

05,04

## Магнитные переходы и разные валентные состояния ионов марганца в твердых растворах $(\text{Ni,Cu,Mn})_3\text{VO}_5$

© С.Н. Софронова<sup>1</sup>, Е.В. Еремин<sup>1</sup>, А.А. Велигжанин<sup>2</sup>, А.В. Чернышов<sup>1</sup>, А.В. Карташев<sup>2</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ „Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН“, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: ssn@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 31 октября 2022 г.

В окончательной редакции 31 октября 2022 г.

Принята к публикации 1 ноября 2022 г.

Методами спектроскопии EXAFS и XANES были оценены содержание металлических ионов и их валентное состояние для трех составов  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{VO}_5$ . Во всех трех составах содержание меди не превысило 0.25; в третьем составе часть ионов марганца вошли в соединение не только в трехвалентном, но и в двухвалентном состоянии. Подробное исследование магнитных свойств показало, что во всех составах наблюдается два магнитных перехода: один в районе 60–75 К, а второй в районе 10 К. На основании вычисленных в рамках эмпирической модели обменных взаимодействий были определены температуры магнитного упорядочения для двух- и трехподрешеточного магнетика и сделано предположение, что магнитный переход в районе 60–75 К связан с упорядочением магнитных моментов в позициях 2 и 3.

**Ключевые слова:** людвигиты, магнитный фазовый переход, косвенные обменные взаимодействия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54301.512

### 1. Введение

Оксибораты переходных металлов, благодаря геометрическим особенностям их структуры, можно отнести к квазинизкомерным соединениям [1–7]. В оксиборатах со структурой людвигита часто выделяются две подсистемы металлических ионов: первая подсистема сформирована металлическими ионами в позициях 2 и 4, вторая подсистема сформирована металлическими ионами в позициях 3 и 1 (рис. 1). Обменные связи внутри подсистем похожи на такие структурные элементы, как „трехногие лестницы“ [2,3,8]. Обменные пути между подсистемами формируют треугольные группы, что в случае антиферромагнитных взаимодействий приводит к сильной конкуренции обменных взаимодействий и возникновению фрустраций. В  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  [8] и  $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  [9] магнитная система разбивается на две подсистемы, связанные именно с трехногими лестницами; кроме этого, магнитные моменты подсистем ориентированы ортогонально в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и под углом около 60 градусов в  $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$ . Людвигиты  $(\text{Ni,Mn})_3\text{VO}_5$  исследованы не так широко, как  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  [10–12], однако эти соединения интересны тем, что марганец может входить в них в разных валентных состояниях [11]. В частности, ранее нами были получены составы, где помимо трехвалентных ионов марганца присутствуют также четырехвалентные ионы марганца [11]; помимо этого, в людвигите  $\text{Mn}_{1.2}\text{Ni}_{1.8}\text{VO}_5$  встречается эффект обращения намагниченности [12]. Обращение намагниченности и неколлинеарный магнетизм — эффекты,

интересные как с фундаментальной точки зрения, так и для технологических приложений.

Исследование твердых растворов  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$ - $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  интересно, поскольку родительские соединения  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  имеют различную кристаллическую структуру и магнитные свойства.

В нашей предыдущей работе [13] мы попытались получить ряд соединений твердых растворов  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$ - $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  замещением ионов никеля ионами меди. Однако оказалось, что ионы меди входят в состав соединения лишь в небольшом количестве, даже в том

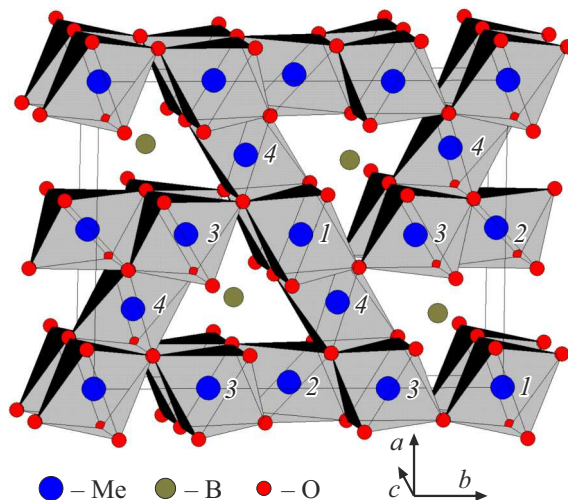


Рис. 1. Структура людвигита.

случае, когда медь преобладает в раствор-расплаве. В работах [13,14] мы подробно описали ростовой эксперимент и исследование магнитных свойств одного из полученных составов. В настоящей работе мы приводим подробное исследование структурных свойств методами мессбауэровской спектроскопии EXAFS и просвечивающей спектроскопии XANES, теоретические расчеты, оценивающие вероятность распределении ионов меди по различным кристаллографическим позициям, и подробное исследование магнитных свойств, а также оценку обменных взаимодействий в рамках эмпирической модели всех полученных составов.

## 2. Экспериментальные и теоретические исследования

Ранее нами было получено три состава, в которых содержание металлических ионов по закладке различалось довольно существенно; однако исследования состава полученных монокристаллов на просвечивающем микроскопе показали, что медь входит в исследуемые соединения в небольшом количестве. Косвенным образом это подтверждается результатами структурных исследований методом рентгеновской дифракции, поскольку пространственная группа у всех трех составов  $(\text{Ni, Cu, Mn})_3\text{BO}_5$  ромбическая. При значительном содержании меди в соединениях возникли бы моноклинные искажения из-за ян-Теллеровского эффекта ионов меди, как и в  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$ .

Исследование спектров поглощения меди, марганца и никеля методами спектроскопии EXAFS и XANES  $(\text{Ni, Cu, Mn})_3\text{BO}_5$  для трех различных составов позволило уточнить содержание металлических ионов, определить валентные состояния и исследовать локальное окружение ионов марганца и никеля. Методика измерений подробно описана в нашей работе [10].

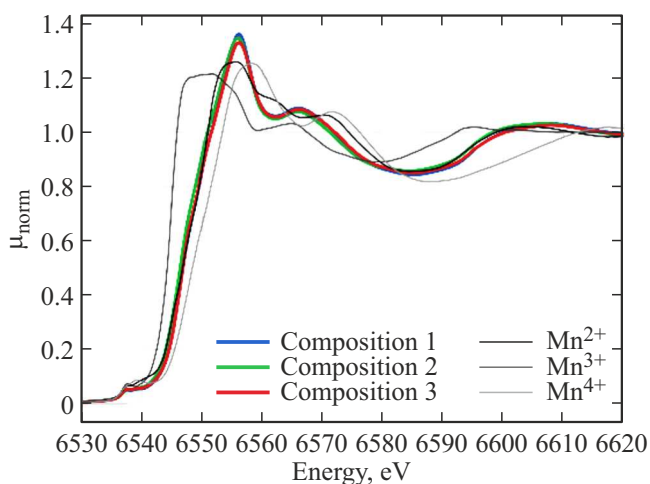


Рис. 2. Спектры поглощения EXAFS и скачок на  $K$ -крае поглощения ионов марганца.

