

04,05

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

© Т.В. Дрокина¹, М.С. Молокеев^{1,2}, Д.А. Великанов¹, О.А. Баяков¹,
А.М. Воротинов¹, А.Л. Фрейдман¹, Г.А. Петраковский¹

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 30 июня 2023 г.

В окончательной редакции 30 июня 2023 г.

Принята к публикации 4 июля 2023 г.

Исследовано новое магнитное соединение $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, полученное методом твердофазного синтеза, с помощью рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости и магнитометрии.

Кристаллическая структура $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ описывается триклинной пространственной группой симметрии $P1$ с параметрами элементарной кристаллической ячейки: $a = 6.74318(7) \text{ \AA}$, $b = 8.1729(1) \text{ \AA}$, $c = 9.8421(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.2611(9)^\circ$, $\beta = 104.55(1)^\circ$, $\gamma = 102.337(1)^\circ$, $V = 479.88(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Магнитные катионы Fe^{3+} в ячейке занимают шесть позиций, заселенных совместно с диамагнитными катионами Zn^{2+} , что приводит к состояниям магнитной неоднородности и локального нарушения зарядовой нейтральности.

Данные резонансных и магнитных исследований $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ подтверждают основную роль высокоспиновых катионов железа Fe^{3+} в формировании магнетизма с конкурирующими обменными магнитными взаимодействиями и высоким значением индекса фрустрации. Показано, что магнитная подсистема образца с отрицательной асимптотической температурой Нееля при понижении температуры испытывает магнитный переход из парамагнитного состояния в магнитное состояние спинового стекла.

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

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56150.134

1. Введение

Для фундаментальной физики и возможных применений представляет интерес поиск, синтез и изучение свойств новых многокомпонентных магнитных соединений, а также разработка материалов с контролируемой степенью атомного беспорядка и магнитным состоянием спинового стекла, способствующая развитию понимания природы их магнетизма. Наблюдаемая в спин-стекольном магнитном состоянии зависимость магнитных свойств от термической предыстории образца может способствовать развитию магнитных информационных технологий.

Среди исследований разных типов магнитоупорядоченных веществ важное место принадлежит спиновым стеклам [1–3]. Примерами соединений с магнитным состоянием спинового стекла могут служить неупорядоченные системы со случайно изменяющимися обменными взаимодействиями, определяющими взаимную ориентацию магнитных моментов атомов.

Семейство соединений RFeTi_2O_7 ($\text{R} = \text{Sm} - \text{Lu}$) при комнатной температуре кристаллизуется в центросимметричной орторомбической пространственной группе $Pcnb$ [4]. Кристаллическая структура содержит 8 формульных единиц в элементарной ячейке и построена из четырех-, пяти-, шести- и восьмивершинных кисло-

родных полиэдров. В восьмивершиннике располагается редкоземельный катион. Имеющиеся в структуре три неэквивалентные октаэдрические позиции в основном заселены титаном. Тетраэдрические позиции заняты железом. Тетраэдрические катионы могут выходить из тетраэдров и заселять соседние позиции с координацией, равной пяти. Таким образом, в этих соединениях имеется геометрический беспорядок в расположении ионов железа Fe^{3+} , что приводит к фрустрации магнитных взаимодействий и спин-стекольному магнитному состоянию с характерными статическими свойствами: отсутствие аномалий на температурных зависимостях удельной теплоемкости при температуре замерзания T_F , линейная зависимость магнитного вклада в теплоемкость от температуры при $T \ll T_F$, зависимость намагниченности от магнитной предыстории образца (охлаждение в магнитном поле и включение поля после охлаждения до температур $T < T_F$ приводят к разным значениям магнитного момента), а также динамическими свойствами: зависимостью реальной части восприимчивости χ' от частоты, присутствие „каспа“ на кривой температурной зависимости χ' [4].

Спин-стекольные свойства проявляет соединение SrNbO_4 со структурой рутила TiO_2 , кристаллизующееся в тетрагональной пространственной группе $P42/mnm$ [5].

Ионные радиусы металлов Cr^{3+} , Nb^{5+} , находящихся в октаэдрическом кислородном окружении, примерно одинаковы, поэтому ионы беспорядочно распределены по октаэдрическим позициям в кристаллической структуре. Соединение CrNbO_4 переходит в состояние спинового стекла при температурах 9.3 К [5].

$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{GeO}_7$ — представитель семейства соединений со структурой мелилита $\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{4}21m$ [6]. Структура содержит чередующиеся вдоль тетрагональной оси слои полиэдров, содержащих ионы бария, и кислородные тетраэдры двух видов (Т1 и Т2), объединенных в пятичленные кольца. Тетраэдры Т1 заселены ионами Fe^{3+} , тетраэдры Т2 заселены статистически ионами Fe^{3+} и Ge^{4+} в соотношении 1:1. Спектры нейтронного рассеяния не обнаруживают дальнего магнитного порядка вплоть до 2 К. На зависимости удельной теплоемкости от температуры отсутствуют аномалии. Магнитные исследования показали, что преобладающее взаимодействие между магнитными катионами является антиферромагнитным. Зависимость намагниченности от термической предыстории образца наблюдается ниже 8 К. Экспериментальные факты свидетельствуют о переходе магнитной подсистемы образца в спин-стеклоное состояние [6].

Таким образом, общим свойством магнетиков с магнитным состоянием спинового стекла является неупорядоченное расположение в пространстве магнитных ионов, приводящих к конкуренции и фрустрации магнитных взаимодействий.

