

05

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

© Т.В. Дрокина¹, Г.А. Петраковский¹, О.А. Баюков¹, А.М. Воротинов¹,
Д.А. Великанов¹, М.С. Молокеев^{1,2}

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

² Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
Хабаровск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2016 г.)

Проведены комплексные исследования структурных, статических магнитных и резонансных свойств нового магнетика $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, полученного методом твердофазного синтеза. На температурной зависимости восприимчивости обнаружено наличие аномалии при температуре $T_{\text{max}} = 9.6$ К. В области высоких температур образец $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ находится в парамагнитном состоянии, описываемом при $T > 50$ К законом Кюри–Вейсса и определяемом главным образом ионами железа с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff(exp)}} = 8.6\mu_B$ на формульную единицу. При низких температурах обнаружено установление дальнего магнитного порядка в магнитной подсистеме образца, характеризуемой преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием и высоким уровнем фрустрации. Выполнена оценка параметров обменных взаимодействий в шестиподрешеточном представлении магнетика $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Показано, что соединение $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является антиферромагнетиком с сильными внутривещечными и фрустрирующими межвещечными обменными взаимодействиями.

1. Введение

Интерес к магнетикам с конкурирующими обменными взаимодействиями растет в связи с поиском новых функциональных материалов для спинтроники. Фрустрации обменного взаимодействия, которые могут возникать в таких соединениях, могут привести к формированию необычных магнитных структур [1–3], привлекающих внимание исследователей интересными статическими и динамическими свойствами и открывающих перспективы новых практических приложений. Например, в фрустрированных соединениях с пирохлорной кристаллической решеткой обнаружено образование коллективного магнитного состояния типа спинового льда [1,4,5]. Изучение свойств новых соединений с конкурирующими обменными взаимодействиями и непростой спиновой архитектурой представляется одной из актуальных задач современной физики конденсированного состояния.

Многокомпонентные ванадаты, в том числе с общей формулой $A\text{BFe}_2(\text{VO}_4)_3$, где A — одновалентные щелочно-земельные элементы, B — двухвалентные элементы (Cu^{2+}), являются оксидными соединениями со сложными магнитной и анионной структурами и могут послужить основой для поиска новых материалов с конкурирующими обменными взаимодействиями.

Рентгеноструктурное исследование неорганического соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ [6] показало, что при комнатной температуре кристаллическая структура описывается триклинной пространственной группой симметрии $P\bar{1}$. Элементарная ячейка включает две формульные единицы ($Z = 2$).

Особенности кристаллической структуры соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, а также наличие двух магнитных ионов (Cu^{2+} и Fe^{3+}), находящихся в неэквивалентных кристаллографических позициях, позволяют предполагать существование конкурирующих обменных взаимодействий и, как следствие, непредсказуемых магнитных свойств. Это послужило мотивацией для проведения исследования ванадата $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурных, магнитных и резонансных измерений $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ приготовлены методом твердофазного синтеза из смеси оксидов Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , CuO и V_2O_5 , взятых в соответствии со стехиометрией соединения, с отжигом в две стадии (с промежуточным помолом) при температурах $T_1 = 650^\circ\text{C}$, $T_2 = 680^\circ\text{C}$ и времени выдержки $\tau_1 = \tau_2 = 24$ h на воздухе. Химический и фазовый состав образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма поликристаллического образца $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при комнатной температуре получена на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016° , экспозиция 0.6 s на шаг.

Статические магнитные характеристики образцов определялись на СКВИД-магнитометре конструкции

