

05,19

Синтез и исследование структурных, термодинамических и магнитных особенностей соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-0.9$)

© Т.В. Дрокина¹, Г.А. Петраковский¹, М.С. Молокеев^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,3}, Д.А. Великанов^{1,3}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия² Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: tvd@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования свойств соединений твердого раствора $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-0.9$), полученных методом твердофазного синтеза. Для характеристики образцов проведены рентгеновские, калориметрические и магнитные измерения. В области низких температур на зависимостях восприимчивости от температуры обнаружены особенности, свидетельствующие о магнитных фазовых превращениях порядок–беспорядок в низкоразмерных спиновых системах $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-0.9$) с преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием. Исследования теплофизических свойств подтверждают наличие структурных фазовых превращений первого рода типа смещения, характеризующихся изменением симметрии моноклинных кристаллов от высокотемпературной пространственной группы $C2/c$ к низкотемпературной пространственной группе $P2_1/c$ при замещении ионов натрия ионами лития.

1. Введение

Пироксены характеризуются общей формулой ABX_2O_6 (A — катион одновалентного или двухвалентного металла: Na, Li, Ca; B — катионы соответственно трех или двухвалентных металлов: Mg, Cr, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Al, Ga, Ti, Sc, In, V...; X — катионы Ge, Si) и образуют широкий класс соединений.

Характерной чертой кристаллической структуры пироксенов является наличие изолированных цепочек октаэдров AO_6 ($A = \text{Fe, Ti, V, Cr}$), тянущихся вдоль кристаллической оси c . Магнитное взаимодействие между цепочками ослаблено из-за наличия немагнитных цепочек $\text{Ge}(\text{Si})O_4$ -тетраэдров, вытянутых также вдоль оси c . Описанные цепочки чередуются вдоль кристаллической оси b .

Известно [1–5] разнообразие магнитных свойств пироксенов, обусловленное особенностями их кристаллической структуры, допускающей низкоразмерность магнитных систем и наличие конкурентных обменных взаимодействий, вызывающих нарастающий интерес исследователей в области физики конденсированного состояния. Изучение пироксенов представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Например, в клинопироксене $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ обнаружена зависимость электрических свойств от магнитного поля [6].

Спинодальный распад в искусственно выращенных пироксенах [7,8] и пироксенах лунной породы [9] характеризуется расслоением вещества на различные фазы и является начальной стадией их фазовых переходов, что не может не привлекать внимания исследователей как с теоретической, так и с практической точ-

ки зрения. Так, например, необычный линейный вид зависимости спектра люминесценции в клинопироксене $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ [10] стал возможным именно благодаря наносегрегации доменов $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Причиной же наносегрегации стало наличие различных ионов Na/Mg и Ca/Mg в позициях A и B соответственно. Однако влияние замещений катионов на фазовые состояния и переходы в пироксенах до сих пор подробно не изучено.

При изменении температуры и в результате замещения катионов как в позиции X , так и в позиции A в пироксенах имеют место структурные фазовые переходы с изменением пространственной группы моноклинной симметрии $C2/c \leftrightarrow P2_1/c$ [11–14]. Кристаллическая симметрия соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре описывается моноклинной пространственной группой $C2/c$ ($x = 1$) [15] и $P2_1/c$ ($x = 0, 0.5$) [12,16]. В работах [11,13] структурные превращения в пироксеновых твердых растворах $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ исследованы методами рентгеновской дифракции и ядерного гамма-резонанса. Структурные свойства тесно связаны с магнитными свойствами материалов, в результате магнитные структуры, характерные для симметрий $C2/c$ и $P2_1/c$, в клинопироксенах существенно различаются [14,17].

Отмеченное выше определяет актуальность исследования магнитных свойств и фазовых превращений пироксенов состава $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-0.9$). В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния замещения ионов натрия ионами лития на магнитные и тепловые свойства твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$.