Таблица 1. Содержание металлических ионов в исследуемых соединениях. Коэффициенты приведены к содержанию в формульной единице людовгита  $\text{Me}_x^1\text{Me}_y^2\text{Me}_{3-x-y}^3\text{BO}_5$

	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Метод EXAFS			
Mn	1.04	1.06	1.22
Ni	1.85	1.73	1.57
Cu	0.11	0.21	0.21
Метод EXAFS			
Mn	0.97	0.94	1.12
Ni	1.87	1.78	1.59
Cu	0.16	0.28	0.29

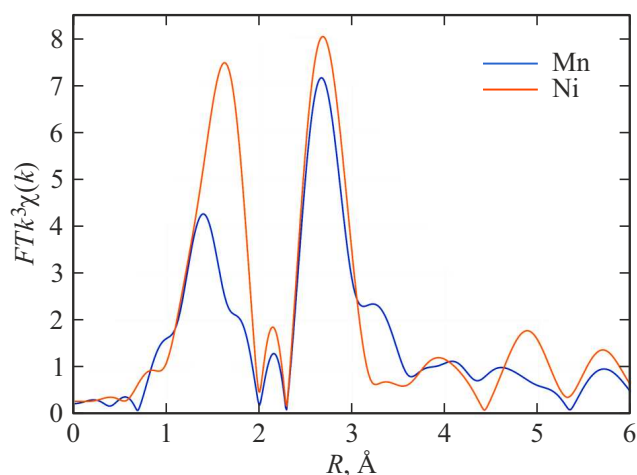
Спектры поглощения на  $K$ -крае меди и никеля для всех трех составов практически идентичны, скачок на  $K$ -крае соответствует двухвалентным стандартам  $\text{CuO}$  и  $\text{NiO}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что ионы меди и никеля входят в исследуемые соединения в двухвалентном состоянии. На рис. 2 представлены спектры поглощения EXAFS и скачок на  $K$ -крае поглощения ионов марганца для исследуемых составов и стандартов. Из рисунка видно, что спектры поглощения марганца на  $K$ -крае для составов несколько различаются. В составе 3 основной рост на  $K$ -крае смещается в сторону стандарта для марганца в двухвалентном состоянии.

По величине скачка на  $K$ -крае поглощения были пересчитаны составы соединения, которые приведены в табл. 1 в сравнении с результатами, полученными методом просвечивающей микроскопии.

Как видно из табл. 1, результаты, полученные различными методами, качественно согласуются между собой. В составах 2 и 3 содержание меди практически одинаково, однако различается содержание марганца. Часть ионов марганца в составе 3 по условию электронейтральности должна находиться в двухвалентном состоянии, тогда как в составах 1 и 2 ионы марганца преимущественно находятся в трехвалентном состоянии.

При исследовании локального окружения в качестве начального приближения на краях никеля использовалась позиция 1 (рис. 1), как более симметричная, однако при аппроксимации были дополнительно исключены все пути с малым различием по расстояниям  $R$ . В финальной модели использованы пути, перечисленные в табл. 2.

При аппроксимации определялись изменения межатомных расстояний, факторы Дебая-Валлера для каждого типа атомов, а также сдвиг нуля и общая амплитуда осцилляций. Координационные числа  $N$  были фиксированы. Была проверена гипотеза о расщеплении кислородной координационной сферы, однако это не привело к улучшению качества аппроксимации, а межатомные расстояния  $\text{Ni}-\text{O}$  при этом определялись нестабильно. Путь рассеяния  $\text{Ni}-\text{B}$  был добавлен для улучшения качества подгонки.



**Рис. 3.** Сравнение локального окружения никеля и марганца в соединении состава 1.

Локальное окружение марганца заметно менее симметричное. На рис. 3 приводится сравнение локального окружения для соединения состава 1. Видно, что пик в области 1–2 Å, отвечающей расстояниям металл–кислород, для марганца заметно ниже, что соответствует разупорядоченной координационной сфере с несколькими неэквивалентными расстояниями марганец–кислород.

При описании края поглощения марганца в начальном приближении использована позиция 4 (рис. 1), которую в большинстве людивитов заселяют тривалентные ионы. При этом в описание локальной структуры включены пути рассеяния, перечисленные в табл. 2. Для учета расщепления кислородной сферы были определены два независимых кислородных пути рассеяния с координационными числами 2 и 4 соответственно. Альтернативные варианты расщепления не дают улучшения качества аппроксимации либо не дают стабильных аппроксимирующих параметров для локальной структуры. Как и для локального окружения никеля, определялись межатомные расстояния и факторы Дебая–Валлера для каждого типа атомов, а также сдвиг нуля и общая амплитуда осцилляций. Координационные числа были фиксированы. Полученные структурные параметры, а также диапазоны аппроксимации в  $k$ - и  $R$ -пространстве приведены в табл. 3 и 4.

В результате аппроксимации установлено, что локальное окружение марганца характеризуется четырьмя короткими расстояниями Mn–O1 ( $R \sim 1.99$  Å) и двумя длинными Mn–O2 ( $R \sim 2.2$  Å). Состав 3, с наибольшим содержанием марганца, характеризуется более длинным расстоянием Mn–O1 ( $R \sim 2.0$  Å) и большим фактором Дебая–Валлера, указывающим на более разупорядоченное кислородное окружение, что можно трактовать как заселение атомами марганца большего количества различных атомных позиций в структуре по сравнению с другими образцами.

**Таблица 2.** Структурная модель локального окружения вблизи атома никеля. Пути рассеяния никель–металл не чувствительны к типу металла

Центральный атом	Путь рассеяния	Координационное число $N$	Начальное расстояние $R$ , Å
Ni	Ni–O	6	2.0772
	Ni–B	4	3.0564
	Ni–Ni*	2	3.0329
	Ni–Ni*	4	3.0879

**Таблица 3.** Структурная модель локального окружения вблизи атома марганца. Пути рассеяния никель–металл не чувствительны к типу металла

Центральный атом	Путь рассеяния	Координационное число $N$	Начальное расстояние $R$ , Å
Mn	Mn–O	4	1.9664
	Mn–O	2	1.9664
	Mn–Ni	1	2.7768
	Mn–Mn	6	3.0018
	Mn–Ni	2	3.3358

Параметры, полученные для локального окружения никеля для трех исследованных образцов, совпадают в пределах ошибок. От кристаллической модели значительно отличается длина пути Ni–B ( $R \sim 2.8$  Å в отличие от  $R \sim 3.05$  Å по данным рентгеновской дифракции), что наряду с малым значением фактора Дебая–Валлера для этого пути ( $\sigma^2 \sim 1-2 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup>), малой чувствительностью метода к этому типу атомов из-за малого атомного числа  $Z$ , позволяет предположить, что данный путь не имеет физического смысла и компенсирует эффекты обрыва в спектрах EXAFS.

