

05,04

## Магнитные свойства соединения $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при низких температурах

© Т.В. Дрокина, О.А. Баюков, Д.А. Великанов, А.Л. Фрейдман, Г.А. Петраковский

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

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 31 октября 2022 г.

В окончательной редакции 31 октября 2022 г.

Принята к публикации 1 ноября 2022 г.

В области низких температур в новом магнитном соединении  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  обнаружено изменение магнитного состояния, подтвержденное результатами экспериментального изучения методами гамма-резонанса, магнитометрии. Формированию неупорядоченного магнетизма в многокомпонентном ванадате способствуют особенности кристаллической структуры, в которой магнитоактивные катионы занимают несколько кристаллографически неэквивалентных смешанных позиций с неравномерным заполнением ионами железа и никеля.

**Ключевые слова:** многокомпонентные ванадаты, магнитные свойства, спиновый беспорядок.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54300.510

### 1. Введение

Известно, что ванадий используется в качестве легирующего элемента при получении сталей для космической и военной техники, самолето- и автомобилестроения, атомной энергетики. Актуальность поиска, синтеза и изучения свойств новых ванадийсодержащих материалов обусловлена возможным расширением областей применения.

Внедрение в структуру оксидных соединений на основе ванадия ионов переходных металлов приводит к изменениям кристаллической структуры, физических свойств, в частности, к появлению магнитодиэлектрического эффекта, а также к формированию магнитоактивными катионами подсистем с конкурирующими магнитными взаимодействиями [1–7]. В связи с этим исследование свойств многокомпонентных ванадатов представляет интерес для физики конденсированного состояния, химии, материаловедения.

Многокомпонентный ванадат  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  является новым магнитным материалом, синтезированным методом твердотельной реакции [8]. Его физические свойства существенно отличаются от свойств материалов с химической формулой  $\text{ACuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $A = \text{Na}, \text{Li}$ ) [3,4,6]. Из результатов рентгеноструктурного исследования следует, что кристаллическая структура никельсодержащего ванадата  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при комнатной температуре описывается триклинной пространственной группой симметрии  $P1$ , отличной от  $P-1$ , характеризующей соединения с медью  $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  и  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ .

Формирование магнитного упорядочения в сложных оксидах на основе ванадия, двухвалентных металлов  $M(\text{II})$  и трехвалентного железа системы  $A(\text{I})M(\text{II})\text{Fe}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ), в которых магнитоак-

тивные катионы занимают несколько кристаллографически неэквивалентных позиций, обусловлено сложной игрой конкурирующих обменных взаимодействий разных знаков и величины, приводящей, как показали опыты, к магнитным свойствам, зависящим как от типа катионов  $M(\text{II})$ , так и катионов  $A(\text{I})$  [3,4,6]. В результате экспериментального изучения магнетизма оксидного соединения  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  с магнитоактивными катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в температурном интервале  $77 < T < 830$  К обнаружено наряду с парамагнитными свойствами ферромагнитное поведение образца [8], что свидетельствует о магнитной неоднородности образца. Отметим, что мультифазность (магнитная неоднородность) многокомпонентных соединений с ванадием была замечена в ряде соединений с общей формулой  $M_3\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mg}$ ) при изучении конкурирующих магнитных взаимодействий методом ЭПР [2,4].

В настоящей работе мы приводим результаты исследования свойств поликристалла  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  в области низких температур. Представляет интерес, в частности, эволюция спектра гамма-резонанса и статических магнитных характеристик образца при понижении температуры. Полученные результаты дополняют сведения о магнитных свойствах соединения, содержащего ионы ванадия и переходных металлов.

### 2. Синтез образцов и техника эксперимента

Химическое соединение  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  получено реакцией в твердой фазе из смесей порошкообразных оксидов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , взятых в стехиометрическом соотношении, при температурах 600–640°C. Химический и фазовый состав синтезированных образцов

контролировался методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Данные рентгеновского эксперимента и структурные характеристики  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  приведены в работе [8].

Мёссбауэровские спектры  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  измерены на спектрометре MC-1104Ем (НИИ физики ЮФУ) в геометрии пропускания с радиоактивным источником  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  в диапазоне температур 4–300 К с использованием криостата CFSG-311-MESS с образцом в виде порошка толщиной 5–10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  по естественному содержанию железа в обменном газе (ООО „Криотрейд“).

