

На правах рукописи



Назаренко Илья Иванович

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИБОРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ КОТОИТА И ЛЮДВИГИТА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Обособленном подразделении «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения российской академии наук» (ИФ СО РАН) (г. Красноярск)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Софронова Светлана Николаевна

Официальные оппоненты: научный сотрудник НИЧ ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет",
к.ф.-м.н. Ковалева Евгения Андреевна;
проректор по научной и инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет
науки и технологий имени академика М.Ф.
Решетнева»,
д.ф.-м.н. Логинов Юрий Юрьевич;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии
наук»

Защита состоится 24.01.2020 в 14:30 в конференц-зале главного корпуса ИФ СО РАН на заседании диссертационного совета Д 003.075.01 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН и на сайте <http://kirensky.ru>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан _____.

Ученый секретарь диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1. Актуальность темы

Обнаружение сверхпроводимости в материалах, которые исходно являются антиферромагнитными изоляторами, изменило направление развития физики твёрдого тела. Большой интерес стали привлекать новые магнитные материалы с пониженной размерностью магнитной подсистемы и конкуренцией обменных взаимодействий - низкоразмерные магнетики. Сегодня экспериментальное и теоретическое исследование низкоразмерных магнетиков является приоритетным направлением физики конденсированного состояния. Исследование этих соединений весьма необходимо для понимания кооперативных квантовых явлений сверхпроводимости, экзотического магнетизма, волн зарядовой плотности, которые формируют основу передовых технологий (Sahling, et al., 2016; Loth, et al., 2010), таким образом, определяя актуальность и значимость фундаментального исследования низкоразмерного магнетизма.

В связи с вышеизложенным, **целью** диссертационной работы является определение природы основных электронных и магнитных состояний, а также установление взаимосвязи между свойствами кристаллической структуры и магнитным поведением в квазинизкоразмерных магнетиках на основе оксиборатов 3d металлов.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие **задачи**.

1. Провести теоретико-группового анализ для ряда соединений со структурой типа котоита $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, и людвигита: Ni_2MnVO_5 , $\text{Ni}_5\text{GeV}_2\text{O}_{10}$ для случаев различного заселения кристаллографической позиции $4h$ ионами германия, Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 с учётом искажения кислородных октаэдров ионов Cu^{+2} и понижения симметрии до моноклинной.
2. Провести расчёт обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи и энергий в монометаллических оксиборатах со структурой котоита $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ в гетерометаллических оксиборатах со структурой людвигита никеля и германия, никеля и марганца для составов с Mn^{3+} и Mn^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} с различным распределением ионов железа по кристаллографическим позициям.
3. Провести первопринципные расчёты энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний различных спиновых конфигураций оксибората $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ со структурой котоита.

2. Научная новизна

Несмотря на то, что оксибораты 3d металлов исследуются уже на протяжении нескольких десятилетий, до сих пор не существовало последовательного изучения роли фрустрирующих обменных взаимодействий в установлении упорядоченного или

разупорядоченного состояния в данных материалах с помощью теоретических методов. Представленная работа нацелена на восполнение недостающей информации и создание картины магнитных состояний в широком структурном ряде при изовалентном и гетеровалентном замещениях. В работе, впервые проведено теоретическое исследование физических свойств оксиборатов с помощью первопринципных методов расчёта.

1. Проведено теоретическое исследование магнитных структур Fe_3VO_5 путём сочетания симметрических и эмпирических подходов. Впервые проведённый теоретико-групповой анализ показал, что магнитная структура Fe_3VO_5 описана в двух разных магнитных представлениях для магнитных подсистем 3-1-3 ($\tau_7(\tau_3)$) и 4-2-4 (τ_6).
2. Впервые выполнено объяснение особенностей, наблюдаемых при экспериментальных измерениях намагниченности людвигита $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{VO}_5)_2$, с помощью результатов теоретико-группового анализа и расчётов косвенных обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи, которые показали возможность формирования ферромагнитных и антиферромагнитных областей в кристалле при наличии конкурирующих косвенных обменных взаимодействий и неравномерном распределении иона германия в позиции 4g, что в свою очередь приводит к обменному смещению петель гистерезиса, обнаруженному экспериментально.
3. Для людвигита Cu_2FeVO_5 впервые проведён анализ существующих составов с помощью теоретико-группового анализа и расчётов в рамках модели косвенной связи, который помог установить, что основное магнитное состояние в значительной степени зависит от распределения ионов железа по кристаллографическим позициям. Для составов, когда ионы железа снимают преимущественно позицию $4e_1$, наиболее выгодной оказывается магнитная структура, схожая с магнитной структурой Fe_3VO_5 .
4. Впервые с помощью расчётов косвенных обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи объяснено увеличение температуры магнитного перехода в никель-марганцевых людвигитах при увеличении содержания никеля для $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$ по отношению к Ni_2MnVO_5 и сделано предположение о разбиении на подсистемы и неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3 для $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$.
5. Впервые для котоита никеля $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ проведены первопринципные расчёты физических свойств. Расчёты зонной структуры показали, что соединение является диэлектриком, и прямое обменное взаимодействие в соединении не будет эффективным. Вычислены магнитные моменты, их значения близки к номинальным $2 \mu_B$. При учёте спин-орбитального взаимодействия получена наиболее выгодная

