

05,11

Физические свойства фрустрированного квазиодномерного магнетика $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и влияние химического давления при замещении натрия литием

© Т.В. Дрокина¹, Г.А. Петраковский¹, О.А. Баяков¹, М.С. Молокеев^{1,2}, А.М. Воротинов¹,
С.И. Попков^{1,2}, Д.А. Великанов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2019 г.

Принята к публикации 24 сентября 2019 г.

Приведены результаты исследования структурных, тепловых, статических магнитных и резонансных свойств низкоразмерного соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, синтезированного методом твердофазного синтеза. В области температур 110–300 К в X-диапазоне зафиксирован электронный парамагнитный резонанс, характеризующийся g -фактором, равным 2.008. Исследованы магнитные свойства образца, характеризуемого высоким уровнем фрустраций, в парамагнитном, антиферромагнитном и неупорядоченном состояниях. Обнаружен сдвиг температуры Нееля в сторону высоких температур под воздействием внешнего магнитного поля. Обсуждаются причины появления неупорядоченного магнетизма в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Выявлены особенности влияния замещения лития натрием на физические свойства системы $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). Показано, что под воздействием химического давления происходит трансформация параметров кристаллической решетки, расстояний между магнитными ионами, размера кристаллитов, приводящая к изменению физических свойств.

Ключевые слова: многокомпонентные ванадаты, структурные особенности, магнитные свойства, фазовые переходы, химическое давление.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48876.593

1. Введение

Синтез и изучение свойств сложных оксидных соединений, содержащих $3d$ -переходные металлы, в том числе многокомпонентных ванадатов, привлекает внимание исследователей физики конденсированного состояния из-за особенностей их кристаллической структуры, допускающей возможность существования конкурирующих магнитных взаимодействий, приводящих к фрустрации магнитных моментов [1–4]. Фрустрированные магнитные системы проявляют особые свойства с разнообразием магнитных структур (в том числе, сложные спирали с элементами геликоида и циклоиды) и переходов между ними, что обусловлено вырождением по энергии основного состояния и высокой чувствительностью к различного рода возмущениям [5–10].

Известно, что свойства конденсированных систем могут изменяться не только под влиянием внешних воздействий, таких как температура, магнитные и электрические поля, давление, но и в результате химического давления, обусловленного катионными или анионными замещениями. Изучение влияния внешних воздействий и химического давления на свойства материалов остается одной из актуальных задач в современной физике,

открывающих перспективы новых практических применений.

Суммируя публикации по исследованию свойств ванадатов с общей формулой $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (A — одновалентные щелочные металлы), отметим, что говардэвансит $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ был обнаружен в восьмидесятые годы двадцатого столетия среди минералов, найденных вблизи вулкана Исалько в Сальвадоре, состав и кристаллическая структура природного материала впервые изучены в работе [11].

Структура синтезированного соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ была решена в работе [12]. Результаты исследования структурных, статических магнитных и резонансных свойств магнетика $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, полученного методом твердофазного синтеза, приведены в [4]. При низких температурах обнаружен дальний магнитный порядок в магнитной подсистеме образца, характеризуемый цепочечной спиновой структурой с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием и высоким уровнем фрустраций. В рамках модели косвенной связи выполнена оценка параметров обменных взаимодействий в шестиподрешеточном представлении магнетика. Показано, что $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является антиферромагнетиком с сильными внутрицепочечными

чечными и фрустрирующими межцепочечными обменными взаимодействиями.

О наличии магнитодieleктрического эффекта в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ сообщалось в [13], обнаружено, что приложение внешнего магнитного поля приводит к увеличению dieлектрической проницаемости.

Электрические свойства соединений $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в зависимости от частоты и температуры изучены в [14,15]. В работе [15] методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне 300 Hz–5 MHz и области температур 523–673 K показано, что наблюдаются сигналы от фаз как объемных зерен, так и от границ зерен поликристаллического материала. Последнее не обнаружено в соединении с литием [14]. Авторы пришли к выводу, что электрический транспорт обусловлен передвижением катионов Na^+ (Li^+) вдоль канала [001], и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является лучшим проводником по сравнению с $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Соединения $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$), обладающие рядом особенностей, в том числе, наличием квазиодномерности магнитной подсистемы, конкурирующих магнитных взаимодействий, привлекли внимание исследователей [2], изучивших электрические, магнитные свойства и их взаимосвязь. Авторы сообщают о трансформации магнитной подсистемы соединений $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при двух критических температурах, приводят результаты исследования dieлектрических свойств материалов, подтверждающих свойства мультиферроика в ванадате $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

В настоящей статье, расширяя изучение свойств многокомпонентного ванадата $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, приведены результаты рентгеноструктурных, тепловых, магнитных и резонансных исследований. В парамагнитной области в X-диапазоне зафиксирован электронный парамагнитный резонанс, характеризующийся g -фактором, равным 2.008. Обнаружено влияние магнитного поля на температуру фазового перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Обсуждаются причины формирования неупорядоченного магнетизма в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Проведен сравнительный анализ свойств оксидов $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) с целью исследования влияния химического давления, вызванного катионным замещением.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ приготовлены методом твердофазного синтеза. Состав шихты формировался из смеси оксидов Fe_2O_3 , Na_2CO_3 , CuO и V_2O_5 , взятых в соответствии со стехиометрией соединения. Отжиги таблеток, изготовленных из шихты, проводились на воздухе при температурах 650 и 680°C в течение 24 h. Условия синтеза образцов $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, также использованных в данном исследовании, описаны в [4]. Химический и

фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа. Состояние железа в образцах контролировалось методом гамма-резонанса.

Порошковая рентгенограмма оксида $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (прибор Красноярского центра коллективного пользования СО РАН), используя линейный детектор VANTEC и CuK_α -излучение. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016°, экспозиция 0.6 s на шаг.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ 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 — 5000 G, время развертки — 40 s.

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

Измерения температурной зависимости теплоемкости проведены на установке для измерения физических свойств PPM-6000 „Quantum Design“ в режиме охлаждения образца в отсутствие магнитного поля в диапазоне температур 2–300 K и магнитных полей до 9 T.

Статические магнитные характеристики образцов измерены в двух режимах (охлаждение образца в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC) на СКВИД-магнитометре оригинальной конструкции Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН [16] в интервале температур 4–300 K в магнитном поле $H = 0.001\text{--}0.05$ T, а также на установке для измерения физических свойств PPM-XL „Quantum Design“ в интервале температур 2–300 K в магнитном поле 500 Oe.

