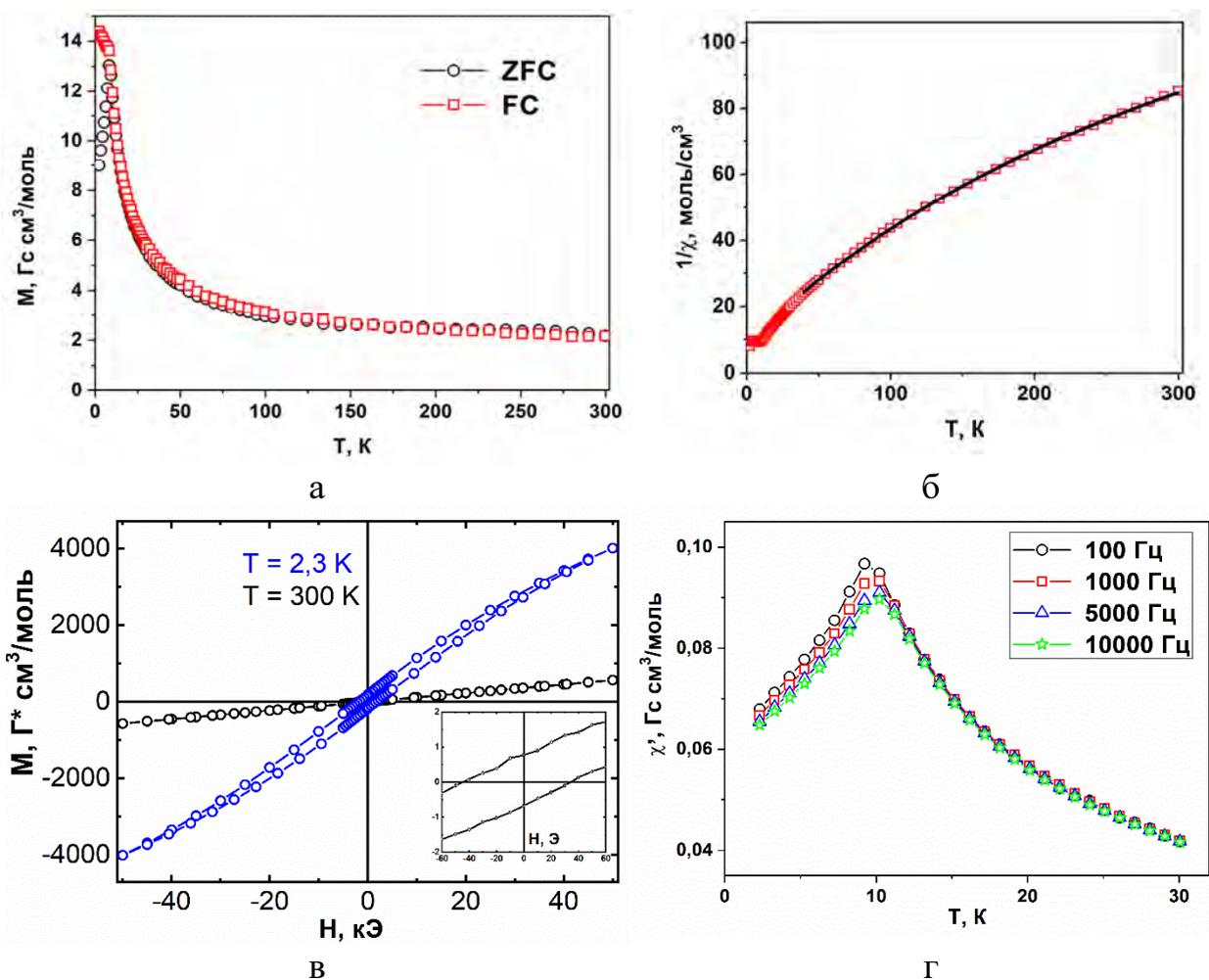


Рис. 25. Кривые намагниченности ZFC-FC  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  в поле 100 Э (а), температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  (б), полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  при  $T = 2.3$  и 300 К (в), температурная зависимость действительной части динамической восприимчивости  $\chi'(T)$  при различных частотах внешнего магнитного поля 100-10000 Гц (г).

На рисунке 26 представлены магнитные свойства  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  в слабом внешнем магнитном поле. Магнитный переход в этом соединении наблюдается при температуре  $T_g = 4$  К. По всем признакам (расхождение кривых ZFC и FC, характерная зависимость  $\chi'(T)$  от частоты приложенного поля) это - переход в состояние СС.

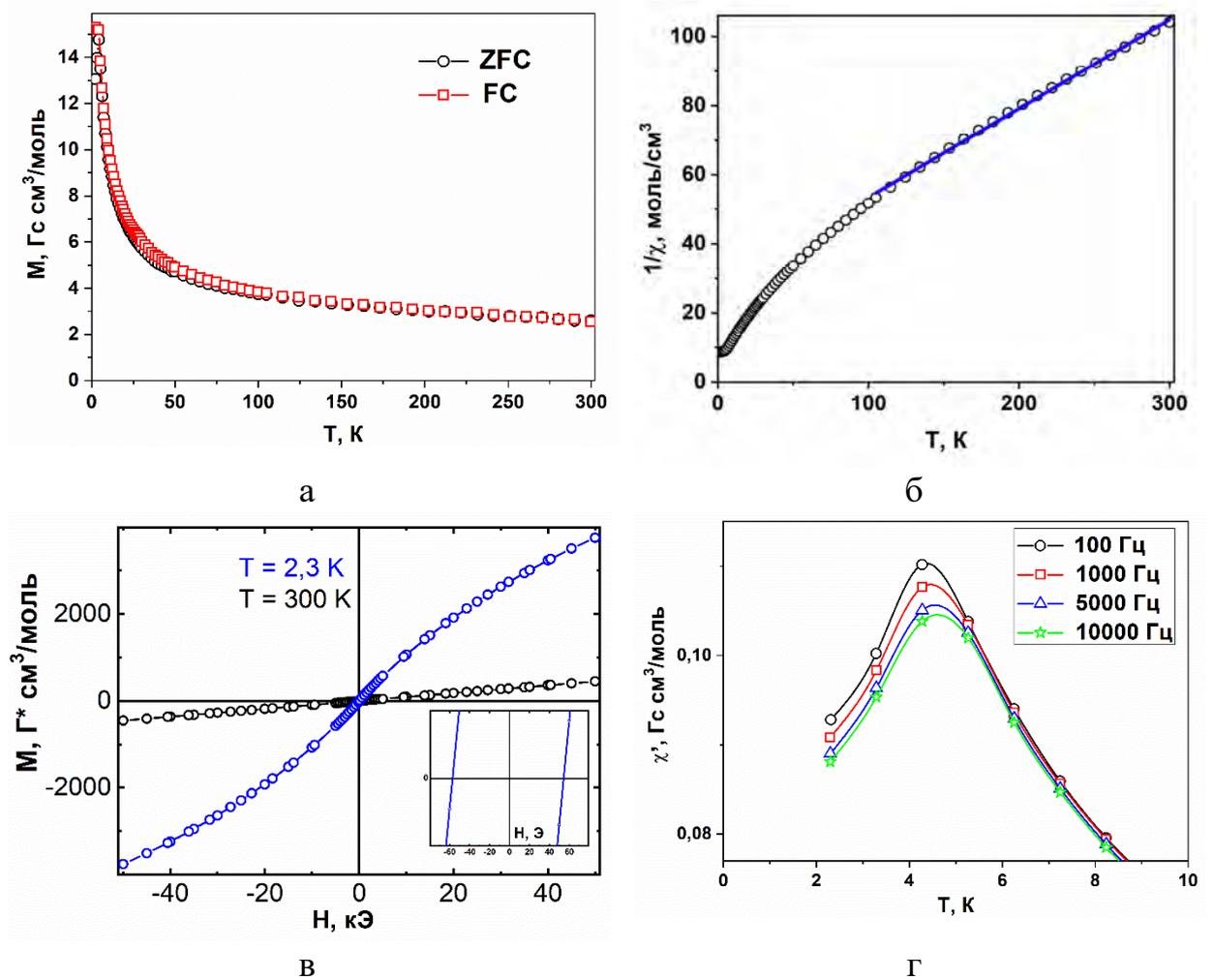


Рис. 26. Кривых намагниченности ZFC-FC  $Y_2FeTaO_7$  в поле 100 Э (а), температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  (б), полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  при  $T = 2.3$  и 300 К (в), температурная зависимость действительной части динамической восприимчивости  $\chi'(T)$ , при различных частотах внешнего магнитного поля 100-10000 Гц (г).

Существенное отличие магнитного поведения  $Sm_2FeTaO_7$  от  $Y_2FeTaO_7$  наблюдается в сильном магнитном поле  $H = 5000$  Э на зависимости намагниченности от температуры  $M(T)$  (рис. 27). Как для  $Sm_2FeTaO_7$ , у которого два магнитных иона, так и для  $Y_2FeTaO_7$  с одним магнитным ионом железа в сильном поле при  $T < 10$  К наблюдается магнитный переход, который отчетливо виден на дифференциальной кривой. В то же время, на кривой намагниченности ( $M(T)$ ) для  $Sm_2FeTaO_7$  при  $T \approx 8$  К наблюдается пик и отрицательный вклад в общую намагниченность по сравнению с  $Y_2FeTaO_7$ .

Намагниченность  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  уменьшается при  $T < 8$  К, и кривая намагниченности для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  пересекает кривую намагниченности для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  (рис. 27, вставка). Форма кривой намагниченности для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  указывает на АФМ переход, который происходит в магнитной подрешетке Sm при температуре около  $T_{\text{tr}} = 8$  К в результате АФМ упорядочения, индуцированного внешним магнитным полем. Следует отметить, что, действительно, небольшие температуры упорядочения ( $T < 10$  К) характерны для f-электронов. Например, температуры упорядочения ионов RE примерно на два порядка ниже, чем  $T_N$  в перовскитах  $\text{REFeO}_3$  [103]. Кроме того, коэрцитивная сила  $H_c = 1735$  Э для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при 2.3 К намного больше, чем  $H_c = 56$  Э для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ . Это указывает на то, что, возможно, АФМ-порядок в подрешетке Sm не полностью разрушен в результате перехода системы в состояние СС, и локальный АФМ порядок все еще существует на фоне фрустрированной решетки кагоме.

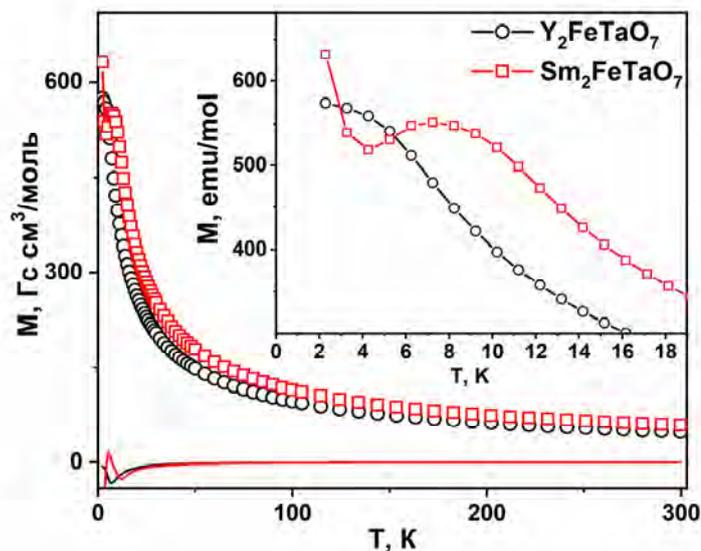


Рис. 27. Зависимость намагниченности от температуры  $M(T)$  для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при  $H = 5000$  Э и дифференциальная кривая внизу. На вставке показана  $M(T)$  в низких температурах.

В результате можно сделать вывод о том, что  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  относятся к обширному классу геометрически фрустрированных магнетиков [57], оба соединения переходят в состояние спинового стекла при низких

температурах. Вместе с тем, в  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при  $T_{\text{tr}} = 8\text{K}$  в сильном магнитном поле наблюдается переход АФМ типа в подрешетке самария. В слабом поле этот переход в основном подавлен, и при  $T_g = 6.5\text{ K}$  наблюдается переход в спиновое стекло.

У пироклороподобной структуры  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  есть важные особенности, связанные с ее магнитными свойствами. Ранее авторы [1] подробно проанализировали возможные пути сверхобменных взаимодействий между магнитными ионами в различных позициях кристаллической решетки  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ . Несмотря на то, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  случайным образом распределены по позициям  $3a$  и  $9e$ , только октаэдрические позиции  $9e$  вносят значительный вклад в АФМ сверхобменные взаимодействия  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ . Ионы железа (тантала), занимающие позиции  $9e$ , формируют слои из связанных по углу октаэдров параллельные плоскости (001). Пространство между этими слоями занимают ионы РЗЭ. В результате магнитные взаимодействия в  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  реализуются в слабосвязанных квазидвухмерных фрустрированных решетках типа кагоме, образованных ионами железа или РЗЭ.

Согласно магнитным данным,  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  могут быть отнесены к кооперативным парамагнетикам, в которых реализуются АФМ-взаимодействия ближнего порядка [63]. В них наблюдаются магнитные фазовые переходы в состояние СС в слабом магнитном поле при температурах 3.99 К ( $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ ) и 6.5 К ( $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ ). Соединение  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ , содержащее один тип магнитных ионов, имеет большую отрицательную температуру Вейсса  $\Theta = -108\text{ K}$  и значительный коэффициент фрустрации  $f > 10 = |\Theta|/T_g = 27$ , как и ожидалось для соединений с сильно фрустрированной магнитной подрешеткой (таблица 7). Введение второго парамагнитного иона усложняет магнитные свойства  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . В подрешетке Sm наблюдается АФМпереход при  $T_{\text{tr}} = 8\text{ K}$ , но т. к. магнитный момент  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\mu = 0.84\ \mu_B$ ) мал, намагниченность не падает до нуля при дальнейшем понижении температуры, как у антиферромагнетиков. Таким образом, оба перехода антиферромагнитный и в состояние спинового стекла происходят в разных

подрешетках при очень близких температурах 8 и 6.5 К, соответственно. Небольшая величина температуры Вейсса и фактора фрустрации (таблица 7) указывает на значительные конкурирующие взаимодействия внутри/между магнитными подрешетками А и В в соединении  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ .

Аномалия, наблюдаемая на температурных зависимостях теплоемкости  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , по температуре совпадает с переходом в состояние спинового стекла, что говорит о возможной связи между этими явлениями. Подобные аномалии характерны для спиновых стекол [101,104]. Обычно в спиновых стеклах наблюдается широкий максимум на кривых  $C_p(T)$  при температуре, примерно на 50% превышающей температуру замерзания [105]. Действительно, для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  ( $T_g = 4$  К) на кривой  $C_p(T)$  наблюдается аномалия, представляющая собой размытую полосу с максимумом при  $T \sim 6$  К (рис. 24). Широкая размытая аномалия  $C_p(T)$  указывает на то, что АФМ взаимодействия ближнего порядка существуют вплоть до высоких температур. Величина вклада магнитной энтропии составила 27% от ожидаемого значения для  $\text{Fe}^{3+}$ , а именно  $\Delta S_m = R \ln(2S + 1) = 13.4$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>, где  $R$  - молярная газовая постоянная (8.3145 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Как и для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ , максимум магнитного вклада в теплоемкость в случае  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  также смещен. Его температура также соответствует  $1.5T_g$  для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ . Экспериментальное значение магнитной энтропии для  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  примерно в четыре раза больше, чем  $\Delta S_m$  для  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ . Причиной значительного увеличения  $\Delta S_m$  является АФМ переход, происходящий в подрешетке Sm при 8 К. Действительно, известно, что для антиферромагнетиков  $\Delta S_m$  пропорциональна  $C(T) \approx T^3$ , в отличие от спиновых стекол, для которых  $C(T) \approx T$ , что приводит к меньшим значениям  $\Delta S_m$  [57,106].

### 3.2. Твердые растворы на основе $(\text{Sm/Y})_2\text{FeTaO}_7$

Известно, что высокая изоморфная емкость пирохлороподобных соединений обеспечивает условия для реализации широких областей твердых растворов на их основе. Также при изменении состава твердого раствора

велика вероятность существования морфотропных переходов между близкими пироклороподобными структурами. Фазовые равновесия в системах  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ранее не изучали. Однако, имеются данные [86], что при высоких температурах ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ) возможно синтезировать  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  со структурой кубического пироклора (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Обозначим его как  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  (F). Поэтому представляет интерес подробно рассмотреть фазовые превращения в областях существования соединений  $(\text{Sm/Y})\text{FeTaO}_7$ , что позволит установить взаимосвязь их структурных трансформаций в результате полиморфных и морфотропных переходов с особенностями их магнитного поведения и, тем самым, развить наши знания о разупорядоченных пироклороподобных системах.

Еще одним эффективным способом модификации структуры является гетеровалентное замещение. В связи с этим, нами были рассмотрены структурные преобразования, возникающие в рядах твердых растворов на основе  $(\text{Sm/Y})\text{FeTaO}_7$  при вхождении в кристаллическую решетку двухвалентных катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Выбор катионов сделан по аналогии с перовскитоподобными твердыми растворами  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ , структура и физические свойства которых кардинально изменяются в зависимости от состава [28,107–111].

### 3.2.1. Исследование фазовых равновесий в области существования твердых растворов $(\text{Sm/Y})_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$

#### 3.2.1.1. Сечение $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$

Фазовые равновесия системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ранее не изучали. Исследование политермического сечения  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (рис. 28) показало, что фаза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (R) с ромбоэдрической структурой (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) является стабильной до  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . При температурах  $1200^\circ\text{C}$  и выше стабильной фазой является кубическая модификация  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (F), (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ).

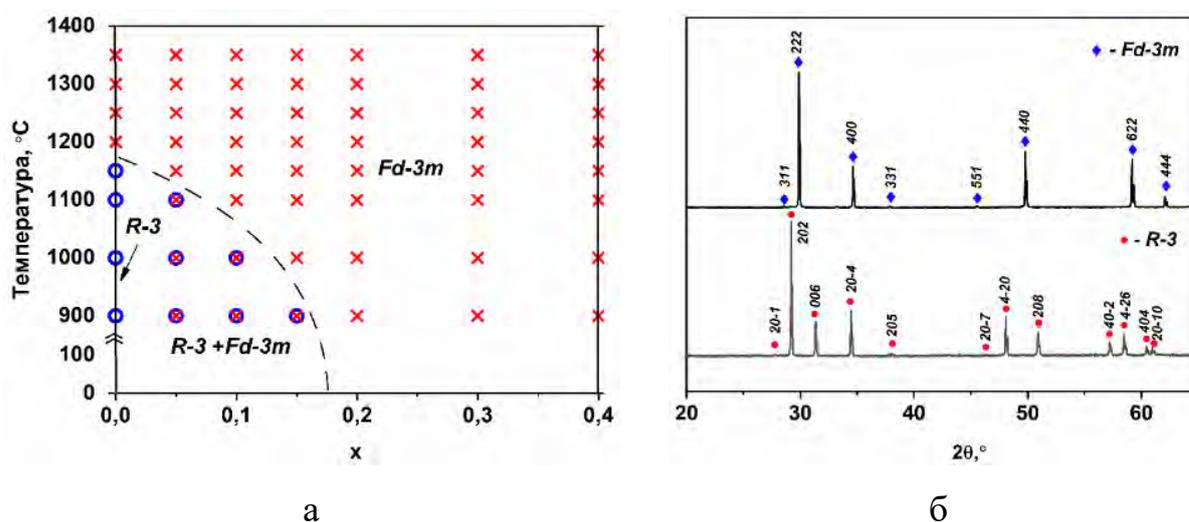


Рис. 28. Схема политермического разреза вдоль сечения  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (а); дифрактограммы высокотемпературной (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) и низкотемпературной фаз (пр. гр.  $R\bar{3}$ )  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (б).

Однако переход от низкотемпературной фазы к высокотемпературной является кинетически затрудненным. Как видно на рис. 29, необходимая для завершения полиморфного перехода ( $R\bar{3} \rightarrow Fd\bar{3}m$ ) длительность изотермического отжига ( $T=1200^\circ\text{C}$ ) составила более 2 месяцев. Кинетические затруднения фазового перехода объясняют устойчивость R-фазы при температурах, на  $200^\circ\text{C}$  превышающих температуру перехода, и определяют отсутствие эффектов на температурной зависимости теплоемкости (рис. 24).

При увеличении содержания железа образование твердого раствора  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (R) не наблюдается. В отличие от ромбоэдрической фазы твердый раствор  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F) с кубической структурой существует при температурах выше  $T \geq 1200^\circ\text{C}$  в интервале  $x = 0-0.4$  и во всем исследованном диапазоне температур при  $x = 0.15-0.4$ . В области малых концентраций  $x$  (до 0.18) при низких температурах в равновесии находится смесь двух фаз R и  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F). Границы области твердого раствора кубической модификации  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F) при  $1200^\circ\text{C}$ , определенные методом РФА, согласуются с концентрационной зависимостью параметра решетки образцов (рис. 30).

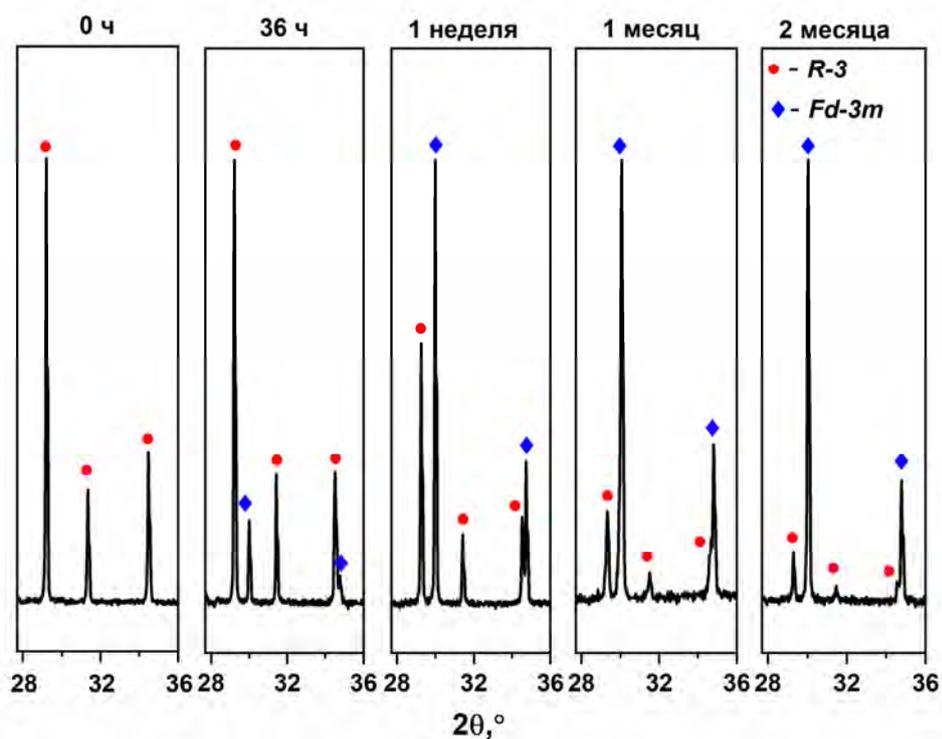


Рис. 29. Дифрактограммы  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (R) после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  в течение различного времени.