ориентация магнитных моментов вдоль кристаллографической оси c , что согласуется с экспериментальными данными. Вычислены энергии различных магнитоупорядоченных состояний, что позволило осуществить оценку значений косвенных обменных взаимодействий между ионами никеля в рамках первой координационной сферы и обменных взаимодействий между ионами никеля в рамках второй координационной сферы. Установлено, что величины обменных взаимодействий в двух координационных сферах имеют один порядок, и имеет место конкуренция между ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Выявлено, что вклад обменных взаимодействий в двух координационных сферах важен при установлении магнитного упорядочения в соединении. На основе полученных результатов сделано предложение, что обменные взаимодействия в рамках второй координационной сферы ответственны за увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической. Выявлено, что наименьшей энергией обладает магнитная структура с ячейкой $2a \times b \times 2c$, такая же структура была экспериментально определена для оксибората кобальта со структурой котоита в экспериментальной работе с помощью рассеивания нейтронов, для оксибората никеля со структурой котоита была установлена магнитная ячейка, однако, направления магнитных моментов на ионах экспериментально ранее не были установлены.

3. Научная и практическая значимость

В данной диссертационной работе исследуются свойства квазинизкоразмерных магнетиков на основе оксиборатов переходных металлов. Объектами выступают оксибораты структурных типов котоита $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, и людвигита: $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 , Ni_2MnBO_5 , Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 , в которых имеются квазинизкоразмерные структурные элементы: зигзагообразные стенки в людвигите и цепочки в котоите. Таким образом, кристаллическая структура допускает возникновение низкоразмерного магнетизма и во многом определяет магнитное состояние этих соединений. По результатам исследований обнаружено, что конкуренция обменных взаимодействий приводит к сильной фрустрации обменных связей и разнообразию магнитных состояний: дальний магнитный порядок, возникновение независимых магнитных подсистем, спиновое стекло.

Таким образом, настоящее исследование представляет научный интерес с точки зрения фундаментальной физики. Полученные результаты могут найти применение в квантовой

криптографии (Gisin, et al., 2002), квантовой памяти (Sangouard, et al., 2011) и использоваться при создании квантовых компьютеров и магнитных сенсоров.

4. Положения, выносимые на защиту

1. Проведённый теоретико-групповой анализ показал, что низкотемпературная магнитная фаза в людвигите Fe_3VO_5 может быть описана неприводимым представлением τ_3 .
2. Неравномерное распределение иона германия в позиции 4g и конкурирующие косвенные обменные взаимодействия в $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{VO}_5)_2$ могут приводить к формированию ферромагнитных и антиферромагнитных областей, что в свою очередь приводит к обменному смещению петель гистерезиса, обнаруженному экспериментально.
3. В людвигите Cu_2FeVO_5 основное магнитное состояние в значительной степени зависит от распределения ионов железа по позициям. Для составов, когда ионы железа снимают преимущественно позицию $4e_1$, наиболее выгодной оказывается магнитная структура, схожая с магнитной структурой Fe_3VO_5 .
4. В людвигитах Ni_2MnVO_5 и $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$ увеличение содержания никеля приводит к усилению фрустраций, что вероятно приводит к разбиению на подсистемы и неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3. Вследствие чего температура магнитного перехода повышается на 15 К.
5. Учёт обменных взаимодействий второй координационной сферы в котоите $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, которые являются антиферромагнитными приводит к увеличению магнитной ячейки относительно кристаллографической. Магнитная структура с ячейкой $2a \times b \times 2c$ имеет самую низкую энергию и согласуется с экспериментальными данными.

6. Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов.

В том числе:

1. Актуальные проблемы авиации и космонавтики, Красноярск, 2011.
2. Молодежь и наука, Красноярск, 2011.
3. Решетнёвские чтения, Красноярск, 2011.
4. Актуальные проблемы авиации и космонавтики, Красноярск, 2012.
5. Всероссийская научная конференция студентов-физиков, Красноярск, 2012.
6. Молодёжь и наука, Красноярск, 2012.
7. VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism, Krasnoyarsk, 2016.
8. 20-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza, 2016.

9. 24th WIEN2k – WORKSHOP L/APW+lo calculations with the WIEN2k code, Vienna, 2017.
10. Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, 2017.
11. Конкурс-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН для молодых учёных, аспирантов и студентов, Красноярск, 2017.
12. XX Конференция молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 2017.

7. Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 23 работах, в том числе 10 статей в рецензируемых журналах, 13 работ в трудах конференций.

8. Личный вклад автора

Заключается в расчёте интегралов обменного взаимодействия в рамках модели косвенной связи и на основе первопринципных расчётов энергий различных спиновых конфигураций оксиборатов, проведении теоретико-группового анализа и обобщении полного набора экспериментальных и теоретических данных, а также интерпретации полученных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура работы. Диссертация состоит из введения; обзора литературы, в котором рассмотрены особенности кристаллической структуры, основные магнитные, термодинамические и электронные свойства оксиборатов со структурой людвигита и котоита, методы исследования; трёх глав, где выполнен теоретико-групповой анализ, расчёт и анализ косвенных обменных взаимодействий и результаты первопринципных расчётов энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний исследуемых соединений; заключения с основными выводами, списком публикаций, благодарностями и списком цитируемой литературы. Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, включая 51 таблицу и 80 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 133 наименования.

Во введении приводится обоснование актуальности темы, формулируются основные цели и дается краткая характеристика работы.

В обзоре дан краткий аналитический обзор известных экспериментальных и теоретических данных исследований оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита и котоита. Рассмотрены основные особенности кристаллической структуры, описаны магнитные, электронные и термодинамические свойства. Приведено описание основных магнитных состояний, реализующихся в кристаллах данных соединений.

Проанализированы предложенные в литературе модели теоретических и экспериментальных магнитных структур. Сформулированы основные задачи исследования и проведён обзор методов расчета физических свойств исследуемых соединений. Описываются существующие в настоящее время первопринципные и полуэмпирические методы расчета физических свойств кристалла, излагаются их достоинства и недостатки. Обосновывается выбор метода расчета и объектов исследования.

В первой главе изложены результаты теоретико-группового анализа людвигитов Fe_3VO_5 , твёрдого раствора $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, медного людвигита с добавлением марганца Cu_2MnVO_5 и железа Cu_2FeVO_5 , котоитов $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$.

Теоретико-групповой анализ показал, что магнитная структура Fe_3VO_5 описана в двух разных магнитных представлениях для магнитных подсистем 3-1-3 ($\tau_7(\tau_3)$) и 4-2-4 (τ_6).

Построены возможные магнитные структуры для полностью неупорядоченного и различных случаев упорядочения магнитных ионов в кристалле $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$. Поскольку в реальном кристалле магнитные ионы в позиции 4g располагаются случайным образом, то возможно образование локального или ближнего порядка в небольших областях кристалла. Упорядочения Ni и Ge в позиции 4g даже после длительного отжига не наблюдается, что подтверждается результатами рентгеновских исследований кристаллической структуры. Как показали результаты расчёта, если упорядочение происходит в рамках одной кристаллографической ячейки, то направления магнитных моментов либо лежат в плоскости xy , либо направлены вдоль оси z . В случае удвоенной ячейки различные типы упорядочения магнитных ионов дают более сложную картину: для всех представлений в этом случае магнитный момент для некоторых ионов имеет все три компоненты. Поскольку в реальном кристалле могут встречаться области с различным типом упорядочения в позиции 4g, то реальная магнитная структура будет довольно сложной и зависеть от распределения магнитных ионов в позиции 4g.

Проанализирована структура медного людвигита с добавлением марганца Cu_2MnVO_5 и железа Cu_2FeVO_5 , выявлено сохранение основного мотива структуры людвигита при понижении симметрии кристалла из-за искажения кислородных октаэдров ионов меди. Установлено, что неприводимые представления τ_1, τ_3 дают магнитное упорядочение только для положений 3 и 4, соответствующих кристаллографическим позициям $4e_1, 4e_2$ элементарной ячейки. Если предположить, что магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, что следует из результатов XMCD исследований, то магнитный переход в Cu_2MnVO_5 скорее всего связан с неприводимым представлением τ_4 . Для Cu_2FeVO_5 , в рамках одного магнитного перехода магнитное упорядочение может быть связано с неприводимыми представлениями τ_2 и τ_4 , что соответствует упорядочению в Fe_3VO_5 (Attfield, et al., 1992; Bordet, et al., 2009). В

реальности структура Cu_2FeVO_5 может быть сложнее из-за химической неупорядоченности ионов Fe в кристаллической структуре, при которой Fe может находиться в различных кристаллографических позициях.

Во второй главе приводятся результаты расчётов обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи для людвицитов $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, Cu_2MnVO_5 , для Cu_2FeVO_5 при различных распределениях ионов железа по позициям, для двух составов никель-марганцевого людвигита - Ni_2MnVO_5 и $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5$, монометаллических Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 , а также котиитов $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$.