Введение в структуру металлооксидных ванадатов с общей формулой $\text{A}\text{VFe}_2(\text{VO}_4)_3$, где А — одновалентные щелочноземельные элементы, В — двухвалентные элементы, различных катионов, влияет на характер кристаллической структуры, и, как следствие, на магнитные свойства материалов с магнитными системами пониженной размерности [7–9].

В настоящей работе мы сообщаем об условиях синтеза и изучении структурных и магнитных свойств нового магнитного материала — оксида $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, в кристаллической структуре которого содержится шесть неэквивалентных кристаллографических позиций, заполненных магнитными катионами железа Fe^{3+} и диамагнитными катионами цинка Zn^{2+} . Появление диамагнитных катионов в цепочках магнитных катионов приводит к усложнению структуры низкоразмерных магнитных элементов в 3D кристалле.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы состава $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ получены реакцией в твердой фазе с отжигами при температурах 640 и 650°С в течение 24 h на воздухе из стехиометрической смеси оксидов высокой чистоты Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , V_2O_5 . Химический и фазовый состав синтезированных

образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение. 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 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 0.45.

Исследование магнитных свойств магнетика $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ проведено на СКВИД-магнитометре оригинальной конструкции Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН [10]. Измерены статические магнитные характеристики в интервале температур 4–300 К в двух режимах: охлаждение образца без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC).

Изучено поведение диэлектрической проницаемости в интервале температур $2.3 \text{ K} < T < 33 \text{ K}$ на частоте $f = 100 \text{ kHz}$. На противоположные плоскости образца, изготовленного в форме диска диаметром $\sim 12 \text{ mm}$, толщиной $\sim 1.5 \text{ mm}$, был нанесен проводящий клей на эпоксидной основе с серебряным наполнителем. Электрическая емкость получившегося конденсатора измерена с помощью прибора Agilent E4980A. Диэлектрическая проницаемость рассчитана в приближении модели плоского конденсатора.

Спектры электронного магнитного резонанса сняты на спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне ($\nu = 9 \text{ GHz}$) и интервале температур 110–300 К. 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-1104Em 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. Структурные свойства $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$

Решение кристаллической структуры $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ выполнено на основе данных рентгеноструктурного анализа. На рис. 1 показана порошковая рентгенограмма соединения, полученная при комнатной температуре.

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента, проведенного при температуре $T = 300 \text{ K}$, и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$

| Пр. гр. | $P1$ |
|------------------------------|--------------|
| $a, \text{ \AA}$ | 6.74318 (7) |
| $b, \text{ \AA}$ | 8.1729 (1) |
| $c, \text{ \AA}$ | 9.8421 (1) |
| $\alpha, ^\circ$ | 106.2611 (9) |
| $\beta, ^\circ$ | 104.55 (1) |
| $\gamma, ^\circ$ | 102.337 (1) |
| $V, \text{ \AA}^3$ | 479.88 (1) |
| 2θ интервал, $^\circ$ | 5–120 |
| $R_{\text{wp}}, \%$ | 1.10 |
| $R_p, \%$ | 1.00 |
| $R_B, \%$ | 0.40 |
| χ^2 | 1.46 |

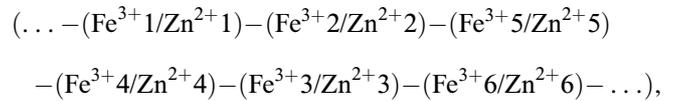
Примечание. $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры элементарной ячейки; V — объем ячейки; факторы недостоверности: R_{wp} — весовой профильный, R_p — профильный, R_B — интегральный; χ^2 — качество подгонки.

Практически все рефлексы (кроме пиков низкой интенсивности, принадлежащих примеси ZnFe_2O_4 ($\sim 2\%$ по весу)) были проиндексированы триклинной ячейкой с параметрами близкими к таковым у $\text{NaFe}_3(\text{VO}_4)_3$ [11], поэтому его структура была использована в качестве исходной. Поскольку уточнение заселенности Fe/Zn шло крайне нестабильно из-за близости функций атомного рассеяния, то все шесть позиций ионов Fe были заселены ионами Fe/Zn с фиксированными заселенностями позиций согласно химической формуле Fe/Zn = 2 : 1. Координаты Na1 не уточнились, что требуется для фиксации начала координат в полярной группе $P1$. Уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [12]. Результаты уточнения приведены в табл. 1 и рис. 1. Координаты атомов и тепловые параметры представлены в табл. 2, основные длины связей показаны в табл. 3.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования кристаллическая структура многокомпонентного ванадата $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ описывается триклинной пространственной группой симметрии $P1$. В элементарной ячейке исследуемого соединения содержится две формульные единицы ($Z = 2$). Зарядовый состав соединения имеет вид $\text{Na}^+\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{V}^{5+}\text{O}_4^{2-})_3$.

Кристаллическая структура $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ изображена на рис. 2. В структуре имеется шесть неэквивалентных кристаллографических позиций Fe_i/Zn_i ($i = 1-6$), четыре из них с октаэдрическим кислородным окружением, а две с окружением в виде тригональной бипи-

рамиды. Образования $(\text{Fe}_i^{3+}/\text{Zn}_i^{2+})\text{O}_j$ ($j = 5, 6$) связаны между собой посредством общих вершин и формируют бесконечные цепи



тянущиеся вдоль направления $a-c$. Цепочки соединены друг с другом тетраэдрическими анионными 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 , формируя трехмерную структуру. Каналы структуры заполнены катионами Na^+ , которые занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции.