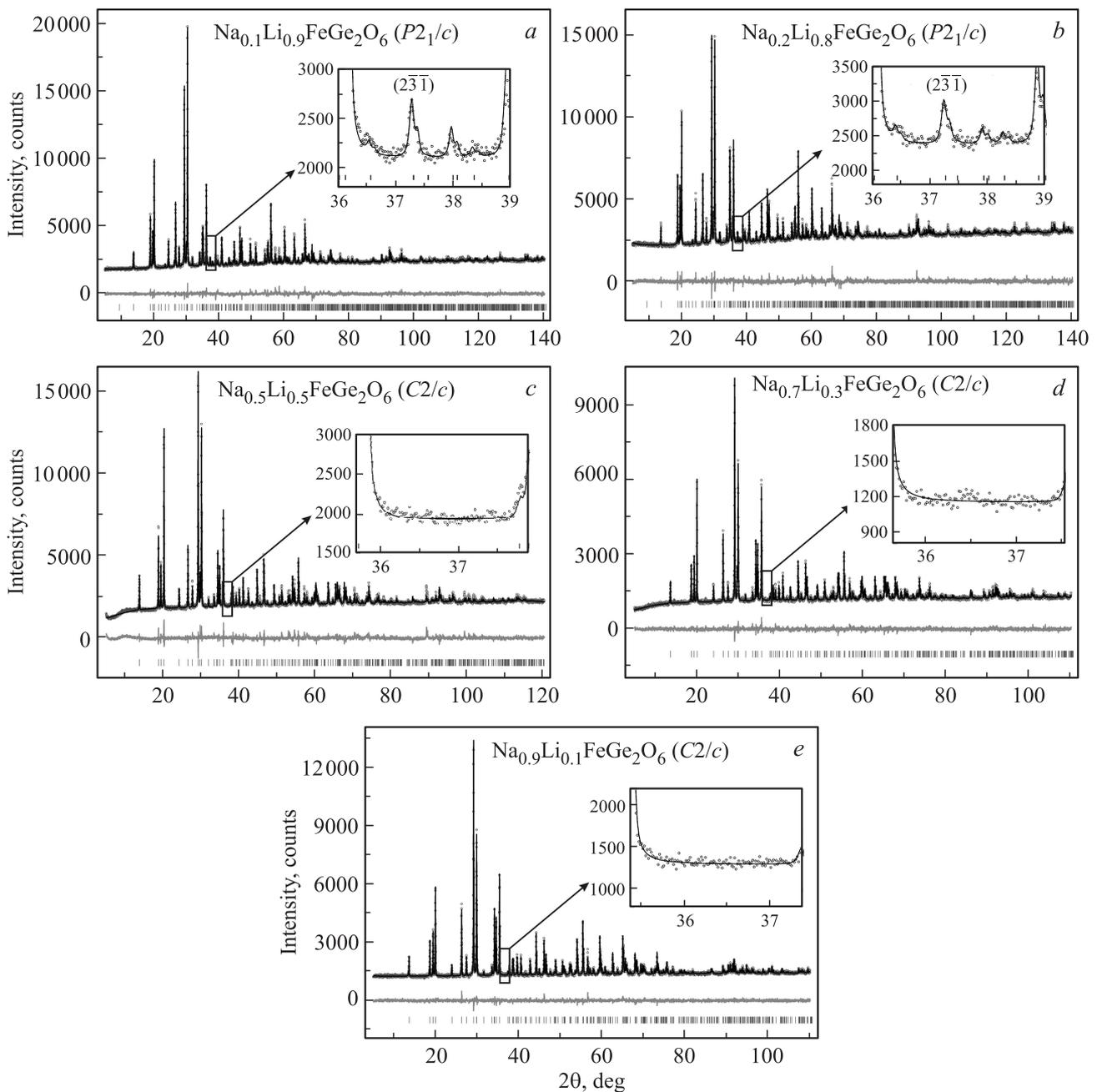


Рис. 1. Разностные рентгенограммы соединения $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. $x = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 0.7 (d), 0.9 (e). На вставках показан сверхструктурный пик (231), который разрешен в группе $P2_1/c$, но запрещен в группе $C2/c$.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Образцы серии $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-0.9$) синтезированы в результате химической реакции в твердой фазе из смеси оксидов Fe_2O_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 и GeO_2 , взятых в соответствии со стехиометрией соединения. Образцы формовались под давлением в таблетки диаметром 10 mm с толщиной 1.5–2.0 mm и отжигались в три этапа при температурах 800–1000°C на воздухе с промежуточным мокрым помолом в спиртовой сре-

де и повторной процедурой формования. Химический и фазовый состав образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковые рентгенограммы $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$) сняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Шаг равен 0.016° , экспозиция на шаг 2.7 s.

Теплофизические исследования твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-10ма в диапазоне

Таблица 1. Основные параметры эксперимента и уточнения структур $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$

Параметр	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.5$	$x = 0.7$	$x = 0.9$
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
$a, \text{Å}$	9.9048(1)	9.9253(2)	10.0333(1)	10.0175(1)	10.0110(1)
$b, \text{Å}$	8.8251(1)	8.8354(1)	8.8136(1)	8.8636(1)	8.90170(8)
$c, \text{Å}$	5.4010(1)	5.4226(1)	5.52965(9)	5.52420(8)	5.51505(6)
$\beta, ^\circ$	108.7956(9)	108.7299(9)	108.921(1)	108.3989(8)	107.8227(7)
$V, \text{Å}^3$	446.93(1)	450.35(1)	426.56(1)	456.43(1)	467.887(9)
Z	4	4	4	4	4
Интервал $2\theta, ^\circ$	5–140	5–140	5–120	5–110	5–110
$R_{\text{wp}}, \%$	2.79	2.69	3.59	3.39	2.96
$R_p, \%$	2.12	2.03	2.67	2.67	2.33
$R_{\text{exp}}, \%$	2.02	1.87	2.14	2.78	2.59
χ^2	1.38	1.44	1.68	1.22	1.14
$R_B, \%$	1.49	1.24	1.85	1.55	1.37

Примечание. a, b, c, β — параметры ячейки; V — объем ячейки; Z — число формульных единиц; факторы недостоверности: R_B — интегральный, R_{wp} — весовой профильный, R_p — профильный, R_{exp} — ожидаемый; $\chi^2 = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ — качество подгонки.

температур от 100 до 730 К. Керамические образцы, использованные ранее для исследований по уточнению структуры, перетирались в агатовой ступке до состояния мелкодисперсного порошка и упаковывались под прессом в алюминиевый контейнер. Эксперименты по измерению теплоемкости проведены в атмосфере гелия на образцах массой ~ 60 мг в динамическом режиме со скоростями изменения температуры $dT/dt = 8\text{--}16 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p(T)$ не превышал 1%. Ошибка определения интегральных характеристик (энтальпии и энтропии) составляет $\sim 10\text{--}20\%$ в зависимости от величины теплового эффекта.

Статические магнитные характеристики образцов измерены на СКВИД-магнитометре конструкции Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН в интервале температур 4–300 К в магнитном поле $H = 500$ Ое.

3. Экспериментальные результаты

Структурные свойства исследуемых поликристаллических соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$) изучены методом рентгеновской дифракции. Разностные рентгенограммы представлены на рис. 1. Рентгенограммы соединений с концентрацией $x = 0.1, 0.2$ проиндексированы моноклинной ячейкой $P2_1/c$ с параметрами, близкими к $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ [14], а рефлексы рентгенограмм соединений с $x = 0.5$ [12], 0.7, 0.9 проиндексированы другой группой $C2/c$ с параметрами, близкими к $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ [13,14]. Фаза $P2_1/c$ по сравнению с фазой $C2/c$ имеет слабые сверхструктурные рефлексы типа (hkl) при $h+k = 2n+1$, что и было использовано в качестве критерия образования той или иной фазы (рис. 1). Координаты атомов фаз $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ и $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ были использованы для уточнения структур исследуемых соединений методом Ритвельда. В данной модели в позиции Na находились два атома Na и Li.