3. Экспериментальные результаты

Порошковая рентгенограмма соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, полученная при комнатной температуре, приведена на рис. 1. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированы однофазные поликристаллические образцы, на рентгенограмме не обнаружено рефлексов, соответствующих фазам примесей. Так как структура соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ была ранее решена [11], то она использована в качестве исходной модели уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [17]. Отметим, что уточнение шло стабильно и дало низкие факторы неустойчивости (табл. 1, рис. 1). Координаты атомов в кристаллической

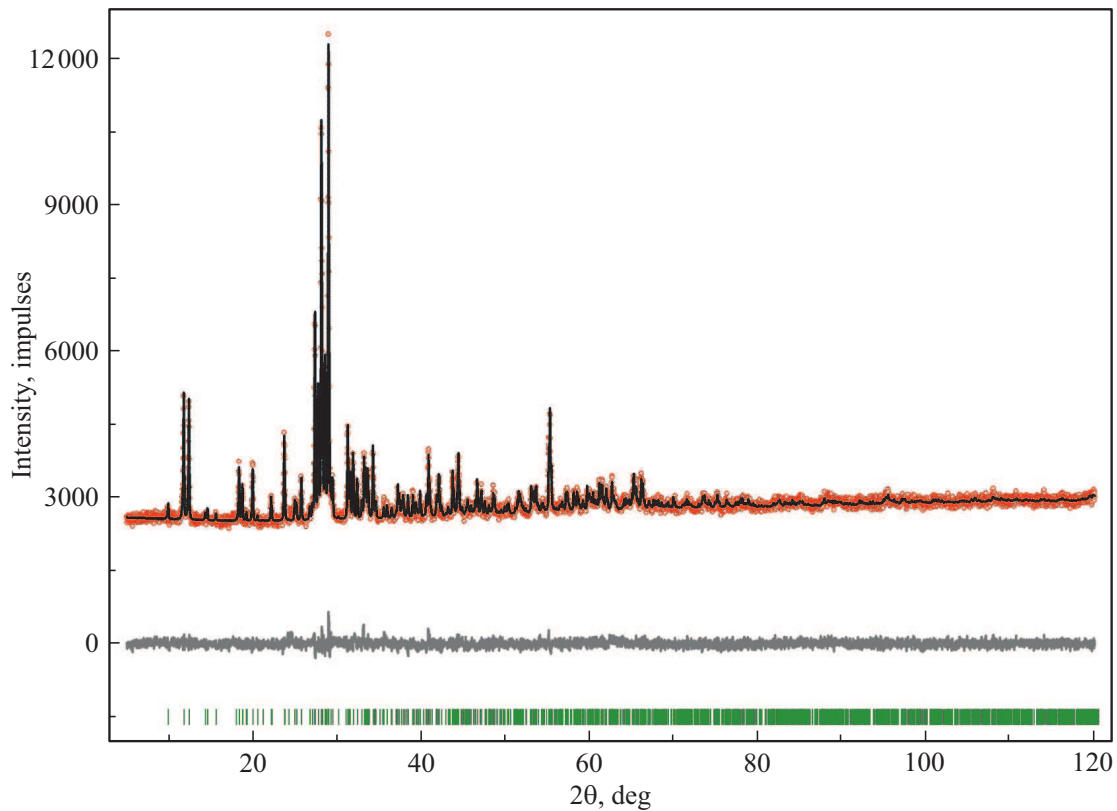


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$.

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента, проведенного при комнатной температуре, и результаты уточнения кристаллической структуры соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$

| Пр. гр. | $P-1$ |
|-----------------------------|------------|
| $a, \text{Å}$ | 8.2063(2) |
| $b, \text{Å}$ | 9.7938(3) |
| $c, \text{Å}$ | 6.6581(2) |
| $\alpha, ^\circ$ | 103.855(2) |
| $\beta, ^\circ$ | 102.042(2) |
| $\gamma, ^\circ$ | 106.936(1) |
| $V, \text{Å}^3$ | 474.16(3) |
| 2θ интервал | 5–120 |
| Число рефлексов | 1430 |
| Число уточняемых параметров | 94 |
| $R_{\text{wp}}, \%$ | 2.16 |
| $R_{\text{p}}, \%$ | 1.69 |
| $R_{\text{B}}, \%$ | 0.72 |
| χ^2 | 1.17 |

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

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры $B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$ и заселенность позиций кристаллической структуры соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$

| | x | y | z | B_{iso} | Заселенность |
|-----|------------|------------|------------|------------------|--------------|
| Cu1 | 0.7852(10) | 0.7989(8) | 0.7792(11) | 1.0(3) | 1 |
| Fe1 | 0.5520(11) | 0.3911(9) | 0.1146(16) | 0.2(3) | 1 |
| Fe2 | 0.2934(10) | 0.9920(9) | 0.4625(15) | 0.2(2) | 1 |
| V1 | 0.4055(14) | 0.6667(10) | 0.3815(17) | 2.0(3) | 1 |
| V2 | 0.8382(12) | 0.7367(10) | 0.2697(15) | 1.9(3) | 1 |
| V3 | 0.7695(11) | 0.1241(10) | 0.0896(15) | 0.6(3) | 1 |
| Na1 | 0 | 0.5 | 0.5 | 2.0(8) | 1 |
| Na2 | 0.004(7) | 0.540(6) | -0.022(9) | 2.0(11) | 0.5 |
| O1 | 0.430(3) | 0.854(3) | 0.425(4) | 2 | 1 |
| O2 | 0.482(4) | 0.371(3) | 0.376(6) | 2 | 1 |
| O3 | 0.815(3) | 0.555(3) | 0.285(4) | 2 | 1 |
| O4 | 0.228(4) | 1.165(3) | 0.501(5) | 2 | 1 |
| O5 | 0.301(4) | -0.002(3) | 0.182(5) | 2 | 1 |
| O6 | 0.467(4) | 0.586(3) | 0.180(5) | 2 | 1 |
| O7 | 0.745(4) | 0.750(3) | 0.013(5) | 2 | 1 |
| O8 | 0.054(4) | 0.826(3) | 0.303(4) | 2 | 1 |
| O9 | 0.174(4) | 0.573(4) | 0.329(4) | 2 | 1 |
| O10 | 1.001(4) | 0.249(3) | 0.226(4) | 2 | 1 |
| O11 | 0.727(4) | 0.037(4) | 0.270(5) | 2 | 1 |
| O12 | 0.648(4) | 0.244(4) | 0.071(5) | 2 | 1 |

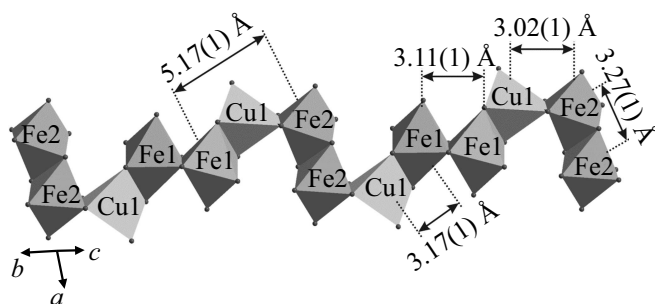


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры. Цепочка магнитных ионов $\dots -\text{Fe}^{3+}(2)-\text{Fe}^{3+}(2)-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}(1)-\text{Fe}^{3+}(1)-\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}(2)-\text{Fe}^{3+}(2)-\dots$ в структуре $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ с характерными межатомными расстояниями.

