

05

Синтез, структурные, резонансные и магнитные свойства $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$

© Т.В. Дрокина, М.С. Молокеев, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.М. Воротинов, Г.А. Петраковский

Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

✉ E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2024 г.

Принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Соединение $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ получено твердофазным синтезом из исходных оксидов Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , MnCO_3 и V_2O_5 . Исследованы структурные и статические магнитные свойства, проведена характеристика материала с помощью спектроскопии Мессбауэра и электронного парамагнитного резонанса.

Определены параметры тригональной элементарной ячейки (пр. гр. $P1$) и уточнена кристаллическая структура (приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей). Особенности структуры $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ допускают существование конкурирующих магнитных обменных взаимодействий, а также образование состояния локального нарушения зарядовой нейтральности.

Цепочечная магнитная подсистема $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, образованная катионами марганца Mn^{2+} и железа Fe^{3+} , в области температур $T > 50$ К характеризуется преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием и молярным значением эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff(ex)}} = 9.9 \mu_B$. При температуре ниже 10.5 К температурная зависимость магнитного момента зависит от термической предыстории образца.

Ключевые слова: неорганические соединения, многокомпонентные ванадаты, кристаллическая структура, магнитные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58601.94

1. Введение

В современной физике конденсированного состояния важное место занимает разработка новых материалов, в частности, оксидных соединений на основе ванадия, содержащих магнитные катионы [1–4]. Среди них многокомпонентные ванадаты с общей химической формулой $A\text{MeFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (A — одновалентные щелочноземельные элементы, Me — двухвалентные металлы). Интерес к этим материалам обусловлен физическими свойствами, которые непосредственно связаны с их кристаллографическими особенностями.

Кристаллическая структура ванадатов $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ описывается триклинной пространственной группой симметрии $P-1$ [3,5,6]. Химическое давление, возникающее в результате замещения лития натрием в системе $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, приводит к анизотропному изменению параметров кристаллической решетки, не нарушая ее симметрию [6]. Магнетизм $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ характеризуется преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием и высоким уровнем фрустраций в цепочечной спиновой структуре [3]. В рамках модели косвенной связи оценены параметры обменных взаимодействий в шестиподрешеточном представлении магнетика $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Показано, что соединение является антиферромагнетиком с сильными внутрицепочечными и фрустрирующими межцепочечными обменными взаимодействиями [3].

Из данных исследования магнетизма в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ следует, что в говардэвансите наблюдается антиферромагнетизм и при понижении температуры спиновый беспорядок [4,6]. Оценка параметров обменных взаимодействий в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ показала, наличие сильных внутрицепочечных и слабых межцепочечных обменных взаимодействий [4].

Кристаллическая структура $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$ характеризуется триклинной пространственной группой симметрии $P1$ [7], отличной от $P-1$, характеризующей соединения с медью $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Температурные и полевые зависимости намагниченности образца демонстрируют в области высоких температур наряду с парамагнетизмом ферромагнитные свойства, в области низких температур наблюдается формирование неупорядоченного магнетизма [7,8].

Кристаллическая структура $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ описывается триклинной пространственной группой симметрии $P1$. Цепочечная магнитная подсистема, характеризующая отрицательной асимптотической температурой Нееля, при понижении температуры испытывает магнитный переход из парамагнитного состояния в магнитное состояние спинового стекла [9].

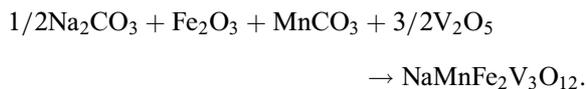
Результаты исследования многокомпонентных ванадатов с общей химической формулой $A\text{MeFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($A = \text{Li, Na}$; $\text{Me} = \text{Ni, Cu, Zn}$) показали, что особенностью их кристаллических структур является расселение катионов металлов по кристаллографически неэк-

вивалентным смешанным позициям с неравномерным заполнением катионами железа Fe^{3+} и двухвалентного металла. Таким образом, изученные соединения обладают кристаллическими структурами, допускающими существование конкурирующих обменных взаимодействий и формирование разнообразных типов магнитного упорядочения, обусловленных сложной игрой магнитных взаимодействий.

Отметим, что исследование физических свойств ванадатов системы $\text{AMeFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ проведено на небольшом числе материалов. Поэтому синтез и изучение новых многокомпонентных ванадатов остается важной задачей. В настоящей работе мы приводим результаты синтеза и исследования свойств $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ — нового представителя ряда многокомпонентных ванадатов.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ получены реакцией в твердой фазе из стехиометрической смеси окислов высокой чистоты Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , MnCO_3 , V_2O_5 :



Исходные соединения, составляющие шихту, перед развеской высушивались при температуре 105°C в течение шести часов. Стехиометрическая смесь, содержащая Na_2CO_3 (2.4 wt.%), Fe_2O_3 (22.0 wt.%), MnCO_3 (11.4 wt.%), V_2O_5 (64.2 wt.%), перетиралась с добавлением этилового спирта. Из приготовленной шихты под давлением около 10 kbar формировались таблетки, которые подвергались отжигу в печи. Первый отжиг осуществлялся при температуре 600° в течение 24 часов на воздухе. После завершения первого отжига таблетки перетирались, вновь формировались и подвергались второму отжигу при температуре 650°C в течение 24 часов на воздухе. Химический и фазовый состав синтезированных образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ получена при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. В ходе эксперимента использовались разные размеры щелей первичного пучка: 0.6 mm — в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ и 2 mm — в диапазоне $70^\circ - 120^\circ$. Шаг сканирования был равен 0.016° и оставался постоянным на всех участках, время экспозиции на каждом шаге — 2.7 s и 1.8 s для диапазонов $5^\circ - 70^\circ$ и $70^\circ - 120^\circ$, соответственно. Впоследствии вычислены стандартные отклонения интенсивностей всех точек рентгенограммы, а затем интенсивности и стандартные отклонения всех точек высокоугловой части были умножены на нормирующий коэффициент 0.6.