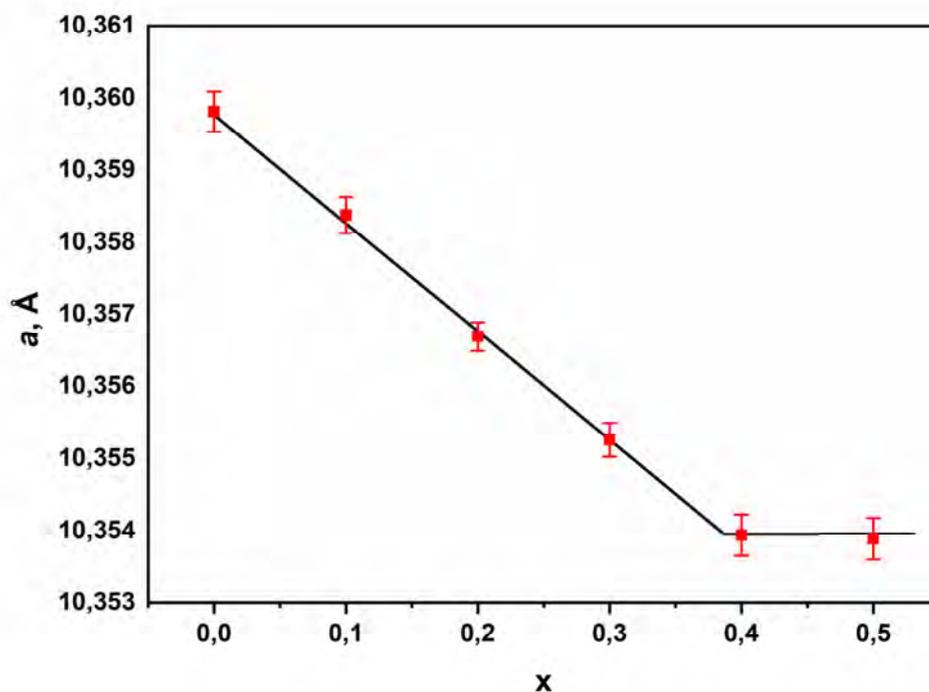


Рис. 30. Зависимость параметра кристаллической решетки  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F) от  $x$ .

Необходимо заметить, что кубический пирохлор  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (F) (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) имеет каркасную структуру (рис. 31), в которой все атомы железа занимают эквивалентные октаэдрически координированные позиции, а атомы тантала восьмикоординированы кислородом. Кристаллическая решетка  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (R) отличается более сложной слоистой структурой. Структура состоит из чередующихся слоев, образованных Sm–O и Fe/Ta–O полиэдрами, соответственно. Ионы железа и тантала, статистически распределенные по двум неэквивалентным позициям  $3a$  и  $9e$ , восьми- и шестикоординированных кислородом, соответственно. Соединенные друг с другом по углу октаэдры и восьмивершинники Fe/Ta образуют слои из шести и трехчленных колец, параллельные плоскости (001). Аналогичную структуру имеют слои, образованные R3 - катионами. Значительные структурные различия  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F) и  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (R), по-видимому, являющиеся причиной кинетического затруднения перехода ( $R\bar{3} \rightarrow Fd\bar{3}m$ ), также хорошо видны на спектрах КР (рис. 32а).

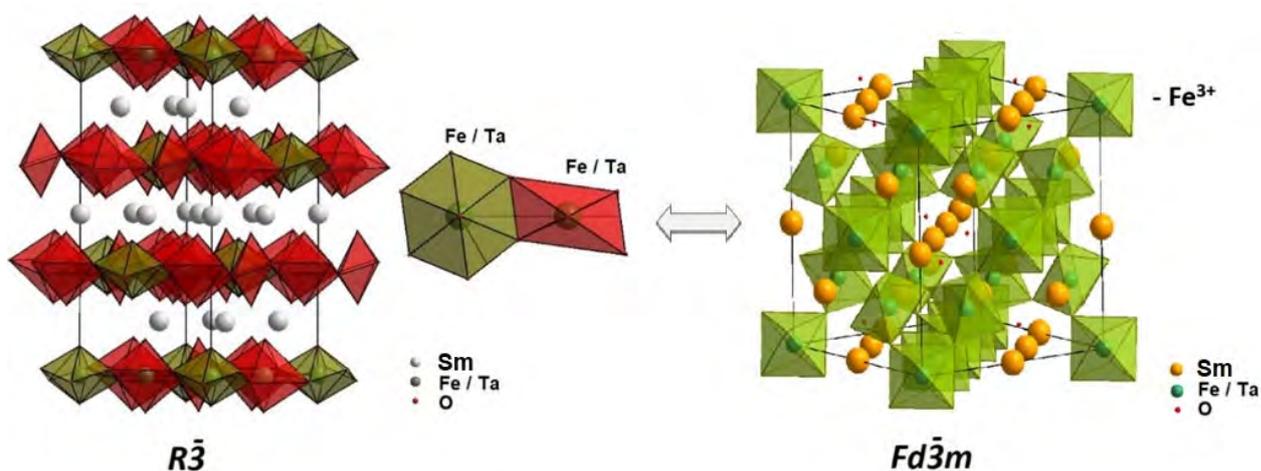


Рис. 31. Структуры  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (R) и  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (F).

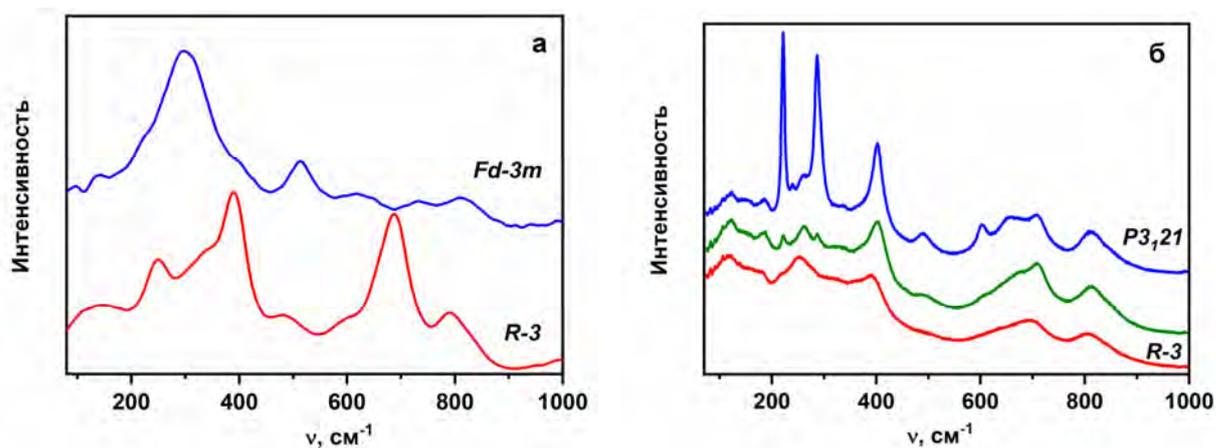


Рис. 32. КР-спектры  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) (а) и  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ),  $\text{Y}_{1.9}\text{Fe}_{1.1}\text{TaO}_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ) (б).

### 3.2.1.2. Сечение $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$

Фазовые равновесия в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$  вдоль сечения  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  существенно отличаются от ранее рассмотренного случая. В отличие от Sm-содержащего аналога  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  (соединение с ионом меньшего радиуса) не испытывает полиморфных превращений. Вплоть до температуры плавления при  $\sim 1440^\circ\text{C}$  его структура описывается пр. гр.  $R\bar{3}$ . Твердый раствор состава  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  существует в области  $x = 0\text{--}0.2$ , но переход  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  в фазу пирохлора (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) с ростом содержания железа, как это наблюдалось в случае  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ , не происходит. Вхождение дополнительных ионов железа в  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  вызывает ромбоэдрическое искажение структуры, которое приводит к смене пространственной группы с  $R\bar{3}$  на  $P3_121$ . На дифрактограммах образцов  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$  отмечены слабые рефлексы, являющиеся индивидуальной особенностью каждой из структур. (рис. 33).

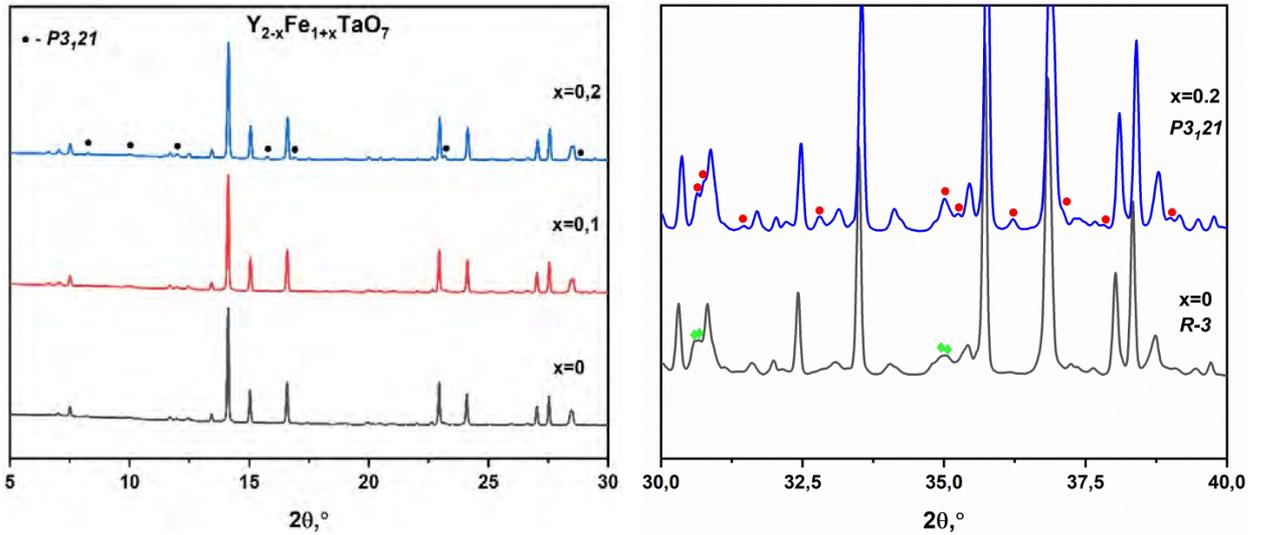


Рис. 33. Дифрактограммы  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ . Все основные рефлексы для  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ , относящимся к пр.гр.  $R\bar{3}$  и  $P3_121$ , совпадают. На графиках отмечены слабые рефлексы, являющиеся индивидуальной особенностью этих пространственных групп.

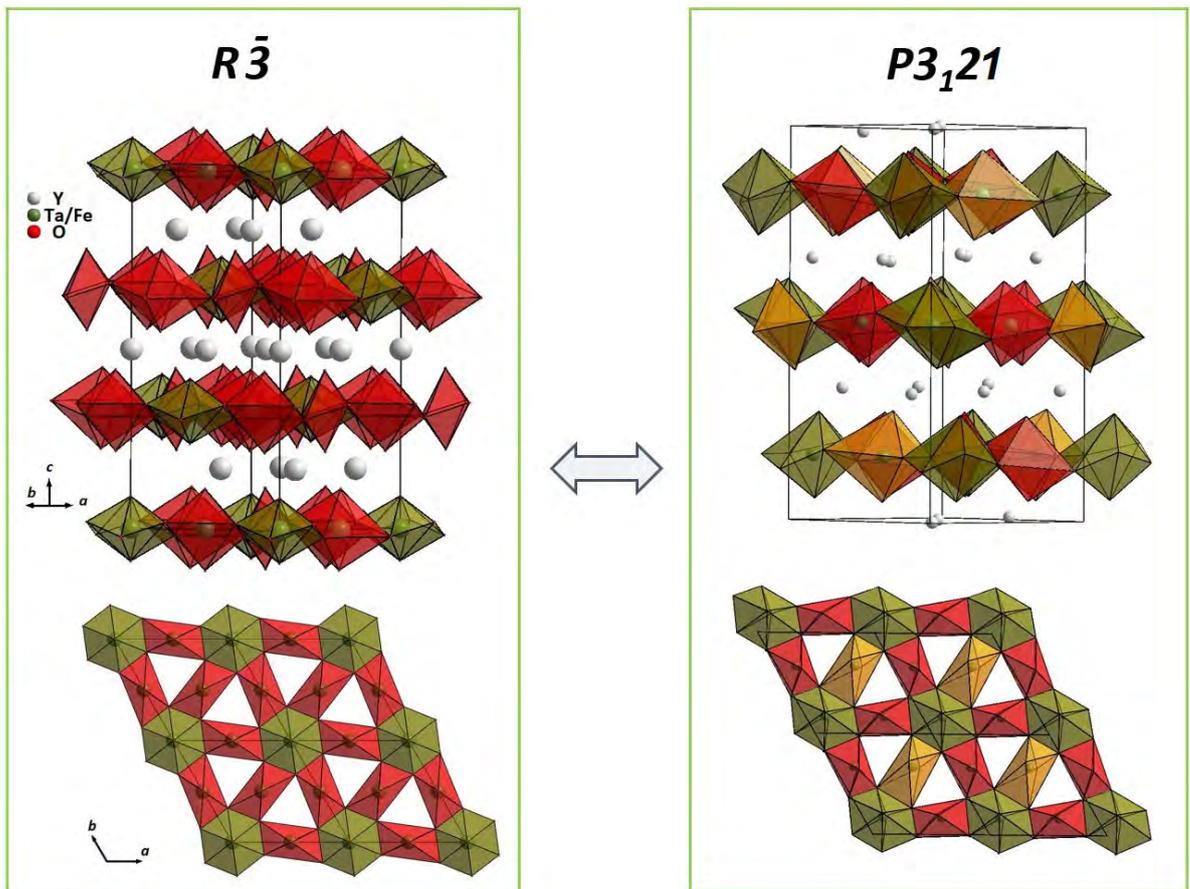


Рис. 34. Структуры  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ).

Структуры  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ) очень близки. Они сформированы слоями из сопряженных Fe/Ta–O полиэдров (рис.34), позиции в межслоевом пространстве занимают ионы иттрия. Основным отличием структур является тот факт, что в решетке  $Y_2FeTaO_7$  ионы железа и тантала распределены по двум неэквивалентным позициям в центрах  $(Fe/Ta)O_8$  и  $(Fe/Ta)O_6$  полиэдров, а в твердом растворе по трем позициям: одной восьми- и двум различным шестикоординированным.

Постепенный характер перехода  $R\bar{3} \rightarrow P3_121$  хорошо иллюстрируют КР спектры  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ . Как видно на рисунке 32б, положение полос в спектрах с ростом содержания железа практически не меняется, что свидетельствует о сохранении основных структурных мотивов в кристаллической решетке твердых растворов. Однако понижение симметрии кристаллической решетки приводит к снятию ограничений, накладываемых правилами отбора активных колебаний в спектрах КР, и расщеплению наблюдаемых полос. В результате количество разрешаемых линий в спектре  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  существенно превосходит спектр  $Y_2FeTaO_7$ . Условное положение структурного перехода  $R\bar{3} \rightarrow P3_121$  находится между составами с  $x=1$  и 1.5, что хорошо видно на концентрационных зависимостях параметров решетки (рис. 35, таблица 8). В то же время зависимость объема ячейки остается линейной.

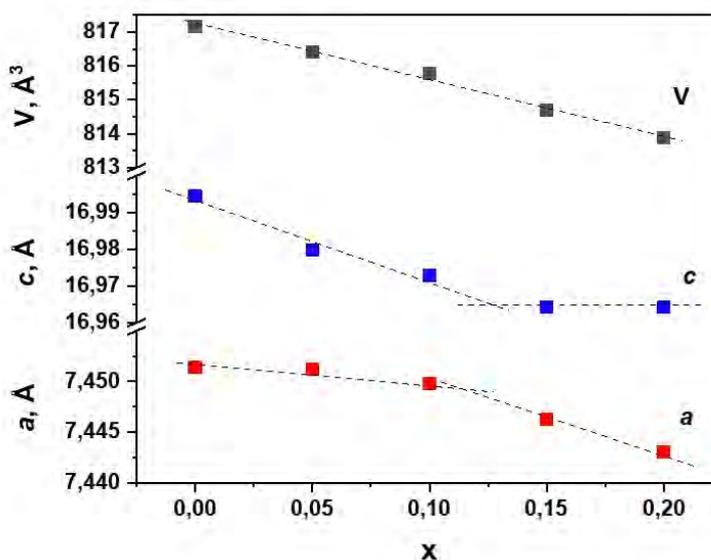


Рис. 35. Зависимость параметров и объема кристаллической решетки  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  от  $x$ .

Таблица 8. Результаты уточнения структуры методом Ле Беля  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  по данным рентгеновской дифракции синхротронного излучения.

x	0	0.05	0.1	0.15	0.2
Пр. гр.	$R\bar{3}$			$P3_121$	
a, Å	7.45139(6)	7.45116(6)	7.44978(6)	7.44623(5)	7.44307(5)
c, Å	16.9944(2)	16.9799(2)	16.9728(2)	16.9642(3)	16.96414(14)
V, Å <sup>3</sup>	817.167(14)	816.420(15)	815.777(15)	814.684(10)	813.892(10)

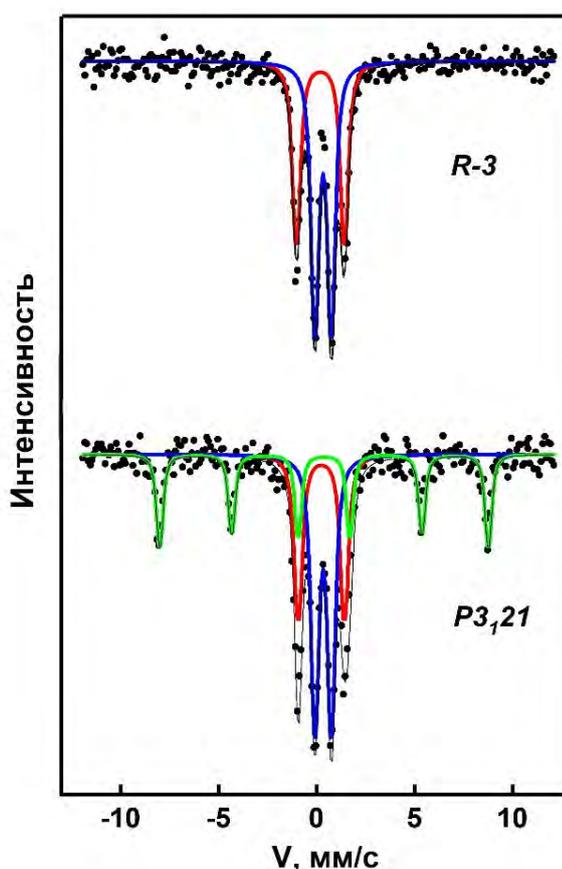


Рис. 36. Мессбауэровские спектры  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ) при  $T = 300$  К.

Дополнительная информация о распределении ионов железа в кристаллической решетке  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  была получена методом Мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 36 представлены Мессбауэровские спектры  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ) в сравнении с  $Y_2FeTaO_7$

(пр. гр.  $R\bar{3}$ ) при  $T = 300$  К. Он состоит из двух квадрупольных дублетов и секстета. Параметры дублетов в спектре  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  близки к значениям для ионов железа в позициях  $9e$  и  $3a$  в решетке  $Y_2FeTaO_7$  и  $Sm_2FeTaO_7$  (R) (таблица 9) и соответствуют ионам железа в шести и восьми-координированных позициях. Еще одной октаэдрически координированной позиции соответствует секстет (значение изомерного сдвига  $\delta = 0.40 \pm 0.03$  мм/с), присутствие которого в спектре может указывать на наличие магнитного упорядочения в этой магнитной подрешетке при комнатной температуре.

Таблица 9. Параметры ионов железа, полученные для  $Sm_2FeTaO_7$  и  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  из Мессбауэровских спектров при комнатной температуре

Образец	Форма Fe	Позиции	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$H_{in}$ , ±0.5 Тл	А ±0.05
			±0.03 мм/с				
$Sm_2FeTaO_7$ пр. гр. $R\bar{3}$	$Fe^{3+}$ - парамаг.	$9e$	0.37	0.96	0.41	–	0.60
	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	$3a$	0.22	2.30	0.40	–	0.40
$Y_2FeTaO_7$ пр. гр. $R\bar{3}$	$Fe^{3+}$ - парамаг.	$9e$	0.36	0.87	0.40	–	0.58
	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	$3a$	0.24	2.49	0.41	–	0.42
$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ пр. гр. $P3_121$	$Fe^{3+}$ - парамаг.		0.36	0.87	0.41	–	0.39
	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.		0.26	2.41	0.49	–	0.41
	$Fe^{3+}$ - магнитн.		0.40	0.19	0.26	51.8	0.20

Примечание:  $\delta$  – изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление;  $\Gamma$  – ширина линии;  $H_{in}$  – внутреннее магнитное поле на ядре  $^{57}Fe$ ; А – относительное содержание,  $Fe^{3+\delta}$  – ионы железа со средней степенью окисления  $> 3+$ .

Присутствие двух дублетов и секстета в спектре указывает на существование только трех неэквивалентных позиций, занимаемых ионами железа, что соответствует количеству неэквивалентных позиций в слое Fe/Ta–

О полиэдров. Кроме того, распределение ионов железа (таблица 9) по этим позициям соответствует соотношению данных позиций в этом слое. Поскольку дополнительных линий в Мессбауэровском спектре, соответствующих вхождению железа в позиции иттрия, не наблюдается, можно сделать вывод, что при образовании твердых растворов  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  железо входит исключительно в позиции слоя Fe/Ta–O полиэдров, а вакантные позиции  $Y^{3+}$  занимаются ионами  $Ta^{5+}$ . Возможность замещения  $Y^{3+}$  ионами  $Ta^{5+}$  была показана ранее на примере флюоритоподобных твердых растворов  $Y_{2-x}Ta_xO_{3+\delta}$ , содержание тантала в которых может достигать до 5 моль.% [112].

### 3.2.2. Магнитные свойства твердых растворов $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$

Магнитное поведение твердых растворов  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  изучали на примере образцов  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ). Обращает на себя внимание относительно высокая намагниченность  $M(T)$  этих образцов при низких температурах в сильном магнитном поле 5000 Э, значительно превышающая нулевые/парамагнитные значения вблизи 300 К (рис. 37). Температурная зависимость обратной восприимчивости хорошо описывается законом Кюри - Вейсса. Результаты расчетов приведены в таблице 9. Ферромагнитный переход выше комнатной температуры, в принципе, мог несколько повлиять на точность расчета. Однако, слегка завышенное значение экспериментального магнитного момента для образца с большим содержанием железа  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  по сравнению с теоретическим (таблица 10) не связано с точностью расчета, и объясняется, на наш взгляд, присутствием слабого ферромагнетизма, являющегося результатом ферромагнитного перехода выше комнатной температуры. В то же время, значительные отрицательные температуры Вейсса, подтверждают доминирующий вклад АФМ взаимодействий ближнего порядка (таблица 10). На полевых зависимостях намагниченности этих образцов, при комнатной температуре наблюдается остаточная намагниченность и петля гистерезиса

(рис. 38). Значительные величины коэрцитивной силы также подтверждают присутствие взаимодействий ферромагнитного типа (таблица 10). При этом,  $H_c$  для  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  при комнатной температуре примерно в 20 раз больше, чем для  $Y_2FeTaO_7$  и составляет  $H_c = 309$  Э. В то же время оба образца не достигают магнитного насыщения даже при 2.3 К. Следует отметить, что ранее характерные магнитные переходы, сопровождающиеся появлением слабого ферромагнетизма при температурах близких к комнатной, были зафиксировали в магнитных подрешетках ионов  $Cr^{3+}$ , в пирохлорах  $RE_2CrTaO_7$  ( $RE = Y, Sm, Gd$ ) [63,74].

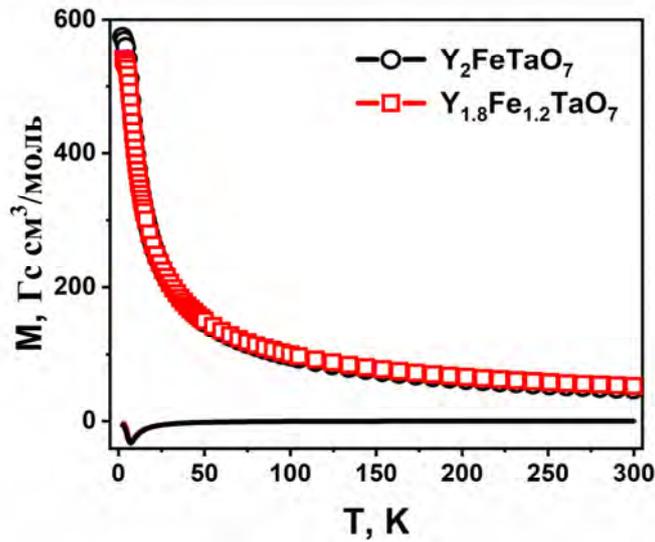


Рис. 37. Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  в поле 5000 Э.