структуре $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и тепловые параметры рентгеновского эксперимента представлены в табл. 2.

Соединение $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, как и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ [11,4], при комнатной температуре описывается триклинной пространственной группой симметрии $P-1$ с двумя формульными единицами ($Z = 2$) на элементарную ячейку. Его зарядовый состав $\text{Na}^+\text{Cu}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_3$. Синтезированное соединение $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ имеет параметры элементарной ячейки (табл. 1), близкие к параметрам, определенным для природного минерала говардэвансита [11]: $a = 8.198(2) \text{ \AA}$, $b = 9.773(1) \text{ \AA}$, $c = 6.6510(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.82(1)^\circ$, $\beta = 101.99(1)^\circ$, $\gamma = 106.74(1)^\circ$, $V = 473.1 \text{ \AA}^3$.

Кристаллическая структура сложных изоструктурных оксидов $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) состоит из следующих компонент: октаэдров железа $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ и $\text{Fe}(2)\text{O}_6$, тетраэдров ванадия $\text{V}(1)\text{O}_4$, $\text{V}(2)\text{O}_4$ и $\text{V}(3)\text{O}_4$, тригональных бипирамид CuO_5 . Ионы железа Fe^{3+} занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции в элементарной ячейке $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$. Два октаэдра $\text{Fe}(1)\text{O}_6$, а также два октаэдра $\text{Fe}(2)\text{O}_6$, имеющие общее ребро, формируют димерные структурные образования. Димеры имеют общие ребра с полиэдрами CuO_5 , и выстраиваются в цепочки, вытянутые вдоль направления $b-c$ (рис. 2). Димеры окружены тетраэдрами VO_4 , формируя $\text{Fe}(1)_2\text{V}_8$ и $\text{Fe}(2)_2\text{V}_{10}$ образования, создающие трехмерную структуру — каркас $[\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}]_\infty$. В пустотах каркаса находятся ионы A^+ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). Образования $A(1)\text{O}_6$ и $A(2)\text{O}_{10}$, связанные через общую грань, образуют бесконечные зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль кристаллографического направления $b-c$. Особенности кристаллической структуры системы $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ с магнитными ионами железа $\text{Fe}^{3+}(1)$, $\text{Fe}^{3+}(2)$ и меди Cu^{2+} дают предпосылки к возникновению конкурирующих магнитных взаимодействий с фрустрациями, что позволяет предположить нетривиальную спин-конфигурационную структуру.

Ионные радиусы одновалентных ионов натрия Na^+ и лития Li^+ равны 0.98 \AA и 0.68 \AA соответственно [18]. Химическое давление, вызванное катионным

замещением лития натрием в $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ привело к изменению, во-первых, параметров решетки (параметры решетки для $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ [4]: $a = 8.1489(2) \text{ \AA}$, $b = 9.8047(2) \text{ \AA}$, $c = 6.6341(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.811(2)^\circ$, $\beta = 102.370(2)^\circ$, $\gamma = 106.975(2)^\circ$, $V = 468.74(2) \text{ \AA}^3$) и, во-вторых, расстояний между магнитными ионами (табл. 1,3). Отметим, что данные изменения имеют анизотропный характер, о чем свидетельствуют увеличение параметров решетки a , c , V и уменьшение параметра b , увеличение расстояний между магнитными ионами $\text{Fe}^{3+}(1)-\text{Cu}(1)^{2+}-\text{Fe}^{3+}(2)$, $\text{Fe}^{3+}(2)-\text{Fe}^{3+}(2)$, $\text{Cu}(1)^{2+}-\text{Fe}^{3+}(1)$ и уменьшение расстояний между магнитными ионами $\text{Fe}^{3+}(1)-\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Cu}(1)^{2+}-\text{Fe}^{3+}(2)$.

Известно, что микроскопические объекты (кристаллиты и межзеренные границы) внутри массивных материалов могут оказывать существенное влияние на их свойства. Используя рентгенографию, проведена оценка размеров кристаллитов в системе $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). В образце, содержащем натрий, средний размер кристаллитов составляет $120(2) \text{ nm}$, в соединении с литием — $83(1) \text{ nm}$. Таким образом, размер зерна в данных поликристаллах зависит от химического состава и занимает положение на верхней границе наноразмерных объектов ($\sim 100 \text{ nm}$).

Для характеристики соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и выявления особенностей, вызванных химическим давлением, обусловленным катионным замещением немагнитных ионов, проведено исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур $110-300 \text{ K}$. Наблюдалась одиночная линия лоренцевой формы (рис. 3,а). Первая производная сигнала ЭПР поглощения характеризуется при комнатной температуре следующими параметрами: ширина линии $\Delta H = 994 \text{ Oe}$, g -фактор $g = 2.008$. Для сравнения приведены результаты исследования резонансных характеристик $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ [4]: $\Delta H = 846 \text{ Oe}$, $g = 2.005$.

Результаты исследования температурных зависимостей интенсивности сигнала магнитного резонанса (определена как произведение амплитуды сигнала на квадрат ширины линии), ширины ΔH , резонансного поля H_{res} наблюдаемой линии производной ЭПР-поглощения для $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ приведены на рис. 3, b, d. Видно, что резонансное поле в интервале температур $110-300 \text{ K}$ для обоих образцов практически не изменяется (рис. 3, c). При понижении температуры наблюдается монотонное увеличение ширины линий ΔH , связанное как с увеличением разброса локальных полей на магнитных ионах, так и с увеличением времени релаксации. При этом величина ΔH для $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, примерно, на 15% меньше, чем для $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ во всем исследуемом диапазоне температур. Это может быть обусловлено химическим давлением, возникающим вследствие замещения одного одновалентного элемента (Li) другим (Na), приводящим к существенному увеличению расстояния между ионами