Исследование статических магнитных свойств $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ проведено на СКВИД-магнитометре оригинальной конструкции Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН [10,11] в интервале температур 4–300 K в двух режимах: охлаждение образца без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC).

Спектры электронного магнитного резонанса $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ получены на спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне и интервале температур 110–300 K. При записи спектров использованы следующие параметры: мощность СВЧ — 0.63 mW, амплитуда модуляции — 0.7 G, частота модуляции — 100 kHz, ширина развертки магнитного поля — 5 kG, время развертки — 40 s.

Спектры ядерного гамма-резонанса регистрировались на спектрометре MC-1104Ем Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ на порошках толщиной 5–10 mg/cm² по естественному содержанию железа. Величины химических сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Данные структурных исследований $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$

На рис. 1 показана порошковая рентгенограмма соединения $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. На рисунке сверху — экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы после уточнения методом Ритвельда. Следующая кривая — разностная рентгенограмма. Штрихи внизу рисунка указывают расчетные положения рефлексов.

Практически все рефлексы описываются триклинной ячейкой с параметрами, близкими к таковым у

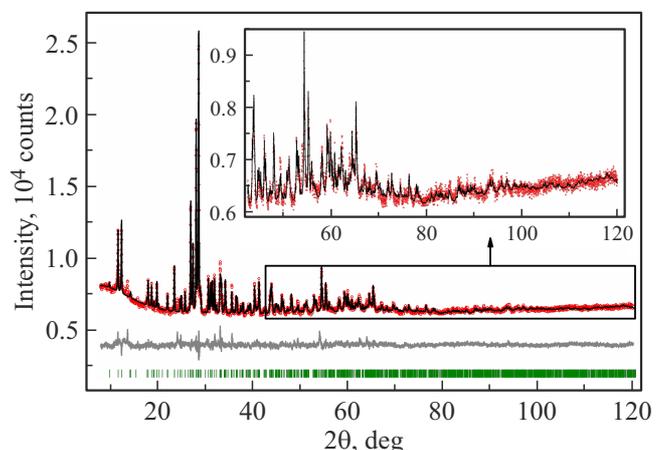


Рис. 1. Разностная рентгенограмма $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при температуре $T = 300\text{ K}$

Параметр	Значение
Пр. гр.	$P1$
$a, \text{Å}$	6.7624 (2)
$b, \text{Å}$	8.2444 (3)
$c, \text{Å}$	9.8570 (3)
$\alpha, ^\circ$	105.935 (2)
$\beta, ^\circ$	104.761 (3)
$\gamma, ^\circ$	102.761 (3)
$V, \text{Å}^3$	487.38 (3)
Интервал $2\theta, ^\circ$	5–120
Число рефлексов	1473
Число уточн. парам.	160
$R_{wp}, \%$	1.77
$R_p, \%$	1.35
$R_B, \%$	0.96
χ^2	1.66

Примечание. $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры элементарной ячейки; V — объем ячейки; интервал 2θ — интервал измерения; факторы недоверности: R_{wp} — весовой профильный, R_p — профильный, R_B — интегральный; χ^2 — качество подгонки.

$\text{NaFe}_3(\text{VO}_4)_3$ [12], поэтому эта структура была использована в качестве исходной. Поскольку уточнение заселенности Fe/Mn шло крайне нестабильно из-за близости функций атомного рассеяния, то все шесть позиций ионов Fe были заселены ионами Fe/Mn с фиксированными заселенностями позиций согласно химической формуле Fe/Mn = 2 : 1. Координаты Na1 не уточнялись, что требуется для фиксации начала координат в полярной группе $P1$. Уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [13]. Результаты уточнения приведены в табл. 1 и на рис. 1. Координаты атомов и тепловые параметры представлены в табл. 2, основные длины связей в структуре многокомпонентного ванадата железа и марганца указаны в табл. 3.

Кристаллическая структура соединения $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ изображена на рис. 2.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, многокомпонентный ванадат $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ кристаллизуется в триклинной структуре с двумя молекулами в элементарной ячейке, его симметрия описывается пространственной группой $P1$. В структуре железомарганцевого ванадата имеется шесть смешанных неэквивалентных кристаллографических позиций Fe_i/Mn_i ($i = 1-6$). Четыре из них с октаэдрическим кислородным окружением, а две — с анионным окружением в виде тригональной бипирамиды. Образования $(\text{Fe}_i^{3+}/\text{Mn}_i^{2+})\text{O}_j$ ($j = 5, 6$) связаны между собой посредством общих вершин, формируя бесконечные цепи $(\dots - (\text{Fe}^{3+1}/\text{Mn}^{2+1}) - (\text{Fe}^{3+2}/\text{Mn}^{2+2}) - (\text{Fe}^{3+5}/\text{Mn}^{2+5}) - (\text{Fe}^{3+4}/\text{Mn}^{2+4}) - (\text{Fe}^{3+3}/\text{Mn}^{2+3}) - (\text{Fe}^{3+6}/\text{Mn}^{2+6}) \dots)$, расположенные вдоль направления $a-c$. Цепочки соединены друг с другом тетраэдрическими анионными

