

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Обособленное подразделение

«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОС-
СИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Назаренко Илья Иванович

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

01.04.07 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Софронова Светлана Николаевна

КРАСНОЯРСК, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР.....	7
1.1. Обзор соединений.....	7
1.1.1. Людвициты.....	8
1.1.2. Котоиты.....	34
1.1.3. Выбор объектов исследования и постановка задачи.....	36
1.2. Обзор теоретико-группового анализа.....	38
1.2.1. Основы теории групп.....	38
1.2.2. Теоретико-групповой анализ магнитных структур.....	41
1.3. Обзор модели косвенного обмена Андерсона-Завадского.....	41
1.4. Обзор первопринципных методов расчёта свойств твёрдых тел.....	43
1.4.1. Теория функционала плотности.....	44
1.4.2. Метод псевдопотенциала.....	53
1.4.3. Метод присоединённых плоских волн.....	56
1.4.4. Метод линеаризованных присоединённых плоских волн (ЛППВ).....	61
1.4.5. Метод присоединённых плоских волн с локальными орбиталями (ППВ+ло).....	64
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	66
2.1. Теоретико-групповой анализ соединений со структурой людвицита.....	66
2.1.1. Людвициты Fe_3VO_5 , Co_3VO_5	67
2.1.2. Людвицит $Ni_5GeV_2O_{10}$	73
2.1.3. Людвицит Cu_2MnVO_5	93
2.1.4. Людвицит Cu_2FeVO_5	95
2.1.5. Котоиты $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$	98
2.1.6. Выводы к главе.....	100
2.2. Расчёт косвенных обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи.....	101

2.2.1. Людвицит $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$	101
2.2.2. Людвициты Ni_2MnVO_5 и $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$	109
2.2.3. Людвицит Cu_2MnVO_5	121
2.2.4. Людвицит Cu_2FeVO_5	131
2.2.5. Людвициты Fe_3VO_5 , Co_3VO_5	142
2.2.6. Котоиты $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$	154
2.2.7. Выводы к главе	160
2.3. Первопринципные расчёты энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний.....	162
2.3.1. Особенности кристаллической структуры котоитов	162
2.3.2. Параметры расчёта	163
2.3.3. Магнитная структура	163
2.3.4. Электронная структура.....	170
2.3.5. Выводы к главе	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	174
Публикации результатов диссертации	175
Труды конференций	176
Благодарность	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. 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 [1, 2], таким образом, определяя актуальность и значимость фундаментального исследования низкоразмерного магнетизма.

Цель. 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 с помощью теоретических методов исследования.

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 в широком структурном ряде при изовалентном и гетеровалентном замещениях. В работе, впервые проведено теоретическое исследование физических свойств оксиборатов с помощью первопринципных методов расчёта.

Научная и практическая значимость. В данной работе исследуются свойства сильно квазинизкоразмерных магнетиков на основе оксиборатов переходных металлов. Объектами выступают оксибораты структурных типов котоита: $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, и людвигита: $\text{Ni}_5\text{GeV}_2\text{O}_{10}$, Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 , $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5$, Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 , в которых имеются квазинизкоразмерные структурные элементы: зигзагообразные стенки в людвигите и цепочки в котоите. Таким образом, кристаллическая структура позволяет возникновение низкоразмерного магнетизма и определяет магнитное состояние этих соединений. По результатам исследований, конкуренция обменных взаимодействий приводят 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 [3], квантовой памяти [4] и использоваться при создании квантовых компьютеров и магнитных сенсоров.

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.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 23 работах, в том числе 10 статей в рецензируемых журналах, 5 работы в трудах международных конференций, 8 работы в трудах всероссийской конференции.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов. В том числе:

- Актуальные проблемы авиации и космонавтики, Красноярск, 2011.
- Молодежь и наука, Красноярск, 2011.
- Решетнёвские чтения, Красноярск, 2011.
- Актуальные проблемы авиации и космонавтики, Красноярск, 2012.
- Всероссийская научная конференция студентов-физиков, Красноярск, 2012.
- Молодёжь и наука, Красноярск, 2012.

- VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism, Krasnoyarsk, 2016.
- 20-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza, 2016.
- 24th WIEN2k – WORKSHOP L/APW+lo calculations with the WIEN2k code, Vienna, 2017.
- Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, 2017.
- Конкурс-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН для молодых учёных, аспирантов и студентов, Красноярск, 2017.
- XX Конференция молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 2017.

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.

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 списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, включая 51 таблицу и 80 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 133 наименования.

1. ОБЗОР

1.1. Обзор соединений

Оксибораты – семейство безводных соединений, в состав которых входят группы BO_3 . В настоящий момент известно более десяти структурных типов оксиборатов: варвикиты, людвигиты, котоиты, хантиты, кальциты, пиробораты и т.д. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Основной чертой оксиборатов является наличие в структуре низкоразмерных элементов: лестниц, зигзагообразных стенок, лент и т.п. [12] Эти структурные особенности оказывают большое влияние на физические свойства соединений. Удивительное разнообразие физических свойств в зависимости от состава демонстрируют оксибораты со структурой людвигита [13, 14, 15, 16]: зарядовое упорядочение, существование двух магнитных подсистем, упорядочивающихся при различных температурах в перпендикулярном направлении, квази-одномерный магнетизм, спин-стекольное состояние.

Искусственно получаемые оксибораты обладают рядом физических свойств, позволяющих рассматривать их в качестве кандидатов для применения в управляемых акустических фильтрах, детекторах ионизирующего излучения, генераторах и частотных преобразователях [17, 18].

Несмотря на разнообразие свойств оксиборатов, эти соединения характеризуются следующими общими свойствами: низкой симметрией кристалла (в основном моноклинной и орторомбической) и сложным составом элементарной ячейки, который обладает чисто ковалентными химическими связями в бор-кислородных анионных группах и относительно слабыми связями между катионами и соответствующими анионными группами. Данный факт способствует локализации носителей заряда и диэлектрическому основному состоянию.

Наличие неэквивалентных кристаллографических позиций и разных вероятностей их заполнения металлическими ионами одного и разных типов делает возможным появление различных типов магнитного упорядочения от дальнего порядка в гомометаллических оксиборатах [19, 20, 21] до состояния спинового стекла [22, 23].

Несмотря на то, что оксибораты со структурой людвигита активно исследуются, остаётся ещё много вопросов, на которые не получены ответы. Почему в Fe_3BO_5 две магнитные подсистемы упорядочиваются при различных температурах в перпендикулярных направлениях [13, 16]? Почему замена немагнитного иона с титана на олово в $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{BO}_5)_2$ и $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ приводит к кардинальному изменению магнитных свойств [24, 15]? В данной работе сделана попытка обобщить все известные экспериментальные и теоретические исследования и проанализировать

предлагаемые механизмы фазовых переходов в оксиборатах со структурой людовигита и котои-та.

1.1.1. Людовигиты

Кристаллическая структура людовигита относится к пространственной группе $Pbam$ (55) [13]. Общая химическая формула $Me^{+3}Me^{+2}_2BO_5$. Металлические ионы могут быть представлены как одним ионом с разной валентностью (гомометаллические) [13, 25, 16], так и разными ионами (гетерометаллические) [26, 27, 28, 25, 14, 24, 29, 15, 30, 31] [32, 33, 34, 35, 36]. Металлические ионы (двухвалентные – Mg, Ni, Zn, Co, Fe, трёхвалентные – Al, V, Cr, Mn, Fe, Ga, Co, четырёхвалентные – Mn, Sn, Ge, Zr, Ti, и даже пятивалентные –Sb, Nb), расположены в центрах координационных октаэдров из кислорода с общими краями. Ионы бора находятся в центрах координационных треугольников, каждый из углов которого является углом разных октаэдров. Структура соединённых октаэдров похожа на зигзагообразные стенки (Рисунок 1). Цифрами 1-4 обозначены неэквивалентные позиции металлического иона (Рисунок 1). Во всех соединениях M^{+3} , M^{+4} , M^{+5} предпочитает занимать позицию 4, реже позицию 2 (Таблица 1) [37].

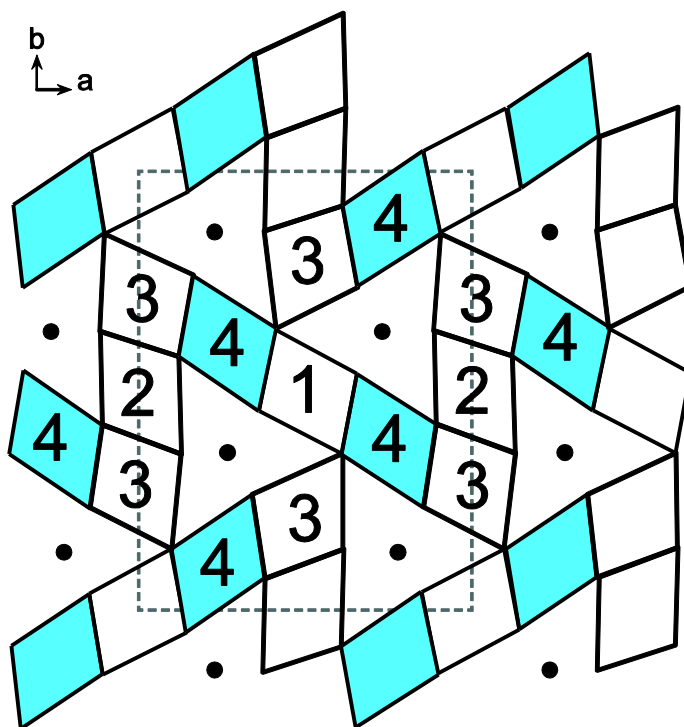


Рисунок 1. Схематическая структура людовигита спроецированная вдоль оси c . Точки в треугольниках – ионы В [14].

В структуре людвигита можно выделить отдельные структурные элементы – триады. Триады первого типа образованы металлическими ионами в позициях 4-2-4. Расстояния между металлическими ионами в позициях 2 и 4 минимальны во всех известных людвигитах, кроме этого, их октаэдры соединяются рёбрами основания так же, как и триады 4-2-4 в соседних ячейках (вдоль оси *c*), в результате образуется структура, напоминающая лестницу с тремя ногами. Ионы в позициях 1 и 3 образуют триады второго типа: 3-1-3, октаэдры этих ионов соединены вершинами, а расстояния между ионами наибольшие. Триады второго типа, соединяясь вдоль *c*, также образуют трёхногую лестницу.

В настоящее время получено большое количество соединений со структурой людвигита, их химический состав, синтез и кристаллографические параметры в значительной степени изучены. Однако, физические свойства большинства людвицитов изучены не так широко, мало работ, посвящённых теоретическому исследованию свойств людвицитов.

Таблица 1. Занятость октаэдрических позиций

Соединение	Заселённость (%) для M^{2+}			
	M1	M2	M3	M4
$Mg_{2.11}Al_{0.31}Fe_{0.53}Ti_{0.05}Sb_{0.01}BO_5$ [38]	42,5	73,8	87,2	87,2
$Mg_{1.92}Ti_{0.02}Fe_{0.65}Al_{0.41}BO_5$ [5]	0,0	83,5	100,0	100,0
$Mg_{1.988}Ti_{0.21}Fe_{0.702}Al_{0.10}BO_5$ [39]	15,0	67,6	100,0	100,0
$Mg_{1.76}Fe_{1.22}Al_{0.02}BO_5$ [40]	0,0	44,3	99,0	99,0
$Mg_{1.98}Mn_{0.78}Fe_{0.22}Al_{0.02}BO_5$ [41]	0,0	92,0	100,0	100,0
$Mg_{1.93}Mn_{1.07}BO_5$ [42]	27,4	65,4	90,2	86,0
Mg_2FeBO_5 [43]	0,0	100,0	100,0	100,0
Mg_2InBO_5 [37]	21,4	80,8	92,0	92,4
$Mg_{2.5}Ti_{0.5}BO_5$ [44]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Co_{2.1}Al_{0.9}BO_5$ [32]	54,4	59,2	85,0	78,8
Co_2FeBO_5 [14]	0,0	100,0	100,0	100,0
$Co_{2.5}Mn_{0.5}BO_5$ [45]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Co_{2.5}Sn_{0.5}BO_5$ [45]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Co_{2.5}Ti_{0.5}BO_5$ [15]	52,0	100,0	100,0	70,0
$Zn_{2.5}Mn_{0.5}BO_5$ [46]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Ni_{2.5}Ti_{0.5}BO_5$ [34]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Ni_{2.5}Mn_{0.5}BO_5$ [36]	50,0	100,0	100,0	100,0
$Ni_{2.5}Ge_{0.5}BO_5$ [35]	50,0	100,0	100,0	100,0

Соединение	Заселённость (%) для M^{2+}			
	M1	M2	M3	M4
$Ni_{2.5}Zr_{0.5}BO_5$ [35]	50,0	100,0	100,0	100,0
Ni_2GaBO_5 [31]	0,0	100,0	100,0	100,0
Ni_2FeBO_5 [47]	38,1	61,5	85,6	91,2
Ni_2AlBO_5 [32]	35,8	65,2	89,0	85,2
Ni_2CrBO_5 [33]	12,0	89,0	94,0	100,0
Ni_2VBO_5 [33]	25,0	90,0	94,0	72,0

Природный минерал людвигита. Природный минерал Mg_2FeBO_5 является родоначальником семейства людвигитов, которое получило своё название в честь Эрнста Людвига впервые проанализировавшего этот минерал в 1874 г. В наше время это соединение также активно исследовалось, результаты приведены в работах [48, 43, 49, 6, 50, 26].

Людвигит Mg_2FeBO_5 содержит всего один магнитный ион – Fe^{3+} , который занимает позицию 4 и образует линейные цепочки, отделённые друг от друга немагнитными ионами Mg^{2+} . Эти цепочки можно рассматривать как квазиодномерную Гейзенберговскую систему с сильными короткодействующими внутриподрешётчными антиферромагнитными суперобменными взаимодействиями (~ -15 К [26]), в которой постепенно возникает локальное короткодействующее антиферромагнитное упорядочение спинов.

Межцепочечное обменное взаимодействие может осуществляться посредством суперсуперобмена Fe-O-B-O-Fe. При понижении температуры эти малые, но не пренебрежимо малые межцепочечные взаимодействия приводят к возникновению фрустраций и заморозке динамики спинов. Поведение свойств характерное для состояния спинового стекла наблюдалось в этом соединении ниже 10 К методами нейтронной дифракции и Мёссбауэровской спектроскопии [13, 27, 28].

Таким образом, Mg_2FeBO_5 является интересной модельной системой, в которой в разных температурных диапазонах существует квази-одномерный магнетизм и состояние спинового стекла.

Гомометаллические людвигиты. Железный людвигит. Наиболее изученным соединением в настоящее время является людвигит Fe_3BO_5 , который занимает особое положение среди всех исследованных людвигитов. Уникальной особенностью Fe_3BO_5 является наличие структурного перехода, зарядового упорядочения и двух магнитных подсистем, которые упорядочиваются при различных температурах в перпендикулярных направлениях.

При температурах выше комнатной Fe_3VO_5 обладает кристаллической структурой людовигита и относится к пространственной группе $Pbam$ (55) [13]. В высокотемпературной фазе разновалентные ионы железа (Fe^{+2} и Fe^{+3}) не локализованы в определённых позициях, за исключением иона Fe^{+2} в позиции 1 и 3. Триада первого типа 4-2-4 представляет собой три локализованных иона Fe^{+3} со спином $5/2$, которые делят один дополнительный электрон [51].

Наблюдаемый при 283 К структурный переход, связан с локализацией дополнительного электрона в одной из пар $\text{Fe}(2)\text{-Fe}(4)$, что приводит к искажению трёхногих лестниц и удвоению кристаллической ячейки вдоль оси c (Рисунок 2) [13]. Структурный переход сопровождается аномалией намагниченности и изменением наклона удельного сопротивления и, по-видимому, имеет электронное происхождение, связанное с образованием димеров, т.е. это пайерлсовская или спин-пайерлсовская неустойчивость. Теоретическое исследование, выполненное в работе [52], показало, что в трёхногих лестницах могут возникать волны зарядовой плотности, приводящие к подобным искажениям решётки.

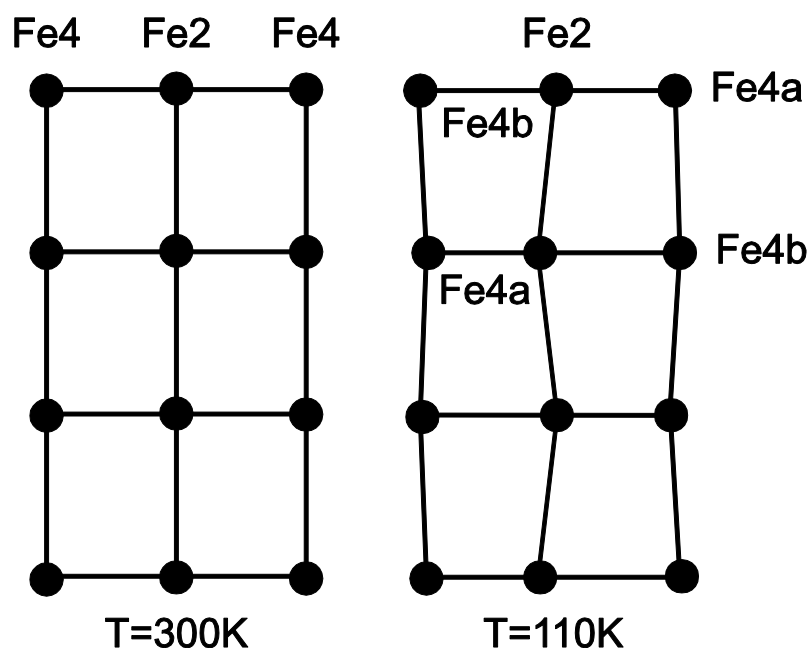


Рисунок 2. Структурное упорядочение лестниц $\text{Fe}(4)\text{-Fe}(2)\text{-Fe}(4)$ выше и ниже структурного фазового перехода в Fe_3VO_5 [13].

Магнитное упорядочение в Fe_3VO_5 наступает в два этапа: сначала при 112 К происходит упорядочение моментов Fe в искривлённых лестницах, образованных триадами 1 – подсистема 1 (Рисунок 7), затем при 74 К происходит упорядочение в триадах второго типа – подсистема 2. На температурной зависимости теплоёмкости (Рисунок 3) наблюдается две аномалии: первая, в

районе 112 К небольшая и размытая, что также свидетельствует в пользу частичного упорядочения магнитных моментов, вторая аномалия в районе 74 К имеет классическую λ -образную форму, что свидетельствует о переходе в полностью магнитоупорядоченное состояние [53]. Как показали исследования методом дифракции нейтронов, упорядочение магнитных моментов в подсистеме 1 и 2 ортогонально.

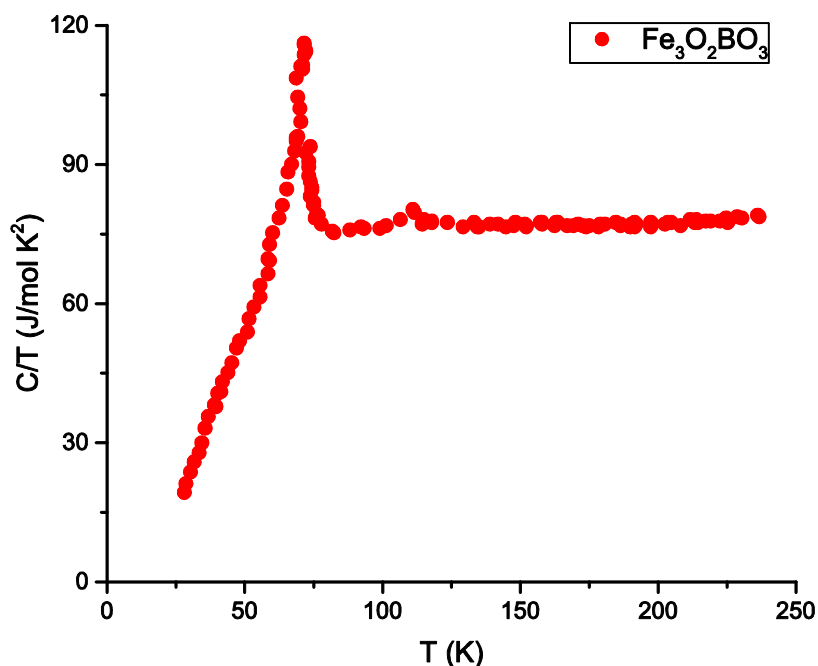


Рисунок 3. Теплоёмкость как функция температуры для Fe людовигита. В системе Fe наблюдается 2 магнитных перехода. Данные переходы появляются как аномалии на кривых теплоёмкости [25].

На температурных зависимостях намагниченности в районе 112 К наблюдается небольшая аномалия только при приложении поля в направлении оси b , что, по мнению авторов [54], связано с антиферромагнитным упорядочением в подсистеме 1. Ниже температуры второго перехода (74 К), когда ферримагнитно упорядочивается подсистема 2, наблюдается значительный рост намагниченности при приложении поля в направлении оси a , при приложении поля в направлении оси b , также наблюдается слабая аномалия (Рисунок 4). На полевых зависимостях намагниченности (Рисунок 5) ниже 74 К при приложении поля в направлении оси a наблюдаются петли гистерезиса, которые исчезают ниже 30 К [54].

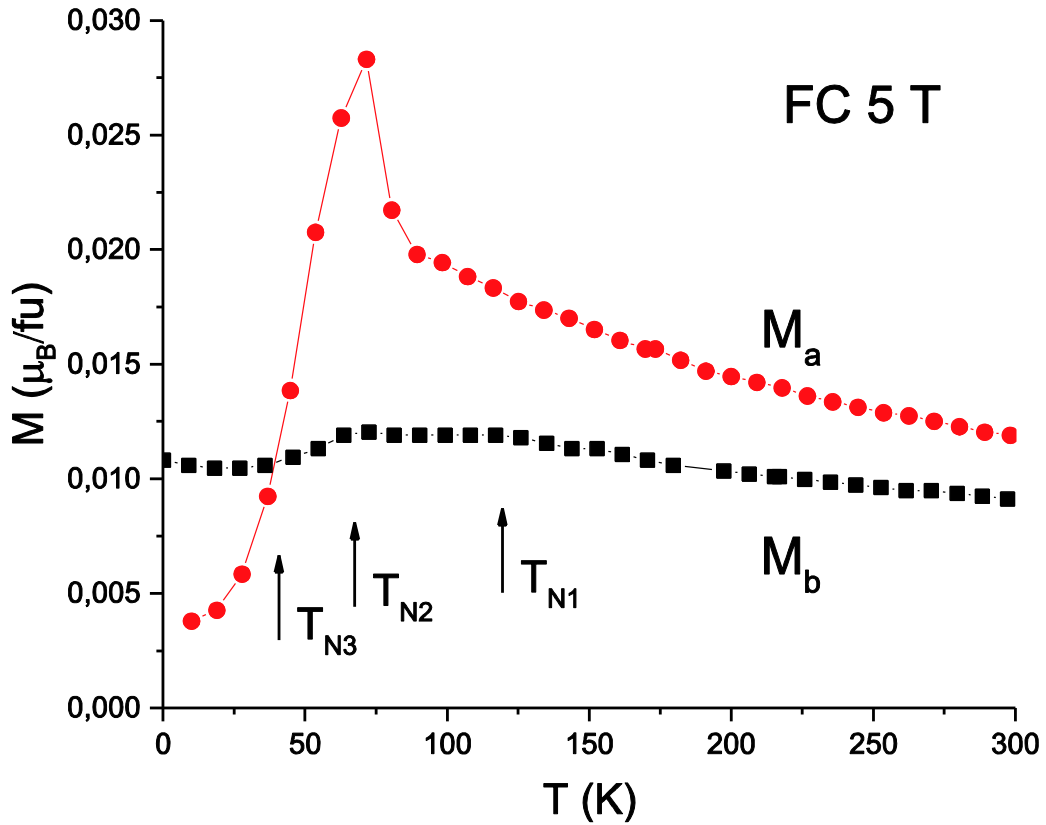


Рисунок 4. Измерения $M_a(T)$ $M_b(T)$ для Fe_3VO_5 [54].

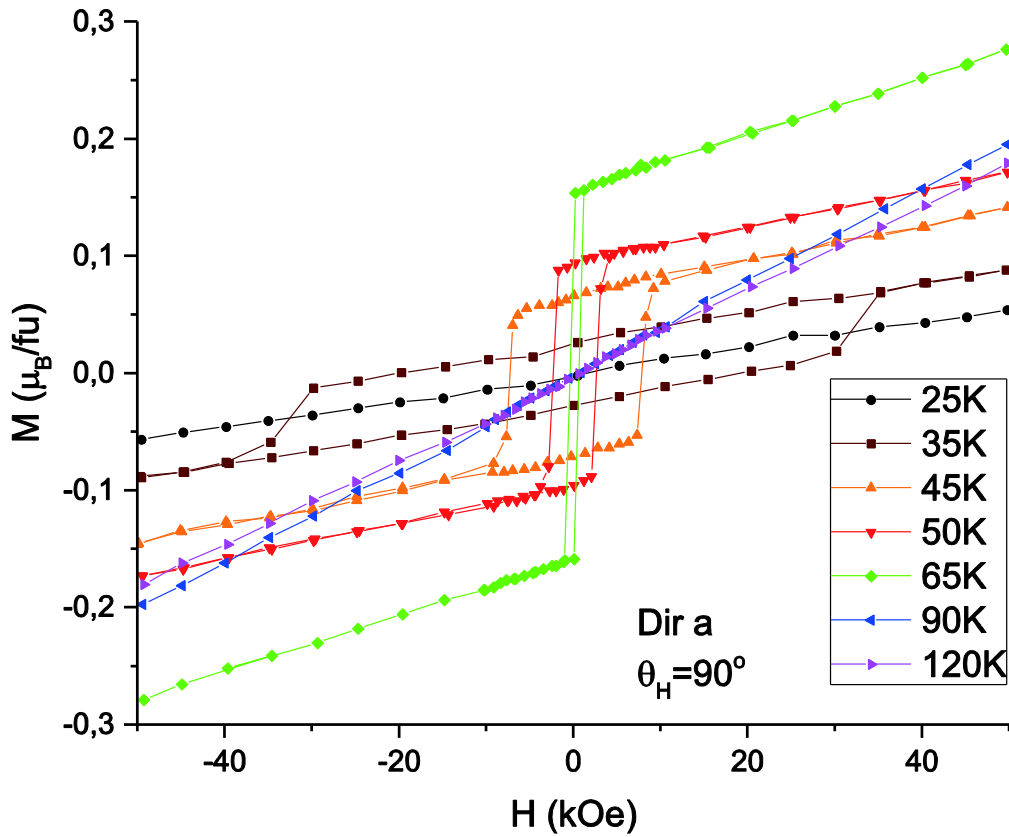


Рисунок 5. Петли гистерезиса образца Fe_3VO_5 при разных температурах и H параллельно оси a [54].

На мёссбауэровских спектрах при температуре 50 К наблюдаются изменения, связанные с локализацией дополнительного электрона в позиции 2, что по мнению авторов [51, 55] ниже 50 К (30 К в работе [54]) связано с тем, что Fe_3VO_5 снова становится антиферромагнетиком, о чём свидетельствует исчезновение петель гистерезиса.

Исследования магнитной структуры методом дифракции нейтронов проводились двумя разными группами [13, 16]. Исследования проводились при 5 К [16], 10 К и 82 К [13]. В работе [13] было показано, что при 112 К действительно происходит упорядочение магнитных моментов в подсистеме 1, а при 74 К – упорядочение магнитных моментов в подсистеме 2. Обе группы подтвердили, что упорядочение магнитных моментов подсистемы 1 и подсистемы 2 происходит в направлениях кристаллографической оси b и оси a , соответственно. В подсистеме 2 магнитные моменты вдоль оси c упорядочены ферромагнитно, и имеется некомпенсированный магнитный момент. Упорядочение магнитных моментов в подсистеме 1 вдоль оси c антиферромагнитно, а вот взаимная ориентация магнитных моментов в триаде 4-2-4 в работах [13] и [16] различается, она ферромагнитная (Рисунок 7) и антиферромагнитная (Рисунок 6), соответственно. Установить другими методами, какова истинная ориентация магнитных моментов в триадах, не представляется возможным.

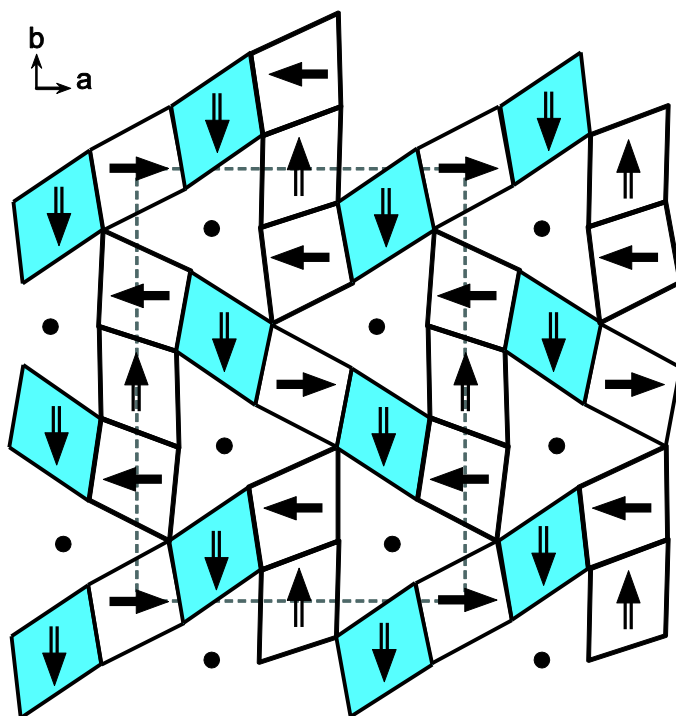


Рисунок 6. Вид в направлении $(0\ 0\ 1)$ структуры Fe_3VO_5 с октаэдрами FeO_6 , расположенными в плоскостях $z = 0$ (позиции $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(3)$) / $z = 1/2$ ($\text{Fe}(2)$ и $\text{Fe}(4)$), магнитные моменты направлены вдоль осей x и y , сплошные/штрихованные стрелки показывают ферромагнитные/антиферромагнитные цепочки параллельные $[0\ 0\ 1]$ [16].

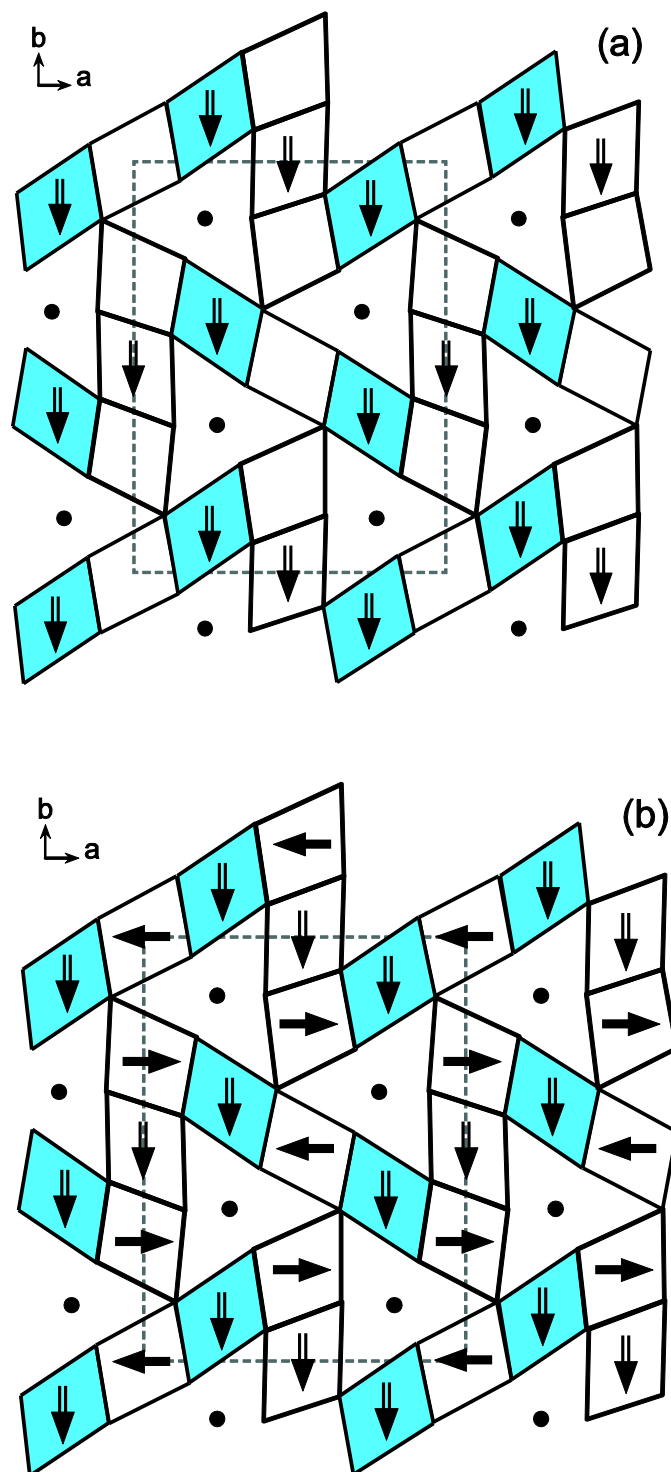


Рисунок 7. Магнитная структура при 82 K (a) и 10 K (b) для Fe_3VO_5 . При 82 K моменты на Fe(1) и Fe(3) отсутствуют. Сплошные/штрихованные стрелки показывают ферромагнитные / антиферромагнитные цепочки параллельные $[0\ 0\ 1]$ [13].

Теоретически магнитное упорядочение в Fe_3VO_5 исследовалось, как в отдельных подсистемах: трёхногих лестницах образованных триадами 1 [56], так и во всем кристалле [57, 58], результаты расчёта лишь отчасти согласуются с экспериментальными данными. В работе [58]

было показано, что магнитный порядок в Fe_3VO_5 при 15 К может быть описан следующим образом (Рисунок 8): триада первого типа состоит из двух почти независимых элементов: ферромагнитно упорядоченного димера $\text{Fe}4\text{a}-\text{Fe}2$ и слабо связанного магнитного момента $\mu_{\text{Fe}4\text{b}}$. Значительный скос магнитного момента $\mu_{\text{Fe}4\text{b}}$ (78°) относительно магнитных моментов димера $\text{Fe}2-\text{Fe}4\text{a}$ возникает из-за спин-спиновых взаимодействий пар $\text{Fe}4\text{b}-\text{Fe}3$, что в свою очередь приводит к снижению намагниченности образца. Триады первого типа антиферромагнитно упорядочены вдоль c . Упорядочение триад второго типа соответствует экспериментальным данным. Упорядочение магнитных моментов в трёхногих лестницах, образованных триадами первого типа, полученное авторами работы [58] практически совпадает с другими расчётами, кроме того, в работе [56] упоминается, что Борде (автор одного из нейтронографических исследований) в частной беседе предполагал упорядочение в триаде 4-2-4 по типу: $(\uparrow\uparrow\rightarrow)$, однако, в опубликованной им работе [13] предложено ферромагнитное упорядочение. Как уже упоминалось выше, неприводимому представлению τ_5 соответствует ещё один тип магнитного упорядочения, который в большей степени согласуется с результатами теоретических расчётов. В свете того, что структурный переход, по-видимому, связан с образованием димеров, а мнение экспериментаторов по поводу упорядочения магнитных моментов в триаде 4-2-4 расходится, не исключено, что может реализовываться и третий вариант упорядочения в триаде, который не противоречит теоретико-групповому анализу.

Таким образом, несмотря на то, что Fe_3VO_5 достаточно хорошо изучен, нет однозначной и чёткой картины магнитного упорядочения в этом кристалле, до сих пор остаются противоречия между экспериментальными данными, не позволяющие установить и построить истинную модель магнитных фазовых переходов в кристалле и ориентацию магнитных моментов.

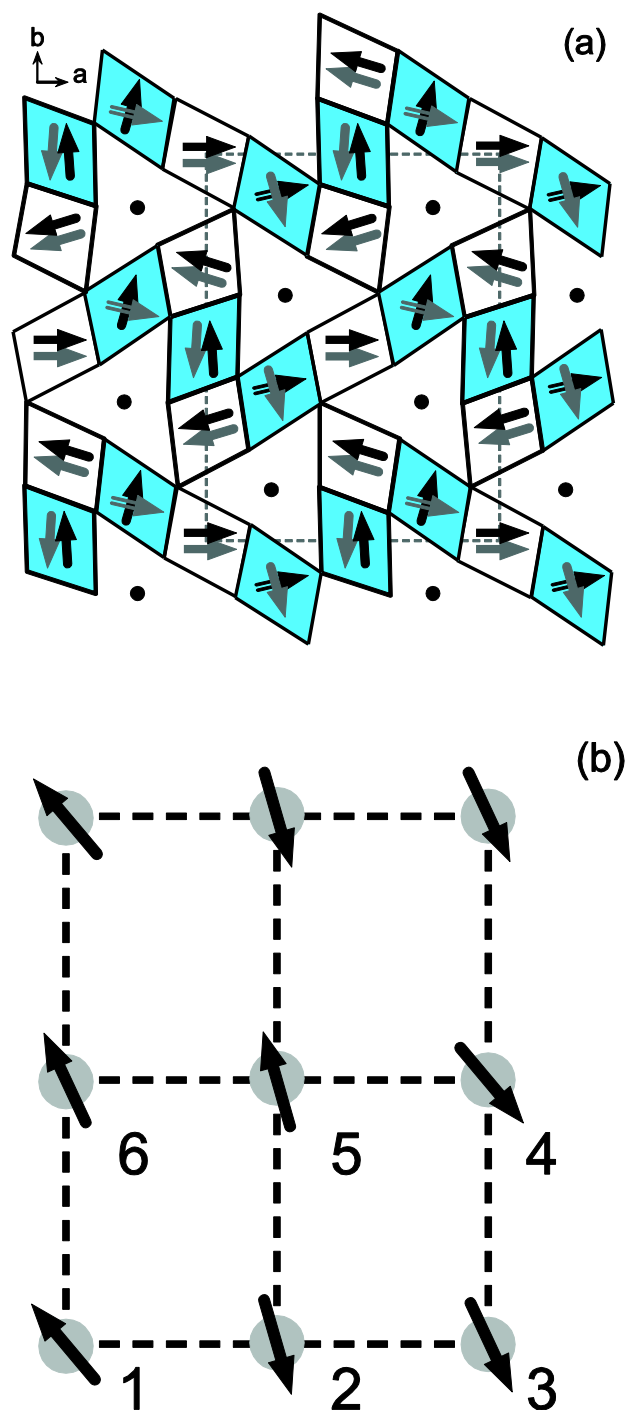


Рисунок 8. Распределение магнитных моментов Fe_3VO_5 в проекции на плоскость ab . Пунктирные стрелки: поз. $4b$; чёрные (серые) стрелки: верхние (нижние) части элементарной ячейки $1 \times 1 \times 2$ (a) [58]; Упорядочение магнитных моментов в триаде (b) [56].

Кобальтовый людовигит. В отличие от Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 менее исследован и прежде всего, теоретически. Известно, что в Co_3VO_5 наблюдается один магнитный переход при 42 К, когда весь образец становится магнитно-упорядоченным [25, 29]. Магнитные измерения (Рисунок

9 и Рисунок 10) подтверждают магнитный переход и определяют этот материал как слабый ферромагнетик или ферримагнетик, с нескомпенсированным магнитным моментом, направленным вдоль оси b . Магнитный момент, приходящийся на формульную единицу в Co_3VO_5 существенно выше, чем в Fe_3VO_5 – 0,8 против 0,15 μB . Значительно отличается температура Кюри-Вейса: -485 К в Fe_3VO_5 и 1 К для направления b и -158 К для направлений a и c в Co_3VO_5 . Близкая к нулю температура Кюри-Вейса может свидетельствовать о наличии конкуренции ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе. Анизотропия обратной восприимчивости в парамагнитной области в Co_3VO_5 , по-видимому, связана со спин-орбитальным взаимодействием. Несмотря на то, что в Co_3VO_5 в триадах первого типа, как и в Fe_3VO_5 присутствуют двух- и трёхвалентные ионы, дополнительный электрон локализован в позиции 2 (Таблица 2) и структурного фазового перехода с образованием димеров не происходит. Возможно, что в Co_3VO_5 спин-орбитальное взаимодействие действует как разрушитель пайерлсовского перехода, препятствуя структурному переходу [25]. Возможно, как отмечалось в работе [25] химическая, электронная и магнитная конфигурация в лестницах приводит к различным механизмам магнитных взаимодействий в Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 . Помимо обычного супер-обмена важную роль играет и механизм двойного обмена из-за поляризации дополнительного переходного электрона в лестницах, образованных триадами первого типа, а также конкуренция этих обменных взаимодействий.

Магнитная структура Co_3VO_5 решалась в [59]. Исходя из экспериментальных данных, магнитные моменты в Co_3VO_5 разделяются на 2 подсистемы, образованные трёхногими лестницами. Для установления механизмов магнитного фазового перехода необходимо проведение дальнейших исследований.

Таблица 2. Степени окисления ионов кобальта в Co_3VO_5 , полученные методом Вуда и Паленика [60] в [25]

Позиция	Степень окисления (Z_j)
Co(1)	1.913
Co(2)	2.056
Co(3)	1.977
Co(4)	2.725

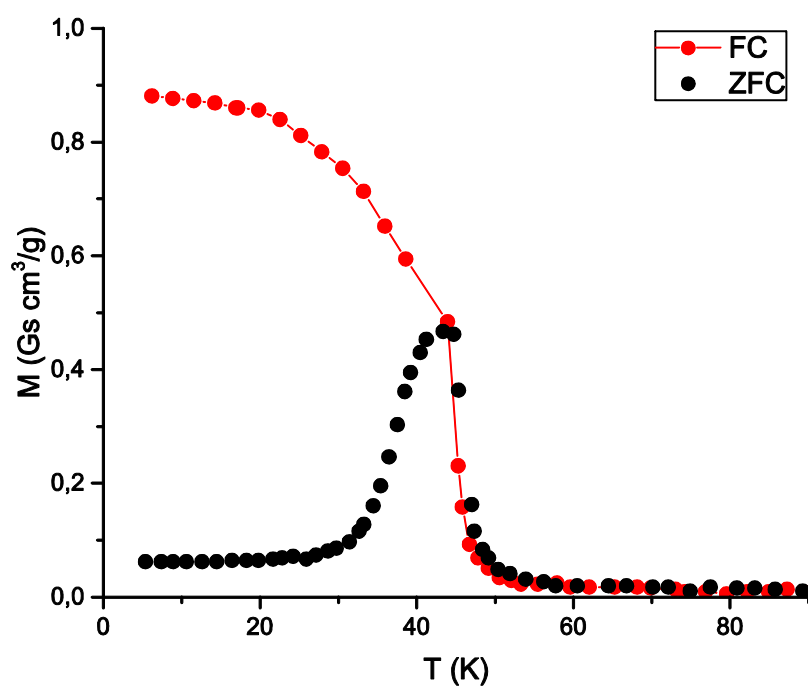


Рисунок 9. Температурные зависимости намагниченности Co_3VO_5 , измеренные при охлаждении в слабом магнитном поле $H = 2 \text{ Э}$ (FC) и в отсутствие магнитного поля (ZFC). Магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси b [29].

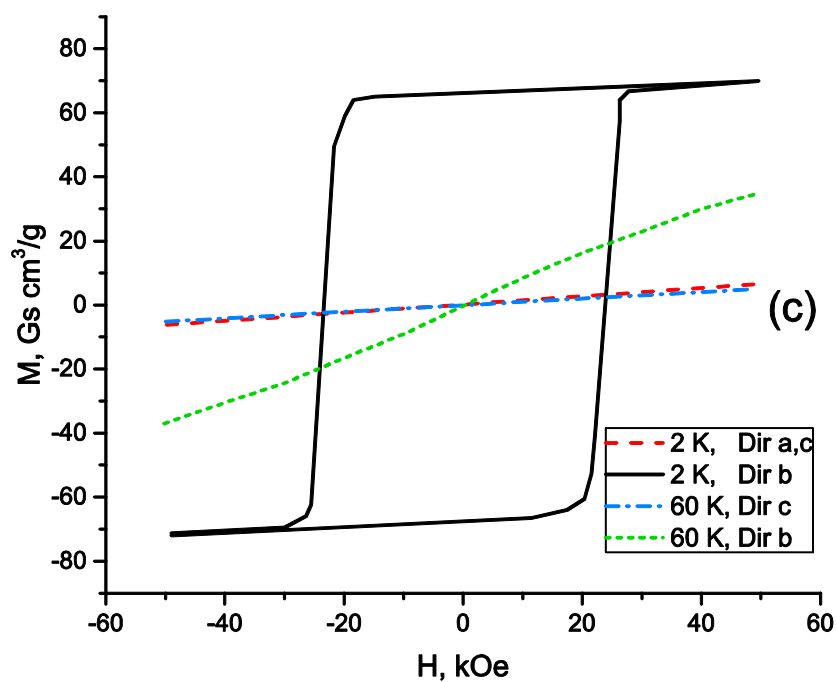


Рисунок 10. Изотермы намагниченности кристалла Co_3VO_5 [29].

Гетерометаллические людвигиты. Наибольшее разнообразие свойств встречается в гетерометаллических людвигитах, в которых могут присутствовать как магнитные, так и немагнитные ионы.

Кобальтово-железный, никелево-железный и медно-железный людвигит. Исследование людвигитов $(\text{Co,Fe})_3\text{VO}_5$ различных составов может прояснить различие между свойствами Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 . Однако, получение людвигитов с определённым ионным составом, достаточно нетривиальная задача, и в настоящий момент исследованы составы лишь с большим содержанием кобальта $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ и Co_2FeVO_5 . Несмотря на то, что содержание кобальта в этих соединениях больше, чем железа, оба состава, также как Ni_2FeVO_5 и Cu_2FeVO_5 имеют значительное сходство магнитных свойств между собой и с магнитными свойствами Fe_3VO_5 .

Во всех соединениях ион Fe^{+3} предпочитает занимать позицию 4, садясь по краям лестницы образованной триадами первого типа [54, 29, 12, 61]. Исследования теплоёмкости, Мёссбауэровской спектроскопии и намагниченности свидетельствует о том, что во всех трёх соединениях наблюдается как минимум два перехода. Первый переход (в районе 110 К в Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 , 68 К в Cu_2FeVO_5) связан с упорядочением магнитных моментов иона Fe, что подтверждается исследованием Мёссбауэровской спектроскопии [14, 12, 61], на теплоёмкости (Рисунок 13) присутствует небольшая аномалия, при этом на кривых намагниченности (Рисунок 11) порошкообразных образцов, как и в Fe_3VO_5 , не наблюдается значительных изменений [14]. Однако, исследование намагниченности (Рисунок 12) монокристалла Co_2FeVO_5 показало, что в районе 115 К при приложении поля вдоль кристаллографического направления a , как и в Fe_3VO_5 наблюдается острый пик, хотя величина намагниченности, относительно второй аномалии достаточно маленькая [54].

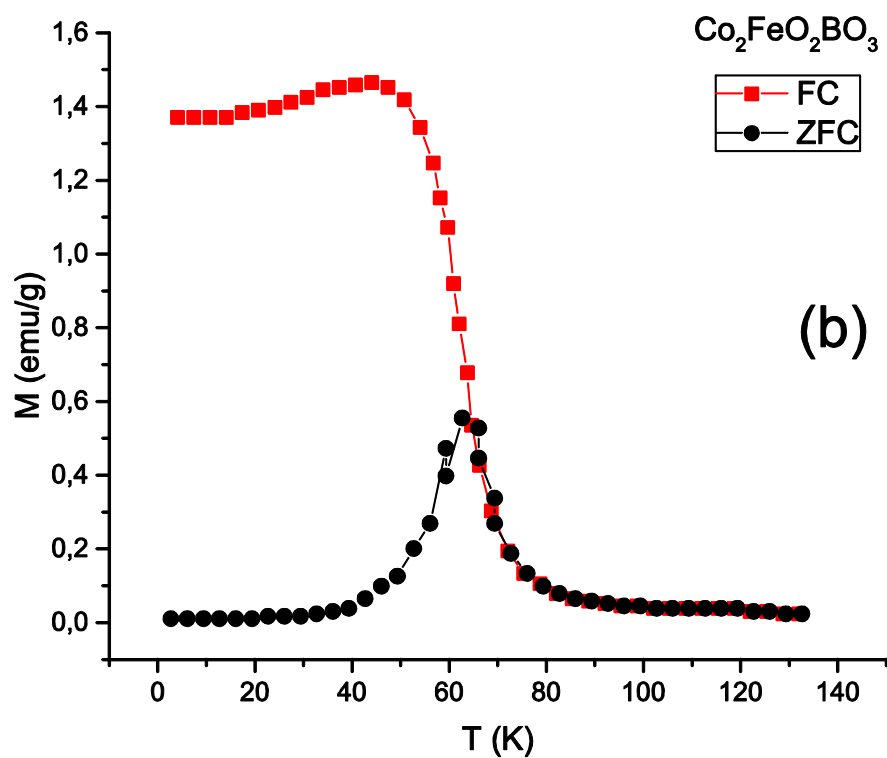
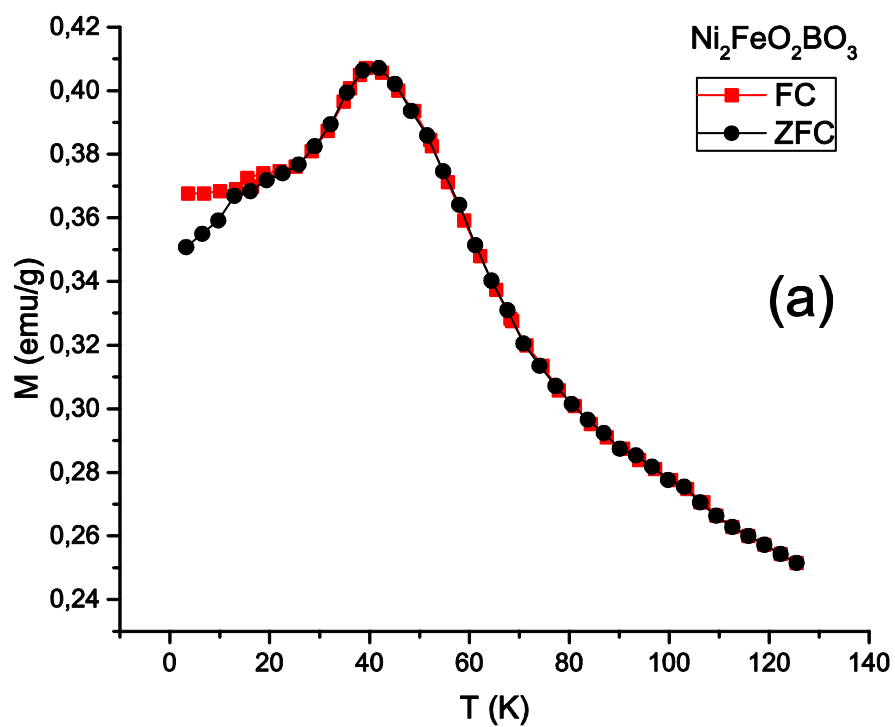


Рисунок 11. Зависимости намагниченности Co_2FeBO_5 и Ni_2FeBO_5 от температуры для режимов FC и ZFC в поле 0,1 Т [14].

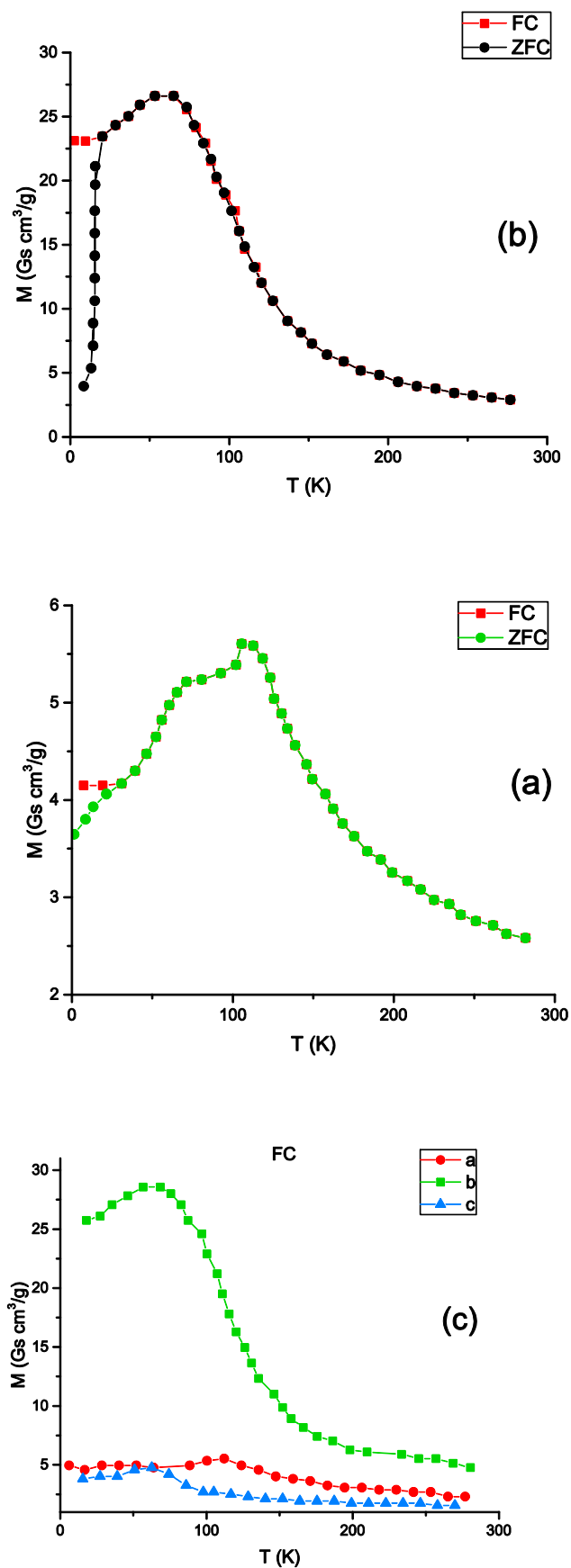


Рисунок 12. Температурные зависимости намагниченности Co_2FeVO_5 в магнитном поле 50 кЭ: a — магнитное поле в направлении a ; b — магнитное поле в направлении b ; c — температурные

зависимости намагниченности, полученные при охлаждении в магнитном поле (FC-кривые) для трёх кристаллографических направлений a , b и c [29].

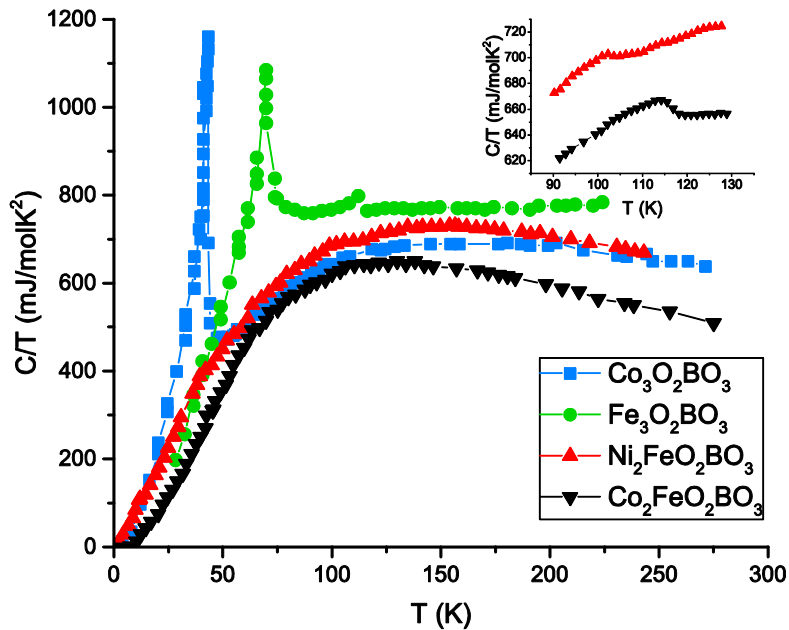


Рисунок 13. Зависимости теплоёмкости от температуры для людвицитов разного состава. На врезке показаны кривые теплоёмкости, подробно демонстрирующие пики, связанные с упорядочением ионов Fe^{3+} [14].

Второй переход во всех трёх системах наблюдается в районе 70, 46 и 38 К в Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 , Cu_2FeVO_5 , соответственно. На кривых намагничивания во всех соединениях чётко виден пик, причём в Co_2FeVO_5 , в отличие, от перехода при 115 К, эта аномалия максимальна при приложении поля в направлении b [29]. Второй переход связан с упорядочением или замораживанием магнитных моментов двухвалентных ионов. В области второго перехода не наблюдается никаких аномалий на Мёссбауэровских спектрах, что свидетельствует о том, что подсистема двухвалентных ионов и железная подсистема практически не связаны друг с другом при этих температурах. В пользу того, что происходит замораживание магнитных моментов двухвалентных ионов, свидетельствует отсутствие каких-либо особенностей теплоёмкости в области второго перехода в соединениях Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 , что для Co_2FeVO_5 подтверждается смещением пика на реальной части АС восприимчивости при изменении частоты поля (Рисунок 14). Однако положение пика на реальной части АС восприимчивости Ni_2FeVO_5 не изменяется при изменении частоты (Рисунок 14), что исключает переход в спинстекольное состояние. Авторы [12] предположили, что никелевая подсистема в Ni_2FeVO_5 демонстрирует поведение характерное для Гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со случайными обменовми, а железная подсистема, вероятнее всего, находится в состоянии спинового стекла.

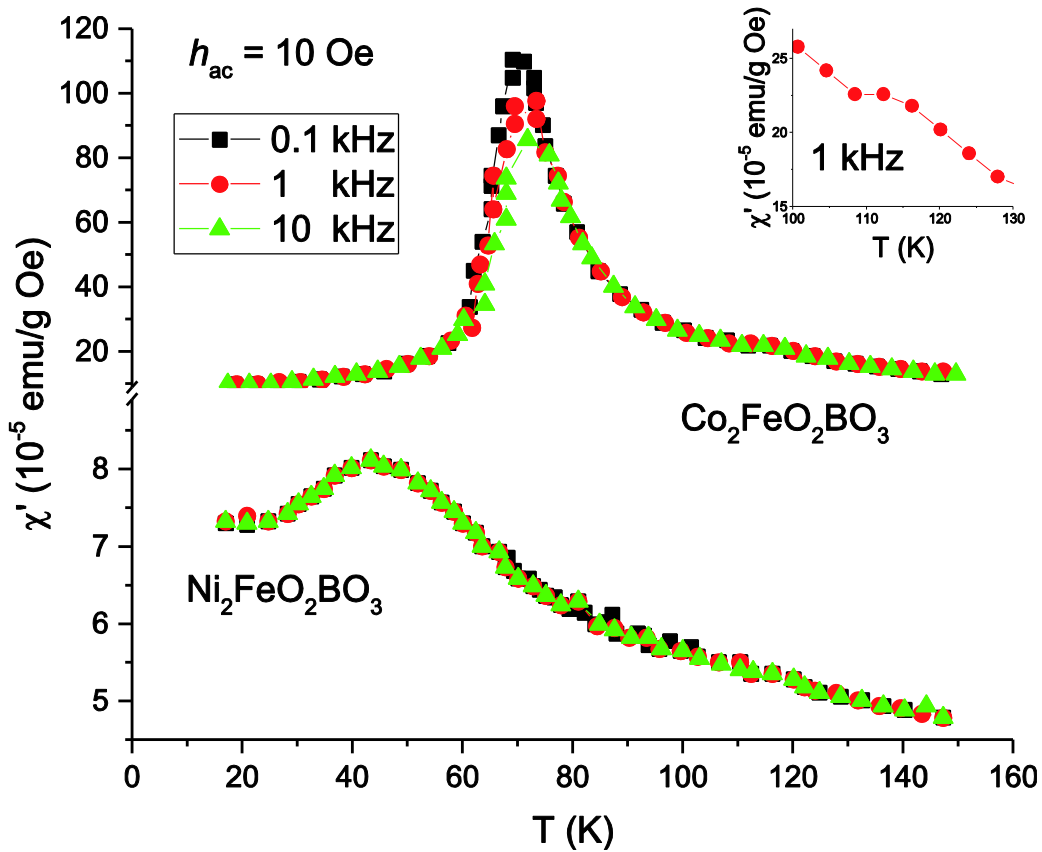


Рисунок 14. Реальная часть восприимчивости Co_2FeBO_5 и Ni_2FeBO_5 от температуры при различных частотах. На вставке показан вид восприимчивости Co_2FeBO_5 около магнитного фазового перехода [14].

Ещё одной общей чертой Co_2FeBO_5 и Ni_2FeBO_5 , Cu_2FeBO_5 , является достаточно большая температура Вейса – 387 К (для направления b), -442 К, -178 К, соответственно. Это, как правило, свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий или о наличии в системе фрустраций характерных для состояния спинового стекла [54, 61]. Исследования намагниченности ориентированных монокристаллов подтверждают наличие сильной анизотропии как в Co_3BO_5 и в Co_2FeBO_5 . Анизотропия в кобальтовых соединениях может быть связана с сильной спин-орбитальной связью, что характерно для двухвалентного кобальта в октаэдрическом окружении. В Cu_2FeBO_5 также обнаружена сильная анизотропия, что вероятнее всего связано с Ян-Теллеровским эффектом ионов Cu^{2+} и приводит к сильному искажению октаэдров и понижению симметрии до моноклинной [61].

Отмечается, что в соединениях Co_2FeBO_5 и Ni_2FeBO_5 , Cu_2FeBO_5 практически отсутствует взаимосвязь железной подсистемы с подсистемой двухвалентного металла. Лишь при температурах около 20 К на мёссбауэровских спектрах появляются особенности, связанные авторами с установлением взаимосвязи между подсистемами [14, 12, 61], однако, другими экспериментальными методами это не подтверждено. По правилам Гуденафа [62], действительно, обмен-

ное взаимодействие $\text{Cu}^{+2} - \text{Fe}^{+3}$ пренебрежимо мало, возможно, что одна из подрешёток не упорядочивает и замерзает в неупорядоченном состоянии.

Ещё одним доказательством наличия фрустраций или беспорядка в Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 служит линейная зависимость теплоёмкости при низких температурах (Рисунок 15). Так как эти соединения являются диэлектриками, то линейное поведение теплоёмкости в районе нуля, не может быть связано с проводимостью и с большой долей вероятности связано с наличием беспорядка в системе [14].

