

05

Синтез и свойства соединения $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$

© 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$, полученного методом твердофазного синтеза из исходных оксидов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . Показано, что катионы железа в эмелеусите, находящиеся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$, $3d^5$) и в идеальных октаэдрах, образуемых анионами кислорода, в области температур 4.2–300 К формируют парамагнитную подсистему с молярным значением эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 6.02 \mu_B$ и с g -фактором при $T = 297.8$ К, равным 2.092. По-видимому, из-за разделенности катионов железа группами немагнитных ионов SiO_4 , LiO_4 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ был обнаружен в 1978 г. в Гренландии (Island of Igdlutalik, Greenland) [1]. Эмпирическая формула природного минерала $\text{Li}_{1.91}\text{Na}_{3.96}\text{Fe}_{1.56}\text{Al}_6\text{Ti}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}\text{Zr}_{0.01}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ представлены в работе [2].

В настоящей работе перед авторами стояла задача синтезировать соединение $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ и изучить структурные, резонансные, статические магнитные свойства с целью определения магнитного состояния материала, содержащего катионы Fe^{3+} .

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Соединение $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ получено реакцией в твердой фазе из стехиометрической смеси порошкообразных оксидов высокой чистоты Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 с пятью отжигами длительностью 24 h при температурах 800–910 °С на воздухе. Химический и фазовый состав синтезированных образцов контролировался методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ снята при комнатной температуре на дифрактометре Наоуан DX-2700ВН (оборудование Красноярского регионального центра научно-исследовательского оборудования Федерального исследовательского центра „Красноярский научный центр СО РАН“) с излучением $\text{CuK}\alpha$

и линейным детектором. Размер шага 2θ составлял 0.01° , время счета — 0.2 s на шаг.

Спектры ядерного гамма-резонанса регистрировались на спектрометре MC-1104Ем Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при комнатной температуре с источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ на порошках поликристаллических образцов $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ массой 5–10 mg, приходящейся на 1 cm^2 , по естественному содержанию железа. Величины химических сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Спектры электронного магнитного резонанса $\text{NaMnFe}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ сняты на спектрометре Bruker Elexsys E580 в X-диапазоне и 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 — 5 kG, время развертки — 40 s.

Статические магнитные свойства $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ измерены на Quantum Design PPMS-9 (Physical Property Measurement System) в интервале температур $1.8 \leq T \leq 300$ К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Данные структурных исследований

Изучение структурных свойств поликристаллического соединения $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ проведено методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии.

На рис. 1 показана порошковая рентгенограмма $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ при комнатной температуре.

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

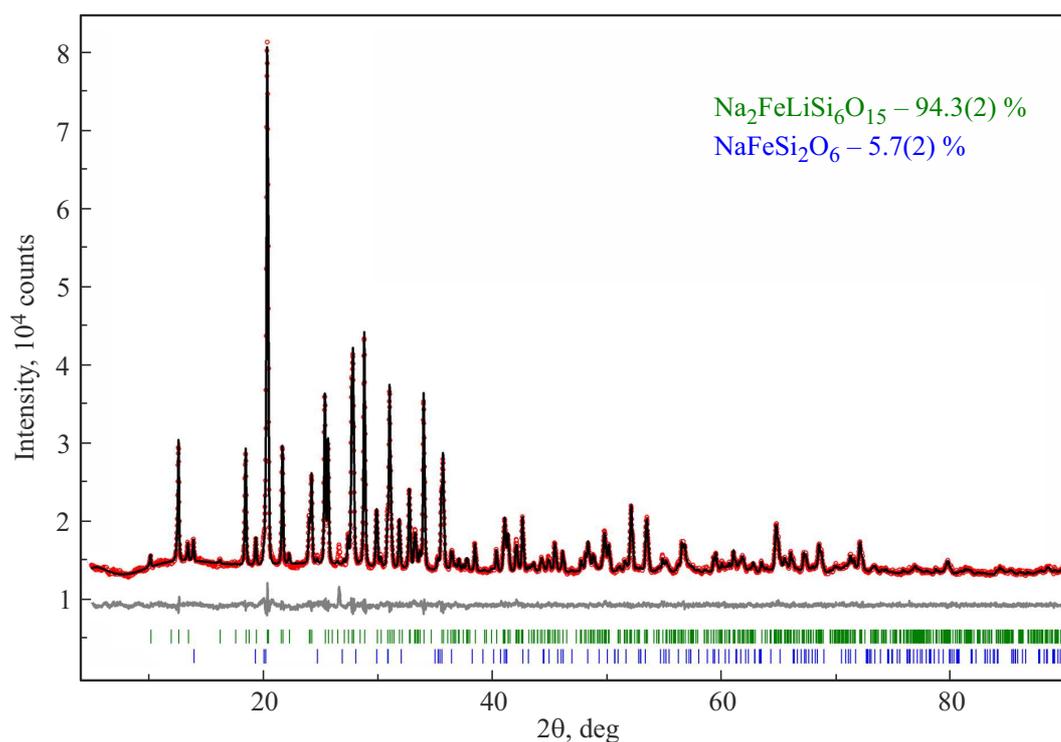


Рис. 1. Рентгенограмма поликристаллического соединения $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ при температуре $T = 300$ К. Разностная рентгенограмма — нижняя кривая.