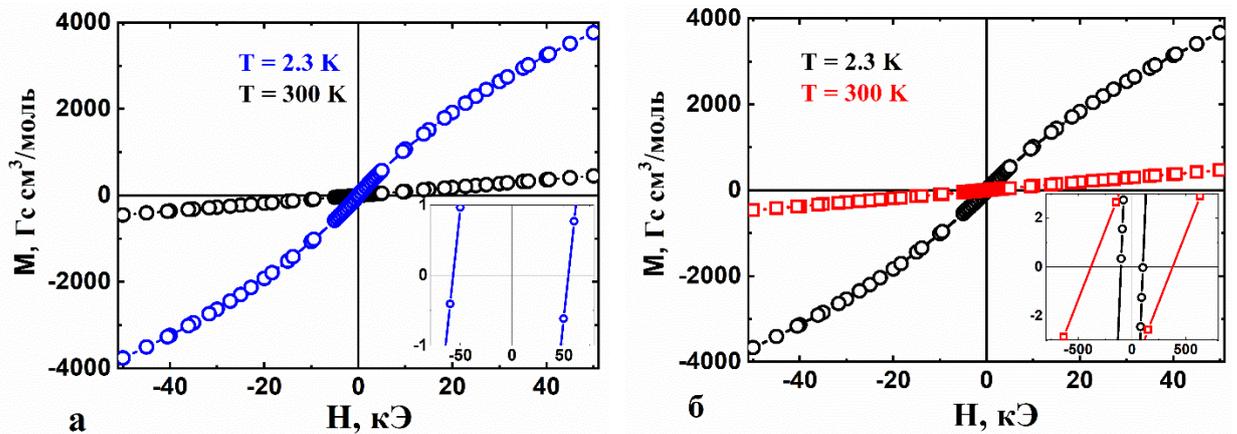


Рис. 38. Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$   $Y_2FeTaO_7$  (а) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (б); на вставках  $M(H)$  в малых полях.

Таблица 10. Магнитные характеристики  $Y_2FeTaO_7$  и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ .

Образец	$\mu_{\text{теор}}$ МОЛ <sup>-1</sup> , $\mu_B$	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B$	$\Theta$ , К	$H_c$ , Э (2.3 К)	$H_c$ , Э (300 К)	$T_g$ , К	$f$
$Y_2FeTaO_7$	5.92	$5.58 \pm 0.02$	$-108 \pm 2$	$56 \pm 2$	$19 \pm 2$	$3.99 \pm 0.09$	27
$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$	6.48	$6.05 \pm 0.04$	$-138 \pm 4$	$101 \pm 2$	$386 \pm 2$	-	32*

Примечание:  $\mu_{\text{eff}}$  - эффективные магнитные моменты,  $\Theta$  - температура Вейсса,  $H_c$  - коэрцитивная сила,  $T_g$  - температура перехода в состояние спинового стекла,  $f$  - фактор фрустрации. \*Расчет  $f$  проводился с использованием экспериментального значения  $T_g=4.3\text{К}$  из данных АС.

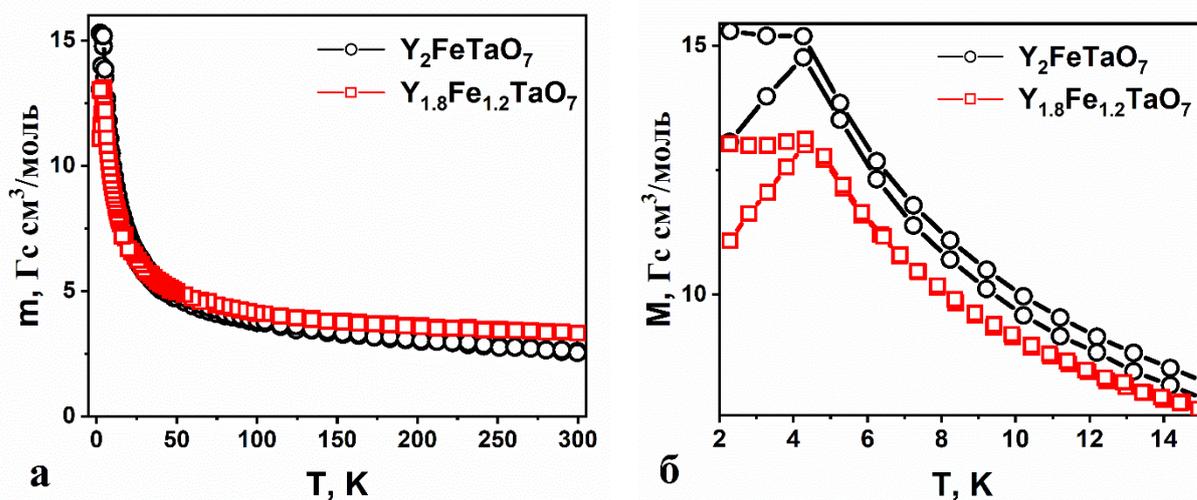


Рис. 39. Температурная зависимость намагниченности в поле  $H = 100$  Э ZFC - FC (а);  $M(T)$  в области перехода в спиновое стекло (б).

На кривых  $M(T)$  для обоих образцов в низких температурах наблюдаются магнитные переходы, которые хорошо видны на дифференциальной кривой (рис. 37). Такие переходы многократно наблюдались ранее для 2D- и 3D-пирохлороподобных фрустрированных магнитных подрешеток и обуславливаются переходом в состояние спинового стекла [66,113,114]. Для подтверждения существования спинового стекла

были проведены измерения намагниченности в слабом поле 100 Э (рис. 39), а также изучены температурные зависимости действительной ( $\chi'(T)$ ) и мнимой ( $\chi''(T)$ ) части магнитной восприимчивости в переменном поле с различными частотами (рис. 40, 41). В низком поле магнитное поведение обоих образцов характеризуется четким переходом в спиновое стекло при 4.3 К, который обуславливается магнитной фрустрацией в подрешетке кагоме.

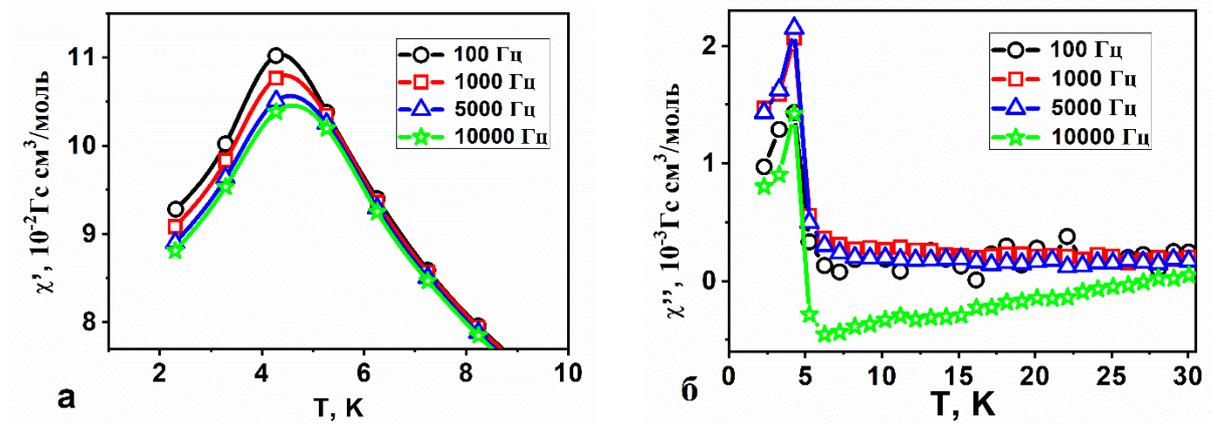


Рис. 40. АС-измерения: температурные зависимости действительной ( $\chi'$ ) (а) и мнимой ( $\chi''$ ) (б) частей восприимчивости  $Y_2FeTaO_7$  в области перехода в спиновое стекло.

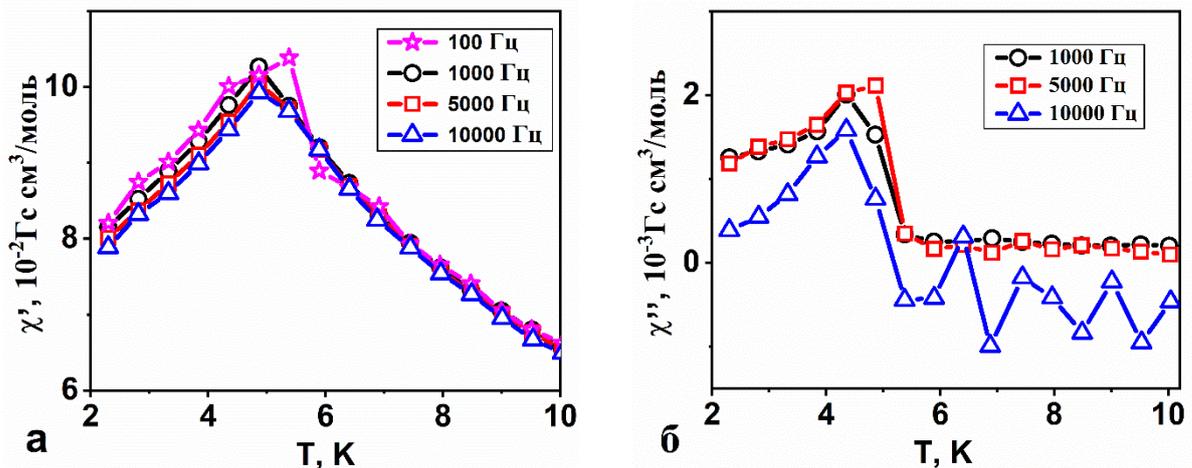


Рис. 41. АС измерения: температурные зависимости действительной ( $\chi'$ ) (а) и мнимой ( $\chi''$ ) (б) частей восприимчивости  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  в области перехода в спиновое стекло.

Изучение динамической магнитной восприимчивости позволило увидеть различия в динамике спинов двух соединений. Переход в спиновое стекло происходит практически при одной и той же температуре  $\sim 4.3$  К для обоих соединений. Для  $Y_2FeTaO_7$  наблюдается характерный сдвиг максимума  $\chi'(T)$  в сторону более высоких температур с увеличением частоты переменного магнитного поля (рис. 40). Значение температуры перехода в спиновое стекло, полученное в результате аппроксимации по формуле Фогеля - Фулчера  $T_g = 3.99$  К близко к экспериментальной, полученной из АС - измерений (таблица 10). В то же время у  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  влияние частоты магнитного поля на температуру пика не обнаружилось (рис. 41). Также на мнимой части восприимчивости всех образцов наблюдается плато, характерное для АФМ ближнего порядка.

Описанное выше магнитное поведение показывает, что в слоистых соединениях  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ) регистрируются значительные АФМ взаимодействия ближнего порядка, осуществляющихся в геометрически фрустрированной магнитной подрешетке кагоме, сформированной треугольниками из ионов  $Fe^{3+}$ , соединенных вершинами, в слоях полиэдров Fe/Ta-O (рис. 34). При этом вклад АФМ в  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  больше, чем у  $Y_2FeTaO_7$ , что подтверждается кратным увеличением коэрцитивной силы по мере приближения к низкотемпературному магнитному переходу (таблица 10).

В обоих соединениях по данным магнитных измерений предполагается существование ферримагнитного перехода выше комнатной температуры. В результате этого перехода регистрируется слабый ферромагнетизм. Можно предположить, что в результате структурных искажений, возможного схода спинов и магнитного фазового перехода в магнитно-разбавленной подрешетке в слоях полиэдров Fe/Ta-O происходит формирование локальных ферримагнитных доменов. Такие спиновые структуры ранее были обнаружены и изучены для широкого класса неколлинеарных антиферромагнетиков, в частности для ортоферритов. Возникновение слабого

ферромагнетизма в таких антиферромагнитных спиновых структурах обусловлено антисимметричным обменом Дзялошинского-Мория [115,116]. Ромбоэдрическое искажение структуры твердых растворов на основе  $Y_2FeTaO_7$  при переходе от пр. гр.  $R\bar{3}$  к пр.гр.  $P3_121$  вызывает появление дополнительной позиции для железа, что способствует возникновению условий для антисимметричного обмена Дзялошинского – Мория, приводящего к скосу спинов. В результате в практически антиферромагнитной системе изученных твердых растворов  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  у ионов трехвалентного железа появляется некомпенсированный магнитный момент, и образцы приобретают спонтанную намагниченность.

Таким образом, впервые зафиксировано явление слабого ферромагнетизма при комнатной температуре в тройных оксидах с магнитно разбавленной 2-D- или 3-D-пирохлороподобной решеткой 3d-ионов, связанных АФМ взаимодействиями ближнего порядка. Сложные оксиды со свойствами скошенных антиферромагнетиков, в которых слабый ферромагнетизм проявляется уже при комнатной температуре, являются перспективными для создания новых высокоэффективных функциональных материалов магнитной спинтроники.

### 3.2.3. Sr, Ca, Mg- содержащие твердые растворы на основе $(Sm/Y)_2FeTaO_7$ и особенности их структуры

Вопрос о вхождении  $Mg^{2+}$  в кристаллическую решетку  $RE_2FeTaO_7$  не является однозначным. Ранее [117], на примере соединения  $(Mg_{0.25}Nd_{0.75})_2(Mg_{0.25}Ta_{0.75})_2O_7$ , было показано, что магний в структуре пирохлора может занимать как позиции РЗЭ иона, так и позиции  $Ta^{5+}$ . В связи с этим, возможно существование нескольких твердых растворов, соответствующих различным механизмам гетеровалентного замещения, а именно:  $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$ ,  $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$ ,  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$  и  $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$ .

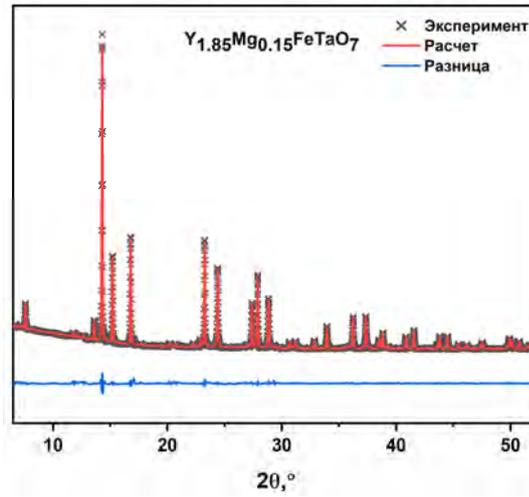


Рис. 42. Экспериментальная и теоретическая (для модели пр. гр.  $P3_121$ ) дифрактограммы  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  и разность между ними.

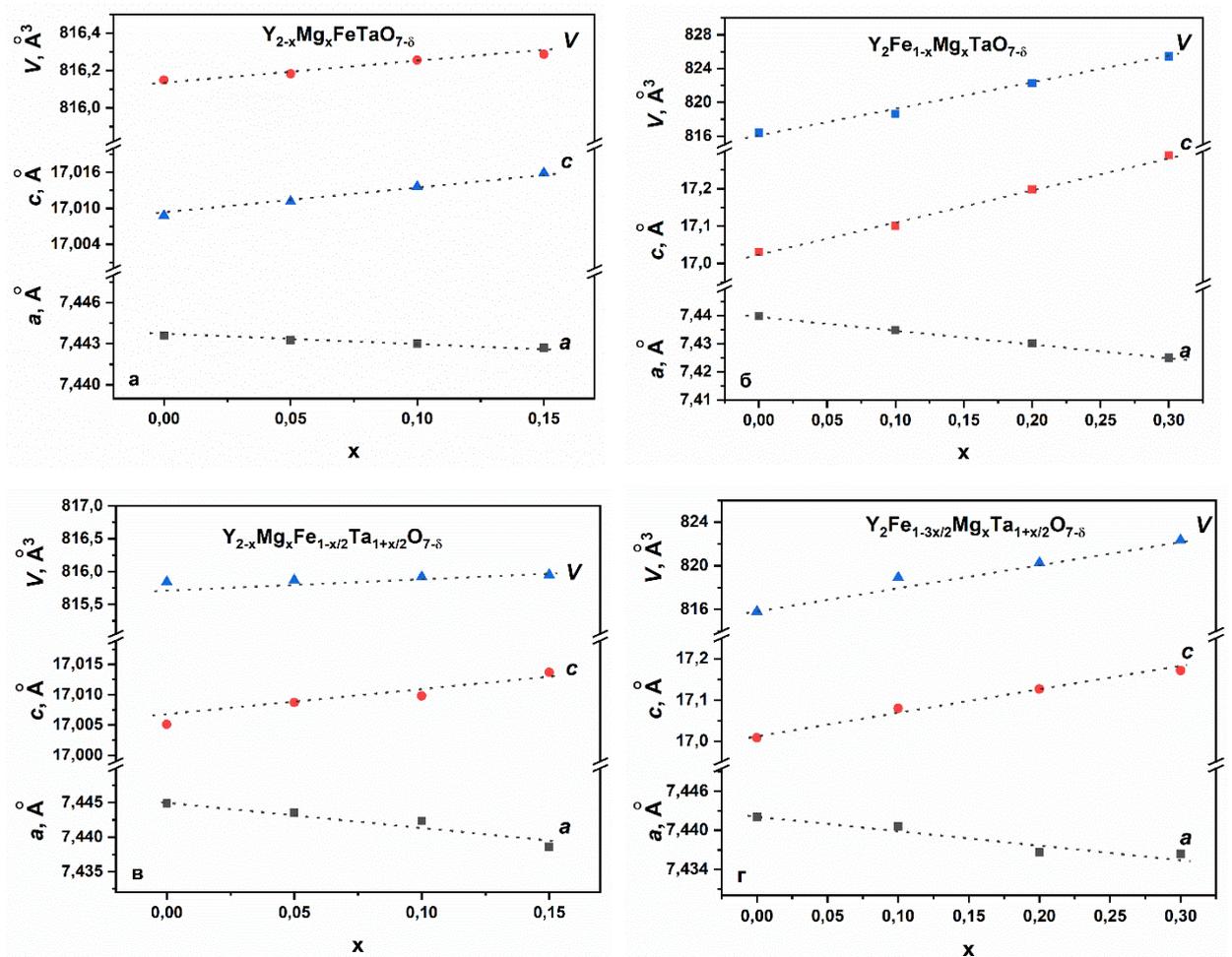


Рис. 43. Зависимость параметров и объема кристаллической ячейки магний содержащих твердых растворов от степени замещения  $x$  в предположении пр. гр.  $P3_121$

Таблица 11. Параметра и объем ячейки синтезированных твердых растворов вдоль различных сечений. Расчет проводили методом Ле Беля.

Степень замещения $x$	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	GOF
$\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$					
0	$R\bar{3}$	7.45186(6)	16.9971(2)	817.398(16)	1.06
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$					
0	$R\bar{3}$	7.58336(8)	17.1483(3)	854.031(19)	1.09
$\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$					
0.05	$P3_121$	7.44323(6)	17.01114(18)	816.182(12)	0.76
0.10	$P3_121$	7.44302(7)	17.0136(2)	816.255(14)	0.90
0.15	$P3_121$	7.4427(1)	17.0159(2)	816.286(14)	1.28
$\text{Y}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$					
0.1	$P3_121$	7.43491(6)	17.10052(19)	818.638(13)	0.83
0.15	$P3_121$	7.42911(11)	17.2056(5)	822.38(3)	1.06
0.2	$P3_121$	7.43024(9)	17.1981(4)	822.27(2)	1.27
0.3	$P3_121$	7.42501(17)	17.2887(5)	825.44(4)	1.41
$\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$					
0.05	$P3_121$	7.44354(5)	17.00870(17)	816.133(11)	0.81
0.10	$P3_121$	7.44233(5)	17.00978(16)	815.918(11)	0.79
0.15	$P3_121$	7.43858(7)	17.0137(2)	815.285(15)	0.94
$\text{Y}_2\text{Fe}_{1-3/2x}\text{Mg}_x\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$					
0.1	$P3_121$	7.44064(7)	17.0801(3)	818.920(17)	0.95
0.2	$P3_121$	7.43668(7)	17.1267(3)	820.281(17)	0.93
0.3	$P3_121$	7.43639(9)	17.1717(3)	822.373(19)	0.90
0.4	$P3_121$	7.43592(10)	17.1926(4)	823.27(2)	0.70
$\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{FeTaO}_7$					
0.025	$P3_121$	7.44855(9)	17.0181(3)	817.68(2)	1.96
0.05	$P3_121$	7.44899(7)	17.0194(2)	817.846(16)	1.53
0.075	$P3_121$	7.44630(7)	17.0310(3)	817.810(17)	1.55
$\text{Sm}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_7$					
0.075	$P3_121$	7.57919(5)	17.15805(18)	853.579(12)	1.31

На примере  $Y_2FeTaO_7$  нами показано, что твердые растворы существуют в широкой области составов вдоль сечений:  $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$  ( $x=0-0.15$ ),  $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$  ( $x=0-0.15$ ),  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) и  $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ). Анализ данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения методом Ле Бея показал (рис. 42, 43, 1П, таблица 11), что все синтезированные твердые растворы обладают пирохлороподобной слоистой структурой (пр. гр.  $P3_121$ ), являющейся результатом ромбоэдрического искажения структуры  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ).

Ионы  $Ca^{2+}$  имеют существенно больший радиус по сравнению с  $Mg^{2+}$ , поэтому образование твердого раствора в данном случае возможно только путем вхождения кальция в позиции иттрия. Было показано, что  $Y_{2-x}Ca_xFeTaO_{7-\delta}$  реализуется в диапазоне  $x=0-0.075$  (рис. 44). Его структура также описывается пр. гр.  $P3_121$ . Твердые растворы на основе  $Y_2FeTaO_7$  с ионом  $Sr^{2+}$  не существуют.

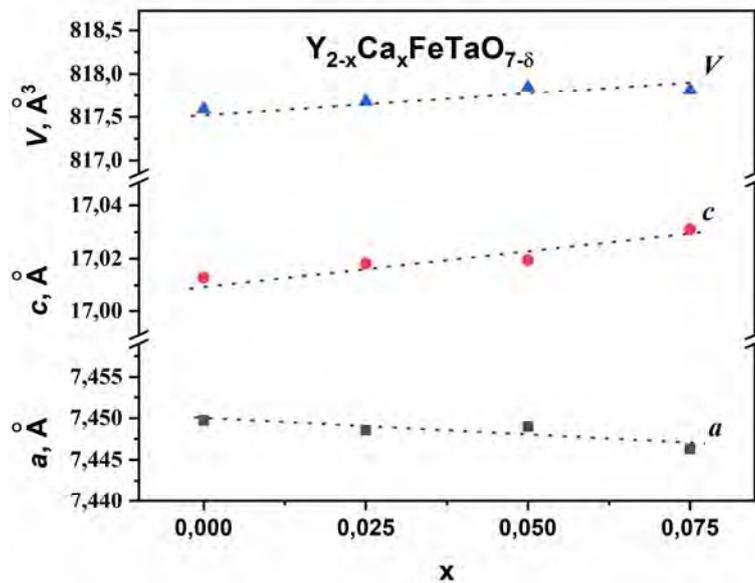


Рис. 44. Зависимость параметров кристаллической ячейки  $Y_{2-x}Ca_xFeTaO_{7-\delta}$  от степени замещения  $x$  в предположении пр. гр.  $P3_121$ .

В параграфе 3.2.1. было показано, что, в отличие от  $Y_2FeTaO_7$ , соединение  $Sm_2FeTaO_7$  испытывает полиморфный переход (пр. гр.  $R\bar{3} \rightarrow$  пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) в области  $1200^\circ\text{C}$ . Поэтому фазовые равновесия в субсолидусной

области вдоль сечения  $\text{Sm}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$  описываются более сложной картиной (рис. 45). Твердый раствор существует в диапазоне  $x = 0 - 0.6$ . Причем, в низкотемпературной области его структура описывается пр. гр.  $P3_121$ , а в высокотемпературной - пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ . Также установлено, что твердые растворы на основе  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не реализуются.