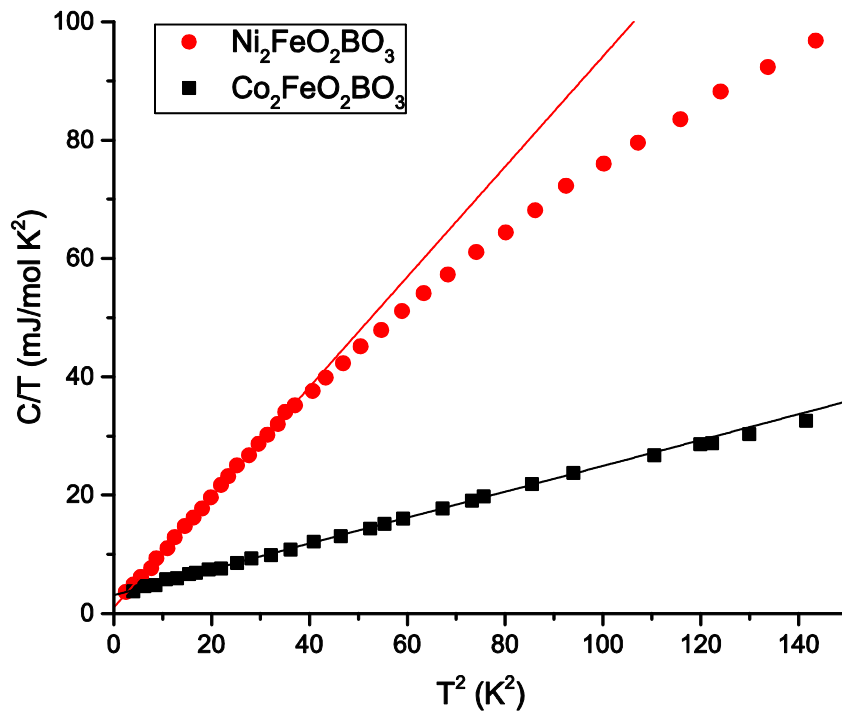


Рисунок 15. Теплоёмкость как функция C/T от T^2 . Параметры линеаризации приведены в таблице VIII как $C/T = \gamma + \beta T^2$ [14].

Исследования магнитной структуры гетеровалентных людвигитов помогли бы расширить понимание механизмов магнитных фазовых переходов в этих соединениях, однако, магнитная структура решена только для Fe_3VO_5 . В Co_2FeVO_5 были проведены измерения спектров рентгеновского поглощения XAS и рентгеновского магнитного кругового дихроизма XMCD вблизи L -краёв поглощения Co и Fe [63], что также даёт некоторое представление о процессах магнитного упорядочения в этом соединении. Знаки XMCD сигнала Co и Fe противоположны, что указывает на антипараллельную ориентацию моментов этих ионов, при этом температурная зависимость XMCD сигнала Co (Рисунок 16) качественно повторяет зависимость намагниченности. Полевые элементно-селективные кривые показывают, что железо находится в состоянии

насыщения, а Co демонстрирует выраженный парапроцесс, свидетельствующий о вращении не скомпенсированного момента в направлении внешнего поля. По результатам анализа данных предложена магнитная структура (Рисунок 17): магнитные моменты ионов железа ориентированы преимущественно вдоль b , тогда как магнитные моменты Co вдоль a . В чем-то предложенная магнитная структура схожа с магнитной структурой Fe_3VO_5 . Возможно, разбиение на две подсистемы и ортогональная ориентация этих подсистем относительно друг друга характерны для всех людвигитов, что связано с геометрическими особенностями кристалла.

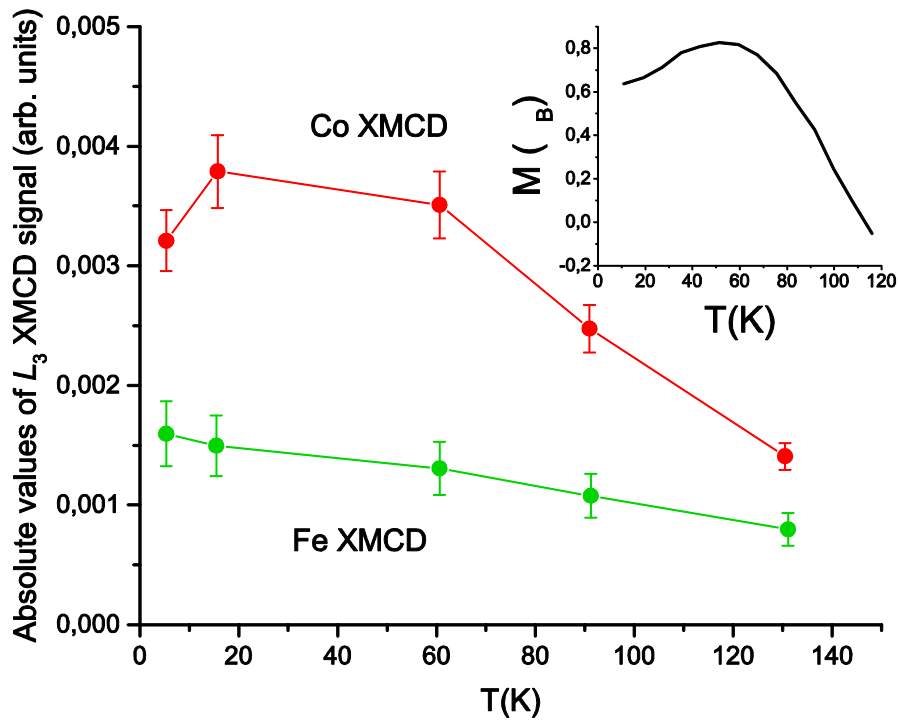


Рисунок 16. Температурная зависимость абсолютной величины XMCD-сигнала на L_3 -крае Co и Fe. На вставке – температурная зависимость намагниченности Co_3FeVO_5 в поле $H = 50$ кЭ [63].

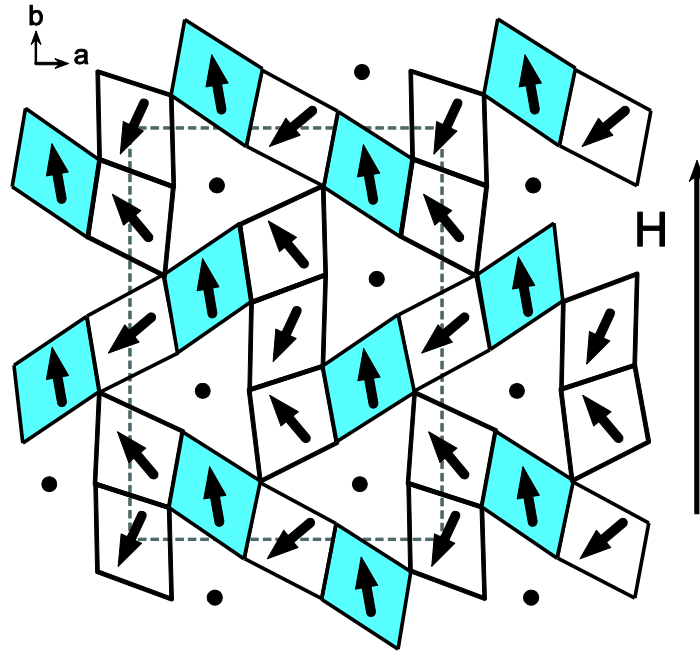


Рисунок 17. Направление магнитных моментов Co (в белых октаэдрах) и Fe (в голубых октаэдрах) для каждой позиции [63].

Экспериментальные исследования соединений Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 , Cu_2FeVO_5 показывают, что наличие иона Fe^{+3} в позиции 4 в большей степени влияет на магнитные свойства соединения, чем тип двухвалентного катиона: для всех соединений характерна двухэтапность возникновения магнитного порядка, причём, как и в Fe_3VO_5 , сначала магнитный порядок возникает в подсистеме, связанной с Fe^{+3} , а затем при понижении температуры в двухвалентной подсистеме. По-видимому, обменные взаимодействия $Fe-Fe$ являются наибольшими и определяющую роль играет взаимодействие $Fe-Fe$, что и делает похожими магнитные свойства Co_2FeVO_5 и Ni_2FeVO_5 , Cu_2FeVO_5 . В пользу этой версии может свидетельствовать магнитное поведение в Mg_2FeVO_5 [26]. Сначала $Fe-Fe$ взаимодействия приводят к возникновению Гейзенберговских антиферромагнитных цепочек, а затем при 10 К слабых супер-суперобменных взаимодействий $Fe-O-V-O-Fe$ оказывается достаточно, чтобы возникло состояние спинового стекла. В случае, когда Mg замещается на магнитный ион возникает дальний магнитный порядок, однако, двухвалентная подсистема в меньшей степени влияет на магнитные свойства, либо из-за слабости обменов, либо из-за возникновения фрустраций. Дополнительным свидетельством в пользу ключевой роли Fe^{+3} является то, что, например, в монокобальтовом людвигите и различных твёрдых растворах на его основе, не содержащих Fe , наблюдается значительная разница в магнитных свойствах при замещении ионов кобальта.

Твёрдые растворы на основе кобальтового людвигита. В настоящее время получено и исследовано несколько твёрдых растворов на основе Co_3VO_5 . Замещение Co производилось как магнитными ионами Mn, Cu [64, 65], так и немагнитными – Ga, Ti, Mg, Sn [25, 14, 24, 29, 15, 66, 63, 45, 30, 65].

Замещающий ион значительно влияет на магнитные свойства соединений, даже замещение различными немагнитными ионами приводит к возникновению разных магнитных фаз: спиновое стекло или магнитное упорядочение.

Сравнительно небольшое замещение кобальта на медь [64], приводит к значительному усилению анизотропии, магнитный момент вдоль оси b в 100 раз больше, чем вдоль c и a . Хотя температура магнитного перехода изменяется незначительно с 42 до 43 К. Уменьшился эффективный магнитный момент уменьшается с 4,26 до 3, 83. Температура Кюри вдоль направления b с 1К до -12 К в обоих соединениях свидетельствует о наличии конкурирующих обменов. Теплоёмкость $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ не исследовалась, но поскольку меди присутствует не так много, авторами [64] было сделано предположение, что так же, как Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ упорядочивается ферримагнитно. В работе сделано предположение, что медь, которая располагается в основном в позиции 4 и замещает там трёхвалентный Co, также имеет трёхвалентное состояние, однако валентное состояние $3+$ не характерно для меди. Наиболее вероятно, что медь находится в двухвалентном состоянии так же, как и в Cu_2FeVO_5 . Необходимы дальнейшие исследования для уточнения валентного состояния меди и состава кристалла.

В отличие от меди, марганец, хотя и предпочитает занимать позицию 4, присутствует во всех позициях [65]. В соединении $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ температура магнитного перехода также близка к температуре Co_3VO_5 – 41 К. Однако магнитное состояние системы ниже перехода – спиновое стекло. Предполагая, что в соединении марганец присутствует в двух- и трёхвалентном состоянии был оценён эффективный магнитный момент, который практически совпал с экспериментально рассчитанным значением 4.83 и 4.71 μ_B , соответственно. Однако, марганец в людвигитах может встречаться и в четырёхвалентном состоянии, как, например, в $\text{Ni}_5\text{Mn}(\text{VO}_5)_2$ [36]. И вероятно, в соединении $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ ионы кобальта и ионы марганца присутствуют в разных валентных состояниях, в разных позициях, что и делает невозможным возникновения дальнего магнитного порядка в системе.

Так же, как и в предыдущем случае, интересно было бы исследовать валентное состояние Mn и его распределение по позициям.

Кобальтово-титановый и кобальтово-магниевоый людвигит. В соединении Co_5TiVO_5 немагнитный титан практически равновероятно с двухвалентным кобальтом занимает позицию 4, небольшое количество титана также присутствует в позиции 1 [15]. При 19 К система пере-

ходит в состояние спинового стекла, что подтверждается частотной зависимостью реальной части ас восприимчивости, сильной зависимостью намагниченности от предыстории образца (значительная разница между режимами ZFC и FC), отсутствием особенностей на теплоёмкости и её линейной зависимостью в районе нуля. Поведение полевых зависимостей намагниченности отличается от большинства людвигитов (Рисунок 18) – на зависимостях хорошо заметны ступеньки. Подобное поведение полевых и температурных зависимостей наблюдалось в CoMg-GaVO_5 [66], где также наблюдается состояние спинового стекла в районе 20 К. Скачкообразное поведение полевых зависимостей намагниченности авторы [15] объясняют эффектом памяти, характерным для спиновых стёкол.

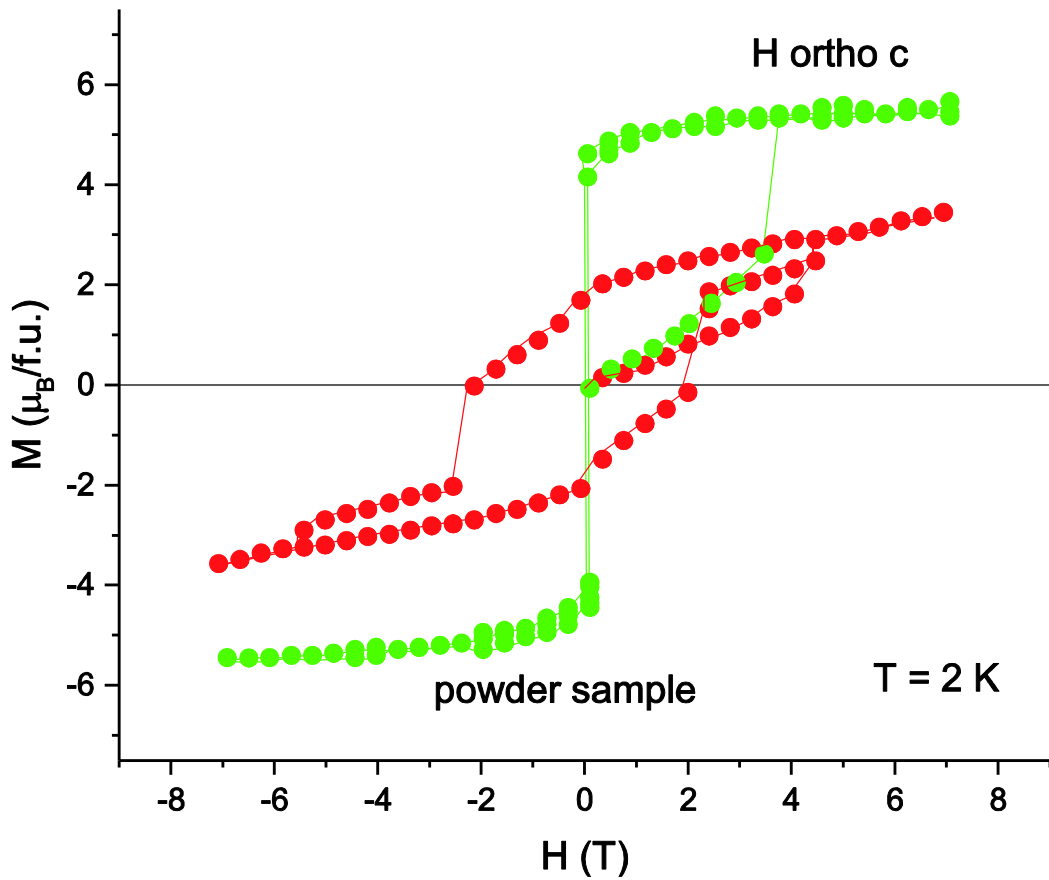


Рисунок 18. Кривые намагниченности $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{VO}_5)_2$ от приложенного поля при 2 К для порошкового образца и монокристалла [15].

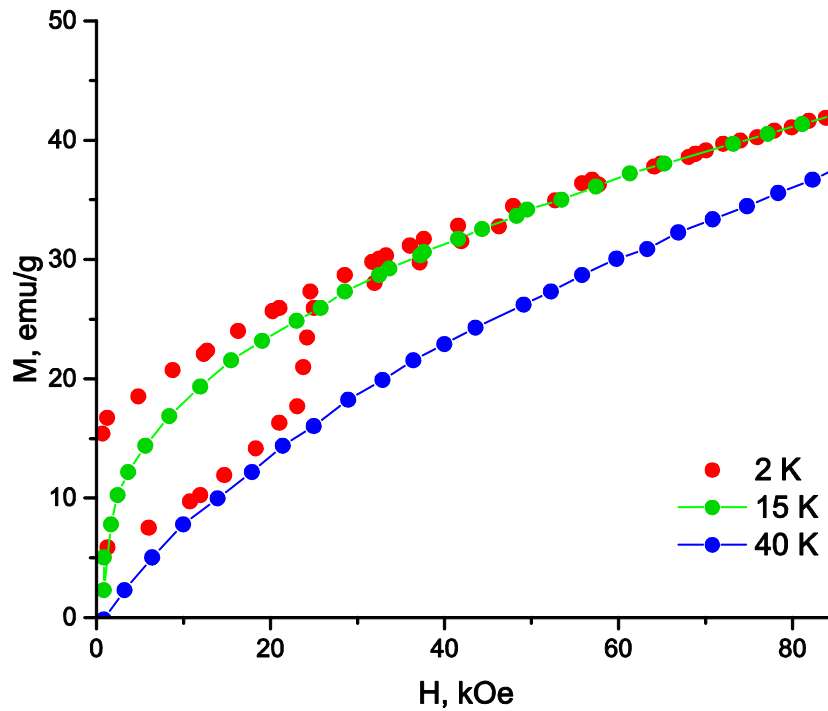


Рисунок 19. Изотермы намагниченности CoMgGaVO_5 выше и ниже магнитного перехода [66].

В большинстве случаев добавление как магнитных, так и немагнитных примесей приводит к разрушению дальнего магнитного порядка. Однако, в некоторых случаях этот вопрос остаётся открытым. При замещении ионов кобальта ионами галлия, ионы галлия предпочтительно занимают позицию 4 и, в некоторой степени, позицию 2 [30]. На кривых намагниченности в режиме ZFC (Рисунок 19) в очень слабом поле виден подъем в районе 37 К, такое поведение несколько отличается от остальных людвигитов, в которых после подъёма в области перехода намагниченность в режиме ZFC снижается. При увеличении поля характер поведения сохраняется, но переход размывается. Магнитный момент, в отличие от Co_3VO_5 , лежит в плоскости ab . Величина остаточной намагниченности, вычисленная из полевых зависимостей при 1,8 К, составляет 24 % от максимально возможного значения для этого состава. Парамагнитная температура Кюри $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ в направлении a (9 Å) 14 К, тогда как в Co_3VO_5 -20 К. Введение ионов галлия привело к ослаблению преобладающих в Co_3VO_5 антиферромагнитных взаимодействий, что вероятно сказалось и на поведении намагниченности в режиме ZFC. Магнитные свойства $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ значительно отличаются от свойств других твёрдых растворов на основе Co, и в большей степени соответствуют переходу в ферромагнитное состояние (Рисунок 20).

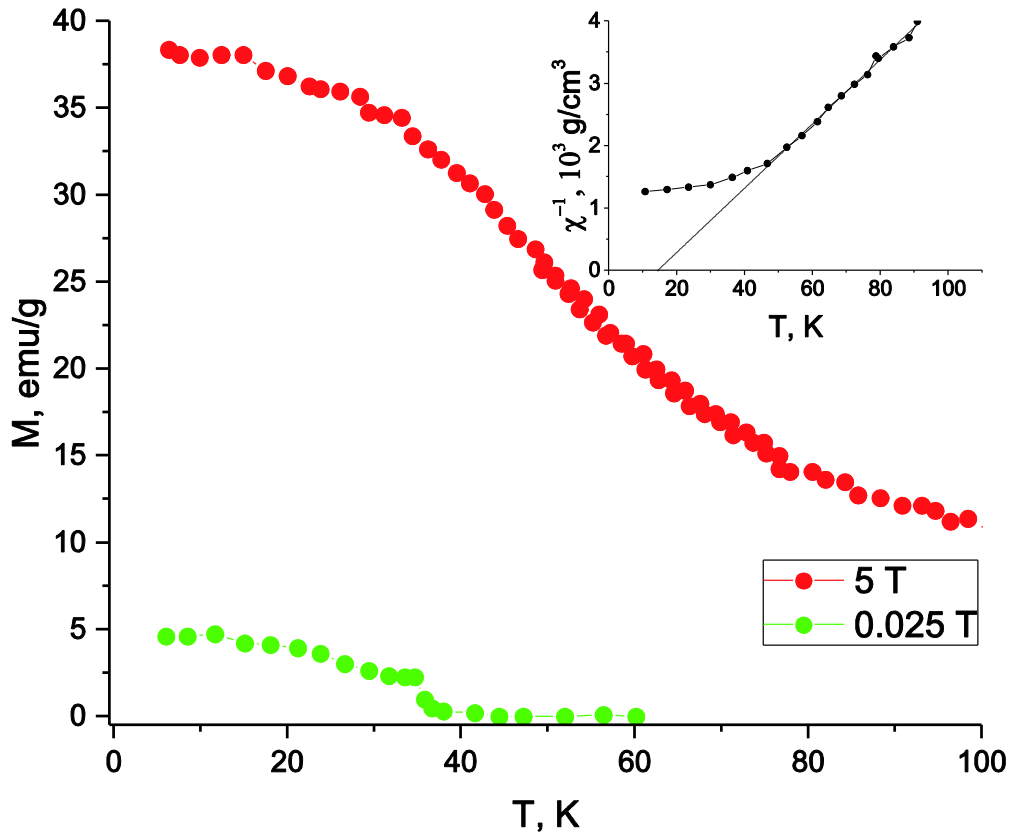


Рисунок 20. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, полученные в ZFC-режиме. Нагревание проведено в двух магнитных полях. Поле направлено вдоль кристаллографической оси a . На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, соответствующая кривой $M(H)$, измеренной в поле $H = 5$ Т. Прямая линия – аппроксимация по закону Кюри-Вейса [30].

Из всех твёрдых растворов на основе Co_3VO_5 особняком стоит $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{VO}_5)_2$ [24]. Sn, как и большинство четырёхвалентных ионов предпочитает позицию 4, в которой он практически в соотношении 1 к 1 разупорядочен с двухвалентными ионами кобальта. Во всех твёрдых растворах на основе Co_3VO_5 температуры упорядочения не более 43 К, однако в этом соединении магнитный порядок возникает при 82 К, что подтверждается, пиком как на кривых намагниченности, так и на теплоёмкости (Рисунок 22), причём особенность на теплоёмкости очень похожа на особенность гомометаллических людвицитов. Смещение пика на АС намагниченности не превышает 0,2 К, что также свидетельствует в пользу возникновения магнитоупорядоченного состояния. Значительное различие режимов ZFC и FC (Рисунок 21) авторы [24] объясняют разбиением на домены. Частотная зависимость мнимой части АС восприимчивости возможна из-за формирования доменных стенок. Интересно, что полевые зависимости намагниченности $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{VO}_5)_2$ (Рисунок 23) ведут себя также, как в CoMgGaVO_5 и Co_5TiVO_5 . Однако, в этом случае это нельзя объяснить спинстекольное состояние, авторами [24] было выдвинуто предположение, что скачки намагниченности могут быть связаны с изменением магнитной конфигурации, приводящей к конкуренции между энергией Зеемана и магнитной анизотропией. При низ-

ких температурах теплоёмкость линейна и, в отличие от Co_3VO_5 , не зависит от магнитного поля, что свидетельствует о слабой фрустрированности образца. Возможно, механизм возникновения магнитоупорядоченного состояния в $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ более простой, чем в остальных людвигитах.

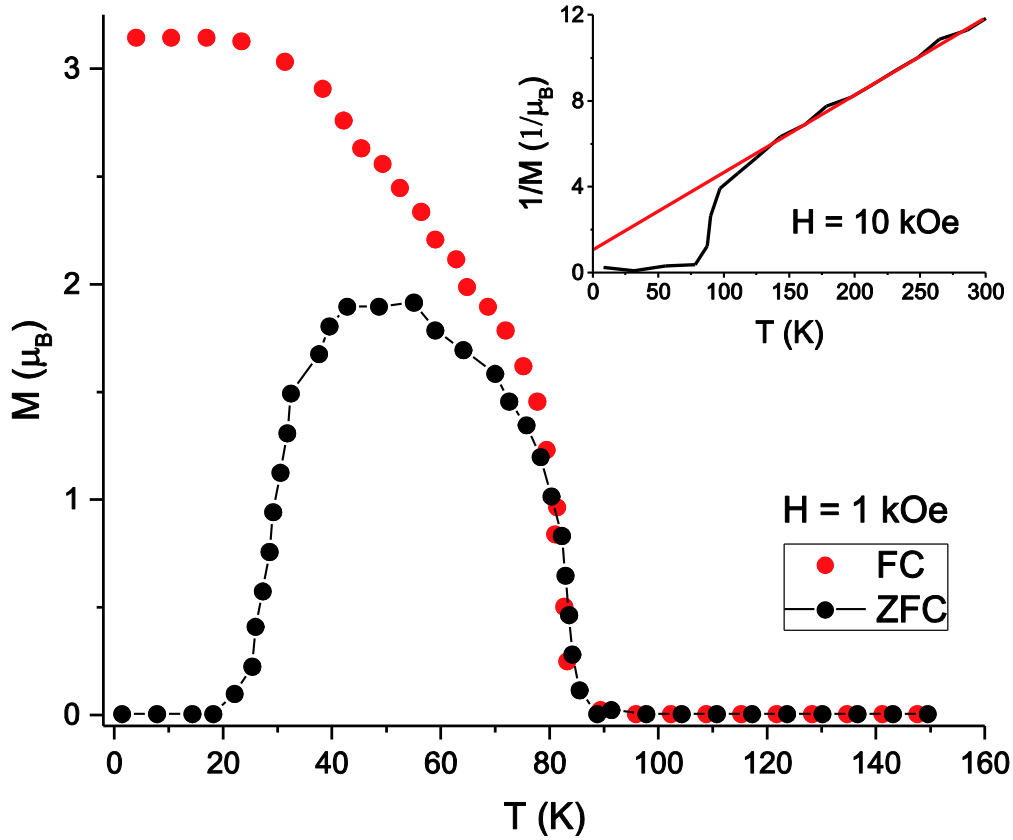


Рисунок 21. Зависимость намагниченности $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ от температуры в поле 0,1 Тл в обоих режимах: охлаждение в поле (FC) и охлаждение без поля (ZFC). На вставке: обратная ZFC-намагниченность в поле 1 Тл [24].

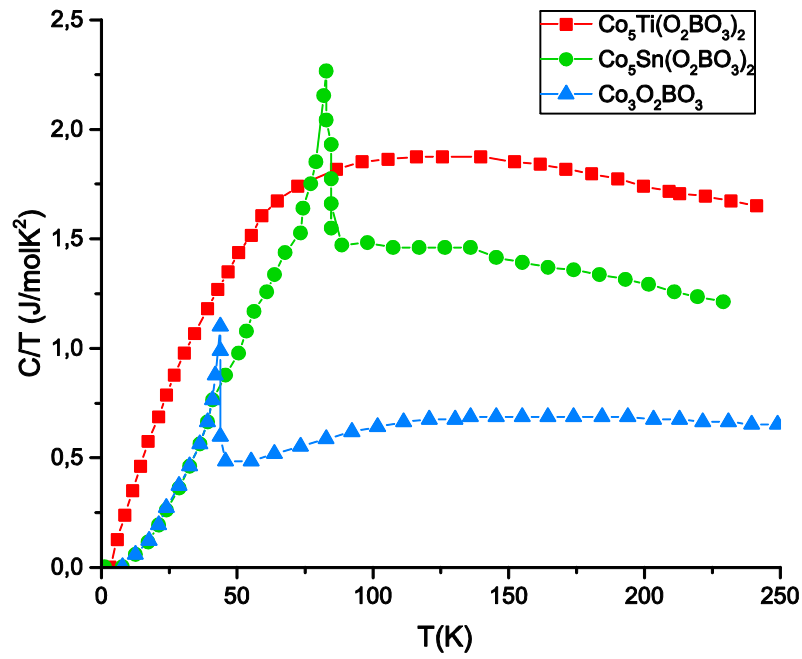


Рисунок 22. Сравнение зависимости теплоёмкости от температуры для различных людвигов [24, 25, 15].

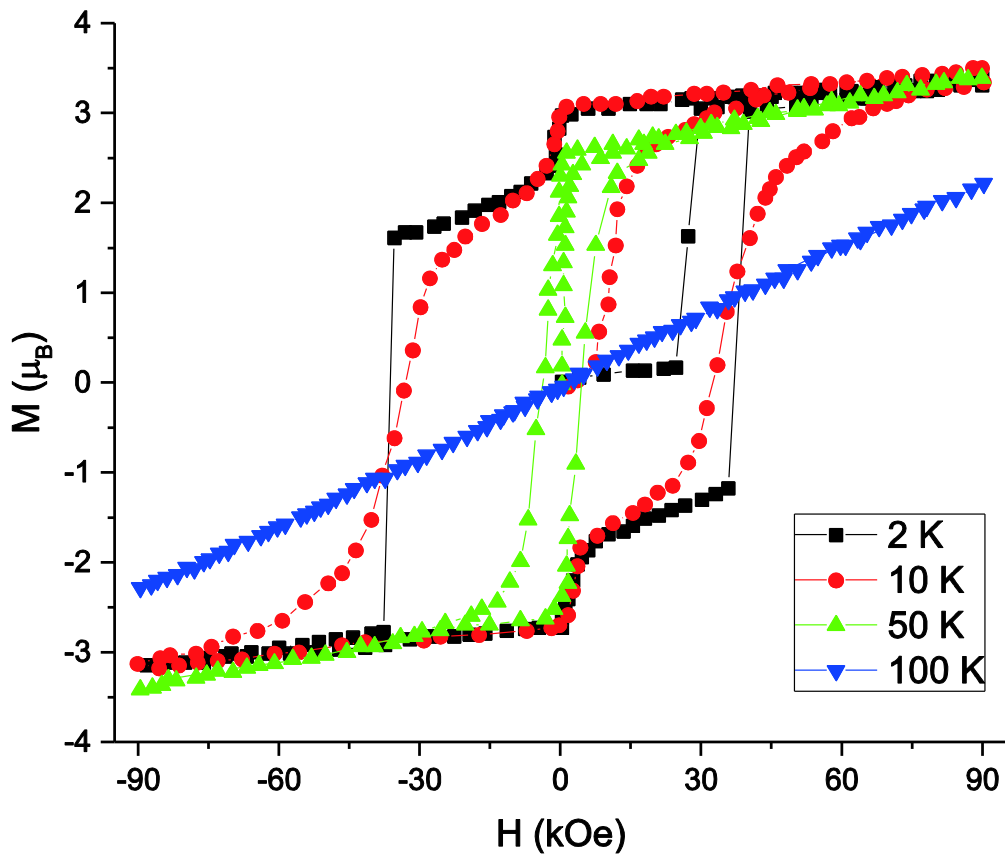


Рисунок 23. Зависимость намагниченность $Co_5Sn(BO_5)_2$ от поля при 1, 10, 50 и 100 K [24].

Как видно, замещение Co в Co_3VO_5 как магнитными, так и немагнитными ионами в большинстве случаев приводит к снижению температуры магнитного перехода, разрушению магнитного порядка и возникновению состояния спинового, однако, имеются исключения, такие как $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{VO}_5)_2$, магнитное поведение, которого отличается от остальных соединений. Магнитная структура Co_3VO_5 и твёрдых растворов на его основе не исследовалась, теоретические расчёты также не проводились, поэтому необходимы дальнейшие исследования, а в настоящий момент можно только предполагать модель магнитного упорядочения основываясь на экспериментальных исследованиях намагниченности.

1.1.2. Котоиты

Оксибораты с общей структурной формулой $M_{3-x}M'_x\text{V}_2\text{O}_6$ (где M и M' могут быть представлены Co, Mn, Ni, Mg, Cu, Cd) могут реализоваться в орторомбической сингонии с пространственной группой симметрии $Pnnt$, триклинной сингонией – $P\bar{1}(2)$, моноклинной сингонией – $P2_1/c$. Орторомбические оксибораты с общей формулой $M_3\text{V}_2\text{O}_6$ обладают структурой минерала котоита. На данный момент известны следующие гомометаллические котоиты: $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_6$ [67, 68, 69, 70]. Информация о свойствах этих соединений очень поверхностная и в основном затрагивает аспекты химии кристаллов. Авторы работы [69] изучали кристаллическую структуру монокристалла котоита гомометаллического состава с магнием, кобальтом и никелем. В своём исследовании они определили координаты атомов, длины связей и параметры анизотропного и изотропного смещения атомов магния, кобальта, никеля, бора и кислорода. Авторы работ [71, 72] получили кобальтовые оксибораты замещённые никелем $\text{Co}_{3-x}\text{V}_2\text{O}_6$, исследовали их структуру и обнаружили, что при орторомбической сингонии кристаллическая решётка изоморфна по отношению к гомометаллическому кобальтовому котоиту $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ вплоть до уровня $x = 2$. При получении оксиборатов с металлами большего ионного радиуса, например, с медью, симметрия кристалла оксибората понижается до триклинной [73, 74], а частичное замещение двухвалентного металлического иона кобальта, никеля или кадмия медью вызывает переход симметрии кристаллической решётки к моноклинной сингонии [75, 76, 77, 8].

Исследования магнитных свойств гомометаллических оксиборатов кобальта, никеля и марганца [68] показали, что данные соединения претерпевают переход в антиферромагнитной состоянии с образованием магнитного упорядочения дальнего порядка (Таблица 1).

Таблица 1. Магнитные параметры котоитов $M_3B_2O_6$: температура магнитного упорядочения T_N или T_{sg} , Θ – парамагнитная температура Кюри, μ_{eff} – эффективный магнитный момент, приходящийся на один ион

Соединение	Тип образца	T_{ord} , К	Θ , К	μ_{eff} , μ_B/ion
$Ni_3B_2O_6$	Поликристалл [68]	49	-5	3,07
$Co_3B_2O_6$	Поликристалл [68]	30	-63	5,29
$Mn_3B_2O_6$	Поликристалл [68]	3	-185	6,18
$Cu_3B_2O_6$	Монокристалл [73]	9,8	-422	1,05 ÷ 1,54
$Cu_2CoB_2O_6$	Поликристалл [75]	5	-65,7	5,83
$Cu_2NiB_2O_6$	Поликристалл [8]	15	-36,8	3,44
$Cu_2CdB_2O_6$	Поликристалл [77]	9,8	-47,4	-

При этом эффективные магнитные моменты соответствуют обычным значениям двухвалентных ионов кобальта, никеля и марганца. Магнитная структура гомометаллических оксиборатов кобальта и никеля была исследована методом дифракции нейтронов при температурах выше и ниже магнитного фазового перехода [68, 78]. Низкотемпературная модель подразумевает существование магнитной ячейки $2a \times b \times 2c$, которая больше элементарной кристаллографической в 4 раза. Авторами работ [68, 78] сделано предположение о наличии конфигурации спинов, при которой магнитные моменты ионов кобальта упорядоченные ферромагнитно вдоль оси b перпендикулярны оси a .

Исследования медных оксиборатов $Cu_{3-x}M'_xB_2O_6$ с замещением меди кобальтом, никелем и кадмием для $x = 0,0; 1,0$ более обширны. Совмещённые исследования магнитных, тепловых и резонансных свойств с измерениями дифракции нейтронов и спиновой релаксации показали, что сложная магнитная структура, которая включает в себя как взаимодействие отдельных спинов (синглетная фаза), так и кластеров, состоящих из нескольких спинов (магнитоупорядоченная фаза), образуется в $Cu_3B_2O_6$. Переход в состояние, представляющее собой суперпозицию этих двух фаз, появляется при температурах ниже 10 К [74, 79]. Интересно, что изоморфные соединения $Cu_2CoB_2O_6$ и $Cu_2NiB_2O_6$ обладают совершенно разными магнитными свойствами. Первое соединение обладает свойствами фрустрированной магнитной системы и подвергается фазовому переходу в спин-стекольное состояние при температуре $T_{sf} = 5$ К. Последнее соединение обладает свойствами магнитоупорядоченной системы при температуре ниже $T_N = 15$ К. Данные различия в свойствах объясняются сильной конкуренцией между обменными взаимодействиями внутри и между магнитных групп, образованных шестью рядами магнитных ионов Cu-Co(Ni)-Cu-Cu-Co(Ni)-Cu. Высокая чувствительность магнитной системы к

типу магнитных ионов и их расположению внутри групп приводит к нестабильному балансу магнитных взаимодействий.

Стоит отметить, что большинство исследований магнитных свойств проводилось на поликристаллических образцах (Таблица 1). Отсутствие магнитных измерений на монокристаллах вызывает сомнения в изотропности магнитных характеристик и температуре фазовых переходов, к тому же в людвигитах проявляется сильная анизотропия свойств. Данные предположения были подтверждены авторами работы [80], которые проводили исследования на монокристаллическом образце $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Измерения EXAFS и XANES подтвердили, что ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии. Магнитные измерения показали, что ось *a* является осью лёгкой намагниченности. Интересно, что намагниченность ниже T_N приближается к конечному значению в обоих направлениях (параллельно и перпендикулярно короткой оси кристалла). Подобное поведение может быть результатом неколлинеарной магнитной структуры или говорить о том, что прикладываемое магнитное поле в обоих случаях направлено под определённым углом к антиферромагнитной оси.

Эффективный магнитный момент для различных ориентаций попадает в диапазон $\mu_{eff} = 4,18 \div 4,98 \mu_B/\text{Co}$ и хорошо соответствует значениям ($4,44 \div 5,25 \mu_B$), найденным ранее для двухвалентного кобальта в высоко-спиновом состоянии ($t_{2g}^5 e_g^2$) [80].

1.1.3. Выбор объектов исследования и постановка задачи

Оксибораты широко исследуются в последнее время. Благодаря структуре, которая допускает довольно широкое катионное замещение и содержит низкоразмерные элементы – зигзагообразные стенки и ленты наблюдаются различные очень необычные физические свойства этих соединений. Однако, объяснения большинству наблюдаемых особенностей в настоящий момент так и не найдено. Практически нет исследований магнитной структуры, мало теоретических расчётов, что не позволяет построить разумную физическую модель фазовых переходов в кристаллах и объяснить наблюдаемые свойства.

В большинстве изученных оксиборатах со структурой людвигитов формирование магнитного упорядочения начинается в трёхногих лестницах, образованных триадами 4-2-4. Расстояния между ионами в этих трёхногих лестницах наименьшее и октаэдры, окружающие ионы, соединены рёбрами, что приводит к возникновению более сильных обменных взаимодействий. Как уже отмечалось ранее, геометрия структуры такова, что ионы в позиции 3 и 1, образуют с трёхногими лестницами 1-го типа треугольные группы, что зачастую (в случае антиферромагнитных взаимодействий) приводит к возникновению фрустраций. Для некоторых ионов

(например, меди) взаимодействия между ионами триады 1-го типа и позицией 3 близки к 0 (по правилу Гуденафа), что также связано с геометрией кристалла. Вследствие этого ионы 3-1-3 образуют триаду 2-го типа, обменные связи 3-1 более слабые из-за большого расстояния и соединения октаэдров, окружающих металлический ион вершинами. Формирование магнитного упорядочения во второй триаде может происходить позже, при более низких температурах и в обоих исследованиях соединений методом нейтронной дифракции магнитные моменты в трёхногих лестницах 2-го типа ориентируются под значительным углом к магнитным моментам ионов в трёхногих лестницах 1-го типа – 90° (Fe_3VO_5). Такая ориентация, по-видимому, уменьшает фрустрации в системе.

Одна из наиболее интересных загадок людвигитов – влияние замещающего немагнитного иона на свойства Co-содержащих людвигитов. Неясна причина, по которой наблюдаются значительная разница основного магнитного состояния и температуры магнитного перехода: Co_5TiVO_5 – спиновое стекло $T_N = 20$ К и $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{VO}_5)_2$ $T = 82$ К - ферромагнетик. Немагнитные ионы Ti и Sn имеют значительную разницу в ионных радиусах: $R_{\text{Ti}} = 0.88 \text{ \AA}$, $R_{\text{Sn}} = 0.69 \text{ \AA}$. Авторы [24] пишут, что Зеемановская энергия вносит значительный вклад и обуславливает разницу в свойствах Co_5TiVO_5 и $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{VO}_5)_2$. Если это так, то возникает вопрос – повториться ли это в соединениях с другими магнитными ионами, например, ионами никеля.

Для оксиборатов со структурой котоита большинство исследований магнитных свойств проводилось на поликристаллических образцах, поэтому отсутствие магнитных измерений на монокристаллических образцах даёт повод сомнениям насчёт изотропности магнитных характеристик и температуре фазовых переходов, к тому же в людвигитах проявляется сильная анизотропия свойств.

Помимо исследования существующих оксиборатов, возможно создание новых, ранее не известных составов, например, со структурой людвигита. Соединения этого семейства обладают интересными свойствами: упорядочение 2 позиций в различных направлениях, зарядовое упорядочение и т.д. Безусловно важно получать и исследовать новые составы, а также установить механизмы магнитных переходов в уже известных составах.

Таким образом, в данной работе выбраны следующие объекты исследования:

- котоиты $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$,
- людвигиты $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, Cu_2FeBO_5 , Cu_2MnBO_5 , Ni_2MnBO_5 , Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 .

1.2. Обзор теоретико-группового анализа

1.2.1. Основы теории групп

Чтобы получить набор всевозможных магнитных структур какого-либо кристалла надо разложить приводимое магнитное представление на неприводимые представления. Для этого вводится несколько определений.

Группой называется всякое множество G элементов, в котором выполняются следующие четыре условия.

1. На множестве определено групповое действие «умножение», ставящее в соответствие каждой паре элементов f и g некоторый элемент h из этого множества; это записывается так: $fg = h$.

Элемент h называется произведением элементов f и g , а сами элементы f и g — сомножителями. Заметим, что произведение двух сомножителей зависит от их порядка, так что элементы fg и gf могут отличаться друг от друга.

2. Умножение ассоциативно: если f , g и h три произвольных элемента, то произведение элемента f на элемент gf должно равняться произведению fg на элемент h .
3. Множество G содержит единичный элемент e т.е. такой, каков бы ни был элемент f принадлежащий группе G имеет место соотношение: $fe = ef = f$.
4. Вместе с любым элементом f множество содержит элемент f^{-1} обратный данному: $f^{-1}f = ff^{-1} = e$.

Если умножение обладает свойством коммутативности, т.е. для любой пары элементов f и g имеет место равенство $fg = gf$, то группа называется коммутативной или абелевой.

Теория представлений изучает гомоморфные отображения произвольной группы на всевозможные группы линейных операторов. Значение теории представлений связано с тем обстоятельством, что подобные отображения возникают «сами собой» при рассмотрении задач, обладающих той или иной симметрией.

Мы будем говорить, что задано представление T группы G в некотором линейном пространстве L , если каждому элементу g группы G отвечает оператор $T(g)$ в пространстве L , так что при этом произведение элементов группы отвечает произведению операторов $T(g_1)T(g_2) = T(g_1g_2)$.

Размерность пространства L называют размерностью представления.

Представление T группы G в пространстве L называется приводимым, и если в L существует хотя бы одно нетривиальное подпространство L_1 инвариантное относительно всех операторов $T(g)$.

Подпространство L_1 линейного пространства L называется инвариантным относительно некоторого оператора A , если этот оператор, действуя на векторы из подпространства L_1 переводит их в векторы принадлежащие этому же подпространству $Ax \in L_1$, если $x \in L_1$.

Все подпространства пространства L , кроме самого L и нуль пространства, называется нетривиальными подпространствами.

Представление T группы G в пространстве L называется неприводимым, если в L не существует ни одного нетривиального подпространства L_1 инвариантного относительно всех операторов $T(g)$.

Характером $X(g)$ представления $T(g)$ называется сумма диагональных элементов матрицы, соответствующей в каком-либо базисе оператору $T(g)$.

Числа C_s показывают сколько раз входят в представление T неприводимые представления τ^s , определяют представление T с точностью до эквивалентности. Представление группы G , связанные отношением $T_A(g) = AT(g)A^{-1}$ называются эквивалентными.

Если T есть приводимое унитарное представление группы G , действующее в пространстве L , то пространство L можно разложить на сумму инвариантных подпространств $L = L_1 + L_2 + \dots + L_q$, каждое из которых образуется по одному из неприводимых представлений $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_q$ группы G . Инвариантное подпространство, преобразующееся по неприводимым представлениям, будет называть неприводимыми подпространствами. Разложение пространства L на неприводимые взаимно-ортогональные подпространства называют полным разложением пространства L . Подчеркнем, что неприводимые представления группы G считаются неизвестными. Более того, будем считать, что каждое из неприводимых представлений задано в матричной форме.

В каждом из подпространств выберем ортогональный базис, таким образом, чтобы оператор $T(g)$ изображался в каждом из этих подпространств выбранной заранее матрицей, то есть, чтобы имели место соотношения $T(g)e_{i\mu k} = \sum_{l=1}^{s_j} [\tau_{jlk}(g)e_{i\mu l}]$, здесь $e_{i\mu l}$ ($\mu = 1, 2 \dots m_j, j = 1, 2 \dots q, k = 1, 2 \dots s_j$) - есть базисный вектор с номером k неприводимого подпространства $L_{j\mu}$. Выбранный таким образом базис будем называть каноническим.

Подчеркнём, что в данной формуле коэффициенты $\tau_{jlk}(g)$ не зависят от индекса μ . Это является результатом согласованного выбора базисов в подпространствах одного класса.

Метод, который используется для решения задачи о фактическом разложении приводимого представления, базируется на следующей лемме.

Оператор $P_j = s_j/N \sum_{g \in G} [\tau_{j11}(g)T(g)]$ оставляет неизвестными базисные векторы $e_{j\mu k}$ ($\mu = 1, 2 \dots m_j, j = 1, 2 \dots q$) и обращает в нуль все остальные базисные векторы. Так как все базисные векторы $e_{j\mu k}$ взаимно ортогональны, то лемму можно сформулировать следующим образом. Оператор P_j является оператором проектирования на подпространство E_j представляющее собой линейную оболочку векторов $e_{j11}, e_{j21} \dots e_{jm_j1}$.

Поскольку оператор проектирования P_j известен, то нетрудно найти и подпространство E_j , на которое он проектирует все векторы из подпространства L . Для этого достаточно взять m_j произвольных векторов из L $x_1, x_2, \dots x_{m_j}$ и подействовать на них оператором P_j , то полученные векторы $y_i = P_j x_i$ ($i = 1, 2, \dots m_j$) лежат в подпространстве E_j и линейно независимы.

Итак, из пространства L можно фактически выделить все подпространства E_j ($j = 1, 2 \dots q$), причем знание подпространств $L_{j\mu}$ ($\mu = 1, 2 \dots m_j$) не является необходимым для этой цели.

Более полную характеристику подпространства E_j дает следующая теорема.

Если L_j - какое-нибудь инвариантное подпространство пространства L , преобразующееся по неприводимому представлению τ_j , и $e_1, e_2, \dots e_{s_j}$ есть канонический базис в L_j , то вектор e_1 содержится в подпространстве E_j . Наоборот, если e_1 есть произвольный вектор из подпространства E_j , то существует неприводимое подпространство L_j и при том только одно, содержащее этот вектор и преобразующееся по представлению τ_j . Вектор e_j совпадает при этом с первым вектором канонического базиса в пространстве L_j .

Существуют простые формулы связывающие вектора e_k ($k = 2, 3, \dots s_j$) с вектором $e_1 \in E_j$. Они имеют следующий вид $e_k = P_{jk} e_1$, где $P_{jk} = s_j/N \sum_g [\tau_{jk1}(g)T(g)]$ ($k = 2, 3, \dots s_j$) и непосредственно вытекает из теоремы ортогональности.

Для того, чтобы правильно осуществить произвольное разложение пространства L , преобразующегося по приводимому представлению T , то пространства L , преобразующегося по приводному представлению T , то:

- 1) нужно выяснить, сколько раз входит в представление T каждое неприводимое представление t_j группы G ; полученные числа m_j дают нам размерности подпространства E_j ;
- 2) найти с помощью оператора проектирования P_j все подпространства E_j , имеющие положительную размерность $m_j > 0$;

3) в каждом из подпространств E_j ($m_j > 0$) выбрать совершенно произвольным образом ортогональный базис $e_{j11}, e_{j21}, \dots, e_{jm_j1}$.

Применяя формулу поочерёдно к каждому из векторов $e_{j11}, e_{j21}, \dots, e_{jm_j1}$ построить неприводимые подпространства, содержащие эти векторы; полученные таким образом подпространства взаимно-ортогональны и преобразуются по представлению τ_j , в совокупности они дают полное разложение пространства L [81].

1.2.2. Теоретико-групповой анализ магнитных структур

Для успешного применения теории групп в описании магнитной структуры необходимо принять во внимание две особенности отличных от предыдущей части, во-первых, проводим анализ только для магнитных атомов, во-вторых, магнитный момент это аксиальный вектор, т.е. его знак не будет меняться при инверсии, следовательно, представление помножаем на δ_0 [81]:

$$T_{\alpha\beta}(\vec{k}, h) = H_{\alpha\beta} \delta(k, F_0[k', h]) e^{i\vec{k}(x(k) - hx(k'))} \delta_0, \quad (1)$$

где $\delta_0 = 1$, если $h \in (h_1 \dots h_{24})$ и $\delta_0 = -1$, если $h \in (h_{25} \dots h_{48})$, δ - символ Кронекера, $x(k)$, $x(k')$ - координаты атомов, h - элемент симметрии, k - волновой вектор.

Определяется характер:

$$\chi(\vec{k}, h) = Tr\{T(\vec{k}, h)\} \quad (2)$$

$$\chi^{(s)}(\vec{k}, h) = Tr\{\tau^{(s)}(\vec{k}, h)\} \quad (3)$$

Число раз, которое неприводимое представление встречается в приводимом определяется как: $C_s = H^{-1} \sum \chi(\vec{k}, h) \chi^{(s)}(\vec{k}, h)$, где H - порядок группы.

Направление магнитных моментов получаем через оператор проектирования, определяемый по правилу (где fs - размерность неприводимого представления):

$$P_{\lambda\lambda'}^{(s)} = \frac{fs}{H} \sum_h \tau_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k}, h) T(\vec{k}, h). \quad (4)$$

1.3. Обзор модели косвенного обмена Андерсона-Завадского

Для описания косвенных обменных взаимодействий в кристаллах 3d-металлов существуют простые полуэмпирические методы. Например, модель косвенного обмена Андерсона-Завадского. Для анализа Завадский, основываясь на том, что расчёт обменных энергий можно провести, используя как антисвязывающие волновые функции, так и связывающие, решая трёхцентровую задачу косвенного обмена на основе связывающих волновых функций, получил про-

стую связь интеграла косвенного обмена с параметрами переноса, характеризующими этот физический процесс:

$$I_{lj} = -2b_{LK}^4 U_{LK} \quad (5)$$

Для двух однократно занятых d-орбиталей одинаковых катионов. Здесь b_{LK} представляет собой коэффициент примешивания лигандной атомной волновой функции к волновой функции катиона. Квадрат этого коэффициента характеризует вероятность нахождения лигандного электрона на катионе с точностью до константы нормировки. Энергия возбуждения электрона с лиганда на катион U_{LK} , определяется экспериментально из оптических спектров в ультрафиолетовой области и рентгеновских спектров.

Обобщая результат Завадского на случай произвольных катионов и различной заселённости их индивидуальных орбиталей, приходим к следующим выражениям интегралов обменного взаимодействия.

Для однократно занятых орбиталей:

$$I_{ij}^{1-1} = -b_i^2 b_j^2 (U_i + U_j), \quad (6)$$

где $b_{i,j}$ – коэффициенты примешивания лигандной волновой функции к функциям катионов i или j , $U_{i,j}$ – энергия электронного возбуждения с лиганда на катион i или j .

Для пустой (или двукратно занятой) орбитали катиона i и однократно занятой орбитали катиона j

$$I_{ij}^{2-1} = b_i^2 b_j^2 J_i^{\text{BH}}, \quad (7)$$

Где J_i^{BH} – интеграл внутриатомного обмена, характеризующий действие электронов, находящихся на других орбиталях катиона i , на перенесённый с лиганда электрон.

Для однократно занятой орбитали катиона i и пустой (или двукратно занятой) орбитали катиона j

$$I_{ij}^{1-2} = b_i^2 b_j^2 J_j^{\text{BH}}, \quad (8)$$

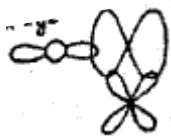

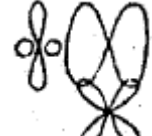

Предполагая независимость одноэлектронных вкладов, интеграл обменного взаимодействия между индивидуальными орбиталями легко обобщить на случай взаимодействия двух катионов с произвольным числом 3d-электронов:

$$J_{ij} = \frac{1}{4s_i s_j} \sum_{d=1}^5 \sum_{p=2}^3 I_{ij}, \quad (9)$$

где $s_{i,j}$ – спины взаимодействующих катионов, сумма по d означает суммирование по пяти 3d-орбиталям катионов, а сумма по p – по трём p-орбиталям лиганда, участвующим в косвенном обмене.

Параметры электронного переноса катион-лиганд-катион, характеризующие косвенные связи, выражаются через параметры $b = 0,02$ и $c = 0,01$ и для различных орбитальных косвенных связей в структуре различны (Таблица 3) с учётом констант нормировки молекулярных орбиталей для различных типов обменных взаимодействий.

Таблица 3. Параметры электронного переноса для различных косвенных орбитальных связей

Разновидность орбитальной косвенной связи	$d_{x^2-y^2} - t_{2g}$ 	$d_z^2 - t_{2g}$ 	$d_z^2 - t_{2g}$ 	$t_{2g} - t_{2g}$ 
Параметр электронного переноса	bc	$4/3 bc$	$1/3 bc$	c^2

1.4. Обзор первопринципных методов расчёта свойств твёрдых тел

Для того, чтобы теоретически исследовать такие сложные системы, как кристаллы, необходимо максимально точно моделировать взаимодействия, иерархия которых может быть разбросана по нескольким энергетическим шкалам, обеспечивая при этом, чтобы вычисления оставались выполнимыми в вычислительном отношении. Самые простые и грубые подходы к этой проблеме основаны на использовании эмпирических потенциалов; то есть потенциалы, которые получаются путём подгонки к различным экспериментально полученным свойствам, таким как постоянная решётки и объёмный модуль. Однако, хотя эмпирические потенциалы могут быть полезны, они ограничены точностью параметризации, и, соответственно, их переносимость в другие среды может быть плохой. Кроме того, эмпирические потенциалы, оптимизированные для точного получения величин, таких как параметр решётки, могут быть неадекватными для других свойств, таких как динамические свойства решётки, для которых они не были рассчитаны, что приводит к дополнительным проблемам переносимости.

Чтобы вывести эмпирический потенциал, обычно делается некоторое предположение относительно электронной структуры рассматриваемой системы и существующих механизмов связи. Моделирование взаимодействий без априорного знания присутствующей связи требует использования сложных ab-initio методологий, в которых пытаются решить уравнение Шредингера, управляющее электронной динамикой. Методология выбора для таких расчётов - теория функционала плотности (ТФП). Подход ab-initio, хотя и требует больших вычислительных ресурсов, обладает тем преимуществом, что он полностью переносим, требуя только указания

атомных составляющих рассматриваемой системы. Таким образом, это более интеллектуально привлекательно, но, кроме того, это гарантирует, что он может быть использован для расчёта свойств систем, о которых априорных знаний не существует. Решая электронную структуру системы, можно почерпнуть более глубокое понимание поведения системы; кроме того, знание электронной структуры позволяет получить диапазон свойств от равновесных геометрий до термодинамических свойств и уравнений состояния без обращения к экспериментальным данным. Можно также использовать результаты расчётов высокого качества *ab-initio* для параметризации классических потенциалов, позволяющих обойти вычислительные ограничения, связанные с методами *ab-initio*. Именно по этим причинам *ab-initio* подход предпочтительнее эмпирического.

1.4.1. Теория функционала плотности

Твёрдые тела — это скопления тяжёлых, положительно заряженных частиц (ядер) и лёгких, отрицательно заряженных частиц (электронов). Если у нас есть N ядер, имеем дело с задачей из $N + ZN$ электромагнитных взаимодействий частиц. Это задача множества тел, а т.к. частицы очень легкие, необходима квантовая механика: квантовая задача множества тела. Точный многочастичный гамильтониан для такой системы:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (10)$$

Масса ядра при \vec{R}_i равна M_i , электроны имеют массу m_e и находятся на \vec{r}_i . Первое слагаемое - оператор кинетической энергии для ядер, второй для электронов. Последние три члена описывают кулоновское взаимодействие между электронами и ядрами, между электронами и другими электронами, и между ядрами и другими ядрами. Не может быть и речи о точном решении данной задачи. Для того, чтобы найти приемлемые приближенные собственные состояния, нам нужно будет сделать приближения на 3 разных уровнях.

Приближение Борна-Оппенгеймера. Ядра гораздо тяжелее и медленнее электронов. Следовательно, можем, «заморозить» их в фиксированных положениях и считать, что электроны находятся с ними в мгновенном равновесии. Другими словами, только электроны считаются игроками в задаче множества тел. Ядра лишаются такого статуса и сводятся к роли источников положительного заряда. После применения этого приближения остаётся с набором NZ взаимодействующих отрицательных частиц, движущихся во внешнем потенциале ядер.

Ядра больше не двигаются, их кинетическая энергия равна нулю, а первый член исчезает. Последний член сводится к постоянной. Остаётся с кинетической энергией электронного

газа, потенциальной энергией за счёт электрон-электронных взаимодействий и потенциальной энергией электронов в потенциале ядер. Формально это записывается, как:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (11)$$

Интересно отметить, что кинетические и электрон-электронные члены в (11) зависят только от того, что имеем дело с многоэлектронной системой (а не с системой многих протонов, например, где будут действовать мощные ядерные силы). Они не зависят от конкретного вида многоэлектронной системы (молекулы Br_2 или H_2O , Cu или Fe , ОЦК- Fe или ГЦК- Fe и т.п.). Эта часть универсальна. Характерная информация о системе (какие ядра, в каких позициях) даётся полностью \hat{V}_{ext} . [82]

Теория функционала плотности. Квантовая задача множества тел, полученная после приближения первого уровня (Борна-Оппенгеймера) стала гораздо проще, чем исходная, но все ещё слишком сложна. Существуют некоторые методы по сведению уравнения (11) к приближенной, но поддающейся обработке, форме. Исторически очень важным является метод Хартри-Фока (ХФ), подробно описанный в [83]. Он очень хорошо работает для атомов и молекул, и поэтому часто используется в квантовой химии. Однако, для твёрдых тел является менее точным. В данной работе объясним более современный и, вероятно, более мощный метод: Теорию функционала плотности (ТФП). Как и метод Хартри-Фока, ТФП - общий метод для решения квантовой задачи множества тел. Он может быть применён не только к электронному газу, как делаем здесь, но также к протон-нейтронному газу для того, чтобы построить ядерные модели или ядерно-электронный газ без приближения Борна-Оппенгеймера для описания твёрдых частиц с лёгкими элементами.

Хотя история ТФП восходит к началу тридцатых годов 20-го века, ТФП был официально утверждён в 1964 году двумя теоремами Хоэнберга и Кона. [84]

Традиционная формулировка двух теорем Хоэнберга и Кона выглядит следующим образом:

Первая теорема. Существует взаимно-однозначное соответствие между плотностью основного состояния $\rho(\vec{r})$ системы многих электронов (атом, молекула, твердое тело) и внешнего потенциала V_{ext} . Непосредственным следствием является то, что ожидаемое значение основного состояния, какого-либо наблюдаемого \hat{O} , является уникальным функционалом точного основного состояния электронной плотности:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (12)$$

Вторая теорема. Для \hat{O} являющегося гамильтонианом \hat{H} , функционал энергии основного состояния $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ имеет вид

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (13)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

где функционал плотности Хоэнберга-Кона $F_{HK}[\rho]$ является универсальным для любой многоэлектронной системы. $E_{V_{ext}}[\rho]$ достигает своего минимального значения (равного полной энергии основного состояния), соответствующего плотности V_{ext} .

Здесь будем оценивать несколько следствий трёх ключевых слов: обратимости (соответствие один-к-одному $\rho \leftrightarrow V_{ext}$), универсальности и вариационного доступа (минимальное значение).

Во-первых, соответствие один-к-одному между плотностью основного состояния и внешним потенциалом интересно. Очевидно, что данная многоэлектронная система имеет единственный внешний потенциал, который даёт уникальную волновую функцию основного состояния многих частиц через гамильтониан (11) и уравнение Шредингера. Из этой волновой функции легко найти соответствующие электронные плотности. Следовательно, внешний потенциал хорошо определённым образом приводит к уникальной плотности основного состояния, соответствующего ему. Но наглядно он выглядит, как плотность, содержащая меньше информации, чем волновая функция. Если бы это было так, то, когда даётся только плотность основного состояния, было бы невозможно найти уникальный внешний потенциал. Первая теорема Хоэнберга и Кона говорит, что это возможно. Плотность содержит столько же информации, сколько волновая функция (т.е. все, что можем знать об атоме, молекуле или твёрдом теле). Поэтому все наблюдаемые величины можно получить в уникальном виде только из плотности, то есть их можно записать, как функционалы плотности.

Во-вторых, универсальность $F_{HK}[\rho]$. Уравнение (14) легко записать с помощью оператора плотности $\hat{\rho}(\vec{r})$ для системы N частиц определяется как

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (15)$$

таким образом, что его оценка для многочастичной волновой функции Ψ даёт плотность:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (16)$$

$$= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (17)$$

$$= \sum_{i=1}^N \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (18)$$

и полагая известной плотность основного состояния, можно точно рассчитать вклад внешнего потенциала в общую энергию. Явное выражение для функционала Хоэнберга-Кона F_{HK} неизвестно. Но в любом случае, так как F_{HK} не содержит информацию о ядрах и их положениях, он является универсальным функционалом для любой многоэлектронной системы. Это означа-

ет, что, в принципе, выражение для $F_{HK}[\rho]$ существует и может быть использовано для каждого атома, молекулы или твердого тела, которое можно себе представить.

В-третьих, вторая теорема позволяет использовать вариационный принцип Релея-Ритца [85] для того, чтобы найти плотность основного состояния. Из бесконечного числа возможных плотностей только тот, который минимизирует $E_{V_{ext}}[\rho]$, является плотностью основного состояния, соответствующей внешнему потенциалу $V_{ext}(\vec{r})$. Конечно, это может быть сделано, только если известно (приближение к) $F_{HK}[\rho]$. Но найдя ρ , все знания о системе становятся в пределах досягаемости.

