

Синтез и свойства поликристаллов $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$

© Т.В. Дрокина*, О.А. Баюков*,**, Г.А. Петраковский*,**, Д.А. Великанов*,**,
А.Ф. Бовина*, Г.Н. Степанов*, Д.А. Иванов*

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,
660074 Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2008 г.)

Синтезированы поликристаллы $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Измерены рентгеноструктурные, магнитные, электрические и мессбауэровские характеристики материала. Установлено, что это моноклинное соединение является диэлектриком с температурой антиферромагнитного упорядочения 15 К. Мессбауэровский спектр при 300 К представляет собой квадрупольный дублет. Величина изомерного сдвига 0.40 мм/с характерна для высокоспинового иона Fe^{3+} , находящегося в октаэдрической координации. Величина квадрупольного расщепления 0.34 мм/с свидетельствует об искажении кислородного октаэдра вокруг катиона железа. Проведены оценки обменных взаимодействий, сделано предположение о магнитной структуре кристалла.

PACS: 75.40.Cx, 75.50.Ee, 76.80.+y

1. Введение

Интерес к низкоразмерным магнетикам связан с возможностью достаточно точного теоретического анализа спинового состояния и с проявлением квантовых эффектов в этих системах. Основной экспериментальный материал по низкоразмерным магнетикам к настоящему времени накоплен для окисных соединений. Например, в окисных купратах легко организовать одно- и двумерные системы. Вопрос же, касающийся получения и анализа свойств низкоразмерных материалов с высокоспиновыми катионами, изучен меньше. В принципе переход от одной размерности к другой можно осуществлять за счет синтеза кристаллов, решетка которых формируется цепочками магнитоактивных катионов с различной степенью межцепочечной связи.

К таким системам относится метагерманат $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Как показало рентгеноструктурное исследование, его кристаллическая структура изотипна структуре диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ с заменой Ca, Mg и Si на Na, Fe и Ge [1]. Соединение $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ имеет моноклинную сингонию, пространственную группу $C2/c$ и следующие параметры ячейки: $a = 10.0100 \text{ \AA}$, $b = 8.9400 \text{ \AA}$, $c = 5.5200 \text{ \AA}$, $\beta = 108.0000^\circ$ [1]. $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, как и все пироксены, представляет собой цепочечный германат, в кристаллической структуре которого тетраэдры GeO_4 связаны между собой в бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси c . Полиэдры вокруг атомов Fe представляют собой октаэдры. Посредством общих ребер они связаны в непрерывные зигзагообразные ленты, тянущиеся вдоль оси c . В направлении оси b ленты двух сортов чередуются.

2. Синтез кристаллов и техника эксперимента

Поликристаллический NaFe-германат синтезирован с помощью твердотельной реакции при нормальном давлении. Образцы приготовлены из шихты, содержащей 16% Na_2CO_3 , 23% Fe_2O_3 и 61% GeO_2 , с последующим помолом, формованием и прессованием полидисперсного порошка. Спрессованные под давлением $\sim 10 \text{ kbar}$ таблетки диаметром $d = 12 \text{ mm}$, толщиной $h = 4 \text{ mm}$ подвергались высокотемпературной обработке. Предварительный отжиг осуществлялся при температуре $T_a = 800^\circ\text{C}$ в течение 25 ч. С целью повышения однородности образцов таблетки размельчались, снова формовались и подвергались спеканию при $T_a = 820^\circ\text{C}$ в течение 24 ч.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных поликристаллов был выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении $\text{CuK}\alpha$ (графитовый монохроматор) при температуре $T = 300 \text{ K}$. Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре с источником $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ на порошках толщиной $5\text{--}10 \text{ mg/cm}^2$ по естественному содержанию железа. Магнитные измерения осуществлялись на СКВИД-магнитометре в интервале температур $T = 4.2\text{--}300 \text{ K}$ на образце весом 195 mg. Удельное сопротивление исследовано при 300 K.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированный материал имеет состав $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Параметры решетки NaFe-метагерманата составляют $a = 10.008 \text{ \AA}$, $b = 8.948 \text{ \AA}$, $c = 5.523 \text{ \AA}$, $\beta = 107.59^\circ$, что находится в