Анализируя локальное окружение ионов, полученное методом XANES, и данные о длинах связи Me–O, полученные методом рентгеновской дифракции, можно сделать вывод, что позиции 1 и 3 преимущественно заняты ионами никеля во всех трех составах. В соединении  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  кислородные октаэдры вокруг ионов меди вытянуты гораздо сильнее, чем кислородные октаэдры вокруг ионов марганца. Ионы марганца в двухвалентном состоянии имеют электронную конфигурацию  $d^5$ , и для них, в отличие от трехвалентного марганца, не характерно возникновение эффекта Яна–Теллера. В составе 3 октаэдр вокруг иона в позиции 4, согласно данным рентгеновской дифракции, менее вытянут, чем в составе 1 и 2. Это косвенно может указывать на то, что двухвалентный марганец, который входит в состав 3, предпочитает занимать позицию 4. Кислородные октаэдры вокруг ионов в позиции 3 также искажены, но они не вытянуты, а сжаты. Для кислородного окружения ионов марганца и особенно меди характерен вытянутый октаэдр; мы

**Таблица 4.** Структурные параметры для локального окружения атомов марганца и никеля, полученные из спектров поглощения рентгеновских лучей

Образец	$R_f$ , %	Диапазон подгонки	$S_0^2$	$E_0$	Путь	$N$	$R$ , Å	$\sigma^2$ , $10^{-3}$ Å <sup>2</sup>
Mn (состав 1)	2.37	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.0–3.4	$0.67 \pm 0.14$	$5.6 \pm 1.5$	Mn–O1	4	$1.993 \pm 0.024$	$8.4 \pm 4.8$
					Mn–O2	2	$2.203 \pm 0.063$	$8.4 \pm 4.8$
					Mn–Ni1*	1	$2.874 \pm 0.073$	$4.2 \pm 2.3$
					Mn–Ni2*	6	$3.092 \pm 0.019$	$4.2 \pm 2.3$
					Mn–Ni3*	2	$3.315 \pm 0.035$	$4.2 \pm 2.3$
Mn (состав 2)	2.54	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.0–3.4	$0.63 \pm 0.13$	$5.5 \pm 1.5$	Mn–O1	4	$1.988 \pm 0.024$	$7.8 \pm 4.4$
					Mn–O2	2	$2.204 \pm 0.062$	$7.8 \pm 4.4$
					Mn–Ni1*	1	$2.886 \pm 0.076$	$4.3 \pm 2.3$
					Mn–Ni2*	6	$3.094 \pm 0.020$	$4.3 \pm 2.3$
					Mn–Ni3*	2	$3.321 \pm 0.037$	$4.3 \pm 2.3$
Mn (состав 3)	3.26	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.0–3.4	$0.65 \pm 0.15$	$5.7 \pm 1.8$	Mn–O1	4	$2.022 \pm 0.027$	$11.5 \pm 7.2$
					Mn–O2	2	$2.221 \pm 0.088$	$11.5 \pm 7.2$
					Mn–Ni1*	1	$2.895 \pm 0.087$	$4.2 \pm 2.6$
					Mn–Ni2*	6	$3.106 \pm 0.026$	$4.2 \pm 2.6$
					Mn–Ni3*	2	$3.316 \pm 0.047$	$4.2 \pm 2.6$
Ni (состав 1)	0.34	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.1–3.2	$0.91 \pm 0.10$	$-1.0 \pm 1.0$	Ni–O	6	$2.062 \pm 0.007$	$9.0 \pm 1.3$
					Ni–B	4	$2.800 \pm 0.039$	$1.8 \pm 1.7$
					Mn–Ni1*	2	$2.922 \pm 0.030$	$3.2 \pm 1.1$
					Mn–Ni2*	4	$3.067 \pm 0.011$	$3.2 \pm 1.1$
Ni (состав 2)	0.43	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.1–3.2	$0.83 \pm 0.10$	$-0.7 \pm 1.2$	Ni–O	6	$2.060 \pm 0.007$	$8.1 \pm 1.4$
					Ni–B	4	$2.800 \pm 0.044$	$1.1 \pm 1.7$
					Mn–Ni1*	2	$2.927 \pm 0.039$	$3.0 \pm 1.5$
					Mn–Ni2*	4	$3.068 \pm 0.013$	$3.0 \pm 1.5$
Ni (состав 3)	0.42	$k$ : 2.0–11.0 $R$ : 1.1–3.2	$0.90 \pm 0.09$	$-0.7 \pm 1.1$	Ni–O	6	$2.064 \pm 0.007$	$8.4 \pm 1.3$
					Ni–O	6	$2.064 \pm 0.007$	$8.4 \pm 1.3$
					Mn–Ni1*	2	$2.939 \pm 0.041$	$3.8 \pm 1.7$
					Mn–Ni2*	4	$3.075 \pm 0.011$	$3.8 \pm 1.7$

Здесь  $R_f$  —  $R$ -фактор;  $S_0^2$  — коэффициент затухания амплитуды сигнала;  $E_0$  — энергетический сдвиг начала отсчета импульсов фотоэлектрона относительно положения  $K$ -края поглощения;  $N$  — координационные числа ближайших соседей относительно центрального атома;  $\sigma^2$  — среднеквадратическое изменение длины связи для пар атомов, учитывающее тепловые колебания и статическое разупорядочение локального окружения.

предполагаем, что позиция 3 также преимущественно занята ионами никеля во всех трех составах.

Поскольку методами рентгеновской дифракции и спектроскопии XANES является затруднительным определить позицию, которую преимущественно заселяют ионы меди, мы провели расчет энергий различных катионно-упорядоченных состояний в рамках первопринципного подхода с помощью программного пакета Wien2K. В элементарной ячейке содержится двенадцать металлических ионов. Из условия электронейтральности четыре металлических иона должны быть трехвалентными (мы предполагали, что это ионы марганца) и восемь — двухвалентными (ионы никеля и замещающие их ионы меди). Расчет проводился для двух концентраций: в первом случае один ион никеля был заменен на медь, во втором случае два иона никеля заменены на медь. Ионы марганца занимали позицию 4 (рис. 1), а ионы меди мы размещали в оставшихся трех кристаллографических позициях и вычисляли полную энергию кристалла.

Расчет проводился для немагнитного состояния и для ферромагнитного состояния.

