

На правах рукописи



Казак Наталья Валерьевна

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ
НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ
В БОРАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск, 2023

Работа выполнена в Институте физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН).

Научный консультант:

Овчинников Сергей Геннадьевич

доктор физико-математических наук, профессор, руководитель научного направления, заведующий лабораторией физики магнитных явлений ИФ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Волкова Ольга Сергеевна

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Бибенин Николай Георгиевич

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Романенко Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики низких температур, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»

Защита состоится 16 июня 2023 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.228.01 в ИФ СО РАН по адресу: 660036 г.Красноярск, Академгородок, 50/38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и в сети по адресу http://kirensky.ru/zdoc/kazak_nv.pdf

Автореферат разослан «___» марта 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальность исследования определяется фундаментальной проблемой, в рамках которой идет поиск новых магнитных материалов и устанавливаются общие особенности формирования основного состояния в магнитных диэлектриках. В рамках заявленной проблемы решаются принципиальные вопросы физики конденсированного состояния, такие как установление взаимосвязи между магнитной, зарядовой и фононной подсистемами, а также механизмов этой взаимосвязи.

В настоящей работе впервые выполнено систематическое исследование структурных, магнитных и электронных свойств новых магнитных боратов в ряду семейств варвикит (Me_2VO_4) – людвигит (Me_3VO_5) – пироборат ($\text{Me}_2\text{V}_2\text{O}_5$) – котоит ($\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_6$), $\text{Me}=3d$. Установлены общие особенности структурной подсистемы в ряду изучаемых материалов: фундаментальными строительными блоками являются изолированные бор-кислородные треугольники VO_3 и кислородные октаэдры MeO_6 . Хотя каждый из объектов показывает те или иные особенности магнитного поведения, взаимодействие между ионами переходных металлов рассматриваются с единых позиций: металлические ионы формируют магнитные цепочки, объединяясь в плоскости (людвигиты, пиробораты) или сохраняя квазиодномерный характер (варвикиты). Таким образом, магнитоактивные ионы формируют каркасы разной размерности, определяющие принципиальное различие изучаемых материалов. Достижение трехмерного магнитного порядка происходит посредством косвенных обменных взаимодействий через промежуточные узлы. Присутствие бор-кислородных треугольников в качестве жесткого анионного каркаса проявляется в механизмах, посредством которых спиновая, зарядовая и орбитальная подсистемы достигают упорядоченного состояния.

Спецификой настоящей работы является исследование монокристаллов высокого качества. Это позволило получить ряд приоритетных результатов, касающихся основного магнитного состояния, магнитной анизотропии, зарядового и орбитального упорядочений, спиновых и электронных переходов. В ряде случаев была использована магнитометрия вращения образца и сильные магнитные поля (до 140 кОе). В рамках данной работы впервые выполнены измерения транспортных свойств и установлены механизмы электрической проводимости. Такой подход позволил сформулировать общие особенности электронной структуры изучаемых боратов. Для получения более глубокой информации о магнитных и электронных состояниях арсенал экспериментальных

методик был дополнен синхротронными методами (спектроскопия рентгеновского поглощения, рентгеновский магнитный круговой дихроизм), а также данными теоретических расчетов энергетического спектра.

Степень разработанности

С момента обнаружения зарядового упорядочения в магнетите Fe_3O_4 [1], это явление было найдено в манганитах, ванадатах и других магнитных оксидах. Открытый недавно сверхоксид железа Fe_4O_5 претерпевает необычный переход в зарядово-упорядоченное состояние, связанный с конкуренцией димерного и тримерного упорядочения заряда [2]. Таким образом, зарядовое упорядочение является настолько экзотическим, насколько и распространенным явлением, обнаруживая общие черты в объектах разного рода. В настоящее время, поиск соединений, демонстрирующих зарядовое упорядочение и новые типы переходов, так же как понимание их механизмов, является одним из наиболее актуальных направлений физики и химии твердого тела.

Основными механизмами, через которые зарядовый порядок может быть достигнут, являются сильное электрон-электронное взаимодействие (зарядовый механизм) или электрон-фононное взаимодействие (орбитальный механизм). Примером первого является железный варвикит Fe_2VO_4 [3]. При $T_{\text{CO}}=340$ К соединение испытывает зарядовое упорядочение и структурный фазовый переход с понижением симметрии до моноклинной $P2_1/c$, который сопровождается появлением неэквивалентных позиций железа, занятых локализованными Fe^{2+} и Fe^{3+} и делокализованными $\text{Fe}^{2.5+}$ состояниями. Строгое чередование зарядов вдоль a -оси внутри «упорядоченной» цепочки ионов Fe и появление «неупорядоченных» цепочек вызывает уменьшение полной энергии системы за счет выигрыша в электростатической энергии.

В тоже время, исследование орбитального механизма формирования зарядово упорядоченного состояния в боратах не получило должного развития. В качестве примера реализации орбитального механизма зарядовой локализации могут быть рассмотрены бораты на основе ионов Mn^{3+} , в которых упорядочение e_g орбиталей выступает движущей силой в направлении упорядочения электронных состояний. Ограничение в данном направлении, очевидно, вызвано технологическими трудностями получения качественных объектов исследования. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению свойств марганцевого варвикита Mn_2VO_4 полученного твердофазным методом, авторы которых указывают на присутствие вторичных фаз (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) [4,5]. В результате основное магнитное и электронное состояние Mn_2VO_4 долгое время оставалось неопределенным.