Проведён анализ структуры и полуэмпирический расчёт косвенных обменных взаимодействий для $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{VO}_5)_2$. Установлено, что он является материалом без четко определенного магнитного упорядочения. В этом материале присутствуют конкурирующие обменные взаимодействия. Поскольку немагнитные ионы германия и магнитные ионы никеля в одной из позиций расположены разупорядочено, в подсистеме 1 могут возникать области с антиферромагнитным упорядочением (богатые никелем) или ферромагнитным упорядочением (богатые германием) (Рисунок 1), что может являться причиной обменного смещения петель гистерезиса, обнаруженного экспериментально.

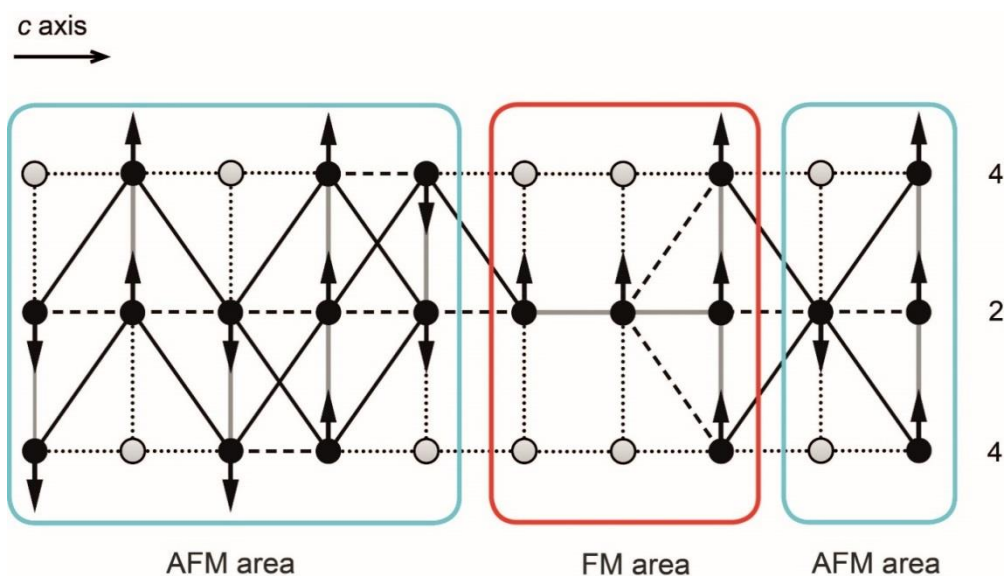


Рисунок 1. Ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченные участки в подсистеме I. Темные круги - ионы Ni. Пустые круги представляют собой ионы Ge. Серые сплошные линии показывают ферромагнитные обменные взаимодействия. Черные сплошные линии показывают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Пунктирные линии показывают фрустрированные взаимодействия.

В результате расчета обменных взаимодействий установлено, что в людвигите Cu_2MnVO_5 существует конкуренция обменных взаимодействий, а некоторые обменные взаимодействия близки к нулю (Рисунок 2). В предлагаемой магнитной структуре существуют фрустрированные взаимодействия, которые могут привести к разложению на подсистемы. Наличие почти нулевых взаимодействий может привести к тому, что одна из подрешеток или подсистем будет слабо связана с остальными или не полностью упорядочена.

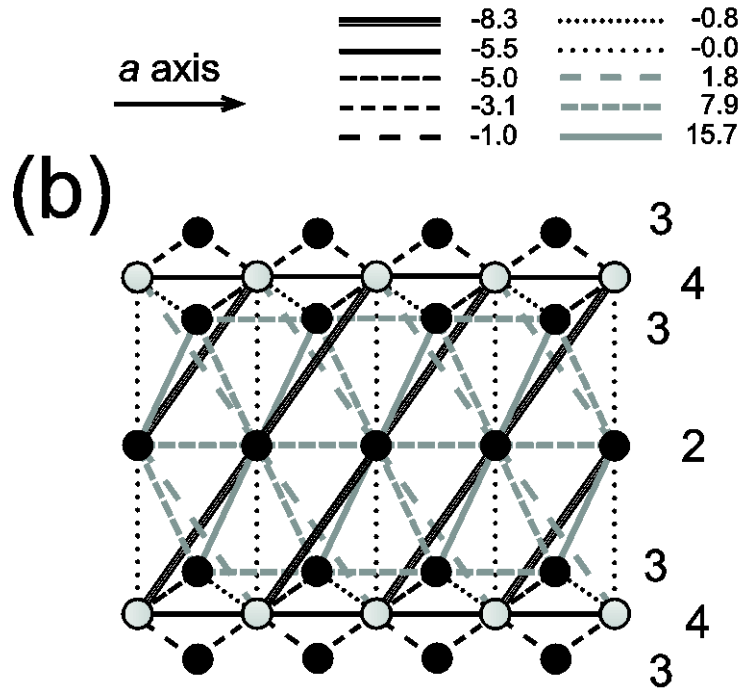


Рисунок 2. Обменные взаимодействия в обоих типах 3LL. (b) - обменные взаимодействия в 3LL первого типа и связь с ионом в положении 3.