Расчеты электронной структуры проводились с использованием метода FP-LAPW+LO [15,16]. Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась с использованием LSDA [17] и GGA-PBE [18] с дополнительными корреляционными коэффициентами Хаббарда, описывающими локальное электрон-электронное отталкивание, связанное с  $3d$ -зонами Ni (LSDA+U и GGA-PBE+U) [19,20]. В расчетах мы использовали экспериментальные параметры решетки и координаты атомов составов с концентрацией ионов меди, близких к 0.125 и 0.25. Значение  $R_{MT} \cdot K_{max}$  в расчетах было задано как 7.0. Энергия при самосогласованных вычислениях сходилась до  $1 \mu\text{Ry}$ . Полная энергия была сведена к минимуму с использованием набора 400  $k$ -точек в полной зоне Бриллюэна элементарной ячейки. Радиусы MT-сфер составляли 1.96 атомных единиц для Ni, 1.89 атомных единиц для Cu, 1.98 атомных

единиц для Mn, 1.20 атомных единиц для В и 1.39 атомных единиц для О. Полная плотность состояний (DoS) была получена с использованием модифицированного метода тетраэдров Блэхла и др. [21]. В схемах LSDA+U и GGA-PBE+U мы использовали параметры  $U = 0.52$  Ry для ионов Cu и Ni,  $U = 2.52$  Ry для ионов Mn и  $J = 0$  Ry.

По результатам расчета оба состава являются диэлектриками с шириной щели около 4 eV. В табл. 5 приведена разница энергий между полными энергиями при расположении ионов меди в различных кристаллографических решетках и полной энергией при заселении ионами меди позиции 2.

В таблице приводятся примеры заселения с наиболее низкой энергией, но не все возможные варианты для концентрации 0.25.

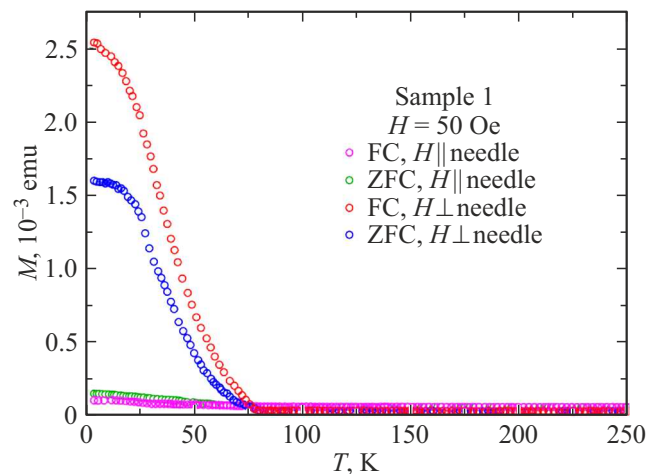
Как видно из табл. 5, медь предпочитает замещать никель в позиции 2. Магнитные моменты ионов никеля, меди и марганца для расчета ферромагнитной структуры составляют 1.78, 0.81 и 3.85  $\mu_B$  соответственно, что хорошо согласуется с номинальными значениями для двухвалентных ионов меди и никеля, а также трехвалентного иона марганца.

Магнитные свойства соединений исследовались на установке PPMS Quantum design и СКВИД-магнитометре в диапазоне температур 4–300 K и напряженностей магнитного поля –90–90 kOe. Подробные данные по составу 2 приведены в нашей предыдущей работе [14]. В настоящей работе мы приводим подробное исследование составов 1 и 3. Монокристаллические образцы всех составов были похожи на иголки, подробное описание и фотографии образцов приведены в работе [13]. Кристаллографическое направление, соответствующее направлению вдоль иголки — ось  $c$  (соответствует самому маленькому параметру решетки). Ориентировать иголки

**Таблица 5.** Разность полных энергий при нахождении ионов меди в разных кристаллографических позициях и полной энергии при заселении позиции 2 ионами меди

	Позиция ионов меди	$\Delta E$
0.125	1 (2a)	0.0081
	2 (2d)	0
	3 (4g)	0.0112
	4 (4h*) (Mn–2d)	0.0452
0.25	3 (4g)	0.0224
	1 (2a)	0.0156
	2 (2d)	0
	1 и 2 (2a, 2d)**	0.0081
	1 и 2 (2a, 2d)***	0.0093

Примечание. \* При заселении ионов меди в позицию 4 ионы марганца из позиции 4 занимали позицию 2. \*\* Координаты ионов меди: (0, 0, 0) и (0, 1/2, 1/2). \*\*\* Координаты ионов меди: 1 (0, 0, 0) и (1/2, 0, 1/2).



**Рис. 4.** Температурная зависимость намагниченности монокристаллических образцов состава 1.

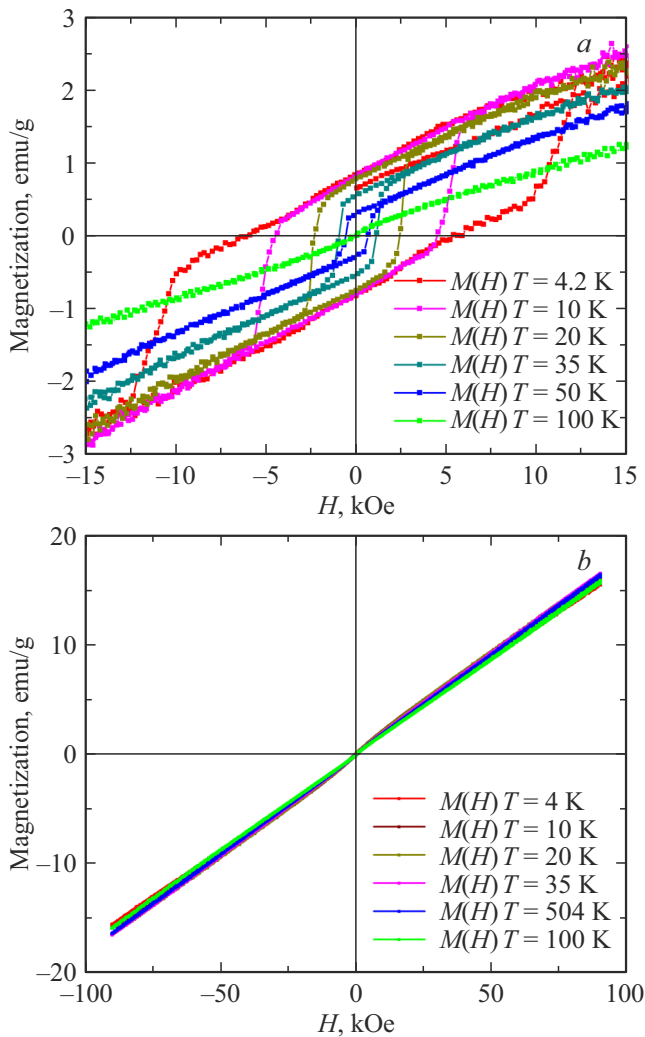
вдоль двух других направлений (оси  $a$  и  $b$ ) не представлялось возможным ввиду малости поперечных размеров образцов.