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$

Фаза	Содержание, %	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å, deg; объем ячейки, Å ³	R_{wp} , R_p , %; χ^2	R_B , %
$\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$	94.3(2)	$Cmca$	$a = 14.0260(2)$, $b = 17.3867(3)$, $c = 10.0918(2)$, $V = 2461.05(8)$	1.29, 0.96, 1.61	0.39
$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	5.7(2)	$C2/c$	$a = 9.656(1)$, $b = 8.7974(1)$, $c = 5.2939(6)$, $\beta = 107.708(9)$, $V = 428.41(9)$		0.62

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

величины пиков примеси $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (5.7(2) wt.%) описываются орторомбической ячейкой ($Cmca$) с параметрами близкими к таковым у $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ [2] (структура типа граната). Таким образом, структура $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$, 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ представляет собой слоистую структуру, параллельную (001).

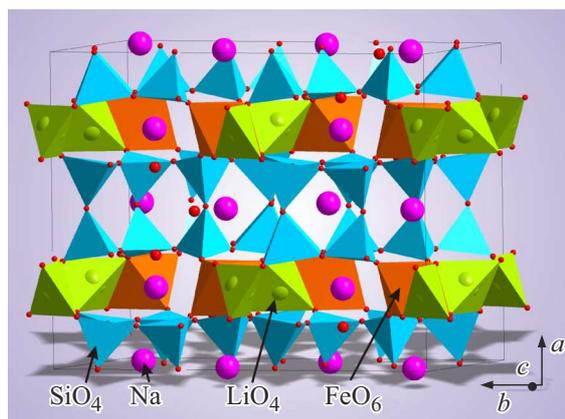


Рис. 2. Кристаллическое строение $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$.

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 B_{iso} в кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ при $T = 300\text{ K}$

Атом	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
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)
O1	0.1384(6)	0.2232(5)	-0.0030(5)	0.50(14)
O2	0.1681(4)	0.4190(4)	0.4168(8)	0.50(14)
O3	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)
O5	0.3581(7)	0.1398(4)	0.0860(7)	0.50(14)
O6	0.1639(4)	0.3322(4)	0.1726(7)	0.50(14)
O7	0.5	0.1207(5)	0.5130(9)	0.50(14)
O8	0.5	0.0542(5)	0.1865(8)	0.50(14)
O9	0.5	0.3211(5)	0.4387(9)	0.50(14)

Таблица 3. Основные длины связей в кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ при температуре $T = 300\text{ K}$

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)

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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ 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, б. 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ 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 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ показывает очень широкие линии поглощения (0.90 mm/s), что, по-видимому, связано с искажением кристаллической структуры эгирина.

3.2. Результаты исследования $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ методом ЭПР

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ изучены на частоте 9 GHz в

Таблица 4. Мёссбауэровские параметры ^{57}Fe в $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$: IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, A — заселенность позиции железа в предположении одинаковой вероятности эффекта Мёссбауэра для различных кристаллографических позиций

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	$\text{Fe}^{3+}(6)$ в $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$
0.39	0.67	0.90	39	$\text{Fe}^{3+}(6)$ в $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$