Это помогает подчеркнуть значение функционала энергии $E_{V_{ext}}[\rho]$ еще раз. Когда он оценен для плотности ρ , соответствующей конкретному V_{ext} твердого тела, получаем энергию основного состояния. Однако, когда он оценен для любой другой плотности, полученное значение не имеет физического смысла, т.е. любая плотность $\rho_i(\vec{r})$, кроме плотности основного состояния, которая экстремизирует $E_{V_{ext}}[\rho]$, является плотностью возбужденного состояния с соответствующей энергией $E_i = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_i]$. Обратное утверждение неверно: не все плотности возбужденных состояний экстремизируют $E_{V_{ext}}[\rho]$. Если $\rho_j(\vec{r})$ - такая плотность, то $E_j = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_j]$ является нижней границей энергии возбужденного состояния.

Уравнения Кона и Шэма, опубликованные в 1965 году, превратили ТФП в прикладной инструмент [86]. Они являются практической процедурой получения плотности основного состояния. Сначала перепишем функционал Хоенберга-Кона. Корреляционная энергия определяется, как часть общей энергии, которая присутствует в точном решении, но отсутствует в решении Хартри-Фока. Полная энергия функционалов $E_e[\rho]$ и $E_{HF}[\rho]$, соответствующая точному гамильтониану и гамильтониану Хартри-Фока, соответственно (для упрощения обозначений опускаем на некоторое время квадратные скобки.):

$$E_e = T + V \quad (19)$$

$$E_{HF} = \underbrace{T_0 + (V_H + V_x)}_V \quad (20)$$

Здесь T и V являются точными функционалами кинетической и электронно-электронной потенциальной энергии электрона, T_0 - функционал кинетической энергии, не взаимодействующего электронного газа, V_H стоит для вклада Хартри, а V_x для обменного вклада. Путем вычитания функционала (20) из (19) для корреляционного вклада получаем:

$$V_c = T - T_0 \quad (21)$$

Обменный вклад в общую энергию определяется как часть, которая присутствует в решении Хартри-Фока, но отсутствует в решении Хартри. Очевидно, что с функционалом Хартри, данным

$$E_H = T_0 + V_H \quad (22)$$

их можно определить, как

$$V_x = V - V_H \quad (23)$$

Со знанием этого можем переписать функционал Хоэнберга-Кона следующим образом:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_{xc}} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_{xc}} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

Здесь V_{xc} является обменно-корреляционным функционалом энергии. Его вид неизвестен, т.к. он содержит только сложные обменные и корреляционные вклады. Если предположим на какое-то время, что знаем V_{xc} , то можем написать функционал энергии в явном виде:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (24)$$

Теперь можно использовать вторую теорему Хоэнберга-Кона, чтобы найти плотность основного состояния, но потом ничего не выиграем из преобразования. Вместо этого можно интерпретировать предыдущее выражение в качестве функционала энергии *невзаимодействующего* классического электронного газа с учётом двух внешних потенциалов: Соответствующий гамильтониан, называемый гамильтонианом Кона-Шэма:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (25)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (26)$$

где обменно-корреляционный потенциал даётся функциональной производной

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (27)$$

Теорема Кона и Шэма теперь может быть сформулирована следующим образом: Плотность точного основного состояния $\rho(\vec{r})$ системы N-электронов:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (28)$$

где одночастичные волновые функции $\phi_i(\vec{r})$ - N решения уравнения Кона-Шэма с наименьшей энергией

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (29)$$

Чтобы найти плотность основного состояния, больше не должны пользоваться второй теоремой Хоэнберга-Кона, но можем полагаться на знакомые решения не взаимодействующих одночастичных Шрёдингеро-подобных уравнений. Альтернатива использования обычных

уравнения Шредингера, привела бы к гораздо более сложной системе связанных дифференциальных уравнений из-за электрон-электронного взаимодействия.

Учтём, что волновые одночастичные функции ϕ_i не являются волновыми функциями электронов. Они описывают математические квазичастицы, без прямого физического смысла. Только общая плотность этих квазичастиц гарантированно будет равна истинной плотности электронов. Также одночастичные энергии ϵ_i не являются энергиями отдельных электронов.

Оба оператора Хартри V_H и обменно-корреляционный оператор V_{xc} зависят от плотности $\rho(\vec{r})$, которая в свою очередь зависит от ϕ_i , которые нужно найти. Это говорит о том, что имеем дело с задачей самосогласования: решения (ϕ_i) определяют исходное уравнение (V_H и V_{xc} в H_{KS}), а уравнение не может быть записано и решено до того, как получено его решение. Итерационная процедура необходима для того, чтобы избежать парадокса (см. Рисунок 24). Угадывается некоторая отправная плотность ρ_0 , и с ней строится гамильтониан H_{KS1} . Задача на собственные значения решена, и приводит к набору ϕ_1 , из которого может быть получена плотность ρ_1 . Скорее всего, ρ_0 будет отличаться от ρ_1 . Теперь ρ_1 используется для построения H_{KS2} , который даст ρ_2 , и т.д. Эта процедура может быть задана таким образом, что ряд будет сходиться к плотности ρ_2 , которая генерирует H_{KSf} , даётся снова, как решение ρ_f : эта конечная плотность затем *согласуется* с гамильтонианом.

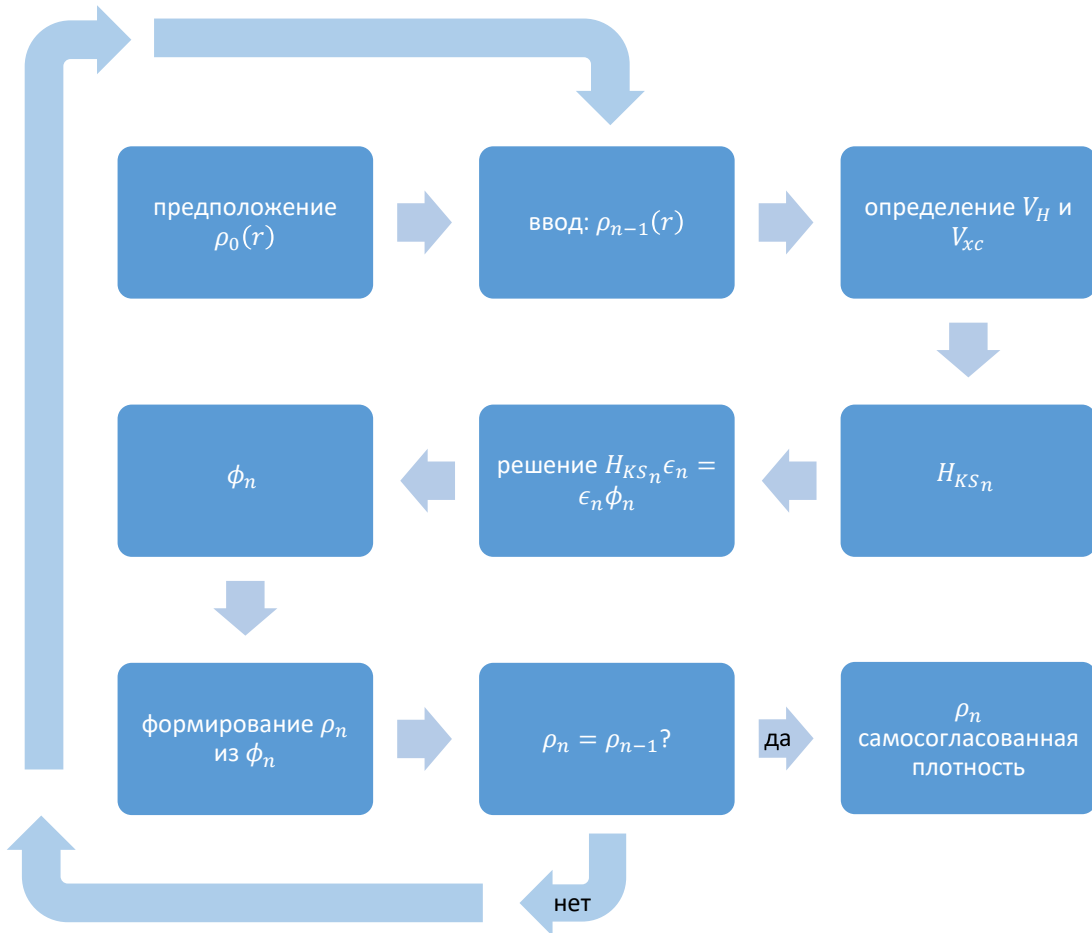


Рисунок 24. Блок-схема n -ой итерации в процессе самосогласованного решения Хартри-Фока или Кон-Шэма.

Обменно-корреляционный функционал. Схема Кон-Шэма описанная выше была сдержанной: кроме предыдущего приближения Борна-Оппенгеймера, не было никаких других приближений. Но до сих пор пренебрегали тем фактом, что не знаем обменно-корреляционный функционал. Именно здесь в теорию вводятся приближения.

Широко используемое приближение, называемое приближением локальной плотности (ПЛП), постулирует, что обменно-корреляционный функционал имеет следующий вид:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (30)$$

Функция (не: функционал) $\epsilon_{xc}(\rho)$ для однородного электронного газа численно известна. он означает, что обменно-корреляционная энергия, связанная с конкретной плотностью $\rho(\vec{r})$ может быть получена путем деления материала на бесконечно малые объемы с постоянной плотностью. Каждый такой объем делает вклад в общую обменно-корреляционную энергию на величину, равную обменно-корреляционной энергии идентичного объема, заполненного однородным электронным газом, который имеет ту же общую плотность, что исходный материал в этом объеме (см. Рисунок 25). Ни один закон природы не может гарантировать, что истинная E_{xc} имеет такой вид, это только обоснованное предположение. По строению ПЛП предположи-

тельно работает хорошо для систем с медленно меняющейся плотностью. Довольно неожиданно, но оно тоже очень точно и во многих других (реальных) случаях.

Следующим логическим шагом по улучшению ПФП, нужно сделать обменно-корреляционный вклад каждого бесконечно малого объёма не только зависимым от локальной плотности в том объёме, но и от плотности в соседних объёмах. Другими словами, будет играть роль градиент плотности. Поэтому это приближение называется приближением обобщённого градиента (ПОГ). «Обобщённого», поскольку простой градиент будет приводить к функционалу, который отклоняется от некоторых отношений, точно проверяемых для истинных функционалов (и для ПЛП). Хотя ПОГ работает в целом чуть лучше, чем ПЛП, у него есть несколько недостатков. Существует только один ПФП обменно-корреляционный функционал, потому что единственное определение ϵ_{xc} . Но есть некоторая свобода для включения градиента плотности и, следовательно, существует несколько версий ПОГ (первый недостаток). Кроме того, на практике он часто подгоняется кандидатом ПОГ-функционала с (только несколькими) свободными параметрами до большого набора экспериментальных данных по атомам и молекулам. Тогда фиксируются лучшие значения этих параметров, и функционал готов к регулярному использованию в твёрдых телах. Поэтому такой ПОГ-расчёт, строго говоря, не является первопринципным, т.к. в нём используются некоторые экспериментальные данные (второй недостаток). Тем не менее, существуют ПОГ, которые свободны от параметров.

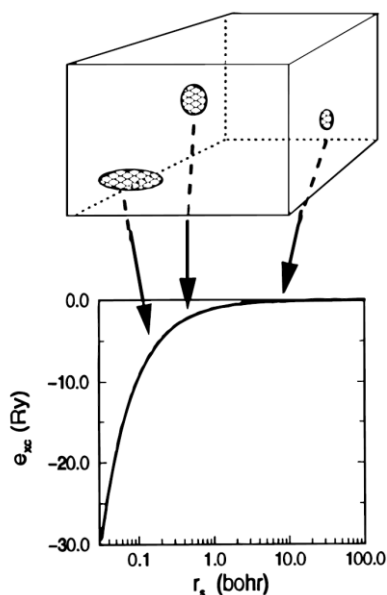


Рисунок 25. Иллюстрация идеи с оставлением постулата ПЛП. Каждый бесконечно малый объем материала осуществляет вклад в обменно-корреляционную энергию в количестве, равном вкладу однородного электронного газа, который занимает, тот же бесконечно малый объем и имеет ту же (общую) плотность заряда, что и исходный материал в том же объеме. Горизонтальная ось пропорциональна плотности однородного электронного газа. Вертикальная ось отображает обменно-корреляционную энергию однородного электронного газа.

Решение уравнений. Независимо от того, использовать ХФ или ТФП на уровне 2-го приближения, это заканчивается бесконечным множеством одноэлектронных уравнений следующего вида (m представляет собой целое число, которое считает члены набора):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (31)$$

Мы называем \hat{H}_{Sp} гамильтониан одночастичным. Для ХФ V_α является обменным оператором. ϕ_m чистые одноэлектронные (или одно-частичные) орбитали для ХФ. Обмен рассматривается точно, но корреляционные эффекты вообще не включены. Они могут быть добавлены только в разработках ХФ-метода.

Для ТФП V_α является обменно-корреляционным оператором в ПЛ(С)П, ПОГ или других приближениях. Обмен и корреляция рассматриваются, но и приближённо. ϕ_m - математические одночастичные орбитали.

Сходство между уравнениями Хартри-Фока и Кона-Шэма означает, что одни и те же математические методы могут быть использованы для их решения. «Решение» в большинстве методов означает, что хотим найти коэффициенты c_p^m , необходимые, чтобы выразить ϕ_m в данном базисном наборе ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (32)$$

Волновые функции ϕ_m принадлежат функциональному пространству, которое имеет бесконечную размерность, поэтому P в принципе бесконечно. На практике работаем с ограниченным набором базисных функций. Такой ограниченный базис никогда не будет в состоянии точно описать ϕ_m , но можно попытаться найти базис, который может сгенерировать функцию «близкую» к ϕ_m .

Выбрав базис (следовательно, конечное значение для P) понимаем, что можем решать уравнения 31, как задачу на собственные значения. Для данного m , заменой уравнения 32 в 31, и умножая слева на $\langle \phi_i^b |$ ($i = 1, \dots, P$). Это приводит к

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{Sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (33)$$

Здесь распознаём матричные элементы одно-частичного гамильтониана в базисных состояниях, и элементов матриц перекрытия S_{ij} . Помните, что матрица интегралов перекрытия — это единичная матрица, если базис ортонормированный. Диагонализация матрицы гамильтониана приведёт к P собственным значениям и P наборам коэффициентов, выражающих каждую из P собственных функций в данном базисе (если нужно больше собственных значений, P должна

быть увеличена). Чем больше P , тем лучше приближение собственной функции, но больше времени надо для диагонализации матрицы в уравнении (33).

Далее подробно остановимся на этом кратком описании. Увидим, что пометка m означает квантовое число (n, \vec{k}) . Будет возможно и предпочтительно использовать другой базисный набор для каждого \vec{k} , который будет чрезвычайно уменьшать размер P , но не приведет к множеству различных задач на собственные значения, т.к. имеются \vec{k} -векторы, которые нужно найти.

Если функции базиса очень похожи на ϕ_m , нужно лишь несколько из них, чтобы точно описать волновую функцию, и, следовательно, P и размер матрицы будут малы. Такой базис называется эффективным. Однако, это предполагает, что знаем решение задачи прежде, чем начать её решать. Следовательно, такой базис не может быть очень обобщённым: для некоторых конкретных задач он будет очень быстро давать решение, но для большинства случаев он будет слабо описывать собственные функции. В последних случаях требуется P значительно выше, чем то, что является доступным, а ограничение P приведет к неприемлемым приближенным собственным функциям. Эти приближения определяют слишком много свойств по базисной функции, и поэтому такой базис называется предвзятым. Искусство теоретической физики конденсированных сред в том, чтобы найти базисный набор, который является одновременно эффективным и не предвзятым. В следующих главах будет описано два семейства базисов: плоские волны и присоединённые плоские волны, каждый из которых по-своему пытается реализовать этот компромисс.

1.4.2. Метод псевдопотенциала

В конце решения уравнений, сформулировали две основные требования к базису, в котором хотим расширить собственные состояния гамильтониана твёрдого тела: базисный набор должен быть не предвзятым (т.е. он не должен в скрытой форме форсировать решение во встроеном направлении) и эффективным (т.е. P в уравнении (32) должно быть настолько малым, насколько возможно). Кроме того, было бы неплохо, если бы базисные функции были математически простыми. Это делает развитие теории и программирование проще. Базисный набор, который безусловно не предвзят и прост, является базисным набором плоских волн, которые вводятся при рассмотрении теоремы Блоха. В уравнении $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}$, любая собственная функция $\psi_{\vec{k}}^n = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ периодического гамильтониана может быть выражена именно в этом базисе, установленном с помощью бесконечного множества коэффициентов $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (34)$$

Это необходимо сравнить с общей формулировкой уравнения (32), где m обозначает (n, \vec{k}) и p для $\vec{k} + \vec{K}$. Поэтому одна из базовых функций для $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ (или $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$):

$$\psi_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (35)$$

Обратим внимание, что этот базисный набор \vec{k} -зависимый: все собственные состояния $\psi_{\vec{k}}^n$, которые имеют одинаковый \vec{k} , но разные n будут выражаться в базисном наборе с определённо заданным значением \vec{k} . Для собственных состояний с другим \vec{k} должен быть использован новый базисный набор с этим \vec{k} .

На практике не можем работать с бесконечным базисом, и должны ограничить его каким-то образом (P в уравнении 32). Для плоских волн это можно легко сделать путём ограничения набора для всех \vec{K} с $K \leq K_{max}$. Это соответствует сфере с радиусом K_{max} с центром в нуле обратного пространства. Все вектора обратной решетки, которые находятся внутри этой сферы принимаются в базисный набор. Вместо K_{max} часто указывают свободную энергию свободного электрона, соответствующую K_{max} , и называют её энергией отсечки:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (36)$$

Плоские волны ортогональны:

$$\langle \vec{K}_1 | \vec{K}_2 \rangle = \int e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (37)$$

$$= \delta(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \quad (38)$$

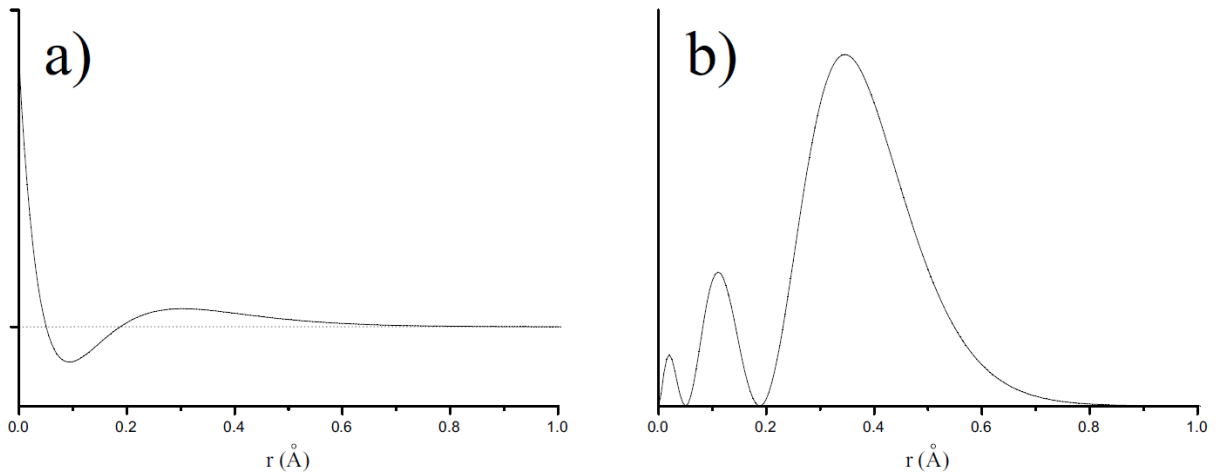


Рисунок 26. Радиальная часть волновой функции (а) и радиальное распределение вероятностей (б) $3s$ электронов в Ca (ось Y имеет произвольные единицы).

И следовательно, матрица перекрытия S в уравнениях $HC = SCE$ или (33) является единичной. Матричные элементы эффективного одночастичного гамильтониана (гамильтониана

Кона-Шэма) рассчитываются в базисе плоских волн, и в результате матрица приводится к диагональному виду. Каждому собственному значению $\epsilon^{n,\vec{k}}$ соответствует собственный вектор $\left[c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} \right]_{P \times 1}$ значений P для $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$. На самом деле, бесконечное количество собственных векторов при умножении на любое действительное число дает снова собственные векторы. Эта степень свободы используется для принятия только тех $\left[c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} \right]_{P \times 1}$, для которых, по уравнению (34), $\phi_{\vec{k}}^n$ является нормализованной функцией.

Искали собственное значение $\epsilon^{n,\vec{k}}$ из $\psi_{\vec{k}}^n$, и вместо одного собственного значения, нашли P из них, каждое со своим набором коэффициентов, и следовательно, каждый из них ведёт к другой собственной функции $\psi_{\vec{k}}^n$. Каждая собственная функция однозначно отмечена через n и \vec{k} . Уравнение (34) применяется ко всем решениям с тем же \vec{k} . Поэтому вынуждены сделать вывод, что для всех этих собственных функций n , которое явно не входит в уравнения, должна быть иной. Сразу, нашли P различных собственных функций с одинаковым \vec{k} , но разными зонными индексами.

Этот процесс нужно повторить столько раз, сколько имеется k -точек, необходимых для достаточно плотной выборки в первой зоне Бриллюэна.

Число плоских волн определяется наименьшей длиной масштабов, которые описываются в реальном пространстве. Рассмотрим радиальную часть $3s$ волновой функции в Ca (Рисунок 2ба). Около ядер волновая функция ведёт себя круто. Чтобы описать острую часть на интервале между 0 и $0,1 \text{ \AA}$, нужны плоские волны с периодом на столько малым, что порядок величины оставался меньше этого расстояния (0.01 \AA или 10^{-12} м). Таким образом, устанавливается порядок величины для K_{max} до $K_{max} = 2\pi/(10^{-12} \text{ м}) = 6.3 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-1}$. Вычислив объём сферы такого радиуса (10^{39} м^{-3}), разделив его на объём первой зоны Бриллюэна ($\vec{c}^*(\vec{a}^* \times \vec{b}^*)$), около $9.2 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$ для кубической решётки с постоянной 3 \AA , и т.к. первая зона Бриллюэна содержит $1 \vec{K}$, находим, что надо около 10^8 плоских волн. В таком случае будет необходима диагонализация (многих) $(10^8 \times 10^8)$ -матриц, которые выходят за рамки возможностей даже суперкомпьютеров.

Больше всего осциллирующая часть функций плоских волн — это хвост, принадлежащий области близкой к ядрам. Но данная область твёрдого тела достаточно экранирована от внешних областей атомов, где действует химия, и здесь поведение электронов не будет сильно отличаться от свободных электронов атома. Поэтому можно заменить потенциал в этой внутренней области на псевдопотенциал, который создан так, чтобы формировать очень гладкие хвосты волновых функций внутри атома (следовательно, теперь нужно всего лишь несколько

плоски волн). Дальше ко внешним областям атомов псевдопотенциал непрерывно переходит в обычный потенциал, такой, что данная область кристалла ведёт себя, словно ничего не происходило. Таким образом, возможно использовать (очень плавный) базисный набор плоских волн для реальных случаев с энергией отсечки $E_{cut} = 20 Ry = 272 eV$. Это соответствует $K_{max} \approx 4.5 au^{-1}$, которая в примере кубической решетки с постоянной 3 \AA вызывает около 270 плоских волн. Базис такого размера управляем.

Не существует единого способа построения псевдопотенциала для конкретного элемента. Возможно бесконечное количество вариантов. Существует два критерия оценки, является ли определённый псевдопотенциал хорошим: гладкость и переносимость. Псевдопотенциал называют гладким, когда необходимы несколько плоских волн. Определённый класс псевдопотенциалов даже называют ультрагладким из-за очень небольшого количества требуемых плоских волн. Вообще, делая псевдопотенциал гладким, задаём его специально для элемента в конкретной среде. Что нужно, так это потенциал, который можно использовать в любой среде (молекула, кластер, твёрдое тело, поверхность, диэлектрик, металл), Такой псевдопотенциал называют переносимым. Искусство создания хороших псевдопотенциалов заключается в том, чтобы найти потенциалы, которые являются (ультра)гладкими и переносимыми.

1.4.3. Метод присоединённых плоских волн

Хотя метод псевдопотенциала является чрезвычайно полезным, есть причины, по которым альтернативы могут быть более приемлемыми. Таким образом, будем искать базис, который использует другие функции, отличные от плоских волн и требующие введения псевдопотенциала. Такой базис должен быть более эффективными, но, конечно, чтобы он не был предвзятым. Первым примером будет базис присоединённых плоских волн (ППВ). С самого начала надо сказать, что сегодня сам по себе ППВ-метод не используется на практике. Но по дидактическим причинам выгодно сначала обсудить ППВ, а потом его преемников – линейаризованных ППВ (ЛППВ) и ППВ+ло.

Идеи, которые приводят к базису ППВ очень похожи на те, что вынудили ввести псевдопотенциал. В области далёкой от ядер, электроны более или менее «свободны». Свободные электроны описываются плоскими волнами (плоские волны являются собственными функциями гамильтониана с нулевым потенциалом). Рядом с ядрами электроны ведут себя, как будто они в свободном атоме, и могут быть описаны более эффективно с помощью атомно-подобных функций. Поэтому пространство разделено теперь на две области: вокруг каждого атома (отметим различные атомы в элементарной ячейке, как α ; эта пометка отличается для всех атомов в элементарной ячейке, а не только для неэквивалентных атомов) сфера с радиусом R_α (назовём

это S_α). Такую сферу часто называют МТ-(muffin tin)-сферой, а часть пространства, занятого сферами, МТ-областью. Оставшееся пространство за пределами сферы называется междуузельной областью (назовём её I). Одна присоединенная плоская волна (ППВ), используемая в расширении $\psi_{\vec{k}}^n$, определяется как:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (39)$$

Символы \vec{k} , \vec{K} и \vec{r} сохраняют своё обычное значение, V - объём элементарной ячейки. Заметим, что базис ППВ \vec{k} -зависим, как и базис плоских волн. Положение внутри сфер дано относительно центра каждой сферы на $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ (см. Рисунок 27). Длина \vec{r}' является r' , а углы θ' и ϕ' указывающие направление \vec{r}' в сферических координатах, обозначены как \hat{r}' . Y_m^l - сферические гармоники. $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ - еще неопределенные параметры, как и E . Последнее имеет размерность энергии. u_l^α являются решениями радиальной части уравнения Шредингера для свободного атома α , и это при энергии E . Для истинного свободного атома граничное условие $u_l^\alpha(r, E)$ должно исчезнуть для $r \rightarrow \infty$ и ограничивает количества энергий E , для которых решение u_l^α может быть найдено. Но поскольку это граничное условие здесь не применяется, можно найти численное решение для любого E . Следовательно, u_l^α сами по себе не соответствуют чему-то физическому, но это не наносит вреда: они являются лишь частью базисной функции, а не самой искомой собственной функции. И так как они близки к тому, как будет фактически выглядеть собственная функция в этой области кристалла, свою работу в роли базисной функции они будут делать очень эффективно.

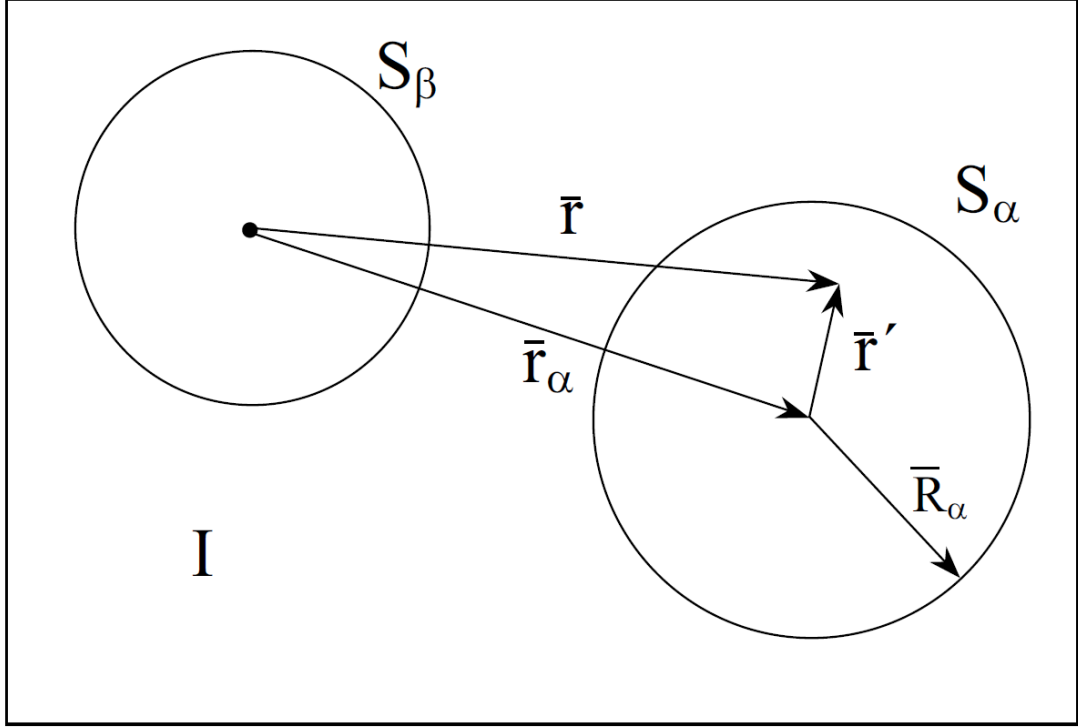


Рисунок 27. Разделение элементарной ячейки на МТ-области и междоузельные области для случая двух атомов. Чёрная точка - начало системы осей (которая может, но не обязательно должна совпадать с ядром атома).

Если собственная функция будет прерывистой, её кинетическая энергия будет определена плохо. Поэтому такая ситуация никогда не может произойти, и нам нужно, чтобы плоская волна за пределами сферы совпадала с функцией внутри сферы по всей её поверхности (по величине, а не уклону). Может показаться странным: плоская волна колеблется и имеет единственное встроенное направление, как она может соответствовать другой функции, основанной на сферических гармониках по всей поверхности сферы? Чтобы показать это, расширяем плоскую волну в сферических гармониках около начала сферы атома α :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{l*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) Y_m^l(\hat{r}') \quad (40)$$

$j_l(x)$ - функция Бесселя порядка l . Требуя, чтобы на границе сферы (где $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$, которое определяет \vec{R}_α) это было равно -части уравнения 30. легко получаем:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k}+\vec{K}||R_\alpha|) Y_m^{l*}(\widehat{\vec{k}+\vec{K}}) \quad (41)$$

Это однозначно определяет $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, отдельно от еще неопределенного E . В принципе есть бесконечное число членов в уравнении (31), что заставило бы использовать бесконечное число $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ для создания соответствия. На практике придётся сделать усечение при некотором значении l_{max} . Для данного l_{max} , $Y_m^{l_{max}}(\theta, \phi)$ может иметь не более $2l_{max}$ узла вдоль большого

круга (т.е. $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$ для любого фиксированного ϕ) из α -сферы (см. Рисунок 28). Преобразованный в узлы на единицу длины, это $2l_{max}/(2\pi R_\alpha) = l_{max}/(\pi R_\alpha)$. Если плоская волна должна соответствовать этому, должны существовать плоские волны, по крайней мере такое же количество узлов на единицу. Плоская волна с наименьшим периодом $2\pi/K_{max}$ имеет $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$ узлов на единицу длины. Отсечка для плоских волн (K_{max}) и для угловых функций (l_{max}) обладают сопоставимым качеством, если число узлов на единицу длины одинаково. Это даёт условие $R_\alpha K_{max} = l_{max}$. Это позволяет определить l_{max} при заданном K_{max} . Конечное значение l_{max} означает, что для каждой ППВ совпадение на границах сфер будет неточным, но достаточным для хорошего результата. Бесполезно делать l_{max} больше, чем требует условие $R_\alpha K_{max}$, т.к. это может привести к нестабильному поведению на границе сферы (можно сравнить это с подгонкой полинома высокого порядка через ограниченное число точек: подгонка получится «идеальной», но мало что значащей). Поэтому теперь также ясно, что МТ-радиусы для разных атомов не должны быть слишком разными: если бы они были такими, значение для l_{max} , которое подходит для каждого атома, не существовало бы.

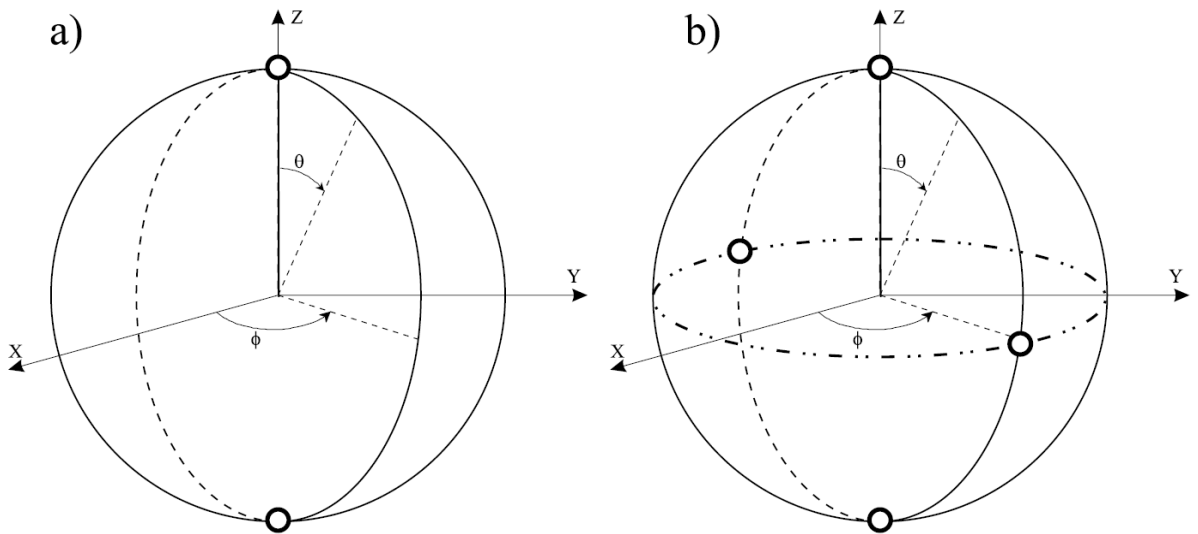


Рисунок 28. В а) и б) нарисован большой круг для некоторых произвольных величин ϕ . Точки на окружности, для которых а) $Y_{m=2}^{l=2}$ или б) $Y_{m=1}^{l=2}$ равны нулю, обозначаются белыми точками. В а) нет других точек, на которых $Y_{m=2}^{l=2}$ равно нулю. В б) все остальные такие точки для $Y_{m=1}^{l=2}$ падают на горизонтальный круг с $\theta = \pi/2$ (пунктирный круг). В обоих случаях число нулей вдоль большого круга не больше $2 \cdot l$. Здесь: $Y_{m=2}^{l=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$ и $Y_{m=1}^{l=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$.

Теперь имеется возможность визуализировать значение одной ППВ $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ уравнения 30: это осциллирующая функция, проходящая через элементарную ячейку. Когда она встречается

атом на своём пути, простое колебательное поведение изменяется во что-то более сложное внутри МТ-сферы этого атома. Тем не менее значения функции внутри и снаружи сферы плавно совпадают, о чем заботится множество $\sum_{l=1}^{l_{max}} 2l_{max} + 1$ коэффициентов $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$, которые для каждого атома отличаются (атом определяет α , рассматриваемая ППВ определяет \vec{k} и \vec{K} , все l вплоть до l_{max} присутствуют с соответствующими значениями m).

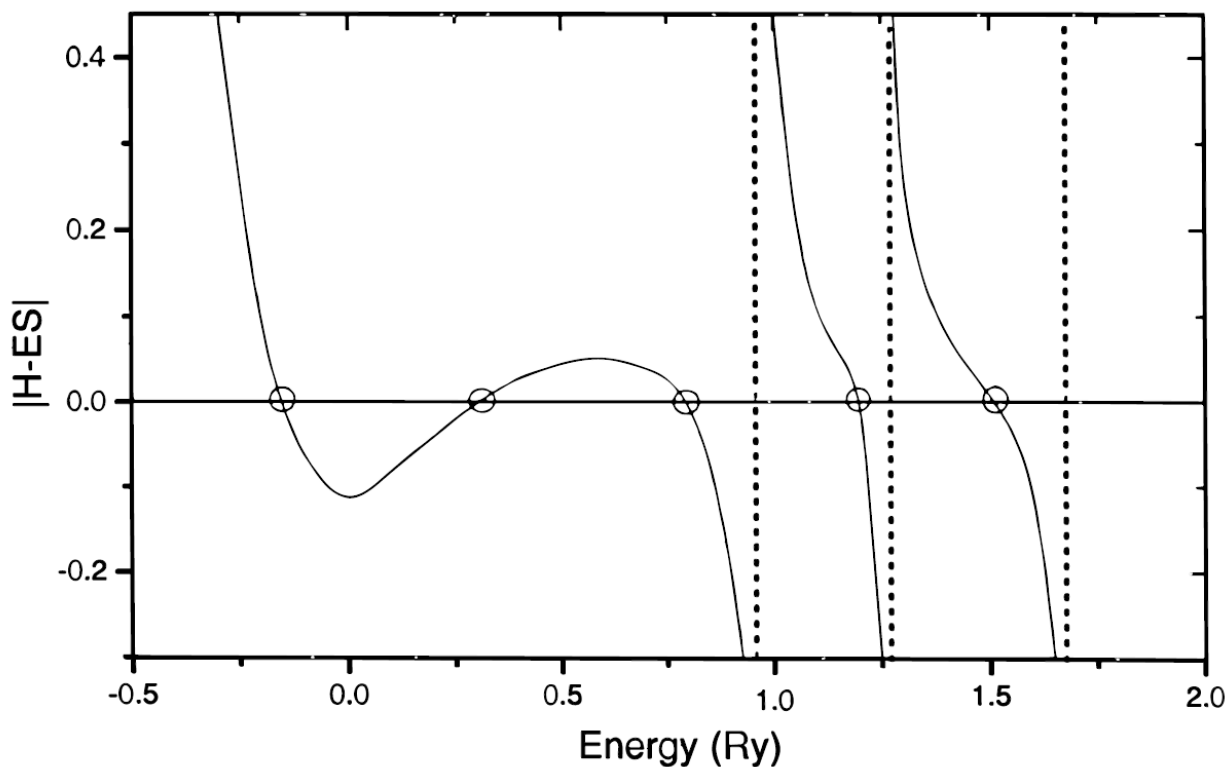


Рисунок 29. Предположительная визуализация того, как ищутся корни секулярного уравнения [87]

На первый взгляд, похоже, что теперь можем использовать ППВ, как базис и действовать так же, как и для базиса плоской волны, заданного для определения коэффициентов $c_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$ в расширении искомой собственной функции. Однако, это не работает. ещё не задавали параметр E . Оказывается, что для описания собственного состояния $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ точно с ППВ, нужно установить E равный собственному значению (или энергии полосы) $\epsilon_{\vec{k}}^n$ этого состояния. Следовательно, вынуждены начать с предполагаемого значения $\epsilon_{\vec{k}}^n$ и принять его, как E . Теперь можно определить ППВ, и построить матричные элементы гамильтониана и матрицы интегралов перекрытия (ППВ не ортогональны). Секулярное уравнение определено, и предполагаемая $\epsilon_{\vec{k}}^n$ должна быть его корнем. Обычно это не так, значит, должны попробовать угадать в следующий раз. За этой новой E , ППВ должны быть определены снова, и аналогично для всех матричных элементов. С помощью алгоритмов определения корней это гадание продолжается до того, как корень $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$

найден. И затем вся процедура начинается для $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ и т.д. (см. Рисунок 29 для наглядной визуализации корней секулярного уравнения и блок-схемы метода ППВ).

На практике $K_{max} \approx 3.5 au^{-1}$ необходимо для достаточной точности. Это меньше, чем обычное значение 5.5 для плоских волн и псевдопотенциалов. Как и в разделе про метод псевдопотенциала, размер базиса можно оценить, около $P = 131$ для ППВ, по сравнению с примерно $P = 270$ для плоских волн. Время вычисления (в основном определяется диагонализацией матрицы) масштабируется третьей степенью размера базиса, который предлагает ППВ, в 10 раз быстрее, чем псевдопотенциалы. Тем не менее, с базисным набором плоских волн, собственные значения P найдены одной диагонализацией, а ППВ диагонализация необходима для каждого собственного значения. Это по своей сути делает ППВ гораздо медленнее, чем метод псевдопотенциала.

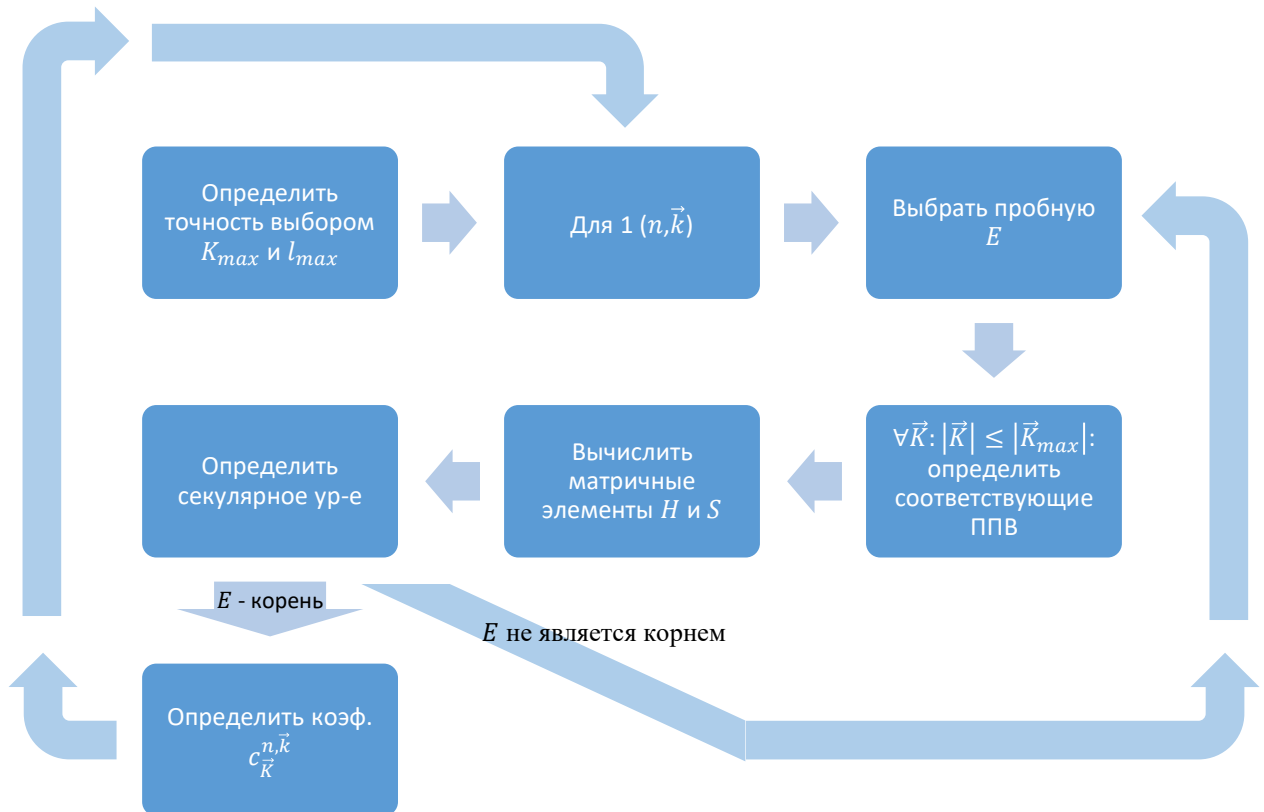


Рисунок 30. Схема метода ППВ.

1.4.4. Метод линеаризованных присоединённых плоских волн (ЛППВ)

Регулярный ЛППВ метод. Проблема метода ППВ в том, что $u_i^\alpha(r', E)$ должны быть построены на пока неизвестной собственной энергии $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$ в искомом собственном состоянии. Было бы полезно, если бы смогли восстановить $u_i^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n)$ на лету от известных количеств. Именно это позволяет нам использовать метод линеаризованных присоединённых плоских

волн. Если рассчитали u_l^α при некоторой энергии E_0 , могли бы сделать разложение Тейлора, чтобы найти его при энергиях, находящихся недалеко от него:

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2 \quad (42)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)}$

Подставляя два первых члена разложения в ППВ для фиксированной E_0 , получаем определение ЛППВ. У этого есть цена: разница в энергии ($E_0 - \epsilon_k^n$) неизвестна, и, следовательно, еще неопределенное $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ должно быть представлено:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (43)$$

Чтобы определить как $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, так и $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, будем требовать, чтобы функция в сфере совпадала с плоской волной как по значению, так и по наклону на границе сферы. Это можно сделать с помощью выражения, аналогичного уравнению (40) и его радиальной производной. Это приводит к системе 2×2 , из которой можно найти оба коэффициента.

Уравнение (43) ещё не является окончательным определением ЛППВ. Представьте, что хотим описать собственные состояния ψ_k^n , которые имеют преимущественно p-характер ($l = 1$) для атома α . Это означает, что в своем разложении в ЛППВ $A_{(l=1)m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ больше. Поэтому выгоднее выбрать E_0 ближе к центру p-зоны. Таким образом, $O(E_0 - \epsilon_k^n)^2$ -член в уравнении (4.1) останется небольшим, и позволительно оставление только линейного члена. Можем повторить этот аргумент для каждого физически важного l (s-, p-, d- и f-состояния, т.е. до $l = 3$) и для каждого атома. В результате не должны выбирать один универсальный E_0 , но набор хорошо подобранных $E_{1,l}^\alpha$ вплоть до $l = 3$ (значение индекса «1» станет ясно в разделе о ЛППВ с локальными орбиталями (ЛППВ+ЛО)). Для больших l , может быть сохранено фиксированное значение. Отсюда окончательное определение ЛППВ:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (44)$$

С $E_{1,l}^\alpha$ базисные функции могут быть вычислены один раз и для всего. Теперь можно применить такую же процедуру, как используется для базиса плоских волн. Одна диагонализация даст P различных энергетических зон для этого \vec{k} .

Точность базиса плоских волн была определена K_{max} . Для базиса ППВ или ЛППВ, правильно использовать тот же критерий. Тем не менее лучшим числом для оценки точности здесь является произведение - $R_\alpha^{min} K_{max}$ - между наименьшим МТ-радиусом и K_{max} . Это можно по-

нять следующим образом. Если наименьший МТ-радиус увеличивается, ближайшая точка плоской волны может дойти до ядра, перемещаясь дальше от него. Часть волновой функции, которую больше не нужно описывать плоскими волнами, в целом будет показывать крутое поведение, круче, чем где-либо в междоузельной области (ближе к ядру). Меньше плоских волн надо для описания оставшихся, гладких частей волновой функции. K_{max} может быть уменьшена, и хорошее правило в том, что произведение $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ должно оставаться постоянным для того, чтобы иметь сопоставимую точность. Уменьшение K_{max} означает уменьшение размера матриц, и потому что матричная диагонализация является очень трудоёмкой, большие R_{α}^{min} могут значительно сократить время вычислений. R_{α}^{min} не может быть слишком большим, т.к. сферические гармоники не подходят для описания волновых функций в области далекой от ядер.

По сравнению с базисным набором плоских волн, ЛППВ базис может быть гораздо меньше. Требуемый K_{max} оказывается $K_{max} = \frac{7,5 \leftrightarrow 9,0}{R_{\alpha}^{min}} \approx 4 \text{ au}^{-1}$, в зависимости от желаемой точности. Это дает $P \approx 195$ в качестве размера базисного набора, по сравнению с $P \approx 270$ для плоских волн. Время вычисления (в основном определяется диагонализацией матрицы) масштабируется третьей степенью размера базиса, который делает ЛППВ в 2-3 раз быстрее, чем плоские волны. Однако, есть и другие аспекты, например, не ортогональный базис, которые замедляют ЛППВ на столько, что по скорости они становятся сравнимы с плоскими волнами.

ЛППВ с локальными орбиталями (ЛППВ+ЛО). До сих пор не было явно указано, какие электронные состояния рассчитываются с помощью метода ЛППВ. Он не имеет смысла для расчёта 1s-орбитали Fe в ОЦК-Fe, потому что этот электрон очень хорошо связан с ядром (-514 Ry), и будет вести себя почти так же, как если бы он был в свободном атоме Fe. Такое состояние называется ядерным. Критерием ядерного состояния является то, что оно не участвует непосредственно в химической связи с другими атомами. Таким образом, оно должно полностью содержаться МТ-сфере. Состояния, которые просачиваются из МТ-сферы, называют валентными. Валентные состояния участвуют в химических связях и обрабатываются ЛППВ. Ядерные состояния рассматриваются, как в свободных атомах, но с учётом потенциала из-за валентных состояний.

При использовании этого определения часто происходит так, что состояния с тем же l , но другим главным квантовым числом n , являются валентными. Для примера, из-за гибридизации, Fe в ОЦК-Fe будет иметь не ничтожно малый объем 4p-характера в его валентных состояниях, которые около 0,2 Ry ниже уровня Ферми. Но 3p-состояния, которые на 35 Ry ниже уровня Ферми, также не полностью ограничиваются в ядре. Такие низколежащие валентные состояния называются полу-ядерными. Ни один из вариантов не является оптимальным. Эта дилемма

решается путём добавления другого типа базисной функции в ЛППВ базис, называемой локальной орбиталью (ЛО). Локальные орбитали определяются как:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (45)$$

Локальная орбиталь определяется для конкретного l и m и для конкретного атома α . Локальная орбиталь равна нулю в междоузельной области и в МТ-сферах других атомов, отсюда и её название: локальная орбиталь. В области МТ- сферы атома α используется то же самое $u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$ и $\dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$, как и в базисе LAPW с использованием энергии линейаризации $E_{1,l}^{\alpha}$, подходящей для самого высокого из двух валентных состояний (4р в примере, линейаризационные энергии двух атомов, которые эквивалентны, считаются равными), более низкое валентное состояние, которое гораздо больше похоже на свободно-атомное, резко достигает максимума при энергии $E_{2,l}^{\alpha}$. Одна радиальная функция $u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})$ при той же энергии будет достаточна, чтобы описать его. Локальные орбитали не соединены с плоскими волнами в междоузельной области, они не имеют \vec{k} - или \vec{K} -зависимости. Три коэффициента $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ а также $C_{lm}^{\alpha,LO}$ определяются тем, что ЛО нормализуется и имеет нулевое значение и нулевой наклон на МТ буфера (он не вытекает из МТ-сферы).

Добавление локальных орбиталей увеличивает размер базисного набора ЛППВ. Если для каждой локальной орбитали атома добавляют р- и d-состояния, базис увеличивается $3 + 5 = 8$ функциями на атом в элементарной ячейке. На самом деле, чем больше атомов в элементарной ячейке, тем больше ЛО надо добавлять. В отличие от этого, число ЛППВ не зависит от числа атомов в элементарной ячейке, но для фиксированного $R_{\alpha}^{min} K_{max}$ и симметрии в объеме элементарной ячейки, независимого от того, сколько атомов в ней (больше атомов означает лишь большее количество коэффициентов $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ и $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$). Это число достаточно меньше по сравнению с обычным размером ЛППВ базисного набора из нескольких сотен функций. Немного увеличенное время вычисления - небольшая цена за более высокую точность, предлагаемую локальными орбиталями, и поэтому их всегда используют.

1.4.5. Метод присоединённых плоских волн с локальными орбиталями (ППВ+ло)

«Чистый» базис ППВ+ло. Проблема метода ППВ заключается в энергетической зависимости базисного набора. Эта энергетическая зависимость может быть удалена в методе ЛППВ + ЛО за счёт несколько большего размера базиса. Из-за самого ЛППВ и из-за добавления локальных орбиталей. В методе ППВ+ло, который теперь будет описан, основой набор будет

энергетически независим и по-прежнему имеет такой же размер, как в способе ЛППВ. В этом смысле ППВ+ло сочетает в себе хорошие черты ППВ и ЛППВ+ЛО.

Базис ППВ+ло содержит два типа функций. Первый тип - ППВ, с набором основных энергий $E_{1,l}^\alpha$:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (46)$$

Из обсуждения в разделе «Метод присоединённых плоских волн» знаем, что при фиксированных энергиях этот базис не даёт хорошего описания собственных функций. Поэтому базис дополняется вторым типом функций. Это локальные орбитали, но другого типа, который используется в связи с методом ЛППВ. Поэтому сокращаем их как «ло» вместо «ЛО». Их определение:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (47)$$

Тот же набор энергий $E_{1,l}^\alpha$ используется для соответствующих ППВ (хотя это не является строго необходимым). Два коэффициента $A_{lm}^{\alpha,lo}$ и $B_{lm}^{\alpha,lo}$ определяются нормировкой и требуют, чтобы локальная орбиталь имела нулевое значение на границе МТ-буфера (без нулевого уклона). Следовательно, как ППВ, так и локальная орбиталь непрерывны на границе сферы, но для обеих их производные разрывны.

Для получения точных результатов базис ППВ+ло, по-видимому, требует размера, сопоставимого с методом ППВ ($K_{max} \approx 3.5 au^{-1}, P \approx 130$). Это меньше, чем в методе ЛППВ+ЛО ($K_{max} \approx 4 au^{-1}, P \approx 200$). тем не менее, P собственные значения получаются одной диагонализацией, как в ЛППВ+ЛО.

Смешанный базис ЛППВ/ППВ+ло. Причина, по которой ЛППВ нуждается в более высоком K_{max} , чем ППВ+ло, можно проследить до нескольких состояний, которые трудно использовать для ЛППВ. Они представлены:

- валентными d- и f-состояниями.
- Состояния в атомах, которые имеют МТ-сферу, которая намного меньше других сфер в элементарной ячейке.

Целесообразно обрабатывать эти состояния с помощью ППВ+ло и продолжать использовать ЛППВ для всех других состояний. Использование ППВ+ло для состояния означает, что на атом $2l + 1$ локальные орбитали добавляются в базис. Это делает базис ППВ+ло установленным для того же $R_\alpha^{min} K_{max}$ Значительно большим, чем базис ЛППВ. Это компенсируется тем, что $R_\alpha^{min} K_{max}$ необходим для точных результатов, но тем не менее, лучше использовать

эти дополнительные базовые функции только там, где они полезны. Такой подход приводит к смешанному базовому набору ЛППВ/ ППВ+ло: для всех атомов α и значений l используется уравнение 43. Но для одного или нескольких атомов $\alpha_0 (r \in S_{\alpha_0})$ и одного или нескольких l_0 используется уравнение 46. Соответствующие $\phi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ согласно уравнению 47 затем добавляются к базису. Такой смешанный базис является рекомендуемым выбором в программном пакете WIEN2k.

ЛППВ+ло с локальными орбиталями (ЛППВ+ло+ЛО). При использовании базовых функций ППВ+ло появляется та же проблема с полуядерными состояниями, как описано в разделе 34. Она будет исправлена таким же образом: добавлением локальных орбиталей (ЛО). Определение локальной орбитали для ППВ+ло:

$$\phi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (48)$$

В отличие от ЛО для ЛППВ, здесь нет никакой производной от u_l^{α} . Два коэффициента $A_{lm}^{\alpha, LO}$ и $C_{lm}^{\alpha, LO}$ определяются требованием, чтобы ЛО нормировалась и имела нулевое значение (не нулевой наклон) на границе сферы.

Для определения возможных магнитных структур исследуемых соединений в данной работе будет применяться теоретико-групповой анализ, модель косвенной обменной связи и комбинация методов присоединённых плоских волн. На ряду с возможной магнитной структурой будет выполнен расчёт косвенных обменных взаимодействий, возникающих в исследуемых соединениях, в рамках модели косвенной связи, которые позволяют оценить энергетически наиболее выгодную магнитную структуру. Комбинация методов присоединённых плоских волн будет использоваться для расчётов энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний различных спиновых конфигураций исследуемых соединений.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Теоретико-групповой анализ соединений со структурой лудвигита

Теоретико-групповой анализ позволяет установить возможные магнитные структуры, что в совокупности с экспериментальными исследованиями физических свойств даёт больше возможностей для установления основного магнитного состояния.

Для катионо-упорядочных соединений мы выполнили теоретико-групповой анализ для $\vec{k} = 0$, то есть случая, когда магнитная ячейка совпадает кристаллографической. Для случая ка-

тионо-разупорядоченного соединения теоретико-групповой анализ выполнялся для различных случаев упорядочения магнитных катионов, а также для случая упорядоченного распределения катионов. Мы рассчитывали соединения со структурой людвигита и котоита.

В зависимости от состава соединения людвигита реализуются в различных пространственных группах: ромбических ($Pbam$, 55) и моноклинных ($P2_1/c$, 14). В работе выполнен теоретико-групповой анализ пяти соединений, четыре из них были катионо-упорядоченные Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 , Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 и одно катионо-разупорядоченное соединение $Ni_5Ge(VO_5)_2$.

2.1.1. Людвигиты Fe_3VO_5 , Co_3VO_5

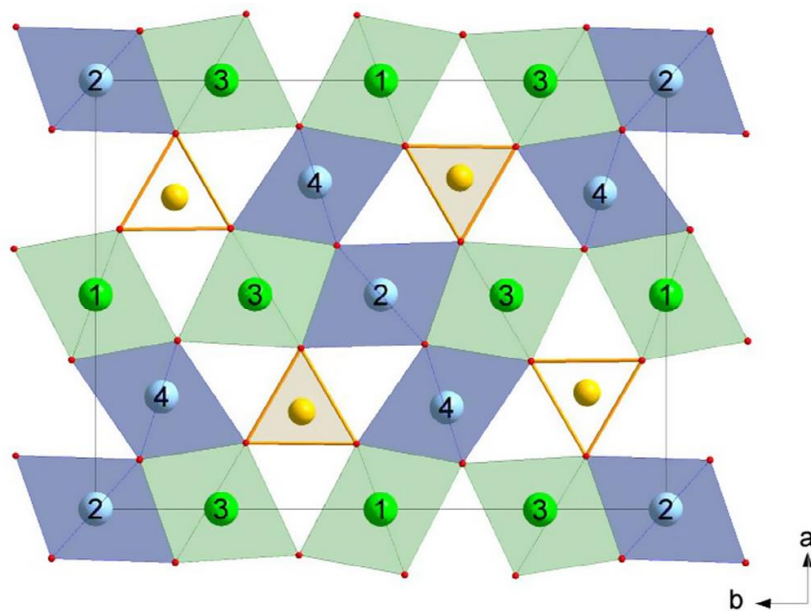


Рисунок 31 Кристаллическая структура людвигита ($Pbam$ (55)) проецируется вдоль оси c . Четыре различных кристаллографических позиции, занятые металлами, пронумерованы. Показаны треугольные группы VO_3 . Триады 3-1-3 и 4-2-4 обозначены зелёным и синим соответственно.

При высоких температурах Fe_3VO_5 имеет структуру людвигита с пространственной группой симметрии $Pbam$ (55), аналогично Co_3VO_5 (Рисунок 31). В результате структурного фазового перехода происходит изменение структуры и удвоение ячейки вдоль одного из кристаллографических направлений, пространственная группа симметрии низкотемпературной фазы – $Pnma$ (62). Преобразование базиса исходной группы симметрии $Pbam$ (55) к базису группы $Pnma$ выполняется по правилу: $[xyz] \rightarrow [y2zx]$. Поскольку обе группы симметрии ромбические, удобнее работать в одинаковых системах координат, для этого было выполнено преобразование осей координат в группе $Pbnm$ (62): $[xyz] \rightarrow [zxy]$. Координаты ионов железа в низко-

температурной фазе и симметричные позиции при структурном фазовом переходе преобразуются (Таблица 4).

Таблица 4. Координаты атомов железа в высоко- и низкотемпературной фазах.

№	Позиция <i>Pbnt</i> (62)	Позиция <i>Pbam</i> (55)	<i>Pbam</i> (xyz), 55 → <i>Pbnt</i> (a, b, c), 62:	x	y	z
1	4a	2a ₁	(0, 0, 0)	0	0	1
2	4a	2a ₂	(0, 0, 1)	0	0	0,5
3	4a	2a ₁	(1/2, 1/2, 0)	0,5	0,5	1
4	4a	2a ₂	(1/2, 1/2, 1)	0,5	0,5	0,5
5	4c ₁	4h ₁	(x, y, 1/2)	0,25988	0,61513	0,25
6	4c ₁	4h ₂	(-x, -y, 3/2)	0,74012	0,38487	0,75
7	4c ₁	4h ₁	(-x+1/2, y+1/2, 1/2)	0,24012	0,11513	0,25
8	4c ₁	4h ₂	(x+1/2, -y+1/2, 3/2)	0,75988	0,88487	0,75
9	4c ₂	4h ₁	(-x, -y, 1/2)	0,75076	0,89071	0,25
10	4c ₂	4h ₂	(x, y, 3/2)	0,24924	0,10929	0,75
11	4c ₂	4h ₁	(x+1/2, -y+1/2, 1/2)	0,74924	0,39071	0,25
12	4c ₂	4h ₂	(-x+1/2, y+1/2, 3/2)	0,25076	0,60929	0,75
13	4c ₃	2d ₂	(0, 1/2, 1/2)	0,98826	0,49734	0,25
14	4c ₃	2d ₁	(0, 1/2, 3/2)	0,01174	0,50266	0,75
15	4c ₃	2d ₁	(1/2, 0, 1/2)	0,51174	-0,00266	0,25
16	4c ₃	2d ₂	(1/2, 0, 3/2)	0,48826	0,00266	0,75
17	8d	4g ₁	(x, y, 0)	0,49983	0,77404	0,99743
18	8d	4g ₁	(-x, -y, 0)	0,50017	0,22596	1,00257
19	8d	4g ₂	(x, y, 1)	0,49983	0,77404	0,50257
20	8d	4g ₂	(-x, -y, 1)	0,50017	0,22596	0,49743
21	8d	4g ₁	(-x+1/2, y+1/2, 0)	0,00017	0,27404	0,99743
22	8d	4g ₁	(x+1/2, -y+1/2, 0)	-0,00017	0,72596	1,00257
23	8d	4g ₂	(-x+1/2, y+1/2, 1)	0,00017	0,27404	0,50257
24	8d	4g ₂	(x+1/2, -y+1/2, 1)	-0,00017	0,72596	0,49743

Теоретико-групповой анализ был выполнен для обеих групп симметрии, которые содержат 8 элементов симметрии, представленных: единичным элементом: h_1 ; винтовыми осями: h_2 ,

h_3, h_4 ; плоскостями скользящего отражения: h_{26}, h_{27}, h_{28} ; инверсией: h_{25} . Обозначение операций симметрии соответствует [88].