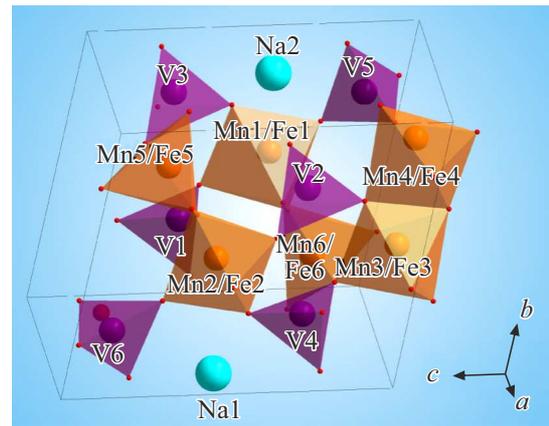


Рис. 2. Кристаллическое строение $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

комплексами $(\text{VO}_4)^{3-}$, образуя двумерный слой, который находится в плоскости, основанной на двух векторах $a-c$ и b . Слои объединены связками VO_4 , создавая трехмерную структуру. Каналы структуры заполнены катионами Na^+ , которые занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции.

Зарядовый состав соединения имеет вид: $\text{Na}^+\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-})_3$. Из-за смещения в элементарной кристаллической ячейке ванадата катионов железа Fe^{3+} с катионами Mn^{2+} в одной и той же позиции кристалла (табл. 2) имеет место состояние локального нарушения зарядовой нейтральности.

На рис. 3 и в табл. 4 представлены результаты мёссбауэровского исследования железомарганцевого ванадата при комнатной температуре.

На основе информации, извлеченной из распределения квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре $P(QS)$, сформирован модельный спектр, состоящий из двух дублетов. Модельный спектр подогнан к экспериментальному спектру при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры.

Характеризация материала с помощью спектроскопии Мёссбауэра позволила изучить состояние железа в ванадате $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что все катионы железа в соединении находятся в высокоспиновом состоянии $3d^5$ со спином $S = 5/2$ и занимают два типа кристаллических позиций, отличающихся кислородным окружением: химический сдвиг $IS = 0.39\text{ mm/s}$ относительно $\alpha\text{-Fe}$ и квадрупольное расщепление $QS = 0.52\text{ mm/s}$ соответствуют позициям катионов железа, находящихся в октаэдрическом окружении по кислороду, а значения $IS = 0.33\text{ mm/s}$ и $QS = 1.08\text{ mm/s}$ соответствуют катионам Fe^{3+} , находящимся в бипирамидальном кислородном окружении.

Таким образом, в элементарной ячейке кристаллической структуры $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ содержится шесть смешанных узлов, заселенных катионами Fe^{3+} и Mn^{2+} : четыре из них октаэдрические и два бипирамидальные. Заселенность октаэдрических узлов катионами железа

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры B_{iso} и заселенность позиций (Осс.) в кристаллической структуре $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$

Атом	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	Осс.
Na1	0.99425	0.07762	0.5534	2 (2)	1
Na2	0.475 (16)	1.004 (12)	0.488 (12)	1 (1)	1
Fe1	0.108 (10)	0.564 (7)	0.384 (6)	0.4 (3)	0.667
Mn1	0.108 (10)	0.564 (7)	0.384 (6)	0.4 (3)	0.333
Fe2	0.877 (10)	0.467 (8)	0.604 (6)	0.4 (3)	0.667
Mn2	0.877 (10)	0.467 (8)	0.604 (6)	0.4 (3)	0.333
Fe3	0.462 (10)	0.333 (7)	0.993 (7)	0.4 (3)	0.667
Mn3	0.462 (10)	0.333 (7)	0.993 (7)	0.4 (3)	0.333
Fe4	0.547 (10)	0.767 (7)	0.024 (6)	0.4 (3)	0.667
Mn4	0.547 (10)	0.767 (7)	0.024 (6)	0.4 (3)	0.333
Fe5	0.795 (9)	0.790 (8)	0.797 (7)	0.4 (3)	0.667
Mn5	0.795 (9)	0.790 (8)	0.797 (7)	0.4 (3)	0.333
Fe6	0.222 (10)	0.211 (8)	0.202 (7)	0.4 (3)	0.667
Mn6	0.222 (10)	0.211 (8)	0.202 (7)	0.4 (3)	0.333
V1	0.403 (11)	0.435 (9)	0.663 (7)	0.7 (3)	1
V2	0.598 (11)	0.612 (8)	0.326 (7)	0.7 (3)	1
V3	0.273 (9)	0.866 (7)	0.743 (7)	0.7 (3)	1
V4	0.723 (11)	0.185 (8)	0.278 (8)	0.7 (3)	1
V5	0.087 (10)	0.769 (7)	0.132 (7)	0.7 (3)	1
V6	0.905 (10)	0.219 (8)	0.876 (7)	0.7 (3)	1
O1	0.43 (2)	0.448 (15)	0.854 (15)	0.9 (5)	1
O2	0.58 (2)	0.547 (16)	0.141 (16)	0.9 (5)	1
O3	0.379 (18)	0.474 (14)	0.353 (15)	0.9 (5)	1
O4	0.63 (2)	0.537 (15)	0.649 (17)	0.9 (5)	1
O5	0.25 (2)	0.802 (14)	0.554 (15)	0.9 (5)	1
O6	0.76 (2)	0.207 (15)	0.448 (16)	0.9 (5)	1
O7	0.51 (2)	0.216 (15)	0.164 (15)	0.9 (5)	1
O8	0.50 (2)	0.763 (16)	0.833 (14)	0.9 (5)	1
O9	0.15 (2)	0.262 (15)	0.009 (16)	0.9 (5)	1
O10	0.84 (2)	0.729 (14)	0.994 (15)	0.9 (5)	1
O11	0.18 (2)	0.474 (15)	0.586 (15)	0.9 (5)	1
O12	0.82 (2)	0.514 (17)	0.424 (15)	0.9 (5)	1
O13	0.02 (2)	0.713 (16)	0.737 (16)	0.9 (5)	1
O14	0.97 (2)	0.286 (15)	0.262 (15)	0.9 (5)	1
O15	0.32 (2)	0.058 (14)	0.819 (16)	0.9 (5)	1
O16	0.68 (2)	0.948 (15)	0.177 (16)	0.9 (5)	1
O17	0.34 (2)	0.195 (14)	0.579 (14)	0.9 (5)	1
O18	0.65 (2)	0.801 (15)	0.420 (15)	0.9 (5)	1
O19	0.20 (2)	0.000 (16)	0.237 (14)	0.9 (5)	1
O20	0.81 (2)	0.999 (17)	0.775 (15)	0.9 (5)	1
O21	0.28 (2)	0.726 (13)	0.052 (13)	0.9 (5)	1
O22	0.75 (2)	0.273 (15)	0.968 (16)	0.9 (5)	1
O23	0.07 (2)	0.655 (16)	0.241 (15)	0.9 (5)	1
O24	0.93 (2)	0.332 (14)	0.746 (16)	0.9 (5)	1