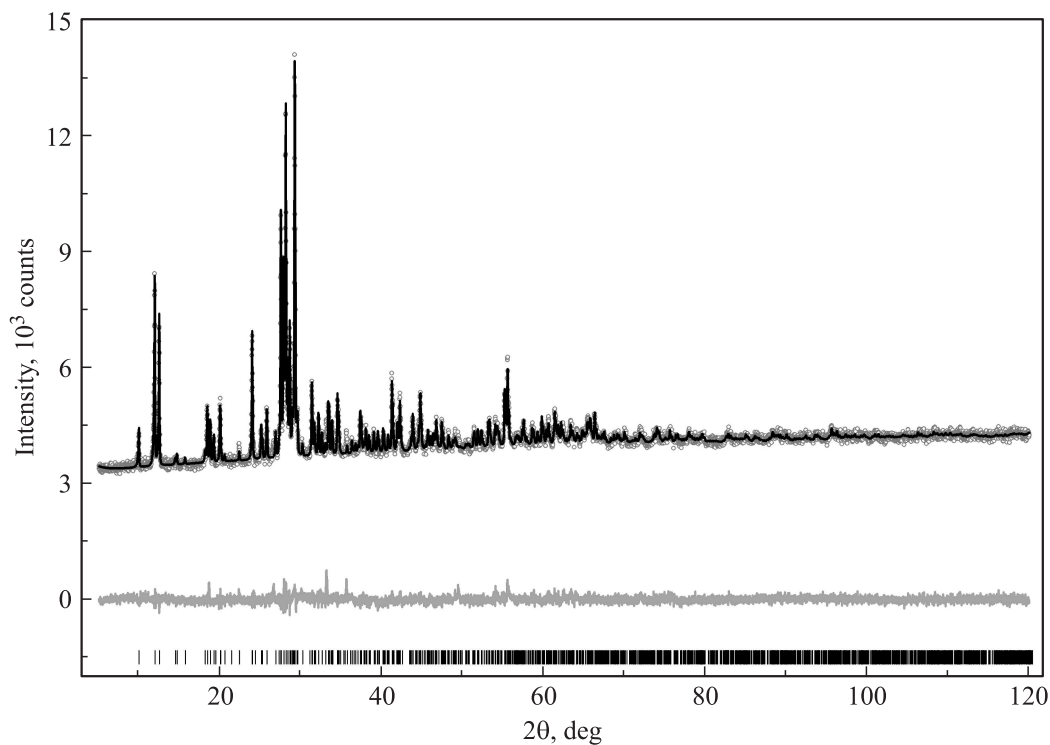


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$.

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН в интервале температур 4–300 К в магнитном поле $H = 0.05 \text{ T}$ [7].

Спектры электронного магнитного резонанса измерены на спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне в 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 5000 G, 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 $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ на порошках толщиной 5–10 mg/cm² по естественному содержанию железа. Величины химических сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Данные структурных исследований. Порошковая рентгенограмма соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при комнатной температуре приведена на рис. 1. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированы однофазные образцы, на рентгенограмме исследуемого соединения не обнаружено рефлексов, соответствующих фазам примесей. Поскольку структура соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ранее была решена в работе [6], она была использована в качестве исходной модели уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [8].

Уточнение шло стабильно и дало низкие факторы недостоверности (табл. 1). Координаты атомов и тепловые параметры $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ сведены в табл. 2. Отметим, что значения параметров элементарной ячейки исследуемого нами образца (табл. 1) близки

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{1}$) при комнатной температуре

Параметр	Значение
$a, \text{ \AA}$	8.1489(2)
$b, \text{ \AA}$	9.8047(2)
$c, \text{ \AA}$	6.6341(1)
$\alpha, ^\circ$	103.811(2)
$\beta, ^\circ$	102.370(2)
$\gamma, ^\circ$	106.975(2)
$V, \text{ \AA}^3$	468.74(2)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	5–120
Число рефлексов	1406
Число уточняемых параметров	92
$R_{wp}, \%$	1.99
$R_p, \%$	1.51
$R_B, \%$	0.78
χ^2	1.29

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

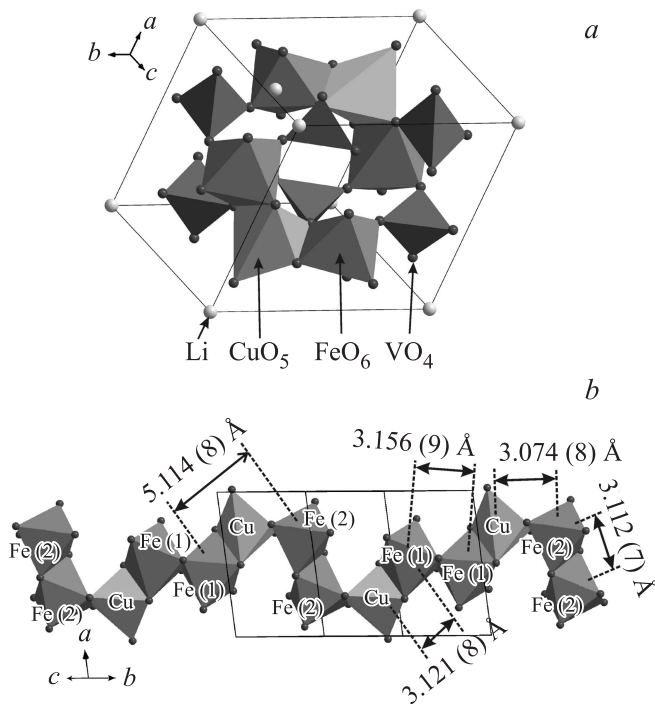


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (a) и цепочка $\dots\text{Fe}(2)\text{--Fe}(2)\text{--Cu--Fe}(1)\text{--Fe}(1)\text{--Cu--Fe}(2)\text{--Fe}(2)\text{--}\dots$ с характерными межатомными расстояниями (b).

к данным, полученным в работе [6]: $a = 8.1484(5) \text{ \AA}$, $b = 9.8024(7) \text{ \AA}$, $c = 6.6355(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.832(3)^\circ$, $\beta = 102.353(3)^\circ$, $\gamma = 106.975(3)^\circ$.

Кристаллическая структура соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ представлена на рис. 2, a. Согласно результатам работы [6] и данным проведенных нами рентгеноструктурных исследований синтезированного образца, ионы Fe^{3+} в кристалле $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ находятся в октаэдрическом кислородном окружении и занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции в элементарной ячейке: Fe(1) и Fe(2). Два октаэдра $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ имеют общее ребро, таким образом формируя димеры. Аналогично димерное образование октаэдров $\text{Fe}(2)\text{O}_6$. Двухвалентные ионы меди находятся в кислородном окружении, образующем тригональные бипирамиды CuO_5 . Димеры имеют общие ребра с полиэдрами CuO_5 и выстраиваются в цепочки, вытянутые вдоль направления **b-c** (рис. 2, b). В свою очередь димерные кластеры окружены тетраэдрами VO_4 , при этом формируются образования $\text{Fe}(1)_2\text{V}_8$ и $\text{Fe}(2)_2\text{V}_{10}$, создающие трехмерную структуру (каркас) $[\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}]_\infty$. В пустотах этого каркаса находятся ионы Li: образования $\text{Li}(1)\text{O}_6$ и $\text{Li}(2)\text{O}_{10}$, связанные через общую грань, образуют бесконечные зигзагообразные цепочки вдоль кристаллографического направления **b-c**.