В данной работе рассматривается случай, когда магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, все вычисления проводились для случая $k = 0$. Для каждого элемента симметрии было построено магнитное представление. Затем для магнитных представлений вычислено разложение приводимых представлений по неприводимым представлениям, построен оператор проектирования и вычислены его собственные вектора.

Для группы $Pbam$ (55) разложение по неприводимым представлениям для $k = 0$:

$$T(k = 0) = 4\tau_1 + 4\tau_2 + 2\tau_3 + 8\tau_4 + 2\tau_5 + 8\tau_6 + 4\tau_7 + 4\tau_8 \quad (49)$$

Разложение по неприводимым представлениям для каждой позиции:

$$T(k = 0, 4h) = 2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5 + 2\tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8 \quad (50)$$

$$T(k = 0, 2b) = \tau_2 + 2\tau_4 + 2\tau_6 + \tau_8$$

$$T(k = 0, 2c) = \tau_2 + 2\tau_4 + 2\tau_6 + \tau_8$$

$$T(k = 0, 4g) = 2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5 + 2\tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8$$

Разложение приводимого магнитного представления на неприводимые для пространственной группы $Pbnt$ (62) для случая $k = 0$ следующее:

$$T(k = 0) = 9\tau_1 + 9\tau_2 + 9\tau_3 + 9\tau_4 + 12\tau_5 + 6\tau_6 + 12\tau_7 + 6\tau_8 \quad (51)$$

Разложение по неприводимым представлениям для каждой позиции:

$$T(k = 0, 4a) = 3\tau_2 + 3\tau_4 + 3\tau_6 + 3\tau_8 \quad (52)$$

$$T(k = 0, 4c_{1,2}) = \tau_1 + 2\tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 + 2\tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8$$

$$T(k = 0, 8d) = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4 + 3\tau_5 + 3\tau_6 + 3\tau_7 + 3\tau_8$$

Получены собственные вектора для всех неприводимых представлений для высоко- и низкотемпературной фаз (Таблица 5 и Таблица 6).

Таблица 5. Собственные вектора для всех неприводимых представлений для Fe_3VO_5 (Co_3VO_5), пространственная группа $Pbam$ (55).

Ион	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Поз.
1	0,0,z	x,y,0	x,y,0	0,0,z	x,y,0	0,0,z	0,0,z	x,y,0	4h/4g
2	0,0,z	-x,-y,0	x,y,0	0,0,-z	x,y,0	0,0,-z	0,0,z	-x,-y,0	
3	0,0,-z	-x,y,0	x,-y,0	0,0,z	-x,y,0	0,0,-z	0,0,z	x,-y,0	
4	0,0,-z	x,-y,0	x,-y,0	0,0,-z	-x,y,0	0,0,z	0,0,z	-x,y,0	
5	0,0,z	0,0,0	x,y,0	0,0,0	x,y,0	0,0,0	0,0,z	0,0,0	2a
6	0,0,-z	0,0,0	x,-y,0	0,0,0	-x,y,0	0,0,0	0,0,z	0,0,0	
7	0,0,z	0,0,0	x,y,0	0,0,0	x,y,0	0,0,0	0,0,z	0,0,0	2d

Ион	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Поз.
8	0,0,-z	0,0,0	x,-y,0	0,0,0	-x,y,0	0,0,0	0,0,z	0,0,0	4g/4h
9	0,0,z	x,y,0	x,y,0	0,0,z	x,y,0	0,0,z	0,0,z	x,y,0	
10	0,0,z	-x,-y,0	x,y,0	0,0,-z	x,y,0	0,0,-z	0,0,z	-x,-y,0	
11	0,0,-z	-x,y,0	x,-y,0	0,0,z	-x,y,0	0,0,-z	0,0,z	x,-y,0	
12	0,0,-z	x,-y,0	x,-y,0	0,0,-z	-x,y,0	0,0,z	0,0,z	-x,y,0	

Таблица 6. Собственные вектора для всех неприводимых представлений для Fe_3VO_5 , пространственная группа $R\bar{3}m(62)$.

Ион	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Поз.
1	x,y,z	0,0,0	x,y,z	0,0,0	x,y,z	0,0,0	x,y,z	0,0,0	4a
2	-x,-y,z	0,0,0	-x,-y,z	0,0,0	x,y,-z	0,0,0	x,y,-z	0,0,0	
3	x,-y,-z	0,0,0	-x,y,z	0,0,0	-x,y,z	0,0,0	x,-y,-z	0,0,0	
4	-x,y,-z	0,0,0	x,-y,z	0,0,0	-x,y,-z	0,0,0	x,-y,z	0,0,0	
5	0,0,z	x,y,0	0,0,z	x,y,0	x,y,0	0,0,z	x,y,0	0,0,z	4c1
6	0,0,z	-x,-y,0	0,0,z	-x,-y,0	x,y,0	0,0,-z	x,y,0	0,0,-z	
7	0,0,-z	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	-x,y,0	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	
8	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	-x,y,0	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	0,0,-z	
9	0,0,z	x,y,0	0,0,z	x,y,0	x,y,0	0,0,z	x,y,0	0,0,z	4c2
10	0,0,z	-x,-y,0	0,0,z	-x,-y,0	x,y,0	0,0,-z	x,y,0	0,0,-z	
11	0,0,-z	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	-x,y,0	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	
12	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	-x,y,0	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	0,0,-z	
13	0,0,z	x,y,0	0,0,z	x,y,0	x,y,0	0,0,z	x,y,0	0,0,z	4c3
14	0,0,z	-x,-y,0	0,0,z	-x,-y,0	x,y,0	0,0,-z	x,y,0	0,0,-z	
15	0,0,-z	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	-x,y,0	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	
16	0,0,-z	x,-y,0	0,0,z	-x,y,0	-x,y,0	0,0,z	x,-y,0	0,0,-z	
17	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z	8d
18	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	
19	-x,-y,z	x,y,-z	-x,-y,z	x,y,-z	x,y,-z	-x,-y,z	x,y,-z	-x,-y,z	
20	-x,-y,z	-x,-y,z	-x,-y,z	-x,-y,z	x,y,-z	x,y,-z	x,y,-z	x,y,-z	
21	x,-y,-z	-x,y,z	-x,y,z	x,-y,-z	-x,y,z	x,-y,-z	x,-y,-z	-x,y,z	
22	x,-y,-z	x,-y,-z	-x,y,z	-x,y,z	-x,y,z	-x,y,z	x,-y,-z	x,-y,-z	
23	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z	

Ион	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8	Поз.
24	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z	-x,y,-z	

Для случая $k = 0$ Fe_3VO_5 обеих пространственных групп $Pbam$, № 55, и $Pbnm$, № 62, существует по восемь неприводимых представлений τ_1 - τ_8 (Таблица 5 и Таблица 6). При этом для обеих пространственных групп характерно наличие как ферромагнитного, так и антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов на ионах железа. Если для антиферромагнитного упорядочения в пространственной группе $Pbam$, № 55, характерно расположение магнитных моментов в плоскости (τ_1, τ_7) или вдоль одной из кристаллографических осей (τ_2, τ_3, τ_5), то антиферромагнитного упорядочения в пространственной группе $Pbnm$, № 62, характерно упорядочение магнитных моментов в пространстве, т.е. почти для всех кристаллографических позиций характерно наличие проекции магнитного момента ионов железа на все три направления ($\tau_1, \tau_3, \tau_5, \tau_7$). Исключение составляют кристаллографические позиции $4c_{1,2,3}$, магнитные моменты в которых направлены в плоскости ab или вдоль оси c . Отличительной особенностью ферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов железа для обеих пространственных групп является их выравнивание относительно одной из кристаллографических осей, при этом компоненты магнитных моментов вдоль других направлений могут быть скомпенсированы или равняться нулю.

Если сопоставить возможные магнитные структуры, соответствующие неприводимым представлениям, с экспериментальными результатами, то можно заметить, что моменты железа в триаде 4-2-4, образованных ионами в позициях $4c_{1,2,3}$, антиферромагнитно ($\uparrow\downarrow\uparrow$) или ферромагнитно упорядочены ($\uparrow\uparrow\uparrow$) вдоль триады, с антиферромагнитными цепями вдоль оси c [16], а также [13], соответственно. При этом, в триадах 3-1-3, образованных ионами в позициях 4a и 8d, магнитный порядок является антиферромагнитным ($\uparrow\downarrow\uparrow$), что приводит к антиферромагнитно связанным ферромагнитным цепям, проходящим вдоль оси c с магнитными моментами, ориентированными вдоль оси a , как сообщается в обеих работах, [16] а также [13]. Поэтому во всех случаях упорядочение магнитного момента является антиферромагнитным вдоль оси c , и каждая триада имеет только одну магнитную компоненту. Как мы покажем ниже, магнитное упорядочение в триадах 4-2-4 и 3-1-3 связано с различными неприводимыми представлениями τ_6 и τ_7 (τ_3), соответственно в случае $k = 0$ (Таблица 6, Таблица 7). В этих неприводимых представлениях магнитный момент может иметь две компоненты в триаде 4-2-4 и три компоненты в триаде 3-1-3.

В Fe_3VO_5 низкотемпературной фазы с пространственной группой $Pbnm$ (62) ионы железа в триаде 4-2-4 занимают три разных симметричных позиции $4c$ ($4c_14c_2$ и $4c_3$, соответственно).

Каждая из этих позиций, чей момент трансформируется по неприводимому представлению τ_6 , как сказано выше, занята только одним компонентом, тем самым фиксируя моменты в эквивалентных позициях ячейки. Однако существует три возможных коллинеарных ориентации магнитных моментов ионов железа в триаде 4-2-4, поскольку они не связаны симметрией, а именно $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\uparrow\uparrow\uparrow$ и $\uparrow\uparrow\downarrow$. Во всех случаях магнитные моменты упорядочены вдоль оси *c* антиферромагнитно, а суммарный магнитный момент равен нулю. Два первых варианта соответствуют экспериментальным данным нейтронографии [16] и [13]. Третий вариант предполагает появление спиновых димеров в триаде 4-2-4 $\uparrow\uparrow\downarrow$ с ферромагнитно связанными магнитными моментами Fe4-Fe2. Этот тип магнитного упорядочения согласуется с результатами теоретических исследований [89], где были рассмотрены димерные комплексы и определен угол скоса магнитных моментов в положении Fe4b.

Таблица 7. Базисные векторы неприводимых представлений τ_3 , τ_6 и τ_7 для Fe_3VO_5 (*Pbnm* (62)).

Позиция	Базисные векторы	
спиновая лестница 3-1-3		
	τ_7	τ_3
4a	$(x,y,z), (x,y,-z), (x, y, z),$	$(x,y,z), (x,y,-z), (-x,y,z),$
	$(x, -y,z)$	$(-x,y,-z)$
8d	$(x,y,z), (x,y,z), (x,y, -z), (x,y, -z),$	$(x,y,z), (x,y,z), (x,y,-z), (x,y,-z),$
	$(x, -y, -z), (x,-y, -z), (x, -y,z),$	$(-x,y,z), (-x,y,z), (-x,y,-z),$
	$(x,-y,z)$	$(-x,y,-z)$
спиновая лестница 4-2-4		
	τ_6	
4c1	$(x,y,0), (-x,-y,0), (x,-y,0), (-x,y,0)$	
4c2	-	
4c3	-	

Порядок в триадах 3-1-3 заслуживает отдельного обсуждения. Элементарная ячейка Fe_3VO_5 содержит две спиновые лестницы 3-1-3 и 3'-1'-3', распространяющиеся вдоль оси *c*. Согласно теоретико-групповому анализу, можно заметить, что две возможные ориентации магнитных моментов в лестницах превращаются в неприводимые представления τ_7 и τ_3 . В обоих случаях магнитные моменты в триадах 3-1-3 будут ориентированы антиферромагнитно, а поря-

док триады вдоль оси c ферромагнитный. Однако, согласно неприводимому представлению τ_7 магнитные моменты в обеих лестницах 3-1-3 и 3'-1'-3' ориентированы одинаково ($\uparrow\downarrow\uparrow$) и ($\uparrow\downarrow\uparrow$), а в соответствии с неприводимым представлением τ_3 моменты в 3-1-3 ($\uparrow\downarrow\uparrow$) и 3'-1'-3' ($\downarrow\uparrow\downarrow$) направлены противоположно. В случае τ_7 суммарный магнитный момент на элементарную ячейку не полностью зануляется ($2 \mu_B/f.u.$), что приводит к ферримагнитному основному состоянию, в то время как антиферромагнитное основное состояние с нулевым магнитным моментом на элементарную ячейку ожидается согласно τ_3 (Таблица 7).

Для случая $k = 0$ Co_3VO_5 (пространственная группа $Pbnt$, № 55) существует восемь неприводимых представлений τ_1 - τ_8 (Таблица 5), среди которых только четыре τ_1 , τ_3 , τ_5 и τ_7 соответствуют магнитному упорядочению всех ионов. В неприводимых представлениях τ_1 и τ_7 упорядочение является антиферромагнитным и ферромагнитным (ферримагнитным) соответственно, причём только с 0-осевой составляющей магнитного момента. Для τ_3 и τ_5 магнитный момент имеет a - и b -компоненты с антиферромагнитным и ферромагнитным (ферри) упорядочением для разных компонентов. τ_5 считается лучшим воспроизведением экспериментальных данных порошковой дифракции нейтронов [59].

2.1.2. Людвигит $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$

Кристаллическая структура. Кристаллы $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ относятся к пространственной группе $Pbam$ (No. 55). Элементарная ячейка содержит 10 магнитных атомов, которые расположены в симметричных позициях 4g, 4h, 2b, 2c (Таблица 8) [90].

Таблица 8. Позиции атомов

Атом	Цвет на рисунке	Позиция	X	Y	Z
Ni ₁	●	4h	0,9995(1)	0,2819(1)	½
Ni ₂	●	2b	0	0	½
Ni ₃	●	2c	½	0	0
Ni ₄	●	4g	0,2400(1)	0,1146(1)	0
Ge ₁	●	4g	0,2400(1)	0,1146(1)	0
B ₁		4g	0,2703(9)	0,3616(8)	0
O ₁		4g	0,1518(6)	0,9592(5)	0
O ₂		4h	0,1121(7)	0,1431(6)	½
O ₃		4g	0,1215(7)	0,3592(5)	0
O ₄		4h	0,3795(7)	0,0781(6)	½

Атом	Цвет на рисунке	Позиция	X	Y	Z
O ₅		4g	0,3463(7)	0,2616(5)	0

Интересной особенностью данного соединения является то, что ионы никеля (ион с магнитным моментом) и германия (немагнитный ион) занимают симметричную позицию 4g (положения 9–12) с вероятностью 50 % каждый, соответственно магнитные ионы распределены по 12 положениям в элементарной ячейке (Рисунок 32), то есть это соединение не является катионо-упорядоченным. Данная особенность может привести к необычным магнитным свойствам исследуемого соединения.

Возможно образование катионного порядочных пластиков. поэтому мы выполнили теоретико-групповой анализ как для случая упорядоченного состава, так и для различных вариантов упорядочения ионов никеля и германия.

Поскольку ион германия немагнитный и располагается только в позиции 4g, то важно проследить изменения магнитного упорядочения при различных распределениях ионов германия по позициям. Мы рассматривали два типа ячеек: совпадающую кристаллографической и удвоенную вдоль оси *c*. Ионы в позиции 4g при удвоении ячейки вдоль оси *c* имеют номера: 22, 22, 23, 24.

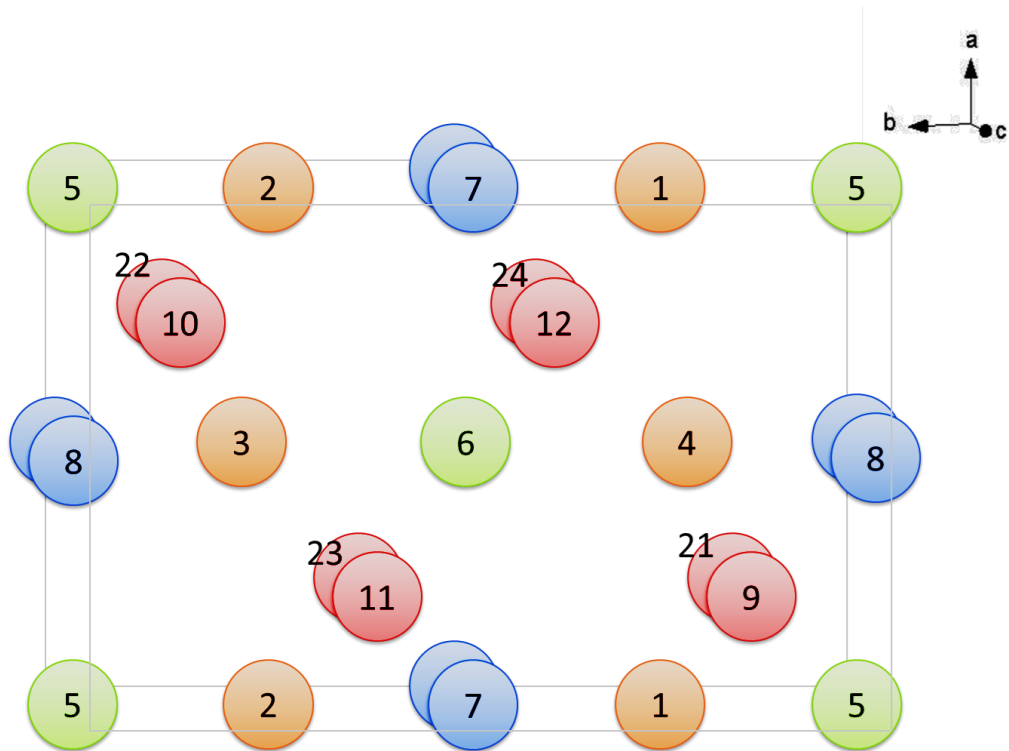


Рисунок 32. Магнитные ионы в элементарной ячейке кристалла $Ni_5Ge(O_2BO_3)_2$

Описание группы. Пространственная группа $P6at$, 55, содержит 8 элементов симметрии, представленных:

- единичным элементом:

$$h_1 + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \text{ где } h_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

- винтовыми осями:

$$h_2 + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \text{ — поворот по X на } 180^\circ;$$

$$h_3 + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_3 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \text{ — поворот по Y на } 180^\circ;$$

$$h_4 + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_4 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ — поворот по Z на } 180^\circ;$$

- плоскостями скользящего отражения:

$$h_{26} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{26} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ — отражение в плоскости X};$$

$$h_{27} + \begin{bmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{27} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ — отражение в плоскости Y};$$

$$h_{28} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{28} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} - \text{отражение в плоскости } Z;$$

- инверсией:

$$h_{25} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{25} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} - \text{оператор инверсии.}$$

Анализ возможных магнитных структур. *Анализ возможных магнитных структур неупорядоченного $Ni_5GeO_4(BO_3)_2$, симметрия $Pbam$, 55.* Для каждого элемента симметрии было построено приводимое магнитное представление для различных точек зоны Бриллюэна. Затем для магнитных приводимых представлений вычислено разложение по неприводимым представлениям. Проведён анализ возможных магнитных структур для $\vec{k}_{19} = 0$. Разложения по неприводимым представлениям для $\vec{k}_{19} = 0$:

$$T(\vec{k}_{19} = 0) = 4\tau_1 + 4\tau_2 + 2\tau_3 + 8\tau_4 + 2\tau_5 + 8\tau_6 + 4\tau_7 + 4\tau_8 \quad (53)$$

В результате выполнения анализа возможных магнитных структур были получены следующие данные (Таблица 9).

В рассматриваемом случае в позиции 4g все ионы магнитные, поскольку при усреднении в позиции находится $\frac{1}{2} Ni + \frac{1}{2} Ge$, то есть некий усреднённый магнитный ион.

Таблица 9. Направления магнитных моментов для случая полного заполнения позиции 4g ионами Ni.

Ион	Неприводимые представления τ																								Поз.
	1			2			3			4			5			6			7			8			
1	+x	+y	0	0	0	+z	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	+x	+y	0	0	0	+z	4h
2	-x	-y	0	0	0	+z	0	0	-z	+x	+y	0	0	0	-z	+x	+y	0	-x	-y	0	0	0	+z	
3	-x	+y	0	0	0	-z	0	0	+z	+x	-y	0	0	0	-z	-x	+y	0	+x	-y	0	0	0	+z	
4	+x	-y	0	0	0	-z	0	0	-z	+x	-y	0	0	0	+z	-x	+y	0	-x	+y	0	0	0	+z	
5	0	0	0	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	0	0	+z	2b
6	0	0	0	0	0	-z	0	0	0	+x	-y	0	0	0	0	-x	+y	0	0	0	0	0	0	+z	
7	0	0	0	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	0	0	+z	2c
8	0	0	0	0	0	-z	0	0	0	+x	-y	0	0	0	0	-x	+y	0	0	0	0	0	0	+z	
9	+x	+y	0	0	0	+z	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	+x	+y	0	0	0	+z	4g
10	-x	-y	0	0	0	+z	0	0	-z	+x	+y	0	0	0	-z	+x	+y	0	-x	-y	0	0	0	+z	
11	-x	+y	0	0	0	-z	0	0	+z	+x	-y	0	0	0	-z	-x	+y	0	+x	-y	0	0	0	+z	
12	+x	-y	0	0	0	-z	0	0	-z	+x	-y	0	0	0	+z	-x	+y	0	-x	+y	0	0	0	+z	

Так, неприводимое представление τ_1 , τ_7 даёт антиферромагнитную структуру с упорядочением в плоскости xy ; τ_2 , τ_3 , τ_5 – антиферромагнитным упорядочением вдоль z . Магнитные моменты для неприводимого представления τ_4 и τ_6 будут ориентированы антиферромагнитно вдоль x (y) и ферромагнитно вдоль y (x). Согласно неприводимому представлению τ_8 , магнитные моменты будут ориентированы вдоль z ферромагнитно (или ферримагнитно).

Анализ возможных магнитных структур для ряда упорядочений ионов Ni и Ge в позиции 4g кристалла в случае, когда магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. P21m, 26. Так как кристаллическая структура представляет собой твёрдый раствор, где равновероятно располагаются магнитные и немагнитные ионы, было выполнен теоретико-групповой анализ для различных случаев упорядочения. В рамках одной кристаллографической ячейки вариантов упорядочения не так много. Рассмотрим первый вариант: когда ионы 9, 12 являются магнитными (Ni), а 10 и 11 – немагнитными (Ge) (Рисунок 33).

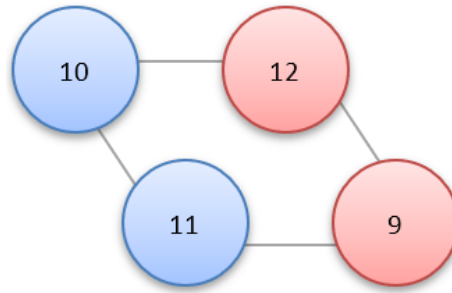


Рисунок 33. Упорядочение магнитных ионов в позиции 4g группы № 55

В этом случае происходит понижение симметрии до группы $P2_1am$, № 26, обладающей следующими элементами симметрии:

- винтовая ось:

$$h_4 + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_4 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \text{поворот по } Z \text{ на } 180^\circ;$$

- плоскости скользящего отражения:

$$h_{26} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{26} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \text{отражение в плоскости } X;$$

$$h_{27} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix}, \quad \text{где } h_{27} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \text{отражение в плоскости } Y;$$

Для выполнения расчётов было осуществлено преобразование координат ионов из группы $Pbam$, 55, в группу $P2_1am$, 26, по следующему правилу:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1/4 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (54)$$

Для данного случая было получено разложение по неприводимым представлениям для волнового вектора \vec{k}_{19} :

$$T(\vec{k}_{19} = 0) = 5\tau_1 + 10\tau_2 + 5\tau_3 + 10\tau_4 \quad (55)$$

Получены направления магнитных моментов для данного варианта упорядочения (Таблица 10).

Таблица 10. Возможные магнитные структуры для ионов 9, 12 – Ni в позиции 4g

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	0	0	0	+y	+z	+x	0	0	0	+y	+z	2b ₁
2	-x	0	0	0	-y	+z	+x	0	0	0	+y	-z	
3	+x	0	0	0	+y	+z	+x	0	0	0	+y	+z	2b ₂
4	-x	0	0	0	-y	+z	+x	0	0	0	+y	-z	
5	+x	0	0	0	+y	+z	+x	0	0	0	+y	+z	2b ₃
6	-x	0	0	0	-y	+z	+x	0	0	0	+y	-z	
7	+x	0	0	0	+y	+z	+x	0	0	0	+y	+z	2a ₁
8	-x	0	0	0	-y	+z	+x	0	0	0	+y	-z	
9	+x	0	0	0	+y	+z	+x	0	0	0	+y	+z	2a ₂
12	-x	0	0	0	-y	+z	+x	0	0	0	+y	-z	

Здесь можем видеть ферромагнитную вдоль оси X структуру, соответствующую неприводимому представлению τ_3 ; антиферромагнитную вдоль X – τ_1 ; антиферромагнитную вдоль Y и ферромагнитную вдоль Z – τ_2 и ферромагнитную вдоль Y и антиферромагнитную вдоль Z – τ_4 .

Получены магнитные структуры (Рисунок 34).

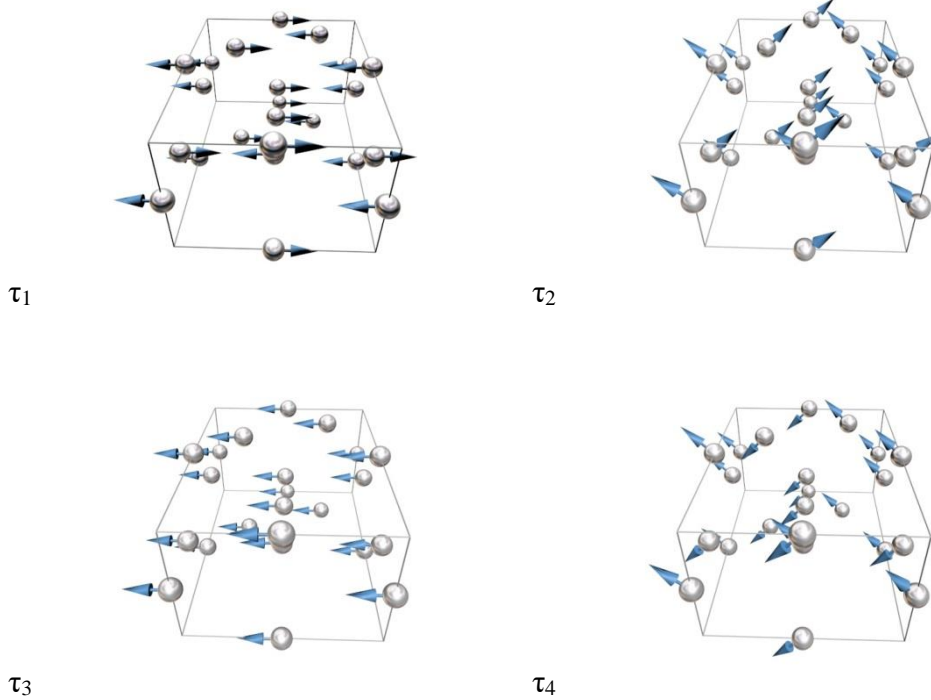


Рисунок 34. Магнитные структуры для случая Ni в положениях 9, 12 позиции 4g группы $Pbam$, 55

$P112/m$, 10. Рассмотрим второй вариант упорядочения магнитных ионов в позиции 4g, когда атомы Ni находятся в позиции 9 и 10, в этом случае пространственная группа симметрии понижается до $P112/m$, 10 (Рисунок 35).

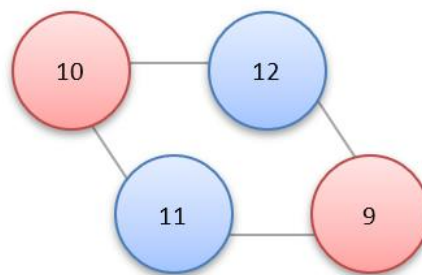


Рисунок 35. Ионы 9 и 10 – Ni (Позиция 4g в группе No. 55).

Группе $P112/m$, № 10, соответствуют 4 элемента симметрии: единичный элемент - h_1 , поворот на 180° вокруг оси Y - h_3 , инверсия - h_{25} и отражение в плоскости Y - h_{27} .

Было получено следующее разложение по неприводимым представлениям:

$$T(\vec{k} = 0) = 7\tau_1 + 6\tau_2 + 14\tau_3 + 3\tau_4 \quad (56)$$

И возможные магнитные структуры (Таблица 11).

Таблица 11. Возможные магнитные структуры для ионов 9, 10 – Ni в позиции 4g

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	0	0	+z	+x	+y	0	+x	+y	0	0	0	+z	2n ₁
2	0	0	+z	-x	-y	0	+x	+y	0	0	0	-z	
3	0	0	+z	+x	+y	0	+x	+y	0	0	0	+z	2n ₂
4	0	0	+z	-x	-y	0	+x	+y	0	0	0	-z	
5	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	1b
6	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	1h
7	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	1d
8	0	0	+z	0	0	0	+x	+y	0	0	0	0	1c
9	0	0	+z	+x	+y	0	+x	+y	0	0	0	+z	2m
10	0	0	+z	-x	-y	0	+x	+y	0	0	0	-z	

В ней представлены следующие возможные магнитные структуры: τ_1 – ферромагнитная вдоль Z; τ_2 – антиферромагнитная вдоль X и Y; τ_3 – ферромагнитная вдоль X и Y и τ_4 – антиферромагнитная вдоль Z.

Pb2₁m, 26. И последним вариантом упорядочения в рамках одной кристаллографической ячейки является случай, когда магнитные ионы Ni занимают положения 9 и 11. В этом случае происходит понижение симметрии до пространственной группы *Pb2₁m* (26), обладающую такими же элементами симметрии, что в случае магнитных ионов в положениях 9, 12, однако, сейчас ось второго порядка располагается вдоль оси Y.

Для данного варианта упорядочения так же было получено разложение по неприводимым представлениям для $k=0$:

$$T(\vec{k} = 0) = 10\tau_1 + 5\tau_2 + 10\tau_3 + 5\tau_4 \quad (57)$$

Наблюдается некоторая схожесть со структурами и расположением ионов в позиции 4g группы № 55 в случае магнитных ионов 9 и 12, причём сейчас магнитные моменты ионов направлены вдоль осей отличных от случая с Ni в положениях 9, 12 (Рисунок 36 и Таблица 12).

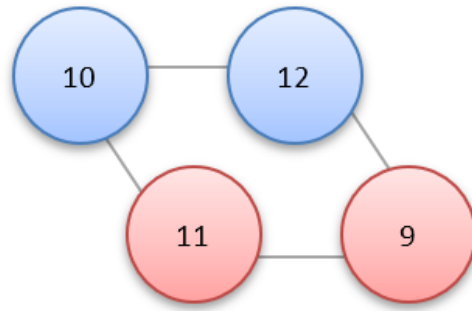


Рисунок 36. Ионы 9 и 11 – Ni (Позиция 4g в группе No. 55)

Таблица 12. Возможные магнитные структуры для ионов 9, 11 – Ni в позиции 4g.

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	4c
2	0	0	-z	-x	+y	0	0	0	+z	+x	-y	0	
3	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	
4	0	0	-z	-x	+y	0	0	0	+z	+x	-y	0	
5	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	2b
6	0	0	-z	-x	+y	0	0	0	+z	+x	-y	0	
7	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	2c ₁
8	0	0	-z	-x	+y	0	0	0	+z	+x	-y	0	
9	0	0	+z	+x	+y	0	0	0	+z	+x	+y	0	2c ₂
11	0	0	-z	-x	+y	0	0	0	+z	+x	-y	0	

В результате для τ_1 имеем АФМ структуру вдоль оси Z, для τ_2 – антиферромагнитная вдоль X и ферромагнитная вдоль Y, для τ_3 – ферромагнитная вдоль Z и для τ_4 – ферромагнитная вдоль X и антиферромагнитная вдоль Y.

Анализ возможных магнитных структур для ряда упорядочений ионов Ni и Ge в позиции 4g кристалла в случае удвоенной магнитной ячейки вдоль оси c. Так как упорядочение магнитных ионов может в значительной степени влиять на магнитную структуру кристалла, то в качестве возможных вариантов так же было выполнено рассмотрение упорядочения ионов Ni для увеличенной элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c. В результате перехода пространственная группа изменилась с *Rbam*, № 55, на № 58 – *Rnnt*. Для перехода от группы

$Pbam$, № 55, к группе $Pnnt$, № 58, было выполнено преобразование координат ионов по следующему правилу:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (58)$$

$P112/m$, 10. После удвоения элементарной ячейки возникает гораздо больше различных вариантов упорядочения, рассмотрим наиболее интересные из них.

В первом случае магнитные ионы в позиции $4g$ группы $Pbam$ (55) расположены таким образом, что положения 21-24 заняты немагнитными ионами Ge, а положения 9-12 – магнитными – Ni (Рисунок 37).

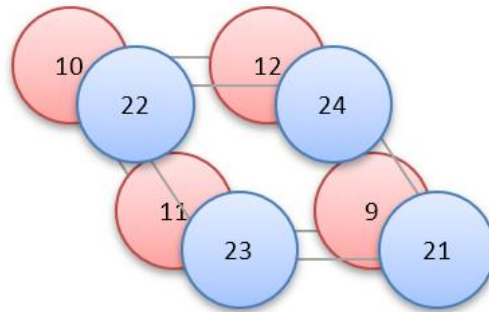


Рисунок 37. Упорядочение магнитных ионов в позиции $4g$ группы $Pbam$, 55

В данном случае происходит понижение симметрии до пространственной группы $P112/m$, 10. Исходные координаты (в группе $Pnnt$, 58) преобразуются по правилу:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (59)$$

Для данного варианта упорядочения так же было получено разложение по неприводимым представлениям для $\vec{k} = 0$:

$$T(\vec{k} = 0) = 14\tau_1 + 12\tau_2 + 22\tau_3 + 12\tau_4 \quad (60)$$

и возможные направления магнитных моментов, соответствующие каждому неприводимому представлению (Таблица 13).

Таблица 13. Направления магнитных моментов для Ni в положениях 9-12

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4o ₁
2	-x	+y	-z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	4o ₁
3	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4o ₂
4	-x	+y	-z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	4o ₂
5	0	+y	0	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	2i
6	0	+y	0	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	2l
7	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1d
8	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1c
9	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	0	+y	0	2m
10	0	+y	0	-x	0	-z	+x	0	+z	0	-y	0	2m
11	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	0	+y	0	2n
12	0	+y	0	-x	0	-z	+x	0	+z	0	-y	0	2n
13	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	4o ₁
14	+x	+y	+z	-x	-y	-z	+x	+y	+z	-x	-y	-z	4o ₁
15	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	4o ₂
16	+x	+y	+z	-x	-y	-z	+x	+y	+z	-x	-y	-z	4o ₂
17	0	+y	0	0	-y	0	+x	0	+z	-x	0	-z	2i
18	0	+y	0	0	-y	0	+x	0	+z	-x	0	-z	2l
19	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1e
20	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1f

Данный вариант упорядочения магнитных ионов даёт структуру антиферромагнитную по оси X и Z и ферромагнитную по оси Y для неприводимого представления τ_1 , антиферромагнитную по всем осям для неприводимого представления τ_2 и τ_4 , антиферромагнитную по X и Z и антиферромагнитную по Y для τ_3 .

P112/m, 10. Если магнитные ионы Ni в позиции 4g группы *Pbam, 55*, упорядочить таким образом (Рисунок 38), что магнитные ионы будут занимать положения 9, 10, 23, 24, то пространственная группа изменится в сторону понижения симметрии – с *Pnmm, 58*, до *P112/m, 10*.

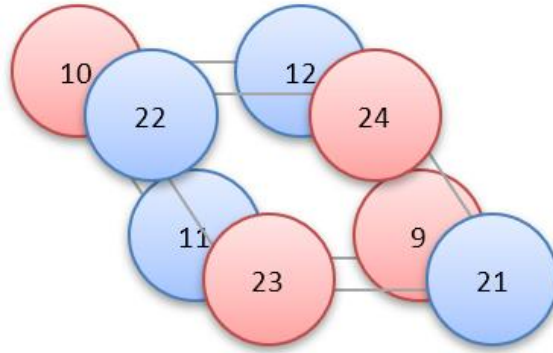


Рисунок 38. Упорядочение магнитных ионов Ni , соответствующее группе $P112/m$

Для осуществления перехода к группе $P112/m$, 10, было выполнено преобразование координат ионов в группе $Pnnt$, 58, по правилу, описанному выше для варианта упорядочения магнитных ионов (Рисунок 37).

Разложение по неприводимым представлениям в случае магнитных ионов в положениях 9, 10, 23, 24 тождественно случаю, когда ионы Ni занимают положения 9-12.

Направления магнитных моментов – Таблица 14.

Таблица 14. Направления магнитных моментов для Ni в положениях 9, 10, 23, 24

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4o ₁
2	-x	+y	-z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	4o ₁
3	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4o ₂
4	-x	+y	-z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	4o ₂
5	0	+y	0	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	2i
6	0	+y	0	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	2l
7	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1d
8	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1c
9	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	0	+y	0	2m ₁
10	0	+y	0	-x	0	-z	+x	0	+z	0	-y	0	2m ₁
13	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	4o ₁
14	+x	+y	+z	-x	-y	-z	+x	+y	+z	-x	-y	-z	4o ₁
15	-x	+y	-z	+x	-y	+z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	4o ₂
16	+x	+y	+z	-x	-y	-z	+x	+y	+z	-x	-y	-z	4o ₂

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
17	0	+y	0	0	-y	0	+x	0	+z	-x	0	-z	2i
18	0	+y	0	0	-y	0	+x	0	+z	-x	0	-z	2l
19	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1e
20	0	+y	0	0	0	0	+x	0	+z	0	0	0	1f
23	0	+y	0	+x	0	+z	+x	0	+z	0	+y	0	2m ₂
24	0	+y	0	-x	0	-z	+x	0	+z	0	-y	0	2m ₂

Направления магнитных моментов (Таблица 14) образуют следующие структуры: для τ_1 – ферромагнитная вдоль Y и антиферромагнитная вдоль X, Z; для τ_2 – антиферромагнитная по всем направлениям (X, Y, Z); для τ_3 – ферромагнитная в плоскости XZ и антиферромагнитная вдоль оси Y; для τ_4 – антиферромагнитная по всем осям (X, Y, Z).

$Pn2_1m$, 31. В случае упорядочения магнитных ионов в позиции 4g группы $P6am$, 55, таким образом, что ионы Ni занимают положения 9, 12, 22, 23 (Рисунок 39), получаем понижение симметрии с группы $Pn\bar{3}m$, 58, до $Pn2_1m$, 31.

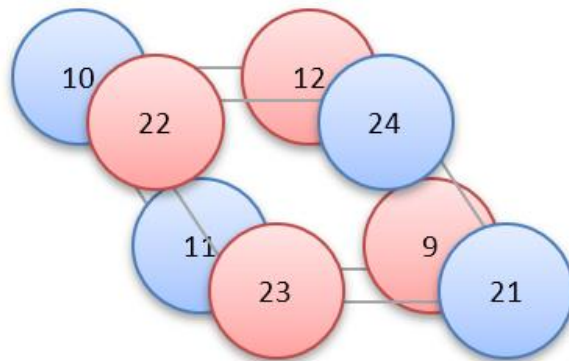


Рисунок 39. Упорядочение магнитных ионов в позиции 4g группы $P6am$, 55.

Исходные координаты (в группе $Pn\bar{3}m$, 58) преобразуются по правилу:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/4 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (61)$$

Для данного варианта упорядочения так же было получено разложение по неприводимым представлениям для $\vec{k} = 0$:

$$T(\vec{k} = 0) = 12\tau_1 + 18\tau_2 + 18\tau_3 + 12\tau_4, \quad (62)$$

и возможные направления магнитных моментов, соответствующие каждому неприводимому представлению (Таблица 15).

Таблица 15. Направления магнитных моментов для Ni в положениях 9, 12, 22, 23

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₁
2	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₂
3	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₁
4	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₂
5	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₃
6	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₃
7	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₃
8	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₄
9	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₁
12	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₂
13	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₁
14	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₂
15	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₁
16	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₂
17	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₃
18	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₃
19	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₄
20	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₃
22	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₂
23	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₁

Для данного вида упорядочения были получены следующие структуры: τ_1 – антиферромагнитная; τ_2 – ферромагнитная вдоль оси Z и антиферромагнитная в плоскости XY; τ_3 – ферромагнитная вдоль оси Y и антиферромагнитная в плоскости XZ; τ_4 – антиферромагнитная в плоскости YZ и ферромагнитная вдоль оси X.

P2₁nm, 31. Для анализа магнитной структуры было выполнено упорядочение ионов Ni и Ge. Таким образом, в случае для магнитных ионов в положениях 9, 11, 22, 24 (Рисунок 40) позиции 4g группы 55 для перехода от пространственной группы *Pnnt*, 58, к группе *P2₁nm, 31*, осуществляем преобразование координат ионов по правилу:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/4 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (63)$$

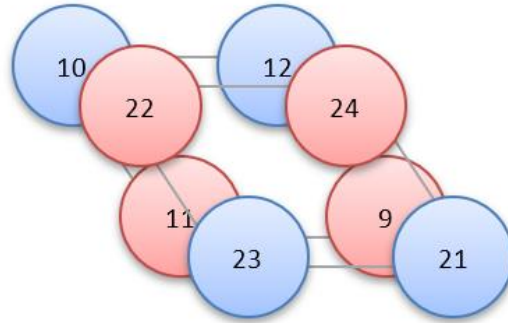


Рисунок 40. Упорядочение ионов в позиции 4g группы № 55.

В результате для этого варианта упорядочения получаем следующее разложение по неприводимым представлениям для $\vec{k} = 0$:

$$T(\vec{k} = 0) = 13\tau_1 + 17\tau_2 + 17\tau_3 + 13\tau_4 \quad (64)$$

и возможные направления магнитных моментов, соответствующие каждому неприводимому представлению (Таблица 16).

Таблица 16. Направления магнитных моментов для Ni в положениях 9, 11, 22, 24

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₁
2	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₂
3	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₁
4	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₂
5	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₃
6	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₃
7	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₃
8	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₄
9	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₁
11	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₂
13	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₁
14	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₂

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
15	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₁
16	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₂
17	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₃
18	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₃
19	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₄
20	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₃
22	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₂
24	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₁

Когда в позиции 4g группы $Pbam$, 55, магнитные ионы занимают положения 9, 11, 22, 24, направления магнитных моментов образуют структуры (Таблица 16): τ_1 – антиферромагнитная; τ_2 – антиферромагнитная в плоскости XY и ферромагнитная вдоль оси Z; τ_3 – ферромагнитная вдоль оси Y и антиферромагнитная в плоскости XZ; τ_4 – ферромагнитная вдоль оси X и антиферромагнитная в плоскости YZ.

$P2_1nm$, 31. При понижении симметрии с пространственной группы $Pnmm$, 58, до $P2_1nm$, 31, магнитные ионы, находящиеся в положениях, соответствующих позиции 4g группы $Pbam$, 55, переходят в позиции 2a: 9, 24; 10, 23; 11, 22; 12, 21. При таком расположении ионов возможен вариант упорядочения магнитных ионов, когда Ni занимает положения 9, 10, 23, 24 (Рисунок 41).

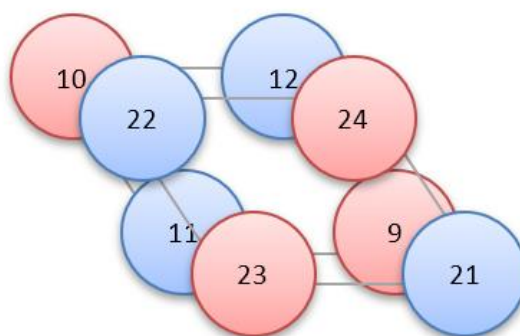


Рисунок 41. Упорядочение ионов Ni и Ge в позиции 4g группы $Pbam$, 55

Разложение по неприводимым представлениям в случае магнитных ионов в положениях 9, 10, 23, 24 тождественно случаю, когда ионы Ni занимают положения 9, 11, 22, 24.

Направления магнитных моментов – Таблица 17.

Таблица 17. Направления магнитных моментов на ионах Ni

Ионы	Неприводимые представления τ												Позиции
	1			2			3			4			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₁
2	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₂
3	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₁
4	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₂
5	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	+x	+y	+z	4b ₃
6	-x	-y	+z	-x	-y	+z	+x	+y	-z	+x	+y	-z	4b ₃
7	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₃
8	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₄
9	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₁
10	+x	0	0	0	+y	+z	0	+y	+z	+x	0	0	2a ₂
13	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₁
14	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₂
15	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₁
16	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₂
17	+x	-y	-z	-x	+y	+z	-x	+y	+z	+x	-y	-z	4b ₃
18	-x	+y	-z	+x	-y	+z	-x	+y	-z	+x	-y	+z	4b ₃
19	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₄
20	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₃
23	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₂
24	-x	0	0	0	-y	+z	0	+y	-z	+x	0	0	2a ₁

Направления магнитных моментов (Таблица 17) образуют следующие структуры: τ_1 – антиферромагнитная; τ_2 – антиферромагнитная в плоскости XY и ферромагнитная вдоль оси Z; τ_3 – ферромагнитная вдоль оси Y и антиферромагнитная в плоскости XZ; τ_4 – ферромагнитная вдоль оси X и антиферромагнитная в плоскости YZ.

P1m1, 6. Также в качестве возможных рассматривались следующие варианты упорядочения магнитных ионов в элементарной ячейке, для описания которых был осуществлён переход от группы *Pnmm*, № 58, в сторону понижения симметрии до группы *P1m1*, № 6. Преобразование координат ионов осуществлялось по следующему правилу:

- сначала исходные координаты в группе $Pbam$, 55, были преобразованы до группы $Pnnt$, 58, путём увеличения элементарной ячейки в 2 раза вдоль кристаллографической оси c по правилу, описанному выше;
- затем от группы № 58 был произведён переход в сторону понижения симметрии до группы $P112/m$, № 10, по следующему правилу: $(x y z) \rightarrow (y z x)$.
- после этого, продолжая понижать симметрию, преобразовали полученные координаты до группы $P1m1$, 6. Она соответствует операциям симметрии необходимым для описания структуры более сложных вариантов упорядочения магнитных ионов в двукратно увеличенной вдоль оси c элементарной ячейки, образуемой атомами с исходными координатами в пространственной группе $Pbam$, 55.

Таким образом, если магнитные ионы Ni будут занимать положения 9, 11, 12, 22 (Рисунок 42), то разложение по неприводимым представлениям для волнового вектора $\vec{k} = 0$ принимает вид:

$$T(\vec{k} = 0) = 26\tau_1 + 34\tau_2 \quad (65)$$

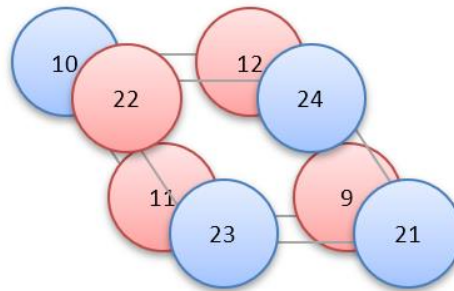


Рисунок 42. Упорядочение ионов Ni соответствующее пространственной группе $P1m1$, 6

Направления магнитных моментов в этом случае – Таблица 18.

Таблица 18. Направления магнитных моментов для случая: Ni в положениях 9-12, 22

Ионы	Неприводимые представления τ						Позиции
	1			2			
1	+x	+y	+z	+x	+y	+z	$2c_1$
2	+x	+y	+z	+x	+y	+z	$2c_2$
3	+x	+y	+z	+x	+y	+z	$2c_3$
4	+x	+y	+z	+x	+y	+z	$2c_4$
5	+x	+y	+z	+x	+y	+z	$2c_5$

Ионы	Неприводимые представления τ						Позиции
	1			2			
6	+x	+y	+z	+x	+y	+z	2c ₆
7	0	0	+z	+x	+y	0	1a ₁
8	0	0	+z	+x	+y	0	1b ₁
9	0	0	+z	+x	+y	0	1a ₃
11	0	0	+z	+x	+y	0	1a ₄
12	0	0	+z	+x	+y	0	1a ₆
13	-x	-y	+z	+x	+y	0	2c ₂
14	-x	-y	+z	+x	+y	-z	2c ₁
15	-x	-y	+z	+x	+y	-z	2c ₄
16	-x	-y	+z	+x	+y	-z	2c ₃
17	-x	-y	+z	+x	+y	-z	2c ₅
18	-x	-y	+z	+x	+y	-z	2c ₆
19	0	0	+z	+x	+y	-z	1b ₂
20	0	0	+z	+x	+y	0	1a ₂
22	0	0	+z	+x	+y	0	1b ₆

Когда в позиции 4g группы *Pbam*, 55, магнитные ионы занимают положения 9, 11, 12, 22, направления магнитных моментов образуют структуры (Таблица 18): τ_1 – ферромагнитную вдоль оси Z и антиферромагнитную в плоскости XY, τ_2 – ферромагнитную в плоскости XY и антиферромагнитную вдоль оси Z.

Так как 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.

2.1.3. Людвигит Cu_2MnVO_5

Кристаллическая структура людвигитов принадлежит пространственной группе $Pbam$, но медные людвигиты относятся к искажённому моноклинному варианту с пространственной группой $P2_1/c$ (№ 10) из-за сильного Ян-теллеровского эффекта ионов меди [9].

Таблица 19. Параметры кристаллической структуры $\text{Cu}_2\text{MnO}_2\text{VO}_3$.

Пространственная группа, Z	$P2_1/c$, 4
a (Å), b (Å), c (Å), (градусы.), V (Å ³)	3.14003 (7), 9.3973 (2), 12.0242 (3), 92.261 (2), 354.531 (15)

Несмотря на более низкую симметрию $(\text{Cu},\text{Mn})_3\text{VO}_5 - P2_1/c$ (№ 14) - чем обычные людвигиты, основной мотив структуры (зигзагообразные стены) сохраняется. Моноклинное искажение возникает из-за эффекта Яна-Теллера меди. Все октаэдры вокруг ионов металлов характерно искажены - скошены в одном направлении (Таблица 20).

Таблица 20. Длина связи Me-O для разных позиций.

Позиции сим- метрии	$4e_1$ (Cu)	$4e_2$ (Mn)	$2a$ (Cu)	$2d$ (Cu)
$d(\text{Me-O})$	1,9032	1,9067	1,9551	1,9165
	1,9492	1,9081	1,9551	1,9165
	2,0208	2,0098	1,9952	1,9626
	2,0275	2,0103	1,9952	1,9626
	2,3969	2,2084	2,4484	2,6127
	2,5046	2,2813	2,4484	2,6127

Предполагаемое распределение ионов среди позиций представлено в соответствии с данными дифракции рентгеновских лучей (Таблица 20). Позиция $4e_2$ полностью занята ионами марганца, как правило, эта позиция в структуре людвигита занята ионами M^{3+} (или многовалентными ионами в соотношении со средней валентностью $3+$). Другие позиции занимают ионы меди.

Для определения возможных магнитных структур использовался теоретико-группового анализа. [81] Получено разложение магнитного представления на неприводимые представления для центра зоны Бриллюэна:

$$d_{k=0} = 6\tau_1 + 12\tau_2 + 6\tau_3 + 12\tau_4 \quad (66)$$

Разложение магнитного представления на неприводимые представления для атомов в разных позициях

$$d_{k=0}(2a) = 3\tau_2 + 3\tau_4 \quad (67)$$

$$d_{k=0}(2d) = 3\tau_2 + 3\tau_4$$

$$d_{k=0}(4e_{1,2}) = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4$$

Затем были построены базисные векторы (Таблица 21), определяющие направление магнитных моментов ионов для каждого неприводимого представления τ : Неприводимые представления τ_1 , τ_3 являются магнитными не для всех кристаллографических позиций, за исключением позиций $2a$, $2d$. Для других позиций эти представления дают антиферромагнитную структуру. Неприводимое представление τ_2 дает ферромагнитную (ферримагнитную) структуру вдоль оси y , в то время как τ_4 дает ферромагнитную (ферримагнитную) структуру в плоскости xz . Если предположить, что магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, то, основываясь на результатах исследований ХМCD [91], магнитный фазовый переход, скорее всего, связан с неприводимым представлением τ_4 .

Таблица 21. Базисные векторы, определяющие направление магнитных моментов ионов для каждого неприводимого представления.

Позиция	№	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
2a	1		x, y, z		x, y, z
	2		$-x, y, -z$		$x, -y, z$
2d	3		x, y, z		x, y, z
	4		$-x, y, -z$		$x, -y, z$
4e₁	5	x, y, z	x, y, z	x, y, z	x, y, z
	6	$-x, -y, -z$	x, y, z	$-x, -y, -z$	x, y, z
	7	$-x, y, -z$	$-x, y, -z$	$x, -y, z$	$x, -y, z$
	8	$x, -y, z$	$-x, y, -z$	$-x, y, -z$	$x, -y, z$
4e₂	9	x, y, z	x, y, z	x, y, z	x, y, z
	10	$-x, -y, -z$	x, y, z	$-x, -y, -z$	x, y, z
	11	$-x, y, -z$	$-x, y, -z$	$x, -y, z$	$x, -y, z$
	12	$x, -y, z$	$-x, y, -z$	$-x, y, -z$	$x, -y, z$

2.1.4. Людвигит Cu_2FeVO_5

Как уже отмечалось ранее, в структуре людвигита металлический ион занимает 4 позиции [1]. В структуре $P2_1/c$ (№ 14) симметрические позиции металлических ионов, следующие: 1-2b, 2-2c, 3-4e₁ и 4-4e₂. В большинстве людвигитов трёхвалентный ион преимущественно занимает позицию 4 (4e₂), часто также может находиться в позиции 2(2c).

Чтобы проанализировать возможные типы магнитного упорядочения Cu_2FeVO_5 , был проведён теоретико-групповой анализ. Для этой группы симметрии ранее уже был выполнен теоретико-групповой анализ для магнитной ячейки, совпадающей с кристаллографической [91]. Поскольку в исследуемом нами соединении присутствует ион железа 3+, для которого характерны сильные антиферромагнитные обмены, приводящие в людвигите Fe_3VO_5 к удвоению магнитной ячейки вдоль короткой оси [2, 3], в данной работе был выполнен теоретико-групповой анализ для удвоенной ячейки.

В обоих случаях пространственная группа остаётся $P2_1/c$. Разложение по неприводимым представлениям для удвоенной ячейки:

$$D = 15\tau_1 + 21\tau_2 + 15\tau_3 + 21\tau_4 . \quad (68)$$

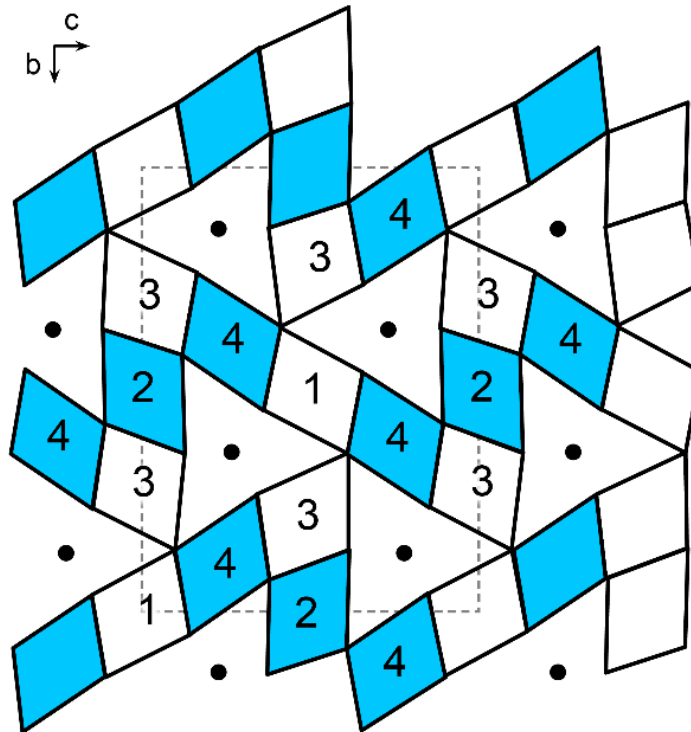


Рисунок 43. Вид структуры людвигита Cu_2FeVO_5 в плоскости bc с обозначением кристаллографических позиций (1 - 2b, 2 - 2c, 3 - 4e₁, 4 - 4e₂), кислородных октаэдров, металлические ионы расположены в их центрах, чёрные кружки – ионы бора.

В Cu_2FeVO_5 имеются следующие кристаллографические позиции в одинарной ячейке: 2b, 2c, 4e1, 4e2 (Рисунок 43), симметрические позиции и номера ионов, которые к ним относятся в удвоенной ячейке – штрихованные (Таблица 22).

Таблица 22. Кристаллографические позиции и номера атомов в элементарной и удвоенной вдоль короткой оси ячейке.

Одинарная ячейка		Удвоенная ячейка	
Поз.	№ атома и координаты	Поз.	№ атома и координаты
2b	1(1/2,0,0);	4e ₃	1 (x,y,z); 1' (-x,-y,-z);
	2(1/2,1/2,1/2)		2 (x,-y+1/2,z+1/2); 2' (-x,y+1/2,-z+1/2)
2c	3(0,1/2,0);	2c	3 (0,1/2,0); 4 (0,0,1/2)
	4(0,0,1/2)	2d	3' (0,1/2,0); 4' (0,0,1/2)
4e1	5 (-x,-y,-z);	4e ₁	5 (-x,-y,-z); 6 (x,y,z); 7 (-x,y+1/2,-z+1/2); 8 (x,-y+1/2,z+1/2)
	6 (x,y,z);	4e ₁ '	5' (-x,-y,-z); 6' (x,y,z); 7' (-x,y+1/2,-z+1/2);
	7 (-x,y+1/2,-z+1/2);		8' (x,-y+1/2,z+1/2)
	8 (x,-y+1/2,z+1/2)		
4e2	9 (x,y,z);	4e ₂	9 (x,y,z); 10 (-x,-y,-z); 11 (-x,y+1/2,-z+1/2);
	10 (-x,-y,-z);		12 (x,-y+1/2,z+1/2)
	11 (-x,y+1/2,-z+1/2);	4e ₂ '	9' (-x,-y,-z); 10' (x,y,z); 11' (-x,y+1/2,-z+1/2);
	12 (x,-y+1/2,z+1/2)		12' (x,-y+1/2,z+1/2)

Собственные векторы для каждого неприводимого представления для удвоенной ячейки – Таблица 23. Магнитный момент для всех представлений может иметь все 3 компоненты. Возникновение частичного магнитного порядка, как описывается в работе [9] может быть связано с представлениями τ_1 и τ_3 . Однако, в работе [9] при первом переходе предполагалось упорядочение ионов в позициях 4e₁ и 2c, в одной из трёхногих лестниц. В соответствии с теоретико-групповым анализом частичное упорядочение по неприводимым представлениям τ_1 и τ_3 относится к позициям 4e₁ и 4e₂.

Таблица 23. Собственные векторы для неприводимых представлений для удвоенной вдоль короткой оси ячейки Cu_2FeVO_5 .

Поз.	Атом №	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
4e3	1	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z
	2	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z
	1'	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z

Поз.	Атом №	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
	2'	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z
2c	3		x,y,z		x,y,z
	4		-x,y,-z		x,-y,z
2d	3'		x,y,z		x,y,z
	4'		-x,y,-z		x,-y,z
4e1	5	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
	6	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z
	7	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z
	8	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z
4e1'	5'	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
	6'	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z
	7'	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z
	8'	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z
4e2	9	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
	10	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z
	11	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z
	12	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z
4e2'	9'	x,y,z	x,y,z	x,y,z	x,y,z
	10'	-x,-y,-z	x,y,z	-x,-y,-z	x,y,z
	11'	x,-y,z	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z
	12'	-x,y,-z	-x,y,-z	x,-y,z	x,-y,z

Возникновение магнитного порядка на всех магнитных ионах может быть связано с представлениями τ_2 и τ_4 . В зависимости от ориентации магнитных моментов, может наблюдаться как ферромагнитное, так и антиферромагнитное упорядочение. Полное магнитное упорядочение может возникать в рамках одно перехода, как в [91]. Кроме того, могут наблюдаться два магнитных перехода, когда активна только одна из компонента собственного вектора, как в соединении Fe_3VO_5 [16, 13]. В реальности картина может быть более сложной, поскольку кристалл Cu_2FeVO_5 химически не упорядочен, ионы железа находятся не только в одной позиции (в двух: 2c и 4e₁, согласно работе [8], во всех четырёх позициях, согласно работе [10]). В этом случае симметрические принципы будут нарушаться, однако, для построения базовой модели магнитного порядка можно использовать полученные данные теоретико-группового анализа.

2.1.5. Котоиты $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

В отличие от людвигитов, кристаллы котоитов $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ принадлежат к пространственной группе $Pn\bar{m}n$ (D_{2h}^{12}), № 58, (структура котоита) с параметрами решётки a - 8,30 Å, b - 4,46 Å и c - 5.40 Å для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и a - 8,44 Å, b - 4,53 Å и c - 5.46 Å для $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Элементарная ячейка включает в себя две формульные единицы. Магнитными атомами являются Ni (Co), занимающие два неэквивалентных кристаллографических положения 2a и 4f. Таким образом, в элементарной ячейке имеется шесть магнитных атомов. Жирные линии обозначают цепочки треугольных групп в плоскости ac (Рисунок 44).

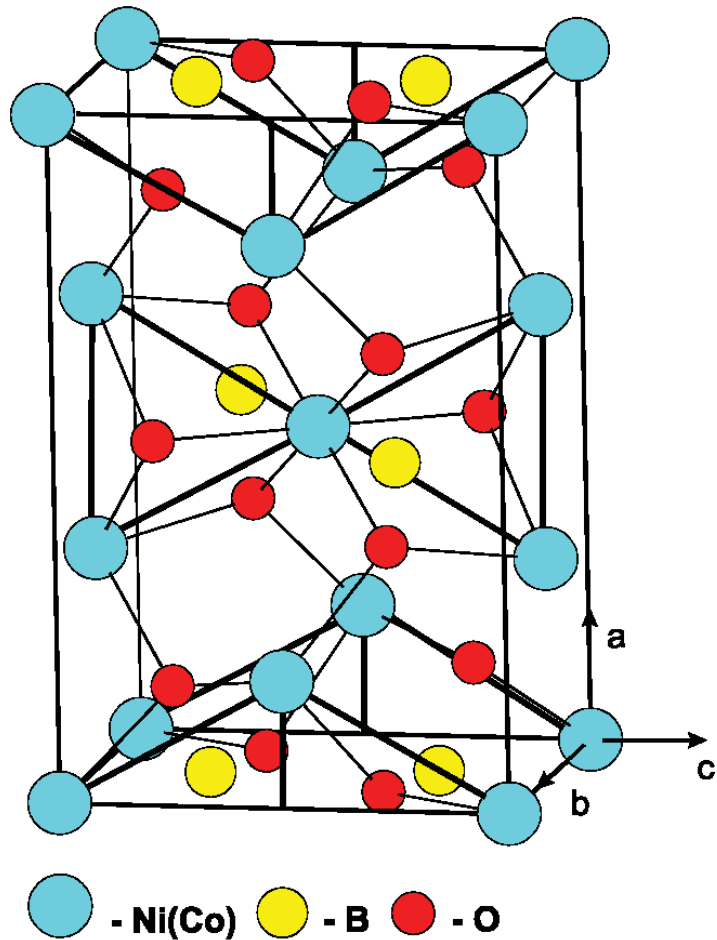


Рисунок 44. Элементарная ячейка структуры котоита.