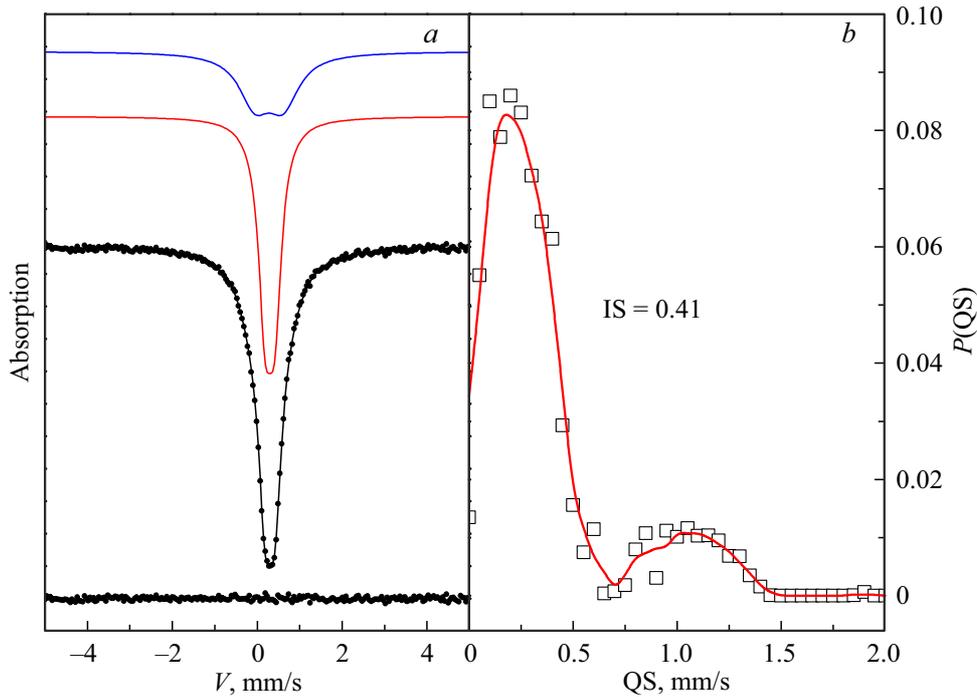


Рис. 3. *a)* Мёссбауэровский спектр $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$, измеренный при комнатной температуре. Цветными линиями обозначены компоненты спектра. Ниже спектра представлен спектр ошибки (разность между экспериментальным и теоретическим спектрами). *b)* Распределение квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре.

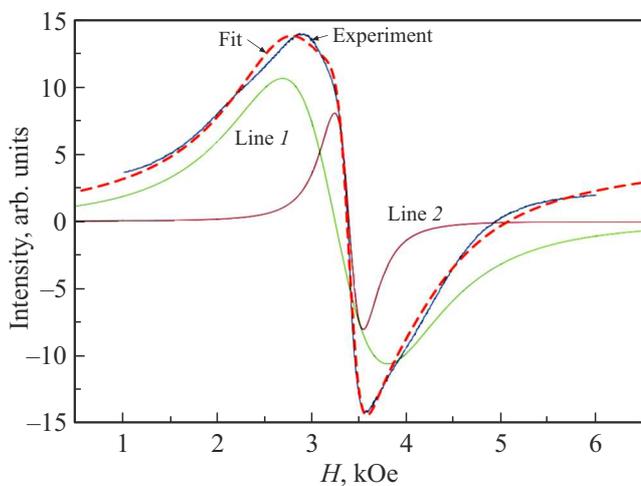


Рис. 4. Спектр ЭПР $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ на частоте 9 GHz при комнатной температуре и результат подгонки экспериментального спектра двумя кривыми поглощения лоренцевой формы 1 и 2.

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 1 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$. Сигнал 2 дает примесная фаза $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. При $T = 297.8$ К величины фактора расщепления Ланде для кривых 1 и 2 составляют $g(1) = 2.092$ и $g(2) = 1.995$ соответственно. При $T = 108$ К $g(1) = 2.167$ и $g(2) = 2.021$.