Данные для порошка $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, полученные из измерений восприимчивости

θ , K	C , K	μ_{calc} , μ_B	μ_{exper} , μ_B	T_{max} , K	T_N , K
-135	0.0135	5.91	5.89	25	15

Примечание. θ — асимптотическая температура Нееля, C — константа Кюри–Вейсса, μ_{calc} — расчетное значение эффективного магнитного момента, μ_{exper} — экспериментальное значение эффективного магнитного момента, T_{max} — температура, соответствующая максимальному значению намагниченности, T_N — температура Нееля.

согласии с данными [1]. На рентгенограмме присутствуют следы примесной фазы.

Согласно результатам исследования электрических свойств полученного соединения, величина удельного электрического сопротивления при $T = 300$ К составляет $\rho \approx 10^{11} \Omega \cdot \text{см}$. При понижении температуры образца величина удельного сопротивления возрастает.

Результаты магнитных измерений керамических образцов $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ представлены на рис. 1 и 2 в таблице. На рис. 1 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$. Измерение проведено на СКВИД-магнитометре в магнитном поле 100 Ое на образце, охлажденном до температуры 4.2 К в отсутствие магнитного поля. Поведение кривой обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области можно описать законом Кюри–Вейсса. Асимптотическая температура Нееля, определяемая как точка пересечения с осью T асимптоты к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур, имеет значение $\Theta = -135$ К. Константа Кюри–Вейсса $C = 0.0135$ К, что соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение) $\mu_{\text{eff}} = 5.89 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). Используя известные величины орбитального и спинового моментов количества движения для магнитного иона Fe^{3+} (соответственно $L = 0$, $S = J = 5/2$), можно рассчитать значение эффективного магнитного момента. Считая фактор спектроскопического расщепления $g = 2$, имеем $\mu_{\text{eff}} = 5.91 \mu_B$. Удовлетворительное согласие расчетного и экспериментального значений эффективного магнитного момента свидетельствует об основной роли ионов трехвалентного железа в формировании парамагнитных свойств, об отсутствии иных примесных магнитных ионов в заметном количестве. Наблюдаемая аномалия магнитной восприимчивости χ и намагниченности σ поликристалла $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ при температуре ~ 15 К (рис. 1, 2) свидетельствует о магнитном фазовом переходе в интерферромагнитное состояние.

Мессбауэровский спектр соединения $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$, изображенный на рис. 3, представляет собой квадрупольный дублет с величиной расщепления 0.34 ± 0.03 мм/с, изомерным химическим сдвигом 0.40 ± 0.02 мм/с относительно металлического железа $\alpha\text{-Fe}$ и шириной линии поглощения на полувысоте 0.30 ± 0.03 мм/с. Величина изомерного сдвига характерна для высокоспинового иона Fe^{3+} , находящегося в октаэдрической координации.

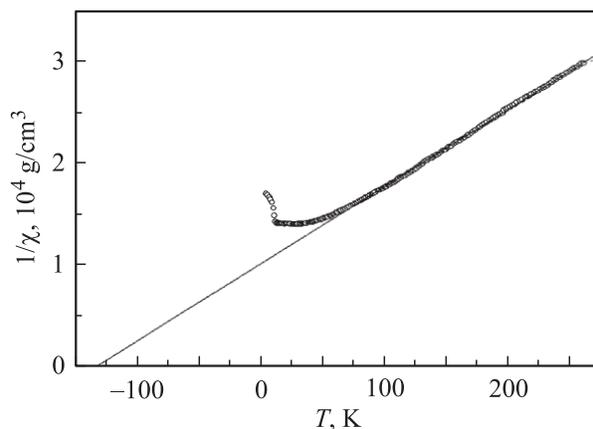


Рис. 1. Зависимость обратной магнитной восприимчивости поликристаллов $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ от температуры.