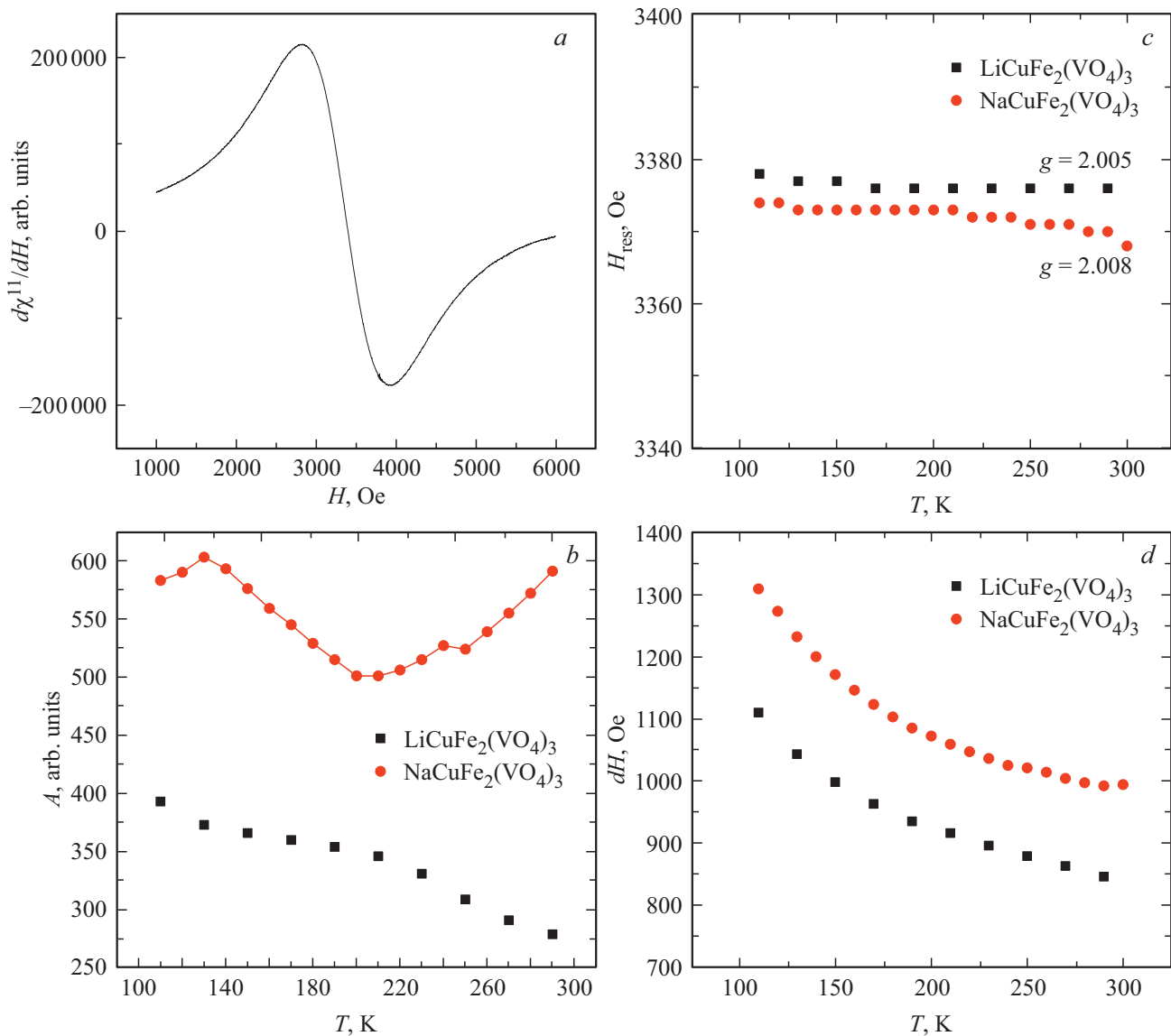


Рис. 3. Спектр ЭПР соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в X-диапазоне при комнатной температуре (a). Температурные зависимости параметров ЭПР-сигнала для образцов $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$: амплитуды (b), резонансного поля (c), ширины линии (d).

$\text{Fe}(2)-\text{Fe}(2)$ (табл. 3) и, как следствие, к уменьшению обменного взаимодействия между ними.

Тепловые свойства порошкового образца $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ исследовались в температурном диапазоне 2–300 К и в магнитных полях до 90 кОе. На рис. 4 показаны температурные зависимости теплоемкости HC

(слева) и величины HC/T (справа) для значений магнитного поля $H = 0, 100 \text{ Oe}, 20 \text{ kOe}, 90 \text{ kOe}$. Установлено, что зависимость величины HC/T от температуры T в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ имеет аномальный характер. В нулевом внешнем магнитном поле максимум широкой аномалии на кривой $HC(T)/T$ наблюдается при температуре

Таблица 3. Расстояния между магнитными ионами в соединениях $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$

| Соединение | $d_{\text{Fe}(1)-\text{Fe}(1)}, \text{ \AA}$ | $d_{\text{Fe}(2)-\text{Fe}(2)}, \text{ \AA}$ | $d_{\text{Fe}(1)-\text{Cu}(1)-\text{Fe}(2)}, \text{ \AA}$ | $d_{\text{Cu}(1)-\text{Fe}(1)}, \text{ \AA}$ | $d_{\text{Cu}(1)-\text{Fe}(2)}, \text{ \AA}$ |
|----------------------------------|--|--|---|--|--|
| $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ | 3.11(1) | 3.27(1) | 5.17(1) | 3.17(1) | 3.02(1) |
| $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ | 3.156(9) | 3.112(7) | 5.114(8) | 3.121(8) | 3.074(8) |
| Δd | -0.05 | 0.16 | 0.06 | 0.05 | -0.05 |

Примечание. $\Delta d = d_{\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3} - d_{\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3}$