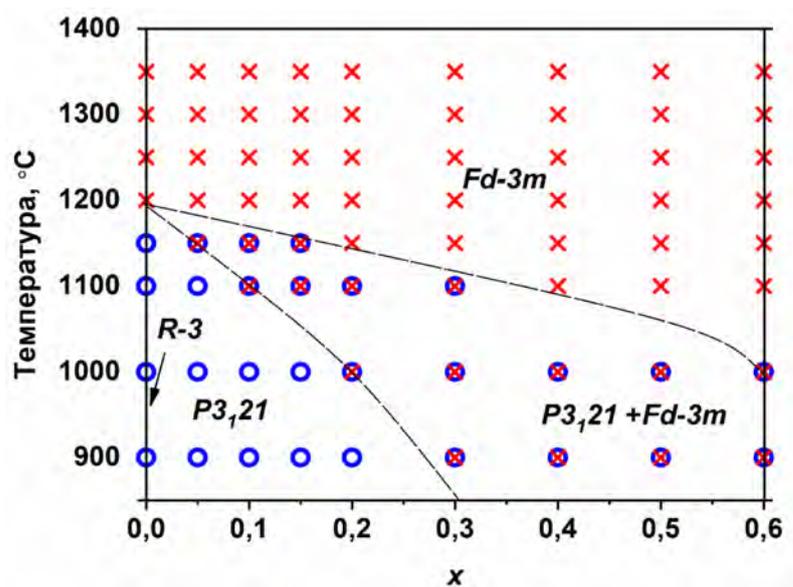


Рис. 45. Схема политермического разреза вдоль сечения  $\text{Sm}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$  в диапазоне температур 900-1400°C.

### 3.2.4. Изучение особенностей трансформации структуры твердых растворов на основе $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ методами КР и мессбауэровской спектроскопии

Анализ КР - спектров синтезированных Mg- и Ca-содержащих твердых растворов и обогащенных железом твердых растворов  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  подтвердило близость их структур к стехиометрическому соединению  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ . Во всех спектрах присутствует один и тот же набор полос (рис. 46). К сожалению, исследования порошкообразных образцов не позволяют получить надежное распределение всех наблюдаемых колебательных мод. Поэтому отнесение полос в КР-спектре проведено нами путем сравнения

наших экспериментальных данных со спектрами других сложных оксидов [118–121].

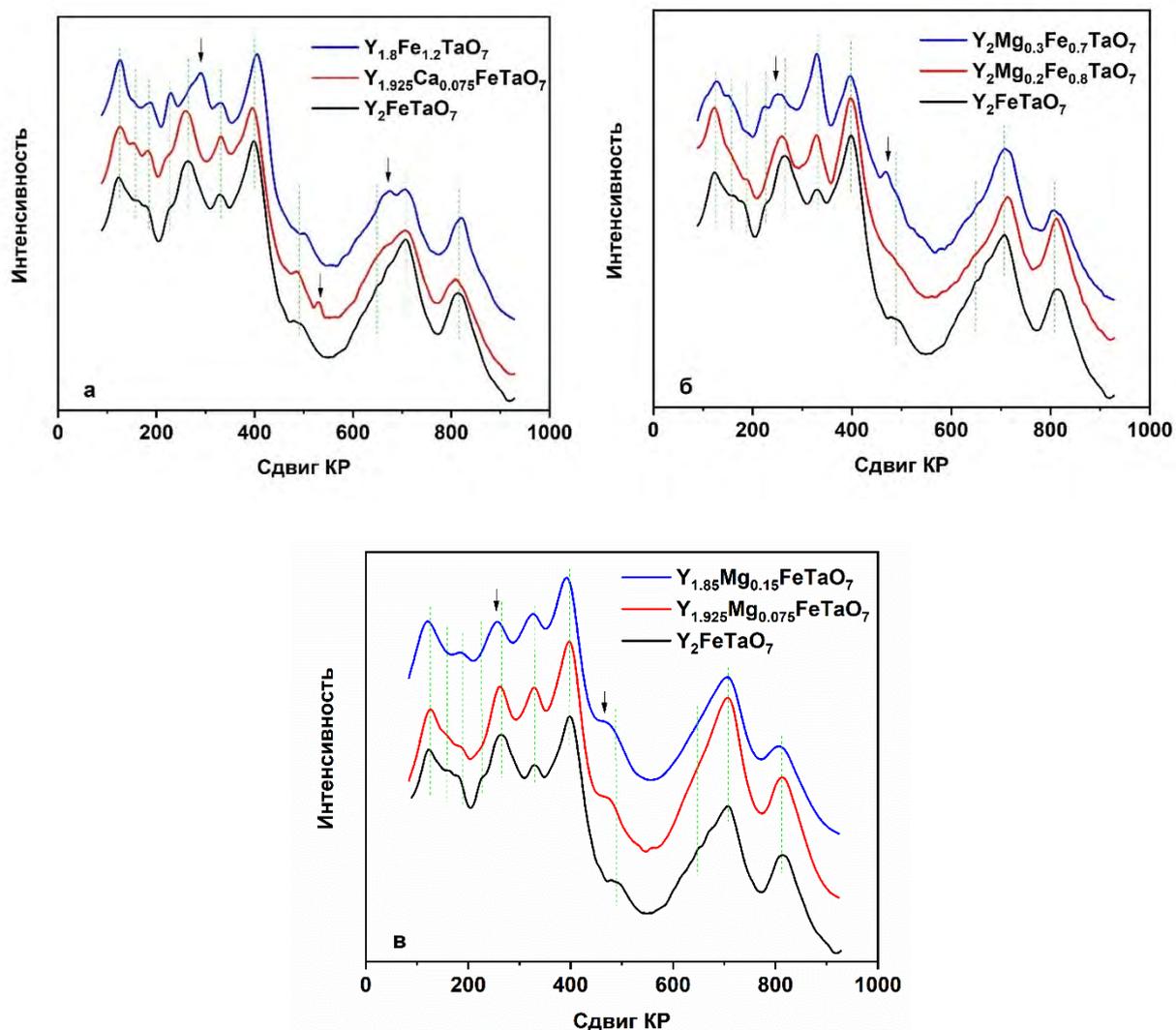


Рис. 46. КР - спектры твердых растворов на основе  $Y_2FeTaO_7$ .

Полосы с максимумами около  $120$ ,  $165$  и  $186\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям решетки, связанными с ионами  $Y$ . Наблюдаемые в диапазоне  $200$ – $450\text{ см}^{-1}$  полосы обусловлены, главным образом, деформационными колебаниями  $O-Ta-O$ . Поэтому смещение максимума полосы при  $260\text{ см}^{-1}$  в область меньших волновых чисел в образцах твердых растворов можно отнести за счет искажения  $TaO_6$  октаэдров. Дополнительную полосу с максимумом при  $290\text{ см}^{-1}$  в спектре  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  следует отнести к деформационному колебанию  $FeO_6$  октаэдров, концентрация которых в этом

образце выше, чем в остальных. В области  $360\text{ см}^{-1}$  свой вклад в спектры Mg – содержащих образцов могут вносить деформационные колебания O–Mg–O. Полосы с волновыми числами выше  $450\text{ см}^{-1}$  обусловлены различными колебательными модами, в том числе растяжением связей Ta–O. К этим колебаниям следует отнести полосы при  $490$ ,  $630\text{--}670$  и  $790\text{--}830\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $470\text{ см}^{-1}$ , появляющаяся в Mg-содержащих образцах обусловлена колебаниями по связи Mg–O. Известно, что для спектров ферритов характерно присутствие интенсивной полосы в области  $640\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , поэтому увеличение концентрации железа в образце  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$  привело к росту интенсивности в этой области.

Таким образом, отличия КР-спектров Mg-содержащих твердых растворов от  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  заключаются в незначительном сдвиге максимумов полос, связанном с искажением октаэдров  $(\text{Fe}/\text{Ta})\text{O}_6$ , и появлением дополнительных полос, вероятно, обусловленных появлением новых Mg- (Ca-) центрированных структурных групп или разрешением колебательных мод, запрещенных правилами отбора в более высокосимметричной структуре  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ . К подобным колебаниям можно отнести полосы при  $290$  и  $670\text{ см}^{-1}$  в  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ , при  $530$  и  $670\text{ см}^{-1}$  в  $\text{Y}_{1.925}\text{Ca}_{0.075}\text{FeTaO}_{7-\delta}$  и  $470\text{ см}^{-1}$  в Mg-содержащих образцах.

В то же время, несмотря на близость структур твердых растворов и стехиометрического соединения существенным различием является увеличение количества неэквивалентных кристаллографических позиций, заселенных ионами железа в слое Fe/Ta–O полиэдров, с 2 до 3. Это хорошо иллюстрируют Мессбауэровские спектры (рис. 47). В таблице 12 приведены параметры ионов железа в синтезированных Mg- и Ca-содержащих твердых растворах в сравнении с ранее изученными  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$  и  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ .

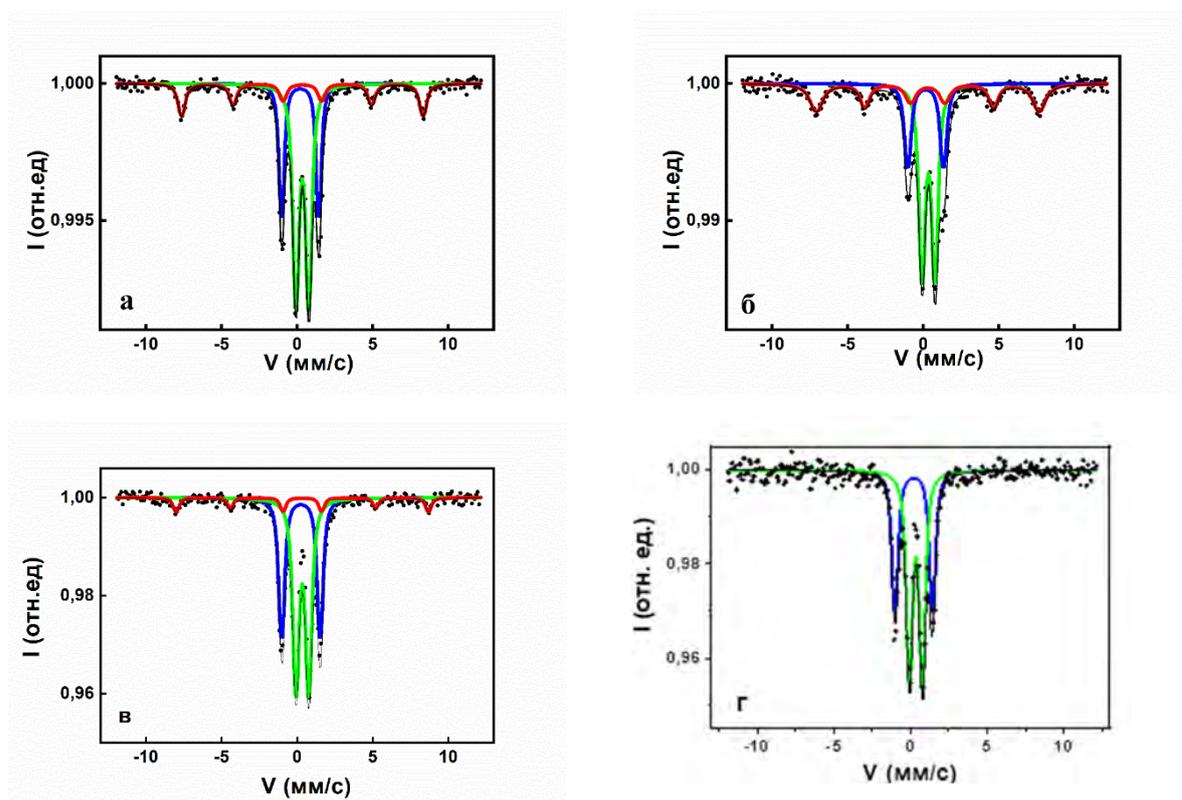


Рис. 47. Мессбауэровские спектры твердых растворов  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$  (а),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (б),  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  (в) в сравнении с  $Y_2FeTaO_7$  (г) при 300 К.

Спектры всех твердых растворов независимо от состава содержат три компоненты: два дублета и секстет. Как видно из таблицы 12, для всех твердых растворов величины изомерного сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta$  дублета, соответствующего позиции Fe1 (рис. 48), указывают на отличное от октаэдрического кристаллическое окружение иона железа, а также смешанное зарядовое состояние ионов железа в этой позиции -  $Fe^{3/+4}$ . Данная позиция соответствует катиону в окружении восьми атомов кислорода и присутствует как в структурах с пр. гр.  $R\bar{3}$ , так и с пр. гр.  $P3_121$ . Значения изомерных сдвигов  $\delta$  для второго дублета (позиция Fe3) и секстета (Fe2) в спектрах Mg-и Ca-содержащих твердых растворов и образцов сравнения соответствуют октаэдрическому окружению ионов железа в высокоспиновом состоянии [122].

Таблица 12. Параметры ионов железа в твердых растворах на основе  $Y_2FeTaO_7$ , полученные из Мессбауэровских спектров при  $T = 300$  К.

Образец	Форма Fe	Позиция	КЧ	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$H_{in}$ ,	А
				$\pm 0.03$ , мм/с			$\pm 0.5$ , Тл	
$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$ пр. гр. $P3_121$	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	3b (Fe1)	8	0.17	2.40	0.45	-	0.22
	$Fe^{3+}$ - магнитн.	3b (Fe2)	6	0.32	0.09	0.66	45.6	0.32
	$Fe^{3+}$ - парамаг.	6c (Fe3)	6	0.35	0.87	0.43	-	0.46
$Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$ пр. гр. $P3_121$	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	3b (Fe1)	8	0.20	2.48	0.37	-	0.27
	$Fe^{3+}$ - магнитн.	3b (Fe2)	6	0.34	0.06	0.46	49.3	0.21
	$Fe^{3+}$ - парамаг.	6c (Fe3)	6	0.36	0.87	0.41	-	0.52
$Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$ пр. гр. $P3_121$	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	3b (Fe1)	8	0.23	2.54	0.40	-	0.38
	$Fe^{3+}$ - магнитн.	3b (Fe2)	6	0.35	0.13	0.36	51.4	0.09
	$Fe^{3+}$ - парамаг.	6c (Fe3)	6	0.36	0.90	0.41	-	0.53
$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ пр. гр. $P3_121$	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.	3b (Fe1)	8	0.26	2.41	0.49	-	0.41
	$Fe^{3+}$ - магнитн.	3b (Fe2)	6	0.40	0.19	0.26	51.8	0.20
	$Fe^{3+}$ - парамаг.	6c (Fe3)	6	0.36	0.87	0.41	-	0.39
$Y_2FeTaO_7$ пр. гр. $R\bar{3}$	$Fe^{3+\delta}$ - парамаг.		8	0.24	2.49	0.41	-	0.42
	$Fe^{3+}$ - парамаг.		6	0.36	0.87	0.40	-	0.58

Примечание:  $\delta$  – изомерный сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление;  $H_{in}$  – внутреннее магнитное поле на ядре  $^{57}Fe$ ,  $\Gamma$  – ширина линии, А – относительное содержание;  $Fe^{3+\delta}$  смешанно-зарядовое состояние между  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ .

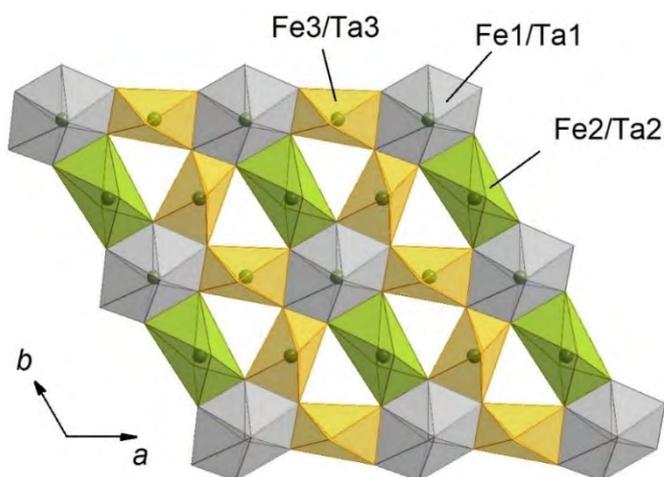


Рис. 48. Структура слоя полиэдров Fe/Ta–O твердых растворов на основе  $Y_2FeTaO_7$  (пр. гр.  $P3_121$ ).

Известно, что квадрупольное расщепление является результатом взаимодействия квадрупольного момента ядра иона железа с градиентом ядерного электрического поля, и определяется положением иона  $\text{Fe}^{3+}$  относительно центра октаэдра [123]. Для всех образцов твердых растворов величины квадрупольного расщепления  $\Delta$  для позиции Fe3 совпадают, что говорит об идентичном окружении ионов железа в этой позиции во всех образцах. Позиции Fe2 в Мессбауэровских спектрах (рис. 48) соответствует магнитный секстет, что указывает на магнитное упорядочение ионов в этой позиции при комнатной температуре. Обращает на себя внимание заметное увеличение сверхтонкого магнитного поля  $H_{in}$  в ряду  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_{7-\delta} < \text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_{7-\delta} < \text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ , связанное с увеличением количества железа в образцах (таблица. 12).

Таким образом, анализ структурных изменений твердых растворов на основе  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  показал, что любые отклонения от стехиометрического состава (вхождение Mg, Ca или дополнительных атомов Fe) приводят к одинаковым изменениям структуры, а именно, к ромбоэдрическому искажению структуры, понижению симметрии кристаллической решетки и переходу к пр. гр.  $P3_121$ .

### 3.2.5. Исследование твердых растворов на основе $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ методом XANES

Компенсация заряда при гетеровалентном замещении катионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  двухвалентными ионами в  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  может происходить как путем увеличения доли ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , существование которого в  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  было показано ранее двумя независимыми методами XANES и Мессбауэровской спектроскопией (параграф 3.1.1.), так и за счет увеличения доли  $\text{Ta}^{5+}$ . Для решения данного вопроса было проведено исследование  $\text{Y}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  методом XANES. FeO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были взяты в качестве образцов сравнения (рис. 49). Основной максимум обусловлен дипольным переходом  $1s \rightarrow 4p$ . Менее интенсивный пик в низкоэнергетической области связан с

квадрупольным переходом  $1s \rightarrow 3d$ . Положение этих переходов зависит от степени окисления ионов железа [96]. В спектрах  $Y_2FeTaO_7$  и всех изучаемых твердых растворах на его основе эта полоса лежит очень близко к спектру  $Fe_2O_3$ , но наблюдаемый сдвиг в область больших энергий свидетельствует о присутствии в этих образцах, наряду с  $Fe^{3+}$ , ионов  $Fe^{4+}$ . Различия содержания  $Fe^{4+}$  в твердых растворах в зависимости от степени замещения можно проследить по смещению полосы перехода  $1s \rightarrow 3d$ . Считается, что этот переход более чувствителен к степени окисления железа [96]. Исходя из этого, в образцах  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  содержание  $Fe^{4+}$  является наибольшим среди всех исследованных образцов. Для твердых растворов  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$  наблюдается снижение доли  $Fe^{4+}$  с ростом  $x$ . Эта тенденция наблюдается и для полосы основного пика, хотя и менее выражена. В целом, спектры изучаемых образцов аналогичны спектрам  $SrFeO_{3-\delta}$  и  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  для  $x = 1/3-2/3$  [14-16], в которых железо присутствует в смешанном состоянии  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ , а также изученным ранее спектрам  $Sm_2FeTaO_7$  (рис. 23).

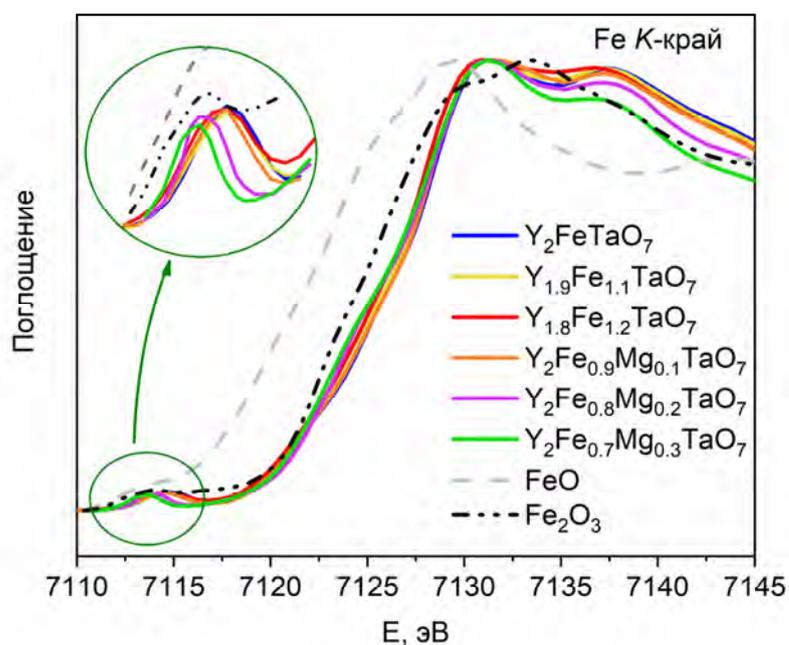


Рис. 49. Нормализованный XANES спектр твердых растворов на основе  $Y_2FeTaO_7$  на  $K$ -крае Fe. На вставке приведена область  $1s \rightarrow 3d$  перехода.

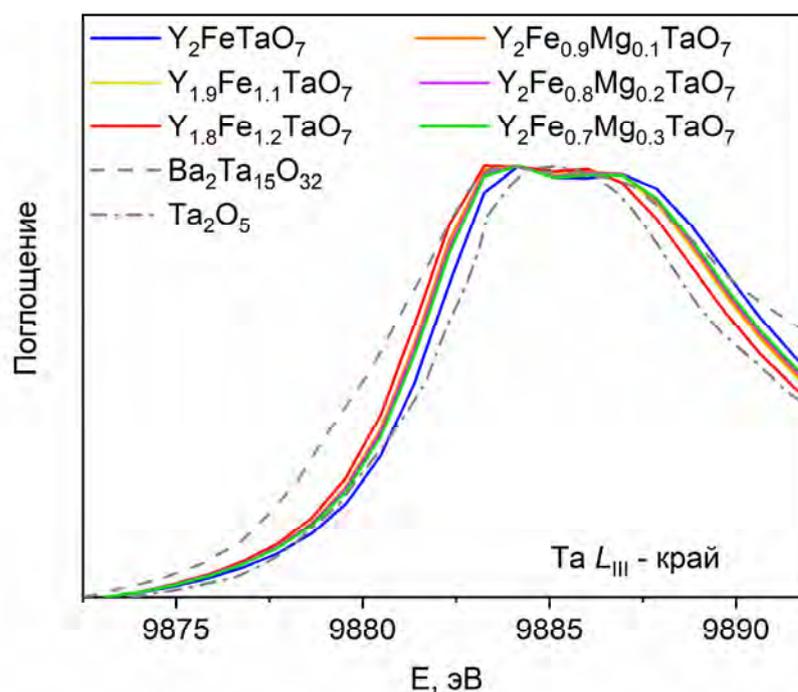


Рис. 50. Нормализованный XANES спектр твердых растворов на основе  $Y_2FeTaO_7$  на  $L_{III}$ -крае Ta. Для сравнения представлены спектры  $Ba_2Ta_{15}O_{32}$  ( $Ta^{4+}$ ) и  $Ta_2O_5$  ( $Ta^{5+}$ ) по данным [124].

