05

Синтез и свойства соединения $Na_2FeLiSi_6O_{15}$

© Т.В. Дрокина, А.М. Воротынов, А.Д. Балаев, О.А. Баюков, М.С. Молокеев

Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия E-mail: tvd@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2025 г. В окончательной редакции 25 мая 2025 г. Принята к публикации 27 мая 2025 г.

Проведены исследования структурных, резонансных, статических магнитных свойств соединения Na₂FeLiSi₆O₁₅, полученного методом твердофазного синтеза из исходных оксидов Li₂CO₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃, SiO₂. Показано, что катионы железа в эмелеусите, находящиеся в высокоспиновом состоянии Fe³⁺ (S = 5/2, $3d^5$) и в идеальных октаэдрах, образуемых анионами кислорода, в области температур 4.2–300 K формируют парамагнитную подсистему с молярным значением эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 6.02 \,\mu_B$ и с g-фактором при T = 297.8 K, равным 2.092. По-видимому, из-за разделенности катионов железа группами немагнитных ионов SiO₄, LiO₄ обменное взаимодействие между ними мало (кратчайшие расстояния Fe–Fe равны 5.867(3) Å), что приводит к отсутствию дальнего магнитного порядка.

Ключевые слова: синтез, кристаллическая структура, магнитные, резонансные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60944.83-25

1. Введение

Минерал эмелеусит Na₂FeLiSi₆O₁₅ был обнаружен в 1978 г. в Гренландии (Island of Igdlutalik, Greenland) [1]. Эмпирическая формула природного минерала Li_{1.91}Na_{3.96}Fe_{1.56}Al₆Ti_{0.07}Mg_{0.03}Zr_{0.01}Si₁₂O₃₀, орторомбическая кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки: $a = 10.073 \pm 0.002$ Å, $b = 17.350 \pm 0.005$ Å, $c = 14.010 \pm 0.005$ Å. Количество формульных единиц в элементарной ячейке Z = 4 [1].

Результаты более полного исследования структуры эмелеусита Na₂FeLiSi₆O₁₅ представлены в работе [2].

В настоящей работе перед авторами стояла задача синтезировать соединение $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ и изучить структурные, резонансные, статические магнитные свойства с целью определения магнитного состояния материала, содержащего катионы Fe^{3+} .

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Соединение Na₂FeLiSi₆O₁₅ получено реакцией в твердой фазе из стехиометрической смеси порошкообразных окислов высокой чистоты Li₂CO₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃, SiO₂ с пятью отжигами длительностью 24 h при температурах 800-910 °C на воздухе. Химический и фазовый состав синтезированных образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма Na₂FeLiSi₆O₁₅ отснята при комнатной температуре на дифрактометре Наоуиап DX-2700BH (оборудование Красноярского регионального центра научно-исследовательского оборудования Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр CO PAH") с излучением CuK_α и линейным детектором. Размер шага 2 θ составлял 0.01°, время счета — 0.2 s на шаг.

Спектры ядерного гамма-резонанса регистрировались на спектрометре МС-1104Ем Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ на порошках поликристаллических образцов Na₂FeLiSi₆O₁₅ массой 5–10 mg, приходящейся на 1 сm², по естественному содержанию железа. Величины химических сдвигов приведены относительно α -Fe.

Спектры электронного магнитного резонанса NaMnFe₂V₃O₁₂ сняты на спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне и интервале температур 110–300 К. При записи спектров использованы следующие параметры: мощность CBЧ — 0.63 mW, амплитуда модуляции — 0.7 G, частота модуляции — 100 kHz, ширина развертки магнитного поля — 5 kG, время развертки — 40 s.

Статические магнитные свойства Na₂FeLiSi₆O₁₅ измерены на Quantum Design PPMS-9 (Physical Property Measurement System) в интервале температур $1.8 \leq T \leq 300$ K.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Данные структурных исследований

Изучение структурных свойств поликристаллического соединения Na₂FeLiSi₆O₁₅ проведено методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии.