примерно в три раза выше заселенности бипирамидальных узлов. Данные, полученные из мёссбауэровских исследований, свидетельствуют о предпочтительном распределении катионов Fe^{3+} в кристаллической решетке соединения $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ по октаэдрическим узлам.

3.2. Результаты исследования $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ методом ЭПР

На рис. 4 приведен регистрируемый на частоте 9 GHz спектр ЭПР в $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при темпе-

Таблица 3. Основные длины связей в кристаллической структуре $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при $T = 300 \text{ K}$

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Na1–O5 ⁱ	3.15 (8)	Mn4–O1 ^{vii}	2.53 (11)
Na1–O6	2.29 (9)	Mn4–O2	2.42 (10)
Na1–O11 ⁱⁱ	3.14 (7)	Mn4–O8 ^{vii}	1.81 (13)
Na1–O15 ⁱⁱ	3.03 (12)	Mn4–O10 ^{vii}	2.12 (9)
Na1–O17 ⁱⁱ	2.27 (8)	Mn4–O16	1.68 (13)
Na1–O18 ⁱⁱⁱ	2.62 (9)	Mn4–O21	1.86 (9)
Na1–O20 ⁱⁱⁱ	2.94 (11)	Fe5–O4	2.06 (12)
Na1–O24	2.62 (11)	Fe5–O8	2.10 (9)
Na2–O5	2.34 (10)	Fe5–O10	2.10 (13)
Na2–O6 ^{iv}	2.45 (10)	Fe5–O13 ⁱⁱ	1.92 (10)
Na2–O17 ^{iv}	2.07 (11)	Fe5–O20	1.79 (10)
Na2–O18	2.31 (11)	Mn5–O4	2.06 (12)
Na2–O19 ^{iv}	2.67 (15)	Mn5–O8	2.10 (9)
Na2–O20	3.15 (15)	Mn5–O10	2.10 (13)
Fe1–O3	2.18 (7)	Mn5–O13 ⁱⁱ	1.92 (10)
Fe1–O5	2.04 (12)	Mn5–O20	1.79 (10)
Fe1–O11	2.29 (13)	Fe6–O3	2.12 (11)
Fe1–O12 ^v	2.05 (10)	Fe6–O7	2.04 (9)
Fe1–O14 ^v	2.14 (10)	Fe6–O9	2.02 (14)
Fe1–O23	1.75 (12)	Fe6–O14 ^v	2.08 (10)
Mn1–O3	2.18 (7)	Fe6–O19	1.85 (9)
Mn1–O5	2.04 (12)	Mn6–O3	2.12 (11)
Mn1–O11	2.29 (13)	Mn6–O7	2.04 (9)
Mn1–O12 ^v	2.05 (10)	Mn6–O9	2.02 (14)
Mn1–O14 ^v	2.14 (10)	Mn6–O14 ^v	2.08 (10)
Mn1–O23	1.75 (12)	Mn6–O19	1.85 (9)
Fe2–O4	2.00 (9)	V1–O1	1.82 (14)
Fe2–O6	2.11 (12)	V1–O3	3.12 (14)
Fe2–O11 ⁱⁱ	2.10 (9)	V1–O4	1.63 (9)
Fe2–O12	1.88 (13)	V1–O8	2.60 (11)
Fe2–O13 ⁱⁱ	1.96 (12)	V1–O11	1.64 (11)
Fe2–O24	2.02 (11)	V1–O17	1.83 (9)
Mn2–O4	2.00 (9)	V2–O2	1.71 (15)
Mn2–O6	2.11 (12)	V2–O3	1.79 (8)
Mn2–O11 ⁱⁱ	2.10 (9)	V2–O7	3.06 (10)
Mn2–O12	1.88 (13)	V2–O12	2.02 (11)
Mn2–O13 ⁱⁱ	1.96 (12)	V2–O18	1.49 (11)
Mn2–O24	2.02 (11)	V3–O5	1.75 (14)
Fe3–O1	1.87 (11)	V3–O8	2.02 (10)
Fe3–O2 ^{vi}	1.81 (13)	V3–O11	3.02 (10)
Fe3–O7 ^{vi}	2.15 (12)	V3–O13	1.89 (9)
Fe3–O9 ^{vi}	2.13 (10)	V3–O15 ^{iv}	1.48 (10)
Fe3–O15	2.26 (12)	V4–O6	1.58 (15)
Fe3–O22	2.13 (8)	V4–O7	1.72 (11)
Mn3–O1	1.87 (11)	V4–O12	2.55 (11)
Mn3–O2 ^{vi}	1.81 (13)	V4–O14	1.79 (10)
Mn3–O7 ^{vi}	2.15 (12)	V4–O16 ⁱⁱⁱ	1.85 (10)
Mn3–O9 ^{vi}	2.13 (10)	V5–O10 ^{viii}	1.78 (12)
Mn3–O15	2.26 (12)	V5–O19 ^{iv}	1.78 (11)
Mn3–O22	2.13 (8)	V5–O21	1.75 (10)
Fe4–O1 ^{vii}	2.53 (11)	V5–O23	1.62 (11)
Fe4–O2	2.42 (10)	V6–O9 ^{ix}	1.72 (13)
Fe4–O8 ^{vii}	1.81 (13)	V6–O20 ⁱⁱⁱ	1.70 (11)
Fe4–O10 ^{vii}	2.12 (9)	V6–O22	1.64 (10)
Fe4–O16	1.68 (13)	V6–O24	1.79 (11)
Fe4–O21	1.86 (9)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x + 1, y, z$; (ii) $x, y - 1, z$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x, y, z + 1$; (vi) $x, y, z - 1$; (vii) $x - 1, y, z - 1$; (viii) $x + 1, y, z + 1$.