Проведённый анализ возможных магнитных структур в рамках модели Андерсона-Завадского для Cu_2FeVO_5 при различных распределениях ионов железа по позициям показал, что для составов, когда ионы железа занимают преимущественно позицию $4e_1$, наиболее выгодной оказывается магнитная структура, схожая с той, что была получена Борде для Fe_3VO_5 (Bordet, et al., 2009). Когда ионы железа занимают преимущественно позицию $2c$, наиболее выгодными оказываются две магнитные структуры, энергии которых сильно зависят от взаимной ориентации магнитных моментов в подсистемах. В этом случае наиболее вероятно упорядочение в один этап, что согласуется с результатами экспериментальных данных (Petrakovsky, et al., 2009).

В результате расчётов обменных интегралов в рамках модели косвенной связи для Ni_2MnVO_5 и $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5$ выявлены сильные конкурирующие антиферромагнитные

взаимодействия, которые приводят к фрустрациям в магнитной структуре исследуемых соединений. Предложена модель магнитной структуры для обоих составов.

Расчет обменных взаимодействий показал, что при увеличении концентрации никеля усиливаются фрустрации в треугольных группах 3-4-3 и 1-4-1 (Рисунок 3), что может приводить к возникновению неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3. (Таблица 1).

Таблица 1. Энергии различных магнитоупорядоченных структур двух составов.

2a	2d	4g	4h	Тип	No.	$E(\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5; 0^\circ)/\text{u.c., K}$	$E(\text{Ni}_2\text{MnBO}_5; 0^\circ)/\text{u.c., K}$	$E(\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5; 60^\circ)/\text{u.c., K}$	$E(\text{Ni}_2\text{MnBO}_5; 60^\circ)/\text{u.c., K}$	$E(\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5; 90^\circ)/\text{u.c., K}$	$E(\text{Ni}_2\text{MnBO}_5; 90^\circ)/\text{u.c., K}$	$\mu_{\text{eff/mol}}$
↓↓	↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	FIM	1	-252	-253	-155	-149	-58	-45	-0,42
↑↑	↑↓	↑↑↓↓	↓↓↑↑	AFM	1	-228	-235	-150	-147	-72	-59	0
↑↑	↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	FIM	2	-194	-186	-129	-119	-65	-52	0,5800
↑↑	↑↓	↑↓↓↓	↑↓↑↑	AFM	2	-168	-170	-107	-104	-47	-37	0,79
↑↑	↑↓	↑↓↓↓	↓↓↑↑	FIM	3	-179	-180	-124	-118	-69	-56	-1
↑↑	↓↓	↑↓↓↓	↑↓↑↑	FIM	4	-168	-170	-107	-104	-47	-37	-0,21
↓↓	↑↑	↓↓↓↓	↑↑↑↑	FIM	5	-165	-172	-90	-90	-15	-8	0,58
↑↑	↓↓	↓↓↓↓	↓↑↑↑	FIM	6	-163	-160	-103	-97	-44	-34	-1,21
↓↓	↓↓	↓↓↓↑	↑↑↑↓	FIM	7	-160	-163	-100	-97	-40	-30	-1,21
↓↓	↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	FIM	8	-156	-153	-96	-90	-37	-27	-2,21

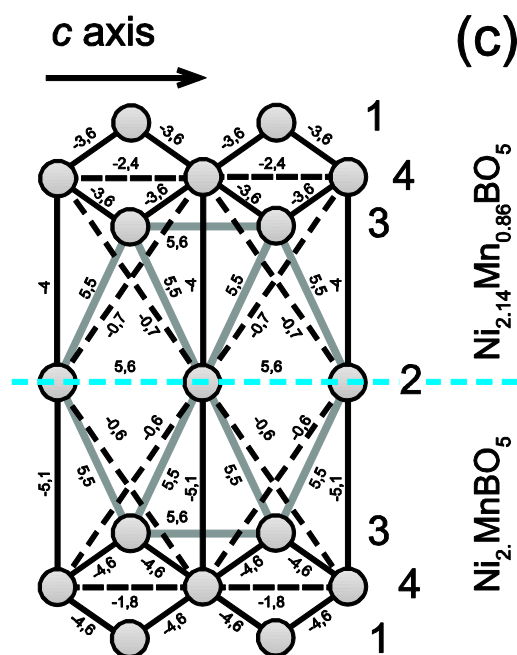


Рисунок 3. (c) – сравнение величин обменов в треугольных группах для двух составов.