На рис. 1 показана порошковая рентгенограмма Na₂FeLiSi₆O₁₅ при комнатной температуре.

Уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [3]. Почти все пики, кроме малой



Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ при температуре T = 300 K. Разностная рентгенограмма — нижняя кривая.

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры Na₂FeLiSi₆O₁₅

Фаза	Содержание, %	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å, deg; объем ячейки, Å ³	$R_{\rm wp}, R_{\rm p}, \%;$ χ^2	<i>R</i> _B , %
Na ₂ FeLiSi ₆ O ₁₅	94.3(2)	Стса	a = 14.0260(2), b = 17.3867(3), c = 10.0918(2), V = 2461.05(8)	1.29,	0.39
NaFeSi ₂ O ₆	5.7(2)	C2/c	a = 9.656(1), b = 8.7974(1), c = 5.2939(6), $\beta = 107.708(9),$ V = 428.41(9)	0.96, 1.61	0.62

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

величины пиков примеси NaFeSi₂O₆ (5.7(2) wt.%) описываются орторомбической ячейкой (*Cmca*) с параметрами близкими к таковым у Na₂FeLiSi₆O₁₅ [2] (структура типа граната). Таким образом, структура Na₂FeLiSi₆O₁₅ была использована в качестве исходной модели для уточнения Ритвельда. Нестандартная пространственная группа *Acam* была приведена к стандартной *Cmca*, координаты атомов трансформированы согласно изменениям. Уточнение было стабильным и показало низкие *R*-факторы (таблица 1 и рис. 1). Количество формульных единиц в элементарной ячейке Z = 8.

Координаты атомов в кристаллической структуре $Na_2FeLiSi_6O_{15}$, заселенность позиций и тепловые параметры представлены в таблице 2.

Основные длины связей в кристаллической структуре при T = 300 К показаны в таблице 3.

Структура соединения изображена на рис. 2.

Кристаллическая структура $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ представляет собой слоистую структуру, параллельную (001).



Рис. 2. Кристаллическое строение $Na_2FeLiSi_6O_{15}$.

Она состоит из зигзагообразных двойных силикатных цепочек, вытянутых вдоль оси [100], которые соединены цепочками многогранников Na(2) и чередующихся тетраэдров Li и октаэдров Fe. Атом Na(1) расположен в зеркальной плоскости, координируемой девятью атомами кислорода. Параллельно двойным силикатным цепочкам расположена плоскость, содержащая атомы Li, Fe и Na(2). Тетраэдры Li и октаэдры Fe имеют общие ребра 0(2)-0(4), образуя цепочки в направлении [001].

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры Biso в кристаллической структуре $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ при T = 300 K

Атом	x	У	z	$B_{\rm iso},{\rm \AA}^2$
Na1	0.5	0.4143(5)	0.2504(6)	2.5(2)
Na2	0.25	0.2252(3)	0.25	2.3(2)
Li	0.245(5)	0	0	1.6(8)
Fe	0.25	0.4139(2)	0.25	1.47(15)
Si1	0.6131(5)	0.1329(2)	0.4845(4)	0.96(13)
Si2	0.6130(3)	0.0727(3)	0.1914(3)	0.96(13)
Si3	0.6139(4)	0.3096(2)	0.4579(3)	0.96(13)
01	0.1384(6)	0.2232(5)	-0.0030(5)	0.50(14)
02	0.1681(4)	0.4190(4)	0.4168(8)	0.50(14)
03	0.3621(6)	0.1119(3)	0.3338(7)	0.50(14)
O4	0.3333(5)	0.4934(4)	0.3367(8)	0.50(14)
05	0.3581(7)	0.1398(4)	0.0860(7)	0.50(14)
06	0.1639(4)	0.3322(4)	0.1726(7)	0.50(14)
07	0.5	0.1207(5)	0.5130(9)	0.50(14)
08	0.5	0.0542(5)	0.1865(8)	0.50(14)
09	0.5	0.3211(5)	0.4387(9)	0.50(14)