Статические магнитные характеристики образцов измерены на СКВИД-магнитометре оригинальной конструкции Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН [9] в интервале температур 4–300 в двух режимах: охлаждение образца в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC).

Для измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\alpha$  изготавливались образцы в форме пластинки, на противоположные плоскости которой, наносился проводящий клей на эпоксидной основе с серебряным наполнителем. Электрическая емкость получившегося конденсатора измерялась с помощью прибора Agilent E4980A.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Результаты мёссбауэровской спектроскопии

Для определения состояния железа в образце  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  были проведены исследования методом мёссбауэровской спектроскопии. На рис. 1, *a* показаны спектры при температурах  $T = 295, 14.9, 10, 4.7$  К. Обработка спектров выполнена в два этапа. На первом этапе в экспериментальных спектрах определены распределения вероятности сверхтонких полей  $P(H)$  (рис. 1, *b*) и квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  (рис. 1, *c*). На втором этапе на основе информации, полученной из распределений  $P(H)$  и  $P(QS)$ , построены модельные спектры, которые подогнаны к экспериментальным спектрам при варьировании всех сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении. Моделирование мёссбауэровских спектров осуществлялось лоренцовскими линиями с учетом уширений, вызванных магнитной и кристаллографической неоднородностью образцов. Параметры спектров гамма-резонанса исследуемого образца приведены в таблице.

Мёссбауэровский спектр при температуре 295 К представляет собой сумму квадрупольных дублетов и зеемановского секстета малой интенсивности (рис. 1, *a*). Основную часть исследуемого образца ( $\sim 95$  at.%) представляет оксидное соединение  $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ . Мёссбауэровские параметры секстета совпадают с параметрами

гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , содержащегося в образце в количестве  $5 \pm 2$  at.% Fe, таблица.

Мёссбауэровский спектр при комнатной температуре, представляющий сумму квадрупольных дублетов, характерен для парамагнитного состояния магнитной системы  $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ .

Из анализа распределения вероятности квадрупольных расщеплений в спектре Мёссбауэра (рис. 1, *c*) с учетом рентгеновских данных [8] следует, что в  $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  имеется два типа позиций атомов железа, находящихся в высокоспиновом состоянии  $S = 5/2$ , отличающихся кислородным окружением и имеющих различные величины хмсдвигов и квадрупольных расщеплений. Позиции катионов железа в октаэдрическом кислородном окружении имеют мёссбауэровские параметры  $IS = 0.39$   $\text{mm/s}$  и  $QS = 0.47$   $\text{mm/s}$ , а в кислородном окружении в виде квадратных пирамид характеризуются  $IS = 0.32$   $\text{mm/s}$  и  $QS = 1.12$   $\text{mm/s}$  (таблица).