Проведено теоретическое исследование магнитных структур Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 путём сочетания симметрических и эмпирических подходов. Были рассмотрены различные коллинеарные спиновые структуры, включая ферромагнитное, антиферромагнитное и димерное расположение в триаде 4-2-4. Установлено, что ферромагнитная спиновая конфигурация имеет наименьшую суммарную энергию среди рассмотренных и соответствует данным нейтронографии (Bordet, et al., 2009). Обнаружено усиление ферромагнитного вклада в суперобменные взаимодействия в Co_3VO_5 по сравнению с Fe_3VO_5 . В Fe_3VO_5 антиферромагнитные суперобменные взаимодействия между двумя спиновыми лестницами сильно фрустрированы из-за треугольного расположения ионов железа. Чтобы уменьшить фрустрации, магнитные моменты в двух магнитных подсистемах, ориентируются ортогонально. Мы рассмотрели два случая спинового состояния для Co^{3+} в людвигите Co_3VO_5 и обнаружили, что фрустрации обменных взаимодействий существуют, когда Co^{3+} ионы находятся в состоянии высокого спина и исчезают, когда Co^{3+} ионы находятся в состоянии низкого спина.

Выполнен расчет обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи для котоитов $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Расчёт показал, что в обоих соединениях, существует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями. В кристалле $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, наблюдается сильная анизотропия магнитных свойств. Однако имеющихся экспериментальных и теоретических данных еще недостаточно для установления магнитной структуры исследуемых соединений и описания всех особенностей, в частности из-за сильной

анизотропии в парамагнитной фазе и роста намагниченности ниже 5 К. Уточнение магнитной структуры и механизмов фазовых переходов в этих соединениях требуют дополнительных исследований.

В третьей главе изложены результаты первопринципных расчётов энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний котоита $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$.

Расчеты зонной структуры показали, что материал является диэлектриком, а прямое обменное взаимодействие в соединении неэффективно.

Расчитанные магнитные моменты близки к номинальному значению $2 \mu_B$.

Учет спин-орбитального взаимодействия дает наиболее выгодную ориентацию вдоль оси c , которая согласуется с экспериментальными данными.

Используя энергии различных магнитоупорядоченных состояний, мы оценили величины косвенных обменных взаимодействий в рамках первой (I_1 - I_4) и второй (I_5 - I_8) координационной сферы (Таблица 2). Величины обменных взаимодействий первой и второй координационной сферы имеют один и тот же порядок величины. В системе присутствует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями. Вклад обменных взаимодействий первой и второй координационной сферы важен в формировании магнитного порядка. Вероятно, что именно антиферромагнитные обменные взаимодействия второй координационной сферы ответственны за увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической.

Проведены расчеты энергии различных типов магнитного упорядочения. В случае, когда магнитные моменты в лентах ориентированы ферромагнитно, а ленты относительно друг друга антиферромагнитно наиболее выгодно упорядочение, изображенное на (Рисунок 4). Такой тип упорядочения был предложен в работе (Newnham, et al., 1965), однако, экспериментально не удалось установить направления магнитных моментов на ионах никеля.

Таблица 2. Пересчитанные значения обменных взаимодействий с учётом вклада супер-суперобменных взаимодействий в энергию

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
I_n (K)	2,67	-6,36	-0,11	8,36	2,45	-2,14	-3,48	2,80