Заселенность их позиций была фиксирована согласно предполагаемой химической формуле. Уточнение проводилось в программе TOPAS 4.2 [18], шло стабильно и дало низкие значения R -факторов (рис. 1, табл. 1). Общая структура этих соединений представлена на рис. 2. Координаты атомов содержатся в табл. 2.

Согласно данным рентгеновского исследования, зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия x для каждой из двух фаз с использованием данных [14,19] показывает линейный характер в соответствии с законом Vegarda, при этом при $x \sim 0.5$ наблюдается скачок объема $\Delta V \sim 5 \text{ Å}^3$ (рис. 3, а), что согласуется с тем, что переход $P2_1/c \leftrightarrow C2/c$ является фазовым переходом первого рода. Линейные участки зависимости объема от концентрации натрия подтверждают, что предполагаемые концентрации x исследу-

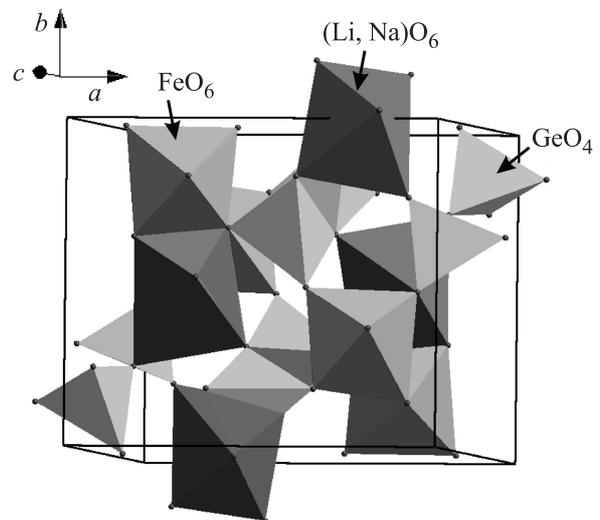


Рис. 2. Структура $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$. Ионы Li и Na занимают одну позицию.

Таблица 2. Координаты атомов и тепловые параметры соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}	Заселенность позиции
$\text{Na}_{0.1}\text{Li}_{0.9}\text{FeGe}_2\text{O}_6$					
Fe	0.2524 (8)	0.6491 (4)	0.234 (2)	0.3 (1)	1
Li	0.262 (5)	0.013 (3)	0.19 (1)	0.5 (8)	0.9
Na	0.262 (5)	0.013 (3)	0.19 (1)	0.5 (8)	0.1
Ge1	0.0428 (4)	0.3416 (6)	0.2855 (9)	0.3 (1)	1
Ge2	0.5529 (4)	0.8405 (6)	0.2338 (9)	0.3 (1)	1
O1	0.860 (2)	0.351 (2)	0.202 (4)	0.5 (2)	1
O2	0.114 (2)	0.514 (2)	0.287 (4)	0.5 (2)	1
O3	0.096 (2)	0.264 (2)	0.585 (5)	0.5 (2)	1
O4	0.360 (2)	0.817 (2)	0.146 (5)	0.5 (2)	1
O5	0.624 (2)	1.010 (2)	0.386 (4)	0.5 (2)	1
O6	0.607 (2)	0.674 (1)	0.448 (4)	0.5 (2)	1
$\text{Na}_{0.2}\text{Li}_{0.8}\text{FeGe}_2\text{O}_6$					
Fe	0.2537 (9)	0.6494 (5)	0.216 (1)	0.3 (1)	1
Li	0.255 (6)	0.023 (3)	0.22 (1)	0.5 (6)	0.8
Na	0.255 (6)	0.023 (3)	0.22 (1)	0.5 (6)	0.2
Ge1	0.0461 (5)	0.3460 (5)	0.272 (1)	0.3 (1)	1
Ge2	0.5483 (5)	0.8388 (6)	0.234 (1)	0.3 (1)	1
O1	0.859 (3)	0.329 (3)	0.163 (5)	0.5 (2)	1
O2	0.110 (3)	0.520 (2)	0.308 (4)	0.5 (2)	1
O3	0.120 (2)	0.272 (2)	0.594 (6)	0.5 (2)	1
O4	0.358 (2)	0.834 (3)	0.119 (5)	0.5 (2)	1
O5	0.624 (2)	1.004 (3)	0.383 (5)	0.5 (2)	1
O6	0.598 (2)	0.695 (2)	0.501 (5)	0.5 (2)	1
$\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{FeGe}_2\text{O}_6$					
Li	0	0.292 (2)	0.25	0.5 (4)	0.5
Na	0	0.292 (2)	0.25	0.5 (4)	0.5
Fe	0	0.9063 (5)	0.25	0.5 (2)	1
Ge	0.2878 (2)	0.0920 (3)	0.2381 (5)	0.5 (2)	1
O1	0.1009 (8)	0.091 (1)	0.163 (2)	1.0 (3)	1
O2	0.360 (1)	0.274 (1)	0.308 (2)	1.0 (3)	1
O3	0.343 (1)	0.003 (1)	0.033 (4)	1.0 (3)	1
$\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{FeGe}_2\text{O}_6$					
Na	0	0.281 (1)	0.25	2.7 (4)	0.7
Li	0	0.281 (1)	0.25	2.7 (4)	0.3
Fe	0	0.9018 (5)	0.25	0.6 (2)	1
Ge	0.2898 (2)	0.0943 (2)	0.2363 (4)	0.5 (2)	1
O1	0.1050 (8)	0.076 (1)	0.149 (2)	1.0 (2)	1
O2	0.356 (1)	0.278 (1)	0.306 (2)	1.0 (2)	1
O3	0.355 (1)	0.0117 (9)	0.032 (3)	1.0 (2)	1
$\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{FeGe}_2\text{O}_6$					
Na	0	0.290 (1)	0.25	2.4 (3)	0.9
Li	0	0.290 (1)	0.25	2.4 (3)	0.1
Fe	0	0.9020 (4)	0.25	0.6 (2)	1
Ge	0.2889 (2)	0.0938 (2)	0.2312 (3)	0.5 (2)	1
O1	0.1041 (6)	0.0803 (9)	0.138 (2)	1.0 (2)	1
O2	0.3584 (8)	0.2710 (9)	0.298 (2)	1.0 (2)	1
O3	0.3590 (9)	0.0030 (7)	0.024 (2)	1.0 (2)	1