В элементарной кристаллической ячейке $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ катионы железа Fe^{3+} заселены совместно с катионами Zn^{2+} (табл. 2), то есть имеет место локализация катионов разных сорта и валентности в одной и той же позиции кристалла. В зависимости от соотношения ионов железа и цинка в одной кристаллографической позиции образуется избыток или недостаток по-

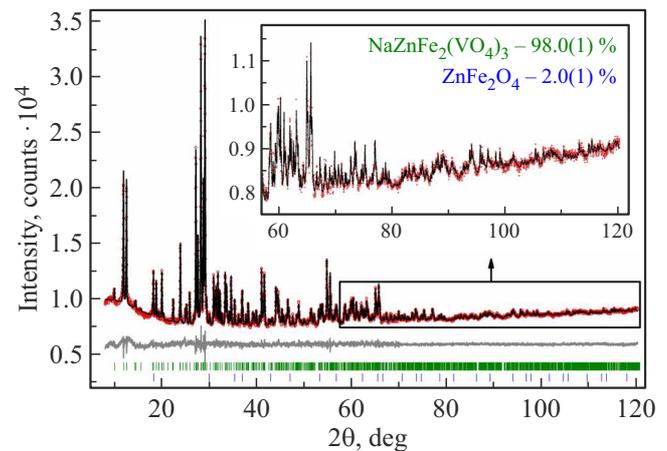


Рис. 1. Разностная рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$.

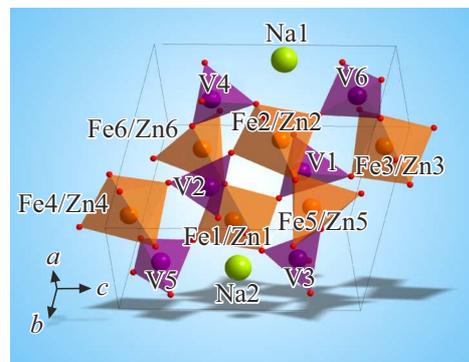


Рис. 2. Кристаллическое строение соединения $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при комнатной температуре.

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

| Атом | x/a | y/b | z/c | B_{iso} | Осс. |
|------|------------|------------|------------|------------------|------|
| Na1 | 0.99425 | 0.07762 | 0.5534 | 3.0 (8) | 1 |
| Na2 | 0.555 (6) | 1.016 (5) | 0.529 (4) | 0.5 (6) | 1 |
| Fe1 | 0.132 (6) | 0.575 (4) | 0.396 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn1 | 0.132 (6) | 0.575 (4) | 0.396 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| Fe2 | 0.890 (6) | 0.467 (4) | 0.613 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn2 | 0.890 (6) | 0.467 (4) | 0.613 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| Fe3 | 0.457 (6) | 0.308 (4) | 0.984 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn3 | 0.457 (6) | 0.308 (4) | 0.984 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| Fe4 | 0.539 (6) | 0.729 (4) | 0.018 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn4 | 0.539 (6) | 0.729 (4) | 0.018 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| Fe5 | 0.793 (6) | 0.788 (3) | 0.799 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn5 | 0.793 (6) | 0.788 (3) | 0.799 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| Fe6 | 0.235 (6) | 0.233 (4) | 0.201 (4) | 0.5 (2) | 2/3 |
| Zn6 | 0.235 (6) | 0.233 (4) | 0.201 (4) | 0.5 (2) | 1/3 |
| V1 | 0.400 (6) | 0.422 (4) | 0.661 (4) | 0.2 (2) | 1 |
| V2 | 0.610 (6) | 0.603 (4) | 0.327 (4) | 0.2 (2) | 1 |
| V3 | 0.281 (6) | 0.844 (3) | 0.726 (3) | 0.2 (2) | 1 |
| V4 | 0.732 (6) | 0.180 (4) | 0.257 (4) | 0.2 (2) | 1 |
| V5 | 0.098 (6) | 0.786 (4) | 0.136 (4) | 0.2 (2) | 1 |
| V6 | 0.914 (6) | 0.235 (4) | 0.883 (4) | 0.2 (2) | 1 |
| O1 | 0.418 (10) | 0.455 (8) | 0.874 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O2 | 0.577 (11) | 0.567 (9) | 0.150 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O3 | 0.380 (12) | 0.484 (10) | 0.354 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O4 | 0.644 (14) | 0.533 (10) | 0.659 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O5 | 0.280 (11) | 0.801 (9) | 0.567 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O6 | 0.741 (11) | 0.207 (9) | 0.449 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O7 | 0.500 (11) | 0.224 (7) | 0.174 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O8 | 0.485 (11) | 0.770 (7) | 0.817 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O9 | 0.151 (11) | 0.250 (7) | -0.001 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O10 | 0.849 (10) | 0.736 (7) | 0.997 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O11 | 0.184 (11) | 0.474 (7) | 0.566 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O12 | 0.833 (11) | 0.514 (8) | 0.414 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O13 | 0.004 (10) | 0.733 (9) | 0.732 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O14 | 0.977 (10) | 0.299 (9) | 0.255 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O15 | 0.333 (15) | 0.054 (9) | 0.822 (9) | 0.5 (2) | 1 |
| O16 | 0.682 (15) | 0.960 (9) | 0.183 (9) | 0.5 (2) | 1 |
| O17 | 0.357 (12) | 0.205 (8) | 0.582 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O18 | 0.667 (13) | 0.794 (8) | 0.407 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O19 | 0.194 (13) | 0.007 (11) | 0.227 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O20 | 0.812 (13) | 1.008 (11) | 0.769 (9) | 0.5 (2) | 1 |
| O21 | 0.267 (11) | 0.734 (8) | 0.052 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O22 | 0.728 (12) | 0.275 (8) | 0.976 (7) | 0.5 (2) | 1 |
| O23 | 0.060 (11) | 0.649 (7) | 0.241 (8) | 0.5 (2) | 1 |
| O24 | 0.926 (11) | 0.345 (7) | 0.746 (8) | 0.5 (2) | 1 |

ложительного заряда, что приводит к реализации состояния локального нарушения зарядовой нейтральности.