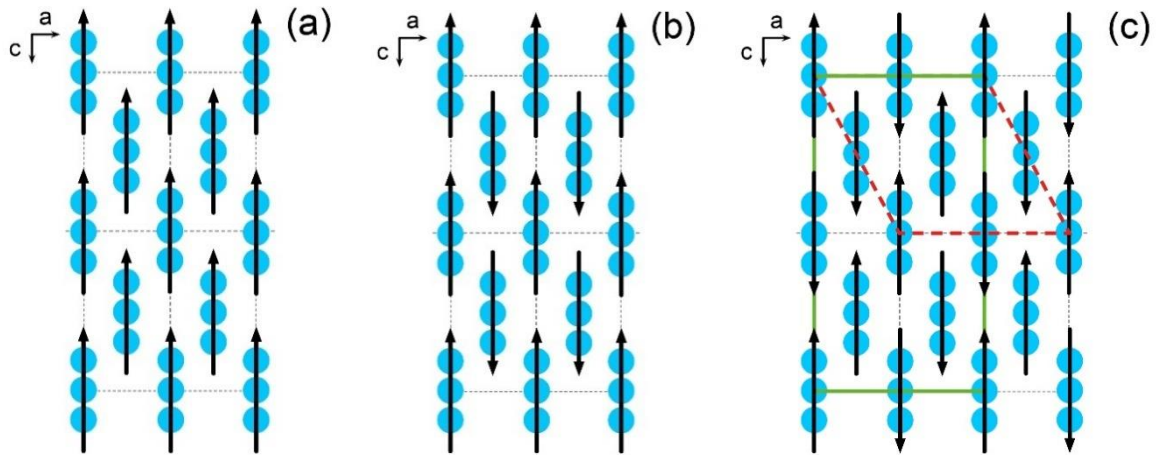


Рисунок 4. Различные типы магнитного упорядочения при ферромагнитном упорядочении внутри треугольных лент.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Впервые выполнено теоретическое исследование ряда оксидов переходных металлов со структурами людвигита и котоита. С использованием методов теоретико-группового анализа, модели косвенной обменной связи и первопринципных расчётов физических свойств предложена модель магнитной структуры исследуемых соединений. Наиболее значимые результаты работы:

1. В людвигите $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$ распределение ионов германия и никеля в позиции 4g существенно влияет на магнитное упорядочение из-за существующих в системе конкурирующих обменных взаимодействий. В областях, насыщенных германием, вероятнее всего возникнет ферромагнитное упорядочение, а в областях насыщенных никелем антиферромагнитное упорядочение. Существование таких областей может приводить к возникновению обменного смещения петель гистерезиса, что наблюдалось в эксперименте.
2. В людвигите Cu_2MnBO_5 существует значительная конкуренция обменных взаимодействий, ряд обменных взаимодействий близки к нулю. По-видимому, фрустрации в магнитной системе приводят к разбиению магнитной системы на подсистемы, а наличие почти нулевых взаимодействий приводит к тому, что одна из подрешёток или подсистем будет слабо связана с остальными и не полностью упорядочена, что подтверждается экспериментальными данными дифракции нейтронов.

3. В людовигите Cu_2FeVO_5 магнитный порядок сильно зависит от распределения ионов железа по позициям. Для составов, когда ионы железа занимают преимущественно позицию $4e_1$, наиболее выгодной оказывается магнитная структура, схожая с той, что была получена для Fe_3VO_5 . Когда ионы железа занимают преимущественно позицию $2c$, наиболее выгодными оказываются две магнитные структуры, энергии которых сильно зависят от взаимной ориентации магнитных моментов в подсистемах. В этом случае наиболее вероятно упорядочение в один этап, что согласуется с результатами экспериментальных данных.
4. В соединениях Ni_2MnVO_5 и $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5$ выявлены сильные конкурирующие антиферромагнитные взаимодействия, которые приводят к фрустрациям в магнитной структуре исследуемого соединения. При увеличении содержания никеля в соединении фрустрации в треугольных группах 3-4-3 и 1-4-1 усиливаются, что может приводить к неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3.
5. В котоите $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ величины косвенных обменных взаимодействий в первой и второй координационной сфере имеют один и тот же порядок, кроме того, существует конкуренция между этими обменными взаимодействиями. Вклад обменных взаимодействий второй координационной сферы очень важен при формировании магнитного порядка. Вероятно, что именно эти антиферромагнитные взаимодействия ответственны за увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической. Магнитная структура с ячейкой $2a \times b \times 2c$ имеет самую низкую энергию, что согласуется с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов.

ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ

1. L. N. Bezmaternykh, S. N. Sofronova, N. V. Volkov, E. V. Eremin, O. A. Bayukov, I. I. Nazarenko and D. A. Velikanov Magnetic properties of $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystals // *Physica Status Solidi b*. – 2012. - vol. 249. - no. 8. - pp. 1628-1633.
2. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур твёрдого раствора $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_3)_2$ // *Вестник СибГАУ*. – 2013. - т. 47. - № 1. - pp. 63-68.
3. E. Moshkina, S. Sofronova, A. Veligzhanin, M. Molokeev, I. Nazarenko, E. Eremin and L. Bezmaternykh Magnetism and structure of Ni_2MnVO_5 ludwigite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. - vol. 402. - pp. 69-75.
4. S. N. Sofronova, L. N. Bezmaternykh, E. V. Eremin, I. I. Nazarenko, N. V. Volkov, A. V. Kartashev and E. M. Moshkina The superexchange interactions and magnetic ordering in

