

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 внутрицепочечными и фрустрирующими межцепочечными 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

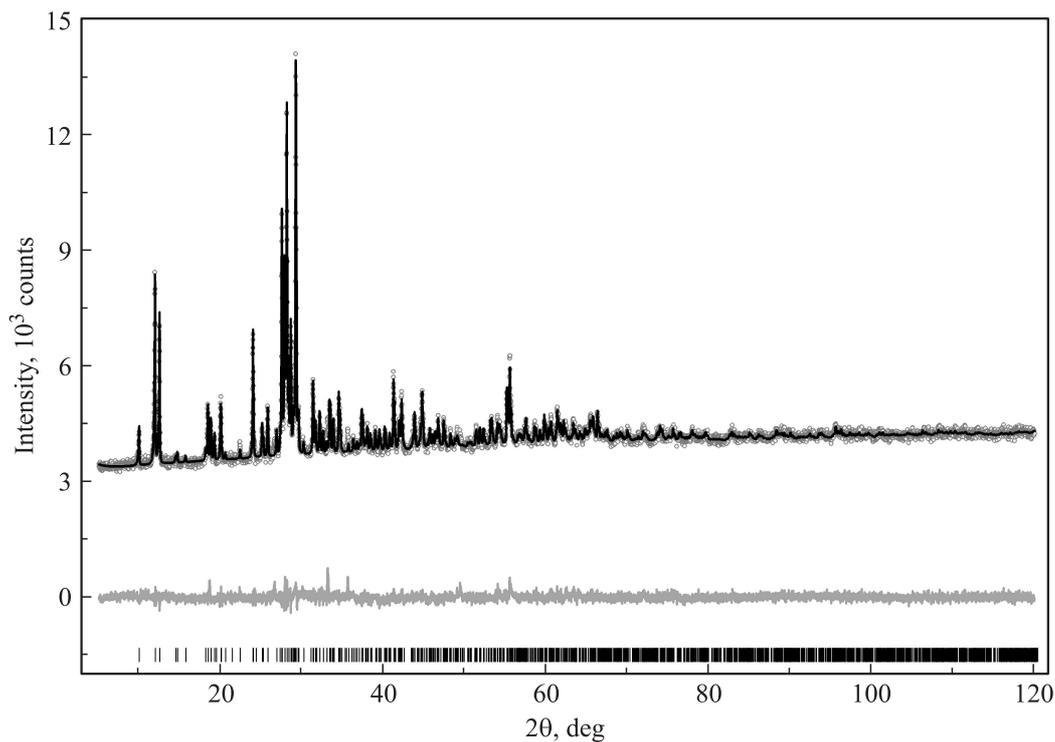


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при температуре $T = 300 \text{ K}$.

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 с.

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 недоверности (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.

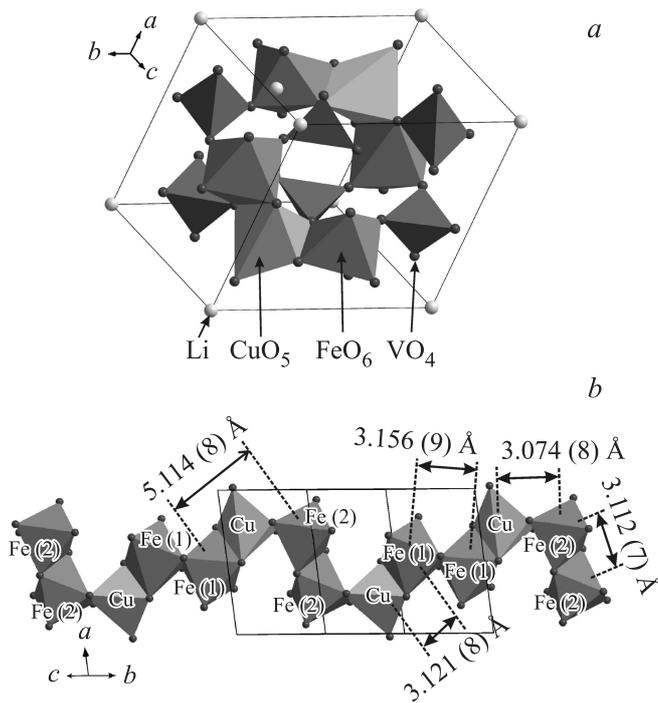


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ (a) и цепочка $\dots\text{Fe}(2)\text{--Fe}(2)\text{--Cu--Fe}(1)\text{--Fe}(1)\text{--Cu--Fe}(2)\text{--Fe}(2)\text{--}\dots$ с характерными межатомными расстояниями (b).

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.