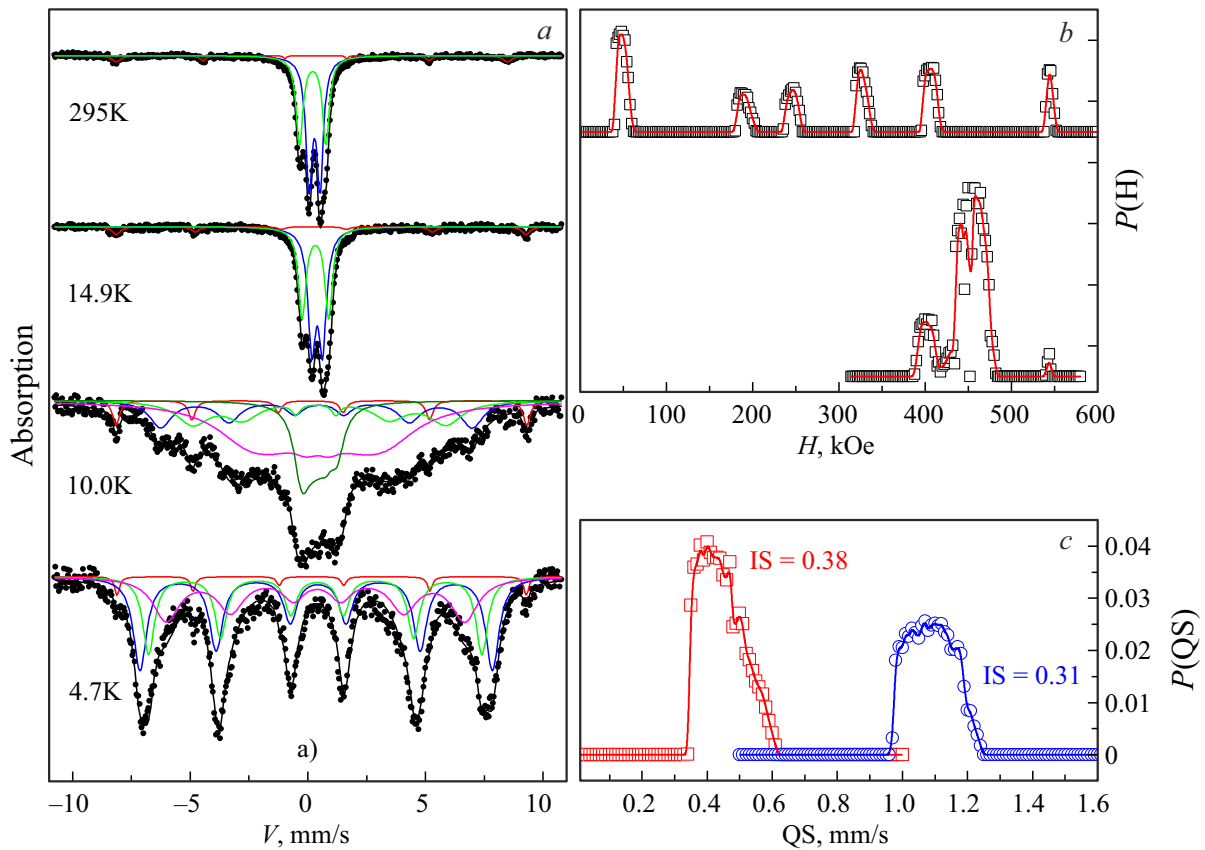
В контексте нашего исследования представляется важным, что мёссбауэровский спектр  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , измеренный при различных температурах, показывает не только изменение мёссбауэровских параметров, но и претерпевает существенные изменения, рис. 1, *a*. При охлаждении образца ниже 14 К в спектре проявляются зеемановские секстеты большой интенсивности, и исчезают дублеты. Такое изменение спектра характерно для перехода магнитной подсистемы  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при температуре  $T \approx 10$  К из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное состояние или в состояние спинового стекла.

Отметим, что в предположении одинаковой вероятности эффекта Мёссбауэра для различных позиций, по интенсивности линий мёссбауэровских спектров можно судить об относительных количествах ядер, находящихся в различных кристаллографических положениях. Множественность секстетов в области низких температур, уширение линий отражают наличие неэквивалентных позиций железа, отличающихся силой и характером магнитных взаимодействий с ближайшими магнитоактивными катионами. Кроме того, отсутствие гауссовой формы распределений  $P(QS)$  (рис. 1, *c*) свидетельствует о неравномерной заселенности октаэдрических и призматических позиций катионами железа и, соответственно, катионами никеля (таблица), что указывает на дополнительный беспорядок в магнитной подсистеме образца.

#### 3.2. Диэлектрическая проницаемость

Изучено поведение диэлектрической проницаемости при изменении температуры. Результаты измерения приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, диэлектрическая проницаемость растет при увеличении температуры. В области температур  $T = 10\text{--}12$  К отсутствует аномалия на зависимости диэлектрической проницаемости от температу-

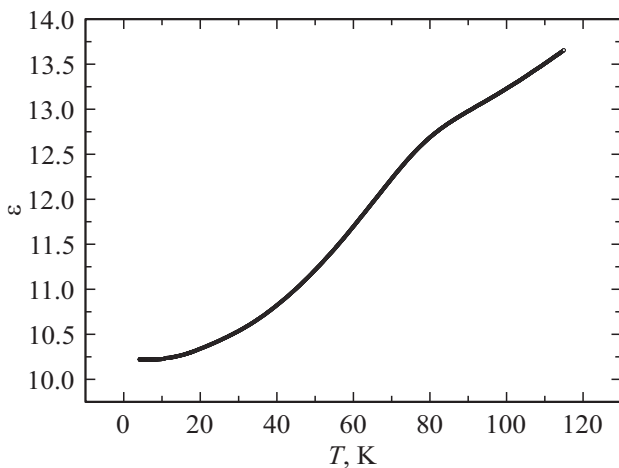


**Рис. 1.** *a* — мёссбауэровские спектры  $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ , измеренные при различных температурах. Цветными линиями показаны компоненты спектров, параметры которых приведены в таблице; *b* — распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в экспериментальных спектрах при низких температурах; *c* — распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре, измеренном при комнатной температуре.