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Na1-O2 ⁱ	2.901(8)	Fe-O2	2.039(7)
Na1-O4	2.850(8)	Fe-O4	2.010(8)
Na1-O6 ⁱ	2.815(8)	Fe-O6	2.022(7)
Na1-O7 ⁱⁱ	2.471(11)	Si1-O1 ^{vii}	1.621(9)
Na1-O8 ⁱⁱⁱ	2.516(12)	Si1-O2 ^{viii}	1.551(9)
Na1-O9	2.497(11)	Si1-O3 ^{ix}	1.603(8)
Na2-O1	2.995(6)	Si1-O7	1.626(7)
Na2-O1 ^{iv}	3.077(7)	Si2-O3 ^{ix}	1.627(8)
Na2-O3	2.658(8)	Si2-O4 ^x	1.597(8)
Na2-O5	2.691(8)	Si2-O5 ^{ix}	1.630(8)
Na2-O6	72.353(8)	Si2-O8	1.618(4)
Li-O ^v	1.96(4)	Si3-O1 ^{vii}	1.606(9)
Li-O3 ^{vi}	2.97(4)	Si3-O5 ^{xi}	1.613(8)
Li-O4 ^v	2.07(4)	Si3-O6 ^{vii}	1.543(8)
Li-O5	3.03(4)	Si3-O9	1.622(6)

Таблица 3. Основные длины связей в кристаллической структуре Na₂FeLiSi₆O₁₅ при температуре T = 300 K

Коды симметрии: (i) -x + 1/2, y, -z + 1/2; (ii) -x + 1, -y + 1/2, z - 1/2; (iii) -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2; (iv) -x + 1/2, -y + 1/2, -z; (v) x, -y + 1/2, z - 1/2; (vi) -x + 1/2, -y, z - 1/2; (vii) x + 1/2, y, -z + 1/2; (viii) x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1; (ix) -x + 1, y, z; (x) -x + 1, y - 1/2, -z + 1/2; (xi) -x + 1, -y + 1/2, z + 1/2.

Для изучения состояния катионов железа в $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ проведены исследования методом ядерного γ -резонанса. Мёссбауэровский спектр, полученный при комнатной температуре, показан на рис. 3, *а.* Распределение квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре представлено на рис. 3, *b.* Параметры спектра приведены в таблице 4.

Из анализа данных мёссбауэровской спектроскопии следует, что катионы железа в фазах образца находятся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} (S = 5/2, $3d^5$) и в координации 6 по кислороду. Для основной фазы Na₂FeLiSi₆O₁₅ квадрупольное расщепление QS (0.23 mm/s) много меньше ширины линии W, что свидетельствует о нахождении катионов железа в идеальных октаэдрах, образуемых анионами кислорода.

Примесная фаза NaFeSi₂O₆ показывает очень широкие линии поглощения (0.90 mm/s), что, по-видимому, связано с искажением кристаллической структуры эгирина.

3.2. Результаты исследования Na₂FeLiSi₆O₁₅ методом ЭПР

Спектры электронного парамагнитного резонанса $(\Im\Pi P)$ в $Na_2FeLiSi_6O_{15}$ изучены на частоте 9 GHz в

0.67

0.39

IS, mm/s ±0.01	QS, mm/s±0.02	W, mm/s ± 0.02	A, at.% ± 5	Позиция
0.41	0.23	0.39	61	Fe ³⁺ (6) B NazFeI iSicO15

0.90

39

Таблица 4. Мёссбауэровские параметры ⁵⁷Fe в Na₂FeLiSi₆O₁₅: IS — изомерный химический сдвиг относительно α-Fe, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, A — заселенность позиции железа в предположении одинаковой вероятности эффекта Мёссбауэра для различных кристаллографических позиций



Рис. 3. *а*) Мёссбауэровский спектр Na₂FeLiSi₆O₁₅, измеренный при комнатной температуре. Цветными линиями обозначены компоненты спектра. Ниже спектра представлен спектр ошибки (разность между экспериментальным и теоретическим спектрами). *b*) Распределение квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре.