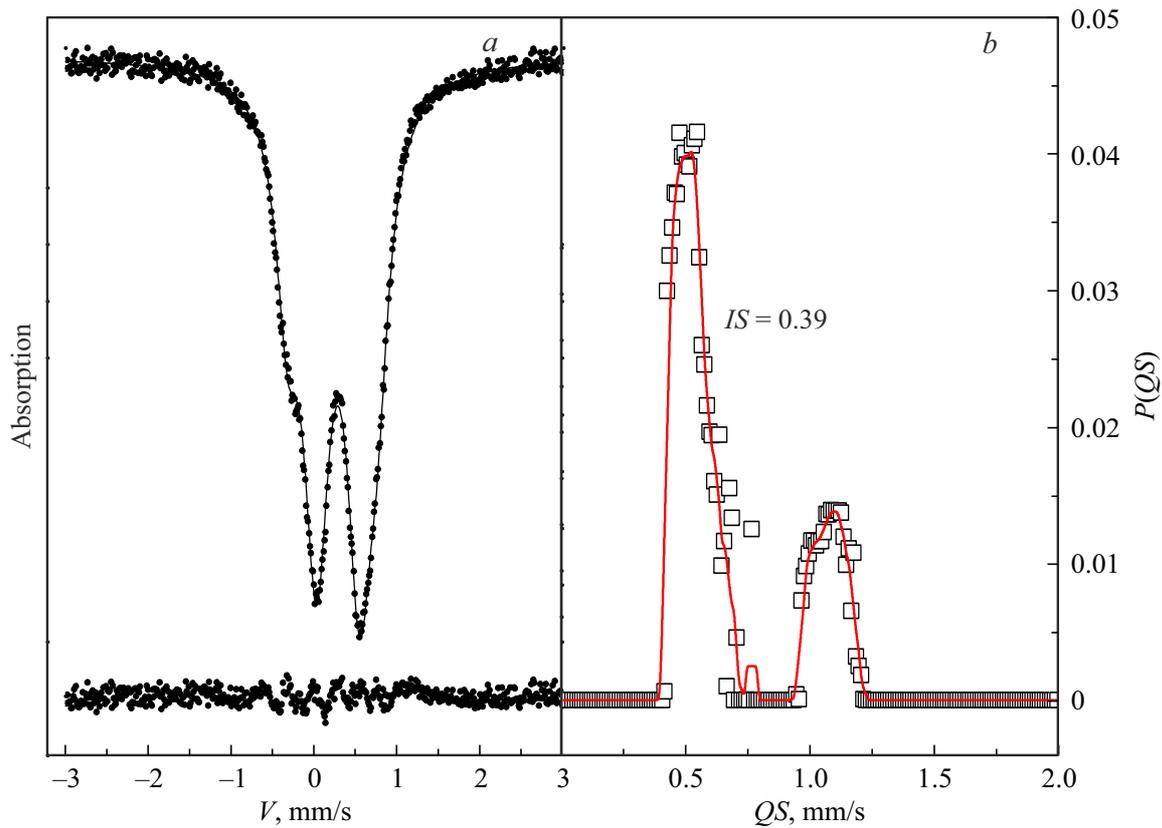


Рис. 3. *a)* — Мёссбауэровский спектр $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, измеренный при комнатной температуре. Параметры спектра приведены в табл. 4. Нижняя кривая — разность экспериментального и вычисленного спектров. *b)* — распределение квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре.