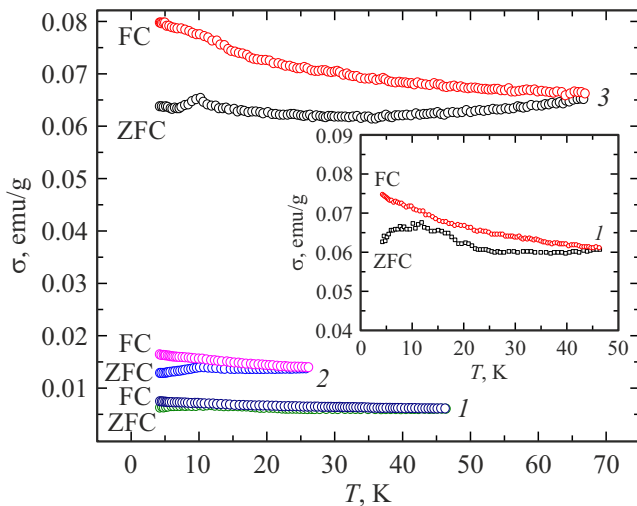
Мёссбауэровские параметры  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$

	$IS$ , mm/s $\pm 0.02$	$H$ , kOe $\pm 5$	$QS$ , mm/s $\pm 0.04$	$W_{34-16}$ , mm/s 0.04	$A$ , fit.% $\pm 0.03$	Фаза
4.7 K	0.51	467	-0.16	0.68	0.37	$\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$
	0.46	441	-0.16	0.60	0.27	
	0.47	395	-0.14	1.10	0.33	
	0.48	542	0.87	0.25	0.03	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
10 K	0.53	413	-0.24	0.83–1.12	0.15	$\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$
	0.52	335	0.31	0.42–1.64	0.17	
	0.51	184	-0.04	1.34–3.31	0.46	
	0.49	49	0.28	0.74	0.17	
	0.46	544	0.91	0.36	0.05	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
14.9 K	0.51	—	0.45	0.40	0.53	$\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$
	0.43	—	1.13	0.38	0.40	
	0.52	542	0.61	0.40	0.07	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
295 K	0.39	—	0.47	0.33	0.54	$\text{Fe}^{3+}(6), \text{Fe}^{3+}(5)$ в $\text{NaNiFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$
	0.32	—	1.12	0.35	0.40	
	0.37	516	-0.34	0.15–0.44	0.06	$\text{Fe}^{3+}(6)$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Примечание.  $IS$  — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $H$  — сверхтонкое поле на ядре железа,  $QS$  — квадрупольное расщепление,  $W$  — ширина внутренних 34 и внешних 16 линий секстета,  $A$  — площадь под парциальным спектром (долевая заселенность неэквивалентных позиций железа).



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , измеренной на частоте 100 kHz в  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$ , измеренные при охлаждении образца в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) при трех различных величинах внешнего магнитного поля  $H = 10$  Oe (кривые 1), 25 Oe (кривые 2) и 100 Oe (кривые 3). На вставке показана зависимость намагниченности от температуры для  $H = 10$  Oe.

ры, характерная для фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние.

### 3.3. Статическая намагниченность

Результаты изучения статических магнитных свойств  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  в области низких температур показаны на рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)$  измерены при охлаждении образца (масса  $m = 0.125$  г) в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) для различных величин внешнего магнитного поля ( $H = 10, 25$  и  $100$  Oe). Из рис. 3 следует, что кривые зависят не только от температуры, но и от магнитной предыстории образца. Кривые зависимости

намагниченности  $\sigma(T)$ , измеренной в режимах FC и ZFC, показывают расхождение при понижении температуры. Эти особенности для низких значений внешнего магнитного поля можно связать с наличием спинового беспорядка, приводящего к магнитному состоянию, характерному для спиновых или кластерных спиновых стекол [10]. Отметим, что спиновый беспорядок наблюдался ранее в ванадате  $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при температуре ниже 6 K [6,7].