мых соединений являются близкими к реальным значениям. Отметим, что полученные данные, выполненные на поликристаллических соединениях, хорошо согласуются с данными, полученными из экспериментов на

монокристаллах [13]. Таким образом, в нашем распоряжении были порошковые образцы большого объема и хорошего качества для исследования физических свойств.

Следует отметить, что в работе [13] проводится детальный анализ изменений всех длин связей и валентных углов в зависимости от концентрации x . Этот анализ совместно с применением мессбауровской спектроскопии позволил определить, что промежуточные соединения с величинами x , близкими к 0.5, имеют наиболее искаженные октаэдры $(\text{Li,Na})\text{O}_6$. Соединения же с $x = 0, 1$, наоборот, характеризуются наименее искаженными октаэдрами, при этом искажение в $C2/c$ -фазе ($x = 1$) меньше, чем в $P2_1/c$ -фазе ($x = 0$). Мы считаем, что наиболее полно и просто этот результат можно получить в численных значениях при помощи вычисления индекса искажения полиэдра, рассчитываемого по формуле $D = (1/n)\Sigma((L_i - \langle L \rangle)/\langle L \rangle)$ [20], где L_i — расстояние от центрального атома полиэдра до i -го координирующего атома, $\langle L \rangle$ — средняя длина связи. Рис. 3, *b* показывает индекс искажения для данных,

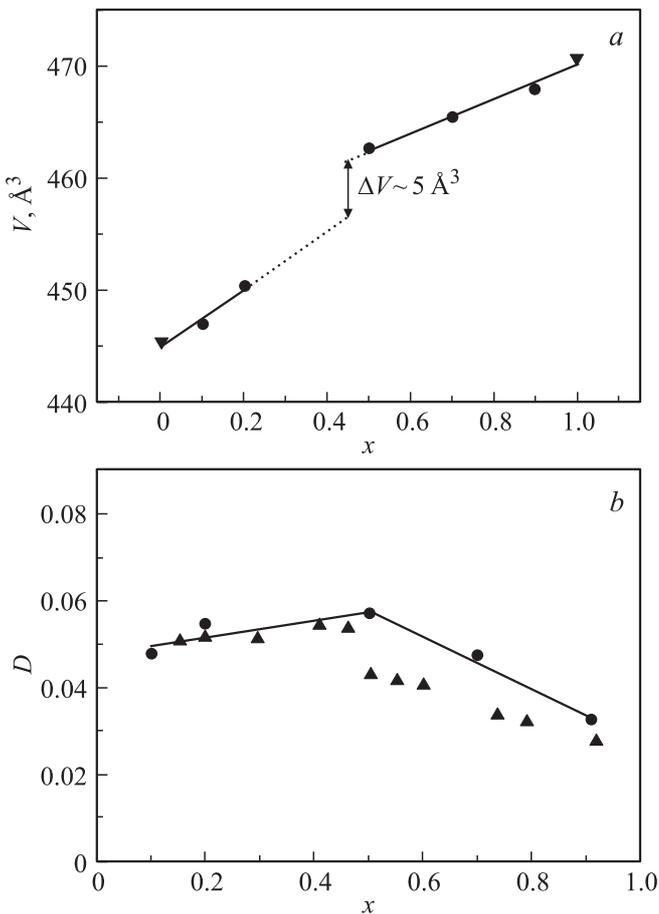


Рис. 3. *a*) Линейная зависимость объема элементарной ячейки от концентрации x при $T = 300$ К. Кружки — данные для исследуемых соединений, треугольники — параметры из работ [14,19]. *b*) Индекс искажения D полиэдра $(\text{Li,Na})\text{O}_6$, вычисленный для соединений, исследуемых в настоящей работе (кружки) и в [13] (треугольники). Индекс искажения нарастает при допировании соединений $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ ионами Na и Li соответственно вплоть до фазового перехода при $x \approx 0.5$.

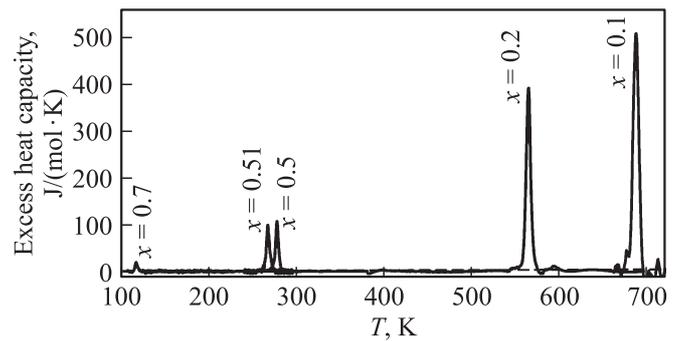


Рис. 4. Температурная зависимость избыточной теплоемкости твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$.

полученных из наших экспериментов, и для данных работы [13]. Видно качественное согласование не только данных между собой, но и с предположением о том, что искажение полиэдра $(\text{Li,Na})\text{O}_6$ нарастает при допировании соединений $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ ионами Na и Li соответственно вплоть до фазового перехода при $x \approx 0.5$.