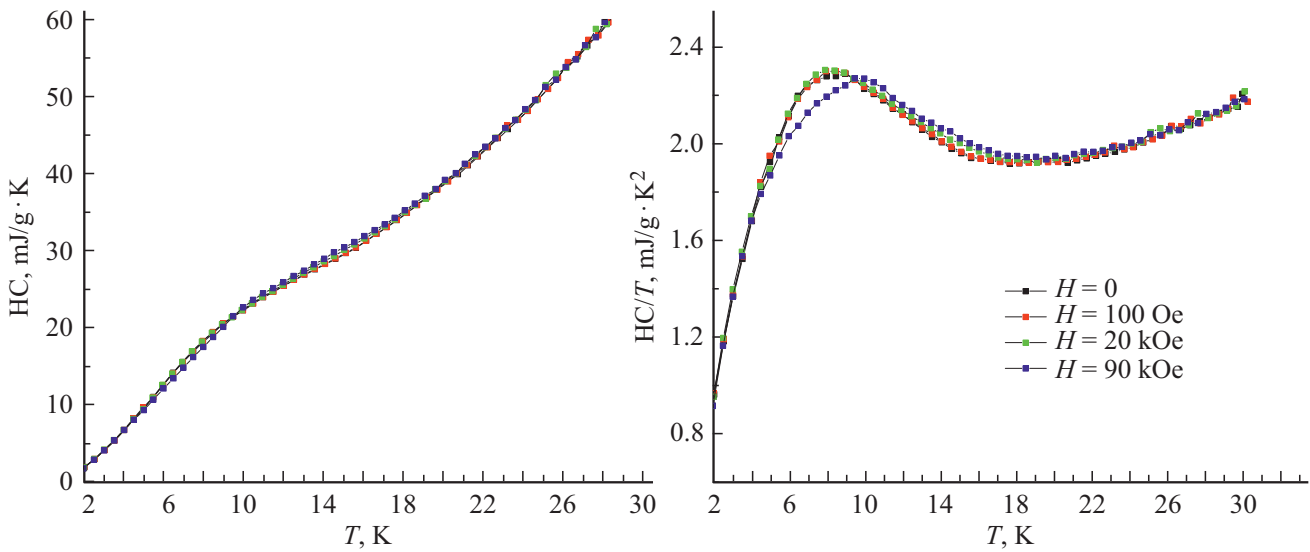


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости HC (слева) и HC/T (справа) для различных значений магнитного поля H : $H = 0, 100 \text{ Oe}, 20 \text{ kOe}, 90 \text{ kOe}$ в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (масса образца $m = 21.42 \text{ mg}$).

$T \approx 8.5 \text{ K}$ и свидетельствует о фазовом превращении в образце. Приложение постоянного магнитного поля до величины $H = 20 \text{ kOe}$ не изменяет качественно вид температурной зависимости теплоемкости, однако при более высоких полях наблюдается смещение максимума кривой $HC(T)/T$ в сторону высоких температур (рис. 4, $H = 90 \text{ kOe}$, сдвиг температуры $\Delta T \approx T_{H=90 \text{ kOe}} - T_{H=0} = 1-1.5 \text{ K}$). Вероятнее всего, это обусловлено особенностями отклика магнитной подсистемы $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ на внешнее магнитное поле, возможно, происходит укрупнение спиновых образований внутри кристаллитов, а также изменение в спиновой структуре межзеренного слоя.

Результаты измерений магнитных характеристик $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ представлены на рис. 5 и обнаруживают нетривиальное поведение магнитной подсистемы.

Температурная зависимость величины обратной статической магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$, измеренной в магнитном поле $H = 500 \text{ Oe}$ (масса образца $m = 0.015 \text{ g}$) приведена на рис. 5, а. Согласно экспериментальным данным восприимчивость $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в области высоких температур ($T > 75 \text{ K}$) подчиняется закону Кюри–Вейсса с параметрами: константой Кюри–Вейсса $C = 0.016 \text{ K}$ и асимптотической температурой Нееля ($\theta = -75 \text{ K}$, показывающей доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий в парамагнитной области. При высоких температурах парамагнетик $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ имеет эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{eff}(\text{calc})} = 8.4 \mu_B$ на формульную единицу, значение которого практически совпадает с расчетным значением $\mu_{\text{eff}(\text{calc})} = 8.5 \mu_B$ ($\mu_{\text{eff}(\text{calc})}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91 \mu_B$ и $\mu_{\text{eff}(\text{calc})}^{\text{Cu}^{2+}} = 1.73 \mu_B$). Оценка уровня магнитных фрустраций f в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, используя соотношение $f = |\theta|/T_N$, дает довольно высокое значение $f = 9.4$

(отметим, что для нефрустрированного антиферромагнетика типичное значение $f = 2-4.5$ [19]).

На рис. 5, б представлена температурная зависимость магнитного момента $M(T)$ $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренная на образце с массой $m = 0.165 \text{ g}$ в магнитном поле $H = 500 \text{ Oe}$ при разных условиях охлаждения образца (охлаждение без магнитного поля (режим Zero Field Cooling, ZFC) и охлаждение в магнитном поле $H = 500 \text{ Oe}$ (режим Field Cooling, FC)). Из рисунка следует, что зависимость магнитного момента от температуры в области низких температур носит аномальный характер, а при температурах ниже температуры необратимости $T_n \approx 3.5 \text{ K}$ зависит от магнитной предыстории образца. При охлаждении образца в нулевом магнитном поле (режим ZFC) с увеличением температуры величина магнитного момента возрастает, достигает широкого максимума при $T_{\text{max}} \approx 5 \text{ K}$ и затем убывает. Одной из основных причин наличия широкого максимума при $T_{\text{max}} \approx 5 \text{ K}$ на температурной зависимости магнитного момента в режиме ZFC может быть низкомерность магнитной подсистемы.

При охлаждении образца в магнитном поле (режим FC) в области низких температур с увеличением температуры величина магнитного момента уменьшается до температуры $\sim 3.5 \text{ K}$, при дальнейшем увеличении температуры кривые в режимах ZFC и FC полностью совпадают. Известно, что различие значениями магнитного момента $M(FC)$ и $M(ZFC)$ наблюдается в системах магнитных наночастиц [20,21], в макроскопических магнетиках с элементами неупорядоченности (фрустрацией обменных связей, топологическим беспорядком, дефектами структуры) [19,20]. Отметим, что расхождение между ZFC и FC зависимостями магнитного момента от температуры (рис. 5, б), наблюдаемое в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, не обнаружено в соединении с

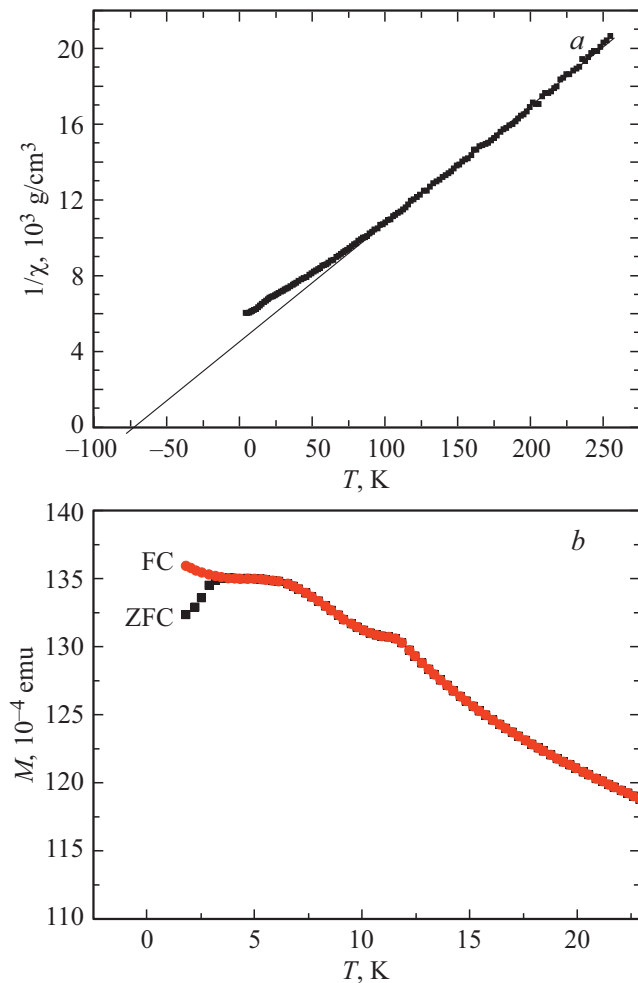


Рис. 5. *a.* Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединения $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренная в магнитном поле $H = 500$ Ое, масса образца $m = 0.015$ г. *b.* Температурная зависимость магнитного момента $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренная в магнитном поле $H = 500$ Ое при разных условиях охлаждения образца (без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле $H = 500$ Ое (FC)), масса образца $m = 0.165$ г.