Рис. 4. Спектр ЭПР Na₂FeLiSi₆O₁₅ на частоте 9 GHz при комнатной температуре и результат подгонки экспериментального спектра двумя кривыми поглощения лоренцевой формы 1 и 2.

интервале температур 110–300 К. На рис. 4 приведен спектр ЭПР при комнатной температуре и показан результат подгонки экспериментального спектра ЭПР двумя кривыми поглощения лоренцевой формы 1 и 2.

На рис. 5 приведены температурные зависимости интенсивности I, резонансного поля H_{res} и ширины линии dH для подгоночных кривых I и 2. Интенсивность определялась как площадь под подгоночными линиями ЭПР-сигнала, ширина линии — как расстояние по полю между экстремумами на кривой производной линии поглощения, значение резонансного поля соответствует пересечению кривой первой производной поглощения с нулевой линией.

Из анализа ЭПР данных следует, что сигнал 1 обусловлен основной матрицей Na₂FeLiSi₆O₁₅. Сигнал 2дает примесная фаза NaFeSi₂O₆. При T = 297.8 К величины фактора расщепления Ланде для кривых 1 и 2составляют g(1) = 2.092 и g(2) = 1.995 соответственно. При T = 108 К g(1) = 2.167 и g(2) = 2.021.

Fe³⁺(6) в NaFeSi₂O₆



Рис. 5. Температурные зависимости a) интенсивности I, b) резонансного поля H_{res} , c) ширины линии dH ЭПР-сигнала на частоте $\nu = 9$ GHz в Na₂FeLiSi₆O₁₅.

3.3. Результаты статических магнитных измерений Na₂FeLiSi₆O₁₅

Магнитным атомом в соединении Na₂FeLiSi₆O₁₅ является катион железа в высокоспиновом состоянии Fe³⁺ (S = 5/2, L = 0), находящийся в октаэдрическом кислородном окружении. На рис. 6 приведены температурные зависимости магнитного момента M и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} Na₂FeLiSi₆O₁₅, измеренные в магнитном поле H = 1000 Oe (масса образца m = 0.06353 g).

В образце присутствует примесная фаза эгирина NaFeSi₂O₆. О структурных и магнитных свойствах эгири-



Рис. 6. Температурные зависимости a) магнитного момента M и b) обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} Na₂FeLiSi₆O₁₅, измеренные в магнитном поле H = 1000 Oe (масса образца m = 0.06353 g).

на сообщается в работах [4–9]. Кристаллическая симметрия описывается моноклинной пространственной группой C2/c. Количество формульных единиц в элементарной ячейке Z = 4.

Магнитным примесном атомом В соелинении NaFeSi₂O₆ также является катион железа в высокоспиновом состоянии Fe³⁺ (S = 5/2)И в октаэдрическом кислородном окружении. Полиэдры вокруг атомов Fe в примеси нашего образца сильно искажены (квадрупольное расщепление $Q = 1.00 \,\mathrm{mm/s}$), таблица 4.

При высоких температурах в клинопироксене NaFeSi₂O₆ реализуется парамагнитное состояние, описываемое законом Кюри–Вейсса, с асимптотической температурой Нееля $\Theta = -43.6$ К, C = 0.0166 К \cdot cm³/g и $\mu_{\rm eff} = 5.56 \,\mu_{\rm B}$ [8]. При температуре $T_{\rm N} = 7.8$ К образец переходит из парамагнитного состояния в состояние с дальним магнитным порядком, включая соизмеримую и несоизмеримую модулированные магнитные структуры, формирующиеся преимущественно антиферромагнитным взаимодействием [9].

