

# 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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $\text{GeO}_4$  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  $\text{NaFe}$ -германат синтезирован с помощью твердотельной реакции при нормальном давлении. Образцы приготовлены из шихты, содержащей 16%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 23%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 61%  $\text{GeO}_2$ , 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 мг. Удельное сопротивление исследовано при 300 К.

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированный материал имеет состав  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ . Параметры решетки  $\text{NaFe}$ -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

$\theta$ , K	$C$ , K	$\mu_{\text{calc}}$ , $\mu_B$	$\mu_{\text{exper}}$ , $\mu_B$	$T_{\text{max}}$ , K	$T_N$ , K
-135	0.0135	5.91	5.89	25	15

Примечание.  $\theta$  — асимптотическая температура Нееля,  $C$  — константа Кюри–Вейсса,  $\mu_{\text{calc}}$  — расчетное значение эффективного магнитного момента,  $\mu_{\text{exper}}$  — экспериментальное значение эффективного магнитного момента,  $T_{\text{max}}$  — 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)  $\mu_{\text{eff}} = 5.89 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора). Используя известные величины орбитального и спинового моментов количества движения для магнитного иона  $\text{Fe}^{3+}$  (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  $\chi$  и намагниченности  $\sigma$  поликристалла  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$  при температуре  $\sim 15$  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  $0.34 \pm 0.03$  мм/с, изомерным химическим сдвигом  $0.40 \pm 0.02$  мм/с относительно металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$  и шириной линии поглощения на полувысоте  $0.30 \pm 0.03$  мм/с. Величина изомерного сдвига характерна для высокоспинового иона  $\text{Fe}^{3+}$ , находящегося в октаэдрической координации.

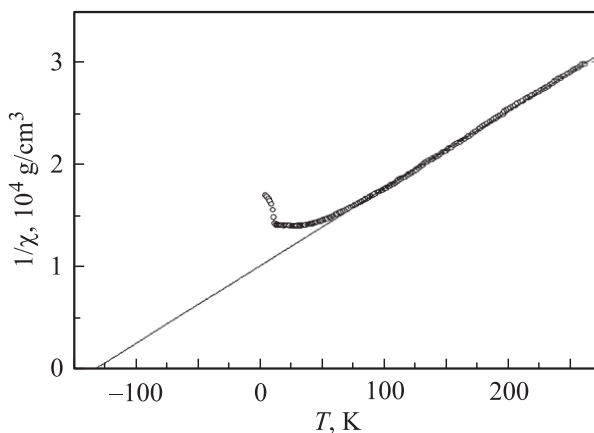


Рис. 1. Зависимость обратной магнитной восприимчивости поликристаллов  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$  от температуры.

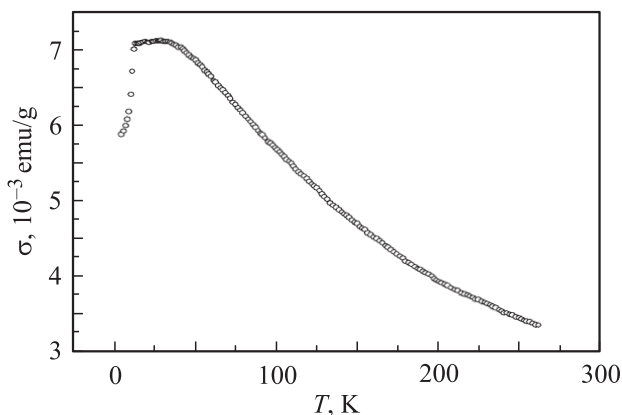


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности поликристалла  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ .

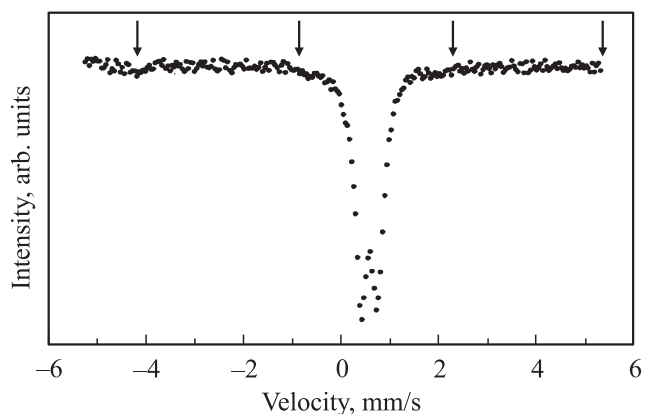
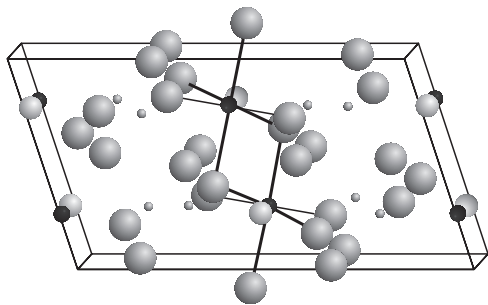


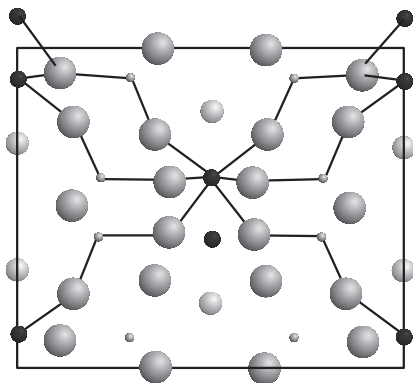
Рис. 3. Мессбауэровский спектр  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ . Стрелками показаны положения внутренних линий секстета примесной фазы гематина  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

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  $90^\circ$ -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  $J_2^{\text{intra}}$  и четыре межслойные связи  $J_2^{\text{inter}}$ . 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).