Температурные зависимости намагниченности монокристаллического образца для состава 1 были измерены при приложении магнитного поля вдоль и поперек иголки на СКВИД-магнетометре в поле 50 Oe (рис. 4), а также на установке PPMS для различных полей. Однако, ввиду малых размеров образца и его малой массы, измерения, полученные на установке PPMS, имеют очень большие шумы, и мы приводим в настоящей работе только полевые зависимости намагниченности.

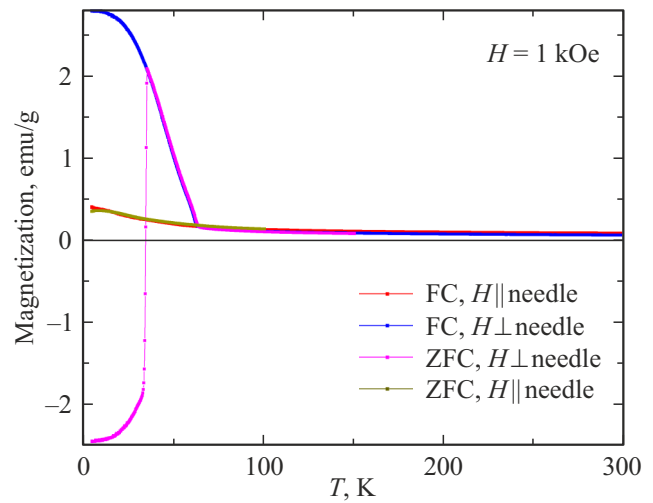
Как видно из рис. 4, при приложении магнитного поля вдоль иголки рост намагниченности довольно слабый. При приложении магнитного поля поперек иголки наблюдается рост намагниченности ниже 75 K. Намагниченности, снятые в режимах охлаждения в поле и без поля, различаются во всем диапазоне температур ниже магнитного перехода. Полевые зависимости намагниченности монокристаллического образца для состава 1 были сняты на установке PPMS и приведены на рис. 5. На полевых зависимостях намагниченности наблюдаются петли гистерезиса при приложении магнитного поля поперек иголки. Следует отметить, что форма петель гистерезиса при понижении температуры сохраняется, с понижением температуры растет коэрцитивное поле. При приложении магнитного поля вдоль иголки намагниченность слабо отклоняется от линейного закона при высоких температурах и практически не меняет наклон.

Для состава 3 температурные и полевые зависимости намагниченности приведены на рис. 6 и 7. Из рисунков видно: как и для состава 1, при приложении магнитного поля поперек иголки наблюдаются петли гистерезиса и значительный рост намагниченности, однако температура перехода снижается до 67 K, тогда как при приложении поля вдоль иголки рост намагниченности монотонен без ярко выраженных особенностей. При

измерениях в режиме охлаждения без поля из-за остаточного поля намагниченность при низких температурах отрицательная, поля в 1 кОе оказывается недостаточно, чтобы сразу переориентировать магнитные моменты вдоль поля, что происходит в районе 20 К. При приложении магнитного поля вдоль иголки при низких температурах намагниченность в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC) различается. Полевые зависимости намагниченности при приложении поля поперек иголки в температурном диапазоне 10–50 К имеют форму, схожую с теми же зависимостями для состава 1. Однако при 4 К форма петли гистерезиса несколько изменяется. Вероятно, что ниже 10 К происходит упорядочение еще одной из подрешеток. При приложении поля вдоль иголки полевые зависимости намагниченности, в отличие от состава 1, значительно отличаются от линейных ниже температуры магнитного перехода.



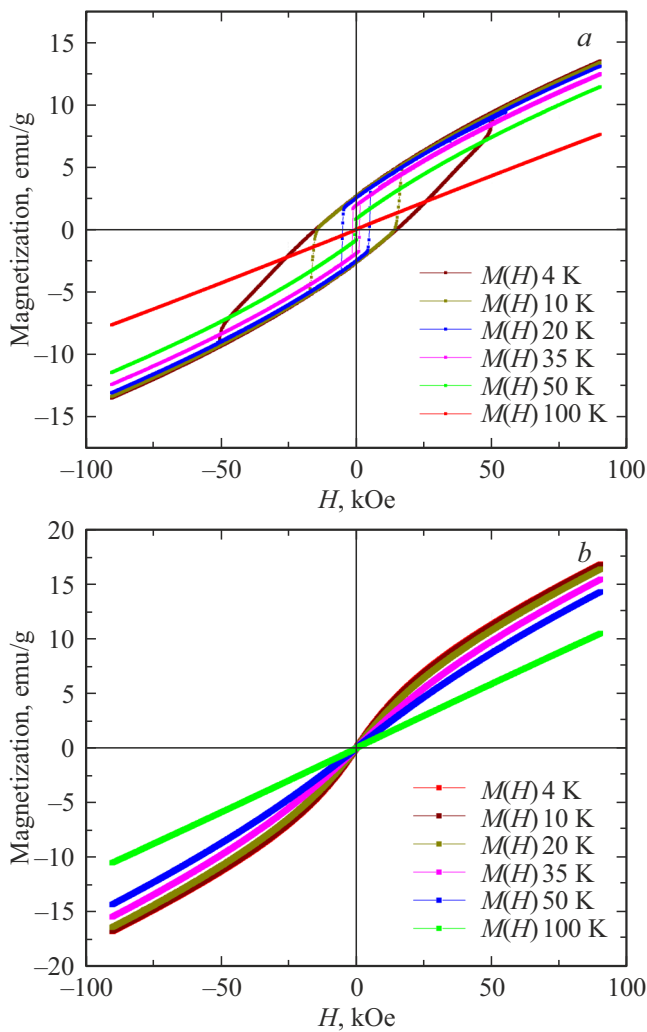
**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности монокристаллического образца состава 1 при приложении поля поперек (a) и вдоль (b) иголки.



**Рис. 6.** Температурные зависимости намагниченности монокристаллического образца состава 3 при приложении магнитного поля величиной 1 кОе вдоль и поперек иголки, записанные в режиме охлаждения без поля (ZFC) и охлаждения в поле (FC).

В составах 1 и 2 ионы марганца находятся преимущественно в трехвалентном состоянии, и несмотря на то, что концентрация меди отличается в два раза (0.11 и 0.21 соответственно), рост намагниченности начинается в области 75 К. В составе 3 часть меди находится в двухвалентном состоянии, а температура, при которой начинается магнитное упорядочение, снижается. Следует отметить, что во всех составах вплоть до комнатных температур намагниченность ненулевая. Содержание меди в твердом растворе влияет на коэрцитивное поле, оно растет при увеличении содержания меди. В составах 2 и 3, в которых содержание меди близко, коэрцитивное поле также близко (около 18 кОе), тогда как в составе 1 коэрцитивное поле меньше почти в два раза. Несмотря на то, что магнитный момент меди меньше, чем у марганца и никеля, при увеличении содержания меди намагниченность увеличивается. Вероятно, магнитная подсистема, которая упорядочивается в районе 70 К, является ферримагнитной и включает, например, позиции 2 (никель) и 4 (марганец), которые ориентированы антипараллельно; в этом случае уменьшение магнитного момента в позиции 2 будет приводить к увеличению суммарной намагниченности.