Возможные магнитные структуры были определены с использованием теоретико-группового анализа [81], Получено разложение магнитного представления на неприводимые представления для центра зоны Бриллюэна:

$$T(k=0) = 2\tau_1 + \tau_2 + 4\tau_3 + 2\tau_4 + 4\tau_5 + 2\tau_6 + 2\tau_7 + \tau_8 \quad (69)$$

Разложение магнитного представления на неприводимые представления для атомов в позиции 2a

$$T_{2a}(k = 0) = \tau_1 + 2\tau_3 + 2\tau_5 + \tau_7, \quad (70)$$

Разложение магнитного представления на неприводимые представления для атомов в позиции 4f

$$T_{4f}(k = 0) = \tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + 2\tau_4 + 2\tau_5 + 2\tau_6 + \tau_7 + \tau_8, \quad (71)$$

Согласно теории Ландау, фазовые переходы связаны, как правило, с одним неприводимым представлением; поэтому рассмотрели возможные магнитные структуры, связанные с представлениями $\tau_1, \tau_3, \tau_5, \tau_7$ - общих для обеих подрешёток. Направления магнитных моментов для этих представлений – Таблица 24.

Таблица 24. Направления магнитных моментов на ионах для разных неприводимых представлений центра зоны Бриллюэна.

Ион	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Позиция	(2a)	(2a)	(4f)	(4f)	(4f)	(4f)
τ_1	0,0,-z	0,0,z	0,0,z	0,0,z	0,0,-z	0,0,-z
τ_2	0,0,0	0,0,0	0,0,z	0,0,-z	0,0,-z	0,0,z
τ_3	x,y,0	x,-y,0	x,y,0	x,y,0	x,-y,0	x,-y,0
τ_4	0,0,0	0,0,0	x,y,0	-x,-y,0	x,-y,0	-x,y,0
τ_5	x,y,0	x,y,0	x,y,0	x,y,0	-x,y,0	-x,y,0
τ_6	0,0,0	0,0,0	x,y,0	-x,-y,0	-x,y,0	x,-y,0
τ_7	0,0,z	0,0,z	0,0,z	0,0,z	0,0,z	0,0,z
τ_8	0,0,0	0,0,0	0,0,z	0,0,-z	0,0,z	0,0,-z

Из полученных экспериментальных данных следует, что при низких температурах оба кристалла $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ являются антиферромагнетиками, а магнитные моменты на ионах направлены вдоль осей a и c соответственно. Поскольку эксперименты не позволяют установить размер магнитной ячейки, мы рассмотрели простейший случай, когда магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. Магнитная структура (Таблица 24), в которой все магнитные моменты направлены вдоль одной и той же оси, возможна для двух неприводимых представлений τ_1 и τ_7 , магнитная структура, соответствующая неприводимому представлению τ_1 является антиферромагнитной. Независимо от выбранного кристаллографического направления ромбической решётки (a, b, c), соответствующие оси Z , направления магнитных моментов (Таблица 24) соответствуют представлению τ_1 .

2.1.6. Выводы к главе

Проведено исследование возможных магнитных структур Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 с помощью теоретико-группового анализа. Согласно экспериментальным данным упорядочение магнитных моментов происходит в два этапа. Упорядочение в подсистеме 4-2-4 соответствует неприводимому представлению τ_6 , причем в этом случае возможно три различных варианта упорядочения. Согласно данным дифракции нейтронов упорядочение в подсистеме 3-1-3 соответствует неприводимому представлению τ_7 . Однако, исследования намагниченности свидетельствуют об антиферромагнитной низкотемпературной фазе, которая соответствует неприводимому представлению τ_3 .

Определены возможные магнитные структуры для нескольких типов катионного упорядочения ионов в кристалле $\text{Ni}_5\text{GeV}_2\text{O}_{10}$. В кристалле $\text{Ni}_5\text{GeV}_2\text{O}_{10}$ ионы никеля и германия занимают позицию 4g в равной пропорции и располагаются случайным образом, то возможно образование локального или ближнего порядка в небольших областях кристалла. По результатам теоретико-группового анализа, если катионное 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 ионов никеля и германия 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.

Проведён теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур для структуры людвигита с пространственной группой $P2_1/c$. Понижение симметрии до моноклинной наблюдается в людвигитах Cu_2MnVO_5 и Cu_2FeVO_5 и связано с ян-теллеровским искажением кислородных октаэдров ионов меди. Установлено, что как для ячейки, совпадающей с кристаллографической, так и для ячейки вдоль короткой кристаллографической оси, ячейки ряд неприводимые представления дают неполное магнитное упорядочение, а частичное для положений соответствующих кристаллографическим позициям $4e_1$, $4e_2$ элементарной ячейки.

2.2. Расчёт косвенных обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи

Расчёт в рамках модели косвенной связи представляет собой полуэмпирические вычисления, позволяющие оценить обменные взаимодействия, которые дают возможность интерпретировать экспериментальные данные и получить модель магнитного упорядочения в кристалле.

2.2.1. Людвицит $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$

Соединение $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$ имеет структур людвигита, как уже отмечалось ранее, ионы Ge заселяют с равной вероятностью позицию 4g. Исследование магнитных свойств монокристаллического $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$ показало, что магнитное упорядочение возникает при 87 К, исследование теплоёмкости также подтвердило наличие широкой особенности в районе 87 К. Вероятно, что при 87 К происходит неполное упорядочение (Рисунок 45 и Рисунок 46).

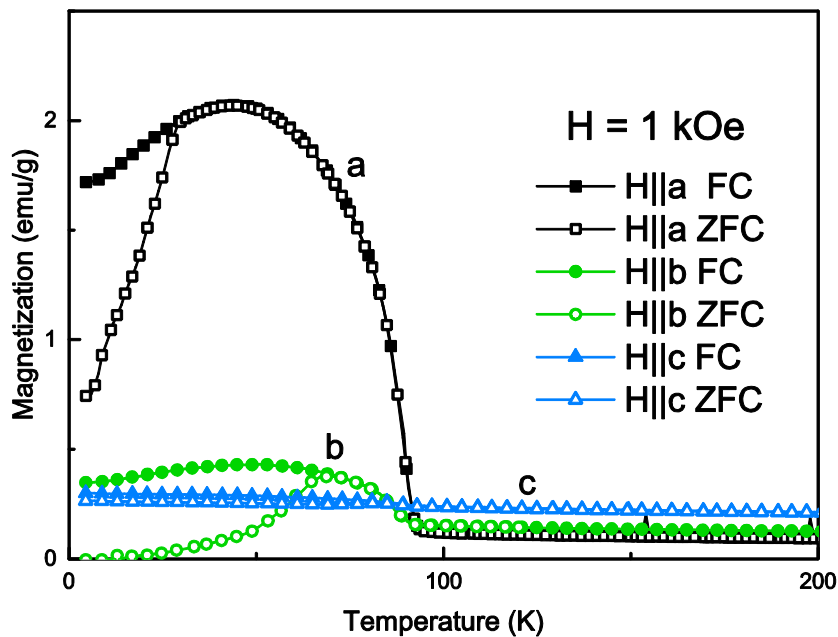


Рисунок 45 Температурные зависимости намагниченности в приложенном поле 1 кЭ, ориентированные вдоль осей a, b, а также с монокристалла в обоих режимах: охлаждение с нулевым полем (ZFC) и в поле (FC).

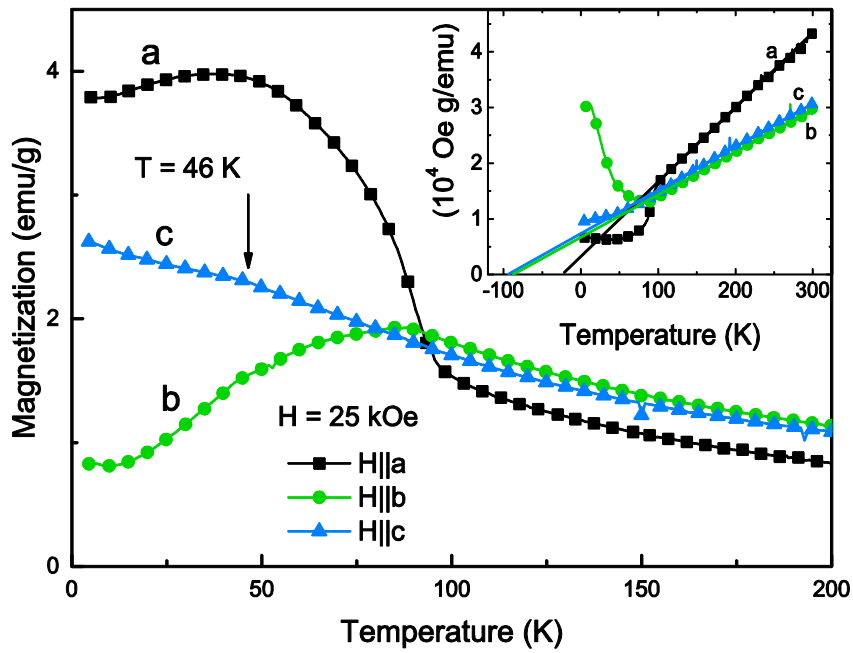


Рисунок 46 Температурные зависимости намагниченности в приложенном поле 25 кЭ, ориентированные вдоль оси a , b , а также с монокристалла. На вставке показаны температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости.

Полевые зависимости в направлении a демонстрируют практически правильные параметры, однако при 50 К наблюдается обменное смещение. В направлении b петли гистерезиса имеют ступеньки, что характерно для поэтапного упорядочения магнитных кластеров (Рисунок 47).

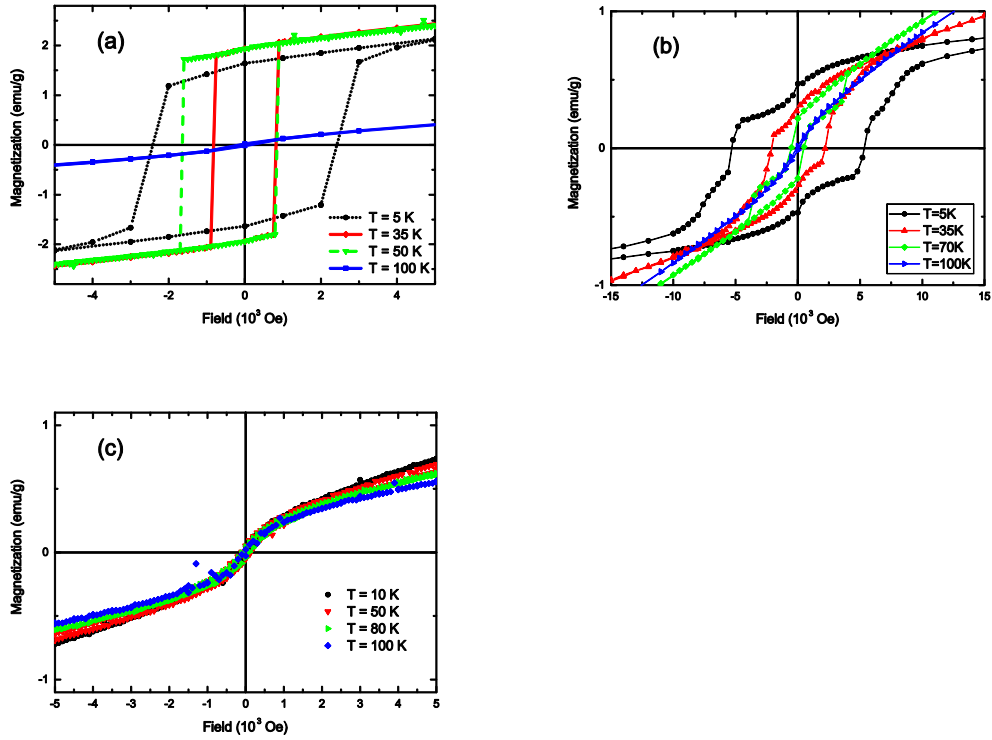


Рисунок 47. Изотермы намагниченности для $Ni_5Ge(BO_5)_2$ вдоль оси a , b , а также с монокристалла ниже и выше магнитного перехода.

Для анализа экспериментальных данных и построения модели магнитной структуры проведена оценка обменных взаимодействий в кристалле $Ni_5Ge(BO_5)_2$ с использованием простой модели косвенной связи [92, 93], основанной на теории обменного взаимодействия Андерсона, Завадского [94] и Ерёмкина [95]. В рамках модели косвенной связи структура кристаллов может быть охарактеризована следующими интегралами обменного взаимодействия с учётом заселённости отдельных катионных орбиталей и симметрии решётки обменов $J_{ij}^{\alpha\beta}$, где i и j - числа неэквивалентных кристаллографических позиций для магнитных ионов и α, β являются углами косвенной связи между магнитными ионами.

Рассчитанные интегралы обмена для $Ni_5Ge(BO_5)_2$ – Таблица 25.

Здесь, b и c являются параметрами переноса электронов, являющимися квадратами коэффициентов лиганд-катионного примешивания для σ и π связей (значения этих параметров следующие $b = 0,02$ и $c = 0,01$); $U(Ni^{2+}) = 2,7$ эВ - энергия возбуждения катион-лиганд; $J^{in}(Ni^{2+}) = 2$ эВ - интеграл межатомного обменного взаимодействия [92, 93].

Обмен $J_{4-2}^{180^\circ}$ является сильным и антиферромагнитным (Таблица 25), то есть согласуется с правилом Гуденафа. Обмены между зигзагообразными

стенками ($J_{3-4}^{120^\circ}$ и $J_{3-1}^{120^\circ}$) являются слабыми и антиферромагнитными. Все остальные 90° обмены являются ферромагнитными.

Изучение Fe_3VO_5 , Ni_2FeVO_5 и Co_2FeVO_5 показало, что сначала магнитный порядок в людвигитах появляется в трёхногих лестницах типа I (ионы 4-2-4, Рисунок 1). В $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$ позиция 4 трёхногих лестниц типа I занята случайным образом ионами Ge и Ni в пропорции 0,5:0,5, что может влиять на магнитное упорядочение. Ферромагнитный обмен между ионами в позиции 3 и ионами в триаде I также может влиять на магнитное упорядочение в трёхногих лестницах типа I. Рассмотрим упорядочение в трёхногих лестницах типа I и в позиции 3. Магнитные моменты в трёхногих лестницах типа I не могут быть ориентированы без конкурирующих обменных взаимодействий. Рассмотрим два случая.

Таблица 25. Вычисленное значение обменного интеграла

Кристаллографические позиции взаимодействующих магнитных ионов	Углы косвенной связи между магнитными ионами	Обменные интегралы	Значение обменного интеграла
4-2	$\alpha = 165^\circ$	$J_{4-2}^{180^\circ} = -\frac{8}{9}b^2U_{Ni} \cos \alpha $	-11.0 К
4-4	$\alpha = 93^\circ \beta = 99^\circ$	$J_{ij}^{90^\circ} = \frac{2}{3}bcJ_{Ni}(\sin \alpha + \sin \beta)$	5.5 К
3-3	$\alpha = 90.4^\circ \beta = 91^\circ$		
2-2	$\alpha = \beta = 92^\circ$		
1-1	$\alpha = \beta = 91^\circ$		
4-2	$\alpha = \beta = 84^\circ$		
4-3	$\alpha = 95^\circ \beta = 99^\circ$		
4-1	$\alpha = 92^\circ \beta = 98^\circ$		
4-3	$\alpha = 117^\circ$	$J_{ij}^{120^\circ} = \frac{2}{3}b(cJ_{Ni} \sin \alpha -$	-1.4 К
3-1	$\alpha = 121^\circ$	$\frac{4}{3}bU_{Ni} \cos \alpha)$	-1.8 К

В первом случае предполагаем, что основные обмены $J_{4-2}^{180^\circ}$, $J_{i-i}^{90^\circ}$, которые в основном образуют магнитный порядок. Стрелки указывают магнитное упорядочение, налагаемое этими обменами (см. также Рисунок 48). В данном случае лестницы I образованы антиферромагнитно связанными ферромагнитными цепями вдоль c . Магнитные моменты ионов в позиции 3 также образуются ферромагнитной цепью вдоль c . Обмены между ионами в позиции 3 и ионами в

триаде I фрустрированы. Предлагаем, что ферромагнитные цепи, образованные моментами ионов в позиции 3 и ферромагнитными цепями, образованными моментами ионов в позиции 2, связаны ферромагнитно, так как немагнитные ионы Ge уменьшают связь между ионами в позиции 4 и позиции 3.

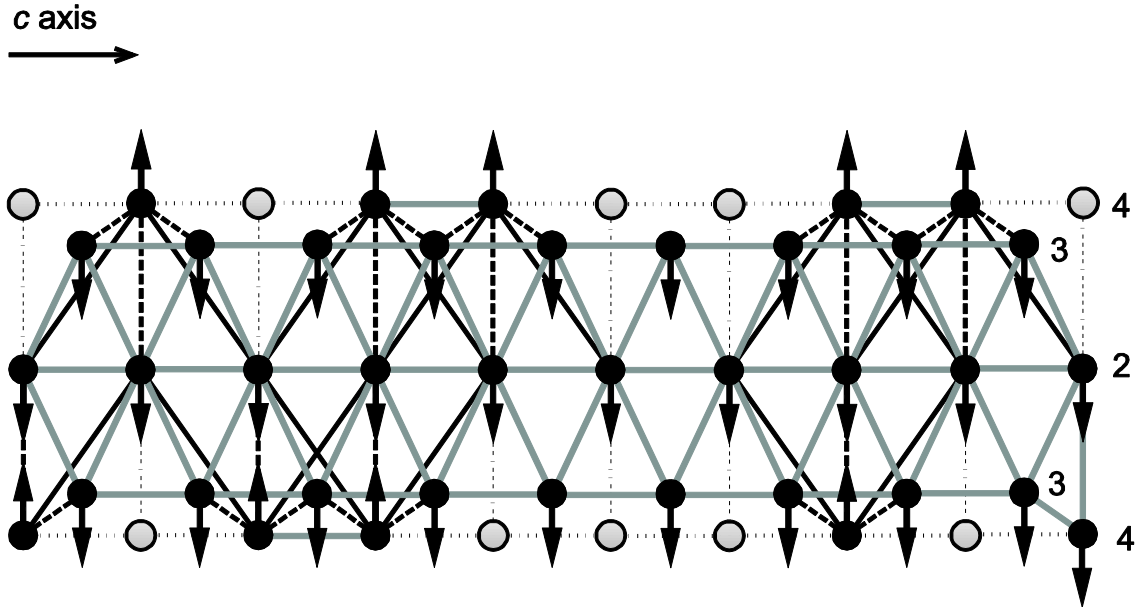


Рисунок 48. Первый тип магнитного порядка в лестницах I и позиции 3. Темные круги представляют собой ионы Ni. Пустые круги представляют собой ионы Ge. Серые сплошные линии показывают ферромагнитные обменные взаимодействия. Черные сплошные линии показывают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Пунктирные линии показывают фрустрированные взаимодействия.

Ферромагнитно связанные трёхногие лестницы I с моментами ионов в позиции 1 образуют ферромагнитные зигзагообразные стенки. Обмены между зигзагообразными стенками являются антиферромагнитными. В данном случае магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. Все моменты выровнены вдоль оси a . Полный магнитный момент на элементарную ячейку равен $0,5 \mu_B$ в этом случае. Предполагаем, что фрустрации могут быть причиной наклона магнитного момента в позиции 3 вдоль b (Рисунок 49).

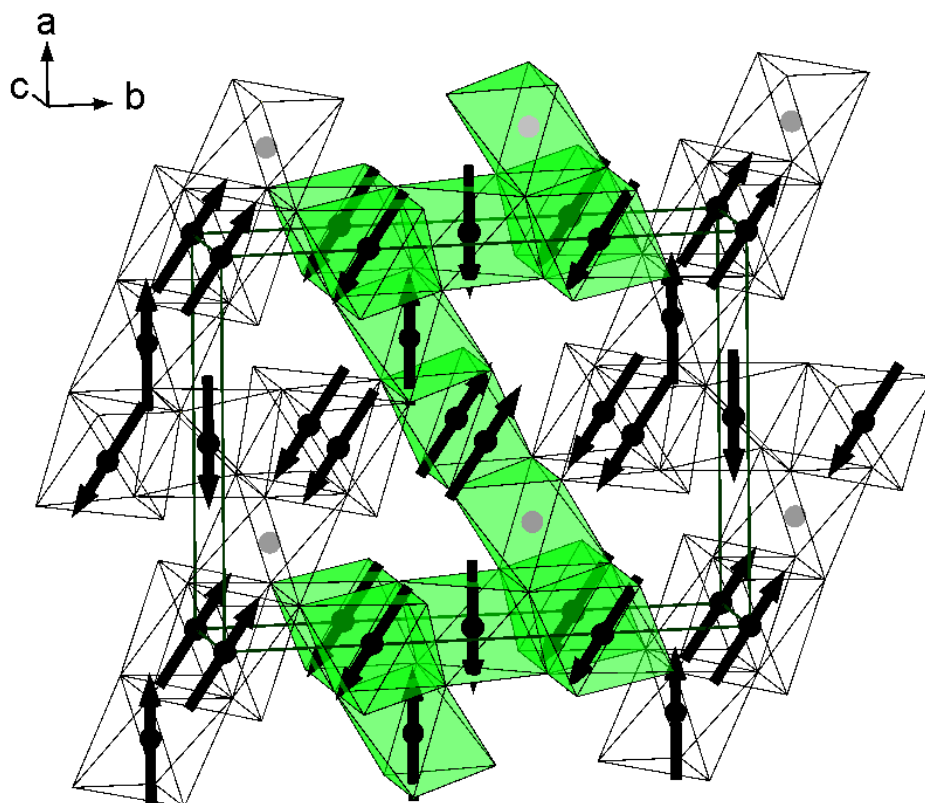


Рисунок 49. Первый тип магнитного упорядочения в $Ni_5Ge(BO_5)_2$

Во втором случае основные обмены J_{4-2} . Стрелки указывают на магнитное упорядочение, формируемое этими обменами (Рисунок 50). В данном случае лестницы I образованы ферромагнитно связанной антиферромагнитной цепью вдоль c . Магнитные моменты ионов в позиции 3 образованы ферромагнитными цепями вдоль c . Обмены между ионами в позиции 3 и ионами в триаде I фрустрированы (Рисунок 50).

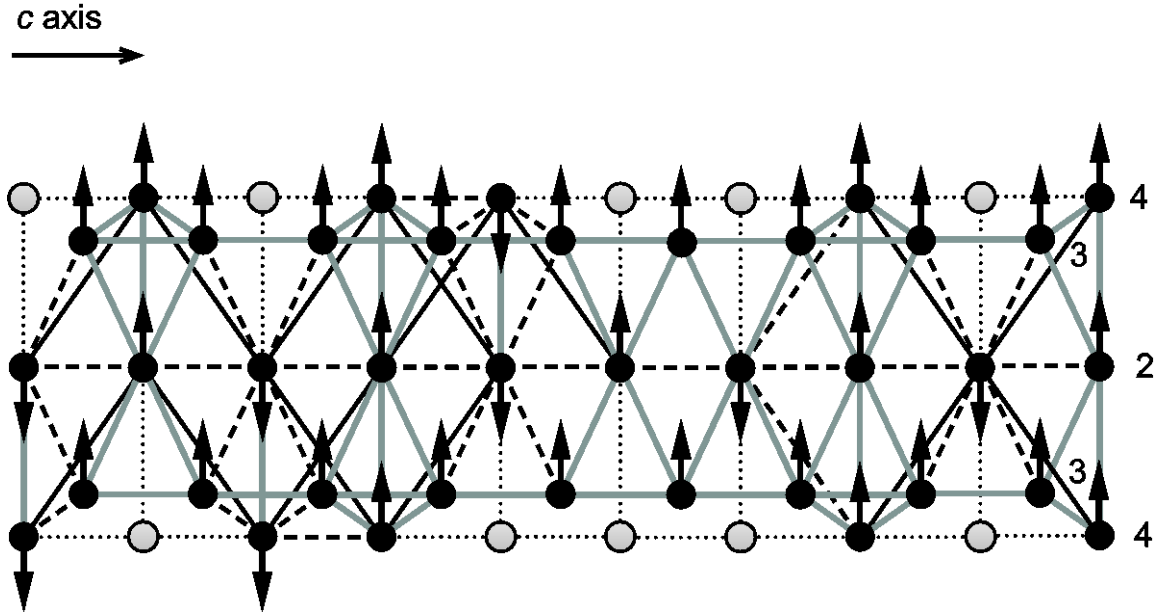


Рисунок 50. Второй тип магнитного упорядочения в лестницах I и в позиции 3. Темные круги представляют собой ионы Ni. Пустые круги представляют собой ионы Ge. Серые сплошные линии показывают ферромагнитные обменные взаимодействия. Черные сплошные линии показывают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Пунктирные линии показывают фрустрированные взаимодействия.

Мы предполагаем, что в данном случае магнитная структура (Рисунок 51) будет похожа на магнитную структуру Fe_3VO_5 . Существуют две магнитные подсистемы, ориентированные в ортогональных направлениях: лестницы I образуют антиферромагнитные цепи вдоль оси c , которые связаны антиферромагнитно, лестницы II образуют ферромагнитные цепи вдоль оси c , которые связаны антиферромагнитно. В лестницах I моменты выстроены вдоль оси a . В лестницах II моменты выстроены вдоль оси b . Взаимодействия между лестницами одного типа представляют собой супер-суперобмен Ni-O-V-O-Ni. Взаимодействие между разными типами лестниц фрустрировано.

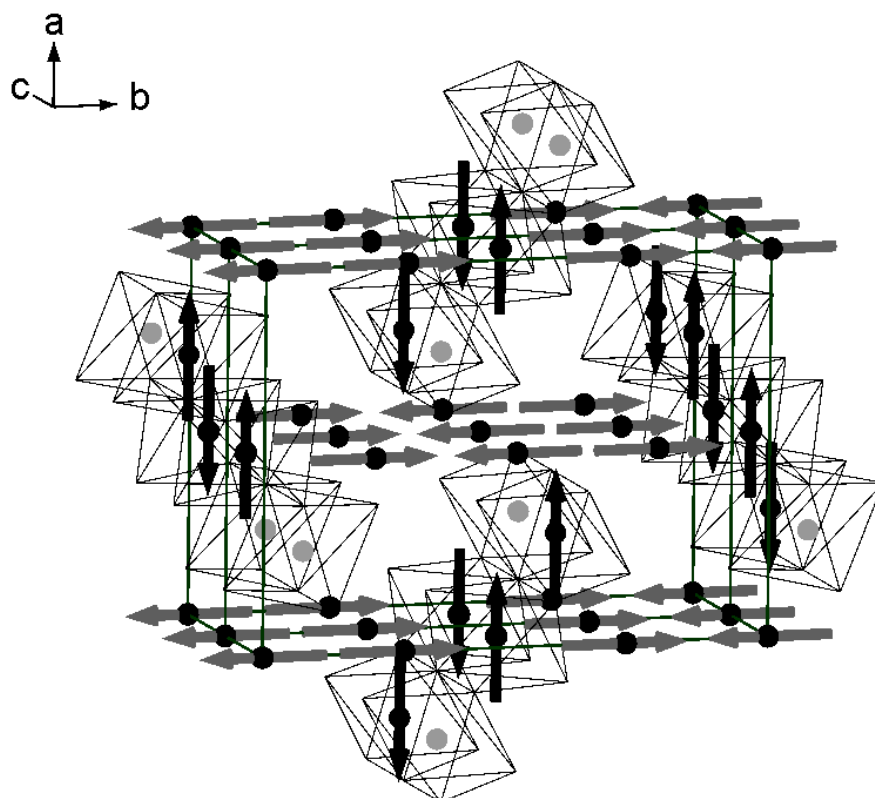


Рисунок 51. Второй тип магнитного упорядочения в $Ni_5Ge(BO_5)_2$

Измерения теплоёмкости подтверждают выводы о том, что магнитное поведение этого материала соответствует замораживанию моментов части ионов или состоянию спинового стекла. Пик на кривых теплоёмкости не связан с истинным термодинамическим магнитным переходом. Обходное смещение на петлях гистерезиса и «скачки» на петлях них подтверждают то же магнитное поведение. Расчёт обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи показывает, что в этом соединении наблюдается конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями.

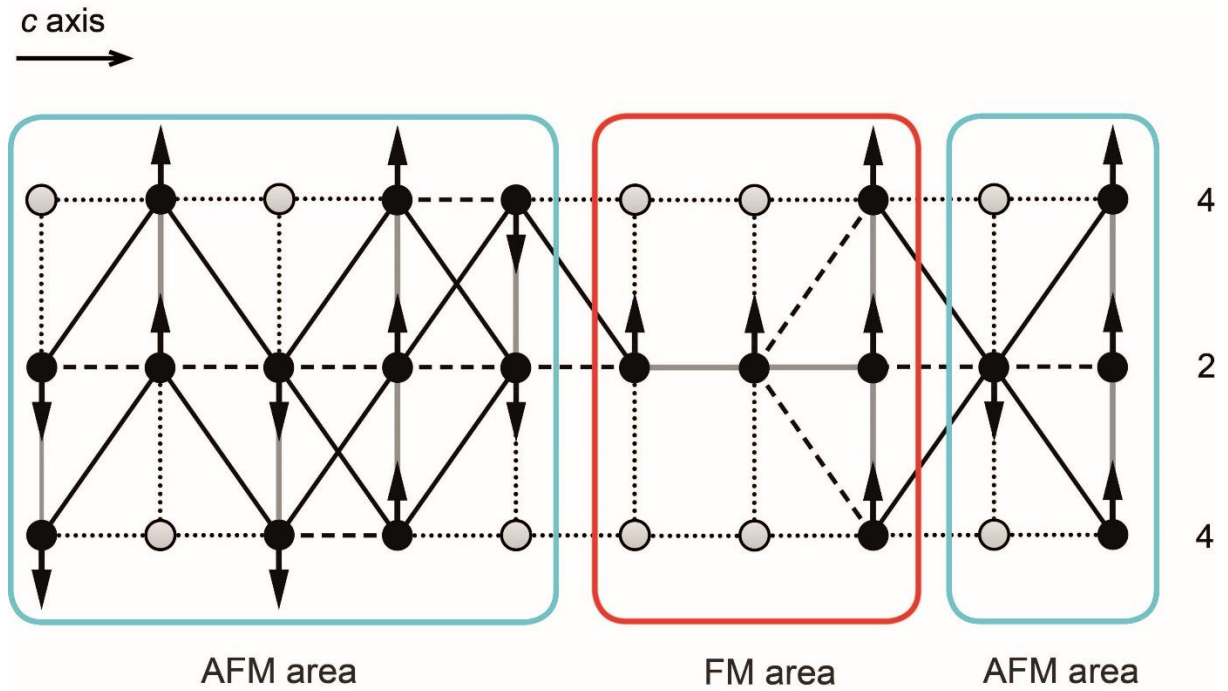


Рисунок 52. Ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченные участки в лестницах I. Темные круги - ионы Ni. Пустые круги представляют собой ионы Ge. Серые сплошные линии показывают ферромагнитные обменные взаимодействия. Черные сплошные линии показывают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Пунктирные линии показывают фрустрированные взаимодействия.

Мы предлагаем две модели магнитного упорядочения в $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$. Общей чертой обеих моделей является магнитный порядок в лестницах II. Лестницы II образуют ферромагнитные цепи вдоль оси c , которые связаны антиферромагнитно. В лестницах I нет магнитного упорядочения дальнего порядка, так как существуют конкурирующие магнитные взаимодействия и ионы Ge, которые случайным образом занимают позицию 4. В лестницах I богатые Ge области ферромагнитно упорядочены (Рисунок 52), но в районах богатых Ni много фрустрированных взаимодействий. Удивительная особенность в данном эксперименте заключается в том, что обменное смещение исчезает при понижении температуры. Мы предполагаем, что конкурирующие магнитные взаимодействия изменяют магнитное упорядочение в лестницах I при понижении температуры.

2.2.2. Людвигиты Ni_2MnBO_5 и $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5$

В ИФ СО РАН было выращено несколько составов соединения $\text{Ni}_{2-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$. магнитные свойства некоторых из них весьма интересный, например было обнаружено Реверсивная намаг-

ниченность мы исследовали две соединения: Ni_2MnBO_5 и $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5$. Уточнение состава было выполнено с использованием анализа рентгеновского спектра поглощения на К-крае марганца и никеля. Структурные параметры решётки Ni_2MnBO_5 больше (Таблица 26), что косвенно свидетельствует о вхождении в $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5$ ионов четырёхвалентного марганца, так как его ионный радиус меньше. Состав образцов уточнялся методом EXAFS. [96]

Таблица 26. Сравнение параметров решётки исследуемого образца и Ni_2MnBO_5

Соединение	$\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5$	Ni_2MnBO_5 [28]
Пространственная группа	Pbam	Pbam
a, Å	9.1650 (2)	9.176(1),
b, Å	12.2545 (3)	12.316(2)
c, Å	2.98895 (5)	2.9978(4)
V, Å ³	335.69 (1)	338.78(8)

Результаты расчёта, а также сравнение с Ni_2MnBO_5 – Таблица 27. Состав исследуемого образца уточнялся методом EXAFS. В результате уточнения была получена следующая формула соединения – $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{BO}_5$.

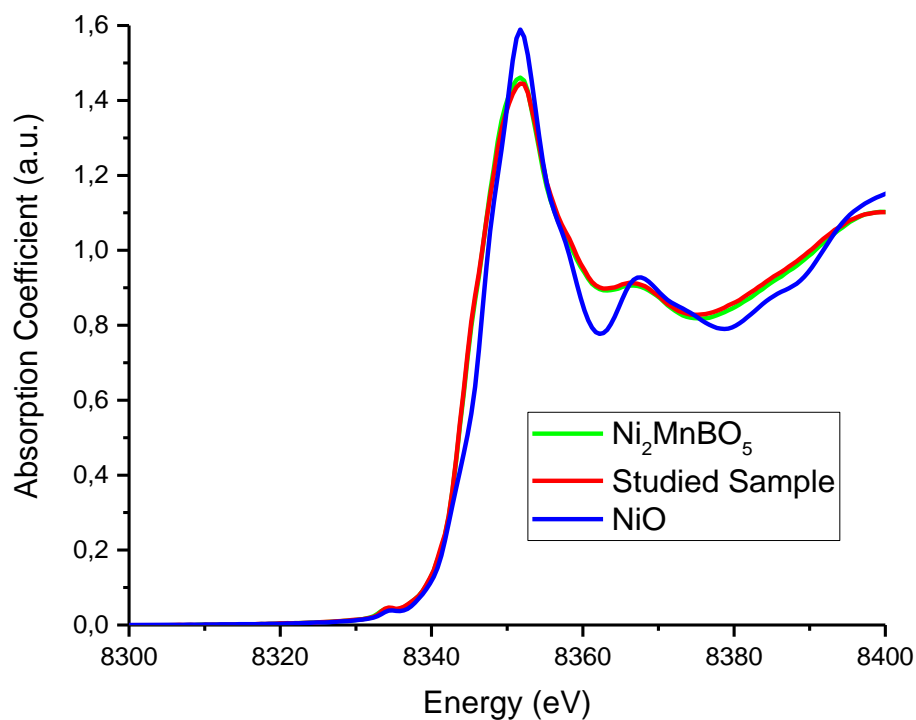


Рисунок 53. К-край поглощения Ni на исследуемом образце.

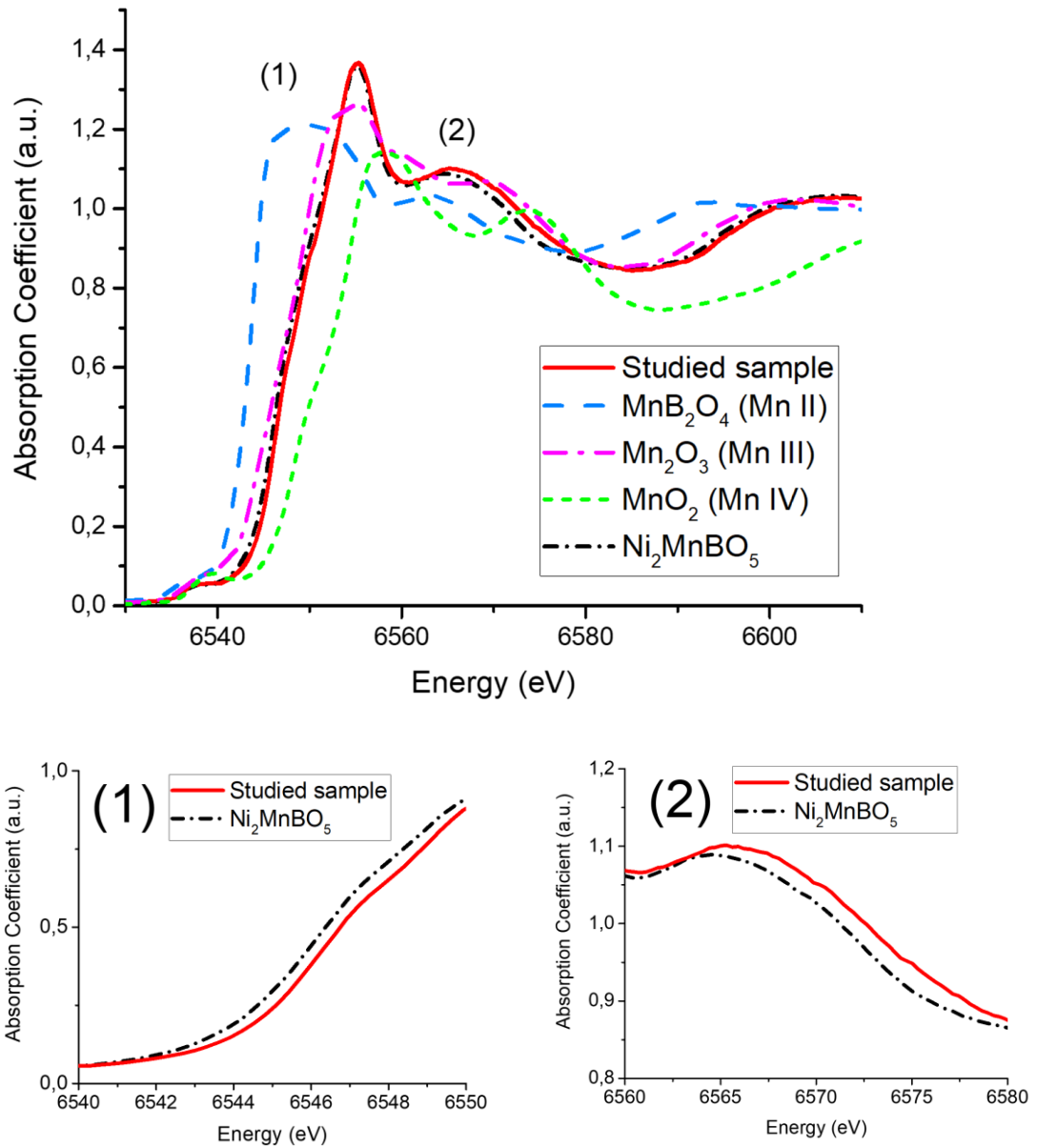


Рисунок 54. К- край поглощения Mn и вставки для сравнения с Ni_2MnBO_5 .

Сравнение спектров К-края никеля со стандартом NiO показывает хорошее совпадение, кроме того, из рисунка видно, что спектры обоих составов Ni_2MnBO_5 и $Ni_{2.14}Mn_{0.86}BO_5$ также совпадают. Мы считаем, что никель в людвигитах входит только в двухвалентном состоянии (Рисунок 53).

При анализе степени окисления марганца проводилось сравнение положения края поглощения марганца в соединениях и ряде охарактеризованных и хорошо изученных стандартов – MnB_2O_4 (Mn II), $Mn_{1-x}Fe_xMoO_4$ (Mn II), Mn_2O_4 (Mn III) и MnO_2 (Mn IV) (Рисунок 54). Для этого визуально анализировался вид края поглощения образцов, а также, для определения энергетического положения точек перегибов – первой производной спектра поглощения.

Спектры К-края поглощения марганца приведены на рисунке, как видно из рисунка, спектр исследуемого состава и состава Ni_2MnVO_5 отличается. Присутствует смещение спектра в область с более высокой валентностью, что соответствует определённому по скачку на К-крае поглощения составу. Для соблюдения электронейтральности, в случае, когда двухвалентного иона (никеля) в составе больше, чем 2, необходимо, присутствие четырёхвалентного иона. Состав и смещение спектра К-края поглощения марганца свидетельствует о присутствии марганца в двухвалентных состояниях: 3-х и 4-х валентном.

Интересны магнитные свойства этих двух соединений. При появлении четырёхвалентного марганца в системе, химический беспорядок усиливается, поскольку появляется новый катион, и ионы никеля замещаются марганцем в одной из кристаллографических позиций для соблюдения электронейтральности. Однако температура магнитного перехода соединения $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5$ выше, чем в Ni_2MnVO_5 .

Получается, что химический беспорядок усиливает магнитным порядок. Чтобы попытаться понять, почему это может происходить, мы выполнили расчёт обменных взаимодействий для обоих соединений. Результаты расчёта – Таблица 27. При расчёте мы предполагали, что позиция 4h заселена Ni^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} (0,14; 0,72; 0,14).

Рассчитанные интегралы обмена для Ni_2MnVO_5 – Таблица 27. Коэффициенты b и c являются параметрами переноса электронов, являющимися квадратами коэффициентов смешения лиганд-катион для σ и π связей (значения этих параметров следующие $b=0,02$ и $c=0,01$). $U(\text{Ni}^{2+}) = 2,7$ эВ и $U(\text{Mn}^{3+}) = 5$ эВ - энергия возбуждения катион-лиганд; $J^{\text{in}}(\text{Ni}^{2+}) = 2$ эВ и $J^{\text{in}}(\text{Mn}^{3+}) = 2,7$ эВ - интеграл внутриатомного обменного взаимодействия [93, 94].

Таблица 27. Сравнение значений обменного взаимодействия для обоих составов никель-марганцевых людвигитов.

Поз.	Углы	Выражения	Коэф. засел.	$\text{J}(\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5)$	$\text{J}(\text{Ni}_2\text{MnVO}_5)$
4h- 4h	$\alpha = 93^\circ$ $\beta = 99^\circ$	$\frac{2c}{27}(4bJ_{\text{Mn}^{4+}} - 3cU_{\text{Mn}^{4+}})(\sin \alpha + \sin \beta) = -0,085 K$	0,020	-2,437	-1,815
		$\frac{c}{3}(3cJ_{\text{Ni}^{2+}} - 4b(U_{\text{Mn}^{4+}} + U_{\text{Ni}^{2+}}))(\sin \alpha + \sin \beta) = -7,805 K$	0,040		
		$\frac{2}{3}bcJ_{\text{Ni}^{2+}}(\sin \alpha + \sin \beta) = 5,527 K$	0,020		
		$\frac{2c}{48}(3bJ_{\text{Mn}^{3+}} - (3c +$	0,518		

Поз.	Углы	Выражения	Коэф. засел.	$J(\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{BO}_5)$	$J(\text{Ni}_2\text{MnBO}_5)$
		$2b)U_{Mn^{3+}}(\sin \alpha + \sin \beta) = -1,826 K$			
		$\frac{c}{36}(b(4J_{Mn^{3+}} + 3J_{Mn^{4+}}) - (3c + b)(U_{Mn^{4+}} + U_{Mn^{3+}}))(\sin \alpha + \sin \beta) = -1,314 K$	0,202		
		$\frac{c}{24}((3c + b)J_{Mn^{3+}} - 4b(U_{Ni^{2+}} + U_{Mn^{3+}})) \sin \alpha = -5,156 K$	0,202		
4g- 4g	$\alpha = 84^\circ$ $\beta = 91^\circ$	$\frac{8}{3}bcJ_{Ni}(\sin \alpha + \sin \beta)$	1	5,570	5,570
2d- 2d	$\alpha = \beta = 92^\circ$		1	5,564	5,564
2a- 2a	$\alpha = \beta = 91^\circ$		1	5,568	5,568
4h- 2d	$\alpha = 84^\circ$	$\frac{c}{9}(3cJ_{Ni^{2+}} - 4b(U_{Mn^{4+}} + U_{Ni^{2+}})) \sin \alpha = -7,828 K$	0,140	-4,020	-5,139
		$\frac{2}{3}bcJ_{Ni^{2+}} \sin \alpha = 5,543 K$	0,140		
		$\frac{c}{24}(3(2c + b)J_{Ni^{2+}} - 8b(U_{Mn^{3+}} + U_{Ni^{2+}})) \sin \alpha = -5,139 K$	0,720		
4g- 4h	$\alpha = 95^\circ$ $\beta = 99^\circ$	$\frac{bc}{3}2J_{Ni^{2+}}(\sin \alpha + \sin \beta) = 5,522 K$	0,140	-3,630	-4,599
		$\frac{c}{18}[(3cJ_{Ni^{2+}} - 4b(U_{Ni^{2+}} + U_{Mn^{4+}})) \sin \alpha + (3cJ_{Ni^{2+}} - 8bU_{Ni^{2+}}) \sin \beta] = -7,797 K$	0,140		
		$\frac{c}{24}[(3c + 4b)J_{Ni^{2+}} - 4b(U_{Ni^{2+}} + U_{Mn^{3+}})) \sin \alpha + ((3c + b)J_{Ni^{2+}} - 4b(U_{Ni^{2+}} + U_{Mn^{3+}})) \sin \beta] = -4,599 K$	0,720		

Поз.	Углы	Выражения	Коэф. засел.	$J(\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{BO}_5)$	$J(\text{Ni}_2\text{MnBO}_5)$
4h- 2a	$\alpha = 92^\circ$ $\beta = 98^\circ$	$\frac{c}{18}(3cJ_{\text{Ni}^{2+}} - 4b(U_{\text{Mn}^{4+}} + U_{\text{Ni}^{2+}}))(\sin \alpha + \sin \beta) = -7,820 K$	0,140	-3,644	-4,618
		$\frac{2}{3}bcJ_{\text{Ni}^{2+}}(\sin \alpha + \sin \beta) = 5,538 K$	0,140		
		$\frac{c}{24}[(3c + b)J_{\text{Ni}^{2+}} - 4b(U_{\text{Mn}^{3+}} + U_{\text{Ni}^{2+}})) \sin \alpha + ((3c + 4b)J_{\text{Ni}^{2+}} - 4b(U_{\text{Mn}^{4+}} + U_{\text{Ni}^{2+}})) \sin \beta] = -4,618 K$	0,720		
4g- 4h	$\alpha = 117^\circ$	$\frac{1}{9}b[3cJ_{\text{Ni}^{2+}} \sin \alpha - 4bU_{\text{Ni}^{2+}} \cos \alpha] = -1,432 K$	0,140	-1,061	-1,010
		$\frac{1}{108}[3c(3cJ_{\text{Ni}^{2+}} - 4b(U_{\text{Ni}^{2+}} + U_{\text{Mn}^{4+}})) \sin \alpha + 2(9c^2J_{\text{Ni}^{2+}} + 8b^2J_{\text{Mn}^{4+}}) \cos \alpha] = -0,948 K$	0,140		
		$\frac{c}{48}((b + 3c)J_{\text{Ni}^{2+}} - b(U_{\text{Ni}^{2+}} + U_{\text{Mn}^{3+}}))(\sin \alpha + \cos \alpha) = -1,010 K$	0,720		
4g- 2a	$\alpha = 121^\circ$	$\frac{4}{3}b(cJ_{\text{Ni}} \sin \alpha - \frac{4}{3}b^2U_{\text{Ni}} \cos \alpha)$	1	-1,794	-1,794
4h- 2d	$\alpha = 165^\circ$	$\frac{1}{27}(8b^2J_{\text{Mn}^{4+}} + 9c^2J_{\text{Ni}^{2+}}) \cos \alpha = 3,293 K$	0,140	-0,682	0,558
		$-\frac{8}{9}b^2U_{\text{Ni}^{2+}} \cos \alpha = -11,037 K$	0,140		
		$\frac{1}{36}(9c^2J_{\text{Ni}^{2+}} + 2b^2(3J_{\text{Mn}^{3+}} - U_{\text{Mn}^{3+}} - U_{\text{Ni}^{2+}})) \cos \alpha = 0,558 K$	0,720		

В среднем, взаимодействие 4h-4h усиливается тогда, как 4h-4g и 4h-2a ослабевают (Таблица 27).

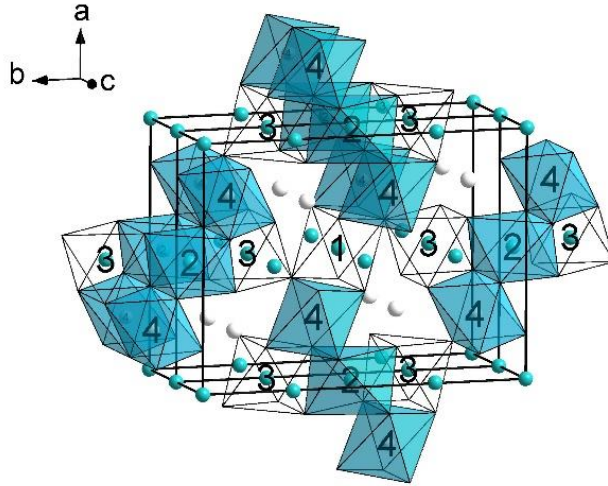


Рисунок 55. Структура изучаемого кристалла. Позиция 4 случайным образом занята разупорядоченными ионами Mn и Ni .

В структуре людвигита можно выделить два основных структурных элемента – трёхногие лестницы. Первая сформирована ионами в позиции 4-2-4 (синие октаэдры Рисунок 55), вторая – 3-1-3 (белые октаэдры Рисунок 55). Обменные взаимодействия $4h-4g$ и $4h-2a$, отвечают за взаимодействие между трёхногими лестницами 4-2-4 и 3-1-3. Исследования магнитной структуры моножелезного [16, 13], монокобальтового [59] и медь-марганцевого людвигита показали, что магнитная структура разбивается на две подсистемы, образованные трёхногими лестницами. В моножелезном людвигите магнитные моменты в подсистемах взаимоортогональны, в медь-марганцевом людвигите, угол между магнитными моментами подсистем составляет 60° . В монокобальтовом людвигите, для уменьшения фрустраций трёхвалентный кобальт переходит в низкоспиновое состояние. Для остальных известных людвигитов магнитная структура не исследовалась, однако существуют косвенные свидетельства, что существуют две магнитные подсистемы. По-видимому, такое разбиение является следствием геометрии кристаллической структуры. Обменные пути между двумя трёхногими лестницами формируют многочисленные треугольные группы (Рисунок 57 а, б) и в случае, если взаимодействия антиферромагнитны это приводит к возникновению фрустраций в системе. Ярким примером является моножелезный людвигит, в этом соединении обменные взаимодействия между трёхногими лестницами скомпенсированы, что, вероятно, и приводит к взаимоортогональной ориентации магнитных моментов в подсистемах [16]. Похоже, что в $Ni_{2,14}Mn_{0,86}VO_5$, ослабление обменных связей между подсистемами повышает температуру упорядочения, что косвенно может свидетельствовать, о том, что магнитная система также разбивается на две подсистемы. В сравнении с Ni_2MnVO_5 остаточная намагниченность уменьшается.

При сравнении этих двух соединений видно, что в подсистеме 3-1-3 изменений не происходит, поскольку эта система сформирована ионами Ni^{2+} , как в одном, так и в другом соединении. Все изменения происходят в подсистеме 4-2-4.

Ионы трёх- и четырёхвалентного марганца так же, как и двухвалентный никель, занимают позицию 4, позиция 2 занята преимущественно ионами никеля. Мы попытались смоделировать разупорядоченное расположение ионов в трёхногих лестницах и рассмотреть обменные взаимодействия в этой подсистеме.

Мы изобразили трёхногую лестницу I типа и обозначили взаимодействия для различных ионов в позиции 4h (Рисунок 56). Из рисунка видно, что ионы никеля в позиции 4h имеют более сильные обменные взаимодействия с соседями, два из которых противоположные по знаку обменам с ионами марганца.

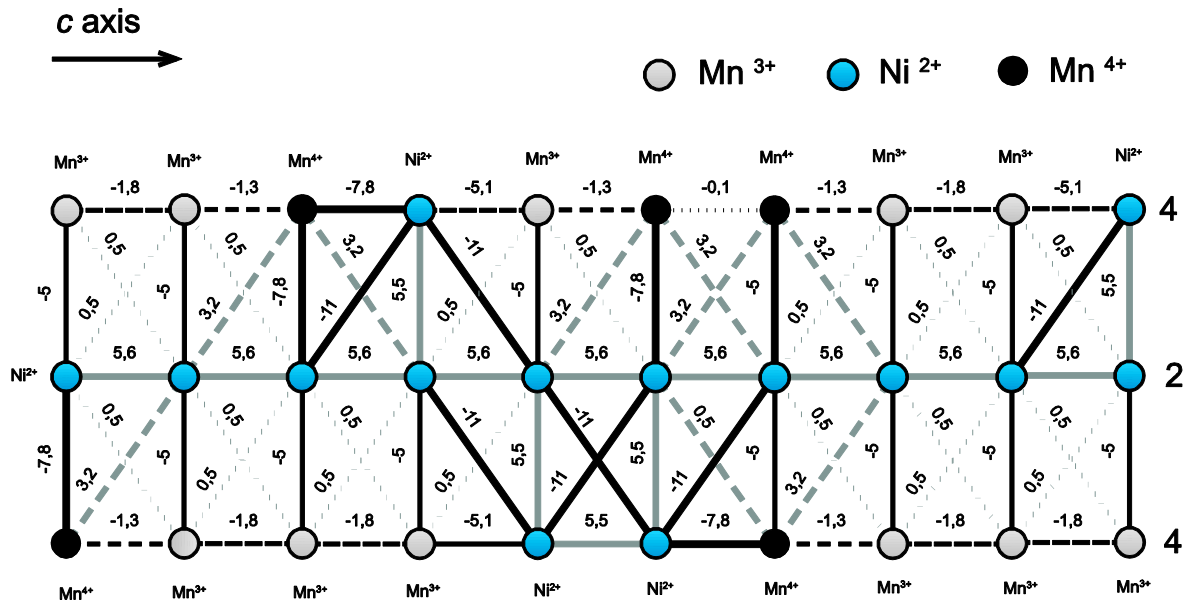


Рисунок 56. Трёхногая лестница из триад 4-2-4 с обозначением величин обменных взаимодействий между ионами разных типов.

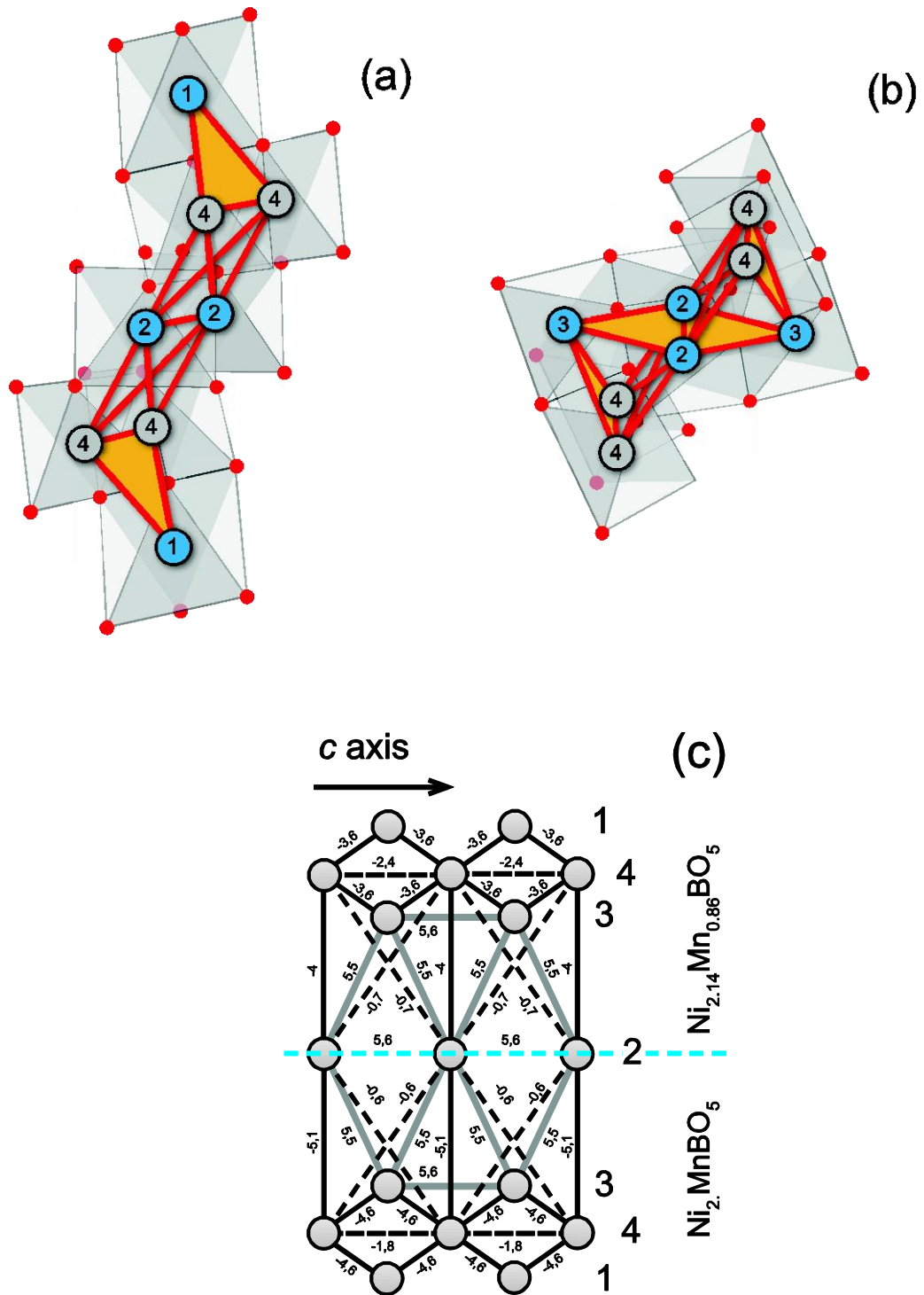


Рисунок 57. a, b – треугольные группы, соединяющие трёхногие лестницы из триад 4-2-4 и 3-1-3; c – сравнение величин обменов в треугольных группах для двух составов.

В работе [97] предполагалось, что магнитные моменты в позиции 4h антиферромагнитны моментам в позиции 2d. Сильное антиферромагнитное взаимодействие Ni-Ni (165°) и Ni-Mn⁴⁺ (90°) стабилизирует такую ориентацию моментов.

Однако, остаётся вопрос об ориентации магнитных моментов вдоль оси c , позиция 2d навязывает ферромагнитное упорядочение, позиция 4h антиферромагнитное. То есть и в одном, и в другом случае возникают фрустрирующие взаимодействия.

Оценка энергий. Далее мы анализировали магнитный порядок, усреднив вклады в обменные взаимодействия от разных ионов в позиции 4h. На рисунке приведена трёхногая лестница 4-2-4 и окружающие её ионы в позициях 4g и 2a.

Антиферромагнитное взаимодействие 4h-4h усиливается, кроме этого, 180° обмен 4h-2d меняет знак, хотя и остаётся очень слабым (Рисунок 57с и Таблица 27).

Ионы в позициях 2a(1) и 4g(3) формируют треугольные группы относительно иона в позиции 4h.

В исследуемом соединении обмены в треугольных группах ближе по величине, что усиливает фрустрацию и с большой вероятностью приводит к ориентации спинов в подсистемах 3-1-3 и 4-2-4 под углами относительно друг друга, как в Fe_3VO_5 и Cu_2MnVO_5 .

Чтобы понять, какой тип упорядочения вдоль оси c более выгоден, мы попытались получить возможную магнитную структуру, рассчитав энергии различных магнитоупорядоченных структур:

$$E = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (72)$$

где S_i , S_j являются спинами взаимодействующих ионов, J_{ij} является интегралом суперобменного взаимодействия.

Результаты расчёта, как для $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$, так и для Ni_2MnVO_5 , для трёх случаев – Таблица 28. В первом случае мы считали, что все магнитные моменты ориентированы в коллинеарно, во втором случае, мы считали, что магнитные моменты в трёхногих лестницах 4-2-4 и 3-1-3 ориентированы под углом в 60° и в третьем случае магнитные моменты в подрешётках были ориентированы ортогонально друг другу. В первом и втором случае для обоих составов наиболее низкой энергией обладает ферромагнитная структура (Таблица 28). В первом случае, в исследуемом соединении и в Ni_2MnVO_5 её энергия практически не отличается. Во втором случае, когда магнитные моменты в подсистемах 4-2 и 3-1 ориентированы под углом 60 градусов относительно друг друга, в исследуемом соединении энергия ферромагнитной структуры немного больше, чем в Ni_2MnVO_5 , что согласуется с экспериментальными данными, согласно которым в $\text{Ni}_{2,14}\text{Mn}_{0,86}\text{VO}_5$ магнитный порядок устанавливается при более высокой температуре, чем в Ni_2MnVO_5 . В третьем случае, когда магнитные моменты в подсистемах 4-2 и 3-1 ориентированы ортогонально наименьшей энергией обладает антиферромагнитная магнитная структура, которая и в первом и во втором случае, близка по энергии к ферромагнитной. Так же как и

во втором случае, энергия в исследуемом соединении несколько больше, чем в Ni_2MnVO_5 . Поскольку мы не учитываем никаких других обменных взаимодействий, кроме суперобмена, мы не можем утверждать, какая именно структура реализуется, но качественно видна тенденция: чем ближе ориентация магнитных моментов ионов в различных подсистемах к ортогональной, тем больше энергия в исследуемом соединении, по отношению к Ni_2MnVO_5 . Как мы уже отмечали, в Cu_2MnVO_5 и Fe_3VO_5 магнитные моменты в подсистемах развёрнуты относительно друг друга, в исследуемом соединении также присутствуют фрустрации в треугольных группах 3-4-3 и 1-4-1, и они усиливаются по сравнению с Ni_2MnVO_5 , что вполне может приводить к развороту магнитных моментов в подрешётках.