Согласно результатам рентгеновских измерений [8], в кристаллической структуре  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  содержится шесть кристаллографически неэквивалентных смешанных катионных позиций. Они заняты разновалентными и неоднородно распределенными магнитоактивными катионами переходных металлов железа  $\text{Fe}^{3+}$  и никеля  $\text{Ni}^{2+}$ . Катионы ванадия в данном соединении присутствуют в немагнитном  $\text{V}^{5+}$ -состоянии. Таким образом, особенности кристаллической структуры способствуют формированию спинового беспорядка в магнитной подсистеме изучаемого соединения с различными по величине и направлению обменными взаимодействиями.

Как показывают результаты эксперимента, температура расхождения кривых  $\sigma(T)$ , измеренных в режимах FC и ZFC, зависит также от величины приложенного магнитного поля (рис. 3). С увеличением магнитного поля она смещается вправо, существенно превышая температуру 10 K при  $H = 100$  Oe, характерную для низких значений магнитного поля. Подобные свойства — расхождение кривых температурной зависимости намагниченности, измеренной при охлаждении образца в магнитном поле и без поля, наблюдались при исследовании в слабых магнитных полях для многих ферромагнетиков (как в объемных материалах, так и в пленках) и связывались со смещением стенок магнитных доменов [11–13]. Принимая во внимание ферромагнитные свойства исследуемого материала [8], вероятно, эффект влияния магнитных стенок и доменов также нашел проявление на температурных зависимостях намагниченности соединения  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  при изменении величины внешнего магнитного поля.

## 4. Заключение

На основе результатов исследования соединения  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  методами мёссбауэровской спектроскопии, СКВИД-метрии, измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области низких температур показано следующее.

С понижением температуры  $T$  при  $T \sim 10$  K наблюдается изменение спектра Мёссбауэра, соответствующее трансформации магнитной подсистемы образца.

Статическая намагниченность  $\text{NaNiFe}_2(\text{VO}_4)_3$  в области низких температур, зависящая от магнитной предыстории образца, свидетельствует о переходе парамагнетик-неупорядоченное магнитное состояние с температурой замерзания  $T_f \approx 10$  K, формированию

которого способствуют особенности кристаллической структуры.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости не показывает аномалии в области  $T \sim 10$  К, что подтверждает переход спиновой системы в спинстекольное магнитное состояние.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты: Состав, синтез, структура, свойства. Наука, М. (1988). 267 с.
- [2] G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, A. Blonska-Tabero. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **14**, 119 (2007).
- [3] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, М.С. Молокеев. *ФТТ* **58**, 1913 (2016).
- [4] G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, E.A. Anagnostakis, A. Blonska-Tabero, M. Bosacka. *J. Alloys Comp.* **471**, 28 (2009).
- [5] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, А.Л. Фрейдман, М.С. Молокеев, Е.Г. Резина. Магнитодиэлектрический оксидный керамический материал. Патент РФ № 2592867 от 27.07.2016.
- [6] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.М. Воротынов, С.И. Попков, Д.А. Великанов. *ФТТ* **62**, 247 (2020).
- [7] 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).
- [8] Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский. *ФТТ* **63**, 754 (2021).
- [9] Д.А. Великанов. *Вестн. СибГАУ* **2** (48), 176 (2013).
- [10] J.A. Mydosh. *Spin-Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis, N.Y. (1993). 256 p.
- [11] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [12] N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev, D.A. Velikanov, A.D. Vasiliev, L.N. Bezmaternykh, M.S. Platonov. *mLow Temperature Phys.* **39**, 913 (2013).
- [13] К.П. Полякова, В.В. Поляков, Д.А. Великанов, Г.Ю. Юркин, Г.С. Патрин. *Письма в ЖТФ* **40**, 6 (2014).
- [14] L. Néel, R. Pauthenet. *C.R. Acad. Sci. Paris* **234**, 2172 (1952).
- [15] L. Néel. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58 (1953).
- [16] J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner. *Phys. Rev.* **138**, A912 (1965).

Редактор Т.Н. Василевская