Для оценки состояния железа в образце $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ проведено мессбауэровское исследование. На рис. 3, *a* показан мессбауэровский спектр при комнатной температуре, представляющий собой квадрупольный дублет. Для выяснения вопроса о наличии неэквивалентных позиций железа в образце определено распределение вероятности квадрупольных

расщеплений в экспериментальном спектре, рис. 3, *b*. Пики на распределении $P(QS)$ свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях.

Модельный спектр, сформированный на основе информации, полученной из зависимости $P(QS)$, и состоящий из двух дублетов, подогнан к экспериментальному спектру при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. Результаты расшифровки спектра сведены в табл. 4.

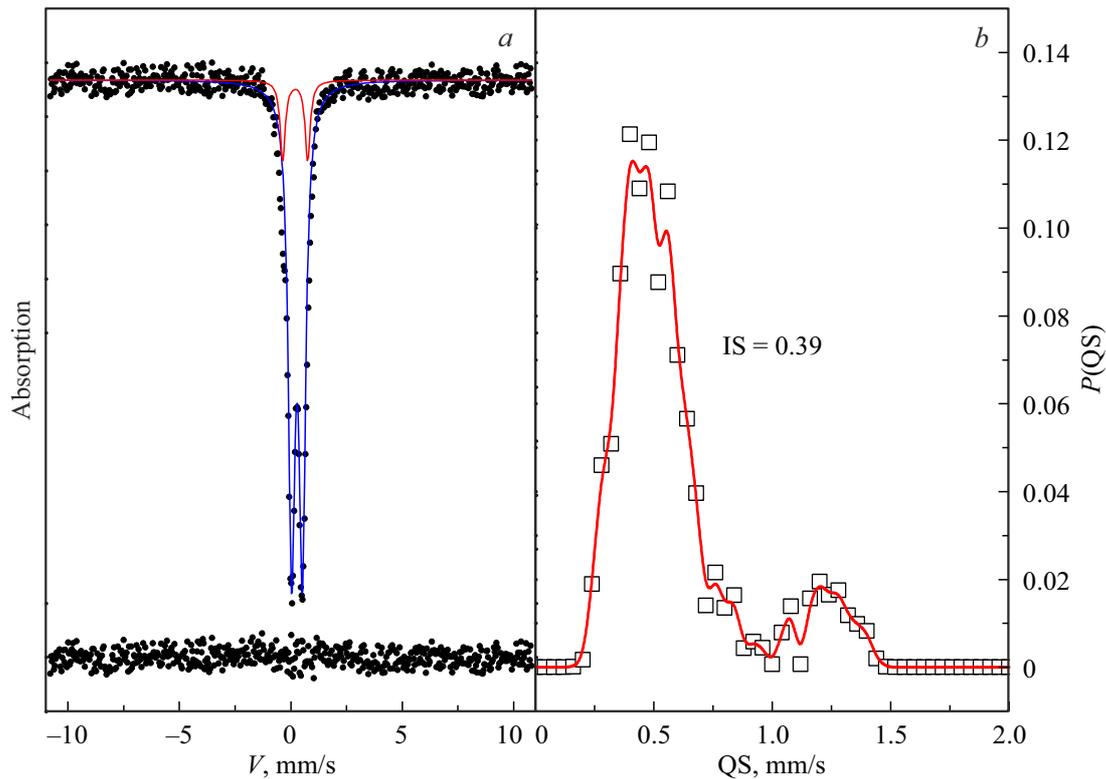


Рис. 3. *a*) Мессбауэровский спектр $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренный при комнатной температуре. Цветными линиями показаны компоненты спектра. Внизу показана разность между экспериментальным и вычисленным спектром. *b*) Распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре.

Величины химических сдвигов соответствуют катионам железа, находящимся в трехвалентном (Fe^{3+}) и высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии.

В спектре доминирует сигнал от катионов железа с октаэдрическим кислородным окружением, характеризующихся изомерным химическим сдвигом относительно $\alpha\text{-Fe}$ $IS = 0.39$ mm/s, квадрупольным расщеплением $QS = 0.48$ mm/s (долевая заселенность кристаллической позиции $A = 0.88\%$). Наблюдается также сигнал с существенно меньшей интенсивностью, относящийся к катионам железа, которые характеризуются кислородным окружением в виде тригональных бипирамид (долевая заселенность этой позиции составляет 0.12%). Эти позиции катионов железа имеют меньшее координационное число и, следовательно, меньшую величину химсдвига ($IS = 0.31$ mm/s), а также значительную степень искажения локального окружения ($QS = 1.12$ mm/s).

3.2. Результаты исследования $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ методом электронного парамагнитного резонанса

Данные измерений образцов $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур $110\text{--}300$ К приведены на рис. 4. При комнатной температуре в X -диапазоне наблюдаемый сигнал ЭПР представляет собой одиночную резонанс-

ную линию лоренцевой формы шириной $dH = 815$ Ое (расстояние по полю между экстремумами на кривой производной линии поглощения) при $T = 300$ К (рис. 4, *a*).