В рамках настоящей работы основное состояние Mn_2VO_4 было изучено путем исследования монокристаллов высокого качества. Кристаллическая структура решена в деталях в широком температурном интервале. Комплексное исследование магнитных и термодинамических свойств позволило установить тип магнитного упорядочения, температуру магнитного фазового перехода. Изучена магнитная анизотропия. Зарядовое упорядочение обнаружено до температур ~ 1000 К.

Людвицит Fe_3VO_5 представляет собой редкий пример формирования зарядово упорядоченного состояния посредством димеризации спиновой лестницы, где один экстра $3d$ электрон может быть локализован или «размазан» между ближайшими ионами железа (Fe^{3+} - Fe^{2+}), находящимися на перекладине спиновой лестницы M4-M2-M4 [6]. При температуре $T_{\text{CO}} = 283$ К во всех физических свойствах Fe_3VO_5 наблюдаются аномалии. Зарядовый порядок сопровождается изоструктурным фазовым переходом и появлением дополнительных неэквивалентных позиций железа. Магнитная подсистема расщепляется на две, которые упорядочиваются ортогонально и независимо при температурах $T_{\text{N1}} = 110$ К (антиферромагнитный порядок вдоль a -оси) и $T_{\text{N2}} = 70$ К (ферримагнитный порядок вдоль b -оси).

В связи с этим, особый интерес представляют изоструктурные оксидораты Me_3VO_5 переходных ионов $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}$, в которых по аналогии с Fe_3VO_5 ожидаются электронные и структурные переходы, связанные с явлением зарядового упорядочения. В настоящей работе впервые выполнено исследование кристаллической, магнитной и электронной структур людвигита Co_3VO_5 . Вопреки ожиданиям, при охлаждении материал не испытывает структурных или электронных переходов до $T = 4.2$ К [7]. В исследованиях магнитной структуры методом нейтронной дифракции при $T = 4.2$ К был обнаружен малый магнитный момент иона Co^{3+} и высказано предположение о низкоспиновом состоянии (LS) этого иона [8]. Определение механизма атомной и зарядовой стабильности Co_3VO_5 стало одной из задач настоящего исследования. Методами рентгеновского магнитного кругового дихроизма, магнитометрии вращения образца и в измерениях термодинамических свойств показано, что основной вклад в магнитное поведение Co_3VO_5 дает подсистема Co^{2+} , магнитный вклад Co^{3+} подавлен вследствие низкоспинового состояния. Установлено, что LS состояние иона Co^{3+} , не обладающего неспаренными электронами и, как результат, не имеющего магнитного момента ($t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$) и заметного энтропийного вклада, понижает энергию системы. Таким образом, зарядовый механизм димеризации, возникающий в Fe_3VO_5 , становится неэффективным в Co_3VO_5 .

В отличие от оксидов, в боратах $3d$ металлов важная роль в распределении зарядовых состояний катионов отводится бор-кислородным группам. Анализ локального окружения показал, что вторая координационная сфера, включающая атомы бора, во многом определяет зарядовое и даже спиновое состояние металлического иона. Так, LS состояние иона Co^{3+} является следствием его специфического расположения в решетке, соседствующего с атомами бора в слое $[\text{B}^{3+}\text{O}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]_{\infty}$ в bc -плоскости. В свою очередь, формирование чередующихся вдоль a -оси катионных слоев $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$ и $[\text{B}^{3+}\text{O}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]_{\infty}$ с пространственно разделенным зарядом является результатом каркасного характера кристаллической структуры людвицитов.

В попытках установить истинную причину, лежащую в основе столь разных физических свойств Co- и Fe-людвицитов, в настоящей работе были инициированы синтез и изучение целого ряда новых магнитных боратов на основе кобальта $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($0.0 < x \leq 1.0$), $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 , $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$. На сегодняшний день людвициты являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, поскольку демонстрируют разнообразие магнитных состояний, которые обязаны размерности магнитной подсистемы и конкурирующим обменным взаимодействиям, являющимся следствием высокой чувствительности системы к катионному распределению.

Антиферромагнитное состояние кобальтовых пиробората $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и котоита $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ было установлено ранее [9, 10]. Поскольку в обоих материалах источниками магнетизма являются исключительно ионы Co^{2+} , представляло интерес исследование магнитной анизотропии, фазовых и спин-ориентационных переходов, связанных с трансформацией антиферромагнитной подсистемы во внешнем магнитном поле.

Цели и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось определение магнитных и электронных состояний в новых боратах переходных металлов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. на основе анализа современного состояния исследований боратов переходных металлов инициировать синтез новых соединений в ряду $\text{Me}_2\text{VO}_4 - \text{Me}_3\text{VO}_5 - \text{Me}_2\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$), со структурами варвикит – людвицит – пироборат – котоит,
2. исследование кристаллической структуры полученных соединений в широком температурном интервале,
3. установление катионного и зарядового распределений,

4. определение магнитных и электронных состояний в зависимости от температуры, магнитного поля и замещения,
5. исследование спиновых состояний в широком диапазоне температур,
6. установление температур магнитных и электронных переходов.