Температурные зависимости АС-восприимчивости намагниченности поликристаллических образцов составов 1 и 2, приведенные на рис. 8, a и b, демонстрируют плавный рост при понижении температуры от комнатной температуры. В районе 75 К имеется особенность — небольшой пик или плато, в этой области температур наблюдается рост намагниченности на DC-намагниченности при приложении поля поперек иголки. В районе 10 К в составах 1 и 2 наблюдается острый пик. Для состава 3 были проведены измерения АС-



**Рис. 7.** Полевые зависимости намагниченности монокристаллического образца состава 1 при приложении поля поперек (а) и вдоль (b) иголки.

восприимчивости на монокристаллическом образце при приложении поля вдоль и поперек иголки (рис. 8, с и d). При приложении поля поперек иголки рост интенсивный АС-восприимчивости начинается ниже 100 К, в районе 60 К наблюдается небольшой пик, а затем плато вплоть до низких температур. При приложении магнитного поля вдоль иголки наблюдается пик в районе 10 К. Таким образом, можно предположить, что во всех соединениях имеется две особенности: в районе 65–75 К и ниже 15 К. В районе 65–75 К упорядочивается часть магнитных моментов в направлении, перпендикулярном иголке, а ниже 15 К магнитные моменты упорядочиваются вдоль иголки. Поскольку намагниченность вдоль иголки растет слабо, магнитная подсистема, упорядочивающаяся при низких температурах, является антиферромагнитной.

Для анализа магнитного поведения мы построили зависимость  $d\chi T/dT$  для составов 1 и 3, которая про-

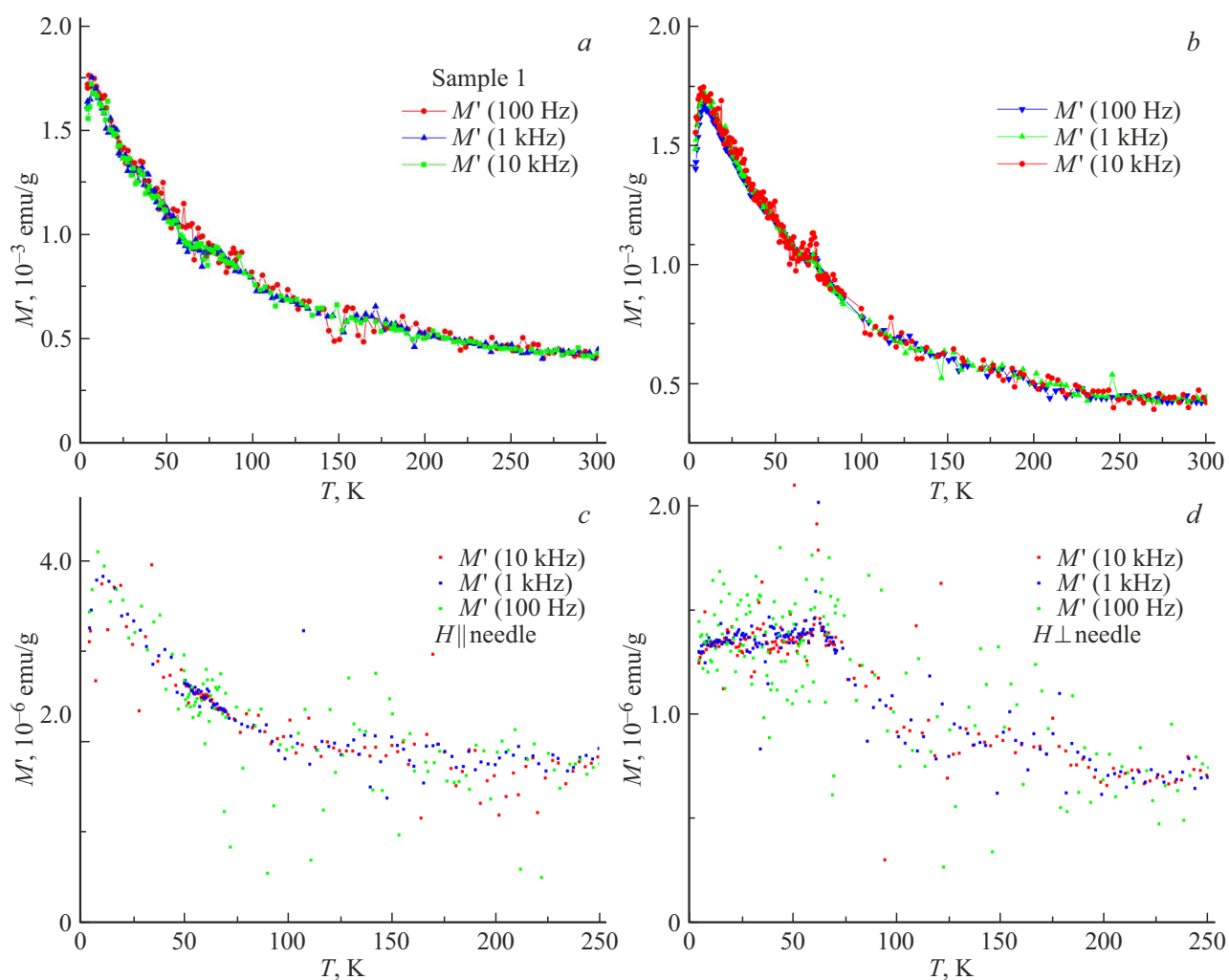
порциональна теплоемкости. Как видно из рис. 9, на кривой имеется две особенности: при низких температурах (10–15 К) и в районе 50–60 К. Для состава 3 мы провели также исследование теплоемкости, тем же методом, что и в работе [14]. Избыточная теплоемкость приведена на рис. 10, на котором также приведена зависимость  $d\chi/dT$ . Как видно из рис. 8, 9 и 10, особенности на температурных зависимостях  $d\chi T/dT$ , АС-восприимчивости и теплоемкости согласуются. Значения  $d\chi T/dT$  в области 30–100 К являются отрицательными, а ниже 30 К — положительными. Согласно [22], для антиферромагнетиков производная  $d\chi T/dT$  в районе температуры Нееля  $T_N$  является положительной; в нашем случае, по-видимому, низкотемпературный переход связан с антиферромагнитным упорядочением; тогда переход в районе 50–60 К, вероятнее всего, ферромагнитное упорядочение, что согласуется и с температурными, и с полевыми зависимостями намагниченности.