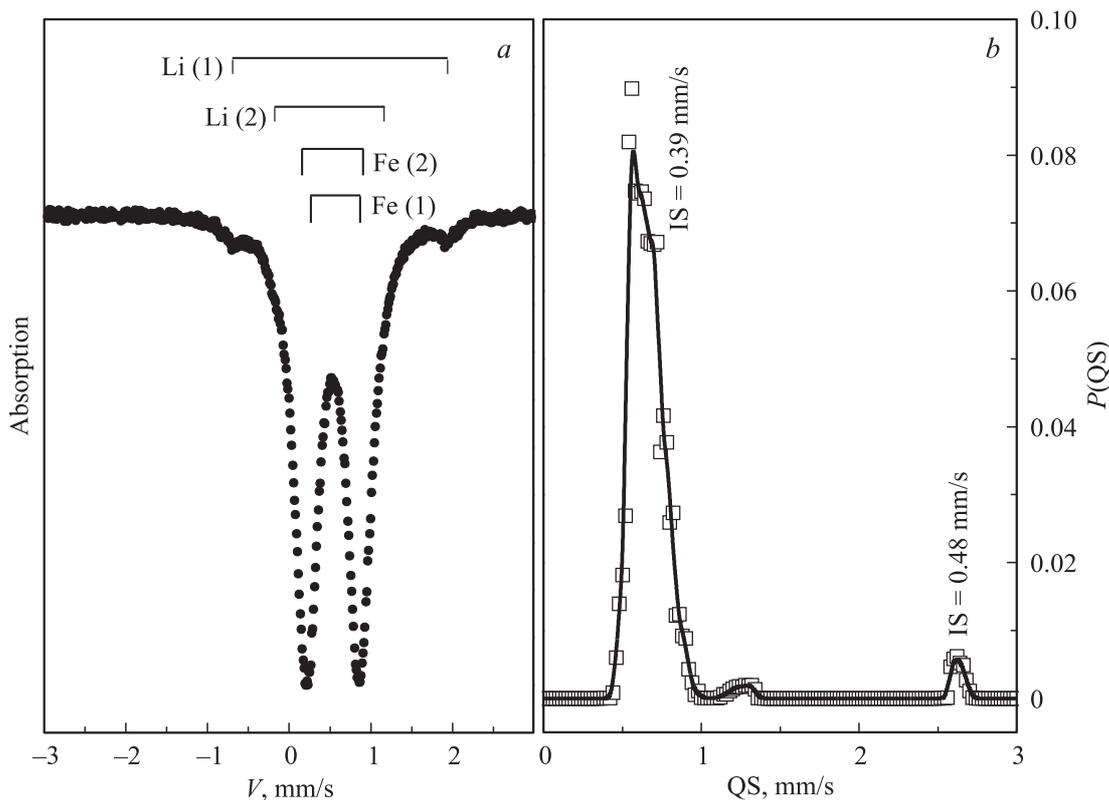


Рис. 3. Мессбауэровский спектр при комнатной температуре (а) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений (b) в $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$.

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 $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$. 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-