Мы привели лишь расчёт для нескольких типов магнитоупорядоченных состояний, которые наиболее выгодны по энергии, хотя расчёт проводился для всех возможных вариантов ориентации моментов одинарной ячейке и удвоенных ячеек (Таблица 28). Удвоение магнитной ячейки оказывается не выгодно несмотря на то, что антиферромагнитный обмен между ионами в позиции вдоль оси с усиливается.

Нужно отметить, что несколько типов упорядочения достаточно близки по энергии во всех случаях ориентации магнитных моментов подрешёток относительно друг друга, температурная зависимость намагниченности имеет перегиб в районе 70 К, вполне возможно, что с понижением температуры происходит спин-переориентационный переход. Определённая из петель гистерезиса величина остаточной намагниченности достаточно мала $-0,021 \mu\text{B}$. Мы привели величины намагниченности насыщения для различных типов упорядочения при коллинеарной ориентации (Таблица 28), как видно из таблицы, экспериментальное значение на порядок более чем на порядок меньше рассчитанных значений, по-видимому, исследуемое соединение является скорее скошенным антиферромагнетиком, чем ферримагнетиком. Поскольку мы учитываем только суперобменные взаимодействия, и не учитываем прямого обмена и супер-суперобменных взаимодействий через ион бора, а энергии ферримагнитного и антиферромагнитного состояния очень близки, то вполне вероятно, что в реальности реализуется антиферромагнитная структура.

Таблица 28. 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

В случае, когда магнитные моменты в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3 ориентированы под углом 60° и 90° , энергия наиболее выгодной магнитоупорядоченной структуры в исследуемом соединении оказывается ниже, чем в Ni_2MnBO_5 (Рисунок 58), что согласуется с экспериментальными данными, согласно которым магнитное упорядочение в исследуемом соединении наблюдается при более высокой температуре. Энергии нескольких магнитоупорядоченных состояний достаточно близки, вполне возможно, что перегиб на температурных зависимостях намагниченности связан со спин переориентационным переходом.

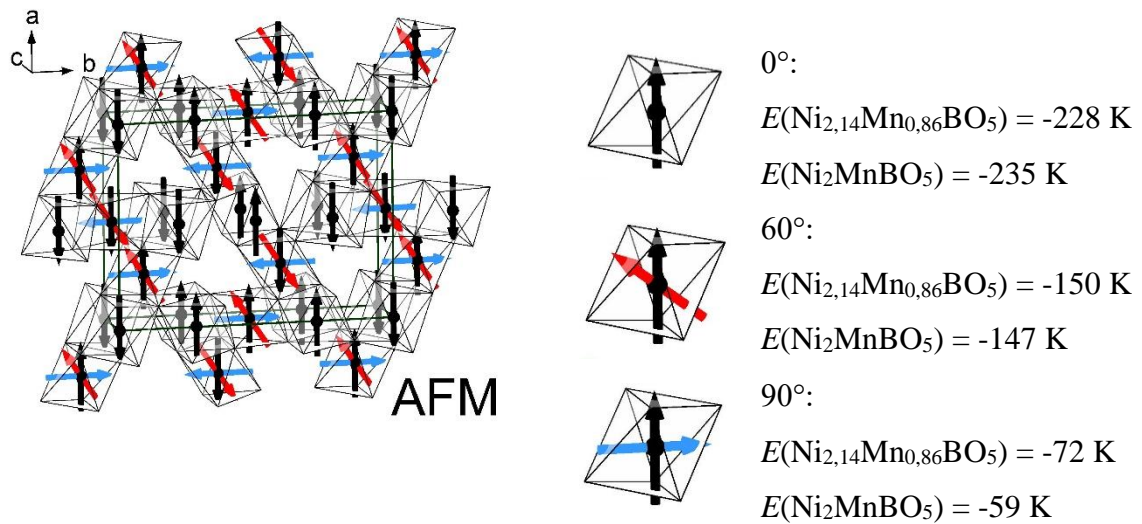
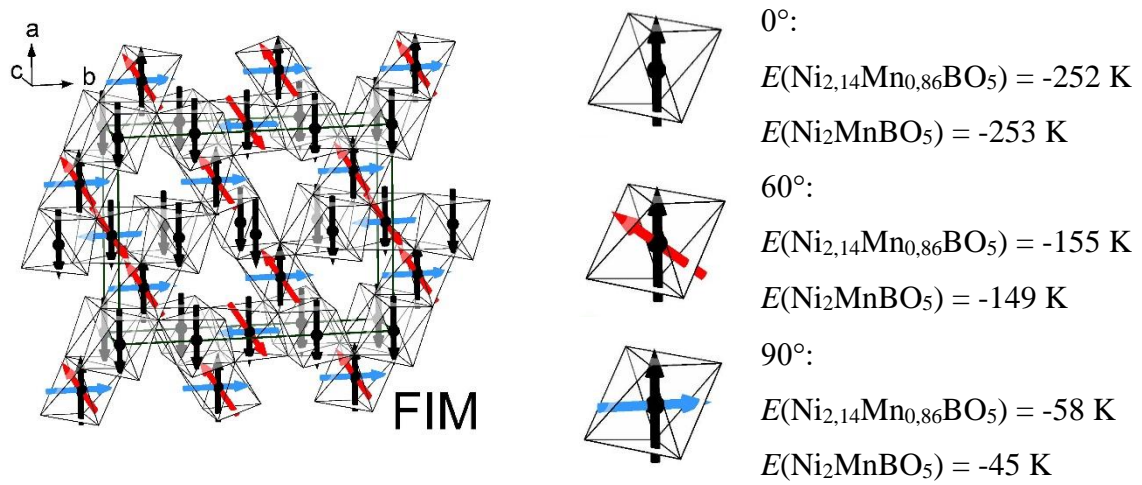


Рисунок 58. Наиболее энергетически выгодные магнитные структуры со значениями энергий для обоих составов. Для выбранной конфигурации применима только одна цветная стрелка в октаэдре.

2.2.3. Людвигит Cu_2MnVO_5

Присутствие в составе Cu_2MnVO_5 ян-теллеровских ионов меди понижает симметрию до моноклинной, несмотря на это, структура подобна структуре людвигитов с Z-образными стенками. Также как и в других людвигитах трёхвалентный ион марганца занимает позицию 4 (). Валентной состояния ионов меди и марганца уточнить и состав соединения уточнялись с использованием анализа спектров рентгеновского поглощения на K-крае меди и марганца.

Полученные сигналы XMCD, измеренные при 90° к кристаллографической оси a , как для меди, так и для марганца незначительно меняются с температурой. Скорее всего, такое поведение может быть связано с тем, что измерения проводились в направлении, перпендикулярном магнитным моментам ионов меди и марганца. Исходя из этих результатов, можно предположить, что магнитные моменты ионов меди и марганца находятся в одной плоскости и имеют проекцию на кристаллографическую ось a [91]. Возможно, что для уменьшения конкуренции между обменными взаимодействиями, также как в железном людвигите, магнитные подсистемы будут упорядочены перпендикулярно друг другу.

Мы провели для Cu_2MnVO_5 теоретико-групповой анализ и оценку обменных взаимодействий, а также рассчитали энергии различных типов магнитного упорядочения.

Общей особенностью Fe_3VO_5 и Cu_2MnVO_5 является разбиение магнитной системы на две подсистемы- трёхногие лестницы, образованные триадами 4-2-4 и 3-1-3. Магнитные моменты в каждой из подсистем параллельны, а угол между магнитными моментами различных подсистем составляет 90° в Fe_3VO_5 и 60° в Cu_2MnVO_5 (Рисунок 59). В отличие от Fe_3VO_5 , в Cu_2MnVO_5 магнитное упорядочение происходит в рамках одного фазового перехода, однако на температурных зависимостях намагниченности наблюдается особенность в области 75 К и гистерезис в режимах FH и FC, а при низких температурах наблюдается значительная разница в режимах ZFC и FC. По данным нейтронной дифракции магнитный момент ионов в позиции 1 в два раза меньше, чем в позиции 2 и 3, которые также заняты медью. Все это может свидетельствовать о том, что магнитные моменты в позиции 1 не упорядочиваются полностью после фазового перехода. Такое поведение наблюдалось ранее и в других людвигитах [13] и связано с наличием фрустраций, либо слабой связью между подрешётками.

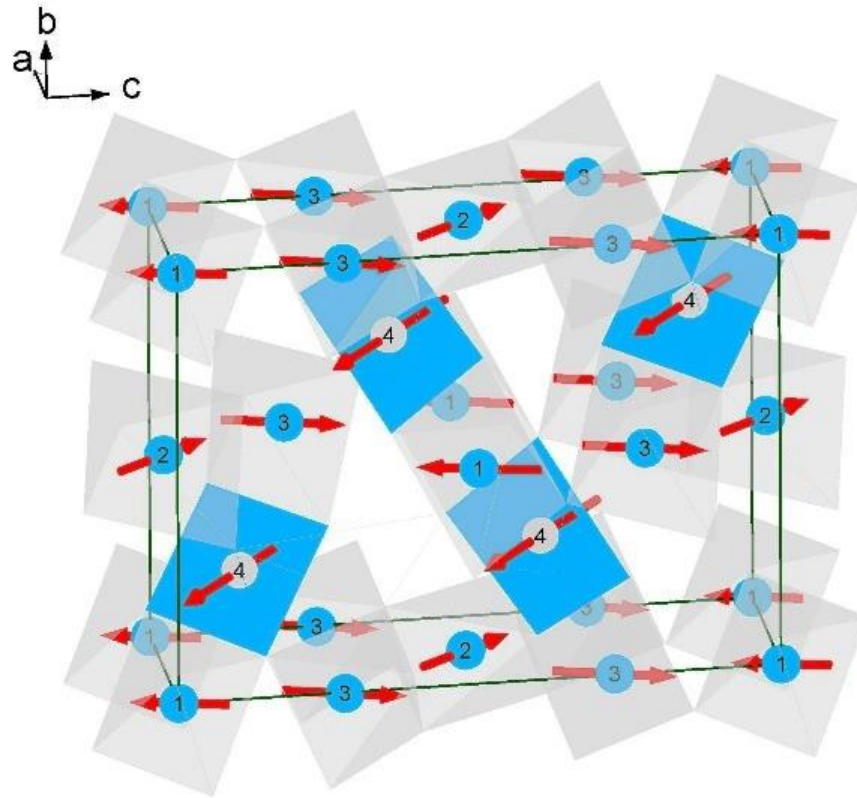


Рисунок 59. Магнитная структура Cu_2MnVO_5 . Величины магнитных моментов: $0.2 \mu_B$ (поз. 1), $0.57 \mu_B$ (поз. 2), $0.94 \mu_B$ (поз. 3), $2.65 \mu_B$ (поз. 4) [98]

Разбиение на две подсистемы, по-видимому, также является характерной особенностью людвицитов и связано оно с особенностями структуры.

Если рассмотреть структуру людвигита с учётом уже известных экспериментальных данных, то можно обратить внимание на следующие особенности: в большинстве соединений упорядочение магнитных моментов ионов в первую очередь происходит в, так называемых, трёхногих лестницах, образованных триадами 4-2-4 (подсистема 1). Позицию 4 в большинстве соединений занимает преимущественно трёхвалентный ион (Таблица 1), расстояние между ионами в позиции 4 и 2 самые минимальные, а октаэдры, их окружающие, соединяются рёбрами основания. Ионы в позициях 3 и 1, также образуют трёхногую лестницу, расстояние между ионами в позиции 3 и 1, наоборот, максимальные, а октаэдры, их окружающие, соединяются вершинами. Эта подсистема, либо упорядочивается при более низкой температуре, либо так и не упорядочивается полностью, и замерзает в таком состоянии.

Почему магнитная система людвицитов разбивается на две эти подсистемы? Возможно, дело в самой структуре людвигита. Если рассматривать обменное взаимодействие двух подсистем, можно обратить внимание на следующую геометрическую особенность структуры людвигита: ионы в позиции 3 имеют двух соседей в позиции 4 и двух соседей в позиции 2

(Рисунок 1). Ион в позиции 1 также имеет 2 соседа в позиции 4. Это связи образуют треугольные группы, если обменные взаимодействия антиферромагнитны и сравнимы по величине, то будет возникать сильно фрустрированная система. По-видимому, именно это и происходит в Fe_3VO_5

Получается, что упорядочения в трёхногих лестницах, образованных триадами 4-2-4 при 114 К в Fe_3VO_5 , возникают сильно фрустрированные связи 4-3, 2-3 и 4-1, чтобы уменьшить фрустрации магнитные моменты в позициях 3 и 1 разворачиваются перпендикулярно магнитным моментам в позициях 4 и 2. Обменные взаимодействия 3-1, 3-3, 1-1 более слабые и упорядочение этой подсистемы происходит при более низкой температуре.

Учитывая геометрические особенности структуры людвигита, можно предположить, что разбиение на две подсистемы образованных триадами 4-2-4 и 3-1-3 будет типичным для людвигитов, однако, подтвердить эту закономерность могут только исследования магнитной структуры кристаллов.

Для анализа магнитных структур и оценки обменных взаимодействий в кристалле Cu_2MnVO_5 , использовали простую модель косвенной связи [92, 94, 93, 95]. Рассчитаны обменные интегралы для Cu_2MnVO_5 (Таблица 29).

Таблица 29. Вычисленные значения обменных интегралов.

Кристаллографические позиции взаимодействующих магнитных ионов	Углы косвенной связи между магнитными ионами	Обменные интегралы	Значение обменных интегралов, К
1-1	$\alpha = \beta = 89^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = bcJ_{\text{Cu}}(\sin \alpha + \sin \beta)$	7.890
2-2	$\alpha = \beta = 86^\circ$		7.872
3-3	$\alpha = 89^\circ, \beta = 87^\circ$		7.885
4-4	$\alpha = 99^\circ, \beta = 96^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{16} \left(bJ_{\text{Mn}} - 2 \left(c + \frac{3}{5}b \right) U_{\text{Mn}} \right) (\sin \alpha + \sin \beta)$	-5.459
1-3	$\alpha = 120^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = 2bcJ_{\text{Cu}} \sin \alpha$	6.834
1-4	$\alpha = 99^\circ, \beta = 91^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left[-b(U_{\text{Cu}} + U_{\text{Mn}}) \sin \alpha + J_{\text{Cu}} \left(c + \frac{5}{3}b \right) (\sin \alpha + \sin \beta) \right]$	0.122

Кристаллографические позиции взаимодействующих магнитных ионов	Углы косвенной связи между магнитными ионами	Обменные интегралы	Значение обменных интегралов, К
1-4	$\alpha = 99^\circ, \beta = 93^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left[-b(U_{Cu} + U_{Mn}) + J_{Cu} \left(c + \frac{2}{3}b \right) \right] (\sin \alpha + \sin \beta)$	-6.012
2-3	$\alpha = 99^\circ, \beta = 95^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = 2bcJ_{Cu}(\sin \alpha + \sin \beta)$	15.656
2-3	$\alpha = 89^\circ, \beta = 92^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = bcJ_{Cu}(\sin \alpha + \sin \beta)$	7.888
2-4	$\alpha = 98^\circ, \beta = 73^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left[\left(J_{Cu} \left(\frac{2}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \alpha + J_{Cu} \left(\frac{8}{3}b + c \right) \sin \beta \right]$	-0.010
2-4	$\alpha = 154^\circ$	$I_{ij}^{180^\circ} = \left(-\frac{1}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Mn}) + \left(\frac{1}{9}b^2 + \frac{1}{2}c^2 \right) J_{Cu} \right) \cos \alpha $	-8.339
2-4	$\alpha = 162^\circ$	$I_{ij}^{180^\circ} = \left(\frac{1}{9}b^2 + \frac{1}{2}c^2 \right) J_{Cu} \cos \alpha $	1.772
3-4	$\alpha = 89^\circ, \beta = 106^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left[J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) \sin \alpha + \left(J_{Cu} \left(\frac{2}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \beta \right]$	-0.773
3-4	$\alpha = 95^\circ, \beta = 101^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left[\left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \alpha + \left(J_{Cu} \left(\frac{2}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \beta \right]$	-5.004
3-4	$\alpha = 116^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \alpha$	-2.721
3-4	$\alpha = 118^\circ$	$I_{ij}^{90^\circ} = \frac{c}{4} \left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Mn}) \right) \sin \alpha$	-1.802

Здесь, b и c - параметры переноса электронов, являющиеся квадратами коэффициентов смешения лиганд-катион для σ а также π связей (значения этих параметров: $b = 0,02$ и $c = 0,01$); $U(\text{Cu}^{2+}) = 2,2$ эВ и $U(\text{Mn}^{3+}) = 5$ эВ - энергии возбуждения электрона с катион на лиганд; $J^{\text{in}}(\text{Cu}^{2+}) = 1,7$ эВ и; $J^{\text{in}}(\text{Mn}^{3+}) = 2,68$ эВ - интегралы внутриатомного обменного взаимодействия. [92]

В Cu_2MnVO_5 октаэдры искажены, а их оси z не находятся в плоскости bc , как в других людовитах, например Co_3VO_5 или Fe_3VO_5 и др. Из-за этого искажения обменные взаимодействия идут через эти оси z , а не через оси x , y , как в указанных выше соединениях. (см. Рисунок 60)

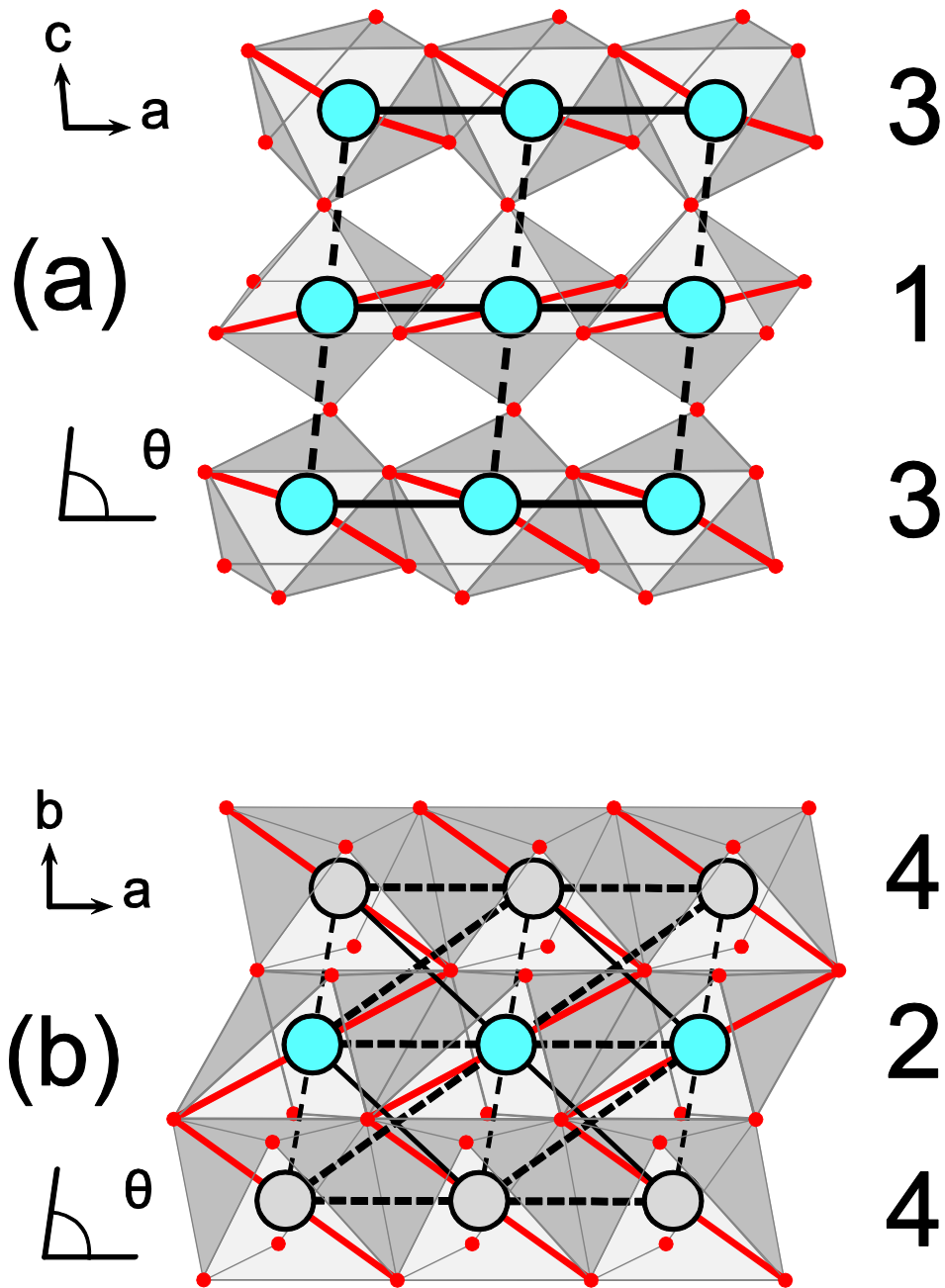


Рисунок 60. Искажение второго (а) и первого (б) типа трёхногих лестниц (3LL). Красные линии показывают длинную ось октаэдра. Черные сплошные и пунктирные линии показывают разные обменные взаимодействия.

Используя константы, рассчитанные в рамках модели косвенного обменного взаимодействия, мы вычислили энергию всех возможных магнитных структур в случае, когда магнитная ячейка совпадала с кристаллографической. Мы рассмотрели случаи, когда магнитные атомы

расположены ферромагнитно, ферримагнитно, антиферромагнитно вдоль одного из компонентов (x , y или z) в соответствии с результатами теоретико-группового анализа. Мы не можем отличить любое направление, поскольку в нашем подходе мы рассматриваем изотропные обменные взаимодействия. Энергии различных структур – Таблица 30. Как видно из таблицы, ферромагнитные структуры энергетически более выгодны. Выделена наиболее энергетически выгодная магнитная структура (Рисунок 61).

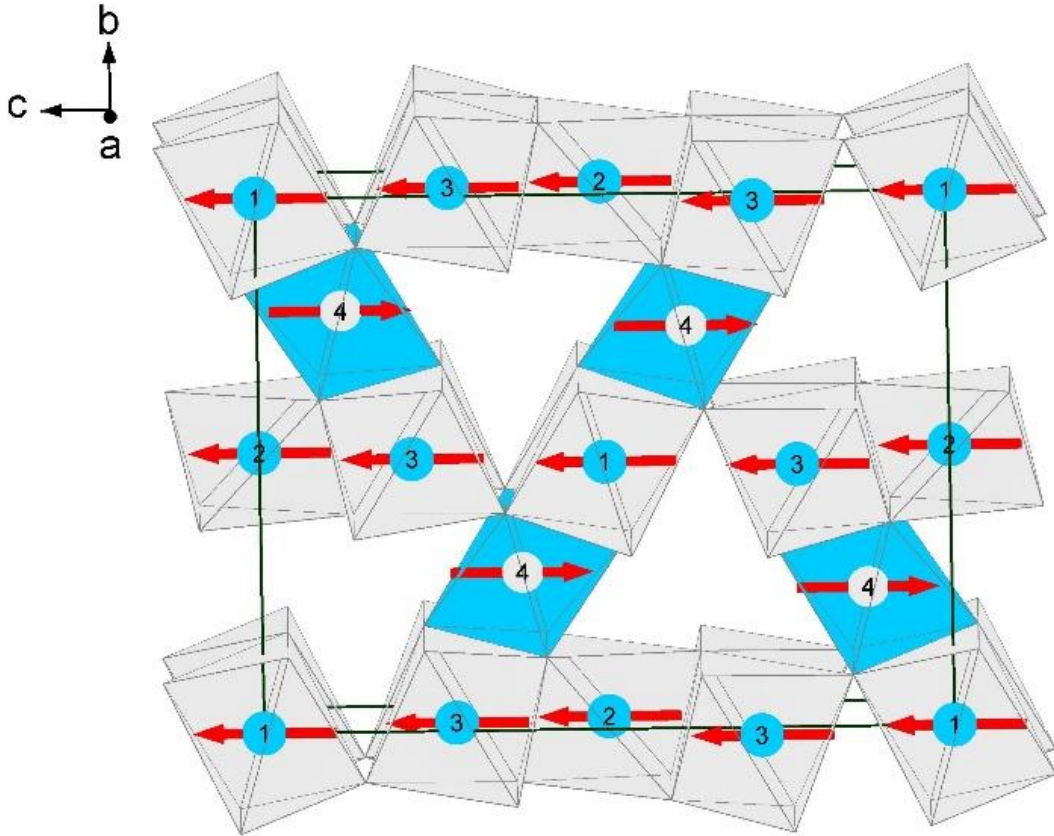


Рисунок 61. Предложенная магнитная структура Cu_2MnVO_5 ,

Как отмечалось выше, в железном людвигите магнитная структура делится на две подсистемы - трёхногие лестницы, которые в нашем случае искажены из-за эффекта Яна-Теллера. Это приводит к тому, что обменные взаимодействия между правыми и левыми соседями в лестнице первого типа различны, что может привести к удвоению магнитной ячейки. Давайте рассмотрим обменные взаимодействия в трёхногих лестницах обоих типов более подробно. Рисунок 62 показывает обменные взаимодействия внутри лестниц каждого типа, а также даёт обменное взаимодействие между лестницами через ионы 1 и 3. Как видно из рисунка, 90-градусные обменные взаимодействия между ионами 2 и 4 равны 0, соответственно решающую роль будут играть обменные взаимодействия через 180° , которые для правых и левых соседей различны не только по величине, но по знаку: $-8,3$ и $1,8$ К соответственно. Более того, обменное

взаимодействие между ионами Mn в позиции 4 является антиферромагнитным, что также может привести к удвоению магнитной ячейки вдоль оси c . В лестнице второго типа 90-градусные обменные взаимодействия между ионами 1 и 3 также очень слабы и, по-видимому, направление магнитных моментов ионов 1 и 3 будет зависеть от упорядочения ионов 2 и 4. Если магнитные моменты в положениях 2 и 4 расположены антиферромагнитно вдоль оси a , в позиции 3 наблюдается сильная конкуренция обменных взаимодействий. Обменное взаимодействие между ионами 4 и 1 также различно для двух ближайших соседей.

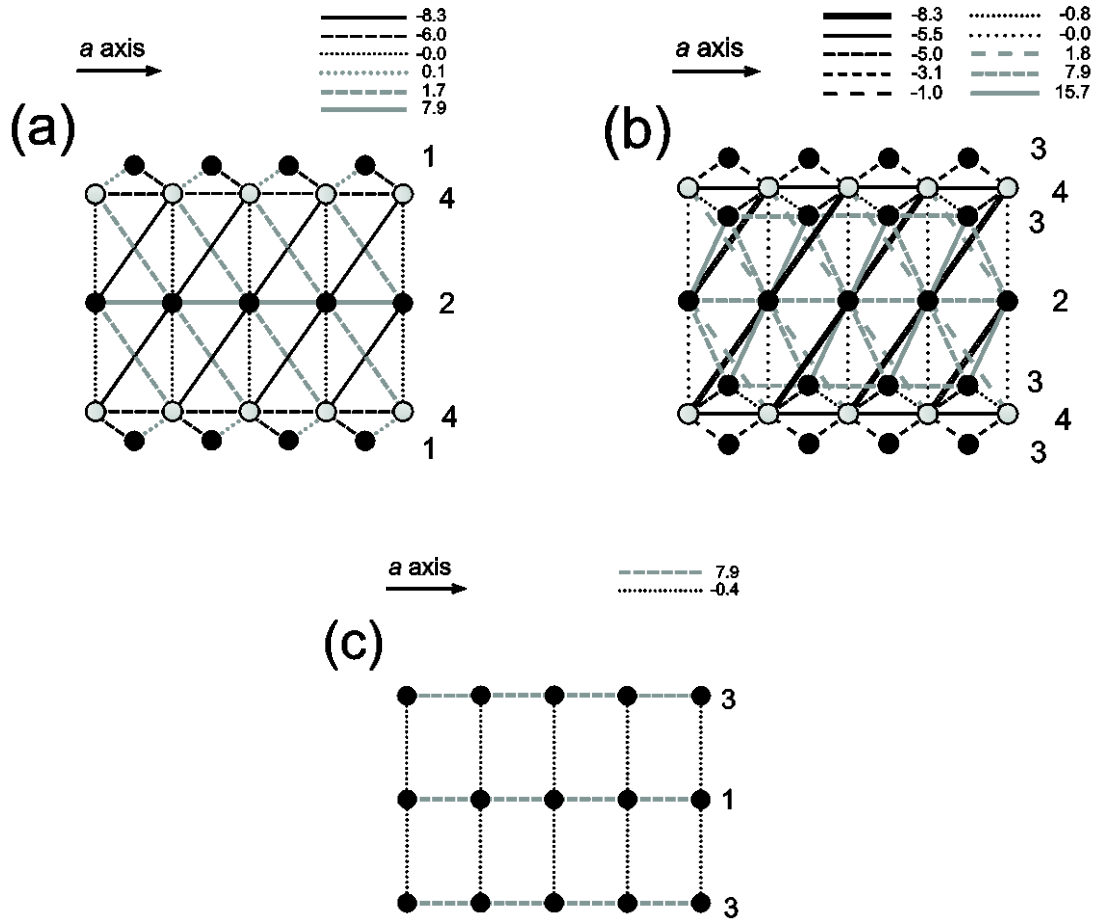


Рисунок 62. Обменные взаимодействия в обоих типах 3LL. (a) - обменные взаимодействия в 3LL первого типа и связь с ионом в положении 1; (b) - обменные взаимодействия в 3LL первого типа и связь с ионом в положении 3; (c) - Обменные взаимодействия во втором типе 3LL.

Поскольку обменные взаимодействия неуравновешенны и существует конкуренция между обменными взаимодействиями, мы оценили несколько различных удвоенных ячеек. Таблица 31 показывает значения обменной энергии на формульную единицу. Если сравнить её с результатами (Таблица 30), будет очевидно, что удвоение элементарной ячейки менее выгодно энергетически.

Таблица 30. Энергии различных магнитоупорядоченных структур для случая $\vec{k} = 0$

Тип	2a	2d	4e ₁	4e ₂	E, эВ
FIM1	↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓↓	-0,06636
FIM2	↓↓	↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓↓	-0,04909
AFM1	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↓↑↓↑	-0,03881
FIM3	↑↑	↓↓	↓↓↓↓	↓↓↓↓	-0,02901
FM	↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	-0,01380
FIM4	↓↑	↑↑	↓↑↓↑	↓↓↓↓	-0,01216
FIM5	↑↑	↑↑	↓↑↓↑	↓↑↓↑	-0,00480
FIM6	↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↓↓↓↓	0,00764
AFM2	↓↑	↑↓	↓↑↓↑	↓↑↓↑	0,01449
AFM3	↓↑	↓↑	↑↓↑↓	↓↑↓↑	0,01998
FIM7	↑↑	↑↑	↓↓↓↓	↑↑↑↑	0,02491
FIM8	↑↑	↑↑	↓↓↓↓	↓↓↓↓	0,02683
FIM9	↑↓	↑↑	↓↓↓↓	↓↓↓↓	0,03444
FIM10	↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	0,04204

Исходя из этих оценок, можно предположить, что в этом соединении магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, магнитная структура ферромагнитна и связана с неприводимым представлением τ_4 .

Таблица 31. Энергии различных магнитоупорядоченных структур для случая $\vec{k} = \pi/\vec{a}$

Тип	2a	2d	4e ₁	4e ₂	2a'	2d'	4e ₁ '	4e ₂ '	E, эВ
1	↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↓↑↓↑	↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↑↓↑↓	-0,04761
2	↓↓	↑↑	↑↑↑↑	↑↓↑↓	↓↓	↑↑	↑↑↑↑	↓↑↓↑	-0,04658
3	↓↓	↓↑	↓↓↓↓	↑↑↑↑	↓↓	↑↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	-0,02394
4	↑↑	↓↑	↑↑↑↑	↓↑↓↑	↑↑	↑↓	↑↑↑↑	↑↓↑↓	-0,02394
5	↑↓	↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↓↑	↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	-0,01596
6	↑↑	↓↑	↑↑↑↑	↓↑↓↑	↑↑	↑↓	↑↑↑↑	↑↓↑↓	-0,01423
7	↓↑	↑↓	↓↓↓↓	↑↓↑↓	↑↓	↓↑	↓↓↓↓	↓↑↓↑	-0,00828
8	↓↓	↓↑	↓↓↓↓	↑↓↑↓	↓↓	↑↓	↓↓↓↓	↓↑↓↑	-0,00521
9	↓↓	↓↑	↑↑↑↑	↑↓↑↓	↓↓	↑↓	↑↑↑↑	↓↑↓↑	-0,00418

Тип	2a	2d	4e ₁	4e ₂	2a'	2d'	4e ₁ '	4e ₂ '	E, эВ
10	↑↑	↓↓	↑↓↑↓	↑↓↑↓	↑↑	↓↓	↓↑↓↑	↓↑↓↑	-0,00376
11	↑↓	↓↓	↓↑↓↑	↑↓↑↓	↓↑	↓↓	↑↓↑↓	↓↑↓↑	0,00219

Также было проведено исследование магнитной структуры методом дифракции нейтронов. Было показано, что, как мы предполагали, магнитная система разбивается на две подсистемы 4-2-4 и 3-1-3, угол между которыми составляет 60° (Рисунок 59). Наиболее выгодной экспериментально оказалась структура FIM2, также соответствующая неприводимому представлению τ_4 . Однако, в позиции 2a магнитные моменты два раза меньше, чем в других позициях, что может быть связано с неполным упорядочением магнитных моментов ионов в этой позиции. В результате чего наиболее выгодным становится упорядочение типа FIM2. Кроме того, в наших расчётах мы не учитывали скошенность магнитных моментов в подсистемах относительно друг друга.

2.2.4. Людвигит Cu₂FeVO₅

Ранее соединение Cu₂FeVO₅ исследовалось тремя различными группами: впервые оно было выращено Блюмом [8], однако, кроме кристаллической структуры другие физические свойства не исследовались. Позже бразильским коллективом были выращены и исследованы порошковые образцы Cu₂FeVO₅ [61]. На кривых намагниченности были обнаружены две особенности при 68 и 38 К. Первую авторы [61] связывают с упорядочением в железной подсистеме, поскольку в этой области наблюдаются изменения в Мёссбауэровских спектрах. При 38 К в Мёссбауэровских спектрах изменения не наблюдаются, и было сделано предположение, что при этой температуре происходит упорядочение в медной подсистеме.

Авторы [61] отмечают, что двух- и трёхвалентные подсистемы практически не взаимодействуют друг с другом вплоть до самых низких температур. Ниже 20 К на мёссбауэровских спектрах появляются особенности, которые могут свидетельствовать о взаимодействии подсистем. Другими экспериментальными исследованиями эти сведения не подкреплены.

Позже российской группой [99] был выращен монокристалл Cu₂FeVO₅, также проводилось исследование магнитных свойств. В отличие от [9] был обнаружен лишь один магнитный переход при 31 К. Проведённое авторами [10] исследование мёссбауэровских спектров дало основание предложить другую модель распределения иона железа по кристаллическим позициям. Отличием в распределении ионов железа по кристаллическим позициям было объяснено различие магнитных свойств Cu₂FeVO₅, выращенных различными группами [61] и [10]. В своей работе в рамках простой эмпирической модели Андерсона-Завадского мы проанализируем об-

менные взаимодействия при различном распределении иона железа по кристаллографическим позициям. [100] Проведём анализ возможных магнитных структур и попытаемся объяснить наблюдаемые различия в магнитных свойствах.

Для определения возможного типа магнитного упорядочения и расчёта обменных интегралов в Cu_2FeVO_5 использовали простую модель косвенной [92, 94, 93, 95]. Косвенные обменные взаимодействия $Me - O - Me$, где $Me - \text{Fe}$ или Cu , схематично изображены и обозначены I_i (Рисунок 63). В отличие от других людвигитов, (например, Fe_3VO_5) в Cu_2FeVO_5 кристаллическая ячейка – моноклинная, моноклинные искажения вызваны наличием в ячейке янтеллеровского иона меди.

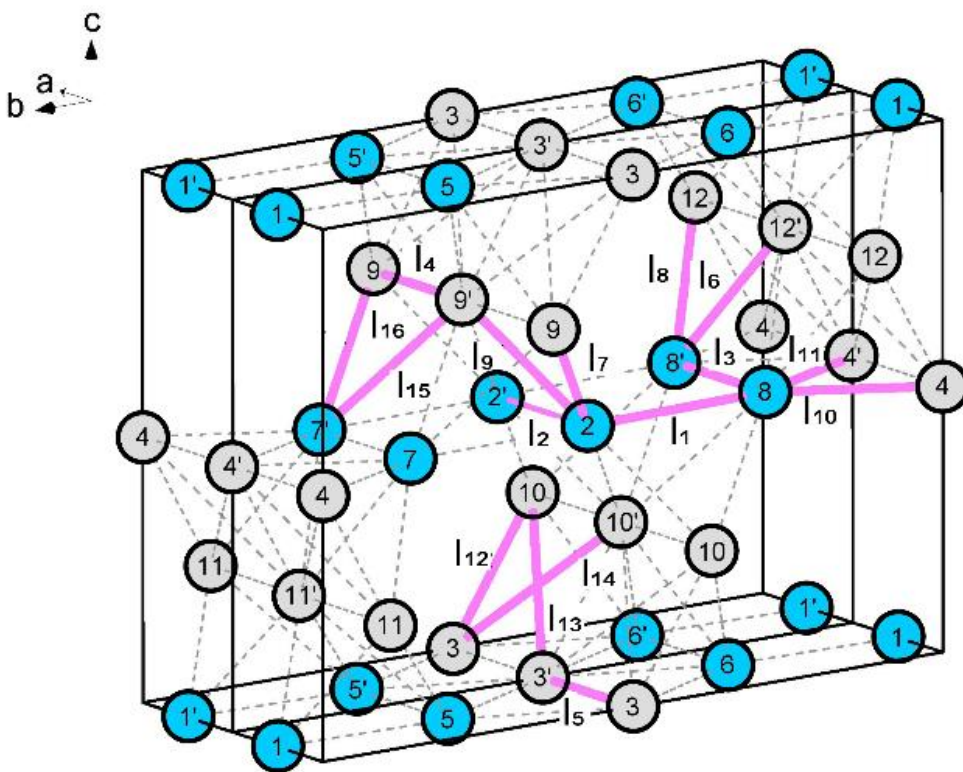


Рисунок 63. Обменные пути в элементарной ячейке Cu_2FeVO_5 .

Понижение симметрии ячейки от ромбоэдрической до моноклинной приводит к увеличению количества обменных путей, по сравнению с «классическими» людвигитами. Например, обменное взаимодействие между ионами 3 и 10 будет отличаться от обменного взаимодействия между ионами 3 и 10', тогда как в Fe_3VO_5 они будут одинаковыми.

Чтобы проанализировать различные варианты распределения ионов по позициям, нам было необходимо рассчитать 4 типа пар обменных взаимодействий: Cu-Cu , Fe-Fe , Cu-Fe , Fe-Cu .

Формулы для вычисления интегралов косвенных обменных взаимодействий – Таблица 32. При расчётах использовали следующие параметры: $b = 0,02$, $c = 0,01$, где b и c – это параметры электронного переноса лиганд-катион для π и σ связи, $U_{Cu} = 2,2 eV$, $U_{Fe^{3+}} = 4,5 eV$ – энергии возбуждения лиганд-катион, $J_{Cu}^{in} = 1,7 eV$, $J_{Fe^{3+}}^{in} = 3 eV$ – интеграл внутриатомного обмена.

Таблица 32. Формулы выражений обменных интегралов в зависимости от типов взаимодействующих ионов.

Обменные интегралы	
J_{Cu-Cu}	$J_1 = b \left[cJ_{Cu} \sin \alpha + b \left(\frac{1}{3}J_{Cu} - U_{Cu} \right) \cos \alpha \right]$
	$J_{2,3,4,5,6,7,11,12} = bcJ_{Cu}(\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{8,9,10} = 2bcJ_{Cu}(\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{13} = 0$
	$J_{14} = \frac{1}{3}b^2(2J_{Cu} - 3U_{Cu}) \cos \alpha $
	$J_{15} = J_{Cu}b \left(\frac{4}{3}b \cos \alpha + c \sin \alpha \right)$
	$J_{16} = b \left[b \left(-U_{Cu} + \frac{1}{3}J_{Cu} \right) \sin \alpha + 2cJ_{Cu} \cos \alpha \right]$
$J_{Fe^{3+}-Fe^{3+}}$	$J_1 = -\frac{2}{25}U_{Fe}(5 \sin \alpha + \cos \alpha)$
	$J_{2,3,4,5,6,7,11,12} = -\frac{4}{3}cU_{Fe}(3b + c)(\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{8,9,10} = -\frac{5}{9}cU_{Fe}(8b + 3c)(\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{13} = -\frac{1}{27}U_{Fe}(b^2 + 18c^2) \cos \alpha $
	$J_{14} = -\frac{2}{9}U_{Fe}(8b^2 + 9c^2) \cos \alpha $
	$J_{15,16} = -\frac{1}{18}U_{Fe} \left[c(8b + 3c) \sin \alpha + 2 \left(\frac{8}{3}b^2 + 3c^2 \right) \cos \alpha \right]$
$J_{Fe^{3+}-Cu}$	$J_1 = \frac{1}{2} \left[c \left(b \left(\frac{2}{3}J_{Cu} - U_{Fe} - U_{Cu} \right) + J_{Cu}(b + c) \right) \sin \alpha + \left(2J_{Cu} \left(\frac{2}{9}b^2 + c^2 \right) - \frac{4}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \cos \alpha \right]$
	$J_{2,3,4,5,7,11,12} = c \left[\left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) - b(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \sin \alpha + J_{Cu} \left(\frac{8}{3}b + c \right) \right] \sin \beta$
	$J_6 = cJ_{Cu} \left(\frac{8}{3}b + c \right) (\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{8,9,10} = \left(cJ_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c \right) - bc(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) (\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{13} = \left(\frac{1}{9}b^2 + 2c^2 \right) J_{Cu} \cos \alpha $

Обменные интегралы	
	$J_{14} = \left[-\frac{4}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) + \left(\frac{4}{9}b^2 + c^2\right)J_{Cu} \right] \cos \alpha $
	$J_{15} = \frac{1}{2}J_{Cu} \left[c \left(\frac{8}{3}b + c\right) \sin \alpha + 2 \left(\frac{8}{9}b^2 + c^2\right) \cos \alpha \right]$
	$J_{16} = \frac{1}{2} \left[c \left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c\right) - b(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \sin \alpha + \left(-\frac{5}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) + \left(\frac{1}{9}b^2 + 2c^2\right)J_{Cu} \right) \cos \alpha \right]$
$J_{Fe^{3+}-Cu}$	$J_1 = \frac{1}{2} \left[\left(bc \left(\frac{2}{3}J_{Cu} - U_{Fe} - U_{Cu}\right) + cJ_{Cu}(b + c) \right) \sin \alpha + \left(2J_{Cu} \left(\frac{2}{9}b^2 + c^2\right) - \frac{4}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \cos \alpha \right]$
	$J_{2,3,4,5,7,11,12} = \left(cJ_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c\right) - bc(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \sin \alpha + cJ_{Cu} \left(\frac{8}{3}b + c\right) \sin \beta$
	$J_6 = \left[c \left(\frac{5}{3}b + c\right)J_{Cu} - bc(U_{Cu} + U_{Fe}) \right] (\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{8,9,10} = \left(cJ_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c\right) - bc(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) (\sin \alpha + \sin \beta)$
	$J_{13} = \left(\frac{1}{9}b^2 + 2c^2\right)J_{Cu} \cos \alpha $
	$J_{14} = \left[-\frac{4}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) + \left(\frac{4}{9}b^2 + c^2\right)J_{Cu} \right] \cos \alpha $
	$J_{15} = \frac{1}{2} \left[c \left(\left(\frac{5}{3}b + c\right)J_{Cu} - b(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \sin \alpha + 2 \left(J_{Cu} \left(\frac{2}{9}b^2 + c^2\right) - \frac{2}{3}b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \cos \alpha \right]$
	$J_{16} = \frac{1}{2} \left[c \left(J_{Cu} \left(\frac{5}{3}b + c\right) - b(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \sin \alpha + \left(2J_{Cu} \left(\frac{5}{9}b^2 + c^2\right) - b^2(U_{Cu} + U_{Fe}) \right) \cos \alpha \right]$

Вычисленные значения обменных интегралов, а также углы связей $Me - O - Me$ – Таблица 33. Наиболее значительный вклад в энергию будут давать антиферромагнитные взаимодействия Fe-Fe, несмотря на то, что величина обмена меньше, но спин $s_{Fe^{3+}} = 5/2$ в пять раз больше, чем у меди. Обменные взаимодействия Cu-Cu ферромагнитные, за исключением 180° обменного взаимодействия J_{14} и 120° обменного взаимодействия J_1 .

Таблица 33. Величины обменных взаимодействий для различных составов $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5(N_{i,j}$ – кристаллографические позиции одинарной ячейки; α , β – углы обменных связей между металлическими ионами через лиганды кислорода).

#	N_i	N_j	α	β	$J^{\text{Cu}-\text{Cu}}, \text{К}$	$J^{\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}}, \text{К}$	$J^{\text{Cu}-\text{Fe}^{3+}}, \text{К}$	$J^{\text{Fe}^{3+}-\text{Cu}}, \text{К}$
J_1	3	1	120,0°		-0,3	-2,1	-4,6	-4,6
J_2	1	1	90,0°	90,0°	7,9	-5,3	1,1	1,1
J_3	3	3	90,0°	90,0°	7,9	-5,3	1,1	1,1
J_4	4	4	90,0°	100,0°	7,8	-5,2	1,1	1,1
J_5	2	2	90,0°	90,0°	7,9	-5,3	1,1	1,1
J_6	4	3	96,0°	101,0°	7,8	-5,2	4,9	-2,8
J_7	4	1	86,0°	98,9°	7,8	-5,3	1,1	1,1
J_8	4	3	97,0°	98,0°	15,6	-5,2	-2,8	-2,8
J_9	4	1	98,3°	96,0°	15,7	-5,2	-2,8	-2,8
J_{10}	3	2	97,0°	99,0°	15,6	-5,2	-2,8	-2,8
J_{11}	3	2	89,0°	93,0°	7,9	-5,3	1,1	1,1
J_{12}	4	2	100,0°	73,0°	7,9	-5,3	1,1	1,1
J_{13}	4	2	165,0°		0,0	-1,0	0,9	0,9
J_{14}	4	2	162,0°		-14,5	-3,6	-6,5	-6,5
J_{15}	4	3	120,0°		4,4	-2,1	2,0	-2,3
J_{16}	4	3	113,0°		0,6	-2,0	-2,5	-1,5

Согласно правилу Гудинафа-Канамори [62] 90° обменное взаимодействие Fe-Cu является слабым, что подтверждается нашими расчётами.

После того, как были получены величины обменных взаимодействий, провели расчёт энергий в рамках простой модели Изинга: $E = -\frac{1}{2} \sum I_{ij} s_i s_j$, для различных распределений ионов железа по кристаллографическим позициям.

В первом случае мы рассмотрели «классический» людовигит, когда трёхвалентный ион занимает только позицию 4. Во втором случае мы рассмотрели состав, в котором распределение ионов железа соответствует полученному в работе [101], в третьем случае распределение ионов железа было, как в работе [99]. Сводные данные по заполнению ионами меди и железа различных позиций – Таблица 34.

Таблица 34. Заселённость кристаллографических позиций для различных составов Cu_2FeVO_5 .

Поз.	Состав 1		Состав 2 [101]		Состав 3 [99]	
	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
2b	0	1	0	1	0,48	0,52
2c	0	1	0,4	0,6	0,98	0,02
4e₁	0	1	0	1	0,01	0,99
4e₂	1	0	0,8	0,2	0,25	0,75

Как мы уже отмечали выше, характерной особенностью людвицитов является разбиение на две подсистемы (трёхногие лестницы). Магнитные моменты в подсистемах могут быть как коллинеарные (Co_3VO_5 [59]), так и направленные под углом 60° (Cu_2MnVO_5 [91]) и 90° (Fe_3VO_5 [16, 13]). Мы попытались смоделировать эту ситуацию.

Расчёт мы проводили как для ячейки, совпадающей с кристаллографической, так и для ячейки, удвоенной вдоль короткой оси. Такой тип удвоения ячейки мы выбрали, поскольку наибольший вклад в энергию будет давать антиферромагнитные взаимодействия $4e_1$ - $4e_1$ и $2c$ - $2c$, когда в позиции $4e_1$ и $2c$ находятся ионы железа. В исследуемых нами составах ионы железа занимают преимущественно либо позицию $4e_1$ (состав 1 и состав 2 [101]), либо позицию $2c$ (состав 3 [99]).

Мы приводим вычисленную энергию в расчёте на одну формульную единицу, чтобы было удобно сравнивать. Энергии магнитоупорядоченных структур, совпадающих с кристаллографической – Таблица 35.

Таблица 35. Энергии (в Кельвинах) магнитоупорядоченных структур Cu_2FeVO_5 различного состава при коллинеарной ориентации магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 относительно друг друга для ячейки, совпадающей с кристаллографической.

2b	2c	4e₁	4e₂	Тип	$E(\text{Состав 1}), \text{K}$	$E(\text{Состав 2 [101]}), \text{K}$	$E(\text{Состав 3 [99]}), \text{K}$
↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FIM1	186	25	-89
		↑↓↑↓	↑↓↑↓	FIM2	184	43	-88
↓↑	↓↑	↑↑↓↓	↑↑↓↓	AFM1	147	7	-85
		↑↓↓↑	↑↓↓↑	FIM3	145	26	-76
↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FM	183	9	-53
↓↓	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FIM4	168	53	-14
↓↑	↑↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	AFM2	131	36	5
↑↑	↓↓	↓↓↓↓	↓↓↓↓	FIM5	166	36	22

2b	2c	4e ₁	4e ₂	Тип	E(Состав 1), К	E(Состав 2 [101]), К	E(Состав 3 [99]), К
		↓↑↓↑	↑↓↑↑	FIM6	101	53	24
		↓↑↓↑	↑↓↑↓	FIM7	62	36	35
↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↓↓↑↑	AFM3	56	-35	36
↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM4	92	-7	39
↑↑	↓↓	↓↓↓↓	↑↑↑↑	AFM5	17	-53	40
↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↑↓↓	AFM6	128	20	41
↑↓	↓↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	AFM7	147	88	46
↑↑	↑↑	↓↓↓↓	↑↑↑↑	FIM8	108	70	50
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	AFM8	38	-7	111
↓↑	↓↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	AFM9	130	116	121
↑↑	↑↑	↑↑↑↑	↓↓↓↓	FIM9	1	-24	130
↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↓↓↓↓	AFM10	92	99	140

Удвоенные вдоль короткой оси ячейки более выгодны, по-видимому, следует ожидать, что в Cu_2FeVO_5 магнитная ячейка будет удвоенной относительно кристаллографической (Таблица 36, Таблица 37 и Таблица 38).

Таблица 36. Энергии (в Кельвинах) магнитоупорядоченных структур Cu_2FeVO_5 состава 1 при различной ориентации магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 относительно друг друга.

2c	2d	4e ₁	4e ₁ '	4e ₂	4e ₂ '	4e ₃	Тип	E(0°), К	E(60°), К	E(90°), К
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↑↓↑	AFM1	-172	-172	-172
↓↑	↑↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM2	-172	-172	-172
↓↑	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM3	-170	-159	-147
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM4	147	143	139
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM5	153	138	123
↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FIM	192	158	123

Таблица 37. Энергии (в Кельвинах) магнитоупорядоченных структур Cu_2FeVO_5 состава 2 [101] при различной ориентации магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 относительно друг друга.

2c	2d	4e ₁	4e ₁ '	4e ₂	4e ₂ '	4e ₃	Тип	E(0°), К	E(60°), К	E(90°), К
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↑↓↑	AFM1	-74	-74	-74
↓↑	↑↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM2	-75	-75	-75
↓↑	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM3	-103	-86	-68
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM4	46	53	60
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM5	16	30	44
↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FIM	34	39	44

Таблица 38. Энергии (в Кельвинах) магнитоупорядоченных структур Cu_2FeVO_5 состава 3 [99] при различной ориентации магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 относительно друг друга.

2c	2d	4e ₁	4e ₁ '	4e ₂	4e ₂ '	4e ₃	Тип	E(0°), К	E(60°), К	E(90°), К
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↑↓↑	AFM1	-58	-58	-58
↓↑	↑↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM2	-66	-66	-66
↓↑	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓	AFM3	67	63	60
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↑↑↓↓	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM4	-118	-97	-77
↑↓	↓↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↓↓↑↑	↑↓↑↓	AFM5	-189	-143	-97
↑↑	↓↓	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	↑↑↑↑	FIM	-192	-141	-90

Тип магнитного упорядочения зависит от состава. Так в составе 1, когда ионы железа 3+ сидят исключительно в позиции 4e₁, в случае, если направление магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 коллинеарны, сразу 3 магнитных структуры имеют очень близкую энергию (Рисунок 64).

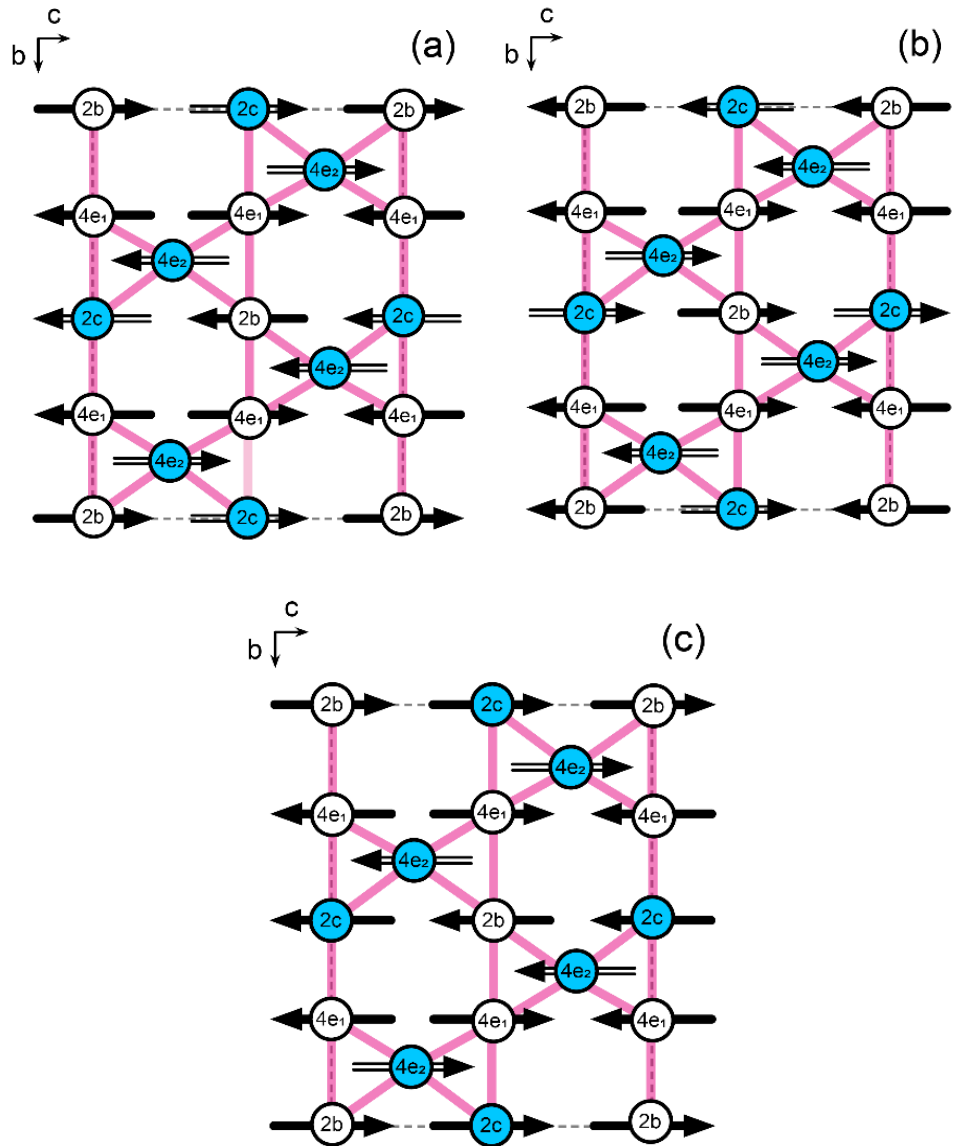


Рисунок 64. Наиболее энергетически выгодные структуры для нашего состава: *a* – AFM2, *b* – AFM1, *c* – AFM3 (сплошные стрелки показывают ФМ ориентацию моментов вдоль оси *a*, штрихованные стрелки показывают АФМ ориентацию моментов вдоль оси *a*).

Структура (Рисунок 64а), очень схожа с той, что получена Борде [13] для Fe_3VO_5 , однако, в Fe_3VO_5 обе пары трёхногих лестниц в подсистеме 1 и 2 имеют одинаковое направление магнитных моментов. В этом же случае магнитные моменты в трёхногих лестницах одинакового типа ориентированы в противоположном направлении. Магнитная структура (Рисунок 64б) отличается лишь направлением магнитных моментов в позиции 2b, но поскольку обменное взаимодействие 2b-4e₂ очень слабое, то вклад в энергию оно практически не даёт.

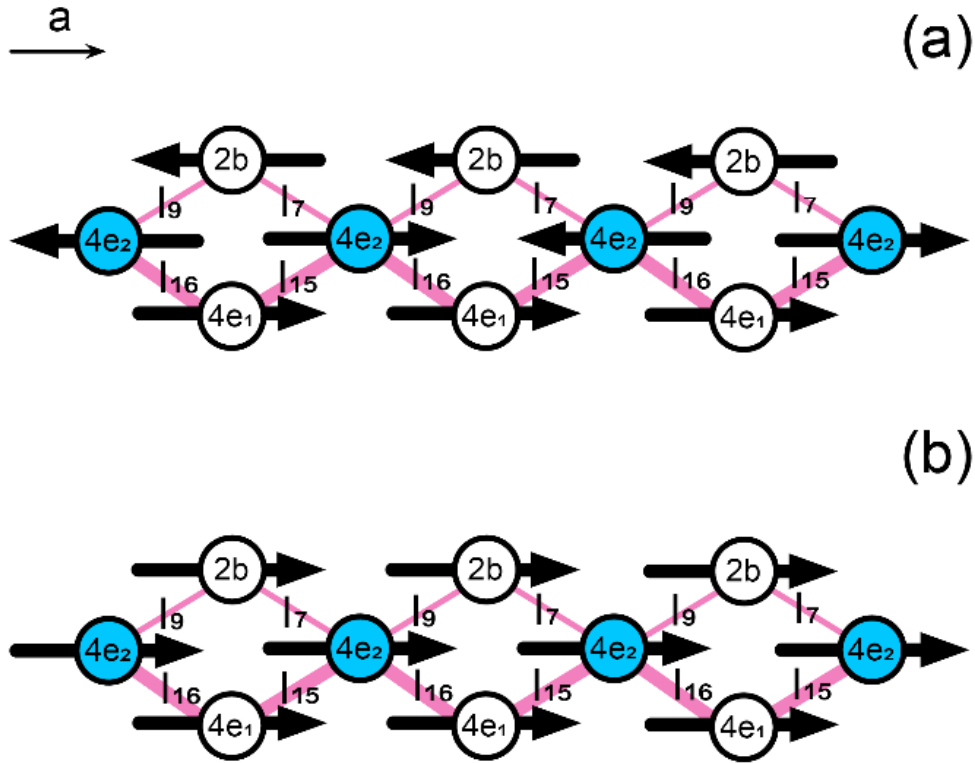


Рисунок 65. Слабое влияние обменных взаимодействий позиции $2b$ на упорядочение соседних ионов.

Нужно отметить, что при повороте магнитных моментов подсистемы 1 относительно подсистемы 2, энергия этих магнитных структур не изменяется, это связано с геометрическими особенностями структуры людовигита: в случае, когда моменты в позиции $4e_1$ вдоль короткой оси a упорядочены антиферромагнитно, а в позициях $4e_2$ и $2b$ ферромагнитно, обменные взаимодействия $4e_1-4e_2$ и $4e_1-2b$ оказываются полностью скомпенсированы (Рисунок 65). А поскольку взаимодействие $4e_2-2b$ очень слабое, возможно, что магнитные моменты в позиции $2b$ упорядочиваются лишь при самых низких температурах, либо не упорядочиваются вообще.

Энергия магнитной структуры (Рисунок 64с) очень сильно зависит от ориентации магнитных моментов подсистем относительно друг друга. Это связано с тем, что магнитные моменты в позициях $2c$ и $4e_2$ ориентированы ферромагнитно вдоль короткой оси a , и компенсации их ферромагнитного обменного взаимодействия не происходит. При повороте магнитных моментов в подсистемах относительно друг друга, вклад от этого обмена уменьшается. Таким образом, в случае, если магнитные моменты будут ориентированы в соответствии с этой магнитной структурой, наиболее вероятна коллинеарная ориентация магнитных моментов в подсистемах 1 и 2.

Состав 2 [8] отличается от нашего состава наибольшим перемещением ионов железа в позицию $2c$, согласно работе [101]. Те же три структуры, что и в первом случае, имеют минимальные энергии. Наиболее выгодной при коллинеарной ориентации магнитных моментов в подсистемах 1 и 2 оказывается структура AFM3 (Рисунок 64c). При ортогональной ориентации магнитных моментов подсистем 1 и 2, магнитные структуры (Рисунок 64a,b) оказываются наиболее выгодными.

Мы предполагаем, что в случае, когда ионы железа заселяют преимущественно позицию $4e_2$ с небольшим заселением позиции $2c$, магнитное упорядочение может происходить подобно магнитному упорядочению в Fe_3VO_5 – в два этапа. Вероятнее всего, что реализуется магнитная структура схожая с той, что получена Борде для Fe_3VO_5 [13] – Рисунок 64a.

Как мы уже отмечали ранее позиция $2b$ очень слабо обменно связана с остальными, и вполне возможно, что магнитные моменты ионов меди в этой позиции упорядочиваются при более низкой температуре, чем магнитные моменты остальных ионов. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [61].

Состав 3 [99] отличается от предыдущих тем, что железо находится преимущественно в позиции $2c$, в этом случае наиболее выгодными оказываются две магнитные структуры (Рисунок 66).