Методология и методы исследования

Надежность получаемых результатов определяется качеством изучаемого объекта, применением широкого набора современных экспериментальных методик и достоверностью методов анализа полученных данных. Объектами настоящего исследования являются монокристаллы боратов переходных металлов, полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-V}_2\text{O}_3\text{-KOO}$ (KOO – кристаллообразующие окислы). В ИФ СО РАН имеется уникальное экспериментальное оборудование по синтезу магнитных монокристаллов. Развиваемые новые методы выращивания монокристаллов расширяют возможности управления валентностью металлических ионов и степенью структурного порядка, открывая перспективы успешного создания материалов с заданными свойствами. Так, разработанная методика получения людвицитов позволяет стабилизировать заданное зарядовое состояние ионов в образце.

Высокое качество образцов подтверждается рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализом (PANalytical X'Pert PRO, $\text{CuK}\alpha$). Элементный состав контролировался с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Измерение рентгеновской дифракции на монокристалле (SMART APEX II, Bruker AXS) позволило решить кристаллическую структуру в деталях для всех полученных образцов. В случае Co_3VO_5 выполнены уникальные эксперименты по измерению монокристаллической дифракции при высоких температурах (до 700 К). Для многокомпонентных соединений определены факторы заполнения кристаллографически неэквивалентных позиций атомами разного сорта, установлено катионное распределение. Проведены оценки зарядовых состояний металлических ионов на узлах решетки методом сумм валентных связей (BVS), расчет главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП), выявлены особенности локальных искажений октаэдрических узлов, их зависимость от температуры и замещения.

Для анализа возможных фазовых переходов и изучения температурной стабильности при высоких температурах (300 - 800 К) был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (TG - DSC). Впервые измерены транспортные свойства в широком температурном интервале (200 - 800 К).

Мощным инструментом в изучении магнитных и электронных состояний ионов железа является мессбауэровская спектроскопия, которая успешно применялась в настоящей работе. В результате были определены зарядовые состояния ионов железа, температуры магнитных переходов, установлены корреляции параметров сверхтонкой структуры и локального атомного окружения.

Изучение магнитных свойств выполнено через измерения статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости в широком интервале температур (2 - 300 К) и магнитных полей (до 90 kOe) с использованием системы измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design) и СКВИД магнитометра (MPMS, Quantum Design). В наиболее интересных случаях были проведены измерения намагниченности в сильных магнитных полях (до 140 kOe). Измерения выполнены в Международной лаборатории сильных магнитных полей (Вроцлав, Польша). Уникальной особенностью данного исследования является использование магнитометрии вращения образца для изучения анизотропии магнитных свойств кристаллов. Данные исследования выполнены в сотрудничестве с партнерской научно-исследовательской группой (Университет Сарагоса, Испания). Термодинамические свойства кристаллов изучались путем измерения теплоемкости в широком интервале магнитных полей и температур (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). В рамках эмпирического метода косвенной обменной связи проведен расчет обменных взаимодействий.

Первое место среди экспериментальных методов исследования сложных систем, несомненно, принадлежит синхротронным методикам с применением рентгеновского излучения. Обладая рядом уникальных свойств, синхротронное излучение позволяет проводить исследования спектров резонансного рентгеновского поглощения и рассеяния вблизи краев поглощения практически любых атомов с хорошим энергетическим разрешением. Для решения задач настоящего исследования была успешно применена спектроскопия рентгеновского поглощения на K - краях Co и Fe. Измерение спектров XANES/XMCD было выполнено при низких температурах и сильных магнитных полях на станции ID12 Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция).

Теоретическая поддержка полученных экспериментальных результатов, включающая вычисления параметров электронной структуры в рамках теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) и с учетом сильных корреляций (U) выполнены в ИФ СО РАН, а также в партнерстве с научно - исследовательской группой Института физики металлов УрО РАН, Екатеринбург.

Научная новизна

В настоящей работе впервые изучены магнитные и электронные свойства ряда новых боратов переходных металлов. Установлены общие механизмы формирования основного магнитного и электронного состояний.

Впервые установлено основное магнитное и электронное состояние в людвигите Co_3VO_5 , определена температура магнитного перехода. Обнаружено, что зарядовое упорядочение является следствием особенностей кристаллической структуры. Впервые установлено, что при высоких температурах соединение испытывает электронные переходы, связанные со спиновым кроссовером иона Co^{3+} из низкоспинового (немагнитного) в высокоспиновое (парамагнитное) состояние с последующей делокализацией заряда. Установлена взаимосвязь структурных и электронных свойств, проявляющаяся в корреляциях теплового расширения решетки, электропроводности и теплоемкости.

Впервые изучен ряд новых кобальт-содержащих людвигитов $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mg}$), исследованы эффекты магнитного и немагнитного замещения на основное состояние. Установлена ключевая роль катионного порядка в формировании магнитного состояния системы. Экспериментально показано, что в Co_2FeVO_5 связь между подрешетками Co^{2+} и Fe^{3+} носит антиферромагнитный характер.

На основании комплекса экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов предложена новая модель магнитной структуры людвигитов вместо существующих в литературе представлений о спиновых лестницах. Показано, что магнитная структура людвигитов состоит из $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ слоев в bc -плоскости. Трехмерный магнитный порядок возникает посредством обменных взаимодействий через промежуточные анионные группы $(\text{VO}_3)^{3-}$ и металлические узлы M4. В рамках новой модели впервые удалось объяснить широкий спектр экспериментальных данных, полученных в Co-содержащих людвигитах. В результате, построена магнитная фазовая диаграмма. Обнаружена возможность управления магнитным состоянием за счет изменения концентрации магнито-активного иона на узле M4.