- low-dimensional ludwigite $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. - vol. 401. - p. 217–222.
5. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko, Y. Seryotkin, S. Nepijko, V. Ksenofontov, K. Medjanik, A. Veligzhanin and L. Bezmaternykh Crystal growth, structure, magnetic properties and theoretical exchange interaction calculations of Cu_2MnBO_5 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. - vol. 420. - pp. 309-316.
 6. S. Sofronova and I. Nazarenko Ludwigites: From natural mineral to modern solid solutions // *Crystal Research and Technology*. – 2017. - vol. 52. - no. 4. - p. 1600338.
 7. И. И. Назаренко, С. Н. Софронова и Е. М. Мошкина Зависимость магнитного упорядочения от распределения ионов железа в людвигите Cu_2FeBO_5 // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2018. - vol. 153. - no. 5. - pp. 809-819.
 8. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko, A. Veligzhanin, M. Molokeev, E. Eremin and L. Bezmaternykh Chemical disorder reinforces magnetic order in ludwigite $(\text{Ni},\text{Mn})_3\text{BO}_5$ with Mn^{4+} inclusion // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. - vol. 465. - pp. 201-210.
 9. Y. V. Knyazev, N. V. Kazak, I. I. Nazarenko, S. N. Sofronova, N. D. Rostovtsev, J. Bartolome, A. Arauzo and S. G. Ovchinnikov Effect of the magnetic frustrations on magnetism Fe_3BO_5 and Co_3BO_5 ludwigites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. - vol. 474. - pp. 493-500.
 10. S. N. Sofronova, I. I. Nazarenko Super-superexchange influence on magnetic ordering in $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ kotoite // *Physica Status Solidi b*. - 2019. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900060>
 11. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур никелевого котоита // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*, Красноярск. - 2011.
 12. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Молодежь и наука*, Красноярск. - 2011.
 13. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{BO}_3)_2$ // *Решетнёвские чтения*, Красноярск. - 2011.
 14. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур твёрдого раствора $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{BO}_3)_2$ // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*, Красноярск. - 2012.
 15. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Исследование магнитной структуры $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ с помощью теоретико-группового анализа // *Всероссийская научная конференция студентов-физиков*, Красноярск. - 2012.

16. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Исследование магнитной структуры $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{BO}_3)_2$ // Молодёжь и наука, Красноярск. - 2012.
17. I. Nazarenko and S. Sofronova $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$ Magnetic Properties Theoretical Study // VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism, Krasnoyarsk. - 2016.
18. S. Sofronova, I. Nazarenko, A. Veligzhanin and Y. Seryotkin Crystal structure and exchange interactions of Cu_2MnBO_5 // Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism, Krasnoyarsk. - 2016.
19. N. Kazak, Y. Knyazev, I. Nazarenko, S. Sofronova, M. Platunov and S. Ovchinnikov Role of frustrations in magnetic properties of Fe_3BO_5 ludwigite // 20-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza. - 2016.
20. I. Nazarenko и S. Sofronova, E. Moshkina Nickel and Cobalt Kotoite Magnetic Properties Study // 24th WIEN2k – WORKSHOP L/APW+lo calculations with the WIEN2k code, Vienna. - 2017.
21. I. I. Nazarenko and S. N. Sofronova The nickel-manganese ludwigite magnetic properties study // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow. - 2017.
22. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Исследование магнитных свойств никель-марганцевого людвигита // Конкурс-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН для молодых учёных, аспирантов и студентов, Красноярск. - 2017.
23. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Исследование магнитных свойств никель-марганцевого людвигита // XX Конференция молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск. - 2017.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Sahling, G. Remenyi, C. Paulsen, P. Monceau, V. Saligrama, C. Marin, A. Revcolevschi, L. P. Regnault, S. Raymond and J. E. Lorenzo Experimental realization of long-distance entanglement between spins in antiferromagnetic quantum spin chains // Nature Physics. – 2016. - vol. 11. - no. 3. - p. 255–260.
- [2] S. Loth, K. von Bergmann, M. Ternes, A. F. Otte, C. P. Lutz and A. J. Heinrich Controlling the state of quantum spins with electric currents // Nature Physics. – 2020. - vol. 6. - no. 5. - p. 340–344.
- [3] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel and H. Zbinden Quantum cryptography // Reviews of Modern Physics. – 2002. - vol. 74. - no. 1. - p. 145.
- [4] N. Sangouard, C. Simon, H. de Riedmatten and N. Gisin Quantum repeaters based on atomic ensembles and linear optics // Reviews of Modern Physics. – 2011. - vol. 83. - no. 1. - p. 33.

- [5] J. P. Attfield, J. F. Clarke and D. A. Perkins Magnetic and crystal structures of iron borates // *Physica B: Condensed Matter*. – 1992. - Vols. 180-181. - pp. 581-584.
- [6] P. Bordet and E. Suard Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study // *Physical Review B*. – 2009. - vol. 79. - p. 144408.
- [7] G. A. Petrakovsky, L. N. Bezmaternykh, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, O. A. Bayukov and M. Schneider Magnetic Properties of Ludwigite Monocrystals Cu_2MBO_5 (M = Fe^{3+} , Ga^{3+}) // *Solid State Physics*. – 2009. - vol. 51. - no. 10.
- [8] R. Newnham , M. Redman und R. Santoro Neutron-diffraction study of $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1965. - Bd. 121. - Nr. 1-6. - pp. 418-424.