С целью определения возможных фазовых структурных превращений, характерных для цепочечных пироксенов, и определения основных параметров, характеризующих тепловые свойства, проведены теплофизические исследования твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.51, 0.7, 0.9$). На рис. 4 показана температурная зависимость избыточной теплоемкости для твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, которая определена путем выделения решеточной составляющей C_{lat} из полной теплоемкости. Зависимость $C_{\text{lat}}(T)$ аппроксимировалась гладкой полиномиальной функцией, совпадающей с экспериментальной кривой вне области аномального поведения теплоемкости.

В твердом растворе с концентрацией натрия $x = 0.1$ при $T = 687$ К наблюдается структурный фазовый переход первого рода ($P2_1/c \rightarrow C2/c$) с температурным гистерезисом $\delta T = 20$ К. Интегрирование функции $(\Delta C_p/T)(T)$ в исследованном интервале температур позволило определить полное изменение энтропии $\Delta S = 6.0 \pm 0.6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, связанное с наблюдаемым фазовым превращением. Такая величина ΔS характерна для фазовых переходов типа смещения и не соответствует процессам упорядочения в рассматриваемом твердом растворе. Показано, что при увеличении концентрации Na ($x = 0.2, 0.5, 0.51, 0.7$) аномалия теплоемкости уменьшается по величине и смещается в сторону низких температур. Интегральные термодинамические характеристики, такие как изменение энтропии ΔS и энтальпии ΔH , для твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ представлены в табл. 3 в режимах нагрева (heat) и охлаждения (cool). Отметим, что при концентрации $x = 0.9$ особенностей в поведении теплоемкости в исследованном интервале температур не обнаружено.

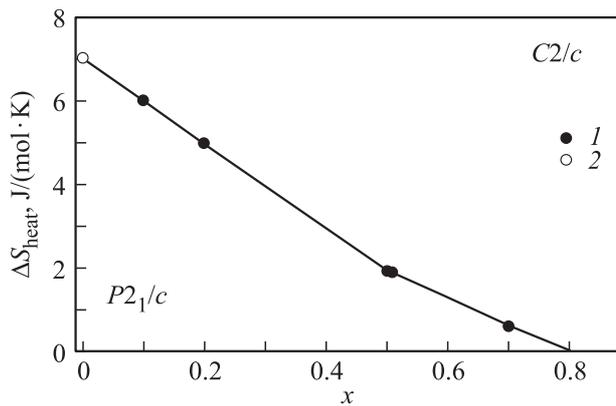


Рис. 5. Фазовая ΔS - x -диаграмма твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$. 1 — экспериментальные результаты, 2 — расчетные данные.

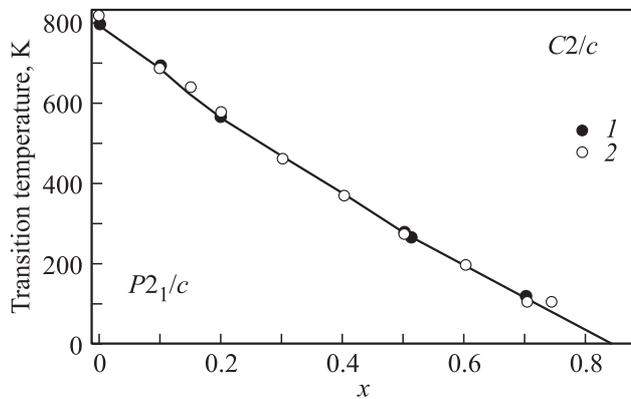


Рис. 6. Фазовая T - x -диаграмма твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$. 1 — результаты, полученные в настоящей работе, 2 — экспериментальные данные [13,16].

На рис. 5 представлена фазовая ΔS - x -диаграмма твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$. Видно, что фазовая граница от концентрации натрия $x = 0.1$ до $x = 0.5$ в пределах ошибки описывается линейной зависимостью. Следовательно, можно предположить, что для $x = 0$ в результате фазового структурного превращения изменения энтропии и энтальпии составят $\Delta S \sim 7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ и $\Delta H \sim 5530 \text{ J/mol}$. В этом случае фазовый переход для соединения $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ реализуется при $T \approx 790 \text{ K}$. Ранее в работе [14] было экспериментально изучено фазовое превращение $P2_1/c \leftrightarrow C2/c$ в $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$. Показано, что оно происходит при температуре $T = 789 \text{ K}$, что находится в хорошем согласии с проведенной выше оценкой температуры фазового перехода.

С увеличением концентрации натрия $x > 0.5$ линейная зависимость сохраняется, однако наблюдается изменение угла наклона прямой. Область вблизи $x = 0.5$ соответствует излому фазовой границы. В этой области концентраций натрия наблюдается скачок объема $\Delta V \sim 5 \text{ \AA}^3$ (рис. 3, а), связанный, как предполагают авторы [13], с малым позиционным разупорядочением

(Li, Na) в октаэдре в положении А. При дальнейшем увеличении концентрации натрия x область существования фазы $P2_1/c$ уменьшается, и при $x > 0.8$ реализуется только фаза $C2/c$. Последняя сохраняется до самых низких возможных в эксперименте температур.

На основании проведенных нами исследований и данных работ [13,16] построена фазовая T - x -диаграмма (рис. 6), демонстрирующая хорошее согласие между теплофизическими и структурными данными, полученными на поликристаллических и монокристаллических образцах.