Впервые установлены корреляции катионного распределения и магнитного поведения в кобальт-содержащих варвикитах $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) и $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$. Обнаружено, что упорядоченное распределение металлических ионов по неэквивалентным узлам решетки стабилизирует дальний магнитный порядок. Определены параметры магнитных состояний, формирующихся в различных температурных интервалах. Впервые изучена электрическая проводимость и установлены температурные интервалы термоактивационной и прыжковой проводимости.

Магнитные свойства $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ впервые изучены через термодинамические характеристики и эволюцию антиферромагнитной подсистемы в сильных магнитных полях.

В варвиките Mn_2VO_4 подтверждено формирование дальнего антиферромагнитного порядка при $T_N = 26$ К путем измерения магнитных и термодинамических свойств на высококачественных монокристаллах. Данный результат позволил закрыть существовавшую в литературе дискуссию об основном магнитном состоянии этого соединения. Впервые установлено, что зарядовое упорядочение сохраняется до 1000 К.

Положения, выносимые на защиту

Впервые систематически исследованы структурные, магнитные и электронные свойства новых магнитных боратов в структурном ряду Me_2VO_4 (варвикит) – Me_3VO_5 (людвигит) – $\text{Me}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (пироборат) – $\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (котоит), $\text{Me}=\text{3d}$. Результаты могут быть сформулированы в виде следующих утверждений, выносимых на защиту:

1. В людвигите Co_3VO_5 дальний ферромагнитный порядок возникает при $T_N=43\text{К}$. Кристаллографическая b - ось является направлением легкого намагничивания. При температурах ниже комнатной основной вклад в магнитное поведение дают ионы Co^{2+} в высокоспиновом состоянии (HS), вклад ионов Co^{3+} подавлен за счет низкоспинового состояния (LS).
2. Нагревание вызывает тепловое расширение решетки и кроссовер спиновых состояний иона Co^{3+} из немагнитного (LS, $S = 0$) в парамагнитное состояние (HS, $S = 2$) при $T_s = 500$ К, который сопровождается аномалиями теплоемкости, магнитной восприимчивости и электрической проводимости с последующим электронным переходом полупроводник-полупроводник ($T_{el} = 700$ К).
3. В кобальт-содержащих людвигитах $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$ ($\text{Me}=\text{Fe, Mn, Cu, Mg, Ga, Ge}$) структурный порядок поддерживает дальний магнитный порядок и приводит к возрастанию магнитной жесткости. В присутствии ионов Co^{2+} сохраняется магнитная анизотропия типа «легкая ось» (b -ось). Замещение ионов LS Co^{3+} ионами HS Fe^{3+} , $\text{Co}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ вызывает усиление антиферромагнитных корреляций, что проявляется в высокотемпературном антиферромагнитном переходе при $T_{N1} = 110$ К и 84 К, соответственно.
4. Совокупность магнитных взаимодействий в Co-содержащих людвигитах позволяет описать их моделью $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ слоев в bc -плоскости, разделенных промежуточными планарными группами $[\text{VO}_3]$ и октаэдрами $[\text{M}_4\text{O}_6]$. Формирование дальнего магнитного порядка происходит за счет

- межплоскостных взаимодействий $\text{Co}^{2+}-(\text{VO}_3)^{3-}-\text{Co}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{M4}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$. Построена магнитная фазовая диаграмма кобальт-содержащих людвицитов.
5. В варвикитах $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) структурный беспорядок приводит к подавлению дальнедействующих спиновых корреляций. При температурах $T_{\text{SG}} = 10, 20, 22$ К, соответственно, формируется состояние спинового стекла. Введение ионов Co^{2+} индуцирует появление магнитной анизотропии. В интервале промежуточных температур система переходит в состояние, характеризующееся возникновением антиферромагнитных цепочек со случайным обменом (РЕНАС). Электрическая проводимость при высоких температурах определяется носителями, термически активированными на край подвижности. Эффекты беспорядка проявляются при низких температурах в прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.
 6. В $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ упорядоченное распределение ионов Co^{2+} и Nb^{5+} стабилизирует дальний магнитный порядок, который реализуется через последовательность переходов при $T_{\text{N1}} = 27$ К и $T_2 = 14$ К. Обнаружена сильная магнитная анизотропия, магнитные моменты Co^{2+} находятся в ab -плоскости.
 7. В антиферромагнетиках $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ дальний магнитный порядок возникает при $T_{\text{N1}} = 31$ К и 45 К, соответственно. Соединения обнаруживают спин-ориентационные переходы.
 8. В Mn_2VO_4 зарядовое упорядочение вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием ян-теллеровского иона Mn^{3+} . Дальний антиферромагнитный порядок возникает при $T_{\text{N}} = 26$ К, обнаруживая спин-флоп переход.

Научная и практическая значимость работы

Фазовые переходы, вызванные температурой или давлением, могут резко изменить свойства материалов. Открытие новых типов переходов и понимание их механизмов важно не только с фундаментальной точки зрения, но и для практических приложений. В результате настоящего комплексного исследования получены новые данные об электронной и магнитной структуре, химической и температурной стабильности боратных соединений. Установлены общие особенности и принципиальные различия соединений разных структурных типов. Построена фазовая диаграмма магнитных состояний. Данные о кристаллических структурах новых боратов депонированы в электронной базе данных Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Научная значимость работы заключается в том, что полученные результаты носят фундаментальный характер и могут служить для более глубокого понимания физических явлений, происходящих в оксидах переходных металлов.