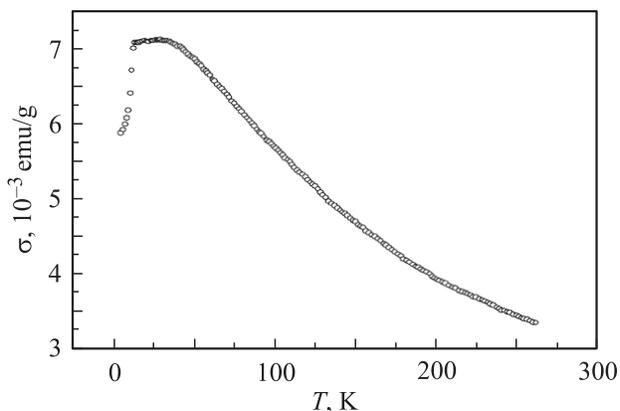


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности поликристалла $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$.

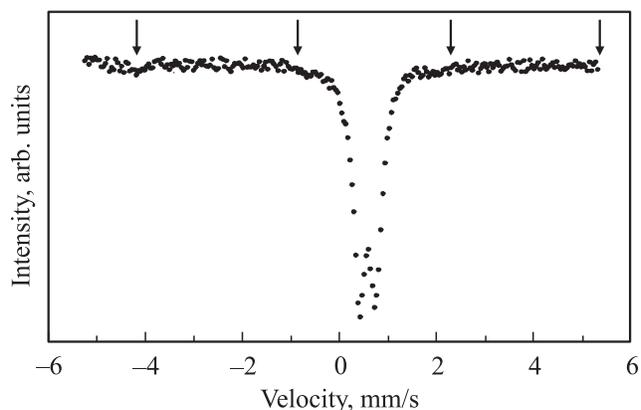


Рис. 3. Мессбауэровский спектр $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Стрелками показаны положения внутренних линий секстета примесной фазы гематина $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Квадрупольное расщепление свидетельствует об искажении кислородного октаэдра вокруг катиона железа.

В спектре заметны дополнительные линии поглощения, отмеченные стрелками на рис. 3, указывающие

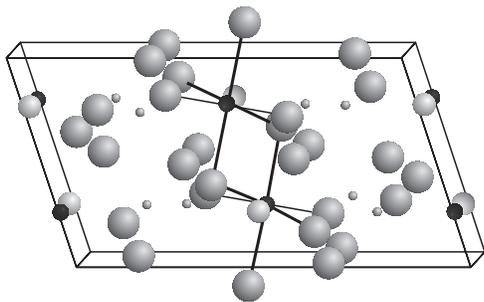


Рис. 4. Внутрицепочечные связи Fe—O—Fe в структуре $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ (выделены жирными линиями). Все линии показывают октаэдрическое окружение центрального катиона Fe анионами кислорода. В порядке возрастания размера иона указаны Ge, Fe, Na, O.

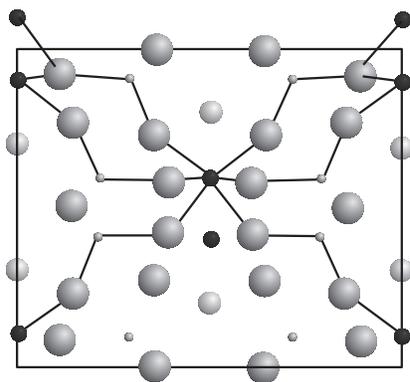


Рис. 5. Межцепочечные связи Fe—O—Ge—O—Fe центрального катиона Fe с катионами Fe из соседних четырех цепочек в $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. В порядке возрастания размера иона указаны Ge, Fe, Na, O.

на наличие примесной магнитоупорядоченной фазы, что согласуется с результатами рентгеновского анализа. Параметры сверхтонкой структуры спектра этой фазы соответствуют гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из площади спектра „примесного“ секстета следует, что в фазе гематита находится менее 5%.