На рис. 7, 8 и в табл. 4 приведены результаты магнитных измерений твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$; масса образцов $m = 0.040, 0.050, 0.125, 0.145, 0.030 \text{ g}$ соответственно), выполненных в диапазоне температур 4–300 К. На рис. 7 представлены температурные зависимости магнитного момента M соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, измеренные в магнитном поле 0.05 Т. Кривые, характеризующие магнитные свойства, имеют форму, типичную для антиферромагнетиков. На температурных зависимостях магнитного момента (рис. 7) наблюдаются широкие максимумы при температурах T_{max} (табл. 4). Особенности поведения зависимости $M(T)$ при уменьшении температуры в соединениях $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ позволяют интерпретировать максимум на температурной зависимости магнитного момента как магнитный фазовый переход порядок–беспорядок. Значения температуры Нееля T_N ,

Таблица 3. Термодинамические параметры твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$

Параметр	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.5$	$x = 0.51$	$x = 0.7$
$T_{\text{heat}}, \text{K}$	686.9	564.2	276.4	265.9	115.4
$T_{\text{cool}}, \text{K}$	666.3	547.3	271.6	262.9	113.0
$\delta T, \text{K}$	20.6	16.9	4.8	3.0	2.6
$\Delta S_{\text{heat}}, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	6.0	5.0	1.92	1.88	0.6
$\Delta S_{\text{cool}}, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	6.6	6.1	1.98	1.7	0.7
$\Delta H_{\text{heat}}, \text{J/mol}$	4150	2750	530	500	69
$\Delta H_{\text{cool}}, \text{J/mol}$	4450	3350	536	440	79

Таблица 4. Значения температуры магнитного упорядочения (Нееля) T_N , температуры максимума на температурной зависимости магнитного момента T_{max} , асимптотической температуры Нееля Θ и эффективного момента для соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1-1$)

Соединение	T_N, K	T_{max}, K	Θ, K	$\mu_{\text{эф}}, \mu\text{B}$ (эксперимент)
$\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$	13	25	-135	5.89
$\text{Na}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{FeGe}_2\text{O}_6$	11.9	35	-125	5.9
$\text{Na}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{FeGe}_2\text{O}_6$	13.1	31	-107	5.8
$\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{FeGe}_2\text{O}_6$	18	27.5	-14	4.5
$\text{Na}_{0.2}\text{Li}_{0.8}\text{FeGe}_2\text{O}_6$	19	25	-75	5.7
$\text{Na}_{0.1}\text{Li}_{0.9}\text{FeGe}_2\text{O}_6$	17.8	24.5	-50	6.9

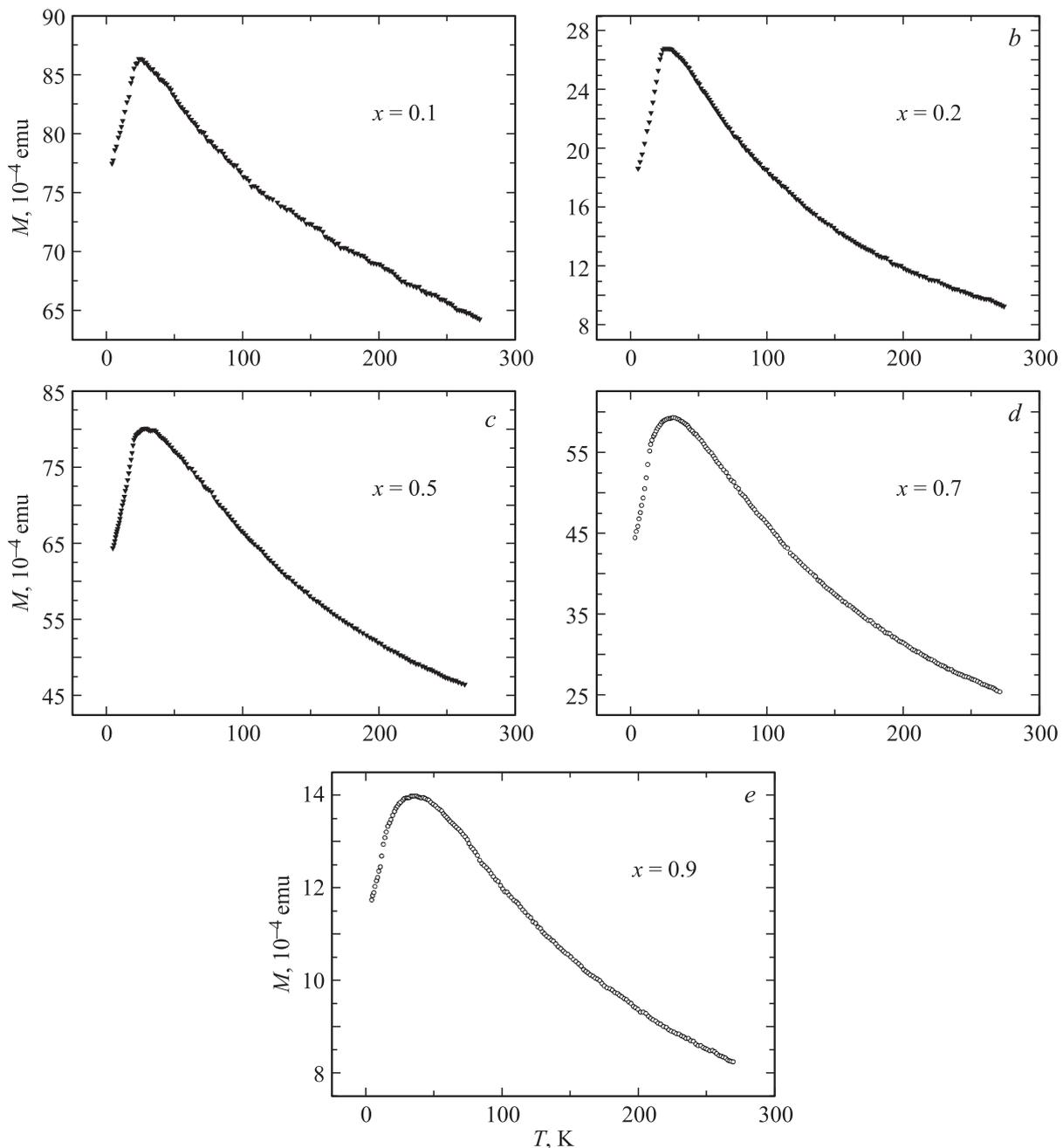


Рис. 7. Температурные зависимости магнитного момента в соединениях $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, измеренные в магнитном поле $H = 0.05 \text{ Т}$. $x = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 0.7 (d), 0.9 (e).