Бораты относятся к широкому классу соединений, обладающих функциональными свойствами. Практическая значимость результатов работы состоит в том, что исследование новых соединений этого класса, понимание закономерностей формирования основного состояния позволяет улучшить функциональные характеристики, находясь в соответствии с требованиями современных технологий.

Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием приборов высокой точности, защитных экранов для легковоспламеняющихся и взрывчатых веществ, магнитных сенсоров.

Степень достоверности и апробация результатов

Путем сочетания широкого ряда современных экспериментальных методов исследования и теоретических подходов проведена всесторонняя характеристика новых магнитных материалов. Полученные результаты в частных случаях находятся в согласии с результатами других научных групп. Предложенная в работе фазовая диаграмма магнитных состояний в кобальтовых людвигитах нашла подтверждение в исследованиях других авторов.

По теме диссертации опубликовано 30 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, которые также присутствуют в списке Всероссийской Аттестационной Комиссии. 17 статей из списка публикаций опубликованы в журналах с высокими библиометрическими показателями Q1 и Q2 (Physical Review B, Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Успехи физических наук). Кроме того, опубликована диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, получен патент РФ. На момент представления работы наукометрические показатели автора составляли: индекс Хирша 14, число цитирований 333, число опубликованных статей 72.

Основные результаты работы были представлены в виде 27 устных и постерных докладов на российских и международных конференциях: Евро-Азиатский симпозиум «Прогресс в магнетизме» (EASTMAG - 2022, 2019, 2016, 2013, 2010) – Казань, Екатеринбург, Красноярск, Владивосток; Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM - 2021) – Алушта; Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM - 2017, 2014, 2011, 2008, 2005) – Москва, 20-я Международная конференция по твердым соединениям переходных элементов (SCTE - 2016) – Сарагоса, Испания; 20-я Международная конференция по магнетизму (ICM - 2015) – Барселона, Испания; XV международная конференция Мессбауэровская спектроскопия и ее

применения – Сочи; Международный сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур (ОКНО - 2016) – Красноярск; Международной конференции по генерации и использованию синхротронного и терагерцового излучения (SFR - 2012, 2016) – Новосибирск; XXI международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» - Москва; международная конференция по сильно коррелированным электронным системам (SCES) – Вена, Австрия. Некоторые аспекты работы были представлены на семинарах в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН и Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН на заседаниях секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-02-00958, 17-02-00826, 20-02-00559).

Личный вклад

Комплекс исследований, выполненных лично соискателем, включает постановку задач, в том числе технологического характера по получению кристаллов конкретного состава и структурного типа, выбор программы и методов исследования, обработку и анализ всего набора экспериментальных и теоретических данных. Эксперименты по исследованию транспортных свойств и спектроскопии рентгеновского поглощения проведены лично автором или при его непосредственном участии. Автором предложена новая модель магнитной структуры людвигитов.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, четыре из которых содержат основные результаты и выводы, заключения и списка литературы из 373 наименований. Общий объем работы составляет 553 страницы, включая 208 рисунков и 126 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и положения диссертационной работы, выносимые на защиту. Отмечено научное значение и новизна комплексных исследований, представленных в работе. Изложены сведения о структуре и содержании диссертации.

В первой главе приведен аналитический обзор работ по основным структурным типам боратов переходных металлов (тетраборат, метаборат, пироборат, котоит, варвикит, людвигит). Рассмотрена фазовая диаграмма в тройной системе Me - B - O, в рамках которой данные материалы могут быть получены. Представлены основные принципы кристаллохимии боратных соединений. Проведен анализ текущего состояния исследований магнитных и электронных свойств в ряду пироборат – котоит – варвикит - людвигит. Сформулирована основная проблема физики людвигитных соединений. Рассмотрены механизмы зарядового упорядочения в оксиборатах. Приведено описание магнитного состояния в спиновых лестницах и гейзенберговских спиновых цепочках со случайным обменом. Обсуждаются предложенные авторами интерпретации экспериментальных данных с учетом особенностей электронной структуры.

Во второй главе приводится описание экспериментальных методик и теоретических подходов, используемых в работе.

В третьей главе дано описание кристаллической структуры, магнитных и электронных свойств кобальт-содержащих людвигитов.

Оксибораты с общей формулой $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ кристаллизуются в ромбической симметрии (пр. гр. $Rb2m(N\#55)$) и изоструктурны минералу людвигит (*ludwigite*). Металлические ионы окружены кислородными октаэдрами и занимают четыре симметрично неэквивалентных позиции M1 (2a), M2 (2b), M3 (4g) и M4(4h). Имеется пять неэквивалентных позиций для атомов кислорода, одна для бора (Рисунок 1).

Монокристаллы кобальтового

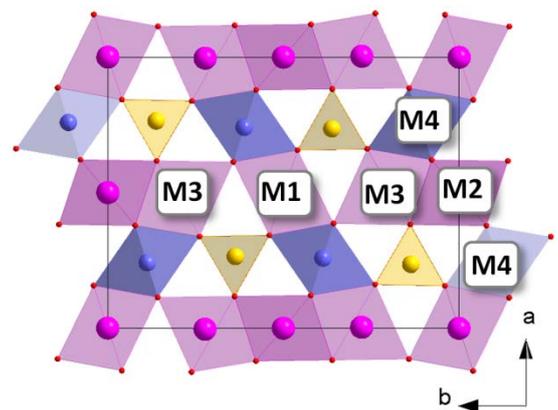


Рисунок 1. Кристаллическая структура людвигита Me_3BO_5 в проекции на ab -плоскость. Цифрами показаны неэквивалентные металлические узлы, желтым цветом -планарные BO_3 группы.