Результаты исследования температурных зависимостей основных параметров первой производной сигнала ЭПР поглощения $d\chi''/dH$ — амплитуды A , ширины dH , резонансного поля H_{res} в $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ приведены на рис. 4, *b–d*. Измерения показали, что амплитуда A (расстояние между экстремумами по оси ординат на кривой линии $d\chi''/dH$) возрастает при уменьшении температуры (рис. 4, *b*); резонансное поле, соответствующее пересечению контура производной $d\chi''/dH$ с нулевой линией, в интервале температур $110\text{--}300$ К не изменяется (рис. 4, *c*); при понижении температуры ширина линии сигнала магнитного резонанса dH монотонно увеличивается (рис. 4, *d*). Такой ход кривых $dH(T)$ наблюдался ранее в соединении $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ [7]. Последнее, вероятно, связано с ростом локальных полей на магнитных катионах Fe^{3+} образца.

Применение метода ЭПР для исследования соединения $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ позволило определить величину фактора спектроскопического расщепления Ланде $g = 1.991$ ($T = 300$ К). Величина g -фактора, близкая к 2, подтверждает, что наблюдаемая резонансная линия соответствует сигналу от ионов Fe^{3+} ($L = 0$).

Таблица 3. Основные длины связей (Å) в кристаллической структуре $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

| | | | |
|------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Na1–O6 | 2.37 (5) | Zn4–O2 | 2.11 (6) |
| Na1–O17 ⁱ | 2.36 (5) | Zn4–O8 ^{vi} | 2.05 (7) |
| Na1–O18 ⁱⁱ | 2.58 (5) | Zn4–O10 ^{vi} | 2.14 (5) |
| Na1–O20 ⁱⁱ | 2.83 (7) | Zn4–O16 | 1.96 (7) |
| Na1–O24 | 2.67 (5) | Zn4–O21 | 1.96 (5) |
| Na2–O5 | 2.45 (5) | Fe5–O4 | 2.01 (7) |
| Na2–O5 | 2.45 (5) | Fe5–O4 | 2.01 (7) |
| Na2–O6 ⁱⁱⁱ | 2.24 (5) | Fe5–O8 | 2.11 (5) |
| Na2–O17 ⁱⁱⁱ | 2.28 (5) | Fe5–O10 | 2.08 (7) |
| Na2–O18 | 2.26 (6) | Fe5–O13 ⁱ | 1.79 (5) |
| Na2–O20 | 2.59 (8) | Fe5–O20 | 1.88 (6) |
| Fe1–O3 | 2.06 (5) | Zn5–O4 | 2.01 (7) |
| Fe1–O5 | 1.96 (7) | Zn5–O8 | 2.11 (5) |
| Fe1–O11 | 2.05 (6) | Zn5–O10 | 2.08 (7) |
| Fe1–O12 ^{iv} | 2.04 (5) | Zn5–O13 ⁱ | 1.79 (5) |
| Fe1–O14 ^{iv} | 2.15 (6) | Zn5–O20 | 1.88 (6) |
| Fe1–O23 | 1.79 (6) | Fe6–O3 | 2.03 (7) |
| Zn1–O3 | 2.06 (5) | Fe6–O7 | 1.89 (5) |
| Zn1–O5 | 1.96 (7) | Fe6–O9 | 1.98 (7) |
| Zn1–O11 | 2.05 (6) | Fe6–O14 ^{iv} | 2.07 (4) |
| Zn1–O12 ^{iv} | 2.04 (5) | Fe6–O19 | 1.90 (6) |
| Zn1–O14 ^{iv} | 2.15 (6) | Zn6–O3 | 2.03 (7) |
| Zn1–O23 | 1.79 (6) | Zn6–O7 | 1.89 (5) |
| Fe2–O4 | 1.97 (6) | Zn6–O9 | 1.98 (7) |
| Fe2–O6 | 2.12 (6) | Zn6–O14 ^{iv} | 2.07 (4) |
| Fe2–O11 ⁱ | 2.14 (5) | Zn6–O19 | 1.90 (6) |
| Fe2–O12 | 2.06 (7) | V1–O1 | 2.00 (7) |
| Fe2–O13 ⁱ | 2.03 (6) | V1–O4 | 1.71 (6) |
| Fe2–O24 | 1.86 (6) | V1–O8 | 2.68 (5) |
| Zn2–O4 | 1.97 (6) | V1–O11 | 1.73 (6) |
| Zn2–O6 | 2.12 (6) | V1–O17 | 1.66 (5) |
| Zn2–O11 ⁱ | 2.14 (5) | V2–O2 | 1.64 (7) |
| Zn2–O12 | 2.06 (7) | V2–O3 | 1.77 (5) |
| Zn2–O13 ⁱ | 2.03 (6) | V2–O12 | 1.92 (5) |
| Zn2–O24 | 1.86 (6) | V2–O18 | 1.46 (5) |
| Fe3–O1 | 1.84 (5) | V3–O5 | 1.50 (8) |
| Fe3–O2 ^v | 2.11 (6) | V3–O8 | 1.76 (5) |
| Fe3–O7 ^v | 2.14 (6) | V3–O11 | 2.83 (5) |
| Fe3–O9 ^v | 2.07 (5) | V3–O13 | 1.92 (4) |
| Fe3–O15 | 2.07 (7) | V3–O15 ⁱⁱⁱ | 1.62 (6) |
| Fe3–O22 | 1.92 (6) | V4–O6 | 1.82 (7) |
| Zn3–O1 | 1.84 (5) | V4–O7 | 1.74 (5) |
| Zn3–O2 ^v | 2.11 (6) | V4–O12 | 2.57 (6) |
| Zn3–O7 ^v | 2.14 (6) | V4–O14 | 1.74 (5) |
| Zn3–O9 ^v | 2.07 (5) | V4–O16 ⁱⁱ | 1.66 (6) |
| Zn3–O15 | 2.07 (7) | V5–O10 ^{vii} | 1.76 (6) |
| Zn3–O22 | 1.92 (6) | V5–O19 ⁱⁱⁱ | 1.67 (7) |
| Fe4–O1 ^{vi} | 2.14 (6) | V5–O21 | 1.63 (6) |
| Fe4–O2 | 2.11 (6) | V5–O23 | 1.75 (5) |
| Fe4–O8 ^{vi} | 2.05 (7) | V6–O9 ^{viii} | 1.67 (6) |
| Fe4–O10 ^{vi} | 2.14 (5) | V6–O20 ⁱⁱ | 1.75 (7) |
| Fe4–O16 | 1.96 (7) | V6–O22 | 1.77 (6) |
| Fe4–O21 | 1.96 (5) | V6–O24 | 1.82 (6) |
| Zn4–O1 ^{vi} | 2.14 (6) | | |