Таблица 4. Мёссбауэровские параметры ванадата $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$: IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, A — долевая заселенность неэквивалентной позиции железа

Соединение	IS , mm/s ± 0.01	QS , mm/s ± 0.02	W , mm/s ± 0.02	A , ± 0.05	Позиция
$\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$	0.39	0.52	0.38	0.73	$\text{Fe}^{3+}(6)$
	0.33	1.08	0.33	0.27	$\text{Fe}^{3+}(5)$

ратурах $T = 302.8\text{ K}$, 261.9 K и 222.3 K (*a*), а также показана подгонка экспериментального спектра ЭПР при $T = 302.8\text{ K}$ двумя кривыми поглощения лоренцевой формы 1 и 2 (*b*). Сплошная линия соответствует экспериментальным данным, а пунктирная линия — результат подгонки (рис. 4, *b*).

На рис. 5 приведены температурные зависимости интенсивности I (*a*), резонансного поля H_{res} (*b*) и ширины линии dH (*c*) для подгоночных кривых 1 и 2, причем интенсивность определялась как площадь под подгоночными кривыми ЭПР-сигнала.

При $T = 302.8\text{ K}$ величины фактора расщепления Ланде для кривых 1 и 2 составляют $g_1 = 2.012$ и $g_2 = 2.673$ соответственно.

Из анализа ЭПР-данных следует, что сигнал 1 обусловлен основной матрицей $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Интенсивность этого сигнала на два порядка больше интенсивности сигнала 2. Линия 2, вероятно, связана с образованием в процессе синтеза малого количества суперпарамагнитных частиц фазы гематита при внедрении двухвалентных катионов марганца. По оценке, количество дополнительной фазы не превышает 4%. Данное предположение подтверждается также особенностями хода температурных зависимостей резонансного поля: уменьшение величины резонансного поля сигнала 2 при понижении температуры, тогда как резонансное поле сигнала 1 практически не зависит от температуры.

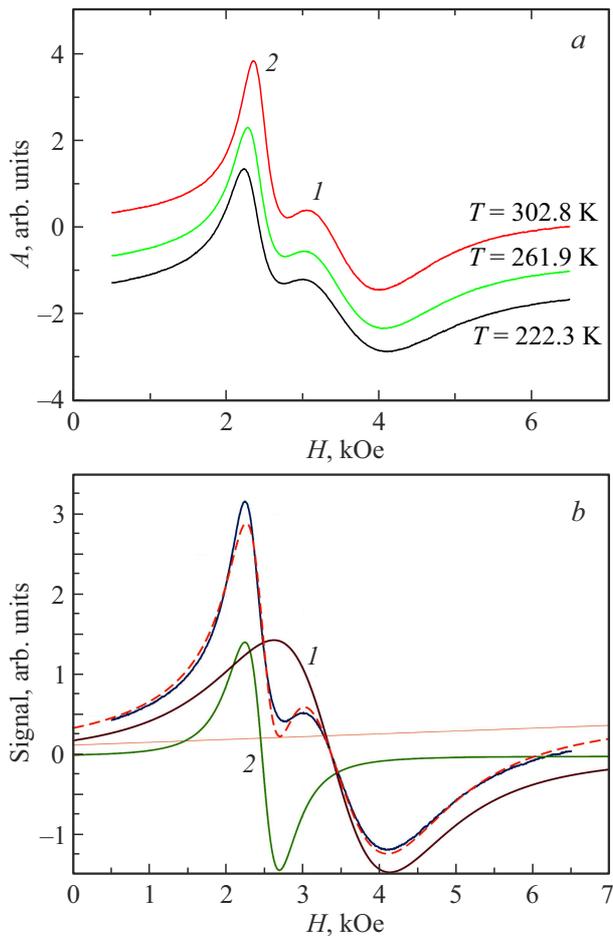


Рис. 4. *a)* Спектр ЭПР $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ на частоте 9 GHz при температурах $T = 302.8$ K, 261.9 K и 222.3 K. *b)* Подгонка экспериментального спектра ЭПР при $T = 302.8$ K двумя линиями лоренцевой формы (сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — результат подгонки).

3.3. Результаты статических магнитных измерений поливанадата $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

На рис. 6 приведены графики зависимости магнитного момента m (*a*) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (*b*) от температуры, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Oe, для ванадата $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

Изучение температурного хода обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ показало, что в высокотемпературной области ($T > 50$ K) его можно описать законом Кюри–Вейсса. Асимптотическая температура Нееля $\theta = -147$ K свидетельствует о преимущественно антиферромагнитных обменных взаимодействиях в магнитной подсистеме $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, образуемой смешанными цепочками магнитных катионов железа Fe^{3+} и марганца Mn^{2+} с электронными конфигурациями $3d^5$ (электронный спин $S = 5/2$, орбитальный момент $L = 0$).

Экспериментальное молярное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 9.9 \mu_B$ близко к его рас-

четному значению $\mu_{\text{eff}}(\text{calc.}) = 10.2 \mu_B$ ($\mu_{\text{eff}}^{\text{Fe}^{3+}}(\text{calc.}) = 5.91 \mu_B$ и $\mu_{\text{eff}}^{\text{Mn}^{2+}}(\text{calc.}) = 5.91 \mu_B$).

На рис. 7 приведены температурные зависимости магнитного момента $m(T)$ соединения $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, измеренные в магнитном поле 10 Oe на образце, охлажденном до температуры 4.2 K в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле $H = 10$ Oe (FC).