Для оценки состояния железа в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ проведено мессбауэровское исследование. Мессбауэровский спектр при комнатной температуре представляет собой

сумму квадрупольных дублетов с различной интенсивностью (рис. 3, a). Расшифровка спектра проведена в два этапа. На первом этапе определено распределение квадрупольных расщеплений $P(QS)$ в экспериментальном спектре (рис. 3, b). Это распределение получено при подгонке двух групп затравочных дублетов, различающихся значениями химических сдвигов. Максимумы и особенности на распределении $P(QS)$ свидетельствуют о наличии возможных неэквивалентных позиций железа в образце. На втором этапе расшифровки модельный спектр, построенный на основе информации, извлеченной из $P(QS)$, подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. Результаты расшифровки сведены в табл. 3.

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

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

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$	Заселенность
Cu	0.7854(10)	0.2932(8)	0.2696(12)	0.7(3)	1
Fe(1)	0.4487(12)	0.1086(10)	0.3838(17)	0.2(3)	1
Fe(2)	0.7025(11)	0.5146(9)	0.0411(15)	0.2(2)	1
V(1)	0.6051(12)	0.8407(10)	0.1201(18)	0.9(3)	1
V(2)	0.2306(11)	0.3754(9)	0.4097(15)	0.8(3)	1
V(3)	0.1608(11)	0.7706(9)	0.2225(15)	0.5(3)	1
Li(1)	0	0	0	2	1
Li(2)	0.03(3)	0.00(4)	0.48(5)	2	0.5
O(1)	0.016(4)	0.241(3)	0.298(5)	2	1
O(2)	0.524(4)	-0.090(3)	0.334(5)	2	1
O(3)	0.293(4)	0.489(3)	0.249(5)	2	1
O(4)	0.334(4)	0.247(3)	0.429(5)	2	1
O(5)	0.245(4)	0.755(3)	0.483(6)	2	1
O(6)	0.585(3)	0.648(3)	0.085(4)	2	1
O(7)	0.828(4)	-0.075(3)	0.154(4)	2	1
O(8)	0.510(4)	0.143(3)	0.124(6)	2	1
O(9)	0.774(4)	0.341(3)	0.006(5)	2	1
O(10)	0.716(4)	0.493(3)	0.341(5)	2	1
O(11)	0.177(4)	-0.043(3)	0.231(4)	2	1
O(12)	-0.061(4)	0.674(3)	0.184(5)	2	1

Таблица 3. Мессбауэровские параметры $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$

IS, mm/s (± 0.05)	QS, mm/s (± 0.02)	W, mm/s (± 0.02)	A (± 0.03)	$ V_{zz} $, $e/\text{\AA}^3$	Позиция
0.380	0.55	0.27	0.43	0.408	Fe(1)
0.381	0.75	0.31	0.53	1.150	Fe(2)
0.315	1.29	0.18	0.02	0.234	Li(2)
0.472	2.63	0.20	0.02	0.604	Li(1)

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, e — элементарный заряд.