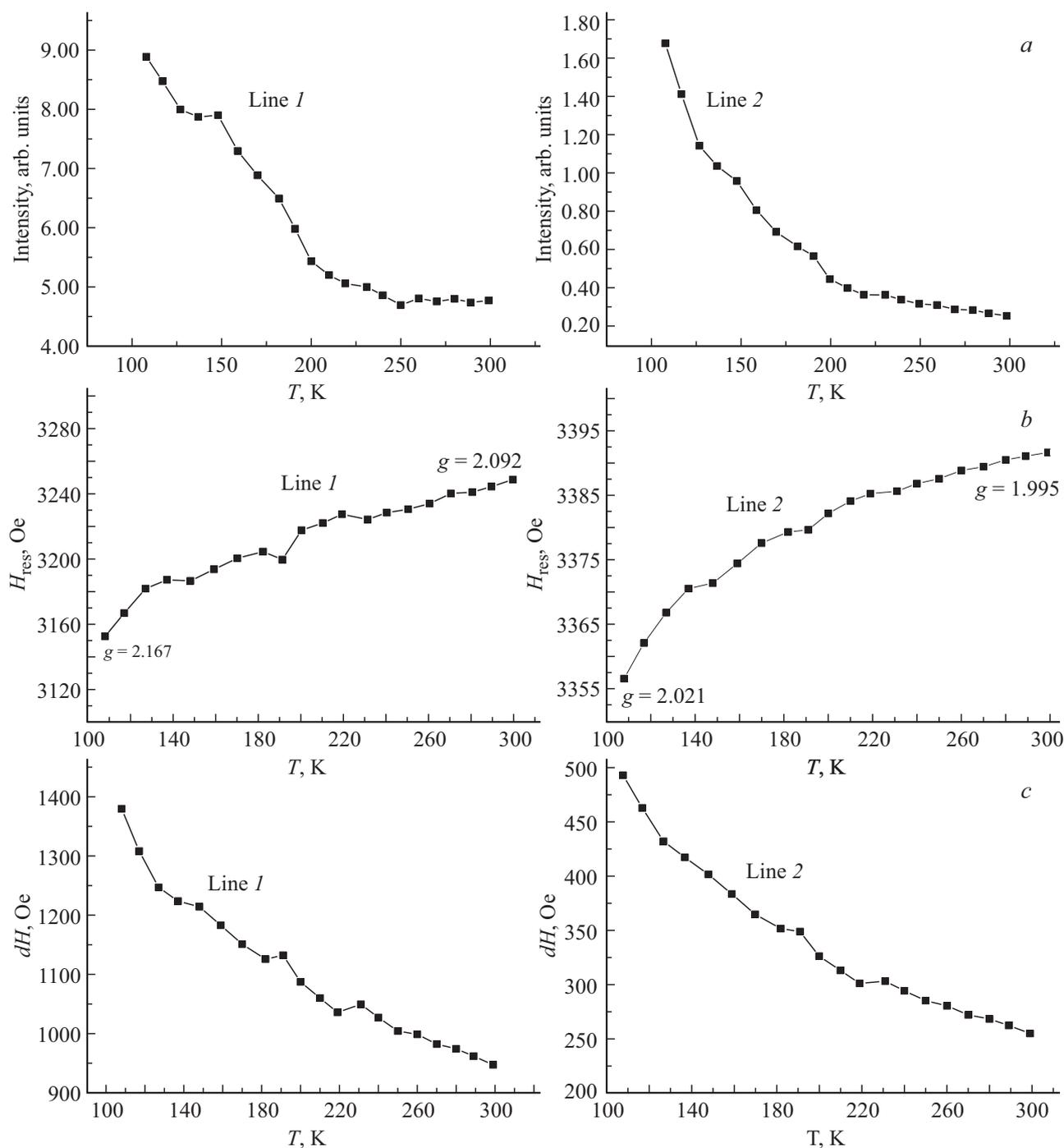


Рис. 5. Температурные зависимости а) интенсивности I , б) резонансного поля H_{res} , в) ширины линии dH ЭПР-сигнала на частоте $\nu = 9$ GHz в $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$.

3.3. Результаты статических магнитных измерений $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$

Магнитным атомом в соединении $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ является катион железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$, $L = 0$), находящийся в октаэдрическом кислородном окружении.

На рис. 6 приведены температурные зависимости магнитного момента M и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$, измеренные в магнитном поле $H = 1000$ Oe (масса образца $m = 0.06353$ g).

В образце присутствует примесная фаза эгирина $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. О структурных и магнитных свойствах эгири-