Ответ на вопрос о зарядовой компенсации ионов  $Fe^{4+}$  дают XANES-спектры на  $L_{III}$ -крае Ta (Рис. 6). Для сравнения на рисунке приведены спектры соединений  $Ba_2Ta_{15}O_{32}$  и  $Ta_2O_5$ , в которых тантал находится в виде  $Ta^{4+}$  и  $Ta^{5+}$ , соответственно [124]. Смещение полосы  $L_{III}$ -края Ta в спектрах всех исследованных образцов в низкочастотную область относительно спектра  $Ta_2O_5$  указывает на присутствие в них некоторой доли ионов  $Ta^{4+}$ . При этом можно отметить, что любое отклонение от стехиометрического состава  $Y_2FeTaO_7$  приводит к росту количества ионов  $Ta^{4+}$ . Максимальное содержание  $Ta^{4+}$  наблюдается в образце  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ , в котором обнаружено наибольшее содержание  $Fe^{4+}$ . Таким образом, электронейтральность кристаллической решетки  $Y_2FeTaO_7$  и твердых растворов на его основе, содержащих ионы  $Fe^{4+}$ , может обеспечиваться присутствием  $Ta^{4+}$ .

### 3.2.6. Положение ионов Mg в кристаллической решетке твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$

Величина ионного радиуса  $Mg^{2+}$  позволяет предположить возможность его вхождения как в позиции иттрия, так и железа. При выборе составов изучаемых твердых растворов нами были учтены оба варианта. Однако, как видно из таблицы 10, вхождение магния независимо от выбранного сечения вызывает изменения кристаллической решетки схожие с наблюдаемыми для твердого раствора  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$  переход к пр. гр.  $P3_121$ , монотонное уменьшение параметра  $a$ , определяемого геометрией слоя Fe/Ta–O полиэдров, и рост параметра  $c$ , зависящего от расстояния между этими слоями. Однотипность структурных изменений косвенно подтверждается близкими параметрами мессбауэровских спектров образцов твердых растворов, состав которых соответствует различным сечениям. Подобные результаты маловероятны для различных механизмов замещения, что указывает на существование единственно возможного положения магния в кристаллической решетке твердого раствора на основе  $Y_2FeTaO_7$ . Данный вопрос не является тривиальным. Предположение о том, что ионы  $Mg^{2+}$  независимо от состава занимает только позиции  $Y^{3+}$  не верно, т.к. в этом случае часть крупных ионов  $Y^{3+}$  ( $R_{Y^{3+}} = 0.9 \text{ \AA}$  [125]) должна занять позиции существенно меньших по радиусу ионов  $Fe^{3+}$  ( $R_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ ) и  $Ta^{5+}$  ( $R_{Ta^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$ ) в твердых растворах  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$  и  $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$ . Вхождение  $Mg^{2+}$  ( $R_{Mg^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) в одну из позиций слоя Fe/Ta–O полиэдров более вероятно. Для установления возможной позиции  $Mg^{2+}$  были рассмотрены изменения в распределении ионов железа с ростом концентрации магния на примере твердого раствора  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$ .

Анализ интенсивности полос в XANES спектре Fe на  $K$ -крае рентгеновского поглощения позволяет получить дополнительную информацию о координации ионов железа. Известно [126–128], что интенсивность перехода  $1s \rightarrow 4p$  падает при уменьшении КЧ

(координационного числа) ионов железа. На рисунке 49 видно, что синтезированные твердые растворы можно расположить в ряд по интенсивности полосы перехода  $1s \rightarrow 4p$ :  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7 > Y_{1.9}Fe_{1.1}TaO_7 > Y_2FeTaO_7 > Y_2Fe_{0.9}Mg_{0.1}TaO_{7-\delta} > Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$ . При этом интенсивности полос в спектрах  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ ,  $Y_{1.9}Fe_{1.1}TaO_7$  и  $Y_2FeTaO_7$  отличаются незначительно в отличие от спектров Mg-содержащих твердых растворов. Поскольку в кристаллической решетке  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$  ионы железа могут занимать одну 8-координированную и две 6-координированные позиции, то снижение интенсивности перехода указывает на уменьшение заселенности железом 8-координированной позиции с ростом  $x$ .

Для расчета заселенности катионами железа позиций в слое воспользуемся ранее полученными нами данными. Мессбауэровские спектры позволяют определить количество атомов железа в каждой позиции относительно общего содержания железа в образце. В структуре, описываемой пр. гр.  $R\bar{3}$  ( $Y_2FeTaO_7$ ), соотношение катионов, находящихся в 8- и 6-координированных позициях, соответствует 1 : 3 (таблица 13). Для пр. гр.  $R3_121$  (твердые растворы) соотношение катионов в 8- и двух 6-координированных позициях, соответствует 1 : 1 : 2. Поэтому, зная отношение количества железа к другим катионам, нетрудно определить заселенность железом каждой позиции. Для сравнения в таблице 13 приведены рассчитанные данные для изоструктурного  $Y_2FeTaO_7$  соединения  $Sm_2FeTaO_7$ . Видно, что заселенности железом позиций в соединениях стехиометрического состава  $Y_2FeTaO_7$  и  $Sm_2FeTaO_7$  совпадают. При этом железо распределено по позициям неравномерно. Наибольшей степенью заселенности железом более 0.8 отличается 8-координированная позиция  $3a$ . Увеличение количества железа в твердом растворе  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  приводит к практически полному вытеснению из 8-координированной позиции атомов тантала. Заполнение железом позиции соответствует 0.98. Однако вхождение  $Mg^{2+}$ , независимо от того, какому сечению соответствует состав образца  $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$  или  $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$ , приводит к существенному снижению степени заполнения

этой позиции железом. Величины заселенности для образцов  $Y_2FeTaO_7$  и  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  с одинаковым содержанием железа также сильно отличаются, 0.84 и 0.54 соответственно. Рассчитанные таким образом данные по распределения ионов железа по 8-координированным позициям полностью согласуются с результатами анализа полосы перехода  $1s \rightarrow 4p$  в XANES спектрах на  $K$ -крае Fe.

Таблица 13. Распределение ионов железа по позициям в слое Fe/Ta–O полиэдров.

Образец	Позиция	КЧ	$A^*$ , $\pm 0.05$	Суммарное кол-во атомов в позиции, %	Заселенность позиций атомами Fe, $\pm 0.05$
$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$ пр. гр. $P3_121$	3b (Fe1)	8	0.22	25	0.31
	3b (Fe2)	6	0.32	25	0.45
	6c (Fe3)	6	0.46	50	0.32
$Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$ пр. гр. $P3_121$	3b (Fe1)	8	0.27	25	0.54
	3b (Fe2)	6	0.21	25	0.42
	6c (Fe3)	6	0.52	50	0.52
$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$ пр. гр. $P3_121$	3b (Fe1)	8	0.41	25	0.98
	3b (Fe2)	6	0.20	25	0.48
	6c (Fe3)	6	0.39	50	0.47
$Y_2FeTaO_7$ пр. гр. $R\bar{3}$	3a	8	0.42	25	0.84
	9e	6	0.58	75	0.39
$Sm_2FeTaO_7$ пр. гр. $R\bar{3}$	3a	8	0.40	25	0.80
	9e	6	0.60	75	0.40

\*  $A$  - количество атомов в позиции относительно общего содержания железа в образце по данным мессбауэровской спектроскопии

Полученный результат косвенно указывает на высокую вероятность того, что в кристаллическую решетку твердых растворов ионы  $Mg^{2+}$  входят в 8-координированную позицию Fe1 вытесняя ионы железа. При этом вакансии в позициях иттрия в твердых растворах  $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$ ,  $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$  могут занимать ионы тантала, как это происходит в изученных ранее твердых растворах  $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ . Проверить это предположение прямыми структурными методами не представляется возможным.

### 3.2.7. Магнитные свойства Mg/Ca - твердых растворов на основе $Y_2FeTaO_7$

Для комплексного изучения явления скошенного антиферромагнетизма в магнитно-разбавленных твердых растворах (пр.гр. *P3121*) были выбраны образцы из различных сечений. Магнитные свойства твердых растворов  $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_{7-\delta}$  (1),  $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (2),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$  (3),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_{7-\delta}$  (4),  $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_{7-\delta}$  (5),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (6),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (7), а также  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$  и  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  были охарактеризованы данными измерений ДС намагниченности от температуры,  $M(T)$ , в интервале 2 – 300 К, а также изотермами намагниченности,  $M(H)$ , при  $T=2.3$  и 300 К в полях до  $H=5$  Тл.

На рисунке 51 приведены  $M(T)$  образцов в поле 0.5 Тл. Величины  $M(T)$  плавно увеличиваются с понижением температуры, и какие-либо особенности на кривых не наблюдаются вплоть до самых низких температур. Обращает на себя внимание значительная величина намагниченности при 300 К, увеличивающаяся с возрастанием количества железа в образцах. На рисунке 52 показаны  $M(H)$  для образцов 1-7, которые указывают на ферримагнитное упорядочение указанных образцов уже при комнатной температуре. Следует отметить, что именно по этой причине зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры не описываются законом Кюри-Вейсса.

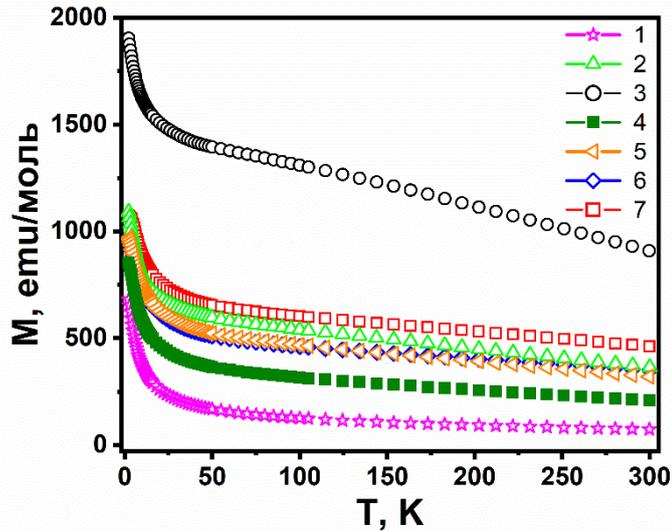


Рис. 51. Температурная зависимость намагниченности в поле  $H=0.5$  Тл для образцов:  $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_{7-\delta}$  (1),  $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (2),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$  (3),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_{7-\delta}$  (4),  $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_{7-\delta}$  (5),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (6),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (7).

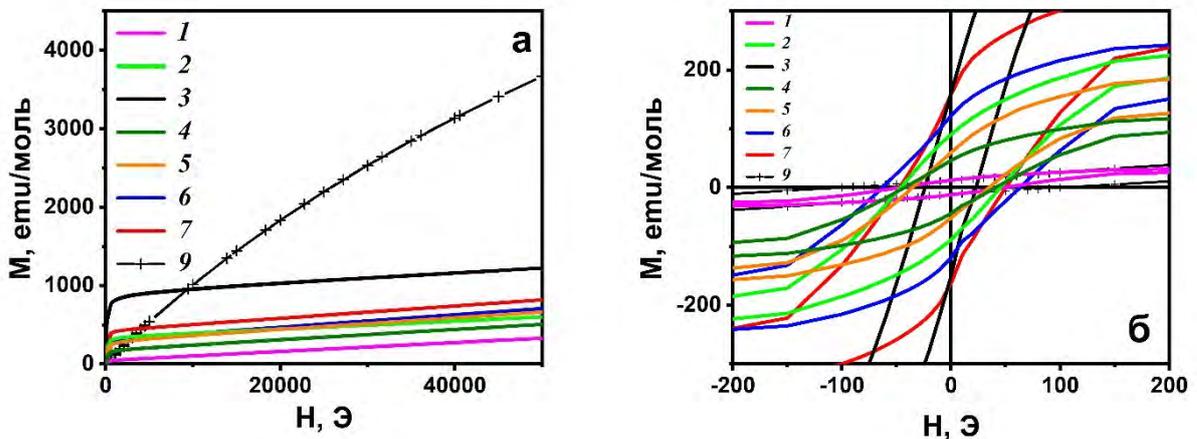


Рис. 52. Полевые зависимости намагниченности для образцов:  $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_{7-\delta}$  (1),  $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (2),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$  (3),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_{7-\delta}$  (4),  $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_{7-\delta}$  (5),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (6),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (7),  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (9) при 300 К в поле до 4.5 Тл (а); гистерезисы в малых полях (б).

Таблица 13. Экспериментальные и расчетные магнитные характеристики Mg-содержащих твердых растворов.

№	Образец	$H_c$ , Э 2.3К	$H_c$ , Э 300К	$M_R$ , emu/mol 2.3К	$M_R$ , emu/mol 300К	$T_g$ , К	$T_{tr}^*$ , К
1	$Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_7$	92	51	23	13	нет	177
2	$Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_7$	136	45	184	92	нет	167
3	$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_7$	200	24	521	160	нет	225
4	$Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_7$	120	43	106	45	2.8	137
5	$Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_7$	184	33	163	60	3.3	219
6	$Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$	189	63	210	123	3.8	216
7	$Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$	148	46	307	160	4.3	268
8	$Y_2FeTaO_7$	57	19	7.8	0.6	4.3	нет
9	$Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$	103	382	12.3	4.8	4.3	нет
10	$Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_7$	49	8	128	39	4.3	130
11	$Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_7$	37	16	10	3	4.3	71

Примечание:  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $M_R$  – остаточная намагниченность,  $T_g$  – температура перехода в состояние спинового стекла,  $T_{tr}$  – переход с переориентацией спинов.  $T_{tr}^*$  – температуры перехода, обусловленные переориентацией спинов, определялись из дифференциальных кривых  $dM/dT(T)$  для ZFC.

Экспериментальные и полученные из расчетов с использованием функции Ланжевена магнитные характеристики приведены в таблице 13. Для сравнения там же приведены магнитные характеристики образцов  $Y_2FeTaO_7$  (8) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (9). Образец 8 (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) является исходным и почти парамагнитен.  $M(H)$  для образца 9 (пр. гр.  $P3_121$ ) приводится для сравнения на рисунке 52а. В твердых растворах со структурой  $P3_121$ , которые образуются в результате частичного замещения катионов в  $Y_2FeTaO_7$  на  $Mg^{2+}$ , ферромагнитные свойства усиливаются по сравнению с  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (9) (рис. 52, таблица 13). Для Mg-содержащих образцов, структура которых претерпела

ромбоэдрическое искажение (пр. гр.  $R\bar{3}121$ ), характерно быстрое насыщение в малых полях, линейное поведение намагниченности при увеличении магнитного поля, достаточно большая остаточная намагниченность ( $M_R$ ) и коэрцитивная сила ( $H_c$ ) при комнатной температуре. Эти свойства указывает на присутствие небольшой ферромагнитной компоненты в преимущественно антиферромагнитной системе, и характеризуют ферримагнетик или скошенный антиферромагнетик с переходом  $T_N$  выше комнатной температуры [129,130]. Аналогичные свойства также наблюдаются в нестехиометричном образце  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (9) (пр. гр.  $R\bar{3}121$ ) (параграф 3.2.2.). На рисунке 53 показаны  $M(H)$  при 2.3 К. Аналогично магнитному поведению при  $T = 300$  К,  $M(H)$  при 2.3 К быстро насыщаются в малых полях, и далее намагниченность возрастает пропорционально величине поля.

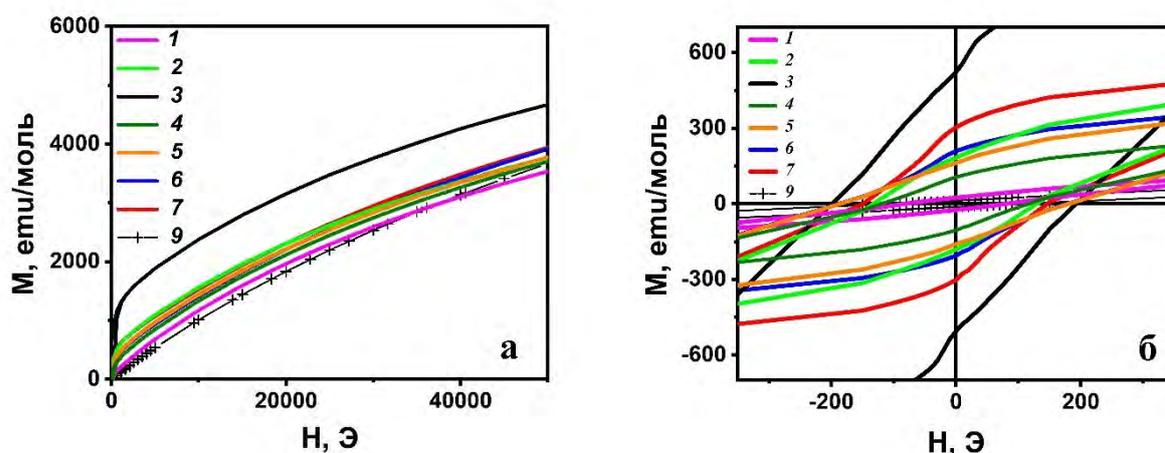


Рисунок 53. Полевые зависимости намагниченности для образцов:  $Y_2Fe_{0.55}Mg_{0.3}Ta_{1.15}O_{7-\delta}$  (1),  $Y_2Fe_{0.625}Mg_{0.3}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (2),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.3}TaO_{7-\delta}$  (3),  $Y_2Fe_{0.7}Mg_{0.2}Ta_{1.1}O_{7-\delta}$  (4),  $Y_2Fe_{0.85}Mg_{0.15}TaO_{7-\delta}$  (5),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_{7-\delta}$  (6),  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (7),  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (9) при 2.3 К в магнитном поле до 5 Тл (а); гистерезисы в малых полях для образцов (б).

Измерения намагниченности в режимах FC-ZFC в слабых полях  $H=100$  Э показали неожиданные результаты. Для всех Mg содержащих образцов 1-7

на температурных зависимостях видно расхождение кривых FC-ZFC, которое начинается примерно от 300 К, причем кривая ZFC лежит ниже FC. На кривых ZFC наблюдаются слабо выраженные максимумы (рис. 54). Температуры переходов магний - содержащих твердых растворов 1-7, определенные из дифференциальных кривых  $dM/dT$ , приведены в таблице 13 и на рисунке 54(б). Можно предположить, что в составах 1-7 наблюдается переход с переориентацией спинов ( $T_{tr}$ ) ниже температуры Нееля ( $T_N$ ). Переходы происходят в области температур  $T_{tr} \sim 167-268$  К и указывают на возможную аналогию переходу Морина, например, в неколлинеарной структуре гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ортоферритах [63,131–134] или в однофазных твердых растворах с моноклинной структурой  $(1-x)\text{BiFeO}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  [135].

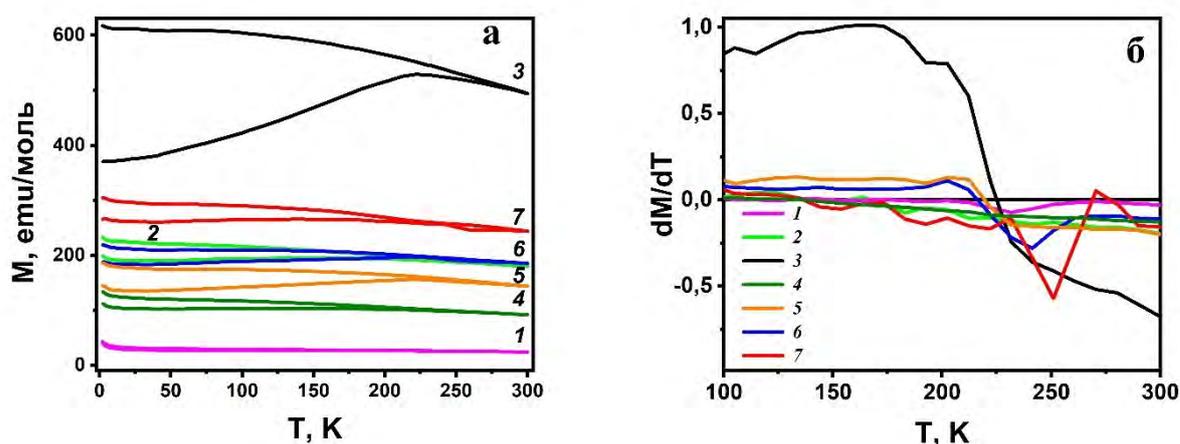


Рис. 54. Температурная зависимость намагниченности для образцов:  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.55}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.15}\text{O}_{7-\delta}$  (1),  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.625}\text{Mg}_{0.3}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_{7-\delta}$  (2),  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{TaO}_{7-\delta}$  (3),  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.2}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_{7-\delta}$  (4),  $\text{Y}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{TaO}_{7-\delta}$  (5),  $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_{7-\delta}$  (6),  $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_{7-\delta}$  (7) в режимах ZFC-FC в поле 100 Э (а); дифференциальные кривые (б). (Разброс значений на кривых  $dM/dT$  вызван слабостью магнитного отклика в поле 100 Э).

Сравнение с литературными данными показывает, что для образцов 1-7 полного коллинеарного АФМ упорядочения спинов при  $T < T_{tr}$  как в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не происходит. Можно сделать вывод, что в результате происходит

переориентация антиферромагнитной и ферромагнитной компоненты, которая возникает при вращении скошенных спинов (кантинга) ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом в магнитном поле происходит переход в упорядоченную магнитную фазу. Это подтверждается ферромагнитными свойствами всех изученных образцов при 2.3 К во всех образцах 1-7, при этом величины значений  $M_R$  и  $H_c$  достаточно велики (рис. 54а, таблица 13).

Для образцов 4-7, в которых концентрация Fe увеличивается от  $x=0.7$  до  $x=1$  (рис. 55, таблица 13), на зависимости действительной части восприимчивости ( $\chi'$ ) от температуры наблюдается слабая зависимость от частоты приложенного поля, хорошо различимый пик при температурах 2.8-4.3 К, но отсутствует смещение максимума пика с повышением температуры, являющееся одним из признаков перехода в спиновое стекло. Для 8 и 9 доказано, что этот пик соответствует переходу в состояние спинового стекла. У образцов 1-3 с меньшим содержанием железа переходов в АС измерениях не обнаружено (таблица 13). Следует отметить, что также как в нестехиометричном образце  $\text{Y}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{TaO}_7$ , в твердых растворах с Mg предполагается существование фрустрированной 2D-подрешетки кагоме, сформированной ионами  $\text{Fe}^{3+}$  связанными АФМ взаимодействиями ближнего порядка. Поэтому наблюдаемые при  $T < 4.3\text{K}$  переходы в образцах с большим количеством железа 4-7 могут быть результатом фрустрации магнитных взаимодействий в такой подрешетке [63]. На основании магнитных данных можно предположить (таблица 13), что, начиная с некоторого критического содержания железа, необходимого для построения в Mg-содержащем твердом растворе значительного количества структурных фрагментов подрешетки кагоме из катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , становится возможным наблюдать эффект фрустрации в предельно низких температурах. Хотя, на самом деле, в изученных твердых растворах, которые являются скошенными антиферромагнетиками с  $T_N > 300\text{ K}$  и обладают тремя магнитными подрешетками, низкотемпературные магнитные свойства обуславливаются

сильной конкуренция АФМ и ФМ магнитных взаимодействий, наблюдающуюся в малых полях при температурах 2.8-4.3 К.