литием [2,4]. По-видимому, усиление неоднородности, которое может быть обусловлено появлением дополнительных дефектов в образцах, содержащих более крупный ион натрия, приводит к неупорядоченному магнетизму. К этому вопросу вернемся ниже при рассмотрении результатов исследования образцов методом гамма-резонанса.

С ростом температуры в окрестности $T \sim 11$ К на температурной зависимости магнитного момента $M(T)$ в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ наблюдается еще одна особенность. Наличие двух аномалий на кривой $M(T)$ согласуется с ранее опубликованными результатами [2]. За аномалию в окрестности температуры 11 К отвечает формирование дальнего магнитного порядка в многоподрешеточном магнетике $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Под действием температуры

при температурах выше температуры Нееля $T_N \approx 11$ К происходит разрушение спонтанного упорядочения в подрешетках, сопровождающееся появлением аномалии не только на температурной зависимости магнитного момента, но и на температурной зависимости теплоемкости (рис. 4). Можно заметить, что значения температуры Нееля, определенные по максимуму на зависимостях магнитной восприимчивости ($T_N \approx 11$ К) и величины $HC(T)/T$ ($T_N \approx 8.5$ К) и соответствующие фазовому переходу из упорядоченного магнитного состояния в парамагнитную фазу, отличаются, что может быть связано с размытием аномалий физических свойств из-за неоднородного распределения атомов железа по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Это предположение согласуется с результатами исследования особенностей поведения аномальных физических свойств в области фазовых переходов в среде с неоднородным распределением катионов [22].

С целью уточнения структурных особенностей, определения неэквивалентных позиций, валентного состояния и координационного окружения ионов железа в соединениях $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ проведено исследование методом гамма-резонанса на ядрах ^{57}Fe . Мессбауэровские спектры $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 6 (слева). Спектры образцов в парамагнитной области температур представляют собой сумму нескольких квадрупольных дублетов. Для выявления неэквивалентных позиций и состояний железа определено распределение квадрупольных расщеплений $P(QS)$ в экспериментальных спектрах. Для этого сумма двух групп затравочных дублетов с отличающимися величинами химсдвигов и естественной шириной линий подгонялась к экспериментальному спектру. При этом варьировались два значения химсдвига, характеризующие две группы дублетов, а также амплитуды линий дублетов. Распределения $P(QS)$, полученные в результате такой подгонки, показаны на рис. 6 (справа). Пики и особенности на $P(QS)$ свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа в данных материалах. На рис. 6 (справа) приведены значения химсдвигов двух групп дублетов, полученные в результате такой подгонки. Информация, извлеченная из распределений $P(QS)$, использована для построения модельных спектров, которые подогнаны к экспериментальным спектрам при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. Результат подгонки сведен в табл. 4.

Анализ экспериментальных спектров показывает, что содержащееся в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ железо находится в трехвалентном высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии и октаэдрическом окружении по кислороду.

Результат расшифровки спектра $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ показывает, что это соединение содержит четыре неэквивалентные позиции железа. Две из них имеют большую относительную заселенность, 41% и 55%. Две оставшиеся позиции имеют минимальную заселенность, по 2%,