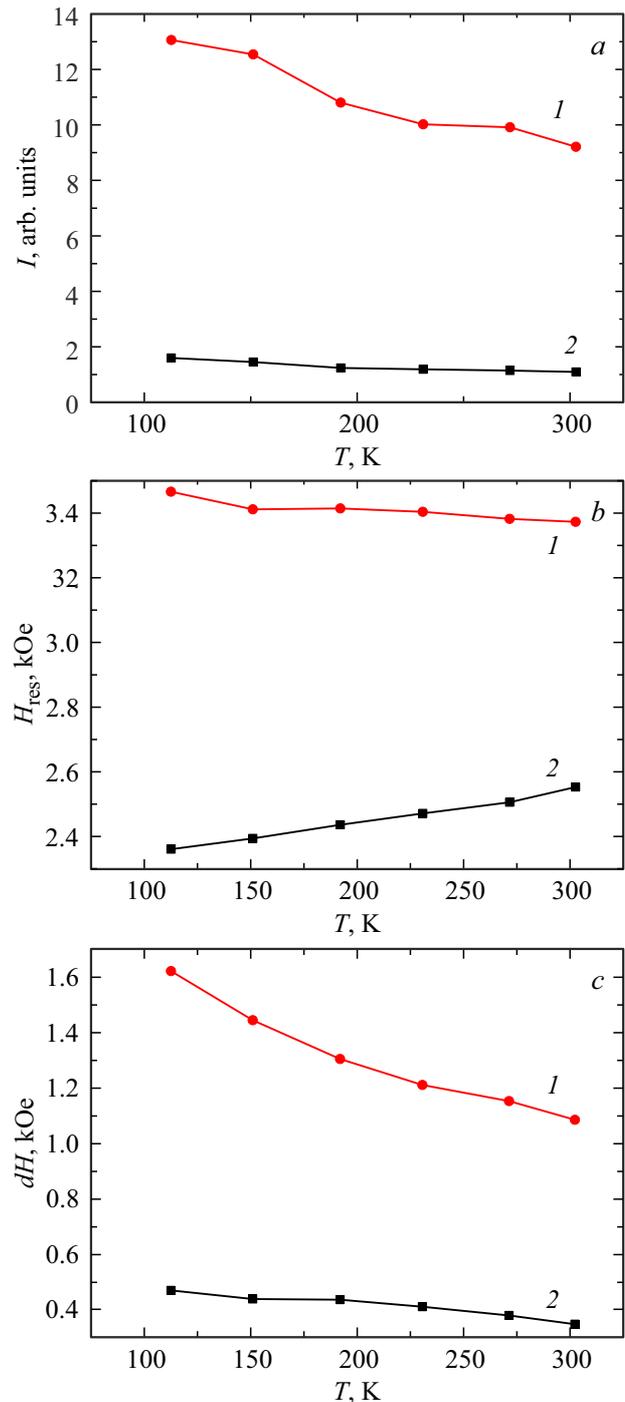


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности I (*a*), резонансного поля H_{res} (*b*) и ширины линии dH (*c*) ЭПР-сигнала на частоте $\nu = 9$ GHz в $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

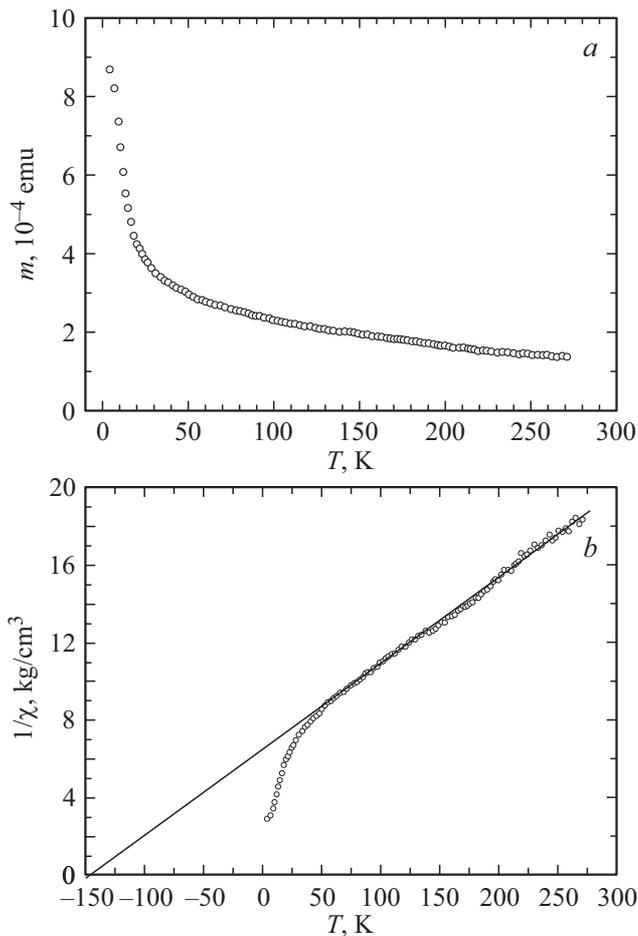


Рис. 6. Температурные зависимости магнитного момента m (а) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (б) в $\text{NaMnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Ое, масса образца $m = 0.00508$ г. Асимптотическая температура Нееля $\theta = -147$ К.