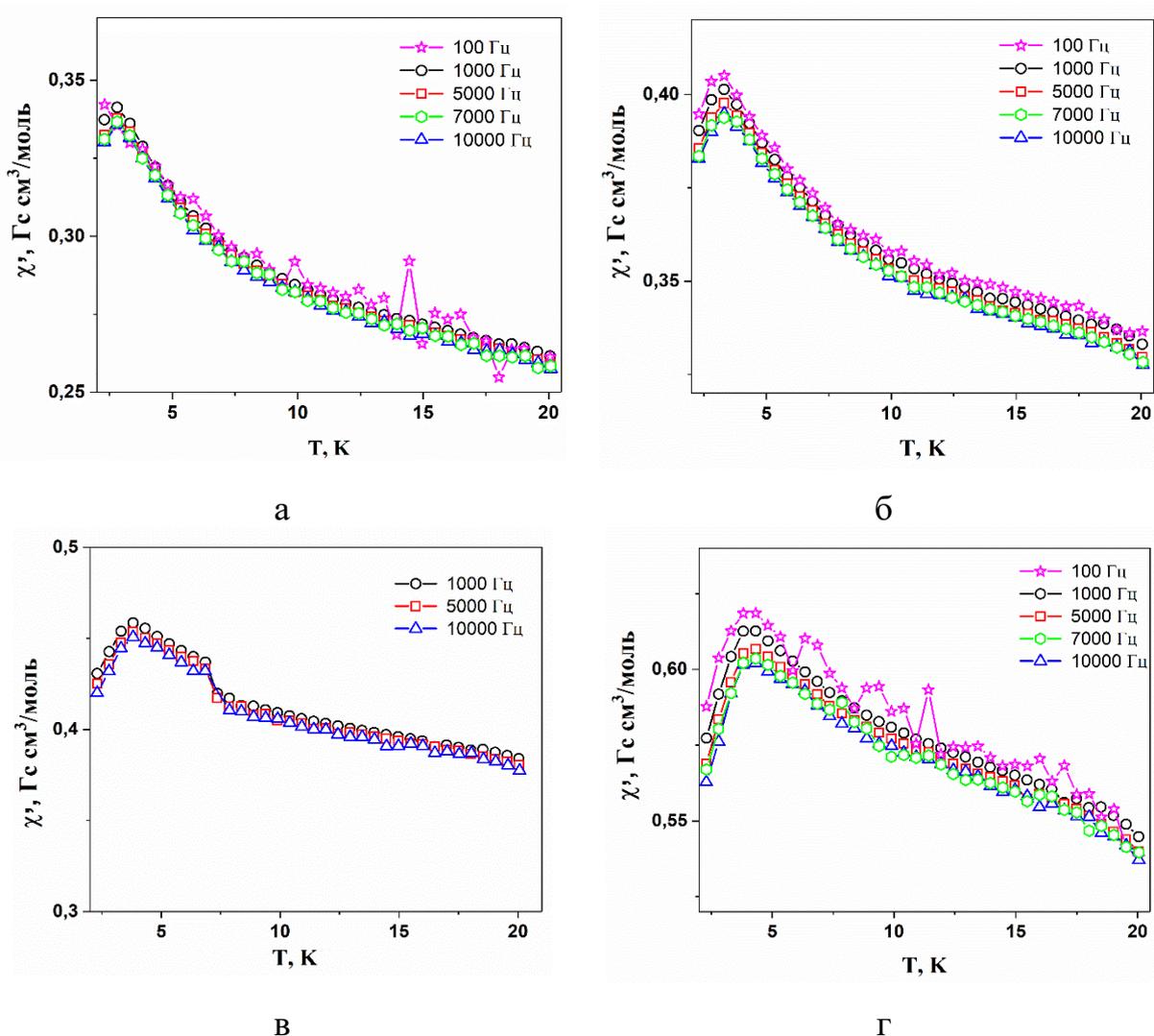


Рис. 55. Действительная  $\chi'$  части АС восприимчивости как функция от температуры, измеренные при различных частотах в отсутствие внешнего магнитного поля для  $\text{Y}_2\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ta}_{1.1}\text{O}_{7-\delta}$  (4) (а);  $\text{Y}_2\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{TaO}_{7-\delta}$  (5) (б);  $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.925}\text{Ta}_{1.075}\text{O}_{7-\delta}$  (6) (в);  $\text{Y}_{1.85}\text{Mg}_{0.15}\text{FeTaO}_{7-\delta}$  (7) (г).

Магнитные свойства твердых растворов  $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$  изучали на примере  $\text{Y}_{1.975}\text{Ca}_{0.025}\text{FeTaO}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_{1.925}\text{Ca}_{0.075}\text{FeTaO}_{7-\delta}$ . Для этих образцов  $M(T)$  магнитном поле  $H = 5000$  Э плавно увеличивается с понижением температуры, однако в  $\text{Y}_{1.925}\text{Ca}_{0.075}\text{FeTaO}_{7-\delta}$  намагниченность при 300 К примерно на порядок

ниже, чем для  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$ , а при  $T_{tr} = 71$  К наблюдается пик, который можно отнести к магнитному переходу АФМ типа (рис. 56а). Переход подтверждается на дифференциальной кривой  $dM/dT$  (рис. 56б), а в самых низких температурах виден переход, наиболее вероятно, в состояние спинового стекла (рис. 56а). По данным Мессбауэровской спектроскопии для  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$ , наблюдается три различные позиции ионов железа, параметры которых при  $T = 300$  К характерны для всех Mg-содержащих твердых растворов со структурой  $P3_121$ . В том числе, позиции Fe2 соответствует магнитный секстет, а величина сверхтонкого магнитного поля в  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$   $H_{in} = 51.4$  Тл близка к  $H_{in} = 49.3$  Тл для  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$  (пр. гр.  $P3_121$ ) (таблица 12). Из этого следует, что в твердых растворах  $Y_{2-x}Ca_xFeTaO_{7-\delta}$  (пр. гр.  $P3_121$ ) магнитное упорядочение (спонтанная намагниченность) существует уже при комнатной температуре так же, как и в Mg-содержащих образцах. Обращает на себя внимание, что при этом заселенность магнитной позиции Fe2 в  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  примерно в 2 раза ниже, чем у  $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_{7-\delta}$ . Приведенные выше данные указывают на ферримагнитное поведение  $Y_{2-x}Ca_xFeTaO_{7-\delta}$ , что подтверждается характерными полевыми зависимостями  $M(H)$ .

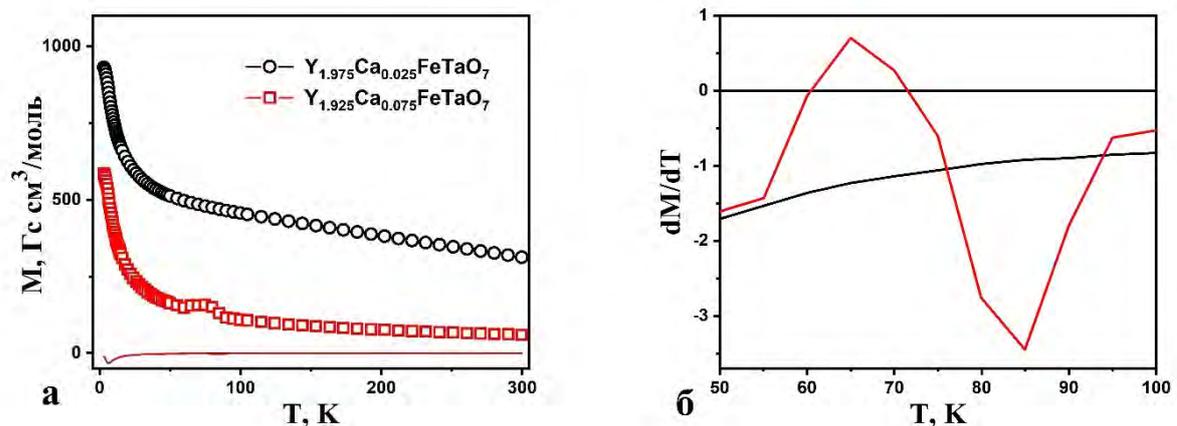


Рис. 56. Температурная зависимость намагниченности в поле 5000 Э для образцов  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$  (а) и  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$ . Дифференциальные кривые  $dM/dT$  (б).

Действительно, намагниченности  $M(H)$   $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$  и  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  характерны для скошенных антиферромагнетиков: быстрое намагничивание в малых полях как при 2.3, так и при 300 К, линейный АФМ вклад, гистерезисы при температурах 300 и 2.3 К, при этом  $M(H)$  не выходит на насыщение вплоть до 5 Тл (рис. 57). Аналогичное поведение  $M(H)$  было отмечено для Mg-содержащих твердых растворов. Хорошо видно, что в  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  ФМ вклад взаимодействий существенно меньше (рис. 57), что подтверждает данные  $M(T)$  в поле  $H = 5000$  Э (рис. 56а). Вероятно, увеличение количества ионов  $Ca^{2+}$  с большим радиусом в позиции  $Y^{3+}$  вызывает дополнительные структурные искажения в слоях октаэдров  $(Fe,Ta)O_6$ . В результате в этом образце наблюдается перераспределение катионов из магнитной позиции Fe2 в позицию Fe1, которая не вносит существенного вклада в суммарную намагниченность (таблица 12). Также, возможно, изменение угла кантинга спинов. Эти два фактора могут приводить к уменьшению ФМ вклада и, в результате, суммарной намагниченности  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  по сравнению с  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$ .

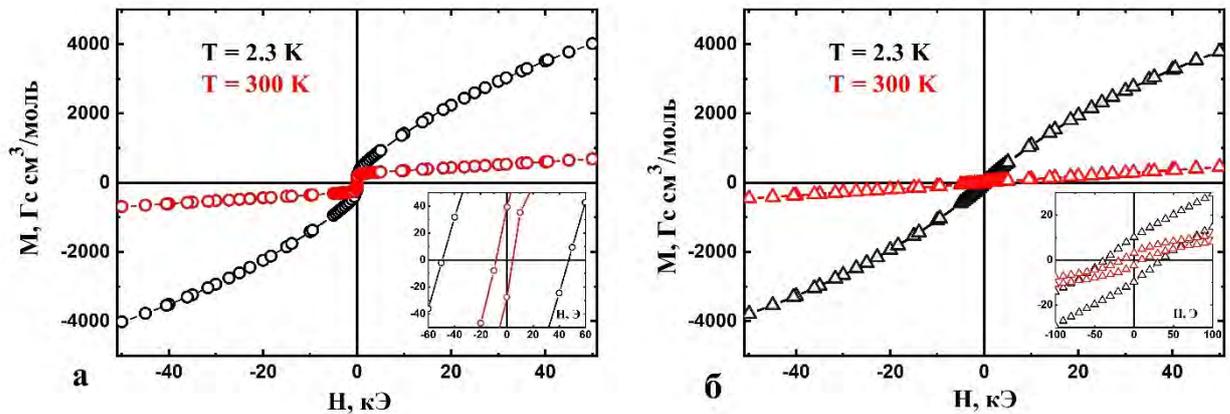


Рис. 57. Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$ :  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$  (а),  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_7$  (б). На вставках  $M(H)$  в малых полях.

Измерения в малых полях  $H = 100$  Э показывают широкий максимум на кривой ZFC в  $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_{7-\delta}$  в интервале  $\sim 200 \div 50$  К, который по

аналогии с Mg-содержащими образцами указывает на переориентационный переход спинов в упорядоченную фазу (рис. 58а). Подтверждением перехода является кривая  $dM/dT$  (рис. 58б) при  $T_{tr} = 131$  К, а также плато намагниченности ниже по температуре, связанное с быстрым намагничиванием в малых полях. Для  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$  обнаруженный при 5000 Э переход,  $T_{tr} = 71$  К, в слабом магнитном поле 100 Э почти не заметен (рис. 58а), однако заметен на дифференциальной кривой ZFC в области 71 К и может также быть связан с переориентацией спинов (рис. 58б). Можно предположить, что, как в ряде других неколлинеарных ферримагнетиков [131–135], в результате второго после  $T_N$  перехода АФМ и ФМ компоненты спинов, меняют направление. При этом спонтанная намагниченность и взаимодействия АФМ типа между параллельными магнитными моментами в соседних магнитных подрешетках сохраняются. Пониженное по сравнению с остальными Mg/Ca-содержащими твердыми растворами (таблица 13) значение  $T_{tr}$  для  $Y_{1.925}Ca_{0.075}FeTaO_{7-\delta}$ , возможно, связано с существенными структурными искажениями в слоях октаэдров, влияющими на угол скоса спинов.

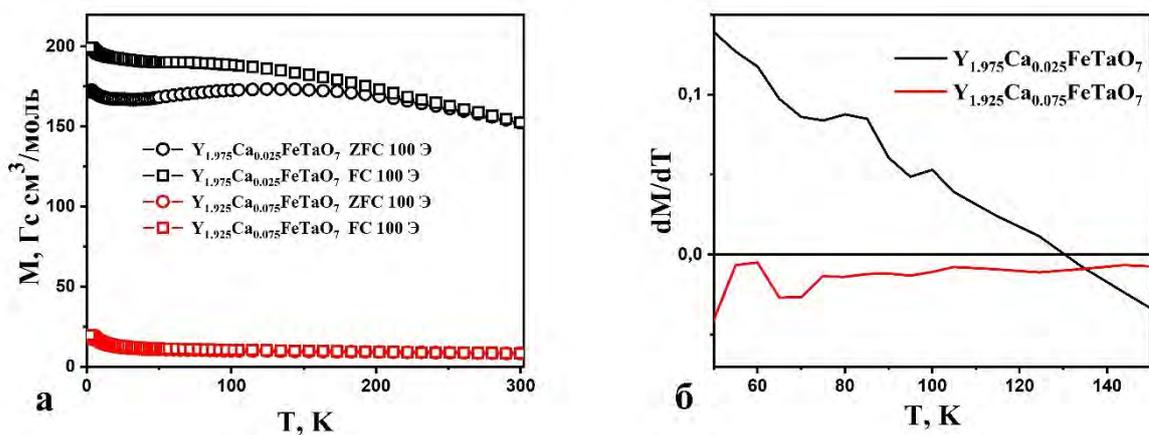


Рис. 58. Температурная зависимость намагниченности в поле  $H = 100$  Э в режиме ZFC - FC (а) и дифференциалы ZFC (б).

Измерения в переменном поле подтверждают конкуренцию АФМ и ФМ магнитных обменных взаимодействий в образцах. В результате фрустрация спиновой системы приводит к переходам в спиновое стекло в обоих образцах при  $T_g = 4.3$  К (рис. 59, 60).

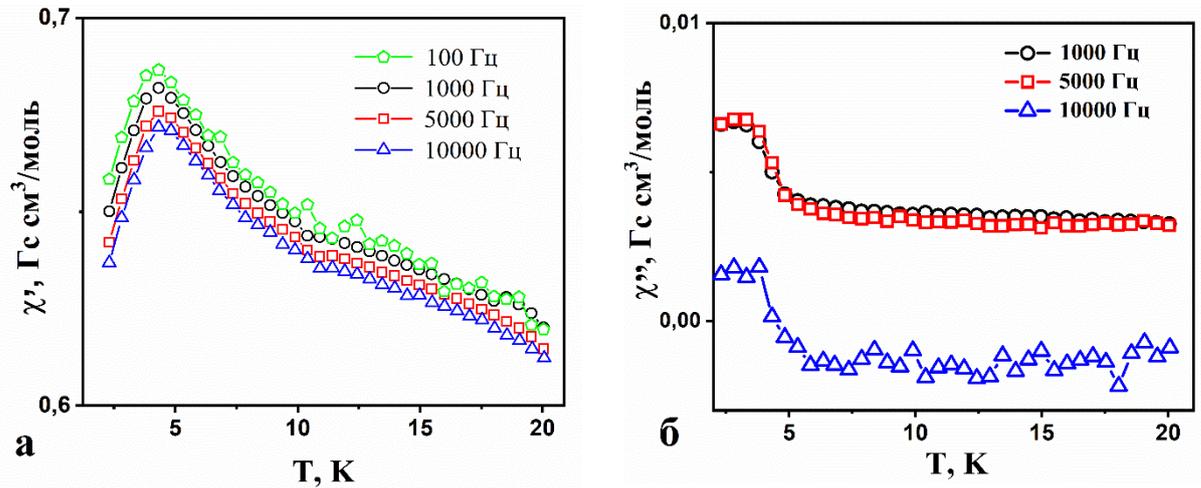


Рис. 59. Температурная зависимость восприимчивости в переменном поле (а) - действительная и (б) - мнимая часть для образца  $\text{Y}_{1.975}\text{Ca}_{0.025}\text{FeTaO}_{7-\delta}$ .

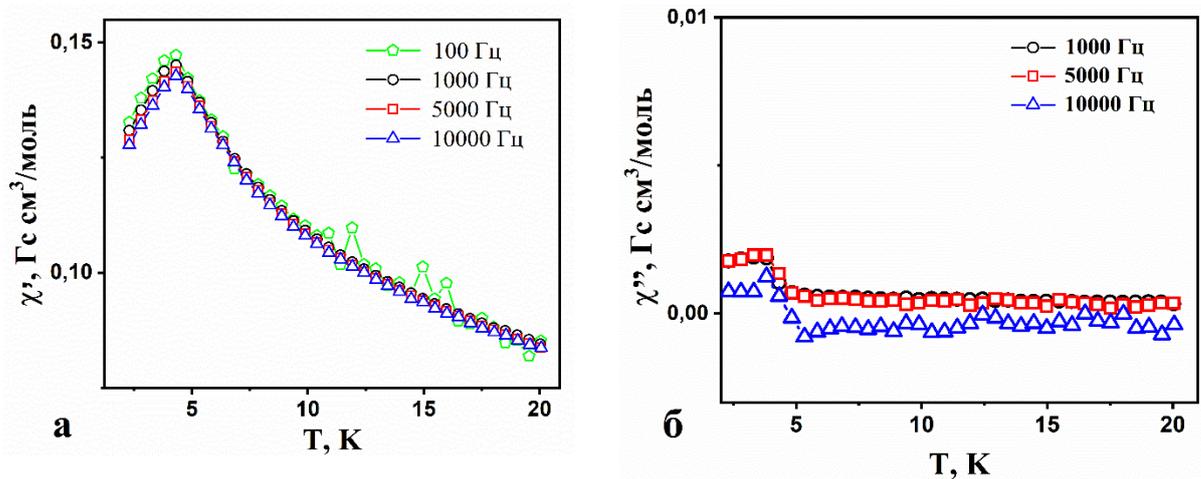


Рис. 60. Температурная зависимость восприимчивости в переменном поле (а) - действительная и (б) - мнимая часть для образца  $\text{Y}_{1.925}\text{Ca}_{0.075}\text{FeTaO}_{7-\delta}$ .

Таким образом, вхождение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллическую решетку  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  приводит к структурному переходу (пр. гр.  $R\bar{3}$   $\rightarrow$  пр. гр.  $P3_121$ ),

аналогичному, обнаруженному нами в Mg-содержащих твердых растворах. В результате магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределяются по трем неэквивалентным позициям. Магнитные свойства в такой спиновой системе описываются антиферромагнитными обменными взаимодействиями между  $\text{Fe}^{3+}$  в соседних октаэдрах, а также слабым ферромагнетизмом, возникающим из-за кантинга спинов. Во всех изученных твердых растворах уже при комнатной температуре наблюдается спонтанная намагниченность, а также изотермы намагниченности  $M(H)$  при 300 и 2.3 К, характерные для скошенных антиферромагнетиков. В каждом образце регистрируются три магнитных фазовых перехода, а именно, антиферромагнитный с  $T_N > 300$  К, переход, обусловленный переориентацией спинов, а также при достаточно большом содержании железа, переход в состояние спинового стекла при  $T_g \leq 4.3$  К. Полученные корреляции структура/магнитные свойства указывают на возможность направленной модификации свойств пироклороподобных соединений для создания новых перспективных материалов на основе скошенных антиферромагнетиков для антиферромагнитной спинтроники.

## Выводы

1. Получены новые данные, основанные на изучении фазовых равновесий, комплексном структурном анализе с использованием методов XANES, Мессбауэровской и КР-спектроскопии, а также исследовании термодинамических и магнитных свойств в широком интервале температур, дополняющие наши знания о функциональных свойствах пироклороподобных соединениях  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ . Установлены корреляции «состав – структура – магнитные свойства», которые являются научной основой направленного синтеза новых материалов с заданными магнитными характеристиками.
2. Показано, что слоистые соединения  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с пироклороподобной структурой реализуются в ряду  $\text{RE} = \text{Pr}-\text{Yb}$ ,  $\text{Y}$ . Фазы  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с  $\text{RE} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  синтезированы впервые. Разработаны новые методики получения  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  с помощью соосаждения и цитратного метода, что позволило снизить температуру синтеза на  $500^\circ\text{C}$  по сравнению с твердофазным методом.
3. Методом Ритвельда уточнены структуры  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , где  $\text{RE} = \text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Y}$ , и показано, что  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  имеют ромбоэдрическую структуру, пр. гр.  $R\bar{3}$ . Двумя независимыми методами XANES и Мессбауэровской спектроскопии установлено, что пироклороподобные фазы  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$ , а также твердые растворы, наряду с  $\text{Fe}^{3+}$  содержат ионы железа  $\text{Fe}^{4+}$ . Электронейтральность кристаллической решетки обеспечивается присутствием ионов  $\text{Ta}^{4+}$ .
4. Методами адиабатической калориметрии и дифференциально сканирующей калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , где  $\text{RE} = \text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ , в температурном диапазоне 15-1300 К. Рассчитаны термодинамические функции.
5. Изучены фазовые равновесия вдоль сечения  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ . Установлено существование полиморфного перехода  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  при  $1200^\circ\text{C}$ , выше

которого равновесной является фаза кубического пирохлора (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Переход  $R\bar{3} \rightarrow Fd\bar{3}m$  является кинетически затрудненным, что определяет устойчивость низкотемпературной фазы при температурах, превышающих фазовый переход на  $200^\circ\text{C}$ . Установлено, что кубический пирохлор существует в виде твердого раствора  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$  в интервале  $x = 0-0.4$  при  $T \geq 1200^\circ\text{C}$ , а для  $x = 0.15-0.4$  во всей исследованной области температур  $25 - 1400^\circ\text{C}$ .

6. Показано, что  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  не испытывает полиморфных превращений. Вплоть до температуры плавления при  $\sim 1440^\circ\text{C}$  его структура описывается пр. гр.  $R\bar{3}$ . Установлено существование рядов твердых растворов  $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ , ( $x = 0-0.2$ ),  $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$  ( $x=0-0.15$ ),  $\text{Y}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0-0.15$ ),  $\text{Y}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TaO}_{7-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) и  $\text{Y}_2\text{Fe}_{1-3/2x}\text{Mg}_x\text{Ta}_{1+x/2}\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ),  $\text{Y}_{2-x}\text{Ca}_x\text{FeTaO}_{7-\delta}$  ( $x=0-0.075$ ). Рассмотрен механизм изо- и гетеровалентного замещения при образовании твердых растворов на основе  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  и показано, что любые отклонения от стехиометрического состава  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  приводят к структурному переходу пр. гр.  $R\bar{3} \rightarrow P3_121$ .
7. Показано, что в индивидуальных фазах  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{RE}=\text{Sm}, \text{Y}$ , при низких температурах наблюдается переход в состояние спинового стекла, ответственный за аномалию теплоемкости в области  $2-25 \text{ K}$ . Ромбоэдрическое искажение структуры твердых растворов на основе  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  при переходе от пр. гр.  $R\bar{3}$  к пр. гр.  $P3_121$  вызывает появление дополнительной неэквивалентной позиции для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , что способствует появлению магнитного упорядочения в одной из подрешеток  $\text{Fe}^{3+}$ , и возникновению ферромагнитных свойств, наблюдаемым уже при комнатной температуре. Установлено, что все твердые растворы  $\text{Y-Fe-Mg(Ca)-Ta-O}$  по своим магнитным свойствам являются скошенными антиферромагнетиками с  $T_N > 300 \text{ K}$ .

## Список литературы

1. Matsuda C.K. et al. Structural, hyperfine, and magnetic properties of  $R_2\text{FeTaO}_7$  compounds ( $R=\text{Y, Dy, Gd, and Eu}$ ) // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. American Physical Society*, 2010. Vol. 81, № 1. P. 014417.
2. Torres-Martínez L.M. et al. Synthesis by two methods and crystal structure determination of a new pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  // *Mater Chem Phys. Elsevier*, 2012. Vol. 133, № 2–3. P. 839–844.
3. Torres-Martínez L.M., Ruíz-Gómez M.A., Moctezuma E. Features of crystalline and electronic structures of  $\text{Sm}_2\text{MTaO}_7$  ( $M=\text{Y, In, Fe}$ ) and their hydrogen production via photocatalysis // *Ceram Int. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 43, № 5. P. 3981–3992.
4. Yang J. et al. A promising material for thermal barrier coating: Pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  // *Scr Mater. Acta Materialia Inc*, 2018. Vol. 149. P. 49–52.
5. Zheng Q. et al. Potential thermal barrier coating materials:  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ( $\text{RE} = \text{Y, Eu, Gd, Dy}$ ) compounds // *J Alloys Compd. Elsevier*, 2021. Vol. 855. P. 157408.
6. Torres-Martínez L.M. et al.  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  photocatalyst for degradation of indigo carmine dye under solar light irradiation // *International Journal of Photoenergy*. 2012. Vol. 2012.
7. Pan W. et al. Low thermal conductivity oxides // *MRS Bull. Cambridge University Press*, 2012. Vol. 37, № 10. P. 917–922.
8. Yang J. et al. A promising material for thermal barrier coating: Pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  // *Scr Mater. Acta Materialia Inc.*, 2018. Vol. 149, № February. P. 49–52.
9. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores - A review // *Progress in Solid State Chemistry. Pergamon*, 1983. Vol. 15, № 2. P. 55–143.