определяемые как максимум производной dM/dT , приведены в табл. 4. Отметим, что для всех цепочечных пироксенов, исследованных в работе, отношение $T_N/T_{\max} < 1$.

На рис. 8 показан температурный ход обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в диапазоне температур 4–300 К для твердых растворов $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$). Поведение кривых $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области ($T > 100\text{--}150 \text{ К}$) можно описать законом Кюри–Вейсса. Отметим, что для образцов с концентрацией $x = 0.1, 0.5$ и 0.9 в законе

Кюри–Вейсса учитывалась постоянная составляющая, значение которой определялось из эксперимента. Ее появление обусловлено наличием неконтролируемой методом рентгеновской дифракции примеси, содержащей железо. Величины асимптотической температуры Нееля, определяемые как точки пересечения оси температур T с асимптотой к кривой $\chi^{-1}(T)$ в области высоких температур, имеют отрицательные значения (табл. 4). Таким образом, при понижении температуры ниже температуры Нееля образцы $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1\text{--}0.9$) переходят из парамагнитного состояния в состояние

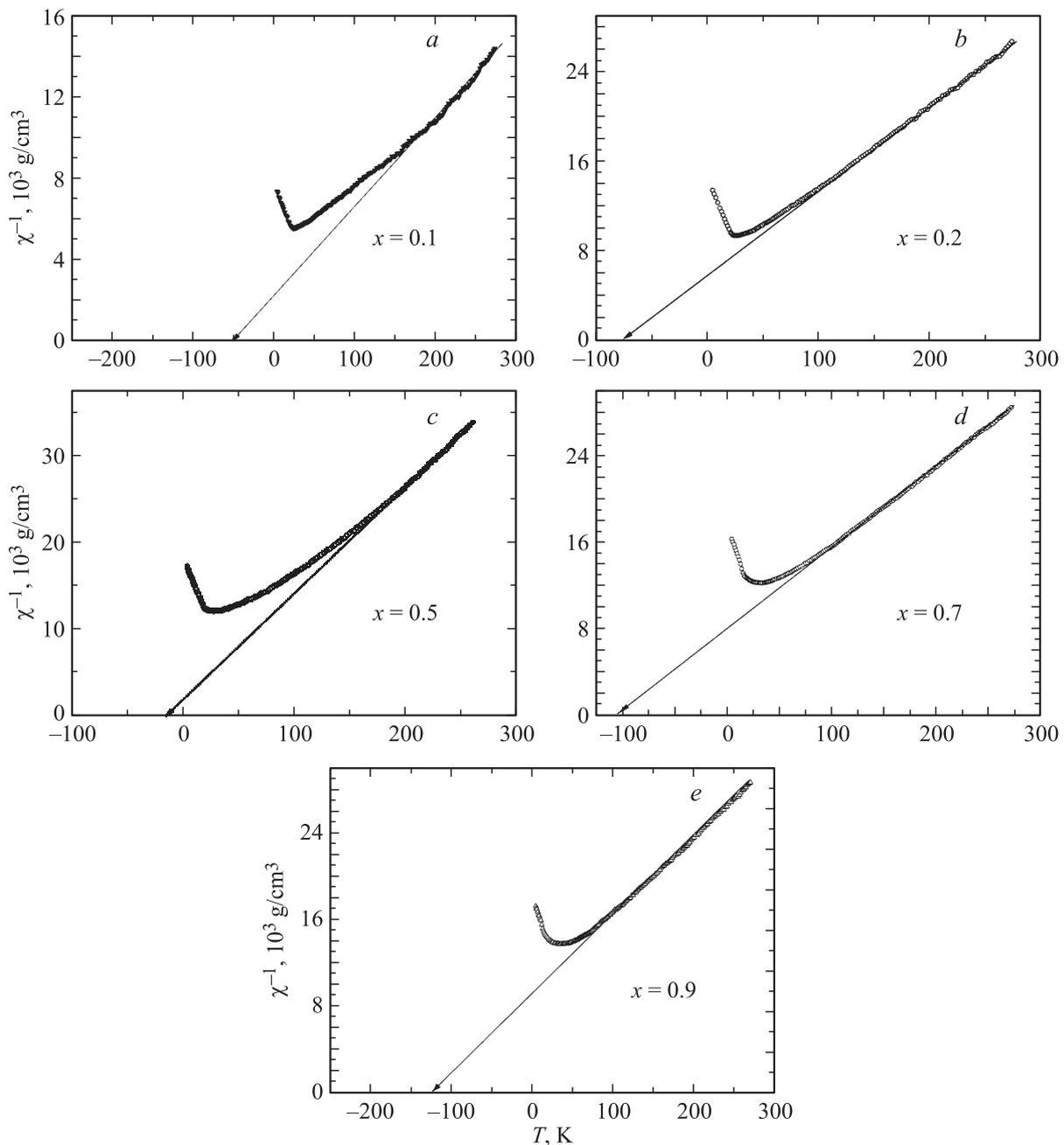


Рис. 8. Температурные зависимости обратной восприимчивости $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$, измеренные в магнитном поле $H = 0.05 \text{ T}$. $x = 0.1$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 0.7 (d), 0.9 (e).