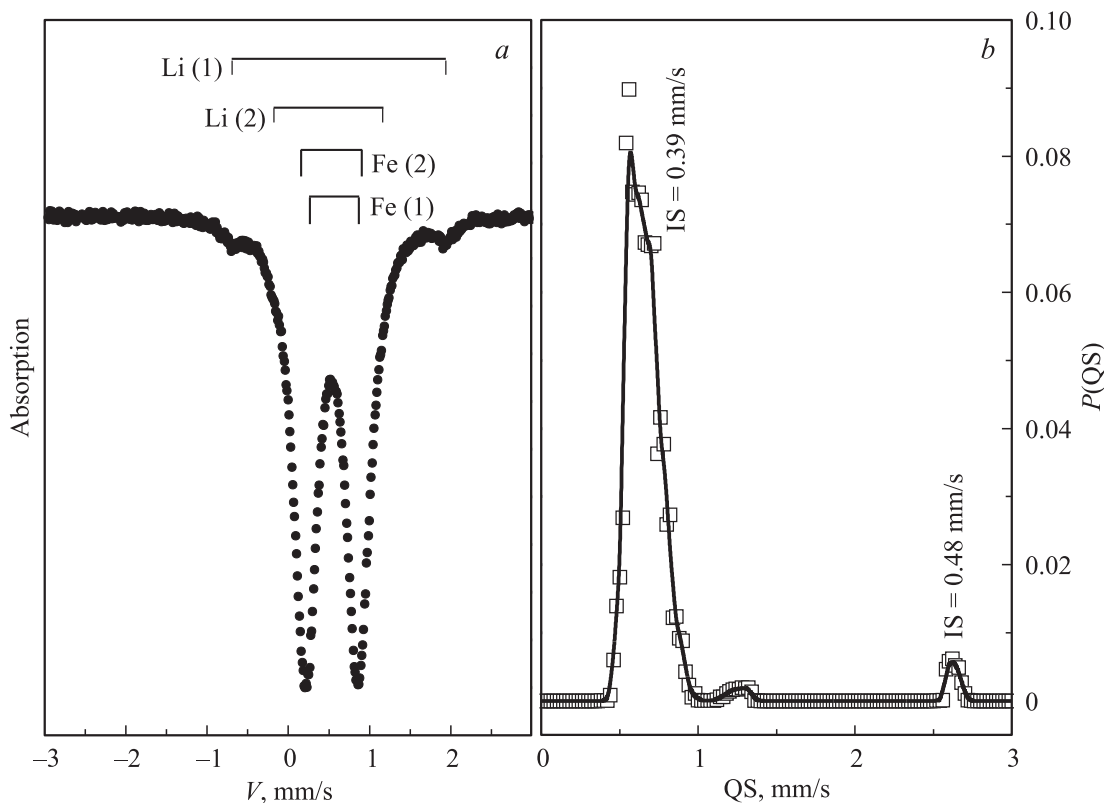


Рис. 3. Мессбауэровский спектр при комнатной температуре (а) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений (b) в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

бауэровской позиции к кристаллографической позиции выполнено путем сравнения величин квадрупольного расщепления и градиента электрического поля, создаваемого кислородным полиэдром и вычисленного на основе рентгеновских данных в рамках модели точечных зарядов. Кроме основных позиций Fe(1) и Fe(2) в спектре обнаружено малое количество ($\sim 2\%$) дополнительных позиций железа. Величины химических сдвигов этих позиций соответствуют относительно большому координационному числу по кислороду (6 и выше). Возможно, эти позиции принадлежат железу, занимающему в решетке позиции лития. Не исключено также, что их можно отнести к межузельным катионам внедрения.

3.2. Результаты резонансных исследований. Для характеристики свойств материала $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ использовались также результаты измерений, полученные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Как показали исследования, в интервале температур 110–300 К в X-диапазоне в соединении $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ наблюдается сигнал ЭПР, представляющий собой одиночную резонансную линию лоренцевой формы. Рис. 4, а иллюстрирует регистрируемый спектр ЭПР при температуре 300 К. Основные параметры наблюдаемой первой производной сигнала ЭПР поглощения имеют следующие значения: резонансное поле (поле, соответствующее пересечению контура производной $d\chi''/dH$ с нулевой линией) $H_{\text{res}} = 3376$ Ое, ширина линии (расстояние по полю между экстре-

мумами на кривой производной линии поглощения) $\Delta H = 846$ Ое. Результаты исследования температурных зависимостей амплитуды A (расстояние между экстремумами по оси ординат на кривой $d\chi''/dH$), резонансного поля H_{res} , ширины ΔH наблюдаемой линии производной ЭПР-поглощения приведены на рис. 4, b–d. Видно, что резонансное поле в интервале температур 110–300 К не изменяется (рис. 4, c). При понижении температуры ширина линии сигнала магнитного резонанса монотонно увеличивается (рис. 4, d), последнее может быть связано с ростом локальных полей на магнитных ионах образца.

Применение метода ЭПР для исследования соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ со структурой говардвансита позволило определить величину фактора спектроскопического расщепления Ланде $g = 2.005$. Величина g -фактора, близкая к 2, свидетельствует о том, что наблюдаемая резонансная линия соответствует сигналу от ионов с чисто спиновым моментом ($L = 0$), что характерно для трехвалентных ионов железа.

3.3. Результаты магнитных измерений и анализ обменных взаимодействий в соединении $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Представляет интерес исследование статических магнитных свойств поливанадата $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)$. На рис. 5, а приведена экспериментальная температурная зависимость магнитного момента $M(T)$ соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренная в магнитном поле 0.05 Т на образце, охлажденном до температуры 4 К в нулевом магнитном поле. Изучение осо-