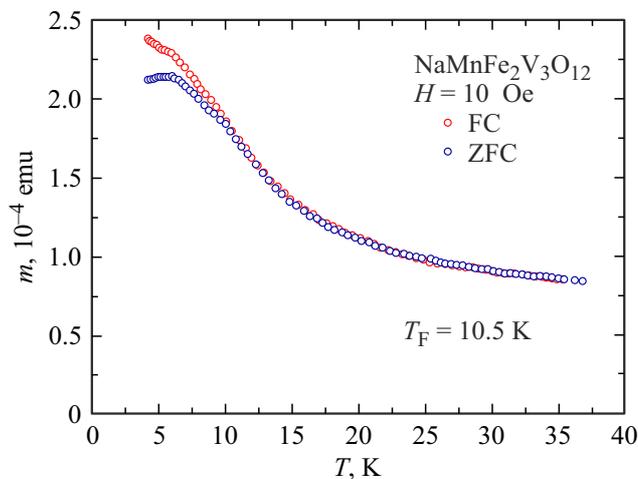


Рис. 7. Температурные зависимости магнитного момента m при различных условиях охлаждения образца (ZFC — охлаждение без поля, FC — охлаждение во внешнем магнитном поле $H = 10$ Ое). Температура замерзания $T_F = 10.5$ К.

При температуре $T_F < 10.5$ К температурная зависимость магнитного момента зависит от предыстории образца (рис. 7), которая, по-видимому, обусловлена беспорядком в спиновой системе. Зависимость магнитных свойств от термической предыстории образца характерна для спин-стекольного магнитного состояния [14–16].

Для соединения $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ уровень магнитных фрустраций, оцененный из соотношения $f = |\theta|/T_F$ [17,18] (θ — асимптотическая температура Нееля, T_F — критическая температура, ниже которой устанавливается магнитный порядок), имеет высокое значение $f \approx 14$ (в магнитном поле $H = 10$ Ое).

4. Заключение

В заключение можно отметить, что результаты комплексного исследования структурных, магнитных статических и резонансных свойств поливанадата $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ позволяют характеризовать новое соединение, полученное твердофазным синтезом из оксидов Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , MnCO_3 и V_2O_5 при температуре 650 К, и сделать следующие выводы:

Кристаллическая структура $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ относится к тригональной сингонии (пространственная группа $P1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 6.7624(2)$ Å, $b = 8.2444(3)$ Å, $c = 9.8570(3)$, $\alpha = 105.935(2)^\circ$, $\beta = 104.761(3)^\circ$, $\gamma = 102.761(3)^\circ$, $V = 487.38(3)$ Å³, число молекул в элементарной ячейке $Z = 2$. В ячейке структуры $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ содержится шесть смешанных узлов, заселенных катионами Fe^{3+} и Mn^{2+} : два с бипирамидальным и четыре с октаэдрическим кислородным окружением.

Изучение распределения катионов железа, находящихся в высокоспиновом состоянии $S = 5/2(d^5)$, показало, что заселенность октаэдрических узлов примерно в три раза выше заселенности бипирамидальных узлов.

Учитывая наличие в образце атомного беспорядка, обусловленного неоднородным распределением катионов железа по шести неэквивалентным кристаллографическим позициям и их смешение с катионами марганца, а также высокий индекс фрустрации конкурирующих магнитных взаимодействий, вероятно, при понижении температуры ниже 10.5 К реализуется магнитное состояние спинового стекла.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН за предоставленное оборудование для исследования структурных свойств и измерений ЭПР характеристик.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. Наука, М. (1988). 267 с.
- [2] G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, E.A. Anagnostakis, A. Blonska-Tabero, M. Bosacka. *J. Alloys Compd.* **471**, 28 (2009).
- [3] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, М.С. Молокеев. *ФТТ* **58**, 1913 (2016).
- [4] A.V. Koshelev, K.V. Zakharov, L.V. Shvanskaya, A.A. Shakin, D.A. Chareev, S. Kamusella, H.-H. Klaus, K. Molla, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.P. Pyatakov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. Appl.* **10**, 034008 (2018).
- [5] А.А. Велик. *Mater. Res. Bull.* **34**, 12, 1973 (1999).
- [6] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.М. Воротынов, С.И. Попков, Д.А. Великанов. *ФТТ* **62**, 247 (2020).
- [7] Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский. *ФТТ* **63**, 754 (2021).
- [8] Т.В. Дрокина, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.Л. Фрейдман, Г.А. Петраковский. *ФТТ* **65**, 263 (2023).
- [9] Т.В. Дрокина, М.С. Молокеев, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, А.Л. Фрейдман, Г.А. Петраковский. *ФТТ* **65**, 1333 (2023).
- [10] Д.А. Великанов. *Материаловедение* **10**, 10 (2019). DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-10-10-18.
- [11] Д.А. Великанов. Магнитометр со сверхпроводящим квантовым интерферометрическим датчиком. Патент РФ на изобретение № 2481591. Оpubл. 10.05.2013, Бюл. № 13. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=RU2481591>
- [12] F.D. Martin, H. Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch. B* **50**, 1, 51 (1995).
- [13] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe (2008).
- [14] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. *УФН* **157**, 267 (1989).
- [15] K. Binder, A.P. Yang. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [16] J.A. Mydosh. *Spin-Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis, N.Y. (1993).
- [17] J.E. Greedan, A.P. Ramirez. *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 1, 21 (1996).
- [18] J.E. Greedan. *J. Mater. Chem.* **11**, 37 (2000).

Редактор Е.Ю. Флегонтова