В работах [10,11,14] мы оценивали косвенные обменные взаимодействия в соединении  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$ . В настоящей работе мы оценили, как изменяются косвенные обменные взаимодействия для всех трех составов, предполагая, что ионы меди занимают позицию 2, как следует из первопринципного расчета. При расчете косвенных обменных взаимодействий для состава 3 мы также считали, что ионы двухвалентного марганца занимают позицию 2, хотя в рамках первопринципного расчета такие исследования не были проведены, поскольку из-за разновалентного состояния ионов марганца возникли проблемы со сходимостью расчета.

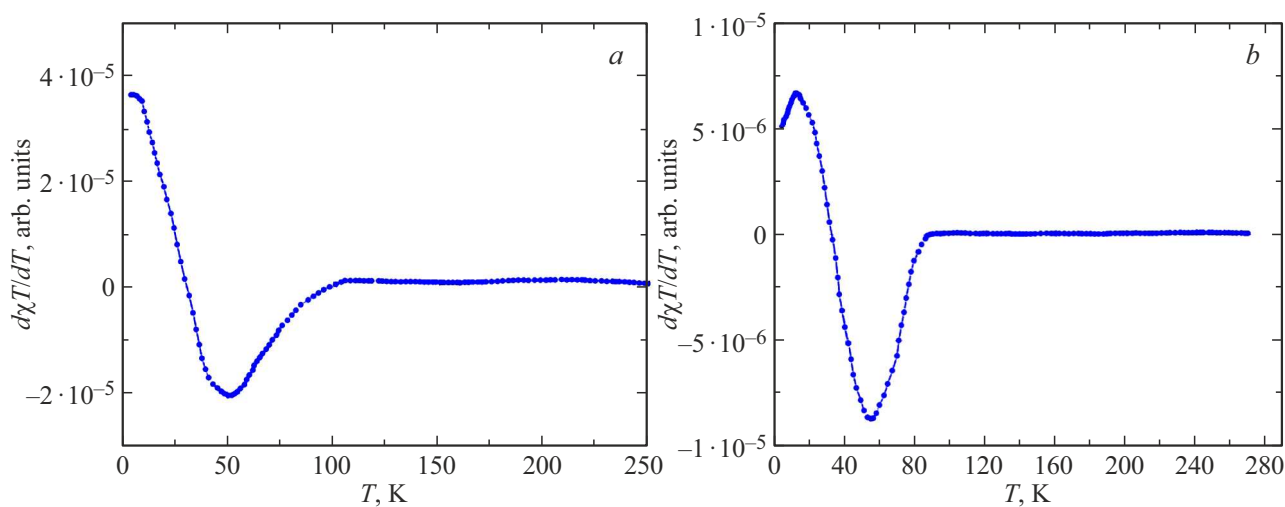
В табл. 6 приведены косвенные обменные взаимодействия, связанные с позицией 2, рассчитанные для различных составов; остальные обменные взаимодействия не изменяются.

Из таблицы видно, что девяностоградусные обмены 2–2 и 2–4 остаются ферромагнитными и антиферромагнитными, хотя величина обмена изменяется. 165-градусное обменное взаимодействие 2–4 при замещении медью становится антиферромагнитным. Обменное взаимодействие 2–3 в составах 1 и 2 изменяется мало, а вот в составе 3 существенно ослабевает.

Поведение теплоемкости и АС-восприимчивости показывает, что имеется две особенности: в районе 60–75 К и при низких температурах 10–40 К. Вероятно, что часть магнитных моментов упорядочивается в районе 60–75 К (в зависимости от состава), магнитные моменты при этом ориентируются перпендикулярно иголке; затем при понижении температуры начинают упорядочиваться остальные магнитные моменты, однако эти магнитные моменты ориентированы вдоль иголки. Как мы отмечали ранее, в структуре людвигита обменные пути формируют две трехногие лестницы (4–2–4 и 3–1–3), между которыми формируются треугольные группы. Во многих людвигитах магнитная система разбивается на две подсистемы, связанные с трехногими лестницами; в частности, в  $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  магнитные моменты подсистем ориентированы неколлинеарно. В людвигите



**Рис. 8.** Температурная зависимость АС-восприимчивости поликристаллических образцов составов 1 и 2, монокристаллического образца состава 3 при приложении переменного поля вдоль и поперек иголки.



**Рис. 9.** Температурная зависимость  $d\chi T/dT$  для составов 1 (a) и 3 (b).



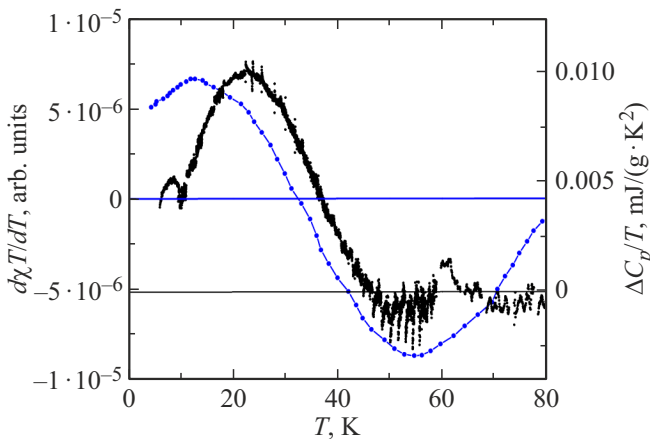
**Таблица 6.** Косвенные обменные взаимодействия ( $J$ ), связанные с позицией 2d, рассчитанные для различных составов

	$J$ ( $\text{Ni}_2\text{MnBO}_5$ ), К	$J$ (Состав 1), К	$J$ (Состав 2), К	$J$ (Состав 3), К
2d–2d	6.7	7.9	10.0	6.6
2d–4h (90)	–4.6	–4.1	–3.1	–4.9
2d–4h (165)	1.1	–1.6	–2.6	–1.4
2d–4g	5.7	5.9	6.3	1.9

**Таблица 7.** Оценка температур магнитного упорядочения для двух- и трехподрешеточного магнетика для различных вариантов магнитных подсистем

Позиции ионов, с которыми мы связываем магнитные подсистемы	Состав 1	Состав 2	Состав 3
1, 3	$T_{C1} = 31 \text{ К}, T_{C2} = 14 \text{ К}$	$T_{C1} = 31 \text{ К}, T_{C2} = 14 \text{ К}$	$T_{C1} = 31 \text{ К}, T_{C2} = 14 \text{ К}$
2, 3	$T_{C1} = 53 \text{ К}, T_{C2} = \text{отр}^*$	$T_{C1} = 53 \text{ К}, T_{C2} = \text{отр}^*$	$T_{C1} = 42 \text{ К}, T_{C2} = 16 \text{ К}$
1, 2, 3	$T_{C1} = 53 \text{ К}, T_{C2} = 16 \text{ К}, T_{C3} = \text{отр}^*$	$T_{C1} = 53 \text{ К}, T_{C2} = 14 \text{ К}, T_{C3} = \text{отр}^*$	$T_{C1} = 41 \text{ К}, T_{C2} = 21 \text{ К}, T_{C3} = 11 \text{ К}$

Примечание. \* При решении уравнения получается отрицательное значение, которое для абсолютной температуры не несет физического смысла.