с дальним магнитным порядком, формирующимся преимущественно антиферромагнитным обменным взаимодействием между ионами железа Fe^{3+} . Определенные по экспериментальным данным величины эффективного магнитного момента (молярное значение) (табл. 4) сравнимы с расчетными значениями эффективного магнитного момента: $\mu_{\text{eff}}^{\text{Fe}^{3+}} = 5.91 \mu_B$.

Формирование магнитной структуры в пироксенах обусловлено сложной игрой конкурирующих обменных взаимодействий между ближайшими атомными соседями и следующими за ближайшими. Для некоторых из

исследуемой цепочки магнитоупорядоченных кристаллов известны спиновые структуры. В несоизмеримой магнитной структуре $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ с симметрией кристалла $C2/c$, сохраняющейся до 1.6 K , магнитные моменты ионов железа образуют антиферромагнитно связанные пары с геликоидальной модуляцией спинов вдоль вектора распространения \mathbf{k} ($\mathbf{k} = (0.3357(4), 0, 0.0814(3))$) при $T = 1.6 \text{ K}$ [4,17]. В соединениях $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0$ и 0.5) с кристаллической симметрией $P2_1/c$, имеющей место в области температур существования дальнего магнитного порядка, реализуется соизмеримая

антиферромагнитная структура [1,12]. Она характеризуется пространственной группой P_a2_1/c и вдвоенной вдоль кристаллографической оси a единичной ячейкой (для концентрации натрия $x = 0.5$ вектор распространения $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ при $T = 1.5$ К). В плане дальнейшего исследования твердых растворов представляет особый интерес изучение магнитной структуры соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ с целью обнаружения фазового превращения модулированной структуры в соизмеримую антиферромагнитную структуру.

4. Заключение

В результате исследования методом рентгеновской дифракции, проведения калориметрических и магнитных измерений изучены магнитные и тепловые свойства твердого раствора $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$.

Обнаружено, что в системе $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ в области низких температур реализуются магнитные фазовые переходы из высокотемпературного парамагнитного состояния в низкотемпературное магнитоупорядоченное состояние. Парамагнитное состояние при температурах выше $T = 100\text{--}150$ К описывается законом Кюри–Вейсса и характеризуется отрицательными значениями асимптотической температуры Нееля Θ , что свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном обменном взаимодействии в спиновой системе соединений $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1\text{--}0.9$).

Впервые проведены теплофизические исследования твердого раствора $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ в диапазоне температур от 100 до 730 К, которые подтвердили для $x < 0.9$ наличие структурных фазовых переходов типа смещения, обусловленных изменением кристаллической симметрии от пространственной группы $C2/c$ к пространственной группе $P2_1/c$. На основании фазовой T – x -диаграммы определена область существования фазы $P2_1/c$ в зависимости от состава твердых растворов. Определены величины изменения энтропии и энтальпии, связанные с наблюдаемыми структурными фазовыми превращениями в $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{FeGe}_2\text{O}_6$ ($x = 0.1\text{--}0.9$).

Список литературы

- [1] G.J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, M. Hoelzel, W. Paulus, G. Andre, C. Pietzonka, G. Amthauer. *J. Solid State Chem.* **182**, 2374 (2009).
- [2] A.N. Vasiliev, O.L. Ignatchik, A.N. Sokolov, Z. Hiroi, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **72**, 012412 (2005).
- [3] G. Nenert, C. Ritter, M. Isobe, O. Isnard, A.N. Vasiliev, Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **80**, 024402 (2009).
- [4] T. Drokina, G. Petrakovskii, L. Keller, J. Schefer. *J. Phys.: Conf. Ser.* **251**, 012016 (2010).
- [5] M. Isobe, E. Ninomiya, A.N. Vasiliev, Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1423 (2002).
- [6] I. Kim, B.-G. Jeon, D. Patil, S. Patil, G. Néner, K.H. Kim. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 306001 (2012).
- [7] C.M. Jantzen. *Am. Mineral.* **69**, 277 (1984).
- [8] M.A. Carpenter. *Contrib. Mineral. Petrol.* **71**, 289 (1980).
- [9] P.E. Champness, G.W. Lorimer. *Contrib. Mineral. Petrol.* **33**, 171 (1971).
- [10] Z. Xia, Yu. Zhang, M.S. Molokeev, V.V. Atuchin, Y. Luo. *Sci. Rep.* **3**, 3310 (2013).
- [11] Г.В. Новиков, Л.В. Сипавина, В.В. Федькин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 9, 1329 (2007).
- [12] T.V. Drokina, G.A. Petrakovskii, M.S. Molokeev, S.V. Misyul, V.S. Bondarev, D.A. Velikanov, M. Frontzek, J. Schefer. *J. Magn. Magn. Mater.* **385**, 243 (2015).
- [13] G.J. Redhammer, G. Toppel. *Phys. Chem. Minerals* **43**, 1 (2016).
- [14] G.J. Redhammer, F. Camara, M. Alvaro, F. Nestola, G. Toppel, S. Prinz, J. Simons, G. Roth, G. Amthauer. *Phys. Chem. Minerals* **37**, 685 (2010).
- [15] Л.П. Соловьева, В.В. Бакакин. *Кристаллография* **12**, 591 (1967).
- [16] M. Behruzi, Th. Hahn, C.T. Prewitt, K. Baldwin. *Acta Cryst. A* **40** (Suppl.), C 247 (1984).
- [17] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, Л. Keller, J. Schefer, А.Д. Балаев, А.В. Каргашев, Д.А. Иванов. *ЖЭТФ* **112**, 121 (2011).
- [18] Bruker AXS TOPAS V4. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [19] G.J. Redhammer, A. Senyshyn, M. Meven, G. Roth, S. Prinz, A. Pachler, G. Toppel, C. Pietzonka, W. Treutmann, M. Hoelzel, B. Pedersen, G. Amthauer. *Phys. Chem. Minerals* **38**, 139 (2011).
- [20] W.H. Baur. *Acta Cryst. B* **30**, 1195 (1974).