10. Cai L., Nino J.C. Complex ceramic structures. I. Weberites // *Acta Crystallogr B*. 2009. Vol. 65, № 3. P. 269–290.
11. Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A. Tolerance factor for pyrochlores and related structures // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*. 2013. Vol. 69, № 5. P. 439–445.
12. Fuentes A.F. et al. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2018. Vol. 57, № 19. P. 12093–12105.
13. Panero W.R., Stixrude L., Ewing R.C. First-principles calculation of defect-formation energies in the  $Y_2(Ti,Sn,Zr)_2O_7$  pyrochlore // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2004. Vol. 70, № 5.
14. Reddy J.A., Chowdhury A. Process-structure correlations in complex  $A_2B_2O_7$  systems: Nanoparticles and ceramics // *Pyrochlore Ceramics: Properties, Processing, and Applications*. 2022.
15. Haipeng Y. et al. Preparation and thermal properties of  $Sm_2AlTaO_7$  // *Cogent Physics* / ed. Ahuja R. Informa UK Limited, 2016. Vol. 3, № 1.
16. Teixeira Z. et al. Preparation and characterization of powders and thin films of  $Bi_2AlNbO_7$  and  $Bi_2InNbO_7$  pyrochlore oxides // *Mater Chem Phys*. Elsevier, 2010. Vol. 124, № 1. P. 552–557.
17. Luan J. et al. Photophysical and photocatalytic properties of novel  $Y_2GaSbO_7$  and  $Y_2YbSbO_7$  photocatalysts under visible light irradiation // *J Mater Sci*. Springer, 2011. Vol. 46, № 3. P. 813–823.
18. Luan J. et al. Structural characterization and photocatalytic properties of novel  $Bi_2FeVO_7$  // *Research on Chemical Intermediates*. Springer, 2007. Vol. 33, № 6. P. 487–500.
19. Luan J. et al. Structural, photophysical and photocatalytic properties of novel  $Bi_2AlVO_7$  // *J Hazard Mater*. Elsevier, 2009. Vol. 164, № 2–3. P. 781–789.
20. Bazuev G. V., Chupakhina T.I. Magnetic properties of  $Er_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$ , a new zirkelite-structure oxide // *Inorganic Materials*. Springer, 2009. Vol. 45, № 4. P. 409–413.

21. Chen G. et al. Structural analysis of complex oxides  $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$  (Ln = rare earth and yttrium) with pyrochlore-related structures // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 2004. Vol. 374, № 1–2. P. 177–180.
22. Veith G.M. et al. Synthesis and characterization of the new  $\text{Ln}_2\text{FeMoO}_7$  (Ln = Y, Dy, Ho) compounds // *J Mater Chem*. The Royal Society of Chemistry, 2004. Vol. 14, № 10. P. 1623–1630.
23. Levin I. et al. Crystal structure of the compound  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$  // *J Mater Res*. Cambridge University Press, 2002. Vol. 17, № 6. P. 1406–1411.
24. Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E. Disorder in Pyrochlore Oxides // *Journal of the American Ceramic Society*. Wiley, 2004. Vol. 83, № 8. P. 1873–1878.
25. Torres-Martínez L.M. et al. Synthesis by two methods and crystal structure determination of a new pyrochlore-related compound  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  // *Mater Chem Phys*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 133, № 2–3. P. 839–844.
26. Akhtar M.J., Khan R.T.A. Structural studies of  $\text{SrFeO}_3$  and  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  by employing XRD and XANES spectroscopic techniques // *Mater Charact*. 2011. Vol. 62, № 10. P. 1016–1020.
27. Deb A. et al. Characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  as a function of temperature by x-ray absorption spectroscopy // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2006. Vol. 73, № 11.
28. Blasco J. et al. Charge disproportionation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  probed by diffraction and spectroscopic experiments // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2008. Vol. 77, № 5.
29. Chen G. et al. Synthesis and properties of a new complex oxide  $\text{Dy}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$  with a pyrochlore-related structure // *J Alloys Compd*. Elsevier, 1995. Vol. 228, № 2. P. 127–131.
30. Chen G. et al. Structural analysis of complex oxides  $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$  (Ln = rare earth and yttrium) with pyrochlore-related structures // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 2004. Vol. 374, № 1–2. P. 177–180.

31. Базуев Г. В. М.О.В., Ш.Г.П. Новые сложные оксиды  $Y_2(Mn_{1-x}V_x)_2O_7$  ( $V=Ta, Nb$ ) с пироклороподобной структурой // Журнал неорганической химии . 1985. Vol. 30, № 9. P. 1253.
32. Rossell H.J. Zirconolite-A fluorite-related superstructure [7] // Nature. 1980. Vol. 283, № 5744.
33. Mazzi F., Munno R. Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Flegrei, Italy: crystal structures of polymignyte and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite. // American Mineralogist. 1983. Vol. 68, № 1–2.
34. White T.J. The microstructure and microchemistry of synthetic zirconolite, zirkelite and related phases. // American Mineralogist. 1984. Vol. 69, № 11–12.
35. Scott H.G. Synthesis and crystal structures of the manganous antimonates  $Mn_2Sb_2O_7$  and  $MnSb_2O_6$  // J Solid State Chem. 1987. Vol. 66, № 1.
36. Chen G., Takenoshita H., Kamegashira N. Synthesis and properties of complex oxides,  $Ln_2Mn_{2/3}Ta_{4/3}O_7$  phases ( $Ln =$  rare earth or Y) // J Alloys Compd. Elsevier BV, 1996. Vol. 238, № 1–2. P. 28–34.
37. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science. 2002. Vol. 296, № 5566. P. 280–284.
38. Zhao M. et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review // J Eur Ceram Soc. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 37, № 1. P. 1–13.
39. Hardwicke C.U., Lau Y.C. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review // Journal of Thermal Spray Technology. Springer, 2013. Vol. 22, № 5. P. 564–576.
40. Kumar V., Balasubramanian K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review // Progress in Organic Coatings. Elsevier, 2016. Vol. 90. P. 54–82.

41. Clarke D.R. Materials selections guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings // *Surf Coat Technol.* Elsevier, 2003. Vol. 163–164. P. 67–74.
42. Ren X. et al. Mechanical and thermal properties of fine-grained quasi-eutectoid  $(\text{La}_{1-x}\text{Ybx})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics // *J Eur Ceram Soc.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 35, № 11. P. 3145–3154.
43. Wang C., Wang Y. Thermophysical properties of  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  prepared by hydrothermal synthesis for nano-sized thermal barrier coatings // *Ceram Int.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 41, № 3. P. 4601–4607.
44. Fergus J.W. Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines // *Metallurgical and Materials Transactions E.* Springer Science and Business Media LLC, 2014. Vol. 1, № 2. P. 118–131.
45. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. Synthesis and thermal stability of  $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (Re=La, Gd) and  $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Cex})_2\text{O}_{7-\delta}$  compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings // *J Eur Ceram Soc.* Elsevier, 2013. Vol. 33, № 13–14. P. 2633–2644.
46. Schelling P.K., Phillpot S.R., Grimes R.W. Optimum pyrochlore compositions for low thermal conductivity // *Philos Mag Lett.* Taylor & Francis Group, 2004. Vol. 84, № 2. P. 127–137.
47. Feng J. et al. Thermal expansion and conductivity of  $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (RE = La, Nd, Sm, Gd, Er and Yb) pyrochlores // *Scr Mater.* Pergamon, 2013. Vol. 69, № 5. P. 401–404.
48. Liu B. et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of  $\text{La}_2\text{T}_2\text{O}_7$  (T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 58, № 13. P. 4369–4377.
49. Vannimenus J., Toulouse G. Theory of the frustration effect. II. Ising spins on a square lattice // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* 1977. Vol. 10, № 18.
50. Villain J. Insulating spin glasses // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta.* 1979. Vol. 33, № 1.

51. Gardner J.S., Gingras M.J.P., Greedan J.E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev Mod Phys.* American Physical Society, 2010. Vol. 82, № 1. P. 53–107.
52. Ramirez A.P., Espinosa G.P., Cooper A.S. Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass // *Phys Rev Lett.* 1990. Vol. 64, № 17.
53. Moessner R., Chalker J.T. Properties of a classical spin liquid: The heisenberg pyrochlore antiferromagnet // *Phys Rev Lett.* 1998. Vol. 80, № 13.
54. Booth C.H. et al. Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . 2000. Vol. 62.
55. Reimers J.N. et al. Short-range magnetic ordering in the highly frustrated pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  // *Phys Rev B.* 1991. Vol. 43, № 4.
56. Dunsiger S.R. et al. Muon spin relaxation investigation of frustrated antiferromagnetic pyrochlores  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // *Hyperfine Interact.* 1997. Vol. 104, № 1–4.
57. Ramirez A.P. Strongly geometrically frustrated magnets // *Annual Review of Materials Science.* 1994. Vol. 24, № 1.
58. Sun Y. et al. Memory effects in an interacting magnetic nanoparticle system // *Phys Rev Lett.* 2003. Vol. 91, № 16.
59. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An unexpected crystal-chemical principle for the pyrochlore structure // *Eur J Inorg Chem.* 2005. № 14.
60. Egorysheva A. V. et al. New complex bismuth oxides in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$  system and their properties // *J Solid State Chem.* 2015. Vol. 225.
61. Whitaker M.J., Greaves C. Magnetic ordering in the pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{CrSbO}_7$  determined from neutron diffraction, and the magnetic properties of other  $\text{RE}_2\text{CrSbO}_7$  phases (RE=Y, Tb, Dy, Er) // *J Solid State Chem.* Academic Press Inc., 2014. Vol. 215. P. 171–175.
62. Egorysheva A. V. et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$  system // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 579. P. 311–314.
63. Ellert O.G., Egorysheva A. V. Unusual magnetic properties of ternary Bi- and Ln-containing pyrochlores: From cooperative paramagnetism to canted

- antiferromagnetism and reentrant spin glass // *Pyrochlore Ceramics: Properties, Processing, and Applications*. 2022.
64. Lufaso M.W. et al. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  // *J Solid State Chem*. 2006. Vol. 179, № 12.
  65. Whitaker M.J. et al. Structural and magnetic characterisation of the pyrochlores  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fex}(\text{FeSb})\text{O}_7$ , ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ),  $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$  and  $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$  // *J Solid State Chem*. 2013. Vol. 198. P. 316–322.
  66. Egorysheva A. V. et al. Magnetic properties of  $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$  and  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ ) pyrochlore solid solutions // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, № 10.
  67. Jonason K., Mattsson J., Nordblad P. Chaos in the Ferromagnetic Phase of a Reentrant Ferromagnet // *Phys Rev Lett*. 1996. Vol. 77, № 12.
  68. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T. Giant magnetoresistance in  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  with the pyrochlore structure // *Nature*. 1996. Vol. 379, № 6560.
  69. Alonso J.A. et al. Room temperature magnetoresistance and cluster-glass behavior in the  $\text{Tl}_{2-x}\text{BixMn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) pyrochlore series // *Phys Rev Lett*. 1999. Vol. 82, № 1.
  70. Ramirez A.P., Subramanian M.A. Large enhancement of magnetoresistance in  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ : Pyrochlore versus perovskite // *Science (1979)*. 1997. Vol. 277, № 5325.
  71. Mydosh J. a. *Spin Glasses: An Experimental Introduction* // Taylor & Francis. 1993.
  72. Martínez-Coronado R. et al. Evolution of the crystal and magnetic structure of the  $\text{R}_2\text{MnRuO}_7$  ( $\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y}$ ) family of pyrochlore oxides // *Dalton Transactions*. 2012. Vol. 41, № 28.
  73. Egorysheva A. V. et al. Complex dependence of magnetic properties on Mn concentration in Bi-Mn-Sb-O pyrochlores // *J Alloys Compd*. 2017. Vol. 718.
  74. Egorysheva A. V. et al. Unusual magnetic properties and thermal expansion in chromium pyrochlores  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$ ,  $\text{Ln} = \text{Y, Sm, Gd}$  // *J Magn Magn Mater*. 2020. Vol. 513.

75. Tiwari B., Surendra M.K., Ramachandra Rao M.S.  $\text{HoCrO}_3$  and  $\text{YCrO}_3$ : A comparative study // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2013. Vol. 25, № 21.
76. Morishita T., Tsushima K. Susceptibility of the weak ferromagnets  $\text{ErCrO}_3$  and  $\text{YCrO}_3$  near the critical anomaly // *Phys Rev B*. American Physical Society, 1981. Vol. 24, № 1. P. 341–346.
77. Tang X. et al. Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the  $\text{NiO}_x$ -loaded  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  with 4f-d10-d0 configuration // *J Solid State Chem*. Academic Press, 2010. Vol. 183, № 1. P. 192–197.
78. Hong-song Z. et al. Preparation and thermophysical properties of  $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{YTbO}_7$  // *Ceram Int*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 42, № 13. P. 14695–14699.
79. Егорышева А.В. et al. Механохимическая активация исходных компонентов для твердофазного синтеза  $\text{BiFeO}_3$  // *Неорганические материалы*. Akademizdatcenter Nauka, 2013. Vol. 49, № 3. P. 308–315.
80. Torres-Martínez L.M. et al. Sol-gel synthesis of  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  and its photocatalytic activity on degradation of crystal violet dye and reduction of Cr(VI) ions // *Research on Chemical Intermediates*. 2013. Vol. 39, № 4. P. 1533–1544.
81. Powell A.R. *Traité de chimie minérale*. Edited by Prof. P. Pascal. Vol. VII. Pp. xxiii+643. Paris: Masson & Cie 1932. 120 fr // *Journal of the Society of Chemical Industry*. Wiley, 1933. Vol. 52, № 18. P. 385–385.
82. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift für Kristallographie*. R. Oldenbourg Verlag GmbH, 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
83. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. Vol. 12, № 4.

84. Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А. Автоматический низкотемпературный калориметр // Приборы и техника эксперимента. 1985. Vol. 6. P. 195–197.
85. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // Journal of Chemical Thermodynamics. Academic Press, 1997. Vol. 29, № 6. P. 623–637.
86. Berndt G. Análise estrutural e magnética de pirochloros  $A_2(BFe)O_7$  (B = Sb, Ta). Maringá-Paraná, 2012.
87. Bryukhanova K.I. et al. The heat capacity of  $LaPO_4$  and  $PrPO_4$  nanowhiskers: Size effect and measurement features // J Therm Anal Calorim. Springer Netherlands, 2018. Vol. 132, № 1. P. 337–342.
88. Гуревич В. М. Х.В.Г. Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9–300 К. // Геохимия. 1979. Vol. 6. P. 829–839.
89. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // The Journal of the American Chemical Society. 1932. Vol. 54, № 8. P. 3243–3246.
90. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum // CALPHAD. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 61. P. 50–61.
91. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores - A review // Progress in Solid State Chemistry. 1983. Vol. 15, № 2. P. 55–143.
92. Knop O. et al. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer studies of  $A_2FeSbO_7$  pyrochlores // Can J Chem. Canadian Science Publishing, 1968. Vol. 46, № 24. P. 3829–3832.
93. Berry F.J. et al. Fluorination of perovskite-related  $SrFeO_{3-\delta}$  // Solid State Commun. 2005. Vol. 134, № 9.
94. Westre T.E. et al. A multiplet analysis of Fe K-edge  $1s \rightarrow 3d$  pre-Edge features of iron complexes // J Am Chem Soc. 1997. Vol. 119, № 27.

95. De Groot F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy // *Chemical Reviews*. 2001. Vol. 101, № 6.
96. Wilke M. et al. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86, № 5–6.
97. Durand A.M., Klavins P., Corruccini L.R. Heat capacity of the frustrated magnetic pyrochlores  $Gd_2Zr_2O_7$  and  $Gd_2Hf_2O_7$  // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2008. Vol. 20, № 23.
98. Tkiriet C. et al. The low temperature heat capacity of  $LaPO_4$  and  $GdPO_4$ , the thermodynamic functions of the monazite-type  $LnPO_4$  series // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2005. Vol. 37, № 2.
99. Gavrichev K.S. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of  $SmPO_4$  at 10-1600 K // *Geochemistry International*. 2015. Vol. 53, № 7.
100. Justice B.H., Westrum E.F. Thermophysical properties of the lanthanide oxides. II. Heat capacities, thermodynamic properties, and some energy levels of samarium(III), gadolinium(III), and ytterbium(III) oxides from 10 to 350°K // *Journal of Physical Chemistry*. 1963. Vol. 67, № 2.
101. Raju N.P., Gmelin E., Kremer R.K. Magnetic-susceptibility and specific-heat studies of spin-glass-like ordering in the pyrochlore compounds  $R_2Mo_2O_7$  ( $R=Y, Sm, \text{ or } Gd$ ) // *Phys Rev B*. 1992. Vol. 46, № 9. P. 5405–5411.
102. Pokharel G. et al. Negative thermal expansion and magnetoelastic coupling in the breathing pyrochlore lattice material  $LiGaCr_4S_8$  // *Phys Rev B*. American Physical Society, 2018. Vol. 97, № 13. P. 134117.
103. Kuo C.Y. et al.  $K=0$  magnetic structure and absence of ferroelectricity in  $SmFeO_3$  // *Phys Rev Lett*. 2014. Vol. 113, № 21.
104. Banerjee A., Joshi A.R. The rare earth ruthenium pyrochlore  $Ho_2Ru_2O_7(s)$ : Thermodynamic properties by electrochemical cell and differential scanning calorimetric measurements // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, № 120.
105. Binder K., Young A.P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions // *Rev Mod Phys*. 1986. Vol. 58, № 4.

106. Tari A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures // The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. 2003.
107. Dann S.E. et al. The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) // J Solid State Chem. 1994. Vol. 109, № 1.
108. Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P. The structural consequences of charge disproportionation in mixed-valence iron oxides. I. The crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.94}$  at room temperature and 50 K // J Solid State Chem. 1990. Vol. 84, № 2.
109. White R.L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites // J Appl Phys. 1969. Vol. 40, № 3.
110. Wattiaux A. et al. Electrolytic Oxygen Evolution in Alkaline Medium on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  Perovskite-Related Ferrites: I. Electrochemical Study // J Electrochem Soc. 1987. Vol. 134, № 7.
111. MacChesney J.B., Sherwood R.C., Potter J.F. Electric and magnetic properties of the strontium ferrates // J Chem Phys. 1965. Vol. 43, № 6.
112. Васильев В.С., Пинаева М.М., Шкирман С.Ф. Исследование субсолидусных фазовых равновесий в системе  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Y}_2\text{O}_3$  // Журнал неорганической химии. 1979. Vol. 24, № 4. P. 1046–1053.
113. Ellert O.G. et al. Highly frustrated Bi-Cr-Sb-O pyrochlore with spin-glass transition // J Magn Magn Mater. Elsevier B.V., 2018. Vol. 463. P. 13–18.
114. Ellert O.G. et al. Isomorphism in the  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}(1-x)\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$  pyrochlores with spin glass transition // J Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 688. P. 1–7.
115. Moskvina A.S. Dzyaloshinskii Interaction and Exchange-Relativistic Effects in Orthoferrites // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2021. Vol. 132, № 4.
116. Shang M. et al. The multiferroic perovskite  $\text{YFeO}_3$  // Appl Phys Lett. 2013. Vol. 102, № 6.

117. Pressley L.A. et al. Discovery and Single Crystal Growth of High Entropy Pyrochlores // *Inorg Chem.* 2020. Vol. 59, № 23.
118. Dias A. et al. Raman scattering and infrared spectroscopy of chemically substituted  $\text{Sr}_2\text{LnTaO}_6$  (Ln = lanthanides, Y, and In) double perovskites // *Chemistry of Materials.* 2008. Vol. 20, № 16.
119. Jia S. et al. High-pressure Raman scattering and X-ray diffraction studies of  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$  // *AIP Adv.* 2020. Vol. 10, № 6.
120. Li L. et al. Photoluminescence in wide band gap corundum  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  single crystals // *Chinese Physics B.* 2020. Vol. 29, № 8.
121. Ahmad Mir F., Ikram M., Kumar R. Temperature-dependent Raman study of  $\text{PrFeO}_3$  thin film // *Journal of Raman Spectroscopy.* 2011. Vol. 42, № 2.
122. Qian F.Z. et al. Multiferroic properties of  $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  nanoparticles // *J Phys D Appl Phys.* 2010. Vol. 43, № 2.
123. Kothari D. et al. Eu doping in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics studied by Mossbauer and EXAFS spectroscopy // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2010. Vol. 22, № 35.
124. Bubeck C. et al. Bandgap-adjustment and enhanced surface photovoltage in Y-substituted  $\text{LaTaIVO}_2\text{N}$  // *J Mater Chem A Mater.* 2020. Vol. 8, № 23.
125. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A.* 1976. Vol. 32, № 5.
126. Guda A.A. et al. Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms // *NPJ Comput Mater.* 2021. Vol. 7, № 1.
127. Le Losq C. et al. In situ XANES study of the influence of varying temperature and oxygen fugacity on iron oxidation state and coordination in a phonolitic melt // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2020. Vol. 175, № 7.
128. Gaultois M.W., Grosvenor A.P. Coordination-induced shifts of absorption and binding energies in the  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$  system // *Journal of Physical Chemistry C.* 2010. Vol. 114, № 46.

129. Lee J.H. et al. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO<sub>3</sub> // *Phys Rev Lett*. 2011. Vol. 107, № 11.
130. Klepov V. V. et al. Chloride Reduction of Mn<sup>3+</sup> in Mild Hydrothermal Synthesis of a Charge Ordered Defect Pyrochlore, CsMn<sup>2+</sup>Mn<sup>3+</sup>F<sub>6</sub>, a Canted Antiferromagnet with a Hard Ferromagnetic Component // *J Am Chem Soc*. 2021. Vol. 143, № 30.
131. Morin F.J. Magnetic susceptibility of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with added titanium // *Physical Review*. 1950. Vol. 78, № 6.
132. Tsymbal L.T. et al. Structural properties of ErFeO<sub>3</sub> in the spin-reorientation region // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2005. Vol. 72, № 5.
133. Pinto H. et al. Spin reorientation in ErFeO<sub>3</sub> single crystals observed by neutron diffraction // *Phys Rev B*. 1971. Vol. 3, № 11.
134. Bertaut E.F. Representation analysis of magnetic structures // *Acta Crystallographica Section A*. 1968. Vol. 24, № 1.
135. Bhattacharjee S. et al. Morin-type spin-reorientation transition below the Néel transition in the monoclinic compositions of (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (x=0.25 and 0.27): A combined dc magnetization and x-ray and neutron powder diffraction study // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2013. Vol. 87, № 5.

## Приложение

### Приложение 1

Таблица 1П. Коэффициенты уравнения (2) для  $RE_2FeTaO_7$ ,  $RE = Sm, Y$ .