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) $x + 1, y, z + 1$.

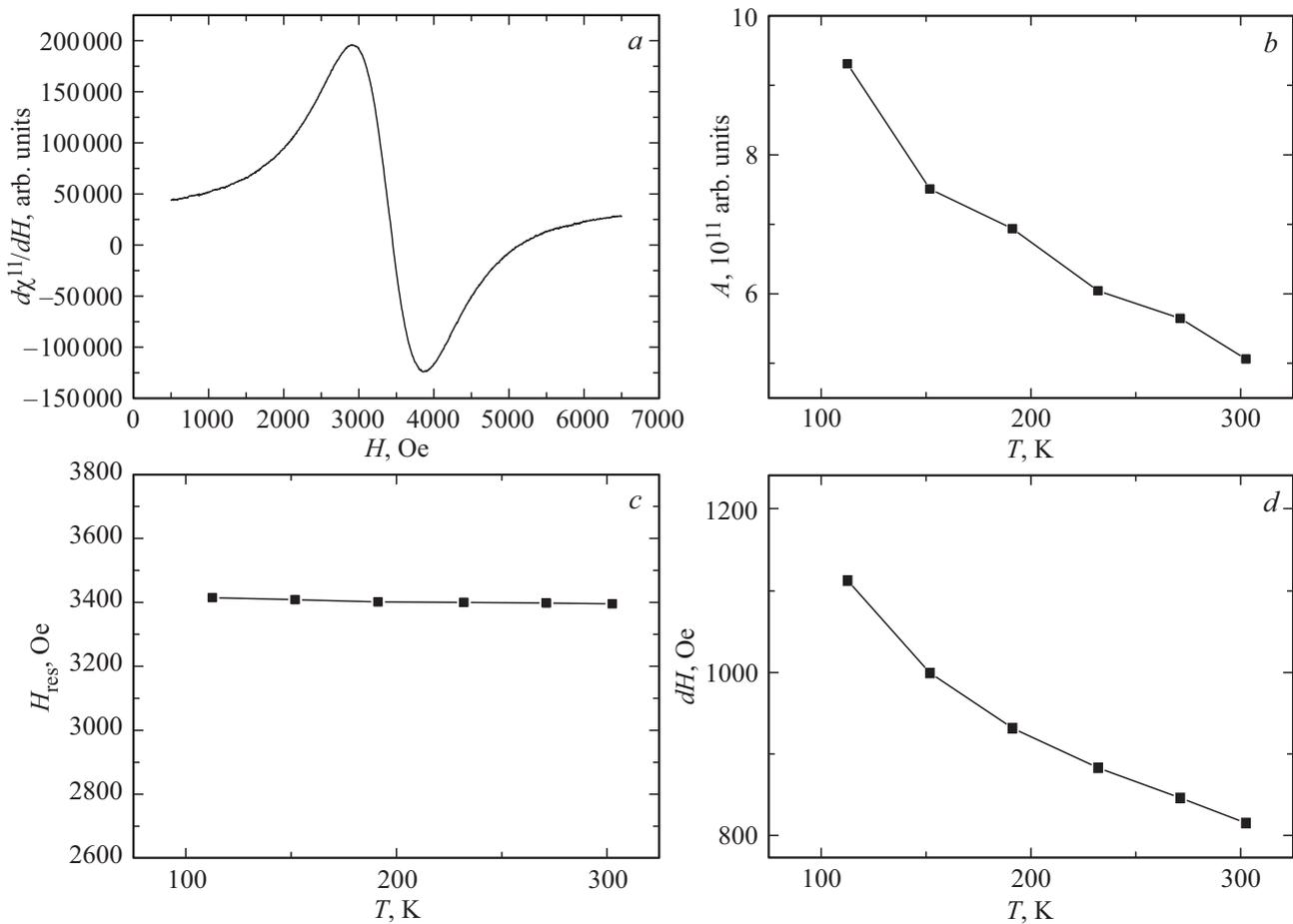


Рис. 4. Спектр ЭПР в X -диапазоне при комнатной температуре (a) и температурные зависимости амплитуды A (b), резонансного поля H_{res} (c), ширины линии dH (d) ЭПР-сигнала в $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Таблица 4. Мёссбауэровские параметры соединения $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при комнатной температуре. (IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$. H — сверхтонкое поле на ядре железа. QS — квадрупольное расщепление. W — ширина линии поглощения. A — долевая заселенность неэквивалентных позиций)

| IS, mm/s ± 0.01 | H , kOe ± 5 | QS, mm/s ± 0.02 | W , mm/s ± 0.02 | A , дол.% ± 0.05 | Position |
|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------|
| 0.39 | 0 | 0.48 | 0.35 | 0.88 | Fe^{3+} (6) |
| 0.31 | 0 | 1.12 | 0.28 | 0.12 | Fe^{3+} (5) |