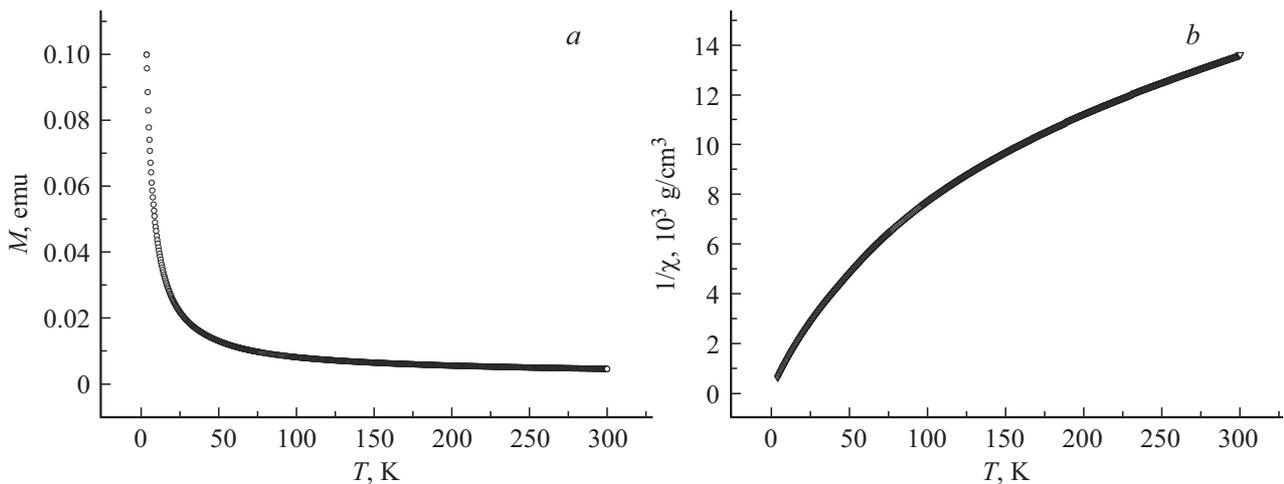


Рис. 6. Температурные зависимости *a*) магнитного момента M и *b*) обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$, измеренные в магнитном поле $H = 1000$ Ое (масса образца $m = 0.06353$ г).

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

Магнитным атомом в примесном соединении $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ также является катион железа в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} ($S = 5/2$) и в октаэдрическом кислородном окружении. Полиэдры вокруг атомов Fe в примеси нашего образца сильно искажены (квадрупольное расщепление $Q = 1.00$ mm/s), таблица 4.

При высоких температурах в клинопироксене $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ реализуется парамагнитное состояние, описываемое законом Кюри–Вейсса, с асимптотической температурой Нееля $\Theta = -43.6$ К, $C = 0.0166$ К·см³/г и $\mu_{\text{eff}} = 5.56 \mu_B$ [8]. При температуре $T_N = 7.8$ 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 $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ мы воспользовались подгоночной функцией для температурной зависимости магнитной восприимчивости, записанной следующим образом:

$$\chi(T) = \chi_0 + 0.943C/(T - \Theta) + 5.7 \cdot 0.0166/(T + 43.6),$$

где χ_0 — не зависящие от температуры вклад ван-Флекского парамагнетизма и диамагнитный вклад, C и T — подгоночные параметры основной фазы $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$. Третий член в уравнении представляет собой вклад в восприимчивость от примесной фазы $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ с параметрами, взятыми из работы [8]. При обработке зависимости магнитной восприимчивости в эмелеусите $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ учтены данные рентгеноструктурного анализа по содержанию фаз, таблица 1. Результат представлен на рис. 7.

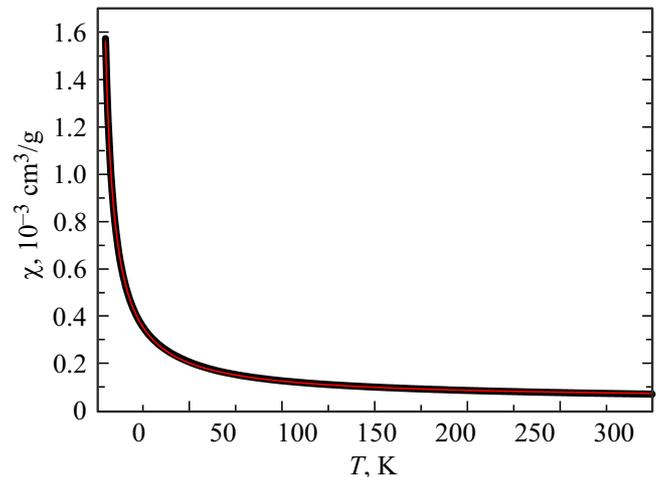


Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$. Черная линия — эксперимент, красная линия — подгоночная кривая.

В результате получены следующие параметры для основной фазы $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ и χ_0 : $C = 0.00871$ К·см³/г, $\Theta = -3.01$ К, $\chi_0 = 4.45688 \cdot 10^{-5}$ см³/г. Константа C соответствует молярному значению эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 6.02 \mu_B$.

Магнитная восприимчивость χ в $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ 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 (SiO_4 , LiO_4) обменное взаимодействие между ними мало (кратчайшие расстояния Fe–Fe равны $5.867(3)$ Å).

4. Заключение

Эмелеусит $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ получен реакцией в твердой фазе из стехиометрической смеси порошкообразных окислов высокой чистоты Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 с отжигами при температурах 800–910 °С. В статье приведены результаты исследования свойств синтезированного соединения методами рентгеновской дифракции, электронного парамагнитного резонанса, ядерного гамма-резонанса и статических магнитных измерений.

Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{FeLiSi}_6\text{O}_{15}$ описывается орторомбической ячейкой, пространственная группа *Стса*, с параметрами, близкими к таковым природного минерала.

Показано, что эмелеусит является парамагнетиком с молярным значением эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}} = 6.02 \mu_B$ 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. B* **77**, 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