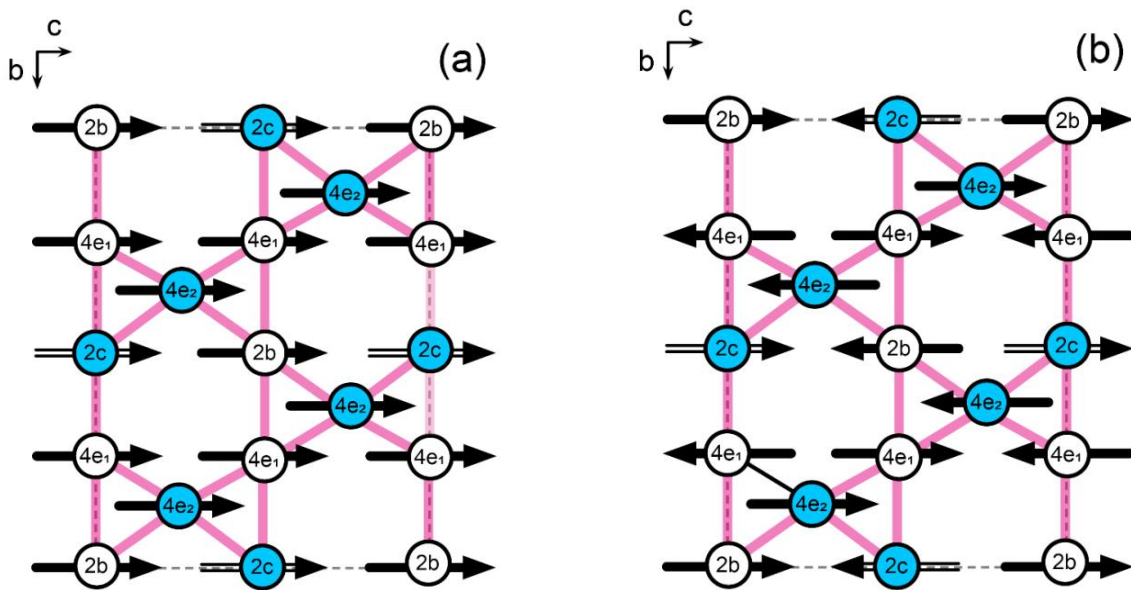


Рисунок 66. Наиболее выгодные структуры для состава [10]: а – FIM, б – AFM5 (сплошные стрелки показывают ФМ ориентацию моментов вдоль оси a , штрихованные стрелки показывают АФМ ориентацию моментов вдоль оси a).

В обеих структурах антиферромагнитный порядок вдоль оси a наблюдается только в позиции $2c$, в остальных позициях упорядочение моментов вдоль короткой оси a ферромагнит-

ное. При повороте магнитных моментов одной подсистемы относительно другой, энергии обеих магнитных структур остаются близки, но немного выгоднее становится магнитная структура (Рисунок 66b). Экспериментально, могут реализоваться обе магнитные структуры, однако, данные температурной зависимости намагниченности демонстрируют очень маленькое значение намагниченности в низкотемпературной области, что свидетельствует о том, что магнитоупорядоченная фаза вероятнее всего является антиферромагнитной [102].

2.2.5. Людвигиты Fe_3VO_5 , Co_3VO_5

На сегодняшний день известно только два гомометаллических людвигита: Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 , которые показывают совершенно разные структурные, магнитные и электронные свойства [103, 19]. Fe_3VO_5 претерпевает структурный орторомбический переход в $T_{ST} = 283$ К ($Pbam$ № 55 - $Pbnm$ № 62), что сопровождается небольшим атомным смещением иона $\text{Fe}2$ в триаде 4-2-4 и дублированием кристаллической ячейки вдоль оси c [104, 105]. Каскад магнитных превращений происходит с понижением температуры: ПМ-АФМ1-ФМ-АФМ2, как обнаружено при измерениях Мёссбауэровского эффекта [105], теплоёмкости [25] и исследования намагниченности [106]. Антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов $\text{Fe}2$ и $\text{Fe}4$ (АФМ1) появляется при $T_{N1} = 110$ К. Ферримагнитное (ФМ) упорядочение вовлекает магнитные моменты $\text{Fe}1$ и $\text{Fe}3$ при $T_{N2} = 74$ К. Предполагается, что трехмерный антиферромагнитный порядок (АФМ2) устанавливается ниже $T_{N3} = 30$ К [106, 105]. Было обнаружено температурное изменение оси анизотропии от a к b в низкотемпературной антиферромагнитной фазе Fe_3VO_5 . В отличие от Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 имеет более типичное поведение с ферримагнитным переходом при $T_N = 42$ К и никаких структурных изменений [25, 19, 106]. Более того, при всех температурах ниже T_N высокая магнитная осевая анизотропия (b ось) не наблюдалась.

Точное описание магнитной структуры Fe_3VO_5 является предметом обширных исследований как экспериментальных, так и теоретических. Измерения нейтронной порошковой дифракции (НПД) были выполнены при 5 [16]10 и 82 К [13]. Исследования показали, что две магнитные подсистемы 4-2-4 и 3-1-3 упорядочены независимо и ортогонально: при T_{N1} спиновая лестница 4-2-4 антиферромагнитно упорядочена, все магнитные моменты выровнены вдоль оси b с нулевым магнитным моментом на элементарную ячейку. По данным Борде и др. [13] спиновое расположение вдоль триады 4-2-4 является ферромагнитным ($\uparrow\uparrow\uparrow$) с АФ-связью между ними вдоль оси c . В результате появляются ферромагнитно связанные антиферромагнитные цепочки вытянуты вдоль оси c . Атфильд и др. [16] предложили антиферромагнитное расположение спинов ($\uparrow\downarrow\uparrow$) вдоль 4-2-4 с антиферромагнитно связанными антиферромагнит-

ными цепями вдоль оси c . Антиферромагнитное расположение ($\uparrow\downarrow\uparrow$) в спиновой лестнице 3-1-3, приводящее к антиферромагнитно связанным ферромагнитным цепям, проходящим вдоль оси c с магнитными моментами, ориентированными вдоль оси a было обнаружено в обоих исследованиях. Так, по данным НПД, основное магнитное состояние Fe_3VO_5 - ферримагнетик с довольно большим чистым магнитным моментом ($\sim 2,36 \mu_B/f.u.$) [13]. В то же время уменьшение петель гистерезиса ниже 40 К и значительно меньший магнитный момент, наблюдаемый от намагниченности [106] и Мёссбауэровские измерения [105], чётко указывает на переход в антиферромагнитное состояние (АФМ2). Исследования неупругого рассеяния нейтронов могли бы уточнить ориентацию магнитных моментов в триадах 4-2-4, однако они ещё не проводились.

Значительные усилия для понимания магнитной структуры Fe_3VO_5 были сделаны с использованием различных теоретических подходов. Влияние октаэдрических искажений кислорода на открытие щели на уровне Ферми и спиновый обмен были исследованы с использованием расширенного подхода высокочастотных зон Хюккеля (ЕНТВ) [107, 108]. Показано, что спины Fe ближайшего соседа в субъединицах трёхной лестницы связаны антиферромагнитно. Спиновые взаимодействия между лестницами значительно слабее, чем внутри лестниц. Общие прогнозы расположения спинов в 4-2-4 и фазовые диаграммы, касающиеся параметра прыжка t и параметра спинового обмена J были построены с использованием гамильтониана с жесткой связью, который включает двойные и суперобменные члены [109]. Были предсказаны антиферромагнитно упорядоченные ферромагнитные перекладины и зигзагообразное наклонение спина вдоль оси c . Димеризованная фаза, включающая в себя спины Fe лестницы 4-2-4, была предложена в качестве основного магнитного состояния на основе результатов метода функционала плотности [89]. Формирование $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ димеров как сильно связанных магнитных единиц и неколлинеарное упорядочение спина трёхвалентного Fe^{3+} относительно ориентации спина димера были рассмотрены, чтобы объяснить низкую чистую намагниченность.

Насколько нам известно, на данный момент опубликовано только две работы, в которых сообщается о теоретических исследованиях Co_3VO_5 . Используя метод ЕНТВ, были найдены различия в локальной октаэдрической геометрии в разных местах, которые приводят к значительным различиям в распределении заряда двух гомометаллических людвигов Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 [110]. Структурные и электронные условия для локализации заряда были получены в Co_3VO_5 . В [111] была сделана оценка суперобменных взаимодействий, и были рационализированы эффекты фрустраций. Недавно Фрайтас и др. [59] обнаружили методом нейтронографии, что при низкой температуре (ниже $T_N = 42$ К) ионы Co^{3+} , расположенные в узле 4, находятся в состоянии низко-спиновом ($S = 0$). Утверждается, что это является причиной радикальных различий в магнетизме и электронных свойствах двух гомометаллических людвигов.

Несмотря на многочисленные исследования, экспериментальные результаты по Fe_3VO_5 противоречат друг другу, и некоторые важные вопросы остаются нерешёнными. 1) Какой фактор обуславливает отделение двух квази-низкоразмерных магнитных подсистем от трёхмерной сети магнитных взаимодействий в Fe_3VO_5 . 2) В чем причина ортогонального спинового упорядочения этих подсистем. 3) Как объяснить противоречие между малым экспериментальным магнитным моментом в фазе АФМ2 и ожидаемым ферромагнетизмом, возникающим из спиновой лестницы 3-1-3 в Fe_3VO_5 . Что касается Co_3VO_5 , расчёт суперобменных взаимодействий требуется для выяснения влияния низкоспинового состояния Co^{3+} на основное магнитное состояние Co_3VO_5 . Чтобы попытаться ответить на эти вопросы, мы провели анализ магнитных структур Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 с помощью комбинации теоретико-группового анализа и расчёта полуэмпирического суперобменного взаимодействия. Мы рассмотрели различные возможные коллинеарные спиновые конфигурации и нашли наиболее вероятные магнитные основные состояния в Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 .

Наше исследование показывает решающую роль фрустрации в магнитном состоянии Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 . Мы обнаружили, что в Fe_3VO_5 антиферромагнитные суперобменные взаимодействия между спиновыми лестницами 3-1-3 и 4-2-4 разрушаются из-за треугольного расположения ионов железа. Чтобы избежать сильных фрустраций, магнитная система разделена на две квазиоднородные магнитные подсистемы. Таким образом, наблюдаемая в эксперименте развязка магнитных подсистем возникает из-за ортогонального расположения спинов ионов железа. Дальний порядок в каждой подсистеме устанавливается при относительно высокой критической температуре. Небольшое значение остаточного магнитного момента возникает из-за антиферромагнитной связи между соседними спиновыми лестницами 3-1-3 и 3'-1'-3'.

В Co_3VO_5 фрустрации обменных взаимодействий, происходящих для Co^{3+} в состоянии с высоким спином, удаляются при наличии низкого спина, что приводит к дальнему ферромагнитному упорядочению. Полученные результаты обсуждаются в сравнении с экспериментальными магнитными данными для Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 ,

Для определения магнитного основного состояния системы Fe_3VO_5 , были рассмотрены различные магнитные конфигурации, возможные внутри суперячейки. Из них были выбраны шесть конфигураций, включая общее магнитное основное состояние системы. Эти конфигурации обозначены как S1-S6. Было рассмотрено ферромагнитное (F, $\uparrow\uparrow\uparrow$), антиферромагнитное (AF, $\uparrow\downarrow\uparrow$) и димерное (D, $\uparrow\uparrow\downarrow$) выравнивания моментов Fe в триаде 4-2-4 и антиферромагнитное упорядочение вдоль оси *c*. Учитывалось как F, так и AF спиновое выравнивание в триаде 3-1-3 и ферромагнитном порядке вдоль оси *c*.

В рамках теории среднего поля рассчитаны суммарные энергии всех этих конфигураций с использованием общей формулы

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (73)$$

где S_i, S_j являются спинами взаимодействующих ионов, J_{ij} является интегралом суперобменного взаимодействия (значения которого были использованы из [112]) и суммированы (Таблица 39).

Таблица 39. Возможные коллинеарные спиновые конфигурации и их расчётные энергии ΔE относительно энергии ферромагнитного состояния S1 для Fe_3VO_5 . Направление магнитных моментов вдоль оси с показано для каждой спиновой лестницы.

	3-1-3	4-2-4	мэВ
S1	↑↓↑	↑↑↑	0.00
	↑↓↑	↓↓↓	
S2	↑↑↑	↑↑↑	8.89
	↑↑↑	↓↓↓	
S3	↑↓↑	↑↓↑	14.56
	↑↓↑	↓↑↓	
S4	↑↑↑	↑↓↑	23.46
	↑↑↑	↓↑↓	
S5	↑↓↑	↑↓↓	50.05
	↑↓↑	↑↑↓	
S6	↑↑↑	↑↓↓	64.62
	↑↑↑	↑↑↓	

Отметим, что условия фрустрации, а именно наличие треугольных групп магнитных моментов и взаимодействия противоположных знаков, действующих на один момент, присутствуют во всех рассматриваемых структурах. Однако среди ферромагнитных (F), антиферромагнитных (AF) и димерных (D) спиновых конфигураций, обнаружено, что F (S1) обладает самой низкой энергией, поэтому её можно считать наиболее вероятным магнитным основным состоянием системы, где моменты Fe в триаде 4-2-4 ферромагнитно выровнены. Мы оценили разность энергий между различными магнитными состояниями относительно этой энергии $\Delta E = E(S_i) - E(S1)$. Конфигурации AF (S3) имеют на ~14,6 мэВ больше энергии, чем F, что указывает на то, что первые могут представлять метастабильное состояние. Коллинеарная димерная фаза (S5) имеет значительно более высокую полную энергию. Ферромагнитное упорядочение

($\uparrow\uparrow\uparrow$) внутри триады 3-1-3 вносит дополнительные фрустрации обменных взаимодействий из-за $I_2 < 0$, тем самым увеличивая энергию системы (S2, S4, S6 для каждой конфигурации F, AF и D соответственно).

Существует двенадцать возможных коллинеарных магнитных структур Co_3VO_5 (C1-C12) в соответствии с теоретико-групповым анализом (Таблица 40). Мы рассмотрели как ферромагнитное (C1-C7), так и антиферромагнитное (C8-C12) упорядочение между различными типами спиновых лестниц (3-1-3 и 3'-1'-3') и (4-2-4 и 4). '-2'-4'). Спиновые конфигурации C1-C7 представляют собой ферро- или ферримагнитные структуры, соответствующие различным компонентам неприводимых представлений. $\tau_3(x)$, $\tau_5(y)$ а также $\tau_7(z)$. C8-C12 - антиферромагнитные спиновые структуры, соответствующие различным компонентам представлений. $\tau_1(z)$, $\tau_3(y)$ а также $\tau_5(x)$.

Таблица 40. Возможные коллинеарные спиновые конфигурации и их расчётные энергии ΔE относительно энергии ферромагнитного состояния C1 для Co_3VO_5 . Магнитные моменты упорядочены ферромагнитно вдоль оси c для обоих типов спиновых лестниц.

	3-1-3	3'-1'-3'	4-2-4	4'-2'-4'	ΔE , meV (Co^{3+} , HS)	ΔE , meV (Co^{3+} , LS)
	Магнитное упорядочение, соответствующее $\tau_3(x)$, $\tau_5(y)$, $\tau_7(z)$					
C1	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	0	0
C2	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	— 3.7	— 4.6
C3	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	3.7	5.8
C4	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	—16.8	1.3
C5	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	— 58.3	0
C6	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	—19.4	1.3
C7	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	—44.19	— 4.6
	Магнитное упорядочение, соответствующее $\tau_1(z)$, $\tau_3(y)$, $\tau_5(x)$					
C8	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	—2.2	5.8
C9	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	— 52.7	— 4.6
C10	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	—10.9	1.3
C11	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	— 29.6	0
C12	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	— 25.0	5.8

Мы рассчитали энергии возможных коллинеарных магнитных структур для случаев Co^{3+} с высоким спином (HS, $S = 2$) и состояние низкого спина (LS, $S = 0$), используя параметры су-

перобменного взаимодействия из [112], Как можно видеть, спиновая конфигурация C5 имеет самую низкую энергию, что приводит к наиболее вероятному магнитному основному состоянию Co_3VO_5 , если оба Co^{2+} ($S = 3/2$) и Co^{3+} ($S = 2$) находятся в высокоспиновом состоянии. Для данной конфигурации спинов все магнитные моменты Co^{2+} в позициях 1, 2 и 3 ферромагнитно упорядочены и антиферромагнитно связаны с магнитными моментами Co^{3+} в позиции 4. В результате упорядочение магнитных моментов в спиновой лестнице 3-1-3 является ферромагнитным как вдоль триад ($\uparrow\uparrow\uparrow$), так и оси c , в то время как магнитные моменты в спиновой лестнице 4-2-4 имеют антиферромагнитное упорядочение ($\downarrow\uparrow\downarrow$) вдоль триады и ферромагнитное вдоль оси c . Коллинеарные спиновые структуры C2 (C7) и C9 оказались наиболее энергетически выгодными, если Co^{2+} в высоком спине и Co^{3+} в конфигурации низкого спина ($S = 0$). Для спиновых структур C2 (C7) магнитные моменты в триадах 3-1-3 упорядочены антиферромагнитно, а порядок триады вдоль оси c является ферромагнитным. Магнитный момент Co^{2+} в позиции 2 антиферромагнитно выровнен относительно позиции 1 и ферромагнитно относительно моментов в позиции 3. Спиновая конфигурация C9 отличается только тем, что две триады каждого типа ориентированы противоположно. Спиновые конфигурации C2 (C7) соответствуют экспериментально найденным в исследовании NPD. [59],

Железный людвигит. *Антиферромагнитное упорядочение в триаде 3-1-3 ($\uparrow\downarrow\uparrow$).* В Fe_3VO_5 , внутри спиновой лестницы 3-1-3, обменные взаимодействия I_1 , I_2 и I_7 - все имеют упорядоченный тип, что приводит к образованию антиферромагнитно связанных ферромагнитных цепей 1-1 и 3-3, вытянутых вдоль оси c . Никаких фрустраций обменных взаимодействий в данной квадратной спиновой решетке нет. Результирующая коллинеарная спиновая конфигурация в спиновой лестнице 3-1-3 удовлетворяет требованию локального минимума обменной энергии и совпадает с тем, что экспериментально установлено из нейтронографических измерений [16, 13].

Ферромагнитное упорядочение в триаде 4-2-4 ($\uparrow\uparrow\uparrow$). В пределах спиновой лестницы 4-2-4 отрицательное обменное взаимодействие I_{11} требует разделения кристаллографических позиций 4с на шесть магнитных подрешеток (2а, 2d, 4а, 4b, 4с, 4d) [112]. Наименьшее межюнное расстояние 2,61 Å соответствует ионной паре Fe^{2+} - Fe^{3+} расположенной в позициях 2а-4а и 2d-4d. Рассматривая номера ближайших соседей $z = 2$, сильно взаимодействующий путь спинового обмена задается антиферромагнитными спиновыми цепями 4а-4с, 4b-4d ($2 \cdot I_{11} = -10.58$ К). Это сопровождается удвоением магнитной ячейки вдоль оси c . В спиновой лестнице 4-2-4 все октаэдры FeO_6 связаны через ребра, разделяющие атомы, ведущие к дополнительной диагональной суперобменной траектории ближайших соседей ($2 \cdot I_{10} = -7.16$ К) с углом связи $\theta = 162^\circ$. Совместное действие этих двух суперобменных взаимодействий определяет ферромаг-

нитное расположение спинов в триаде 4-2-4 и антиферромагнитное расположение вдоль оси c . В Fe_3VO_5 относительно слабое положительное внутрицепное взаимодействие $\text{Fe}2\text{-Fe}2$ (I_4) и отрицательные межцепные взаимодействия $\text{Fe}2\text{-Fe}4$ (I_6) фрустрированы. Полученное таким образом наиболее выгодное упорядочение спинов соответствует конфигурации S1 и экспериментам группы Борде [13].

Антиферромагнитное упорядочение в триаде 4-2-4 ($\uparrow\downarrow\uparrow$). Межцепочечное SE взаимодействие $\text{Fe}2\text{-Fe}4$ I_6 накладывает антиферромагнитное упорядочение вдоль триады 4-2-4, в то время как диагональное обменное взаимодействие $\text{Fe}2\text{-Fe}4$ I_{10} благоприятствует ферромагнитному упорядочению спинов в триаде. Конкуренция между этими AF-взаимодействиями приводит к антиферромагнитной спиновой конфигурации S3, приводящей к фрустрации обменных взаимодействий I_4 и I_{10} . Отрицательное внутрицепное обменное взаимодействие $\text{Fe}4\text{-Fe}4$ (I_{11}) поддерживает антиферромагнитный порядок вдоль оси c , образуя антиферромагнитно связанные антиферромагнитные цепи. Такая конфигурация спина была предложена группой Атфильда в экспериментальной работе [16]. Упорядоченные суперобменные взаимодействия (т.е. поддерживающие заданную спиновую структуру) и фрустрирующие перечислены в [112].

Расположение димеров в триаде 4-2-4 ($\uparrow\downarrow\downarrow$). Спиновая конфигурация S5 с ферромагнитным порядком в димерах $\text{Fe}4a\text{-Fe}2a$ ($\text{Fe}4d\text{-Fe}2d$) заслуживает внимания. Магнитный момент третьего иона $\text{Fe}4b$ ($\text{Fe}4c$) антипараллелен магнитному моменту димеров [112]. Ферромагнитные димеры (I_6 фрустрированная связь) образуют зигзагообразную двуногую лестницу вдоль оси c . Антиферромагнитная связь между димерами вдоль оси c явно способна удовлетворить сильную диагональную связь I_{10} , но не антиферромагнитные взаимодействия I_{10} и I_{11} между одним ионом железа $\text{Fe}4b$ ($\text{Fe}4c$) и димером $\text{Fe}4a\text{-Fe}2a$ ($\text{Fe}4d\text{-Fe}2d$). В результате спиновая конфигурация характеризуется огромными фрустрациями суперобменных взаимодействий. Такая конфигурация спина является нестабильной, и при наличии более сильных взаимодействий, например, от спиновой лестницы 3-1-3 (I_3 , I_8 и I_9), могут возникать спиновые наклоны $\text{Fe}4b$ и $\text{Fe}4c$ относительно магнитного момента димера $\text{Fe}4\text{-Fe}2$. Такая неколлинеарная спиновая конфигурация ранее рассматривалась в рамках подхода функционала плотности, где было установлено, что вращение спина Fe^{3+} составляет $\sim 80^\circ$ относительно спина димеров [89]. Как для конфигураций спинов AF ($\uparrow\downarrow\uparrow$), так и для D ($\uparrow\uparrow\downarrow$) фрустрации обменных взаимодействий значительно увеличены по сравнению с конфигурацией спинов F ($\uparrow\uparrow\uparrow$), что видно из графических представлений, показанных в последнем столбце [112].

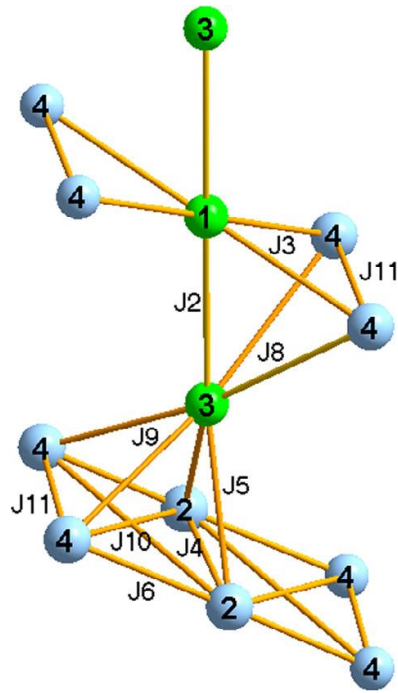


Рисунок 67. Суперобменные взаимодействия между спиновыми лестницами 3-1-3 и 4-2-4 в структуре людвиговитов. 2D спиновая решётка треугольника, построенная ионами M1 и M4, потенциально разрушается, если все связи антиферромагнитны. Магнитный ион M3 находится на вершине двух многогранников. В Fe_3VO_5 , где все связи I_5 , I_8 и I_9 отрицательны, это приводит к трёхмерной фрустрированной магнитной структуре.

Следующим физически важным результатом является то, что для всех рассмотренных коллинеарных спиновых конфигураций, которые были построены в соответствии с неприводимыми представлениями τ_7 (τ_3) и τ_6 упорядоченные (поддерживающие дальний порядок) и неупорядоченные (фрустрированные) магнитные связи между лестницами 3-1-3 и 4-2-4 равны по величине и компенсируют друг друга. Действительно, геометрические спиновые фрустрации в людвигитах проистекают из топологических особенностей кристаллической структуры, где трёхмерная сеть суперобменного взаимодействия между спиновыми лестницами через M1 (I_3) и M3 (I_5 , I_8 и I_9) ионами образована треугольниками (Рисунок 67). В Fe_3VO_5 все эти взаимодействия являются антиферромагнитными. Для такой системы нельзя построить основное состояние с полностью скомпенсированными связями. Основное состояние вырождено и не соответствует минимуму энергии взаимодействия каждой спиновой пары. Невозможность минимизировать энергию на всех магнитных связях приводит к сильным фрустрациям между лестницами в Fe_3VO_5 .

При наличии таких сильных магнитных фрустраций дальний порядок должен устанавливаться при низких температурах или быть полностью подавленным. Однако можно наблюдать относительно высокотемпературное упорядочение дальнего порядка, поэтому эффекты фрустрации на самом деле подавляются. Один из способов предусмотреть такое подавление состоит в

том, что магнитная система может быть разделена на две подсистемы с ортогональным расположением спинов. Отсутствие фрустраций в расположении ортогональных спинов приводит к разделению в магнитных подсистемах, экспериментально наблюдаемых в Fe_3VO_5 . Каждая из подсистем имеет относительно высокую критическую температуру ($T_{N1} = 110$, $T_{N2} = 74$ К). Можно предположить, что такой необычной магнитной структуре благоприятствуют магнито-кристаллическая анизотропия и взаимодействия Дзялошинского-Морири.

Кобальтовый людовигит. Как видно из [112] вклад FM в суперобменные взаимодействия возрастает в Co_3VO_5 , что приводит к увеличению положительных внутрицепных взаимодействий 1-1, 2-2 и 3-3 ($I_1 = I_4 = I_7 = +1.16$ К для Fe_3VO_5 и 3,5 К для Co_3VO_5) и уменьшение отрицательных межцепных I_3, I_6, I_9 . Основным эффектом является изменение знака суперобменного взаимодействия между магнитными ионами Co2 и Co3 ($I_5 = -5,7$ К для Fe_3VO_5 и 1,88 К для Co_3VO_5). Если все ионы кобальта находятся в высокоспиновом состоянии (спиновая конфигурация C5), то сильные отрицательные межлестничные I_8, I_9 и внутри лестничные (I_6, I_{10}) суперобменные взаимодействия определяют магнитный порядок в системе. Эти взаимодействия наряду с положительными внутрицепочечными взаимодействиями I_1, I_4 , а также I_7 образуют ферромагнитно связанные ферромагнитные цепи в спиновой лестнице 3-1-3, а антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепи в спиновой лестнице 4-2-4 распространяются вдоль оси c . Взаимодействия Co1-Co3 (I_2) и Co4-Co4 (I_{11}) - суперобменные внутри спиновых лестниц, которые не могут скомпенсировать заданную спиновую конфигурацию. В то же время нет никаких фрустраций обменных взаимодействий между спин-лестницами (Таблица 41 C5).

Таблица 41. Суперобменные интегралы $z \cdot I$ (К) для Co_3VO_5 , z обозначает количество pp взаимодействующих с суперобменом I . Стрелки показывают взаимное направление магнитных моментов в соответствии с конфигурациями спинов C5 и C2 (C7). Упорядоченная и фрустрированная связь выделены жирным и курсивом соответственно.

Конфигурация спинов C5				
	1↑	2↑	3↑	4↓
1↑	+7.0		-5.78	-18.0
2↑		+7.0	+7.52	-20.86
3↑	-2.89	+3.76	+7.8	-18.16
4↓	-9.0	-10.43	-18.16	<i>-10.9</i>
Конфигурация спинов C2 (C7)				
	1↓	2↑	3↑	4
1↓	+7.0		-5.78	
2↑		+7.0	+7.52	
3↑	-2.89	+3.76	+7.8	
4				

Интересно, что если Co^{3+} в позиции 4 является немагнитным (низкоспиновое состояние), тогда для всех спиновых структур (C2 (C7) и C9) нет никаких фрустрированных суперобменных взаимодействий (Таблица 41 C2 (C7)). Действительно, все взаимодействия, в том числе и отрицательные, становятся упорядоченными. В результате упорядочение спинов в спиновой лестнице 3-1-3 является антиферромагнитным вдоль триады ($\uparrow\downarrow\uparrow$) и ферромагнитным вдоль оси c . Эти триады ферромагнитно связаны друг с другом через $\text{Co}2$. Полученная коллинеарная спиновая конфигурация совпадает с найденной экспериментально [59]. Основным выводом заключается в том, что фрустрации суперобменных взаимодействий, существующих в Co_3VO_5 для высокоспинового состояния Co^{3+} , гасятся для состояния низкого спина, вызывая дальний порядок.

Сравнение с экспериментальными измерениями намагниченности. Fe_3VO_5 если магнитное поле приложено вдоль оси a , гистерезисный цикл открывается при T_{N2} как и ожидалось для ферромагнитного порядка подрешеток Fe3 и Fe1. Однако, коэрцитивное поле увеличивается, а остаточная намагниченность уменьшается с понижением температуры (Рисунок 68а). В $T = 30$ К M_r и коэрцитивная сила становится равной нулю, указывая на то, что система переходит в антиферромагнитную фазу (AFM2) (вставка в Рисунок 68а). Остаточная намагниченность $M_r(T_{N2}) = 0.16 \mu_B/\text{f. u.}$, находится в резком расхождении со значением $M_r = 2.36 \mu_B/\text{f. u.}$ выведенным из данных ПДН [13], Результаты теоретико-группового анализа могут помочь решить эту проблему. Согласно магнитному представлению τ_3 соседние спиновые лестницы 3-1-3 и 3'-1'-3' имеют антиферромагнитную связь, что приводит к нулевому магнитному моменту на элементарную ячейку. Малая величина экспериментального магнитного момента M_r показывает, что в диапазоне температур $30 < T < T_{N2}$ наблюдается небольшой наклон результирующих магнитных моментов 3-1-3 и 3'-1'-3' спиновых лестниц. Ниже $T = 30$ К эти магнитные моменты упорядочены антиферромагнитно, что приводит к нулевому остаточному магнитному моменту на элементарную ячейку. На наш взгляд, основное состояние в Fe_3VO_5 является антиферромагнитным (AFM2) и состоит из двух практически независимых ортогональных подсистем.

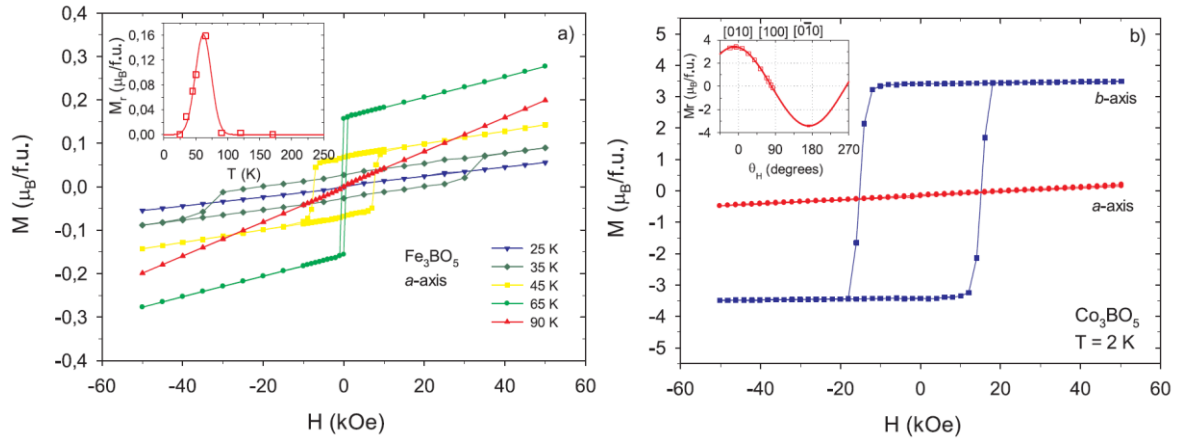


Рисунок 68. а) Петли гистерезиса монокристалла Fe_3BO_5 как функция температуры с H приложенным вдоль оси a . Вставка: остаточная намагниченность M_r в зависимости от температуры. б) Петли гистерезиса монокристалла Co_3BO_5 в $T = 2$ K, H приложено вдоль осей b и a . На вставке показано изменение остаточной намагниченности M_r как функция вращения вокруг оси c (θ_H).

При ортогональном расположении спиновых лестниц 3-1-3 и 4-2-4 магнитная связь между лестницами 3-1-3 и 3'-1'-3' эффективна, и, следовательно, можно установить дальний порядок из-за других слабых взаимодействий, таких как взаимодействия Дзялошинского-Морри или взаимодействия супер-суперобмена $M - O - B - O - M$ (I_{SSE}) с длиной связи, определяемой межионным расстоянием $O - O$ в BO_3 группа (2,39-2,41 Å) (Рисунок 69). Недавние исследования $BiCoO_3$ [113], $A_2Cu(PO_4)_2$ ($A = Ba, Sr$) [114], $RMnO_3$ ($R = La, Pr, Nd$) [115] показали, что SSE взаимодействия важны для понимания размерности магнитных свойств. Сила $M - O - \dots - O - M$ спинового обмена в первую очередь регулируется $O - \dots - O$ расстоянием и $\angle M - O - \dots - O$ углами и становится незначительной, когда $O - \dots - O$ контакт длиннее, чем расстояние Ван-дер-Ваальса (т.е. 2,8 Å). Потенциально слабая SSE может играть важную роль при низких температурах и при наличии конкурирующих SE взаимодействий.

Высокая анизотропия с лёгкой осью намагничивания (ось b) является основной характеристикой Co_3BO_5 [106]. Если внешнее поле приложено вдоль оси b , петли гистерезиса открыты, с остаточной намагниченностью $M_r = 3.4(1) \mu_B/f.u.$ или же $\sim 1.1 \mu_B/Co$ (Рисунок 68б). Остаточная намагниченность M_r как функция угла поворота вокруг оси c (θ_H) отображается на вставке (Рисунок 68b). Как угол между приложенным полем и осью b увеличивает коэрцитивное поле, увеличивается, и петля гистерезиса превращается в линейную зависимость, с M_r уменьшающимся до нуля. Это указывает на антиферромагнитное расположение магнитных моментов кобальта вдоль оси a . Значение M_r полученное из магнитных измерений, хорошо согласуются с $1,4 \mu_B/Co$ выведенным из ПДН [59].

Для Co_3VO_5 есть три возможные конфигурации вращения, как указано выше. Предположение, что все ионы кобальта находятся в высокоспиновом состоянии (спиновая конфигурация $C5$), даёт остаточный магнитный момент $2 \mu_B / \text{f.u.}$, что гораздо меньше, чем наблюдается. Для спиновых конфигураций $C2$ ($C7$) и $C9$ (низкоспиновое состояние ионов $\text{Co}4$) остаточные магнитные моменты равны $3 \mu_B / \text{f.u.}$ и $0 \mu_B / \text{f.u.}$, соответственно. Первое значение хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, мы заключаем, что основное магнитное состояние Co_3VO_5 является ферримагнитным, соответствующим конфигурации спина $C2$ ($C7$) с магнитными моментами, ориентированными вдоль b -ось.

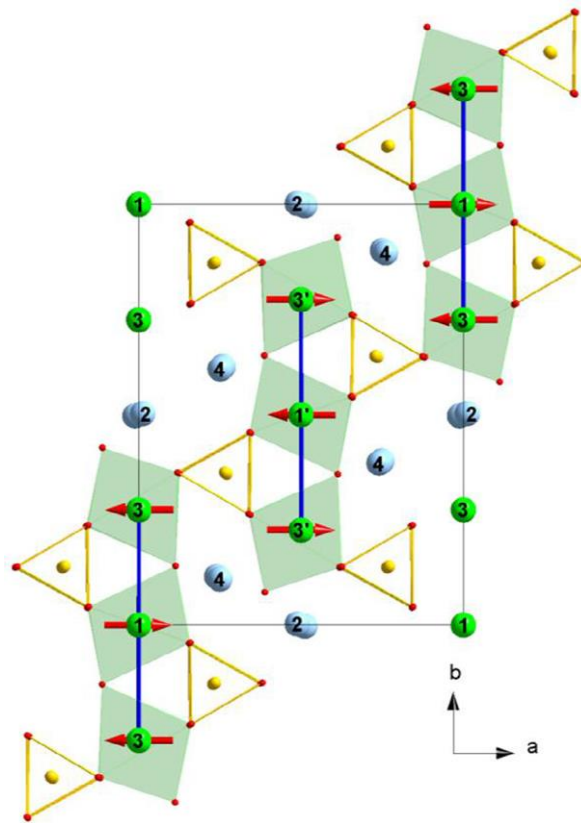


Рисунок 69. Супер-суперобменные взаимодействия между двумя типами лестниц $3-1-3$ и $3'-1'-3'$ в элементарной ячейке Fe_3VO_5 . Треугольники обозначают группы VO_3 . Направления магнитного момента соответствуют неприводимым представлениям τ_3 с нулевым магнитным моментом на элементарную ячейку.

Магнитные плоскости bc , образованные спиновыми лестницами $3-1-3$, опосредованными ионами $\text{Co}2$, пространственно разделены вдоль оси a VO_3 группами и немагнитными ионами $\text{Co}4$. Слабость магнитной связи через узел 4 на самом деле приводит к пространственному переходу от 3D к квази-2D. В этом случае супер-суперобменные взаимодействия $\text{Co}^{2+}\text{-OVO-Co}^{2+}$ могут способствовать возникновению дальнего порядка. Супер-суперобменное взаимодействие $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$ между двумя Co^{2+} в соседстве с плоскостями bc через e_g -орбитали промежуточного низкоспинового Co^{3+} появляется только в теории возмущений четвёртого порядка

$I_{SSE} \sim t^4/U^3$ и намного слабее стандартного вклада Андерсона для двух соседних спинов $I_{SE} \sim t^2/U$, где t - эффективное скачкообразное движение катионов через промежуточные кислородные орбитали и U является внутриатомным кулоновским взаимодействием для Co d -электронов.

2.2.6. Котоиты $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$

В последние годы большое внимание уделяется соединениям с геометрическими магнитными фрустрациями, поскольку они обладают интересными магнитными свойствами и состояниями (спиновое стекло, спиновая жидкость и спиновый лёд) [116, 117, 118, 119], Характерной особенностью этих соединений является наличие в структуре треугольных или тетраэдрических групп, которые связаны между собой. Оксидбораты $M_3V_2O_6$ ($M = Co, Ni$ или Mn) со структурой котоита [120, 121] содержат структурные элементы, дающие предпосылки для возникновения интересных магнитных свойств: в их структуре имеются треугольные группы, соединённые в ленты. В 1960-х годах были получены котоиты, где металлические ионы – это кобальт и никель. Все три соединения являются антиферромагнетиками, и несмотря на то, что они являются изоструктурными, их магнитные свойства различны [121], Первые исследования проводились на порошковых образцах. Было обнаружено, что $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$ имеют один магнитный фазовый переход при 49 и 30 К соответственно, тогда как $Mn_3V_2O_6$ по-видимому, характеризуется двумя магнитными переходами при 55 и 35 К. [122] Магнитные структуры $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$ были изучены в работах [120, 121]. Было установлено, что их магнитная ячейка больше, чем кристаллографическая, в четыре раза. Однако авторы не были полностью убеждены в своих выводах. Интересной особенностью $Ni_3V_2O_6$ является близость его парамагнитной температуры Кюри (5 К) к нулю, что может указывать на конкуренцию между ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями, тогда как парамагнитная температура Кюри $Co_3V_2O_6$ вполне типична для антиферромагнетика (63 К). Парамагнитная температура Кюри $Mn_3V_2O_6$ превышает температуру Нееля в шесть раз, что может свидетельствовать о наличии сильных фрустраций в системе. Однако данных, приведённых в [120, 121] недостаточно для определения магнитной структуры $Ni_3V_2O_6$ и понимания возникновения магнитного порядка в этом соединении.

Температурные зависимости намагниченности характерны для коллинеарного антиферромагнетика с осью лёгкого намагничивания, направленной вдоль для оси a $Ni_3V_2O_6$ и вдоль оси c для $Co_3V_2O_6$. В $Co_3V_2O_6$, в отличие от $Ni_3V_2O_6$, существует сильная анизотропия намагниченности как выше, так и ниже температуры магнитного фазового перехода. Намагниченности вдоль осей a и b уменьшаются с уменьшением температуры ниже T_N , в отличие от случая клас-

сического двухподрешеточного антиферромагнетика, намагниченность которого не изменяется при измерениях, перпендикулярных лёгкой оси.

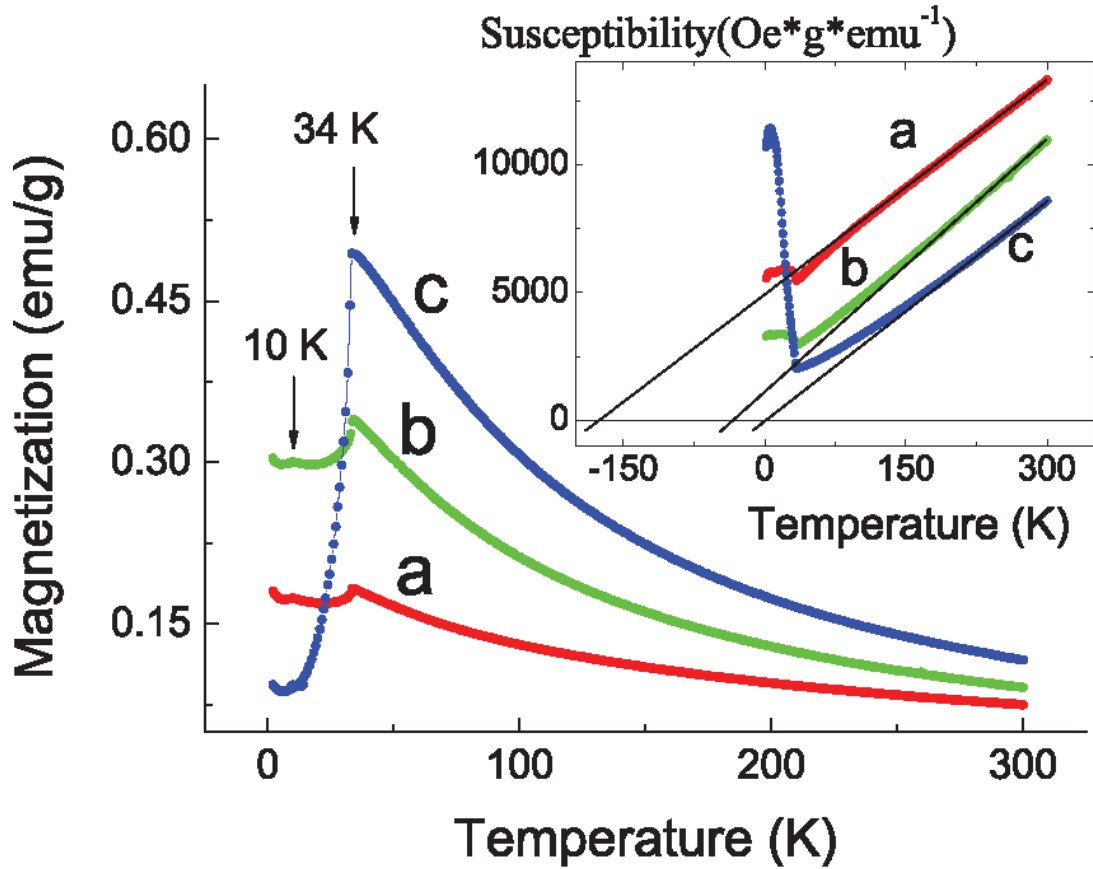


Рисунок 70. Температурные зависимости намагниченности $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ вдоль осей a , b и c в поле 1 кЭ. Вставка показывает температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости.

Вставки (Рисунок 70 и Рисунок 71) показывают температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для трёх предпочтительных направлений в кристаллах.

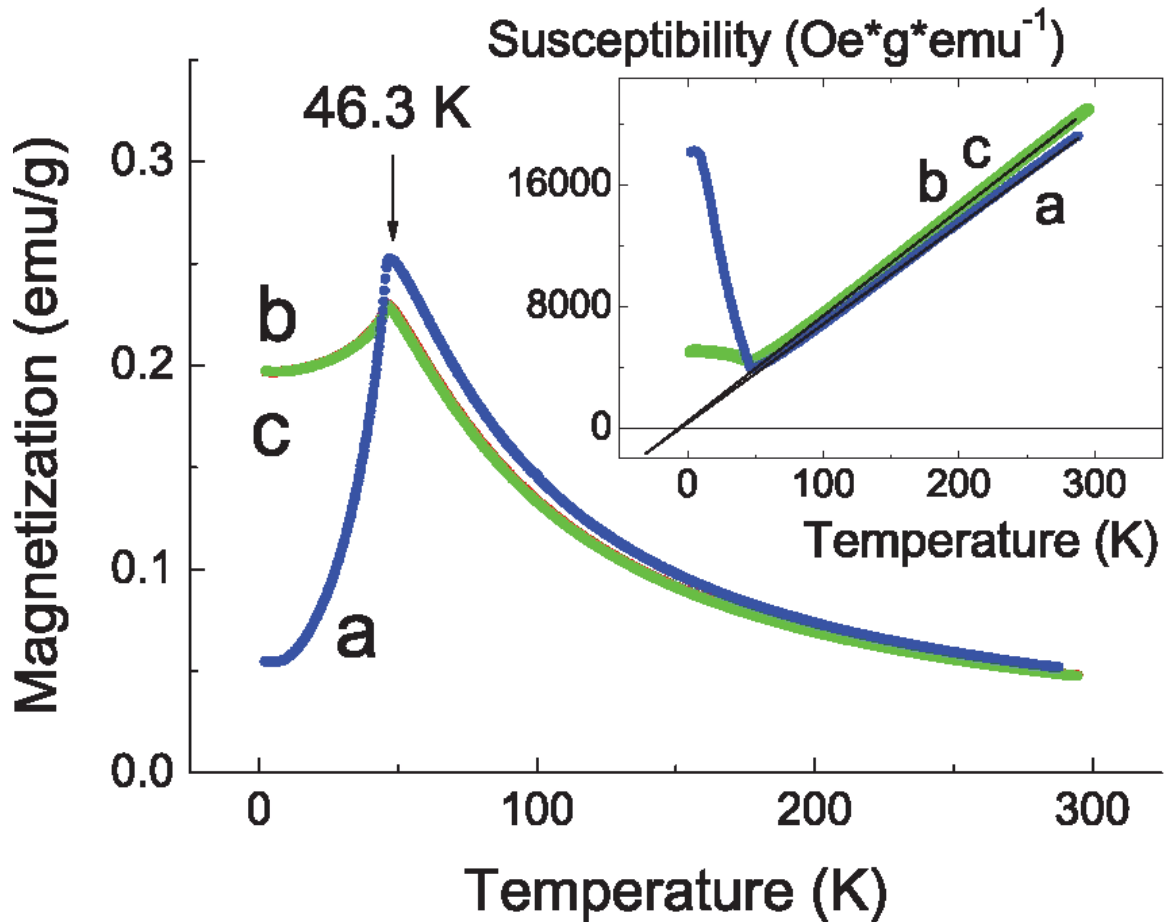


Рисунок 71. Температурные зависимости намагниченности $Ni_3V_2O_6$ вдоль осей a , b и c в поле 1 кЭ. Вставка показывает температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости.

Для анализа магнитных структур и оценки обменных взаимодействий и температур Кюри кристаллов $Ni_3V_2O_6$ и $Co_3V_2O_6$, мы применили простую модель косвенной связи [92, 93] основанную на теории косвенного взаимодействия Андерсона [94], Завадского [123] и Еремина [95],

В рамках модели косвенной связи структура кристаллов может быть охарактеризована следующими интегралами косвенного обменного взаимодействия относительно заполнения отдельных катионных орбиталей и допускаемой симметрии решётки косвенных связей J_{ij} , где i и j - номера неэквивалентных кристаллографических позиций для магнитных ионов и α - угол косвенной связи между магнитными ионами.

Рассчитанные интегралы обмена для $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$

$$\begin{aligned}
 J_{11} &= 0 \\
 J_{12}^{95} &= J_{22}^{93} = \frac{4}{3}bcJ^{in} = 6,2 \text{ К} \\
 J_{12}^{114} &= \frac{2}{3}b_cJ^{in} \sin 114^\circ = 2,8 \text{ К} \\
 J_{22}^{124} &= -\frac{8}{9}b^2U|\cos 124^\circ| = -6.2 \text{ К}
 \end{aligned} \tag{73}$$

Рассчитанные обменные интегралы для $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ находятся:

$$\begin{aligned}
 J_{11} &= 0 \\
 J_{x12}^{95} &= \frac{1}{9}\left(\frac{16}{3}bcJ^{in} + 2c^2J^{in}\right) = 3,6 \text{ К} \\
 J_{y12}^{95} &= -\frac{1}{9}\left(\frac{32}{3}bcU\right) = -9,1 \text{ К} \\
 J_{22}^{88} &= \frac{1}{9}\left(\frac{16}{3}bcJ^{in} + 2c^2J^{in}\right) = 3,6 \text{ К} \\
 J_{12}^{110} &= \frac{1}{9}\left(\frac{8}{3}b_cJ^{in} + c^2J^{in}\right) \sin 110^\circ = 3,3 \text{ К} \\
 J_{x22}^{125} &= \frac{1}{9}\left(-\frac{32}{9}b^2U + bcJ^{in}\right)|\cos 125^\circ| = -3,1 \text{ К} \\
 J_{y22}^{125} &= \frac{1}{9}\left(-\frac{32}{9}b^2U - 2c^2U\right)|\cos 125^\circ| = -3,9 \text{ К}
 \end{aligned} \tag{74}$$

Здесь, b и c - параметры переноса электронов, являются квадратами коэффициентов смешения лиганд-катион для σ и π связей (значения этих параметров - $b = 0,02$ и $c = 0,01$); U (Ni^{2+}) = 2,7 эВ; U (Co^{2+}) = 3,3 эВ - энергия возбуждения катион-лиганд; J^{in} (Ni^{2+}) = 2 эВ; а также J^{in} (Co^{2+}) = 2,2 эВ является интегралом внутриаомного обменного взаимодействия.

Таблица 42. Обменные взаимодействия между подрешётками в кристалле $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Фрустрированные (разупорядочивающие) взаимодействия показаны жирным шрифтом.

$Z_{ij}J_{ij}$ (К)	A1 (2a) ↓	A2 (2a) ↑	A3 (4f) ↓	A4 (4f) ↑	A5 (4f) ↓	A6 (4f) ↑
A1 (2a) ↓	0	0	+12.4	+5.6	+12.4	+5.6
A2 (2a) ↑	0	0	+5.6	+12.4	+5.6	+12.4
A3 (4f) ↓	+12.4	+5.6	0	-24.8	+6.2	0
A4 (4f) ↑	+5.6	+12.4	-24.8	0	0	+6.2
A5 (4f) ↓	+12.4	+5.6	+6.2	0	0	-24.8
A6 (4f) ↑	+5.6	+12.4	0	+6.2	-24.8	0

Как видно из обменных интегралов J_{12}^{95} и J_{22}^{125} для $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, они зависят от направления косвенной связи, что не наблюдается в $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$. В наших расчётах это связано с тем, что, в отличие от иона Ni^{2+} , ионы Co^{2+} имеют разные заполнения xz - и yz -орбиталей. Сначала рассмот-

рим простейший случай, предполагающий, что магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. В таком случае у нас есть шесть магнитных подрешёток, связанных обменными взаимодействиями (Таблица 42 и Таблица 43) для кристаллов $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, соответственно.

Таблица 43. Обменные взаимодействия между подрешётками в кристалле $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$.

$Z_{ij}J_{ij}$ (К)	A1 (2a) \uparrow	A2 (2a) \downarrow	A3 (4f) \downarrow	A4 (4f) \uparrow	A5 (4f) \downarrow	A6 (4f) \uparrow
A1 (2a) \uparrow	0	0	-5.5	+3.3	-5.5	+3.3
A2 (2a) \downarrow	0	0	+3.3	-5.5	+3.3	-5.5
A3 (4f) \downarrow	-5.5	+3.3	0	-14.2	+3.6	0
A4 (4f) \uparrow	+3.3	-5.5	-14.2	0	0	+3.6
A5 (4f) \downarrow	-5.5	+3.3	+3.6	0	0	-14.2
A6 (4f) \uparrow	+3.3	-5.5	0	+3.6	-14.2	0

Стрелки указывают магнитную структуру, задаваемую обменными взаимодействиями (см. также Рисунок 72). Фрустрирующие (разупорядочивающие) взаимодействия в $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ показаны красным цветом. Для кристалла $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, в цепях треугольных групп магнитные моменты ориентированы аналогично (Рисунок 72a).

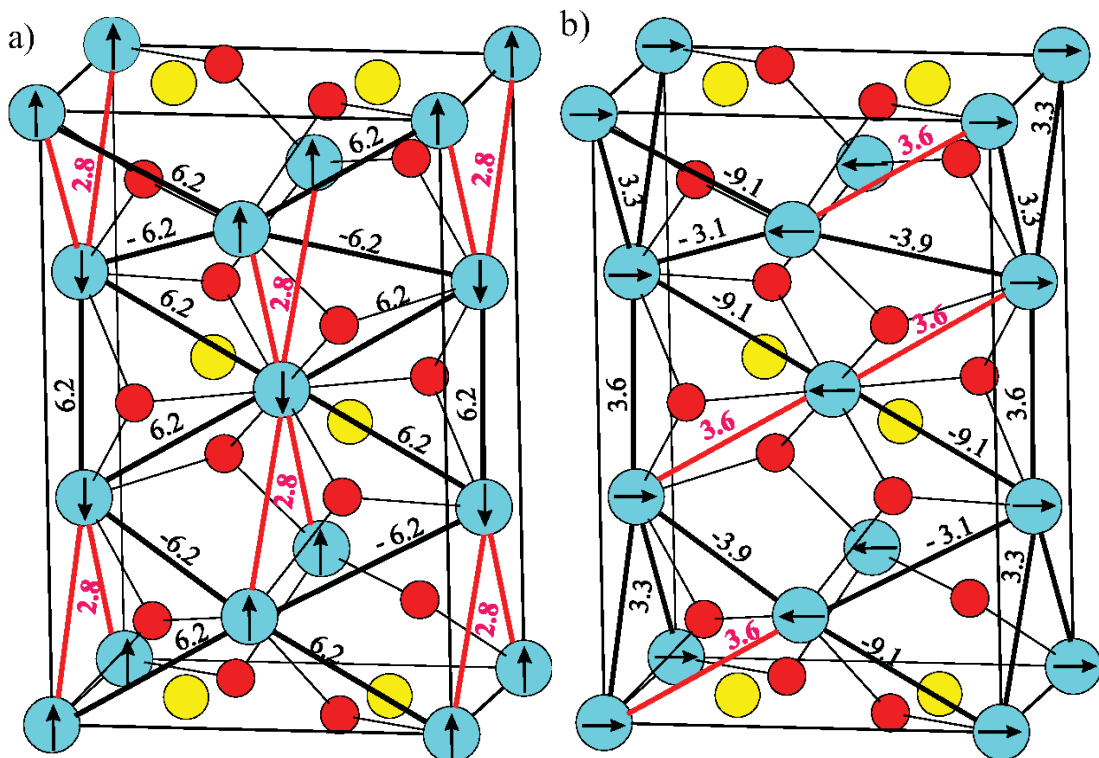


Рисунок 72. Возможная магнитная структура (a) $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и (b) $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Стрелки указывают направление магнитных моментов. Вычисленные расчётные интегралы между магнитными ионами показаны жирным, фрустрирующие (разупорядочивающие) взаимодействия показаны красным цветом.

Направление магнитных моментов цепочек относительно друг друга определяется конкурирующими обменными взаимодействиями $J_{22}^{124} = -6.2$ К и $J_{12}^{114} = 2.8$ К с последним фрустрирующим. Конкуренция этих взаимодействий, по-видимому, объясняет почти нулевую парамагнитную температуру Кюри. Согласно данным, приведённым в [78, 68], магнитная ячейка в этом кристалле больше кристаллографической ($2a \times 2b \times c$) в четыре раза. Предполагая, что направления магнитных моментов в цепочках треугольников ориентированы так (Рисунок 73), мы увидим, что магнитный порядок на диагонали $(a, b, 0)$ определяется обменным взаимодействием J_{22}^{124} и в направлениях $(a, -b, 0)$ уравнением J_{12}^{114} . Магнитная ячейка в этом случае совпадает с полученной экспериментально [78, 68].

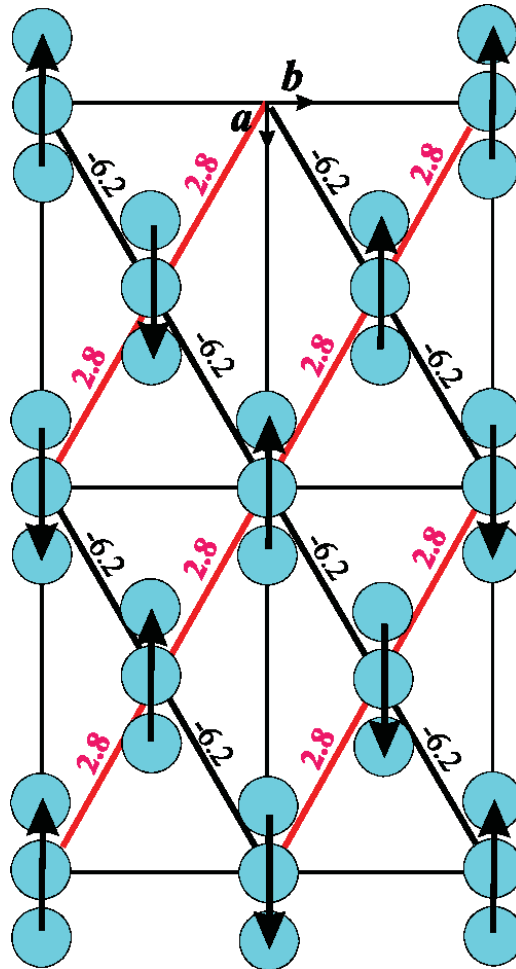


Рисунок 73. Магнитная ячейка $Ni_3V_2O_6$. Стрелки указывают магнитные моменты в цепочках.

При выборе магнитной ячейки, совпадающей с кристаллографической в $Co_3V_2O_6$, мы не учитываем, что обменные интегралы зависят от направления косвенной связи, так как при таком выборе, из-за суммирования по ближайшим соседям, эти взаимодействия усредняются. Поскольку магнитные обменные взаимодействия в соединении $Co_3V_2O_6$ зависят от направления связи (Рисунок 72b), шесть магнитных подрешёток, по-видимому, недостаточны для правильного описания магнитной структуры. Адекватный выбор магнитной ячейки и построение маг-

нитной структуры $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ кажутся довольно сложными, поскольку, за исключением магнитного обменного взаимодействия J_{12}^{95} , все остальные сопоставимы по значению и, благодаря особенностям кристаллической структуры, магнитные моменты не могут быть ориентированы так, чтобы не возникало конкурирующих обменных взаимодействий.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности кристаллов $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ показали, что, в отличие от $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ проявляет сильную анизотропию магнитных свойств в зависимости от кристаллографического направления [7]. Кроме того, направления оси лёгкого намагничивания различны: в $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ оно совпадает с осью a , а в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, с осью c . Кроме того, имеется незначительная особенность кривых намагничивания кристалла $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ при 10 К, которая ранее не наблюдалась [78]. Мы объясняем эту аномалию фазой спин-переориентации; однако, чтобы проверить нашу гипотезу, нужны дальнейшие исследования удельной теплоёмкости и магнитной структуры кристалла $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ [7].

По результатам нашего расчёта наиболее сильные обменные взаимодействия в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$, т.е. J_{y12}^{95} , происходят в плоскости ac (Рисунок 72b). Поскольку эти взаимодействия ферромагнитны, в цепях треугольных групп (Рисунок 44) обменные взаимодействия J_{x12}^{95} и J_{22}^{88} конкурируют друг с другом и, поскольку они имеют одинаковые значения, ориентация магнитных моментов будет зависеть и от других обменных взаимодействий. Гипотеза о конкуренции обменных взаимодействий J_{x12}^{95} и J_{22}^{88} может быть подтверждена величиной парамагнитной температуры Кюри в направлении c , очень близкой к нулю. Поскольку в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ все обменные взаимодействия, за исключением одного, почти идентичны, мы можем предположить, что магнитная структура определяется тонким балансом между этими взаимодействиями, и при уменьшении температуры могут быть важны косвенные обменные взаимодействия Co-O-V-O-Co . Следовательно, может произойти фазовый переход переориентации спинов при 10 К.

Для установления магнитной структуры и механизмов фазового перехода требуются дополнительные экспериментальные магнитные исследования при разных температурах и исследования удельной теплоёмкости.

2.2.7. Выводы к главе

Проведён полуэмпирический расчёт косвенных обменных взаимодействий для $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{VO}_5)_2$. Поскольку ионы германия и никеля располагаются разупорядочено в позиции 4g могут образовываться области насыщенные германием или никелем, что будет существенно влиять на магнитное упорядочение из-за конкурирующих обменных взаимодействий. В областях, насыщенных германием вероятнее всего возникнет ферромагнитное упорядочение, а в об-

ластях насыщенных никелем антиферромагнитное упорядочение. Существование таких областей может приводить к возникновению обменного смещения петель гистерезиса, что наблюдалось в эксперименте.

В результате расчёта обменных взаимодействий в людовигите Cu_2MnVO_5 установлено, что в системе существует значительная конкуренция обменных взаимодействий, ряд обменных взаимодействий близки к нулю. Фрустрации в магнитной системе могут привести к разбиению магнитной системы на подсистемы, а наличие почти нулевых взаимодействий может привести к тому, что одна из подрешёток или подсистем будет слабо связана с остальными или не полностью упорядочена. Экспериментальные данные дифракции нейтронов выполненные позже подтвердили наши выводы, магнитная система распалась на две подсистемы, магнитные моменты которых ориентированы под углом 60 градусов относительно друг друга. Магнитный момент иона меди в позиции 1, обменные связи с которым близки к нулю, составляет около 0,5, что вероятно свидетельствует о его неполном упорядочении.