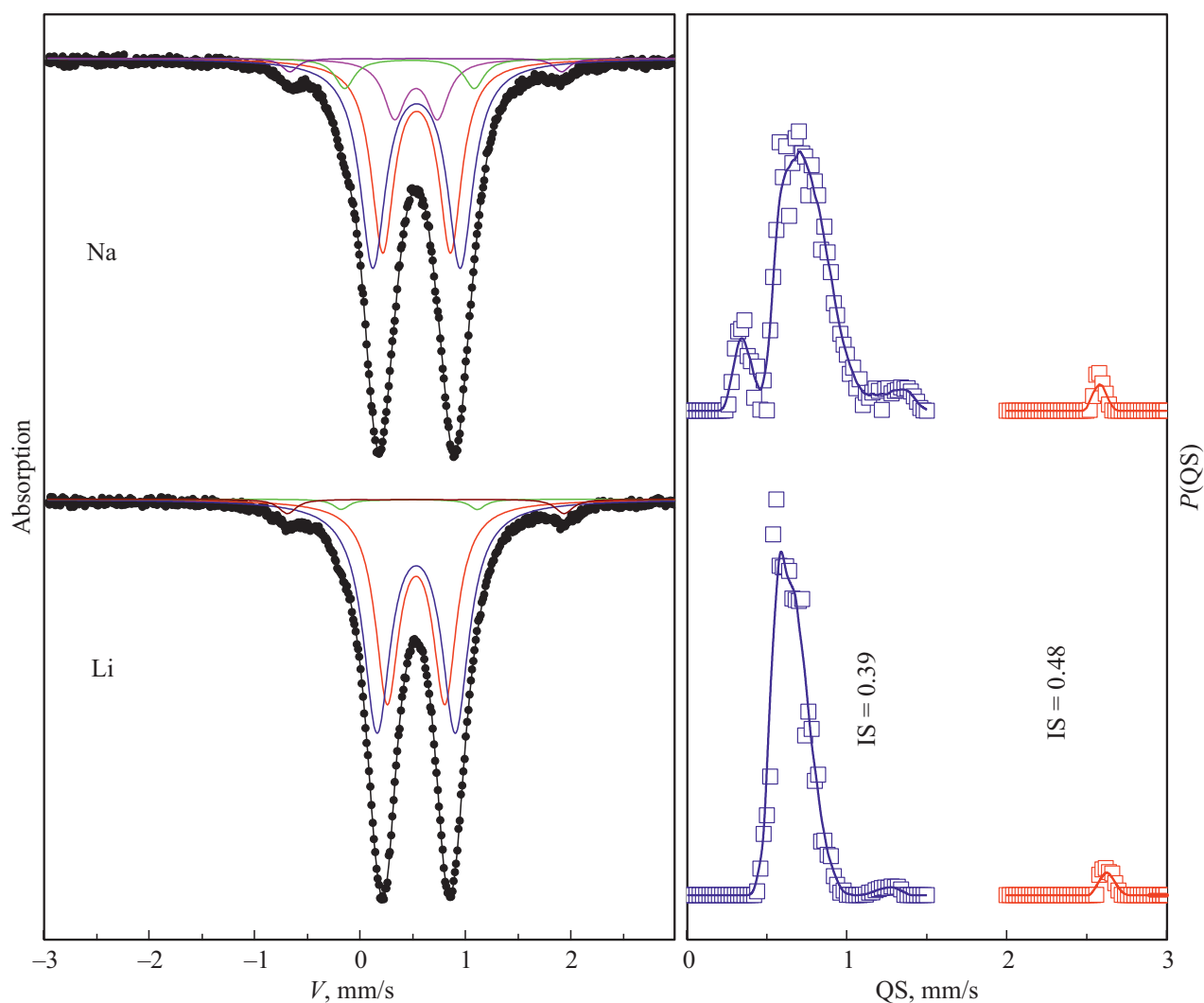


Рис. 6. Мессбауэровские спектры поликристаллических соединений $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300$ К (слева) (цветными линиями показаны компоненты спектров, параметры которых приведены в табл. 4) и вероятности квадрупольных расщеплений для двух значений химсдвига (справа).

Таблица 4. Мессбауэровские параметры $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при комнатной температуре

| | IS, мм/с ± 0.005 | QS, мм/с ± 0.01 | W, мм/с ± 0.01 | A, дол.% ± 0.03 | $ V_{zz} , \text{e}/\text{Å}^3$ | Позиция | $\langle r \rangle, \text{Å}$ |
|----|-------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------|----------|-------------------------------|
| Li | 0.380 | 0.55 | 0.27 | 0.41 | 0.186 | Fe1(6) | 2.058 |
| | 0.381 | 0.75 | 0.31 | 0.55 | 0.214 | Fe2(6) | 1.989 |
| | 0.315 | 1.29 | 0.18 | 0.02 | 0.438 | Li1(6) | 2.230 |
| | 0.472 | 2.63 | 0.20 | 0.02 | 0.565 | Cu(5) | 2.030 |
| Na | 0.380 | 0.41 | 0.25 | 0.11 | 0.200 | Fe1'(6) | 2.074 |
| | 0.385 | 0.64 | 0.26 | 0.37 | | Fe1''(6) | |
| | 0.385 | 0.83 | 0.29 | 0.45 | 0.191 | Fe2(6) | 1.982 |
| | 0.317 | 1.23 | 0.22 | 0.05 | 0.335 | Na1(6) | 2.303 |
| | 0.471 | 2.58 | 0.18 | 0.02 | 0.592 | Cu(5) | 2.035 |
| | | | | | | | |

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$; QS — квадрупольное расщепление; W — ширина линий поглощения; A — долевая заселенность позиции железом, V_{zz} — градиент электрического поля, $\langle r \rangle$ — среднее межюнное расстояние в координационном полиэдре.

сравнимую с ошибкой эксперимента. Тем не менее, их отчетливо видно на мессбауэровских спектрах и на распределении $P(QS)$ (рис. 6). Для кристаллографической привязки неэквивалентных позиций железа мы использовали пропорциональность квадрупольного расщепления градиенту электрического поля. Для этого вычислили величину главной компоненты градиента $|V_{zz}|$, создаваемого координационным кислородным полиэдром, окружающим катионы, присутствующие в структуре $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, используя рентгеновские данные о координатах атомов в этом материале. В столбце „Позиция“ табл. 4 указана идентификация кристаллографической позиции в соответствии с корреляцией $QS \sim V_{zz}$. Анализируя относительные заселенности позиций железа, очевидно, что в позиции Cu и Li вошли катионы железа, покинувшие кристаллографические позиции Fe1.

В $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ обнаружены пять неэквивалентных позиций железа. Анализируя корреляцию квадрупольного расщепления и градиента электрического поля для различных кристаллографических позиций, с большой степенью вероятности приходим к выводу, что катионы Na приводят к разбиению кристаллографических позиций Fe1 на две позиции Fe1' и Fe1'', имеющие различную степень искажения. Заселенности этих позиций относятся как 1 : 4. Рентгеновская дифракция не позволила надежно разделить эти вклады ввиду хаотического распределения позиций по кристаллу, поэтому получены лишь усредненные координаты для кристаллографической подрешетки Fe1. В $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ также наблюдается миграция атомов железа в „чужие“ позиции, но в отличие от Li-образца, она в основном происходит из позиций Fe2 в позиции Na1. Кроме того, замещение Li на Na сопровождается увеличением межионных расстояний в полиэдре Na1(6) и, в меньшей мере, в полиэдре Fe1(6).

Таким образом, анализируя результаты исследования эффекта Мессбауэра в системе $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, важным в контексте данной работы является появление дополнительных позиций железа в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в сравнении с $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, то есть имеет место больший беспорядок в распределении катионов железа в образце с натрием.

За магнетизм в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ответственны ионы железа Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$, спин $S = 5/2$) и ионы Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$, спин $S = 1/2$). Сосуществование в магнитной подсистеме изучаемого окисного соединения железа $\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Fe}^{3+}(2)$, находящегося в двух неэквивалентных кристаллографических позициях и образующих структурные элементы — димеры, расщепление кристаллографических позиций Fe1 на две позиции Fe1' и Fe1'' с различной степенью искажения, а также ионов $\text{Cu}^{2+}(1)$, занимающих единственную кристаллографическую позицию, приводит к конкуренции обменных взаимодействий, влияющих на ориентацию спинов в упорядоченном состоянии. Особенностью магнитной подсистемы $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, как и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, является, также,

то, что цепочки с магнитоактивными ионами разделены немагнитными образованиями VO_4 , в результате, как показывают оценки обменных взаимодействий [4, 2], межцепочечное обменное взаимодействие слабее обмена внутри цепочки.

Обменное взаимодействие в цепочках магнитных ионов системы $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$), осуществляемое за счет сверхобмена между ближайшими магнитными моментами, зависит от расстояний между ними и углов обменной связи. Нарушения в кристаллической структуре, обусловленные внедрением более крупного иона натрия вместо лития, приводят не только к изменению соотношения между АФМ- и ФМ-вкладами в суммарное обменное взаимодействие, но и к нарушению периодичности их изменений, приводя в области низких температур в $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ к неупорядоченному магнетизму.

Особенности топологии обменных взаимодействий, их конкуренция способствуют, по-видимому, и образованию нетривиальной спиновой архитектуры в области температур с дальним магнитным порядком фрустрированной системы $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$). Известно, что единственным прямым методом определения магнитной структуры соединений является магнитная нейтронография. В настоящее время нет данных о магнитных структурах и переходах между ними в системе $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Нами предпринимались попытки проведения экспериментов по рассеянию нейтронов с длиной волны $\lambda = 1.488 \text{ \AA}$ в области низких температур (от 1.5 K) на дифрактометре WAND (Oak Ridge National Laboratory, США). Однако исследование магнетиков $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ методом упругого рассеяния нейтронов, к сожалению, не позволило определить тип магнитного упорядочения.