людовигита Co_3VO_5 имели форму удлиненных призм черного цвета размером $0.1 \times 0.1 \times 3.0 \text{ mm}^3$. Расчеты валентных состояний ионов кобальта методом BVS и главных компонент тензора ГЭП в приближении точечных зарядов обнаружили локализованный характер $3d$ -электронов на всех металлических узлах, подчеркивая упорядочение заряда при комнатной температуре близкое к идеальному $\text{M1}(\text{Co}^{2+})\text{-M2}(\text{Co}^{2+})\text{-M3}(\text{Co}^{2+})\text{-M4}(\text{Co}^{3+})$. Октаэдры, координирующие ионы Co^{2+} , имеют аксиальное сжатие и сильно искажены: $V_{zz} = 0.24, 0.16, 0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$, для позиций M1, M2 и M3, соответственно. Высокая однородность длин связей на узле M4 делает его наиболее регулярным и наименьшим октаэдром, $V_{zz}(4) = -0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Намагниченность монокристалла Co_3VO_5 , измеренная вдоль кристаллографической b -оси обнаруживает резкое возрастание магнитного момента ниже $T_N = 43 \text{ K}$, свидетельствуя об установлении магнитного порядка (Рисунок 2а). Форма петли гистерезиса, измеренной вдоль b -оси при $T = 2 \text{ K}$, типична для ферромагнетика, но величина остаточной намагниченности $M_r = 3.4 \mu_B/\text{f.u.}$ указывает на сильно редуцированный упорядоченный магнитный момент по сравнению с ожидаемым (Рисунок 2б).

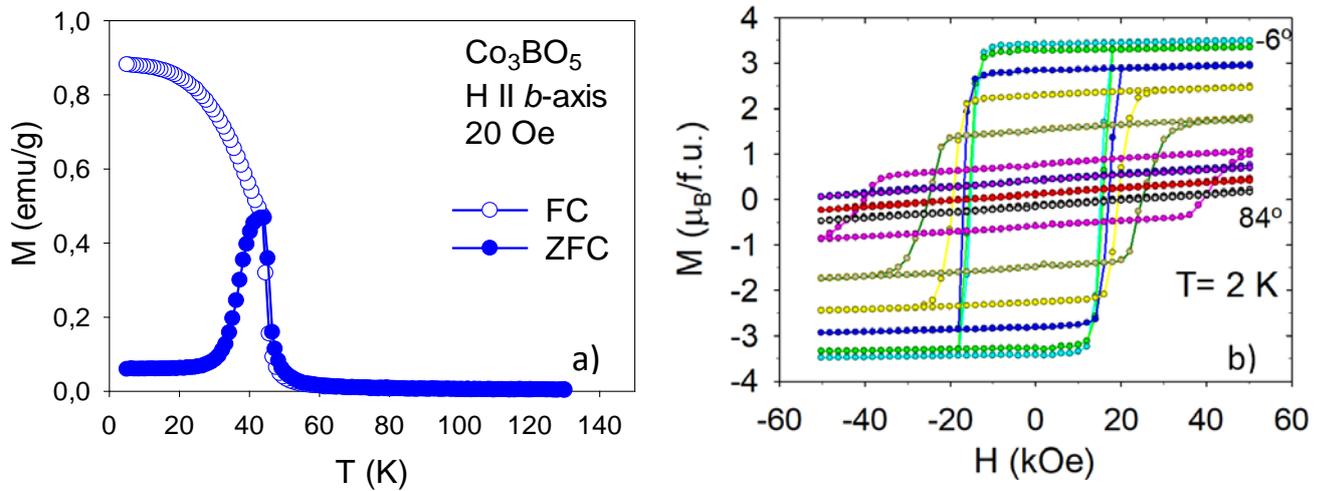


Рисунок 2. а) Температурные зависимости намагниченности монокристалла Co_3VO_5 в поле $H = 20 \text{ Oe}$, направленном параллельно b -оси, измеренные в режимах FC (охлаждение в магнитном поле) и ZFC (охлаждение в нулевом поле). б) Циклы гистерезиса при $T = 2 \text{ K}$ в зависимости от угла отклонения от b -оси (θ_H). Указаны крайние значения θ_H .

По мере отклонения от b -оси (угол θ_H , ab -плоскость) петля трансформируется и намагниченность описывается суперпозицией ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов $M(\theta_H) = M_r \cos \theta_H + \chi_{AFM} H$. Имеет место полная компенсация магнитных моментов кобальта вдоль осей a и c .

Частичная компенсация моментов вдоль b -оси делает ее направлением легкого намагничивания (easy magnetization direction, EMD) и является признаком ферромагнитного порядка спинов, который устанавливается ниже T_N .

Выводы о магнитном состоянии Co_3VO_5 , сделанные в настоящем исследовании с использованием магнитометрии вращения, позднее в полной мере были подтверждены прямыми измерениями магнитной структуры методом нейтронной дифракции [8]. По данным работы [8], при $T = 4.2$ К ионы Co^{2+} имеют магнитный момент типичный для высокоспинового состояния: $3.6 \mu_B$ (M1), $3.1 \mu_B$ (M2), $3.8 \mu_B$ (M3), и сильно подавленный момент $0.5 \mu_B$ для иона Co^{3+} (M4). Все моменты находятся в ab -плоскости, с преимущественной ориентацией вдоль b -оси. Спиновая конфигурация $M1(\downarrow)M2(\uparrow)M3(\uparrow)M4(\downarrow)$, где стрелки означают направление спина вверх и вниз, дает нескомпенсированный магнитный момент в этом направлении $\sim 3.11 \mu_B/\text{f.u.}$ В результате, основное магнитное состояние Co_3VO_5 определено как ферромагнитное. Малая величина магнитного момента на узле Co4 была приписана низкоспиновому состоянию ионов Co^{3+} .