**Рис. 10.** Температурные зависимости  $d\chi T/dT$  и  $\Delta C_p/T$  для состава 3.

$\text{Ni}_2\text{MnBO}_5$  много конкурирующих обменных взаимодействий. Цепочки ионов никеля вдоль короткой оси в позициях 1, 2 и 3 связаны ферромагнитными взаимодействиями, а ионы марганца в позиции 4 — антиферромагнитными. В результате в подсистеме 4–2–4 много конкурирующих взаимодействий. Ионы в позициях 2 и 3 связаны между собой также ферромагнитно, а с ионами в позиции 1 — антиферромагнитно. Между ионами в позициях 1, 2 и 3 нет конкурирующих обменных взаимодействий. При замещении никеля на медь и двухвалентный марганец величины обменов между ионами в позициях 1, 2 и 3 изменятся, но характер обменных взаимодействий — нет. Можно предположить, что в районе 60–75 К (в зависимости от состава) возникает упорядочение магнитных моментов в позициях 1, 2 и 3. Используя вычисленные обменные взаимодействия, мы оценили температуру Кюри  $T_C$  для двух- и трех-

подрешеточного магнетика. Результаты оценки приведены в табл. 7.

Как видно из табл. 7, для составов 1 и 2  $T_{C1}$  для подрешеток 1–2–3 и 2–3 одинакова, а вот для состава 3 — ниже, что согласуется с полученными экспериментальными результатами, если предположить, что магнитный переход в районе 60–75 К связан с подсистемой 2–3. Вероятно, что в районе 60–75 К упорядочиваются магнитные моменты в позициях 1, 2, 3 (2, 3), а при низких температурах происходит упорядочение в позиции 4, однако из-за конкурирующих взаимодействий упорядочение может быть не полным.

### 3. Заключение

Исследование трех различных составов  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{BO}_5$  методом спектроскопии EXAFS и XANES позволило оценить содержание металлических ионов и их валентное состояние. Полученные данные по содержанию металлических ионов качественно согласуются с данными, полученными методом просвечивающей спектроскопии. Во всех трех составах содержание меди не превысило  $y < 0.25$ . Ионы никеля и меди входят в состав соединений в двухвалентном состоянии, ионы марганца — преимущественно в трехвалентном; однако в третьем составе часть ионов марганца вошла в соединение не только в трехвалентном, но и в двухвалентном состоянии. Расчеты полных энергий различных катионно-упорядоченных структур для двух концентраций ионов меди  $y = 0.125$  и  $y = 0.25$  с помощью программного пакета Wien2K показали, что ионы меди в обоих случаях предпочитают заселять позицию 2 (2d).

Подробное исследование магнитных свойств показало, что во всех составах наблюдается два магнитных перехода. Первый переход связан с ферромагнитным упо-

рядочением магнитных моментов части ионов перпендикулярно короткой оси кристалла в районе 60–75 К, а второй, в районе 10 К, связан с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов вдоль короткой оси кристалла. Основываясь на вычисленных в рамках эмпирической модели обменных взаимодействий, были оценены температуры магнитного упорядочения для двух- и трехподрешеточного магнетика и сделано предположение, что магнитный переход в районе 60–75 К связан с упорядочением магнитных моментов в позициях 1, 2 и 3; при низких температурах возможно антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов в позиции 4.

### Благодарности

Авторы благодарят Е.М. Мошкину за предоставленные для исследования образцы.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-42-240011.

Работа выполнена на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L.N. Bezmaternykh, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, I.I. Nazarenko, D.A. Velikanov. *Physica Status Solidi B* **249**, 8, 1628 (2012).
- [2] E. Bertaut. *Acta Crystallographica* **3**, 6, 473 (1950).
- [3] H. Neuendorf, W. Gunser. *J. Magn. Magn. Mater.* **173**, 1–2, 117 (1997).
- [4] J.C. Fernandes, R.B. Guimarães, M.A. Continentino, H.A. Borges, J.V. Valarelli, A. Lacerda. *Phys. Rev. B* **50**, 22, 16754 (1994).
- [5] A. Arauzo, N.V. Kazak, N.B. Ivanova, M.S. Platunov, Y.V. Knyazev, O.A. Bayukov, L.N. Bezmaternykh, I.S. Lyubutin, K.V. Frolov, S.G. Ovchinnikov, J. Bartolomé. *J. Magn. Magn. Mater.* **392**, 114 (2015).
- [6] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakova, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov. *Low Temp. Phys.* **36**, 6, 511 (2010).
- [7] S.N. Sofronova, N.V. Kazak, E.V. Eremin, E.M. Moshkina, A.V. Chernyshov, A.F. Bovina. *J. Alloys. Compounds* **864**, 158200 (2021).
- [8] P. Bordet, E. Suard. *Phys. Rev. B* **79**, 14, 144408 (2009).
- [9] E. Moshkina, C. Ritter, E. Eremin, S. Sofronova, A. Kartashev, A. Dubrovskiy, L. Bezmaternykh. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 24, 245801 (2017).
- [10] S. Sofronova, E. Moshkina, I. Nazarenko, A. Veligzhanin, M. Molokeev, E. Eremin, L. Bezmaternykh. *J. Magn. Magn. Mater.* **465**, 201 (2018).
- [11] L.N. Bezmaternykh, E.M. Kolesnikova, E.V. Eremin, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, M.S. Molokeev. *J. Magn. Magn. Mater.* **364**, 55 (2014).
- [12] E. Moshkina, S. Sofronova, A. Veligzhanin, M. Molokeev, I. Nazarenko, E. Eremin, L. Bezmaternykh. *J. Magn. Magn. Mater.* **402**, 69 (2016).
- [13] E. Moshkina, A. Bovina, M. Molokeev, A. Krylov, A. Shabanov, A. Chernyshov, S. Sofronova. *Cryst. Eng. Commun.* **23**, 5624 (2021).
- [14] A. Kartashev, E. Eremin, E. Moshkina, M. Molokeev, S. Sofronova. *J. Magn. Magn. Mater.* **545**, 168747 (2022).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Inst. Phys. Theor. Chem., Vienna (2015).
- [16] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh. *Solid State Commun.* **114**, 1, 15 (2000).
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 23, 13244 (1992).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [19] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 3, 943 (1991).
- [20] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **48**, 23, 16929 (1993).
- [21] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 23, 16223 (1994).
- [22] M.E. Fisher. *Phil. Mag.* **7**, **82**, 1731 (1962).

Редактор Е.В. Толстякова