3.3. Магнитные свойства $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ и поведение температурной зависимости диэлектрической проницаемости

В соединении $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ катионы ванадия V^{5+} находятся в диамагнитном состоянии (электронная конфигурация $3d^0$). В формировании магнитных свойств участвуют катионы железа Fe^{3+} , которые характеризуются высокоспиновым состоянием $S = 5/2$ (электронная конфигурация $3d^5$), и занимают совместно с диамагнитными катионами Zn^{2+} шесть неэквивалентных позиций в кристаллической решетке. Присутствие цинка в цепочках спинов $S = 5/2$ нарушает их однородность,

изменяет расстояние между магнитными катионами, ослабляя магнитное взаимодействие $d^5 - d^5$. Результаты статических магнитных измерений $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ показаны на рис. 5.

На рис. 5, a представлена зависимость магнитного момента M от температуры T , измеренная в магнитном поле $H = 500$ Oe при охлаждении образца с массой $m = 0.00738$ g в отсутствии магнитного поля. На рис. 5, b показан температурный ход обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, определенной из статических измерений магнитного момента образца как $\chi^{-1}(T) = M(T)/Hm$. Из приведенных результатов измерений следует, что поведение кривой $\chi^{-1}(T)$ в

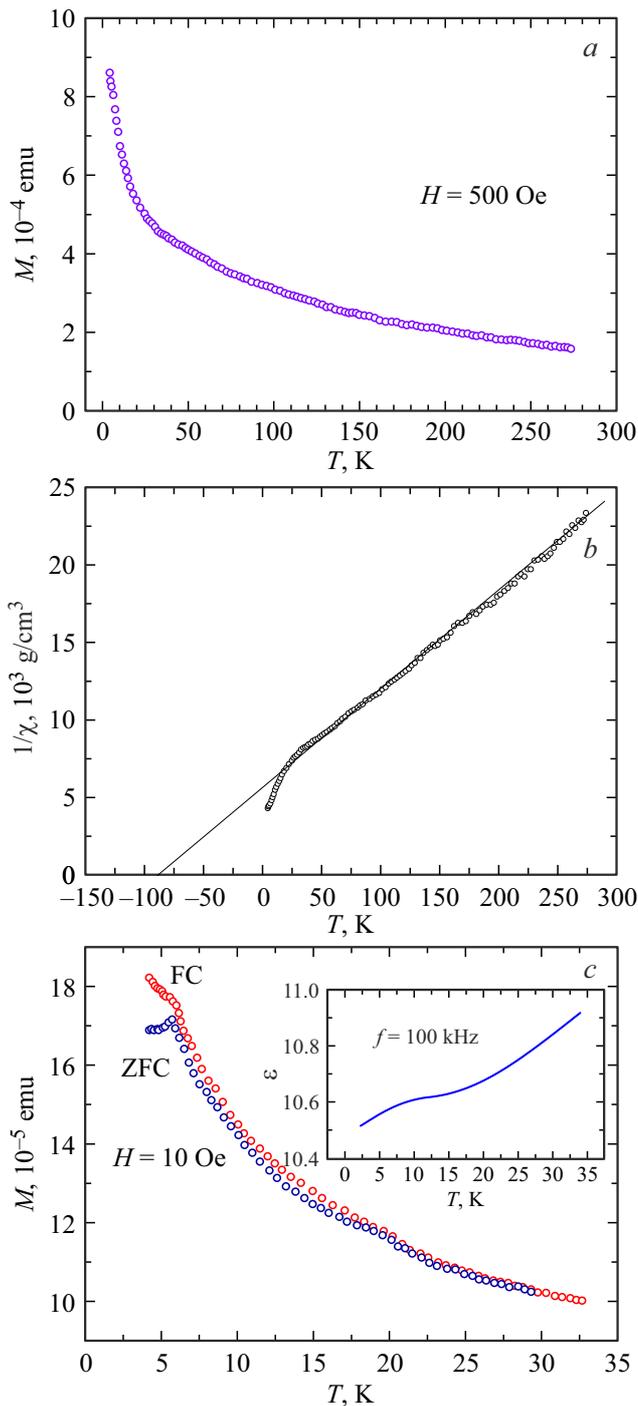


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного момента M (a, c), измеренные в магнитном поле $H = 500$ Oe (a) и $H = 10$ Oe (c), и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (b) в $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Показана зависимость магнитного момента от условий охлаждения образца (c) (ZFC — охлаждение без поля и FC — охлаждение во внешнем магнитном поле). На вставке (c): температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , измеренная на частоте $f = 100$ kHz.