В настоящей работе проблема спинового состояния ионов кобальта в Co_3VO_5 изучена путем комплексного подхода, включающего экспериментальные и теоретические исследования магнитных и электронных свойств в широком температурном интервале. Нетривиальная задача разделения магнитных вкладов двух- и трехвалентной подсистем кобальта была решена с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XANES/XMCD) путем измерения спектров на K -крае Co в монокристаллах Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Последний является изоструктурным аналогом кобальтового людовгита, в котором ионы Co^{3+} замещены ионами Fe^{3+} на узле M4, при этом происходит сохранение магнитной подрешетки Co^{2+} (ферромагнитный порядок спинов и магнитная анизотропия). XMCD на K -крае исследует переходы из $1s$ в пустые $4p$ состояния, а предкраевая особенность ($7710 - 7715$ eV) связана с переходами в более локализованные незанятые $3d$ -состояния, возникающие в результате $\text{Co}4p-3d$ гибридизации. Четкий и ненулевой сигнал XMCD в предкраевой области в обоих образцах отражает магнитную поляризацию $4p$ Co зоны за счет внутриатомного обменного взаимодействия с $3d$ -зоной. Знак XMCD сигнала показывает, что в обоих кристаллах намагниченность подрешетки Co параллельна приложенному магнитному полю (Рисунок 3). В рамках модели аддитивности и учитывая нормировку спектров при высоких энергиях, отношение сигналов $\frac{XMCD(\text{Co}_2\text{Co})}{XMCD(\text{Co}_2\text{Fe})} = \frac{2}{3} \cdot \left(1 + \frac{XMCD_{\text{Co}^{3+}}}{2 \cdot XMCD_{\text{Co}^{2+}}} \right)$, где $XMCD_{\text{Co}^{2+}}$ и $XMCD_{\text{Co}^{3+}}$ - это вклад двухвалентной и трехвалентной подсистем в интегральный сигнал XMCD, соответственно.

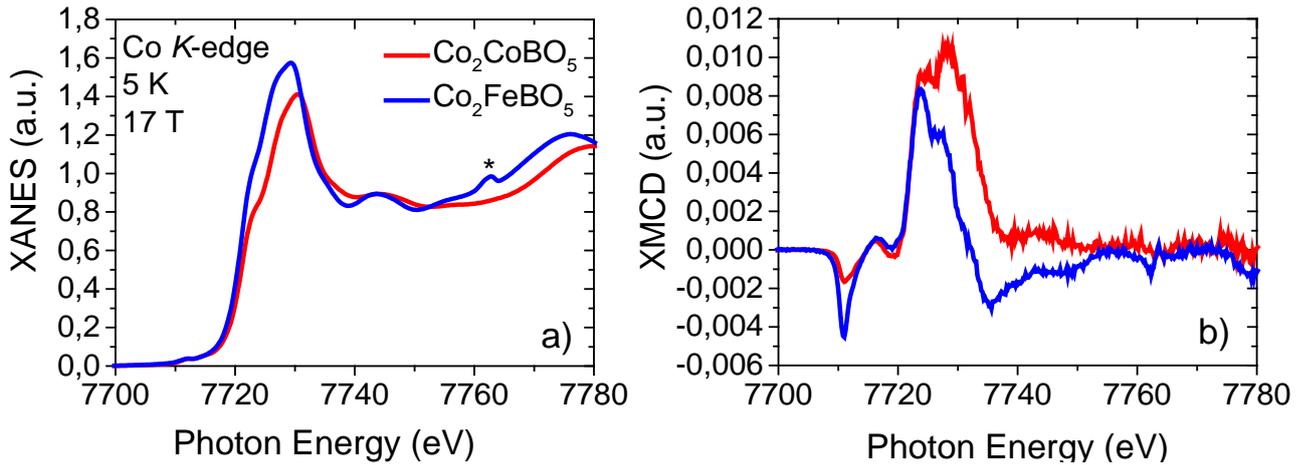


Рисунок 3. Нормализованные спектры на Co K-крае а) XANES и б) XMCD, записанные при $T = 5$ К в магнитном поле 17 Т для монокристаллов Co_3VO_5 и Co_2FeVO_5 . Звездочкой обозначен дифракционный пик от кристалла.

Интегрирование XMCD спектров обоих соединений в области квадрупольного перехода дает отношение 0.70 ± 0.01 . Уменьшение вклада в XMCD сигнал Co_3VO_5 вызвано уменьшением магнитной поляризации $\text{Co}(p)$ -зоны вследствие немагнитного состояния ионов Co^{3+} . Таким образом, XANES/XMCD измерения обеспечивают экспериментальную поддержку низкоспинового состояния ионов Co^{3+} в магнитоупорядоченной фазе.