Проведён анализ возможных магнитных структур в рамках модели Андерсона Завадского для Cu_2FeVO_5 при различных распределениях 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.

В результате расчётов обменных интегралов в рамках модели косвенной связи для Ni_2MnVO_5 выявлены сильные конкурирующие антиферромагнитные взаимодействия, которые приводят к фрустрациям в магнитной структуре исследуемого соединения. Проведённый анализ обменных взаимодействий для $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{VO}_5$ показал, что усиливаются фрустрации в треугольных группах 3-4-3 и 1-4-1, что может приводить к неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3.

Проведено теоретическое исследование магнитных структур Fe_3VO_5 и Co_3VO_5 . Были рассмотрены различные коллинеарные спиновые структуры, включая ферромагнитное, антиферромагнитное и димерное расположение магнитных ионов в триаде 4-2-4. Установлено, что ферромагнитная спиновая конфигурация имеет наименьшую суммарную энергию среди рассмотренных и соответствует данным нейтронографии. В соединении Co_3VO_5 были рассмотрены два спиновых состояния Co^{3+} (низкоспиновое и высокоспиновое) и обнаружили, что фрустра-

ции обменных взаимодействий существуют, когда Co^{3+} ионы находятся в состоянии высокого спина и исчезают, когда Co^{3+} ионы находятся в состоянии низкого спина.

2.3. Первопринципные расчёты энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний

2.3.1. Особенности кристаллической структуры котоитов

Кристаллы $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ принадлежат к пространственной группе $R\bar{3}m$ (структура котоита) [121, 124]. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Магнитными ионами - ионы Ni, занимающие два неэквивалентных кристаллографических позиции 2a и 4f. Таким образом, в элементарной ячейке есть шесть магнитных ионов. Ионы никеля находятся в кислородных октаэдрах, а ионы бора находятся между кислородными октаэдрами. Структура котоита – Рисунок 74. Жирными линиями обозначены цепочки треугольных групп в плоскости bc . Структурной особенностью котоита является наличие лент, простирающихся вдоль оси b , которые образованы треугольными группами ионов Ni. Если обменные взаимодействия являются антиферромагнитными в треугольных группах, то это может вызвать фрустрации.

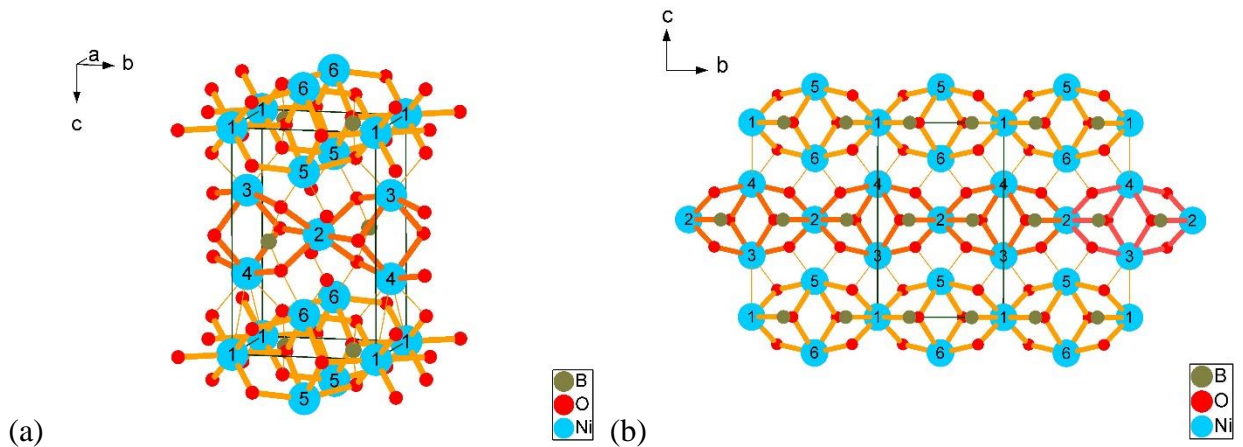


Рисунок 74. Элементарная ячейка структуры котоита: (а) вид в перспективе, (б) вид в плоскости bc . Жирные линии показывают треугольные группы в плоскости bc . Ионы 1, 2 принадлежат кристаллографической позиции 2a, ионы 3-6 принадлежат позиции 4f.

2.3.2. Параметры расчёта

Электронная структура была рассчитана с использованием метода FP-LAPW [125, 126]. Обменно-корреляционная энергия была рассчитана с использованием LSDA [127] и GGA-PBE [128] с дополнительными коэффициентами корреляции Хаббарда, описывающими локальное электрон-электронное отталкивание, связанное с 3d-зонами Ni (LSDA+U и GGA-PBE+U) [129, 130]. Электронная конфигурация атомов, использованная в наших расчётах, была для Ni: [Ar] 3d⁸ 4s², для В: [He] 2s² 2p¹, для О: [He] 2s² 2p⁴. Все расчёты проводились с использованием экспериментальных параметров решётки и атомных координат. Минимизация параметров решётки дала значения, очень близкие к экспериментальным [121] (разница составляет менее 1%), минимизация внутренних параметров не проводилась из-за их большого количества. Общая энергия была минимизирована с использованием набора 400 k -точек в полной зоне Бриллюэна элементарной ячейки ($a = 4.529 \text{ \AA}$, $b = 5.462 \text{ \AA}$, и $c = 8.436 \text{ \AA}$), значение 7,0 для $R_{mt}K_{max}$ было использовано для всех изученных конфигураций. Самосогласованные расчеты сходятся до 1 μRy . Радиусы МТ-сфер составляют 2,02 атомных единицы для Ni, 1,30 а.е. для В и О. Общая плотность состояний (DOS) была получена с использованием метода модифицированных тетраэдров Блехля и др. [131]. Мы использовали $U = 0.52 \text{ Ry}$ и $J = 0 \text{ Ry}$ в схемах LSDA+U и GGA-PBE+U.

2.3.3. Магнитная структура

Для анализа магнитного упорядочения необходимо определить суперобменные взаимодействия между ионами никеля в первой координационной сфере, между ближайшими соседями ионов никеля. В структуре котаита существует 4 типа обменных взаимодействий между парами магнитных ионов i и j в первой координационной сфере, I_n , где $n = 1 \div 4$ (Рисунок 75).

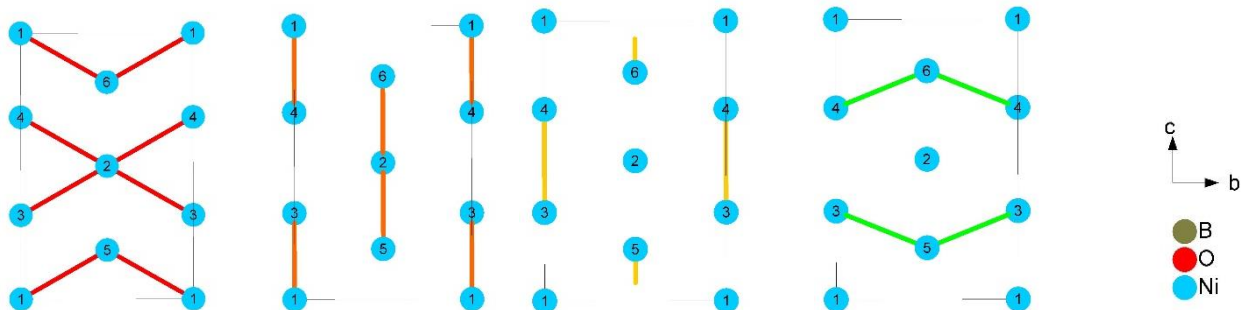


Рисунок 75. Различные типы обменных взаимодействий в элементарной ячейке котаита используются для расчёта модели.

Для определения величины обменных взаимодействий были выбраны 12 спиновых конфигураций, определяющих магнитную структуру (Таблица 44) в кристаллографической ячейке. Шесть из них являются ферромагнитными: a, d, e, f, k, l , пять являются антиферромагнитными: b, c, g, i, j , и одна ферромагнитной - h . Общий вид выражения полной энергии:

$$E_m = -\left(\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij} \langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle + e_0\right), \quad (75)$$

где $J_{15}, J_{16}, J_{23}, J_{24}, J_{32}, J_{42}, J_{51}, J_{61}$ - обмены I_1 типа, $J_{13}, J_{14}, J_{25}, J_{26}, J_{31}, J_{41}, J_{52}, J_{26}$ - обмены I_2 типа, $J_{34}, J_{56}, J_{43}, J_{65}$ - обмены I_3 типа, $J_{35}, J_{46}, J_{53}, J_{64}$ - обмены I_4 типа, остальные типы $J_{ij} = 0$.

Таблица 44. Энергии магнитных структур с выражениями и спиновыми конфигурациями.

Конф.	Ni ₁	Ni ₂	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅	Ni ₆	Выражение энергии	E (Ry)	ΔE	ΔE
									(10 ⁻⁵ Ry) набор А	(10 ⁻⁵ Ry) набор В
a	↑	↑	↓	↓	↓	↓	$8I_1 + 8I_2 - 8I_4 - 2I_3 - e_0$	-20232,282558	-2,7	-3,8
b	↓	↑	↓	↓	↑	↑	$8I_1 - 8I_2 + 8I_4 - 2I_3 - e_0$	-20232,282290	3,5	0
c	↓	↓	↓	↑	↑	↑	$-4I_1 - 4I_2 - e_0$	-20232,283478	0	0
d	↓	↑	↓	↓	↓	↑	$-4I_1 + 4I_2 - e_0$	-20232,283454	0	-1,8
e	↓	↑	↓	↑	↓	↓	$4I_1 - 4I_2 - e_0$	-20232,283846	0	-1,6
f	↓	↓	↓	↓	↓	↑	$4I_1 + 4I_2 - e_0$	-20232,283874	5,2	1,9
g	↓	↑	↑	↑	↓	↓	$-8I_1 + 8I_2 + 8I_4 - 2I_3 - e_0$	-20232,283070	3,1	0
h	↑	↑	↑	↑	↑	↑	$-8I_1 - 8I_2 - 8I_4 - 4I_3 - e_0$	-20232,283350	7,7	0
i	↓	↑	↑	↓	↓	↑	$-2I_3 - 8I_4 - e_0$	-20232,284331	-4,0	-2,9
j	↓	↑	↓	↑	↓	↑	$2I_3 - 8I_4 - e_0$	-20232,284653	0	0
k	↓	↓	↓	↓	↑	↑	$-2I_3 + 8I_4 - e_0$	-20232,282705	5,8	2,5
l	↑	↓	↑	↑	↑	↑	$-2I_3 - 8I_4 - e_0$	-20232,282929	0	-4,4

Поскольку число спиновых конфигураций для определения констант является избыточным, мы можем выбрать различные наборы конфигураций для определения I_n . Вычисленные I_n

значения для различных наборов спиновых конфигураций, так же как I_n значения, определенные в [122] с использованием полуэмпирического метода [92, 93, 94, 132] – Таблица 45. Разница между энергиями, рассчитанными из набора спиновых конфигураций A и B с использованием формулы (1) – Таблица 44. Обменные взаимодействия для разных наборов спиновых конфигураций очень близки (Таблица 45). Набор B дает наименьшее расхождение энергии E_m значений (Таблица 44).

Таблица 45. Сравнение значений косвенных обменных взаимодействий, полученных с использованием различных наборов полных энергий $Ni_3B_2O_6$ в рамках первой координационной сферы.

Набор спиновых конфигурации	I_1 (К)	I_2 (К)	I_3 (К)	I_4 (К)	e_0 (Ry)
Набор A конф. c, d, e, j, l	3,6	-0,2	-34,0	1,4	-20232,283650
Набор B конф. b, c, g, h, j	3,8	-0,1	-33,2	1,4	-20232,283667
Работа [122]	6,2	2,8	6,2	-6,2	-

Сильнейшим суперобменным взаимодействием является I_3 . Это взаимодействие внутри лент. В отличие от полуэмпирического расчета, это обменное взаимодействие является антиферромагнитным. Еще один обмен внутри треугольных лент, I_1 , является ферромагнитным и имеет меньший порядок величины. Обмены между лентами I_2 и I_4 – слабые, I_2 обмен почти нулевой.

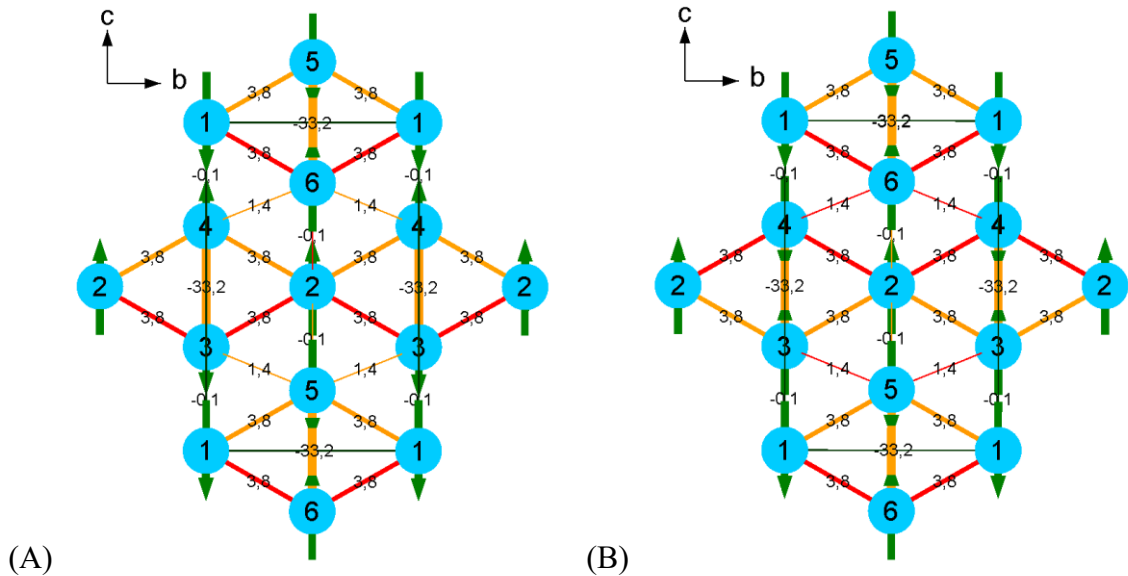


Рисунок 76. Возможные магнитные структуры для спиновых конфигураций j (A) и i (B), фрустрированные обменные взаимодействия выделены красным.

Когда магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, наиболее энергетически выгодные магнитные структуры для этого случая – Рисунок 76(A) и (B). Следует отметить, что

обе эти структуры являются антиферромагнитными, что согласуется с экспериментальными данными. В обоих случаях система содержит фрустрированные взаимодействия (отмечены красным на рисунке). Расчёт с использованием обменных взаимодействий, полученных из полумпирических расчётов [122] даёт ферромагнитную структуру, как наиболее выгодную (Таблица 46). Однако согласно экспериментальным данным [120], магнитная ячейка $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в четыре раза больше кристаллографической. Основываясь на величинах и знаках суперобменных взаимодействий трудно понять причины роста магнитной ячейки относительно кристаллографической.

Таблица 46. Оценка энергий из констант обменного взаимодействия из [122].

Конф.	E (К) из констант [122]	E (К) из констант набора A	E (К) из констант набора B
<i>a</i>	218,4	168,2	169,0
<i>b</i>	-69,6	220,3	217,3
<i>c</i>	72,0	27,2	29,8
<i>d</i>	27,2	30,9	30,8
<i>e</i>	-27,2	-30,9	-30,8
<i>f</i>	-72,0	-27,2	-29,8
<i>g</i>	-178,4	96,5	94,2
<i>h</i>	-69,6	59,5	50,0
<i>i</i>	-74,4	-113,8	-109,5
<i>j</i>	124,0	-158,4	-155,8
<i>k</i>	-124,0	158,4	155,8
<i>l</i>	74,4	113,8	109,5

Мы попытались проанализировать возможное магнитное упорядочение приняв во внимание обменное взаимодействие с соседями во второй координационной сфере. Такие обменные взаимодействия возможны и обменный путь в этом случае Ni-O-B-O-Ni. Это так называемые супер-суперобменные взаимодействия. В ячейке котоита можно выделить четыре обменных взаимодействия во второй координационной сфере I_5, I_6, I_7, I_8 (Рисунок 77). Для того, чтобы выделить обменное взаимодействие I_5 , необходимо увеличить элементарную ячейку вдоль оси c . Для расчета обменных взаимодействий I_6, I_7, I_8 , необходимо увеличить элементарную ячейку вдоль a .

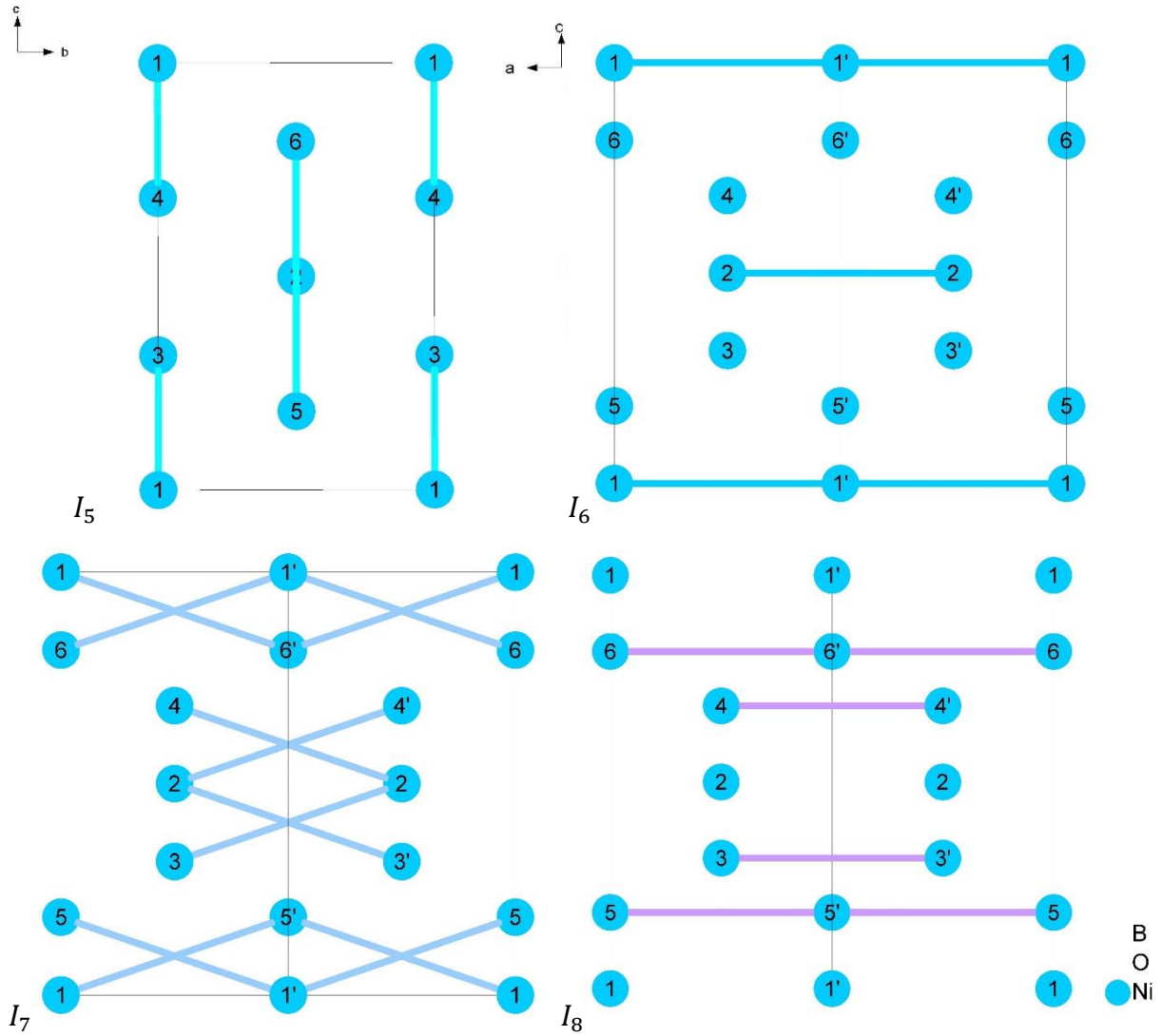


Рисунок 77. Пути супер-суперобменов в рамках второй координационной сферы в $Ni_3V_2O_6$.

Выражения энергий для ячеек, удвоенных вдоль осей c и a – Таблица 47.

Таблица 47. Энергии и их выражения через константы обменного взаимодействия для кристаллографической ячейки, удвоенной вдоль осей a и c .

	Конф.	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'	6	6'	Выражение энергии	E (Ry)
$2a$	a	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↑	$-4I_3 - 4I_5 - 8I_6 - 4I_8 - e_0$	-40464,568841
	b	↑	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	$-4I_3 - 4I_5 - e_0$	-40464,568893
	c	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↓	$4I_3 + 4I_5 - 8I_6 - 4I_8 - e_0$	-40464,566960
	d	↑	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	$4I_3 + 4I_5 - 8I_7 - e_0$	-40464,566774

	Конф.	1	1'	2	2'	3	3'	4	4'	5	5'	6	6'	Выражение энергии	E (Ry)
	e	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↑	$-8I_6 - e_0$	-40464,567802
$2c$	a	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↓	↓	$-4I_3 - e_0$	-40464,568336
	b	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	$4I_3 - e_0$	-40464,568334
	c	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	$-4I_5 - e_0$	-40464,568162
	d	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑	$4I_5 - e_0$	-40464,568334

Используя результаты энергетических расчётов для удвоенных магнитных структур (Таблица 48), мы определили константы I_5 , I_6 , I_7 , I_8 (Таблица 48).

Таблица 48. Расчётные значения констант I_5 , I_6 , I_7 , I_8 .

I_n	I_5	I_6	I_7	I_8
I_n (K)	2,45	-2,14	-3,48	2,80

Расчитанные значения обменных взаимодействий в рамках второй координационной сферы по величине сопоставимы с суперобменными взаимодействиями (Таблица 48). Кроме того, обменное взаимодействие I_3 почти равно нулю. Антиферромагнитные обменные взаимодействия I_6 , I_7 связывают соседние ленты треугольных групп. Увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической может быть связано с этими взаимодействиями.

Так как в случае, когда магнитная ячейка совпадает с кристаллографической, обменные взаимодействия в рамках второй координационной сферы не могут быть отделены от обменных взаимодействий в рамках первой координационной сферы, мы пересчитали взаимодействия I_1 , I_2 , I_4 с учетом вкладов в энергию обменных взаимодействий в рамках второй координационной сферы (Таблица 49).

Таблица 49. Пересчитанные значения обменных взаимодействий с учётом вклада 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

После пересчёта взаимодействия внутри ленты, либо ферромагнитный (I_1) или очень слабые (I_3) (Таблица 49).

И можно ожидать, что упорядочение в лентах является ферромагнитным. Обменные взаимодействия между лентами самые сильные, и они конкурируют между собой, такая конкуренция может привести к нулевой температуре Кюри-Вейса.

Оба обменных взаимодействия I_2 и I_6 , I_7 являются антиферромагнитными, и возможно, что увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической связано с ними.

Ориентация магнитных моментов на ионах не была оценена в [68], но была предложена ромбическая магнитная ячейка ($2a \times b \times 2c$). В [133] магнитная ячейка - моноклинная с удвоением примитивной ячейки относительно парамагнитной фазы ($2a, -b, a + c, 0.0.0$). В обеих работах упоминается, что ленты ферромагнитно упорядочены. Мы представили три магнитные структуры (Рисунок 78), в которых соседние ленты ориентированы по-разному относительно друг друга. Магнитная ячейка может быть выбрана в виде ромбической структуры (Рисунок 78с), и тогда она будет четырёхкратной $2a \times b \times 2c$ относительно парамагнитной фазы (сплошная линия, Рисунок 78с) или в моноклинной структуре, и тогда эта ячейка будет удвоена относительно парамагнитной фазы (пунктирной линией, Рисунок 78с).

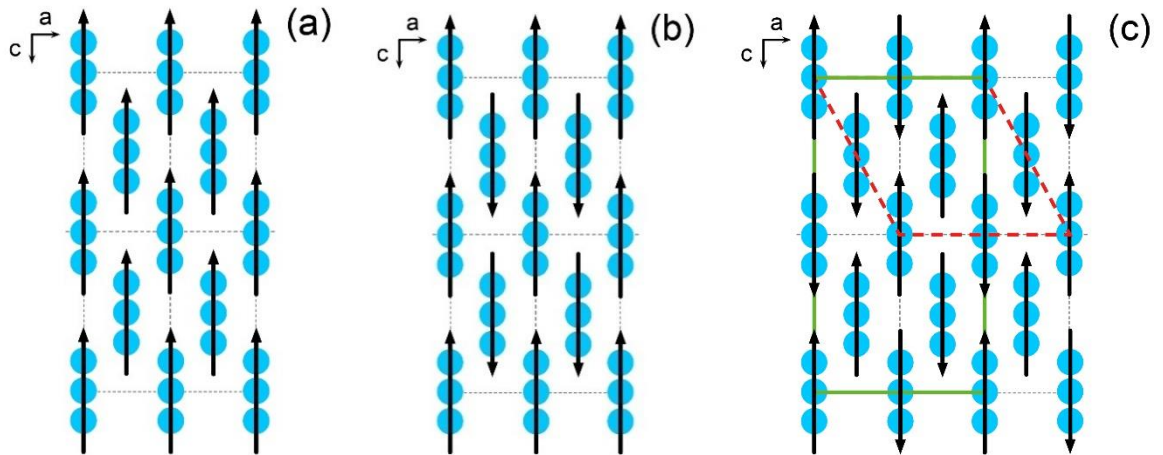


Рисунок 78. Различные типы магнитного упорядочения при ферромагнитном упорядочении внутри треугольных лент.

Мы рассчитали энергии этих трёх типов магнитного упорядочения, используя двойную моноклинную ячейку, наиболее благоприятный тип магнитного упорядочения – Рисунок 78с, наименее выгодна магнитная структура – Рисунок 78b. Если принять за 0 энергию ферромагнитной структуры (Рисунок 78а), тогда разница в энергии с магнитными структурами (Рисунок 78b) будет $5,5 \cdot 10^{-4} R_y$, и со структурой (Рисунок 78с) $-8,5 \cdot 10^{-5} R_y$. Если мы оценим энергии этих магнитных структур, используя только результирующие обменные взаимодействия в рамках первой координационной сферы, ферромагнитная структура будет наиболее выгодной, но если мы примем во внимание все типы обменных взаимодействий, включая обменные взаимо-

действия в рамках второй координационной сферы, то наиболее выгодным является порядок (Рисунок 78с), что согласуется с магнитным упорядочением, найденным в [120, 133].

Мы также попытались определить наиболее выгодную ориентацию магнитных моментов относительно кристаллографических направлений. Согласно экспериментальным данным, магнитные моменты в $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ направлены вдоль оси c . Мы рассчитали энергии для ферромагнитного состояния с учетом спин-орбитальных взаимодействий, когда направление магнитных моментов совпадает с кристаллографическими направлениями (Таблица 50). Как видно из таблицы, ориентация магнитных моментов вдоль оси c тоже выгодна.

Таблица 50. Значения энергии в зависимости от направления магнитного момента в кристалле.

Направление	$E_{[uvw]}$ (Ry)
[100]	-20233,388584
[010]	-20233,388584
[001]	-20233,388676

2.3.4. Электронная структура

Суммарная плотность состояний для наиболее выгодной магнитной структуры j – Рисунок 79. Как видно из рисунка, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - диэлектрик с шириной запрещенной зоны 4,08 эВ.

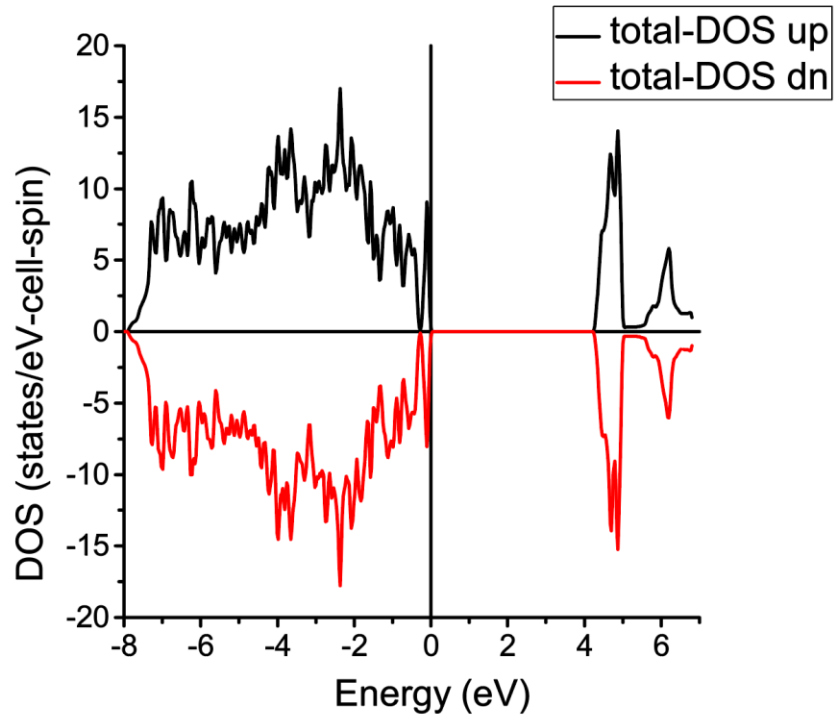


Рисунок 79. График полной плотности состояний антиферромагнитной структуры $Ni_3V_2O_6$. Уровень Ферми показан при 0 эВ.

Частичные плотности состояний 3d-электронов Ni и 2p-электронов O – Рисунок 80. Как видно из графиков, валентная зона и зона проводимости не пересекаются (что характерно для диэлектриков), а плотность состояний имеет нулевое значение (носителей заряда) на уровне Ферми. Отсюда можно предположить, что прямое и РККИ-обменное взаимодействие не будет эффективно в $Ni_3V_2O_6$. Для описания механизмов магнитного перехода в $Ni_3V_2O_6$, стоит сослаться на механизм косвенного обменного взаимодействия (суперобмена).

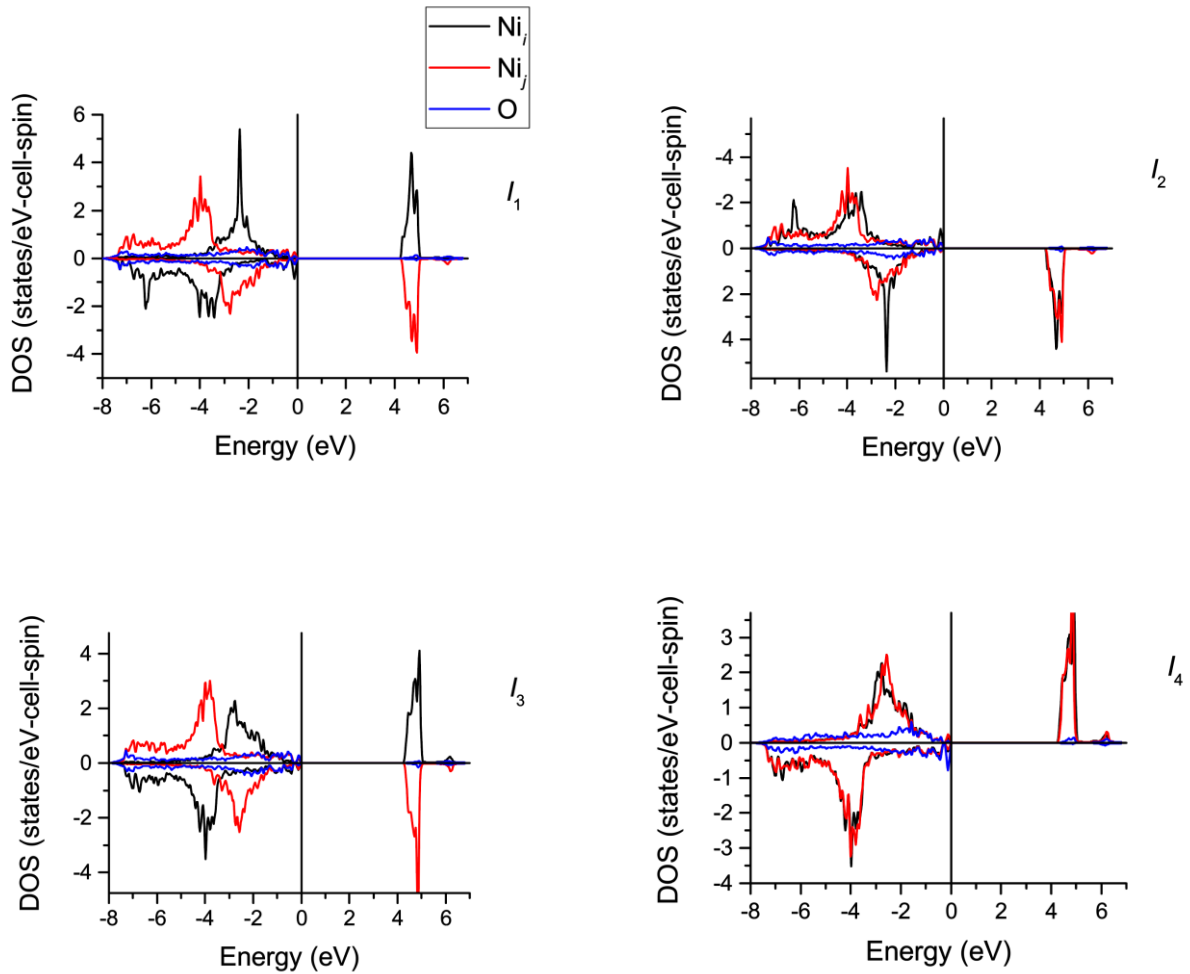


Рисунок 80. Частичная плотность состояний для $3d$ Ni и $2p$ O, расположенных между взаимодействующими атомами никеля для обменных взаимодействий I_1 , I_2 , I_3 и I_4 . Отрицательные плотности указаны для состояний со спином вниз. Уровень Ферми показан при 0 эВ.

Также были определены магнитные моменты ионов металлов в кристаллографической ячейке (Таблица 51). Магнитный момент никеля близок к номинальному, равен $2 \mu_B$. Ионы кислорода также имеют слабый магнитный момент из-за гибридизации с атомами никеля (Рисунок 80).

Таблица 51. Локальные магнитные моменты атомов в элементарной ячейке $Ni_3B_2O_6$.

Позиция	2a	4f	4g	8h		
Атом	Ni ₁ , Ni ₂	Ni ₃ , Ni ₆	Ni ₄ , Ni ₅	O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄	O ₅ , O ₈ , O ₁₀ , O ₁₁	O ₆ , O ₇ , O ₉ , O ₁₂
Момент, μ_B	1,766	1,801	1,798	0,024	0,070	0,006

2.3.5. Выводы к главе

Расчёты зонной структуры $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ с помощью программного пакета Wien2k показали, что соединение $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ является диэлектриком, а прямое обменное взаимодействие в соединении неэффективно. Рассчитанные магнитные моменты близки к номинальному значению спинового момента иона $\text{Ni}^{2+} = 2 \mu_B$. Учёт спин-орбитального взаимодействия даёт наиболее выгодную ориентацию вдоль оси c , что согласуется с экспериментальными данными. Используя энергии различных магнитоупорядоченных состояний, мы оценили величины косвенных обменных взаимодействий в первой и второй координационной сфере. Величины косвенных обменных взаимодействий в первой и второй координационной сфере имеют один и тот же порядок, кроме того, существует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено теоретическое исследование ряда оксиборатов 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 $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{VO}_5)_2$ 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_2MnVO_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 людвигите 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 $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{BO}_3)_2$ // *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_2MnBO_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-dimentional 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-superechange 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>

Труды конференций

1. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур никелевого котоита // Актуальные проблемы авиации и космонавтики, Красноярск. - 2011.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

9. 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.
10. 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.
11. I. I. Nazarenko and S. N. Sofronova The nickel-manganese ludwigite magnetic properties study // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow. - 2017.
12. 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.
13. И. И. Назаренко и С. Н. Софронова Исследование магнитных свойств никель-марганцевого людвигита // XX Конференция молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск. - 2017.

Благодарность

В заключение автор благодарит своего научного руководителя с.н.с. ИФ СО РАН С. Н. Софронову за чуткое руководство и конструктивные советы при выполнении и интерпретации исследований, а также всех сотрудников лабораторий ИФ СО РАН и ФИЦ КазНЦ РАН за оказанное внимание и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Sahling, G. Remenyi, C. Paulsen, P. Monceau, V. Saligramam, 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*. – 2010. - 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. Y. Takéuchi und T. Kogure The structure type of ludwigite // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1992. - Bd. 200. - Nr. 1-2. - pp. 161-167.
6. A. Wiedenmann, P. Burlet and R. Chevalier Mössbauer study of imperfect one dimensional magnetic systems FeMgBO_4 and FeMg_2BO_5 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1980. - Vols. 15-18. - pp. 216-218.
7. 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.
8. Z. He, T. Kyômen, T. Taniyama and M. Itoh Long-range antiferromagnetic ordering in $\text{Cu}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. - vol. 179. - no. 12. - pp. 3937-3941.
9. W. A. Doness and R. J. Rpsoen Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_4$, with X-ray powder data // *American Mineralogist*. – 1986. - vol. 71. - pp. 163-166.
10. T. Kawano, H. Morito, T. Yamada, T. Onuma, S. F. Chichibu and H. Yamane Synthesis, crystal structure and characterization of iron pyroborate ($\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$) single crystals // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. - vol. 182. - no. 8 - pp. 2004-2009.
11. S. Wang, N. Ye and K. R. Poeppelmeier Flux Growth and Crystal Structure Refinement of Calcite Type Borate GaBO_3 // *Crystals*. – 2015. - vol. 5. - pp. 252-260.

12. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, H. A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J. L. Siqueira, L. I. Zawislak, J. B. M. da Cunha and C. A. dos Santos Magnetic interactions in the ludwigite $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. – 1998. - vol. 58. - p. 287.
13. 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.
14. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, E. P. Oliveira, R. E. Santelli, J. Ellena, G. G. Eslava and L. Ghivelder Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ and $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. – 2009. - vol. 79. - no. 13. - p. 134437.
15. D. C. Freitas, R. B. Guimarães, D. R. Sanchez, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, J. Ellena, A. Kitada, H. Kageyama, A. Matsuo, K. Kindo, G. G. Eslava and L. Ghivelder Structural and magnetic properties of the oxyborate $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ // *Physical Review B*. – 2010. - vol. 81. - p. 024432.
16. 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.
17. R. Komatsu, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda and K. Yamanouchi Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ lasers // *Applied Physics Letters*. – 1997. - vol. 70. - pp. 3492-3494.
18. I. N. Ogorodnikov, N. E. Poryvaï, V. A. Pustovarov, A. V. Tolmachev, R. P. Yavetskiï and V. Y. Yakovlev Transient hole-polaron optical absorption in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals // *Physics of the Solid State*. – 2009. - vol. 51. - no. 6. - pp. 1160-1166.
19. N. B. Ivanova, A. D. Vasil'ev, D. A. Velikanov, N. V. Kazak, S. G. Ovchinnikov, G. A. Petrakovskiï and V. V. Rudenko Magnetic and electrical properties of cobalt oxyborate Co_3BO_5 // *Physics of the Solid State*. – 2007. - vol. 49. - no. 4. - pp. 651-653.
20. J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. Greneche, R. Retoux, R. J. Cernik, J. F. Clarke and D. A. Perkins Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate, Fe_2OBO_3 // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – vol. 9. – no. 1. - pp. 205-209.
21. R. J. Goff, A. J. Williams and P. J. Attfield Spin, charge, and orbital order in Mn_2OBO_3 // *Physical Review B*. – 2004. - vol. 70. - p. 014426.
22. Y. V. Knyazev, N. B. Ivanova, N. V. Kazak, M. S. Platunov, L. N. Bezmaternykh, D. A. Velikanov, A. D. Vasiliev, S. G. Ovchinnikov and G. Y. Yurkin Crystal structure and

- magnetic properties of Mn substituted ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. - vol. 324. - no. 6. - pp. 923-927.
23. J. C. Fernandes, F. S. Sarrat, R. B. Guimarães, R. S. Freitas, M. A. Continentino, A. C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, J.-L. Tholence, J. Dumas and L. Ghivelder Structure and magnetism of MnMgB_2O_5 and $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ // *Physical Review B*. – 2003. - vol. 67. - p. 104413.
 24. C. P. C. Medrano, D. C. Freitas, D. R. Sanchez, C. B. Pinheiro, G. G. Eslava, L. Ghivelder and M. A. Continentino Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ // *Physical Review B*. – 2015. - vol. 91. - p. 054402.
 25. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, J. Ellena and L. Ghivelder Structure and magnetism of homometallic ludwigites: $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ versus $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. – 2008. - vol. 77. - p. 184422.
 26. H. Neuendorf and W. Gunßer Transition from quasi-one-dimensional to spin-glass behaviour in insulating FeMg_2BO_5 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. - vol. 173. - no. 1-2. - pp. 117-125.
 27. L. N. Bezmaternykh, E. M. Kolesnikova, E. V. Eremin, S. N. Sofronova, N. V. Volkov and M. S. Molochev Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. - p. 55–59.
 28. L. Bezmaternykh, E. Moshkina, E. Eremin, M. Molochev, N. Volkov and Y. Seryotkin Spin-Lattice Coupling and Peculiarities of Magnetic Behavior of Ferrimagnetic Ludwigites $\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{M}_{1.5}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{BO}_5$ (M=Cu, Ni) // *Solid State Phenomena*. – 2015. - Vols. 233-234. - pp. 133-136.
 29. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, Y. V. Knyazev, D. A. Velikanov, L. N. Bezmaternykh, S. G. Ovchinnikov, A. D. Vasiliev, M. S. Platunov, J. Bartolomé and G. S. Patrin Crystal structure and magnetic anisotropy of ludwigite $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2011. - vol. 113. - no. 6. - pp. 1015-1024.
 30. N. B. Ivanova, M. S. Platunov, Y. V. Knyazev, N. V. Kazak, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasiliev, S. G. Ovchinnikov and V. I. Nizhankovskii Effect of the diamagnetic dilution on the magnetic ordering and electrical conductivity in the $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$: Ga ludwigite // *Physics of the Solid State*. – 2012. - vol. 54. - no. 11. - pp. 2212-2221.
 31. K. Bluhm and H. Müller-Buschbaum A Contribution about Oxometallates Containing Trigonal Planar BO_3 -Polyhedra. Ni_2MBO_5 (M = Ga, Fe, Al, Cr) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1990. - Bd. 582. - Nr. 1. - pp. 15-20.

32. J. A. Hriljac, R. D. Brown and A. K. Cheetham The synthesis and crystal structures of the related series of aluminoborates: $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$, Ni_2AlBO_5 , and Cu_2AlBO_5 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. - vol. 84. - no. 2. - pp. 289-298.
33. R. Norrestam, M. Kritikos, K. Nielsen, I. Søtofte and N. Thorup Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. - vol. 111. - no. 2. - pp. 217-223.
34. C. G. Stenger, G. C. Verschoor and D. J. Ijdo The crystal structure of $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ // *Materials Research Bulletin*. – 1973. - vol. 8. - no. 11. - pp. 1285-1292.
35. K. Bluhm and H. Müller-Buschbaum Oxometallate mit inselförmigen bor-einlagerungen $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ // *Journal of the Less Common Metals*. -1989. - vol. 147. - no. 1. - pp. 133-139.
36. K. Bluhm und H. Müller-Buschbaum About the Stabilization of the Oxidation State MIV in the $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ -Type ($\text{M}=\text{V}^{4+}$, Mn^{4+}) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1989. - Bd. 579. - Nr. 1. - pp. 111-115.
37. H. K. Li, L. Wang, G. M. Cai, J. J. Fan, X. Fan and Z. P. Jin Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. - vol. 575. - pp. 104-108.
38. R. Norrestam, S. Dahl und J.-O. Bovin The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite, $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$, a combined single crystal X-ray and HREM study // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1989. - Bd. 187. - pp. 201-211.
39. A. A. Brovkin, I. V. Rozhdestvenskaya and E. A. Rykova Cation distribution in the structure of titanium-containing ludwigite // *Crystallography Reports*. – 2002. - vol. 47. - no. 3. - pp. 412-414.
40. M. B. Irwin and R. C. Peterson The crystal structure of ludwigite // *Canadian Mineralogist*. – 1999. - vol. 37. - pp. 939-943.
41. P. C. Burns, M. A. Cooper and F. C. Hawthorne Jahn-Teller distorted Mn^{3+}O_6 octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ // *Canadian Mineralogist*. – 1999. - vol. 32. - pp. 397-403.
42. R. Norrestam, K. Nielsen, I. Søtofte und N. Thorup Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1989. - Bd. 189. - Nr. 1-2. - pp. 33-41.

43. Y. Takéuchi, T. Watanabé and T. Ito The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakiolite // *Acta Crystallographica*. – 1950. - vol. 3. - pp. 98-107.
44. T. Kawano and H. Yamane $Mg_5TiO_4(BO_3)_2$ // *Acta Crystallographica*. – 2010. - vol. C66. - p. i92–i94.
45. A. Utzolino and K. Bluhm Synthesis and X -Ray Characterization of Two New Compounds with Ludwigite-Structure: $Co_5Sn(BO_3)_2O_4$ and $Co_5Mn(BO_3)_2O_4$ // *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. – 1996. - vol. 51. - no. 3. - pp. 305-308.
46. S. Busche and K. Bluhm Synthesis and Crystal Structure of Zinc Borate Oxides Containing Isolated Trigonal Planar BO_3 Units: $Zn_5Mn(BO_3)_2O_4$ and $ZnFe(BO_3)O$ // *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. – 1995. - vol. 50. - no. 10. - pp. 1450-1454.
47. D. A. Perkins and J. P. Attfield Resonant powder X-ray determination of the cation distribution in $FeNi_2BO_5$ // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1991. - pp. 229-231.
48. E. F. Bertaut Structures des boroferrites // *Acta Crystallographica*. – 1950. - vol. 3. - pp. 473-474.
49. A. Wiedenmann and P. Burllet Magnetic Behaviour of Imperfect Quasi One Dimensional Insulators $FeMgBO_4$ and $FeMg_2BO_5$: Spin Glass System? // *Journal de Physique*. – 1978. - vol. 39. - no. C6. - pp. 720-722.
50. A. Wiedenmann Untersuchungen zum magnetischen Verhalten von quasi-1 dimensionalen Spinglassystemen $FeMgBO_4$ und $FeMg_2BO_5$ // Hamburg. -1979.
51. J. J. Larrea , D. R. Sánchez, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães and M. A. Continentino Magnetism and charge ordering in $Fe_3O_2BO_3$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy // *Physical Review B*. – 2004. - vol. 70. - p. 174452.
52. A. Latgé and M. A. Continentino Transverse charge density waves in ladder systems // *Physical Review B*. – 2002. - vol. 66. - p. 094113.
53. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, L. Ghivelder and R. S. Freitas Specific heat of $Fe_3O_2BO_3$: Evidence for a Wigner glass phase // *Physical Review B*. – 2000. - vol. 61. - p. R850.
54. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Y. V. Knyazev and I. S. Lyubutin Uniaxial magnetic anisotropy in $Co_{2.25}Fe_{0.75}O_2BO_3$ compared to $Co_3O_2BO_3$ and $Fe_3O_2BO_3$ ludwigites // *Physical Review B*. – 2011. - vol. 83. - p. 144426.

55. R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. S. Candela and E. Baggio-Saitovitch Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. – 1999. - vol. 60. - p. 6617.
56. E. Vallejo and M. Avignon Spin ordering in three-leg ladders in Ludwigite systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2007. - vol. 310. - no. 2. - p. 1130–1132.
57. M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, J. Dumas and M. A. Continentino Theoretical Investigation of the Spin Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Homometallic Ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Inorganic Chemistry*. - vol. 41. - no. 8. - p. 2193–2201.
58. M. Matos, J. Terra, D. E. Ellis and A. S. Pimentel First principles calculation of magnetic order in a low-temperature phase of the iron ludwigite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. - vol. 374. - p. 148–152.
59. D. C. Freitas, C. P. C. Medrano, D. R. Sanchez, R. M. Nuñez, J. A. Rodríguez-Velamazán and M. A. Continentino Magnetism and charge order in the ladder compound $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. - 2016. - vol. 94. - p. 174409.
60. R. M. Wood and G. J. Palenik Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co–O Bonds // *Inorganic Chemistry*. – 1998. - vol. 37. - no. 16. - pp. 4149-4151.
61. M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, H. A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J. L. Siqueira, J. B. da Cunha and C. A. dos Santos Magnetic interactions in the monoclinic ludwigite $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // *European Physical Journal B*. – 1999. - vol. 9. - pp. 613-618.
62. J. B. Goodenough Direct Cation - Cation Interactions in Several Oxides // *Physical Review*. – 1960. - vol. 117. - p. 1442.
63. M. S. Platonov, S. G. Ovchinnikov, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, V. N. Zabluda, E. Weschke, E. Schierle and K. V. Lamonova Identification of Local Magnetic Contributions in a Co_2FeBO_5 Single Crystal by XMCD Spectroscopy // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2012. - vol. 96. - no. 10. - pp. 650-654.
64. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, Y. V. Knyazev, D. A. Velikanov, A. D. Vasiliev, L. N. Bezmaternykh and M. S. Platonov Structure and magnetism of copper-substituted cobalt ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Low Temperature Physics*. – 2013. - vol. 39. - no. 8. - p. 709.
65. Y. V. Knyazev, N. B. Ivanova, N. V. Kazak, M. S. Platonov, L. N. Bezmaternykh, D. A. Velikanov, A. D. Vasiliev, S. G. Ovchinnikov and G. Y. Yurkin Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. - vol. 324. - no. 6. - p. 923–927.

66. N. B. Ivanova, M. S. Platunov, Y. V. Knyazev, N. V. Kazak, L. N. Bezmaternykh, E. V. Eremin and A. D. Vasiliev Spin-glass magnetic ordering in $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ ludwigite // *Low Temperature Physics*. -2012. - vol. 38. - no. 2. - p. 172.
67. J. Pardo, M. Martinez-Ripoll and S. García-Blanco The crystal structure of nickel orthoborate, $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ // *Acta Crystallographica B*. – 1974. - vol. 30. - pp. 37-40.
68. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal and G. R. Stallings Antiferromagnetism in $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, and $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Physica Status Solidi (b)*. – 1966. - vol. 16. - no. 1. - p. K17–K19.
69. H. Effenberger und F. Pertlik Verfeinerung der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$ mit $\text{M} = \text{Mg}$, Co und Ni (Strukturtyp: Kotoit) // *Zeitschrift für Kristallographie*. -1984. - Bd. 166. - Nr. 1-4. - pp. 129-140.
70. S. V. Berger The Crystal Structure of the Isomorphous Orthoborates of Cobalt and Magnesium // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1949. - vol. 3. - pp. 660-675.
71. B. Tekin and H. Güler Synthesis and crystal structure of dicobalt nickel orthoborate, $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. - vol. 108. - no. 1. - pp. 88-91.
72. H. Güler and B. Tekin Synthesis and crystal structure $\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2$ // *Inorganic Materials*. – 2009. - vol. 45. - no. 5. - p. 538–542.
73. H. Behm Pentadecacopper(II) bisdiborate hexaorthoborate dioxide // *Acta Crystallographica Section B*. – 1982. - vol. 38. - pp. 2781-2784.
74. G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, A. M. Vorotynov, O. A. Bayukov, A. F. Bovina, G. V. Bondarenko, R. Szymczak, M. Baran and H. Szymczak Synthesis and magnetic properties of $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystals // *Physics of the Solid State*. – 1999. - vol. 41. - no. 4. - pp. 610-612.
75. Z. He, T. Kyômen and M. Itoh Spin-glass behavior in the ordered ribbon borate $\text{Cu}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ // *Physical Review B*. – 2004. - vol. 70. - p. 134431.
76. J. Schaefer und K. Bluhm Ein neues Kupfercobaltboratoxid mit isolierten B_2O_5 -Baugruppen: $\text{Cu}_2\text{Co}(\text{B}_2\text{O}_5)\text{O}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1994. - Bd. 620. - Nr. 6. - pp. 1051-1055.
77. M. Hase, A. Dönni, V. Y. Pomjakushin, L. Keller, F. Gozzo, A. Cervellino and M. Kohno Magnetic structure of $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ exhibiting a quantum-mechanical magnetization plateau and classical antiferromagnetic long-range order // *Physical Review*. – 2009. - vol. 80. - no. 10. - p. 104405.
78. R. E. Newnham, M. J. Redman und R. P. Santor Neutron-diffraction study of $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1965. - Bd. 121. - Nr. 8. - pp. 418-424.

79. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, B. Lelièvre-Berna, U. Staub and G. A. Petrakovskii Complex magnetic ground state of CuB_2O_4 // *Physical Review B*. – 2003. - vol. 68. - no. 2. - p. 024405.
80. N. V. Kazak, M. S. Platunov, N. B. Ivanova, Y. B. Knyazev, L. N. Bezmaternykh, E. V. Eremin, A. D. Vasilev, O. A. Bayukov, S. G. Ovchinnikov, D. A. Velikanov and Y. V. Zubavichus Crystal structure and magnetization of a $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2013. - vol. 117. - no. 1. - p. 94–107.
81. Y. A. Izyumov and R. P. Ozerov *Magnetic neutron diffraction* // New York: Springer Science & Business Media. – 2012. - p. 598.
82. M. Born und R. Oppenheimer Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. – 1927. - Bd. 389. - Nr. 20. - pp. 457-484.
83. P. Echenique and J. L. Alonso A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry // *Molecular Physics*. – 2007. - vol. 105. - no. 23-24. - pp. 3057-3098.
84. P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. – 1964. - vol. 136. - p. B864.
85. S. Ilanko, L. E. Monterrubio and Y. Mochida *The Rayleigh-Ritz Method for Structural Analysis* // Wiley. - 2014.
86. W. Kohn and L. J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. – 1965. - vol. 140. - p. A1133.
87. K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences* // *Computer Physics Communications*. – 2002. - vol. 147. - no. 1-2. - pp. 71-76.
88. О. В. Ковалев Неприводимые представления пространственных групп // Киев: Академия наук УССР. – 1961. - с. 154.
89. M. Matos, J. Terra, D. E. Ellis and A. S. Pimentel First principles calculation of magnetic order in a low-temperature phase of the iron ludwigite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. - vol. 374. - pp. 148-152.
90. 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.
91. S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko, Y. Seryotkin, S. Nepijko, V. Ksenofontov, K. Medjanik, A. Veligzhanin and L. Bezmaternykh Crystal growth, structure, magnetic prop-

- erties and theoretical exchange interaction calculations of Cu_2MnBO_5 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. - vol. 420. - pp. 309-316.
92. O. A. Bayukov and A. F. Savitskii The Prognostication Possibility of Some Magnetic Properties for Dielectrics on the Basis of Covalency Parameters of Ligand-Cation Bonds // *Physica Status Solidi b*. – 1989. - vol. 155. - no. 1. - p. 249–255.
 93. O. A. Bayukov and A. F. Savitskii The dielectrics magnetic properties forecast is possible // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1994. - vol. 36. - no. 7. - p. 1923.
 94. P. W. Anderson New Approach to the Theory of Superexchange Interactions // *Physical Review*. – 1959. - vol. 115. - no. 1. - p. 2.
 95. М. В. Еремин К теории косвенного обменного взаимодействия ионов в диэлектриках // *Физика твёрдого тела*. – 1982. - т. 24. - № 2.- pp. 423-432.
 96. 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.
 97. E. Moshkina, S. Sofronova, A. Veligzhanin, M. Molokeev, I. Nazarenko, E. Eremin and L. Bezmaternykh Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - vol. 402. - pp. 69-75.
 98. E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin, S. Sofronova, A. Kartashev, A. Dubrovskiy and L. Bezmaternykh Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. - vol. 29. - no. 24. - p. 245801.
 99. 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 ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // *Solid State Physics*. – 2009. - vol. 51. - no. 10. - p. 2077–2083.
 100. I. I. Nazarenko, S. N. Sofronova and E. M. Moshkina Magnetic Ordering Dependence on Iron Ions Distribution in Cu_2FeBO_5 Ludwigite // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2018. - vol. 126. - no. 5. - p. 674–682.
 101. K. Bluhm und J. Schaefer Zur Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1995. - Bd. 621. - Nr. 4. - p. 571–575.
 102. C. Z. Tan Electric potential energy of the incident light and the Hamiltonian of the induced oscillators in non-absorbing isotropic dielectrics // *Physica B-condensed Matter*. – 1999. - vol. 269. - no. - pp. 373-378.

103. R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela and E. M. Baggio-Saitovitch Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review B*. – 1999. - vol. 60. - p. 6617.
104. M. Mir, R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, A. C. Doriguetto, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano, R. S. Freitas and L. Ghivelder Structural Transition and Pair Formation in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Physical Review Letters*. – 2001. - vol. 87. - p. 147201.
105. J. J. Larrea, D. R. Sánchez, F. J. Litterst, E. M. Baggio-Saitovitch, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães and M. A. Continentino Magnetism and charge ordering in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy // *Physical Review B*. – 2004. - vol. 70. - no. 17. - p. 174452.
106. J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Y. V. Knyazev and I. S. Lyubutin Uniaxial magnetic anisotropy in $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$ compared to $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}$ ludwigites // *Physical Review B*. – 2011. - vol. 83. - no. 14. - p. 144426.
107. M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, J. Dumas and M. A. Continentino Theoretical Investigation of the Spin Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Homometallic Ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Inorganic Chemistry*. – 2002. - vol. 41. - no. 8. - p. 2193–2201.
108. M. Matos Octahedral distortions in the homometallic Fe ludwigite // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. - vol. 177. - no. 12. - pp. 4605-4615.
109. E. Vallejo and M. Avignon Spin and Charge Ordering in Three-Leg Ladders in Oxyborates // *Physical Review Letters*. – 2006. - vol. 97. - p. 217203.
110. M. Matos Electron-lattice interaction and structural stability of the oxyborate $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // arXiv:1009.5899 [cond-mat.mtrl-sci]. - 2010.
111. N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov, S. G. Ovchinnikov, A. D. Vasiliev, V. V. Rudenko, J. Bartolomé, A. Arauzo and Y. V. Knyazev The superexchange interactions in mixed Co–Fe ludwigite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. - vol. 323. - no. 5. - pp. 521-527.
112. 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.

113. T. Sudayama, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, H. Wadati, G. A. Sawatzky, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, M. Oka, M. Azuma and Y. Shimakawa Co–O–Co superexchange pathways enhanced by small charge-transfer energy in multiferroic BiCoO₃ // *Physical Review B*. – 2011. - vol. 83. - no. 23. - p. 235105.
114. H.-J. Koo, D. Dai and M.-H. Whangbo Importance of Supersuperexchange Interactions in Determining the Dimensionality of Magnetic Properties. Determination of Strongly Interacting Spin Exchange Paths in A₂Cu(PO₄)₂ (A = Ba, Sr), ACuP₂O₇ (Ba, Ca, Sr, Pb), CaCuGe₂O₆, and Cu₂UO₂(PO₄)₂ // *Inorganic Chemistry*. – 2005. - vol. 44. - no. 12. - p. 4359–4365.
115. T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura Distorted perovskite with e_g configuration as a frustrated spin system // *Physical Review B*. – 2003. - vol. 68. - no. 6. - p. 060403(R).
116. Z. He, T. Kyômen, T. Taniyama and M. Itoh Long-range antiferromagnetic ordering in Cu₂NiB₂O₆ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. - vol. 179. - no. 12. - pp. 3937–3941.
117. W. Miiller, M. Christensen, A. Khan, N. Sharma, R. Macquart, M. Avdeev, G. McIntyre, R. Piltz and C. Ling YCa₃(VO)₃(BO₃)₄: A Kagomé Compound Based on Vanadium(III) with a Highly Frustrated Ground State // *Chemistry of Materials*. – 2011. - vol. 23. - no. 5. - pp. 1315–1322.
118. R. Goff, A. Williams and P. Attfield Spin, charge, and orbital order in Mn₂OBO₃ // *Physical Review B*. – 2004. - vol. 70. - no. 1. - p. 014426.
119. K. Hayashi, T. Nozaki, R. Fukatsu, Y. Miyazaki and T. Kajitani Spin dynamics of triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂: Crossover from spin-liquid to paramagnetic phase // *Physical Review B*. – 2009. - vol. 80. - no. 14. - p. 144413.
120. R. Newnham, M. Redman and R. Santoro Neutron-diffraction study of Co₃B₂O₆ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1965. - vol. 121. - no. 1-6. - pp. 418–424.
121. R. Newnham, R. Santoro, P. Seal and G. Stallings Antiferromagnetism in Mn₃B₂O₆, Co₃B₂O₆, and Ni₃B₂O₆ // *Physica Status Solidi (b)*. – 1966. - vol. 16. - no. 1. - pp. K17–K19.
122. 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 Ni₃B₂O₆ and Co₃B₂O₆ single crystals // *Physica Status Solidi b*. – 2012. - vol. 249. - no. 8. - pp. 1628–1633.

123. G. A. Sawatzky, W. Geertsma and C. Haas Magnetic interactions and covalency effects in mainly ionic compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1976. - vol. 3. - no. 1-2. - pp. 37-45.
124. J. Pardo, M. Martinez-Ripoll and S. García-Blanco The crystal structure of nickel orthoborate, $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ // *Acta Crystallographica Section B*. – 1974. - vol. 30. - pp. 37-40.
125. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties // Vienna: Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry. - 2015.
126. E. Sjöstedta, L. Nordströma and D. Singhb An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method // *Solid State Communications*. – 2000. - vol. 114. - no. 1. - pp. 15-20.
127. J. Perdew and Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Physical Review B*. – 1992. - vol. 45. - no. 23. - p. 13244.
128. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. – 1996. - vol. 77. - no. 18. - p. 3865.
129. V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I // *Physical Review B*. – 1991. - vol. 44. - no. 3. - p. 943.
130. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky Density-functional theory and NiO photoemission spectra // *Physical Review B*. – 1993. - vol. 48. - no. 23. - p. 16929.
131. P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. – 1994. - vol. 49. - no. 23. - p. 16223.
132. V. M. Eremin To the theory of indirect coupling of ions in insulators // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1982. - vol. 24. - no. 2. - pp. 423-432.
133. R. V. Pisarev, M. A. Prosnikov, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, E. M. Roginskii, K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, M. N. Popova, M. B. Smirnov and V. Y. Kazimirov Lattice dynamics and a magnetic-structural phase transition in the nickel orthoborate $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ // *Physical Review B*. – 2016. - vol. 93. - p. 134306.