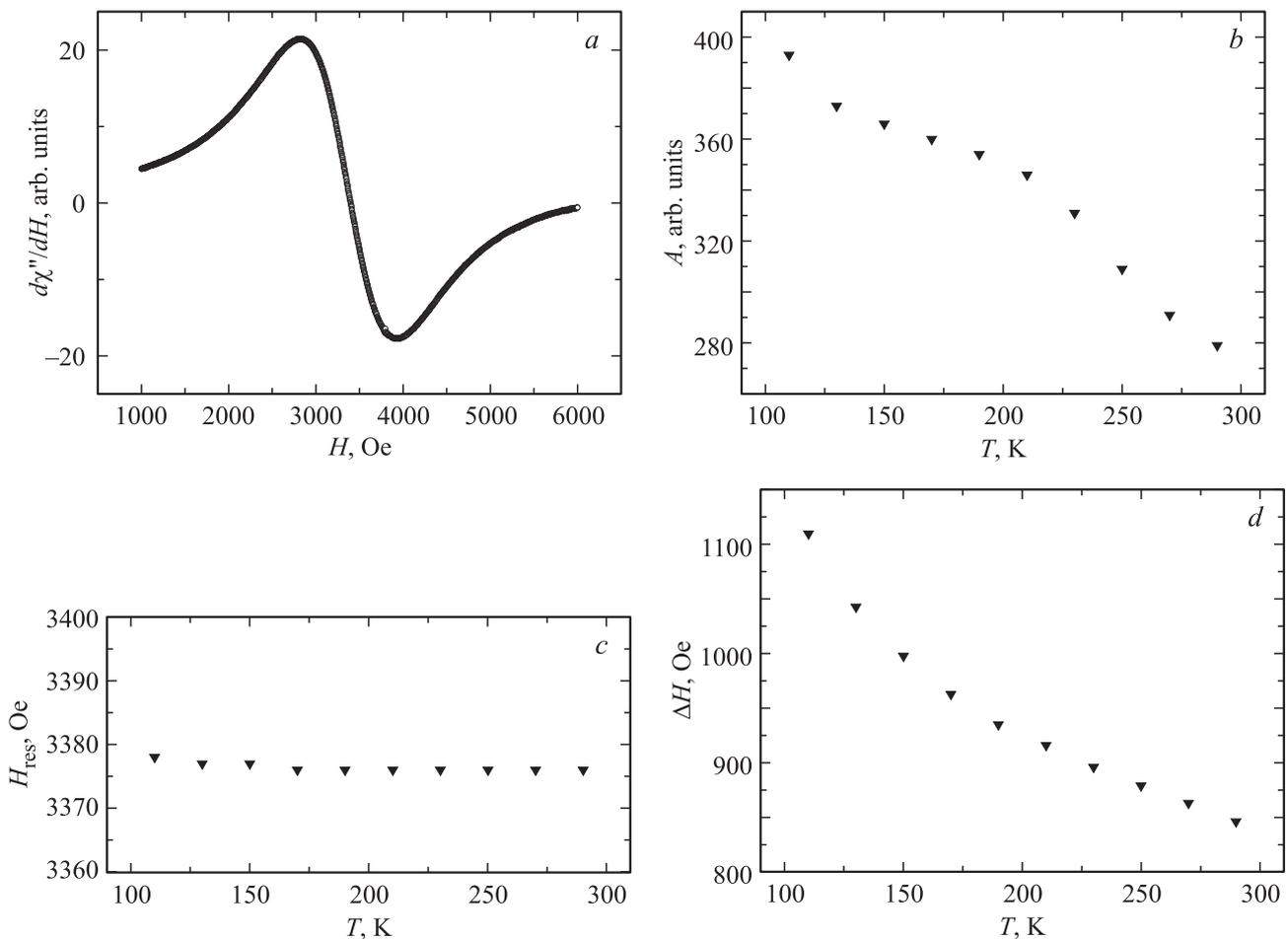


Рис. 4. Спектр ЭПР соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в X -диапазоне при комнатной температуре (а) и температурные зависимости параметров ЭПР-сигнала для образца $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$: амплитуды (б), резонансного поля (с), ширины линии (д).

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, б. 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-

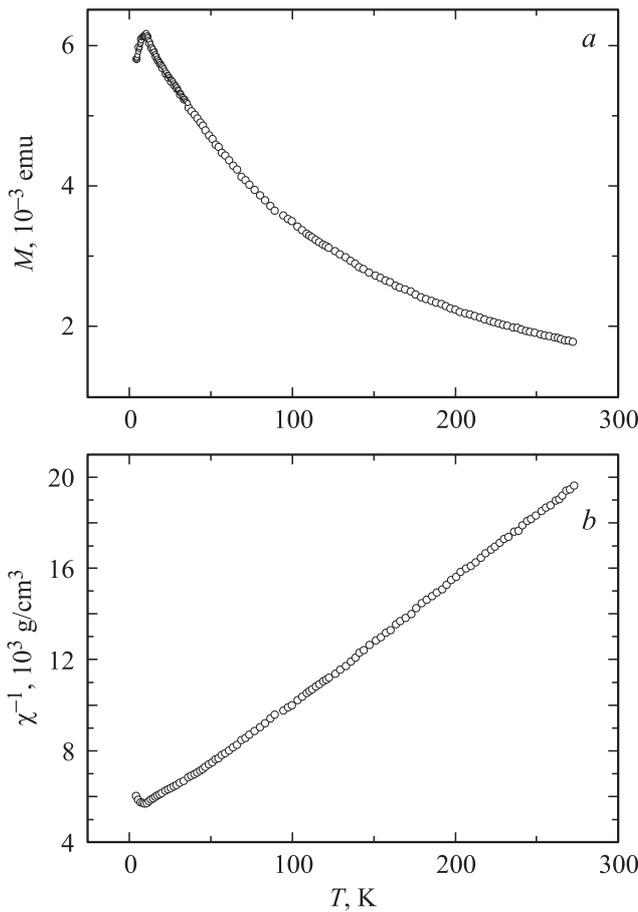


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного момента (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) для соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, измеренные в магнитном поле $H = 0.05 \text{ T}$, масса образца $m = 0.07 \text{ g}$.

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 междошрешеточных 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 | | |
| 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 междошрешеточных 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 междошрешеточным 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 междошрешеточных 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 низкомержности 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 $IS = 0.380$ и 0.381 mm/s относительно $\alpha\text{-Fe}$ и квадрупольные расщепления $QS = 0.55$ 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.