При рассмотрении кристаллической структуры диопсида видно, что кислородные октаэдры, содержащие катионы железа, образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси c [1]. Октаэдры связаны между собой общими ребрами, образуя тем самым 90° -косвенные обменные связи между ближайшими соседними катионами железа (рис. 4). В плоскости, перпендикулярной оси c , взаимодействие катионов железа может осуществляться по протяженным косвенным связям Fe—O—Ge—O—Fe (рис. 5). Таким образом, внутрицепочечное взаимодействие, происходящее по коротким связям Fe—O—Fe, ожидается намного большим, чем межцепочечное. В этом случае можно оценить силу внутрицепочечных обменных взаимодействий, используя известную связь [2] асимптотической температуры Нееля

с интегралом максимального обмена, действующего в системе,

$$k\Theta = \frac{2}{3} S(S+1)zJ_1, \quad (1)$$

где число ближайших соседей в цепочке $z = 2$. Эта оценка приводит к $J_1 = -11.5$ К при экспериментальной величине $\Theta = -135$ К.

Температура магнитного упорядочения T_N зависит от межцепочечных взаимодействий [3]

$$kT_N = \frac{4}{3} S(S+1)J_1 \frac{1}{I}, \quad (2)$$

где $I = 0.64(J_1/J_{2a})^{1/2}[1 + 0.253 \ln(J_{2a}/J_{2b})]$. Здесь $J_{2a,2b}$ — интегралы обмена в направлениях a, b , перпендикулярных цепочке, определяющие межцепочечное взаимодействие. Для структуры диопсида $J_{2a} = J_{2b}$, так что предыдущая формула упрощается до $I = 0.64(J_1/J_{2a})^{1/2}$. Оценка, проведенная согласно этим формулам, дает величину межцепочечного взаимодействия $J_2 = -0.072$ К при экспериментальном значении $T_N = 15$ К.

Таким образом, в соединении $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ межцепочечное взаимодействие на два порядка величины меньше внутрицепочечного.

Из анализа структуры диопсида видно, что каждый катион железа в структуре диопсида имеет восемь протяженных связей Fe—O—Ge—O—Fe с шестью катионами железа из четырех соседних цепочек. Таким образом, каждый катион железа имеет четыре внутрислойные, принадлежащие одному слою ab , связи J_2^{intra} и четыре межслойные связи J_2^{inter} . С целью того, что все взаимодействия антиферромагнитны, внутрислойные взаимодействия конкурируют с межслойными, т. е. температура Нееля определяется разностью обменных интегралов $J_2^{\text{intra}} - J_2^{\text{inter}} = J_2 = -0.072$ К. Магнитная структура диопсида зависит от соотношения между обменами: если $J_2^{\text{intra}} > J_2^{\text{inter}}$, то будет иметь место антиферромагнитное упорядочение в слое ab , при $J_2^{\text{inter}} > J_2^{\text{intra}}$ — ферромагнитное.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезирован поликристаллический $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$. Рентгеновские, магнитные, электрические и мессбаузовские измерения показали, что это соединение относится к диэлектрикам с температурой антиферромагнитного упорядочения $T_N = 15$ К, имеет моноклинную структуру диопсида, содержащего катионы трехвалентного железа в высокоспиновом состоянии с октаэдрической координацией по кислороду. Анализ обменных взаимодействий, проведенный в приближении ближайших соседей, позволяет полагать, что магнитная структура кристалла представляется ансамблем цепочек катионов железа с интегралом внутрицепочечного катион—катионного обмена $J_1 \approx -11.5$ К и величиной межцепочечного взаимодействия $J_2 \approx -0.07$ К. Конкуренция межцепочеч-

ных внутри- и межслойных обменных взаимодействий определяет низкую температуру антиферромагнитного упорядочения.

Авторы благодарят Н.И. Киселева за помощь в исследовании электрических свойств синтезированного соединения.

Список литературы

- [1] Л.П. Соловьева, В.В. Бакакин. Кристаллография **12**, 591 (1967); Информационная карта WWW-МИНКРИСТ. <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.
- [2] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир. М. (1968). 271 с.
- [3] M.J. Hennessy, C.D. McElwee, P.M. Richards. Phys. Rev. B **7**, 930 (1973).