области температур $T > 30$ K можно описать законом Кюри–Вейсса. Асимптотическая температура Нееля,

определяемая как точка пересечения оси T с асимптотой к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур, имеет отрицательное значение $\theta = -89$ K и свидетельствует о преобладающей роли антиферромагнитных обменных взаимодействий в магнитной системе $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Константа Кюри–Вейсса $C = 0.0159$ K соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение) $\mu_{\text{eff}(\text{exp})} = 8.363 \mu_B$. Используя известную величину эффективного магнитного момента ионов Fe^{3+} $\mu_{\text{eff}(\text{cal.})}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91 \mu_B$ (фактор спектроскопического расщепления $g = 2$) [13], расчетное значение эффективного магнитного момента формульной единицы соединения $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ $\mu_{\text{eff}(\text{cal.})} = 8.358 \mu_B$. Как следует из оценки, расчетное и экспериментальное значения эффективного магнитного момента довольно хорошо совпадают, подтверждая основную роль трехвалентных катионов железа Fe^{3+} в формировании парамагнитных свойств исследуемого образца.

Экспериментально также установлено, что в области низких температур ($T < 30$ K) наблюдается нелинейная зависимость магнитного момента от температуры (рис. 5) и влияние термической предыстории образца (охлаждения образца без магнитного поля — ZFC и в присутствии магнитного поля — FC) (рис. 5, c). Магнитный момент, измеренный в магнитном поле $H = 10$ Oe (масса образца $m = 0.090$ g), при условии ZFC растет при понижении температуры, достигая максимума при температуре $T = 5.7$ K, затем снижается. Расхождение кривых $M(T)$ в условиях ZFC и FC имеет место при критической температуре — температуре замерзания $T_F \approx 6$ K (рис. 5, c). Характер температурных зависимостей магнитного момента $M(T)$ в $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является типичным для магнитных состояний типа спиновых стекол [1–3]. Оценка уровня фрустрации магнитных взаимодействий f между парами d^5-d^5 , используя соотношение $f = |\theta|/T_F$ [14,15], показывает существенное значение — $f \approx 15$.

На вставке рис. 5, c показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , измеренной в интервале температур 2.3 K $< T < 33$ K на частоте $f = 100$ kHz в поликристалле $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$. При понижении температуры наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, при этом отсутствует аномалия при критической температуре $T_F \approx 6$ K, что подтверждает отсутствие перехода магнитной подсистемы в состояние с дальним магнитным порядком. Поведение кривой зависимости — $\epsilon(T)$ характерно для магнитного перехода в спин-стекловое состояние. Отсутствие дальнего магнитного порядка в соединении $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, вероятно, связано с нестатистическим распределением высокоспиновых Fe^{3+} и диамагнитных ионов Zn^{2+} по шести неэквивалентным кристаллографическим позициям, приводящим к магнитной неоднородности, конкуренции и высокому уровню фрустрации обменных магнитных взаимодействий, способствующих формированию неупорядоченного магнетизма.

4. Заключение

Соединение $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, синтезированное методом реакции в твердой фазе, при комнатной температуре кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P1$.

Особенности кристаллической структуры $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, наличие магнитных ионов Fe^{3+} , находящихся в шести неэквивалентных кристаллографических позициях смешанных совместно с диамагнитными ионами Zn^{2+} , приводят к реализации, как неоднородного магнитного состояния, так и состояния локального нарушения зарядовой нейтральности.

В области температур $T > 30$ К магнитная подсистема $\text{NaZnFe}_2(\text{VO}_4)_3$, образованная цепочками катионов железа Fe^{3+} с эффективным магнитным моментом (молярное значение) $\mu_{\text{eff(exp)}} = 8.363 \mu_B$, связанных преобладающим антиферромагнитным взаимодействием, находится в парамагнитном состоянии, описываемом законом Кюри–Вейсса. При понижении температуры наблюдается переход из парамагнитного состояния в магнитное спин-стекольное состояние.

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 КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.Я. Коренблит, Е.Ф.Шендер. УФН **157**, 267 (1989).
- [2] В.С. Доценко. УФН **163**, 1 (1993).
- [3] J.A. Mydosh. Spin-Glasses: An Experimental Introduction, Taylor and Francis. N.Y. (1993). 256 p.
- [4] A. Arauzo, J. Bartolomé, J. Luzón, T. Drokina, G.A. Petrákovskii, M.S. Molokeev. JMMM **515**, 167273 (2020).
- [5] A. Norlund Christensent, T. Johansson, B. Lebech. J. Phys. C **9**, 2601 (1976).
- [6] Г. Петраковский, Л. Безматерных, И. Гудим, О. Баюков, А. Воротынов, А. Бовина, Р. Шимчак, М. Баран, К. Риттер. ФТТ **48**, 1795 (2006).
- [7] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, М.С. Молокеев. ФТТ **58**, 1913 (2016).
- [8] A. Koshelev, L. Shvanskaya, O. Volkova, K. Zakharov, F. Theuss, C. Koo, R. Klingeller, S. Kamusella, H.-H. Klauss, S. Kundu, S. Bachhar, A.V. Mahajan, P. Khuntia, D. Khanam, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.N. Vasiliev. J. Alloys Comp. **842**, 155763 (2020).
- [9] Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский. ФТТ **63**, 754 (2021).
- [10] D.A. Velikanov. Inorg. Mater. Appl. Res. **11**, 801 (2020).

- [11] F.D. Martin, H. Müller-Buschbaum. Z. Naturforschung B **50**, I, 51 (1995).
- [12] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. (2008).
- [13] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики. Наука, М. (1965). 420 с.
- [14] J.E. Greedan, A.P. Ramirez. Comm. Condens. Mater. Phys. **18**, I, 21 (1996).
- [15] J.E. Greedan. J. Mater. Chem. **11**, 37 (2000).

Редактор Т.Н. Василевская