4. Заключение

Соединение $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ синтезировано методом твердотельной реакции и проведено исследование структурных, резонансных, тепловых и магнитных статических свойств. Сравнение свойств соединений $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Na}, \text{Li}$) позволяет выделить характерные особенности, присущие образцу с натрием, и обнаружить влияние химического давления, вызванного катионным замещением атомов лития атомами натрия.

Из результатов рентгеноструктурного эксперимента следует, что при комнатной температуре поливандат $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ характеризуется триклинной пространственной группой симметрии $P-1$. Возникающее в результате замещения лития натрием в системе $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ химическое давление не нарушает симметрию кристаллической решетки, но приводит к анизотропному изменению параметров кристаллической решетки, расстояний между магнитоактивными ионами, образующими отделенные друг от друга цепочки, а также влияет на размер кристаллитов.

Результаты исследования образцов методом эффекта Мёссбауэра показали, что входящее в $ACuFe_2(VO_4)_3$ железо находится в трехвалентном высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии и октаэдрическом окружении по кислороду. При уточнении структурных особенностей обнаружено, что существенная разница ионных радиусов лития и натрия приводит при замещении к усилению искажения кислородного октаэдра вокруг катиона железа в $NaCuFe_2(VO_4)_3$ по сравнению с $LiCuFe_2(VO_4)_3$, вызывая разделение кристаллографической позиции Fe1 на две позиции, отличающиеся степенью искажения локального окружения, и, приводя к увеличению числа неэквивалентных позиций железа. Кроме того, в $NaCuFe_2(VO_4)_3$ обнаружена заметная миграция железа из позиций Fe2(6) в позиции Na1(6). Таким образом, реальная кристаллическая структура $NaCuFe_2(VO_4)_3$ представляется менее упорядоченной по сравнению со структурой $LiCuFe_2(VO_4)_3$.

В ходе проведенной работы также установлено, что в области температур 110–300 К характерные параметры ЭПР спектров образцов с литием и натрием имеют схожие температурные зависимости. Значения g -фактора близкие к 2 для обоих соединений свидетельствуют о том, что основной вклад в формирование сигнала магнитного резонанса вносят трехвалентные S -ионы железа. Обнаружено увеличение ширины линии магнитного резонанса для образцов с ионами натрия по сравнению с литием, что, по-видимому, связано с уменьшением величины обменного взаимодействия между ионами Fe(2)–Fe(2) вследствие существенного изменения расстояния между ними, а также появлением дополнительных неэквивалентных позиций ионов железа Fe1' и Fe1'' с различной степенью искажения кислородного окружения.

В магнетике $NaCuFe_2(VO_4)_3$ с обменным взаимодействием сильным внутри цепочки и слабым между цепочками в области низких температур конкуренция обменных взаимодействий разного знака и величины приводит к фрустрированному магнитному состоянию, что является одной из причин сложного поведения магнитной подсистемы. Обнаружено немонокотное смещение аномалии, проявляемой на температурной зависимости теплоемкости $NaCuFe_2(VO_4)_3$ и отвечающей за формирование дальнего магнитного порядка, в сторону высоких температур при приложении внешнего магнитного поля. Наблюдаемое при температурах ниже 3.5 К расхождение температурных зависимостей магнитного момента в режимах ZFC и FC в $NaCuFe_2(VO_4)_3$ связано с неоднородным распределением катионов железа по неэквивалентным кристаллографическим позициям, обнаруженных в рентгеновских и, более детально, в гамма-резонансных исследованиях.

Полученные результаты исследования демонстрируют влияние катионного замещения на физические свойства и возможность управления ими путем изменения химического давления в многокомпонентных ванадатах с общей формулой $ACuFe_2(VO_4)_3$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность администрации Oak Ridge National Laboratory, США за предоставленную возможность проведения исследований методом нейтронной дифракции, а также Matthias D. Frontzek за выполнение измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, A. Guskos, P. Berczynski, A. Blonska-Tabero. *Mater. Sci. Poland* **31**, 601 (2013).
- [2] A.V. Koshelev, K.V. Zakharov, L.V. Shvanskaya, A.A. Shakin, D.A. Chareev, S. Kamusella, H.-H. Klauss, K. Molla, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.P. Pyatakov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. *Phys. Rev. Appl.* **10**, 034008 (2018).
- [3] M.A. Lafontaine, J.M. Grenéche, Y. Laligant, G. Férey. *J. Solid State Chem.* **108**, 1-10, (1994).
- [4] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.М. Воротинов, Д.А. Великанов, М.С. Молокеев. *ФТТ* **58**, 1913 (2016).
- [5] Ю.А. Изюмов. Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах. Энергоатомиздат, М. (1987). 200 с.
- [6] С.С. Сосин, Л.А. Прозорова, А.И. Смирнов. *УФН* **175**, 92 (2005).
- [7] R.S. Gekht. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **102**, 1968 (1992).
- [8] А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев. *ФТТ* **52**, 1557 (2010).
- [9] Р.С. Гехт, И.Н. Бондаренко. *ЖЭТФ* **113**, 2209 (1998).
- [10] Р.С. Гехт, И.Н. Бондаренко. *ЖЭТФ* **111**, 627 (1997).
- [11] J.M. Hughes, J.W. Drexler, C.F. Campana, M.L. Malinconico. *Am. Mineralogist* **73**, 181 (1988).
- [12] A.A. Belik. *Mater. Res. Bull.* **34**, 1973 (1999).
- [13] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, А.Л. Фрейдман, М.С. Молокеев, Е.Г. Резина. Магнитоэлектрический оксидный керамический материал. Патент РФ № 2592867 от 27.07.2016.
- [14] S. Kamoun, F. Hlel, M. Gargouri. *Ionics* **20**, 1103 (2014).
- [15] S. Kamoun, M. Gargouri. *Ionics* **21**, 765 (2014).
- [16] Д.А. Великанов. *Вестн. СибГАУ* **2**, 48, 176 (2013).
- [17] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
- [18] Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Высш. шк., ИЦ „Академия“, М. (2001). 743 с.
- [19] J.A. Mydosh. *Spin-Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis. N. Y. (1993). 256 p.
- [20] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
- [21] Н.В. Мушников. Магнетизм и магнитные переходы. УрФУ, Екатеринбург (2017). 167 с.
- [22] Е.А. Михалева, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, М.В. Горев, А.Д. Васильев, Т.Н. Давыдова. *ФТТ* **53**, 478 (2013).

Редактор Т.Н. Василевская