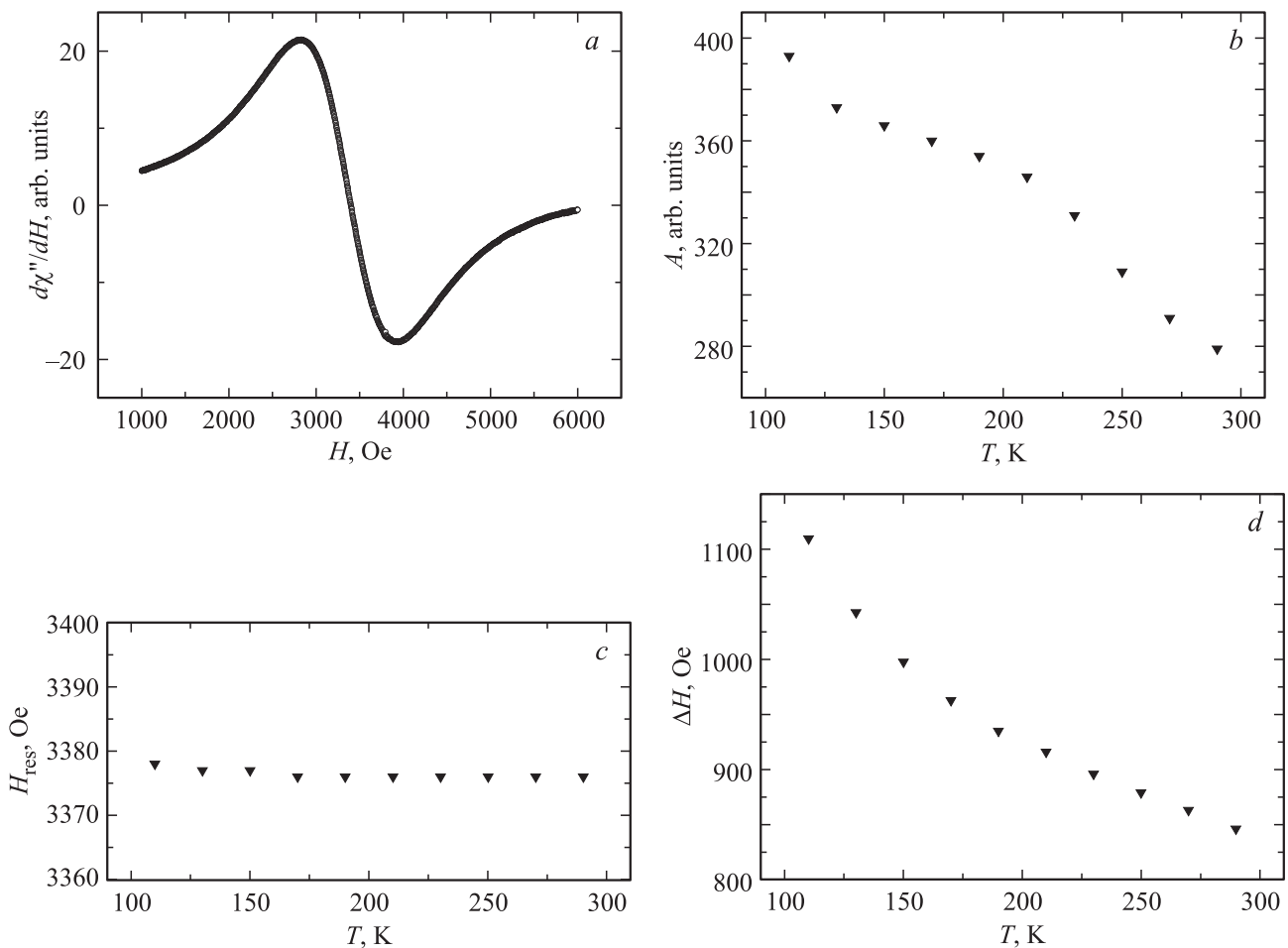


Рис. 4. Спектр ЭПР соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в X -диапазоне при комнатной температуре (а) и температурные зависимости параметров ЭПР-сигнала для образца $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$: амплитуды (b), резонансного поля (c), ширины линии (d).

бенностей намагничивания соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ показывает, что изменение режима охлаждения образца (охлаждение без магнитного поля и охлаждение в магнитном поле 0.05 Т) не влияет на температурную зависимость $M(T)$. Видно, что в области низких температур на температурной зависимости магнитного момента при температуре $T_{\text{max}} = 9.6$ К наблюдается аномалия, свидетельствующая, по-видимому, о магнитном фазовом переходе из парамагнитного состояния в состояние с дальним магнитным порядком при температуре $T_N = 7$ К (рис. 5, а). Наличие широкого максимума на температурной зависимости магнитного момента (величина отношения $T_N/T_{\text{max}} = 0.73 < 1$) позволяет сделать предположение о низкомерном характере магнитной структуры, реализуемой в области низких температур в соединении $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

Зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} от температуры в магнитном поле $H = 0.05$ Т для ванадата $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ приведена на рис. 5, b. Изучение температурного хода обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ показало, что в высокотемпературной области ($T > 50$ К) его можно описать законом Кюри–Вейсса. Асимптотическая температура Нееля, опреде-

ляемая как точка пересечения оси T с асимптотой к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур, имеет отрицательное значение ($\Theta = -81$ К и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитных обменных взаимодействиях в сложной магнитной подсистеме образца, формируемой магнитными ионами железа и меди).

Определенная экспериментально константа Кюри–Вейсса $C = 0.0176$ К соответствует значению эффективного магнитного момента (молярное значение) $\mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 8.6\mu_B$. Расчетное значение эффективного магнитного момента формульной единицы $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ $\mu_{\text{eff}}(\text{calc}) = 8.5\mu_B$ ($\mu_{\text{eff}}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91\mu_B$ и $\mu_{\text{eff}}^{\text{Cu}^{2+}} = 1.73\mu_B$).

Согласно результатам работ [9,10], уровень магнитных фрустраций f в образце можно оценить, используя соотношение $|\Theta|/T_c = f$, где $T_c (\equiv T_N)$ — критическая температура, ниже которой устанавливается магнитный порядок. Для изучаемого соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ индекс $f \approx 12$ и соответствует высокому уровню фрустрации. Отметим, что для нефрустрированного антиферромагнетика типичное значение $|\Theta|/T_c = 2-4.5$ [10].