Для определения магнитных характеристик Na₂FeLiSi₆O₁₅ мы воспользовались подгоночной функцией для температурной зависимости магнитной восприимчивости, записанной следующим образом:

$$\chi(T) = \chi_0 + 0.943C/(T - \Theta) + 0.057 \cdot 0.0166/(T + 43.6),$$

где χ_0 — не зависящие от температуры вклад ванфлековского парамагнетизма и диамагнитный вклад, C и T — подгоночные параметры основной фазы Na₂FeLiSi₆O₁₅. Третий член в уравнении представляет собой вклад в восприимчивость от примесной фазы NaFeSi₂O₆ с параметрами, взятыми из работы [8]. При обработке зависимости магнитной восприимчивости в эмелеусите Na₂FeLiSi₆O₁₅ учтены данные рентгеноструктурного анализа по содержанию фаз, таблица 1. Результат представлен на рис. 7.



Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ Na₂FeLiSi₆O₁₅. Черная линия — эксперимент, красная линия — подгоночная кривая.

В результате получены следующие параметры для основной фазы Na₂FeLiSi₆O₁₅ и χ_0 : $C = 0.00871 \text{ K} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$, $\Theta = -3.01 \text{ K}$, $\chi_0 = 4.45688 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$. Константа C соответствует молярному значению эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 6.02 \,\mu_{\text{B}}$.

Магнитная восприимчивость χ в Na₂FeLiSi₆O₁₅ зависит от температуры *T* по гиперболическому закону (рис. 7), что характерно для парамагнитного состояния. При повышении температуры величина магнитной восприимчивости снижается вследствие теплового движения, ведущего к беспорядочному расположению магнитных моментов. По-видимому, из-за разделенности катионов железа группами немагнитных ионов (SiO₄, LiO₄) обменное взаимодействие между ними мало́ (кратчайшие расстояния Fe–Fe равны 5.867(3) Å).

4. Заключение

Эмелеусит Na₂FeLiSi₆O₁₅ получен реакцией в твердой фазе из стехиометрической смеси порошкообразных окислов высокой чистоты Li₂CO₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃, SiO₂ с отжигами при температурах 800-910 °C. В статье приведены результаты исследования свойств синтезированного соединения методами рентгеновской дифракции, электронного парамагнитного резонанса, ядерного гамма-резонанса и статических магнитных измерений.

Кристаллическая структура Na_2 FeLiSi₆O₁₅ описывается орторомбической ячейкой, пространственная группа *Стса*, с параметрами, близкими к таковым природного минерала.

Показано, что эмелеусит является парамагнетиком с молярным значением эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 6.02 \,\mu_{\text{B}}$ и с *g*-фактором при $T = 297.8 \,\text{K}$, равным 2.092.

Благодарности

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для исследования рентгеноструктурных свойств и измерений ЭПР-характеристик.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.G.J. Upton, P.G. Hill, O. Johnsen, O.V. Petersen. Mineral. Mag. 42, 321, 31 (1978).
- [2] O. Johnsen, K. Nielsen, I. Sotofte. Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 147, 297 (1978).
- [3] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [4] O. Ballet, J.M.D. Coey, G. Fillion, A. Ghose, A. Hewat, J.R. Regnard. Phys. Chem. Minerals 16, 7, 672 (1989).
- [5] E. Baum, W. Treutmann, W. Lottermoser, G. Amthauer. Phys. Chem. Minerals **24**, *4*, 294 (1997).
- [6] G.J. Redhammer, G. Amthauer, W. Lottermoser, W. Treutmann. Eur. J. Mineral 12, 1–2, 105 (2000).
- [7] S. Jodlauk, P. Becker, J.A. Mydosh, D.I. Khomskii, T. Lorenz, S.V. Streltsov, D.C. Hezel, L. Bohaty. J. Phys.: Condens. Matters 19, 43, 432201 (2008).

- [8] S.V. Streltsov, D.I. Khomskii. Phys. Rev. B77, 6, 064405 (2007).
- [9] G.J. Redhammer, A. Senyshyn, M. Meven, G. Roth, S. Prinz, A. Pachler, G. Tippelt, C. Pietzonka, W. Treutmann, M. Hoelzel, B. Pedersen, G. Amthauer. Phys. Chem. Minerals 38, 2, 139 (2010).

Редактор Е.В. Толстякова