	$Sm_2FeTaO_7$	$Y_2FeTaO_7$
$j$	$A_j$ Дж $K^{-1}mol^{-1}$	
0	$0.2462171 \times 10^3$	$0.2376958635437960 \times 10^3$
1	$-0.39150306 \times 10^2$	$0.4577617200116699 \times 10^2$
2	$-0.73080663 \times 10^3$	$-0.2619829792213309 \times 10^3$
3	$-0.2519035278 \times 10^4$	$-0.1639067195728861 \times 10^4$
4	$-0.5606654547 \times 10^4$	$-0.7391226206248694 \times 10^4$
5	$-0.80525879994 \times 10^4$	$-0.2122968517504985 \times 10^5$
6	$-0.7726454847106 \times 10^4$	$-0.4129998456477113 \times 10^5$
7	$-0.510119103434353 \times 10^4$	$-0.5687482050525794 \times 10^5$
8	$-0.236039926138367 \times 10^4$	$-0.5710118839143726 \times 10^5$
9	$-0.77099082657503 \times 10^3$	$-0.4268816374051629 \times 10^5$
10	$-0.176824080185446 \times 10^3$	$-0.2412132036331164 \times 10^5$
11	$-0.278548860076231 \times 10^2$	$-0.1039997040667554 \times 10^5$
12	$-0.286992755241347 \times 10^1$	$-0.3435269749651777 \times 10^4$
13	$-0.17416236411094 \times 10^0$	$-0.8678109149398026 \times 10^3$
14	$-0.4720435043235 \times 10^{-2}$	$-0.1662111664317769 \times 10^3$
15		$-0.2370773696245508 \times 10^2$
16		$-0.2439153729017246 \times 10^1$
17		$-0.1710129884311020 \times 10^0$
18		$-0.7312035194566760 \times 10^{-2}$
19		$-0.1438490554137650 \times 10^{-3}$

## Приложение 2

Таблица 2П. Экспериментальные значения теплоемкости  $Y_2FeTaO_7$  в диапазоне 22-349 К.

$T, K$	$C_p,$ J/(mol K)						
series 1		147.45	136.0	265.98	205.4	55.24	37.99
80.17	67.92	151.17	139.0	270.27	207.0	56.99	40.00
82.77	71.00	154.90	142.1	274.52	208.5	58.82	42.14
85.08	73.70	158.62	145.0	278.75	210.0	60.57	44.21
87.38	76.38	162.33	147.9	282.96	211.4	62.31	46.29
89.69	79.03	series 3		287.15	212.8	64.06	48.40
92.00	81.66	155.84	142.8	291.30	214.1	65.80	50.51
94.34	84.28	159.63	145.8	295.43	215.4	67.55	52.64
96.63	86.83	167.04	151.5	299.53	216.6	69.29	54.76
98.94	89.36	170.83	154.3	304.20	218.0	71.03	56.88
101.88	92.53	174.36	156.8	310.75	219.8	72.97	59.24
105.48	96.35	181.85	162.1	318.34	221.8	75.15	61.88
113.20	104.3	185.62	164.6	325.90	223.7	77.33	64.52
117.22	108.3	189.36	167.1	333.40	225.5	series 5	
120.86	111.9	193.13	169.5	340.85	227.2	22.47	7.808
124.53	115.4	196.74	171.7	348.23	228.8	25.63	10.43
128.11	118.8	200.32	173.9	series 4		27.67	12.13
131.70	122.1	204.39	176.3	29.39	13.34	29.69	13.44
135.29	125.4	208.86	178.9	31.43	15.08	series 6	
138.87	128.6	213.30	181.3	33.34	16.69	80.53	68.35
142.47	131.7	217.73	183.7	35.24	18.30	83.11	71.40
146.05	134.8	222.11	185.9	37.13	19.92	85.42	74.11
149.64	137.8	226.52	188.2	39.00	21.54	87.71	76.76
153.25	140.7	230.96	190.4	40.85	23.20	90.00	79.39
156.85	143.6	235.30	192.3	42.71	24.92	92.30	82.00
160.45	146.5	239.75	194.5	44.53	26.65	94.62	84.59
164.07	149.3	244.19	196.5	46.34	28.43	96.94	87.17
167.69	152.0	248.56	198.4	48.13	30.26	99.24	89.68
171.51	154.8	252.92	200.2	49.93	32.13	102.18	92.86
series 2		257.36	202.0	51.73	34.08	105.74	96.63
143.44	132.5	261.67	203.7	53.49	36.02	109.28	100.3

## Приложение 3

Таблица 3П. Экспериментальные значения теплоемкости  $Y_2FeTaO_7$  в диапазоне 317-1347 К.

<i>T</i> , К	$C_p$ , J/(mol K)						
317.1	221.9	577.1	263.6	837.1	283.7	1097.1	296.5
327.1	224.9	587.1	264.7	847.1	284.5	1107.1	296.8
337.1	227.8	597.1	265.8	857.1	284.8	1117.1	297.1
347.1	230.4	607.1	266.8	867.1	285.4	1127.1	297.4
357.1	232.9	617.1	267.7	877.1	285.9	1137.1	297.8
367.1	235.1	627.1	268.78	887.1	286.4	1147.1	298.3
377.1	237.3	637.1	269.6	897.1	286.9	1157.1	298.7
387.1	239.3	647.1	270.5	907.1	287.4	1167.1	299.2
397.1	239.6	657.1	271.3	917.1	288.0	1177.1	299.7
407.1	241.6	667.1	272.2	927.1	288.6	1187.1	300.1
417.1	243.7	677.1	273.0	937.1	289.1	1197.1	300.3
427.1	245.5	687.1	273.8	947.1	289.6	1207.1	300.4
437.1	247.0	697.1	274.6	957.1	290.1	1217.1	300.4
447.1	248.7	707.1	275.3	967.1	290.5	1227.1	300.6
457.1	250.2	717.1	276.0	977.1	291.0	1237.1	301.6
467.1	251.2	727.1	276.7	987.1	291.5	1247.1	302.4
477.1	252.8	737.1	277.4	997.1	292.0	1257.1	302.8
487.1	253.9	747.1	278.1	1007.1	292.4	1267.1	303.3
497.1	254.8	757.1	278.8	1017.1	292.9	1277.1	303.8
507.1	255.5	767.1	279.5	1027.1	293.4	1287.1	304.6
517.1	256.8	777.1	280.1	1037.1	293.9	1297.1	305.0
527.1	258.0	787.1	280.7	1047.1	294.3	1307.1	305.0
537.1	259.2	797.1	281.3	1057.1	294.8	1317.1	305.4
547.1	260.3	807.1	281.9	1067.1	295.2	1327.1	308.0
557.1	261.4	817.1	282.5	1077.1	295.6	1337.1	309.2
567.1	262.4	827.1	283.1	1087.1	296.0	1347.1	309.7

## Приложение 4

Таблица 4П. Экспериментальные значения теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  в температурном интервале 317-1347 К.

<i>T</i> , К	$C_p$ , J/(mol K)						
316.9	235.2	576.9	273.7	836.9	296.1	1096.9	315.3
326.9	237.5	586.9	274.8	846.9	297.1	1106.9	316.5
336.9	240.0	596.9	275.8	856.9	297.9	1116.9	317.0
346.9	242.5	606.9	276.7	866.9	298.6	1126.9	318.1
356.9	244.6	616.9	277.7	876.9	299.0	1136.9	318.1
366.9	246.1	626.9	278.5	886.9	300.0	1146.9	319.2
376.9	248.2	636.9	279.5	896.9	300.8	1156.9	319.8
386.9	250.0	646.9	280.4	906.9	301.7	1166.9	320.4
396.9	251.6	656.9	281.4	916.9	302.5	1176.9	321.5
406.9	253.2	666.9	282.3	926.9	303.1	1186.9	322.0
416.9	254.8	676.9	283.1	936.9	304.2	1196.9	323.1
426.9	256.2	686.9	284.0	946.9	304.8	1206.9	323.7
436.9	257.5	696.9	284.7	956.9	305.4	1216.9	324.3
446.9	259.0	706.9	285.4	966.9	305.9	1226.9	324.9
456.9	260.5	716.9	286.3	976.9	307.0	1236.9	325.4
466.9	261.4	726.9	287.2	986.9	307.5	1246.9	325.4
476.9	262.8	736.9	287.9	996.9	308.7	1256.9	326.0
486.9	264.2	746.9	288.8	1006.9	309.2	1266.9	327.1
496.9	265.1	756.9	289.7	1016.9	309.8	1276.9	328.4
506.9	266.2	766.9	290.6	1026.9	310.4	1286.9	329.3
516.9	267.6	776.9	291.5	1036.9	311.4	1296.9	329.9
526.9	268.3	786.9	292.2	1046.9	312.0	1306.9	330.4
536.9	269.6	796.9	292.9	1056.9	312.6	1316.9	331.4
546.9	270.7	806.9	293.8	1066.9	313.7	1326.9	332.1
556.9	271.7	816.9	294.7	1076.9	314.3	1336.9	332.6
566.9	272.8	826.9	295.4	1086.9	314.8	1346.9	333.7

## Приложение 5

Таблица 5П. Термодинамические функции  $Y_2FeTaO_7$ , рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости.

T. К	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)-\Phi^\circ(0)^*$
	Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	Дж моль <sup>-1</sup>	Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
5	2.000	0.880	3.48	0.184
10	2.754	2.503	15.37	0.9666
15	3.981	3.829	31.92	1.701
20	6.415	5.274	57.32	2.408
25	9.976	7.074	98.01	3.154
30	13.95	9.241	157.8	3.983
35	18.07	11.70	237.7	4.906
40	22.41	14.39	338.8	5.921
45	27.11	17.30	462.5	7.021
50	32.23	20.42	610.7	8.203
60	43.54	27.27	988.5	10.80
70	55.61	34.89	1484	13.69
80	67.71	43.11	2101	16.85
90	79.39	51.76	2837	20.24
100	90.52	60.71	3687	23.84
110	101.1	69.83	4645	27.60
120	111.1	79.06	5706	31.51
130	120.5	88.32	6864	35.52
140	129.5	97.59	8115	39.62
150	138.1	106.8	9453	43.80
160	146.1	116.0	10880	48.02
170	153.7	125.1	12370	52.29
180	160.8	134.1	13950	56.58

## Продолжение таблицы 5П

190	167.5	142.9	15590	60.89
200	173.7	151.7	17300	65.22
210	179.5	160.3	19060	69.54
220	184.9	168.8	20880	73.85
230	189.9	177.1	22760	78.16
240	194.6	185.3	24680	82.46
250	199.0	193.3	26650	86.73
260	203.1	201.2	28660	90.99
270	206.9	209.0	30710	95.21
280	210.4	216.5	32800	99.41
290	213.7	224.0	34920	103.6
298.15	216.2	229.9	36670	106.9
300	216.8	231.3	37070	107.7
310	220.2	238.4	39250	111.8
320	223.4	245.4	41470	115.9
330	226.4	252.4	43720	119.9
340	229.2	259.2	46000	123.9
350	231.8	265.8	48300	127.8
400	242.3	297.5	60170	147.1
450	250.2	326.5	72490	165.5
500	256.5	353.2	85160	182.9
550	261.7	377.9	98120	199.5
600	266.2	400.9	111300	215.4
650	270.1	422.4	124700	230.5
700	273.7	442.5	138300	244.9
750	277.0	461.5	152100	258.7
800	280.1	479.5	166000	272.0

850	283.1	496.6	180100	284.7
Продолжение таблицы 5П				
900	285.9	512.8	194300	296.9
950	288.6	528.4	208700	308.7
1000	291.3	543.2	223200	320.0
1050	293.9	557.5	237800	331.0
1100	296.4	571.2	252600	341.6
1150	298.9	584.5	267500	351.9
1200	301.3	597.2	282500	361.8
1250	303.7	609.6	297600	371.5
1300	306.1	621.5	312800	380.9

## Приложение 6

Таблица 6П. Термодинамические функции  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости.

$T, \text{K}$	$C_p^\circ(T)$ Дж $\text{K}^{-1}\text{моль}^{-1}$	$S^\circ(T)$ Дж $\text{K}^{-1}\text{моль}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$ Дж $\text{моль}^{-1}$	$\Phi^\circ(T)-\Phi^\circ(0)^*$ Дж $\text{K}^{-1}\text{моль}^{-1}$
5	5.60	3.54	12.1	1.13
10	9.008	8.702	50.27	3.67
15	10.29	12.57	98.12	6.028
20	12.96	15.87	155.7	8.079
25	16.41	19.12	229.0	9.961
30	20.30	22.45	320.6	11.76
35	24.74	25.90	432.9	13.53
40	29.84	29.53	569.1	15.31
45	35.60	33.37	732.4	17.10
50	41.93	37.45	926.1	18.93
60	55.65	46.29	1413	22.74
70	69.80	55.93	2040	26.78
80	83.54	66.16	2808	31.06
90	96.43	76.75	3708	35.54
100	108.3	87.53	4733	40.20
110	119.3	98.38	5872	45.00
120	129.3	109.2	7115	49.90
130	138.7	119.9	8456	54.88
140	147.3	130.5	9886	59.90
150	155.5	141.0	11400	64.96
160	163.1	151.2	12990	70.03
170	170.2	161.3	14660	75.10
180	177.0	171.3	16400	80.17

## Продолжение таблицы 6П

190	183.3	181.0	18200	85.22
200	189.2	190.6	20060	90.26
210	194.8	199.9	21980	95.25
220	200.0	209.1	23960	100.2
230	204.8	218.1	25980	105.2
240	209.3	226.9	28050	110.0
250	213.5	235.6	30170	114.9
260	217.5	244.0	32320	119.7
270	221.1	252.3	34510	124.5
280	224.5	260.4	36740	129.2
290	227.8	268.3	39000	133.8
298.15	230.2	274.7	40870	137.6
300	230.8	276.1	41300	138.4
310	233.6	283.7	43620	143.0
320	236.3	291.2	45970	147.5
330	238.7	298.5	48340	152.0
340	241.0	305.6	50740	156.4
350	242.9	312.6	53160	160.8
400	252.1	345.7	65540	181.8
450	259.4	375.8	78330	201.7
500	265.6	403.5	91460	220.6
550	271.1	429.1	104900	238.4
600	276.1	452.9	118600	255.3
650	280.7	475.1	132500	271.3
700	285.0	496.1	146600	286.6
750	289.2	515.9	161000	301.3
800	293.3	534.7	175500	315.3

## Продолжение таблицы 6П

850	297.2	552.6	190300	328.7
900	301.0	569.7	205300	341.6
950	304.8	586.1	220400	354.1
1000	308.5	601.8	235700	366.1
1050	312.2	616.9	251300	377.7
1100	315.8	631.5	267000	388.9
1150	319.4	645.7	282800	399.7
1200	323.0	659.3	298900	410.3
1250	326.5	672.6	315100	420.5
1300	330.0	685.5	331500	430.4

## Приложение 7

Таблица 7П. Термодинамические функции  $Gd_2FeTaO_7$ , рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости.

$T, K$	$C_p^\circ(T)$ Дж $K^{-1}$ моль $^{-1}$	$S^\circ(T)$ Дж $K^{-1}$ моль $^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$ Дж моль $^{-1}$	$\Phi^\circ(T)$ Дж $K^{-1}$ моль $^{-1}$
2	7.55	2.52	3.78	0.629
5	8.98	10.32	29.3	4.46
10	8.399	16.44	73.07	9.130
15	8.372	19.79	114.4	12.17
20	10.01	22.39	159.7	14.40
25	13.12	24.93	217.0	16.25
30	17.30	27.68	292.7	17.93
35	22.19	30.71	391.2	19.53
40	27.54	34.02	515.4	21.13
45	33.19	37.58	667.1	22.76
50	39.00	41.38	847.5	24.43
60	50.84	49.53	1297	27.92
70	62.66	58.26	1864	31.63
80	74.25	67.39	2549	35.52
90	85.48	76.79	3348	39.59
100	96.29	86.35	4257	43.78
110	106.6	96.02	5272	48.09
120	116.5	105.7	6388	52.49
130	125.8	115.4	7600	56.96
140	134.7	125.1	8903	61.48
150	143.1	134.7	10292	66.04
160	151.0	144.1	11763	70.62
170	158.4	153.5	13310	75.23

## Продолжение таблицы 7П

180	165.4	162.8	14930	79.83
190	172.0	171.9	16617	84.44
200	178.1	180.9	18368	89.03
210	183.9	189.7	20178	93.62
220	189.3	198.4	22045	98.19
230	194.4	206.9	23964	102.7
240	199.2	215.3	25932	107.2
250	203.6	223.5	27946	111.7
260	207.8	231.6	30003	116.2
270	211.7	239.5	32100	120.6
280	215.3	247.3	34235	125.0
290	218.7	254.9	36405	129.3
298.15	221.3	261.0	38199	132.8
300	221.9	262.4	38609	133.7
310	224.9	269.7	40843	137.9
320	227.7	276.9	43106	142.1
330	230.3	283.9	45396	146.3
340	232.8	290.8	47711	150.5
350	235.1	297.6	50050	154.6
360	237.2	304.3	52412	158.7
370	239.3	310.8	54794	162.7
380	241.2	317.2	57197	166.7
390	243.0	323.5	59617	170.6
400	244.7	329.6	62056	174.5
410	246.3	335.7	64510	178.4
420	247.8	341.7	66980	182.2
430	249.2	347.5	69465	186.0

## Продолжение таблицы 7П

440	250.5	353.3	71964	189.7
450	251.8	358.9	74476	193.4
460	253.0	364.4	77000	197.0
470	254.2	369.9	79536	200.7
480	255.3	375.3	82084	204.3
490	256.4	380.5	84642	207.8
500	257.4	385.7	87211	211.3
510	258.3	390.8	89789	214.8
520	259.2	395.9	92377	218.2
530	260.1	400.8	94974	221.6
540	261.0	405.7	97579	225.0
550	261.8	410.5	100190	228.3
560	262.6	415.2	102820	231.6
570	263.4	419.8	105450	234.8
580	264.1	424.4	108080	238.1
590	264.9	429.0	110730	241.3
600	265.6	433.4	113380	244.4
610	266.3	437.8	116040	247.6
620	267.0	442.1	118710	250.7
630	267.6	446.4	121380	253.8
640	268.3	450.6	124060	256.8
650	268.9	454.8	126740	259.8
660	269.5	458.9	129440	262.8
670	270.1	463.0	132130	265.8
680	270.7	467.0	134840	268.7
690	271.3	470.9	137550	271.6
700	271.9	474.8	140260	274.5

## Продолжение таблицы 7П

710	272.5	478.7	142990	277.3
720	273.1	482.5	145710	280.1
730	273.6	486.3	148450	282.9
740	274.2	490.0	151190	285.7
750	274.7	493.7	153930	288.5
760	275.3	497.3	156680	291.2
770	275.8	500.9	159440	293.9
780	276.3	504.5	162200	296.6
790	276.9	508.0	164960	299.2
800	277.4	511.5	167730	301.8
810	277.9	515.0	170510	304.5
820	278.4	518.4	173290	307.1
830	278.9	521.8	176080	309.6
840	279.4	525.1	178870	312.2
850	279.9	528.4	181670	314.7
860	280.4	531.7	184470	317.2
870	280.9	534.9	187280	319.7
880	281.4	538.1	190090	322.1
890	281.9	541.3	192910	324.6
900	282.4	544.5	195730	327.0
910	282.9	547.6	198550	329.4
920	283.3	550.7	201380	331.8
930	283.8	553.8	204220	334.2
940	284.3	556.8	207060	336.5
950	284.7	559.8	209910	338.9
960	285.2	562.8	212750	341.2
970	285.6	565.8	215610	343.5

## Продолжение таблицы 7П

980	286.1	568.7	218470	345.8
990	286.5	571.6	221330	348.0
1000	287.0	574.5	224200	350.3
1010	287.4	577.3	227070	352.5
1020	287.8	580.2	229940	354.7
1030	288.3	583.0	232830	356.9
1040	288.7	585.8	235710	359.1
1050	289.1	588.5	238600	361.3
1060	289.5	591.3	241490	363.4
1070	289.9	594.0	244390	365.6
1080	290.4	596.7	247290	367.7
1090	290.8	599.4	250200	369.8
1100	291.2	602.0	253110	371.9
1110	291.6	604.7	256020	374.0
1120	292.0	607.3	258940	376.1
1130	292.4	609.9	261860	378.1
1140	292.8	612.5	264780	380.2
1150	293.2	615.0	267710	382.2
1160	293.6	617.6	270650	384.2
1170	294.0	620.1	273590	386.2
1180	294.4	622.6	276530	388.2
1190	294.8	625.1	279470	390.2
1200	295.2	627.5	282420	392.2
1210	295.6	630.0	285380	394.1
1220	296.0	632.4	288330	396.1
1230	296.4	634.8	291300	398.0
1240	296.8	637.2	294260	399.9

## Продолжение таблицы 7П

1250	297.2	639.6	297230	401.8
1260	297.6	642.0	300210	403.7
1270	298.0	644.3	303180	405.6
1280	298.4	646.7	306170	407.5
1290	298.8	649.0	309150	409.3
1300	299.2	651.3	312140	411.2

## Приложение 8

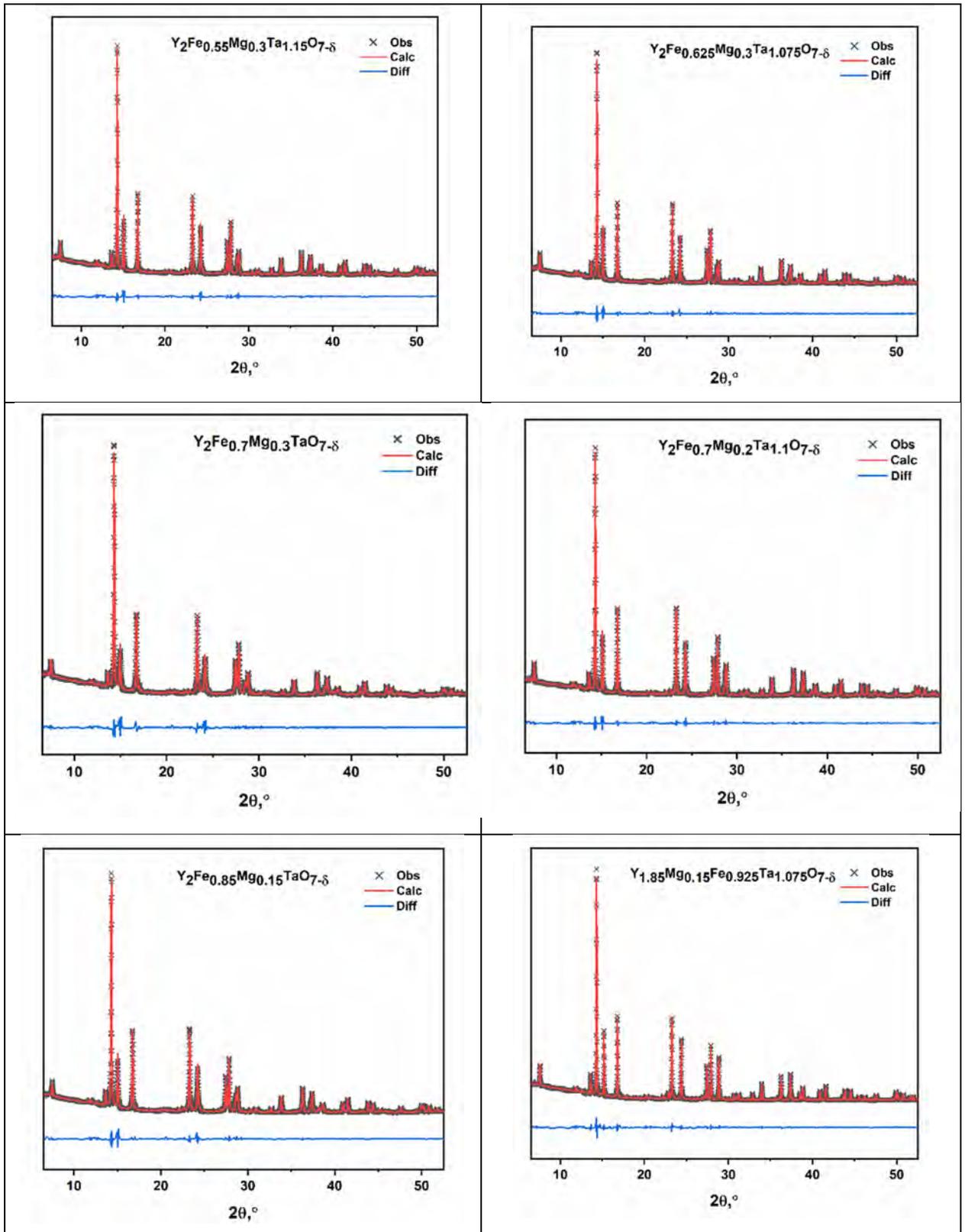


Рис. 1П. Результаты профильного анализа структуры твердых растворов с гетеровалентным замещением.