В данном контексте представляет интерес анализ обменных связей и магнитных взаимодействий в со-

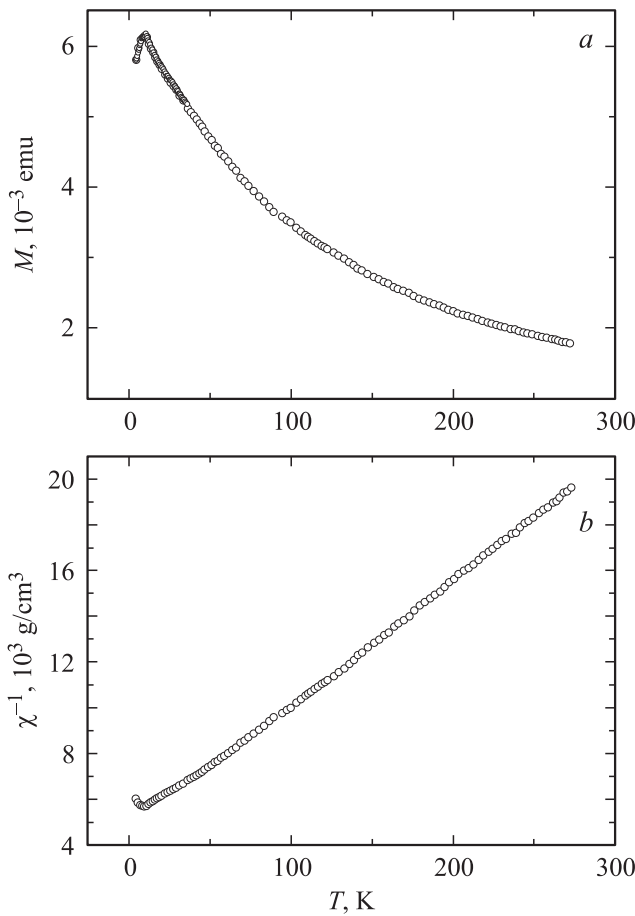


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного момента (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) для соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренные в магнитном поле $H = 0.05 \text{ T}$, масса образца $m = 0.07 \text{ g}$.

единении $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. Магнитная подсистема образца формируется, во-первых, магнитными ионами Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$, спин $S = 5/2$), находящимися в двух неэквивалентных кристаллографических позициях с октаэдрическим кислородным окружением, а во-вторых, магнитными ионами Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$, спин $S = 1/2$), занимающими единственную позицию в кристаллической структуре с кислородным окружением, образующим тригональные бипирамиды CuO_5 . Минимуму энергии магнитной системы соответствует спиновая конфигурация, определяемая совокупностью обменных взаимодействий в образце. Рассмотрим обменные взаимодействия в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в рамках простой модели косвенной связи [11,12]. Эта модель позволяет качественно оценить абсолютные значения интегралов обмена и описать соотношения между межподрешеточными взаимодействиями. В приближении ближайших соседей можно выделить два типа обменных взаимодействий. Взаимодействия внутри зигзагообразных цепочек осуществляются по коротким косвенным связям $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и $\text{Fe}-\text{O}-\text{Cu}$. Межцепочечные взаимодействия происходят по протяженным связям

$\text{Fe}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{Fe}$, $\text{Fe}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{Cu}$. Внутрицепочечные взаимодействия описываются интегралами

$$J(\text{Fe}-\text{Fe}) = -\frac{4}{25} c \left(\frac{8}{3} b + c \right) U_{\text{Fe}}, \quad (1)$$

$$J(\text{Fe}-\text{Cu}) = -\frac{1}{5} c [b(U_{\text{Fe}} + U_{\text{Cu}})] - \left(\frac{13}{3} b + 2c \right) J^{\text{in}}, \quad (2)$$

межцепочечные взаимодействия описываются интегралами:

$$J(\text{Fe}-\text{V}-\text{Fe}) = -\frac{4}{25} a^2 \left(\frac{8}{9} b^2 + c^2 \right) (U_{\text{Fe}} + U_{\text{Cu}}) \times \cos \theta_1 \cos \theta_2, \quad (3)$$

$$J'(\text{Fe}-\text{V}-\text{Fe}) = -\frac{2}{5} a^2 \left[\frac{8}{9} b^2 (U_{\text{Fe}} + 2U_{\text{V}} + U_{\text{Cu}}) - c^2 J^{\text{in}} \right] \times \cos \theta_1 \cos \theta_2, \quad (4)$$

$$J''(\text{Fe}-\text{V}-\text{Cu}) = -\frac{1}{5} a^2 \left[\frac{4}{9} b^2 (U_{\text{Fe}} + 2U_{\text{V}} + U_{\text{Cu}}) - (b^2 + 2c^2) J^{\text{in}} \right] \cos \theta_1 \cos \theta_2, \quad (5)$$

$$J'(\text{Cu}-\text{V}-\text{Cu}) = -\frac{32}{9} a^2 b^2 (U_{\text{Cu}} + U_{\text{V}}) \cos \theta_1 \cos \theta_2, \quad (6)$$

$$J''(\text{Cu}-\text{V}-\text{Cu}) = -\frac{2}{3} a^2 b^2 \left[\frac{1}{3} (U_{\text{Cu}} + U_{\text{V}}) - J^{\text{in}} \right] \times \cos \theta_1 \cos \theta_2. \quad (7)$$

Отметим, что мы имеем по два выражения — (4), (5) и (6), (7) — для интегралов межцепочечного обмена J' и J'' , описывающих взаимодействия $\text{Fe}-\text{V}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}-\text{V}-\text{Cu}$. Они обусловлены различной взаимной ориентацией главных осей лигандных полиэдров, содержащих взаимодействующие катионы. В выражениях для обменных интегралов содержатся следующие обозначения: a — параметр электронного переноса лиганд–катион в тетраэдре VO_4 , b — параметр электронного переноса лиганд–катион по σ -связи в октаэдрах и бипирамидах, c — параметр электронного переноса лиганд–катион по π -связи (эти параметры представляют собой квадраты параметров примешивания в выражениях связывающих молекулярных орбиталей), U_{Fe} , U_{Cu} и U_{V} — энергии электронного возбуждения лиганд–катион для соответствующих катионов; J^{in} — интеграл внутриатомного взаимодействия (интеграл Хунда) для Cu^{2+} , $\cos \theta_1$ и $\cos \theta_2$ призваны описывать угловую зависимость параметров обменного взаимодействия.

Используя значения параметров ковалентности для простых окислов $U_{\text{V}} = 7 \text{ eV}$, $U_{\text{Fe}} = 4.2 \text{ eV}$, $U_{\text{Cu}} = 2.3 \text{ eV}$, $J^{\text{in}} = 1.5 \text{ eV}$, $a = 0.09$, $b = 0.02$ и $c = 0.01$ [13,14], можно оценить величины катион–катионных косвенных обменных взаимодействий. Значения констант обменного взаимодействия существенно меняются по величине

Таблица 4. Вычисленные интегралы междодрешеточных обменных взаимодействий и обменные поля в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (значения, соответствующие упорядочивающим обменным взаимодействиям, выделены жирным шрифтом; значения, отвечающие разупорядочивающим (фрустрирующим) обменным взаимодействиям, обозначены курсивом; относительная ориентация магнитных моментов катионов показана стрелками)

Магнитная подрешетка	Fe(1) ↑		Fe(1) ↓		Fe(2) ↑		Fe(2) ↓		Cu ↑		Cu ↓		H_e^+ , К	H_e^- , К
	J^{intra} , К	J^{inter} , К	J^{intra} , К	J^{inter} , К	J^{intra} , К	J^{inter} , К	J^{intra} , К	J^{inter} , К	J^{intra} , К	J^{inter} , К	J^{intra} , К	J^{inter} , К		
Fe(1) ↑	0	<i>-0.04</i>	-4.94	-0.03	0	<i>-0.10</i>	0	-0.11	0	<i>-0.17</i>	-0.70	-0.09	13.09	<i>0.44</i>
Fe(1) ↓	-4.94	-0.03	0	<i>-0.04</i>	0	-0.11	0	<i>-0.10</i>	-0.70	-0.09	0	<i>-0.17</i>	13.09	<i>0.44</i>
Fe(2) ↑	0	<i>-0.11</i>	0	-0.13	0	<i>-0.08</i>	-4.94	-0.05	0	<i>-0.40</i>	-0.70	-0.19	13.24	<i>0.68</i>
Fe(2) ↓	0	-0.13	0	<i>-0.11</i>	-4.94	-0.05	0	<i>-0.08</i>	-0.70	-0.19	0	<i>-0.40</i>	13.24	<i>0.68</i>
Cu ↑	0	<i>-0.17</i>	-0.70	-0.09	0	<i>-0.40</i>	-0.70	-0.19	0	<i>-1.16</i>	0	-0.85	4.37	<i>2.00</i>
Cu ↓	-0.70	-0.09	0	<i>-0.17</i>	-0.70	-0.19	0	<i>-0.40</i>	0	-0.85	0	<i>-1.16</i>	4.37	<i>2.00</i>

для различных пар катионов и видов промежуточных ионов. Таким образом, разбивая магнитную систему $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ на шесть подрешеток, заметим, что относительно сильные отрицательные внутрицепочечные взаимодействия формируют антиферромагнитную цепочку спинов, вытянутую вдоль направления **b–c**, а относительно слабые межцепочечные взаимодействия формируют трехмерную магнитную систему. С учетом чисел косвенных связей z_{ij} вычисленные значения междодрешеточных обменных взаимодействий $\sum z_{ij}J_{ij}$ представлены в табл. 4. В ней выделены в отдельные колонки внутрицепочечные обменные взаимодействия J^{intra} и межцепочечные обменные взаимодействия J^{inter} . В двух последних столбцах табл. 4 приведены положительный H_e^+ и отрицательный H_e^- вклады в обменное поле, действующее на каждый подрешеточный узел. Таким образом, табл. 4 иллюстрирует соотношение величин меж- и внутриподрешеточных взаимодействий и стремление магнитных моментов катионов ориентироваться относительно друг друга.

Анализ обменных взаимодействий показывает, что результирующие межцепочечные взаимодействия оказываются разупорядочивающими для всех катионов данного соединения: -0.08 К для Fe(1), -0.22 К для Fe(2) и -0.60 К для Cu.

Таким образом, в рамках модели косвенной связи соединение $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ представляется антиферромагнетиком с сильными внутрицепочечными и фрустрирующими межцепочечными обменными взаимодействиями. Такое соотношение обменных взаимодействий в магнитной системе образца обуславливает значительное различие магнитной и парамагнитной температур Нееля. Магнитная структура, обозначенная в табл. 4 стрелками, выведена в коллинеарном приближении. Согласно теории Яфета–Киттеля [15], когда отношение внутриподрешеточных взаимодействий к междодрешеточным больше отношения подрешеточных намагниченностей, магнитные моменты сильной подрешетки могут испытывать скос, приводящий к треугольному упорядочению. При дальнейшем увеличении фрустрирующих взаимодействий система может вернуться к коллинеарному

антиферромагнитному упорядочению. Возможно, ввиду сильных фрустрирующих эффектов мы имеем дело именно с такой ситуацией. Таким образом, реальная магнитная структура зависит не только от соотношения внутри- и междодрешеточных взаимодействий, но и от соотношения величин магнитных моментов подрешеток, катионного распределения и степени упорядочения катионов по кристаллографическим позициям. Определенный вклад в магнитное поведение вносит степень низкоморности магнитной системы.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. С помощью рентгеноструктурного анализа подтверждена фазовая чистота полученных образцов.

Комплексное исследование структурных, статических магнитных и резонансных свойств поливанадата $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ позволяет характеризовать соединение и сделать следующие выводы.

Кристаллическая симметрия $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ описывается триклинной пространственной группой $P\bar{1}$. Элементарная ячейка характеризуется параметрами $a = 8.1489(2)$ Å, $b = 9.8047(2)$ Å, $c = 6.6341(1)$ Å, $\alpha = 103.811(2)^\circ$, $\beta = 102.370(2)^\circ$, $\gamma = 106.975(2)^\circ$ и содержит две формульные единицы, что находится в согласии с данными рентгеноструктурных исследований, проведенных в работе [6].

Исследование магнитных свойств оксида $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ показало, что при температурах выше температуры Нееля $T_N = 7$ К данное соединение является парамагнетиком с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}(\text{exp})} = 8.6\mu_B$. Парамагнитная восприимчивость в области высоких температур ($T > 50$ К) следует закону Кюри–Вейсса с асимптотической температурой Нееля $\Theta = -81$ К. Отрицательное значение Θ свидетельствует о преобладающей роли антиферромагнитных обменных взаимодействий в магнитной подсистеме образца $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. С учетом изложенного выше можно

отметить, что соединение $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является квазинизкомерным магнетиком. Ниже температуры Нееля образец находится в магнитоупорядоченном состоянии, определяемом конкуренцией обменных взаимодействий с высоким индексом магнитной фрустрации $f \approx 12$.

В ходе проведенных исследований также установлено, что основные позиции железа в поливанадате $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ по данным гамма-резонансных измерений имеют химические сдвиги $\text{IS} = 0.380$ и 0.381 mm/s относительно $\alpha\text{-Fe}$ и квадрупольные расщепления $\text{QS} = 0.55$ и 0.75 mm/s. Эти параметры соответствуют катионам трехвалентного железа, которые находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Отметим, что эти результаты согласуются с данными рентгеноструктурных исследований.

Обнаружено, что регистрируемый в парамагнитной области оксида $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ сигнал ЭПР содержит одну линию поглощения с величиной фактора расщепления Ланде $g = 2$, характерной для ионов железа Fe^{3+} . Таким образом, ЭПР-спектр показывает, что магнитные свойства соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ определяются главным образом ионами железа Fe^{3+} .

Оценка обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи приводит к выводу, что $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ является антиферромагнетиком с относительно сильными антиферромагнитными внутрипечечными и фрустрирующими межпечечными взаимодействиями. Эксперименты по рассеянию нейтронов могли бы проверить адекватность сделанных выводов.

Список литературы

- [1] C. Castelnovo, R. Moessner, S.L. Sondhi. *Nature* **451**, 42 (2008).
- [2] С.С. Сосин, Л.А. Прозорова, А.И. Смирнов. *УФН* **175**, 1, 92 (2005).
- [3] S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras. *Science* **294**, 1495 (2001).
- [4] J. Snyder, B.G. Ueland, J.S. Slusky, H. Karunadasa, R.J. Cava, P. Schiffer. *Phys. Rev. B* **69**, 064414 (2004).
- [5] H. Kadowaki, N. Doi, Y. Aoki, Y. Tabata, T.J. Sato, J.W. Lynn, K. Matsuhira, Z. Hiroi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 103706 (2009).
- [6] A.A. Belik. *Mater. Res. Bull.* **34**, 12, 1973 (1999).
- [7] Д.А. Великанов. *Вестн. СибГАУ* **2(48)**, 176 (2013).
- [8] Bruker AXS TOPAS V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [9] J.E. Greedan, A.P. Ramirez. *Comments Cond. Matter. Phys.* **18**, 21 (1996).
- [10] J.E. Greedan. *J. Mater. Chem.* **11**, 37 (2000).
- [11] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **115**, 1, 1 (1959).
- [12] М.В. Еремин. В сб.: *Спектроскопия кристаллов*. Наука, Л. (1985). С. 150–171.
- [13] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **36**, 7, 1923 (1994).
- [14] O.A. Bayukov, A.F. Savitskii. *Phys. Status Solidi B* **155**, 2, 249 (1989).
- [15] С. Круличка. *Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов*. Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.