Результаты измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости Co_3VO_5 в трех кристаллографических направлениях в интервале 100 – 250 К указывают на сохранение магнитной анизотропии с b -осью в качестве направления легкого намагничивания. Аппроксимация усредненной восприимчивости $\chi_{AV} = (\chi_a + \chi_b + \chi_c)/3$ законом Кюри-Вейсса дает постоянную Кюри $C = 4.0 \pm 0.1$ (emu·K/mol), что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 3.3 \pm 0.1 \mu_B/\text{Co}$. Полученная величина значительно ниже ожидаемой для случая HS состояния всех ионов кобальта ($4.24 \mu_B/\text{Co}$) и близка к эффективному моменту $\mu_{\text{eff}}^S = 3.16 \mu_B/\text{Co}$ в случае LS-состояния иона Co^{3+} и HS-состояния ионов Co^{2+} . Таким образом, измерения в парамагнитной фазе указывают на низкоспиновое состояние ионов Co^{3+} при температурах ниже комнатной.

Расчет интегралов обменных взаимодействий в Co_3VO_5 в рамках эмпирического метода косвенной связи предсказывает ферромагнитное упорядочение моментов Co^{2+} в цепочках ионов, принадлежащих позициям M1, M2, M3 ($J_{\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}} = 3.5$ К) и антиферромагнитный порядок спинов Co^{3+} в цепочке ионов на узлах M4 ($J_{\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{3+}} = -5.45$ К). Цепочки связываются друг с другом посредством косвенных обменных взаимодействий Co – O – Co с углами связи, меняющимися в интервале $90^\circ - 180^\circ$. В присутствии HS Co^{3+} конкуренция

обменных взаимодействий, неэквивалентных по знаку и величине, приводит к магнитным фрустрациям, которые исчезают для случая LS состояния, стабилизируя дальний ферромагнитный порядок.

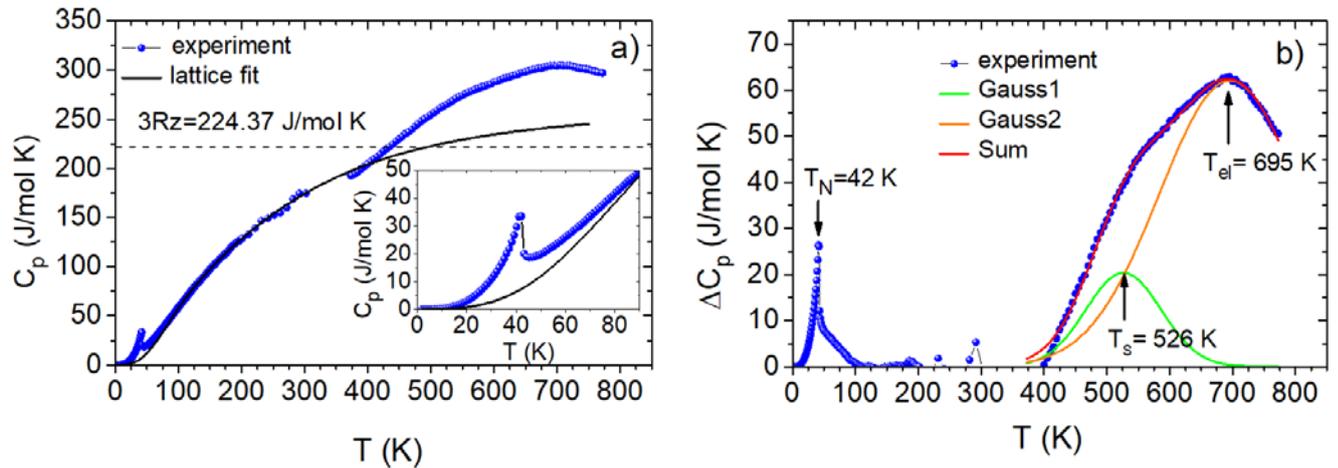


Рисунок 4. а) Температурная зависимость теплоемкости Co_3VO_5 в нулевом магнитном поле. Решеточный вклад показан сплошной линией. На вставке: λ -типа аномалия вблизи магнитного перехода. б) Аномальная теплоемкость связанная с магнитным фазовым переходом и электронными переходами (обработка двумя гауссианами).

Из измерений термогравиметрии следует, что Co_3VO_5 термически стабильное соединение и не испытывает фазовых превращений при нагревании. Этот вывод подтверждается измерениями теплоемкости в интервале $T=4.2 - 800$ К. Магнитный переход проявляется выраженной аномалией λ -типа на температурных зависимостях $C_p(T)$ (Рисунок 4). Оценки энтропии $\Delta S/R = 1.6 \pm 0.2$, выделившейся ниже T_N , указывают на ее принадлежность магнитной подсистеме Co^{2+} . Значительный аномальный вклад, вероятно электронного происхождения, виден при высоких температурах. Аномалия имеет размытую форму и аппроксимируется суммой двух гауссианов с центрами при 526 и 695 К.

Рентгеноструктурные исследования Co_3VO_5 в интервале $T = 300 - 1000$ К показали ромбическую симметрию (пр.гр. $Pbam$) и сильную анизотропию теплового расширения решетки (Рисунок 5). Большой положительный эффект вдоль b - и c -осей, достигающий величины $\alpha_c \approx 110 \text{ MK}^{-1}$, сопровождается одновременным сжатием решетки вдоль a -оси ($\alpha_a = -35 \text{ MK}^{-1}$). Аномальное тепловое расширение объясняется каркасной структурой людовигитов, которую необходимо рассматривать как состоящую из чередующихся слоев $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ и

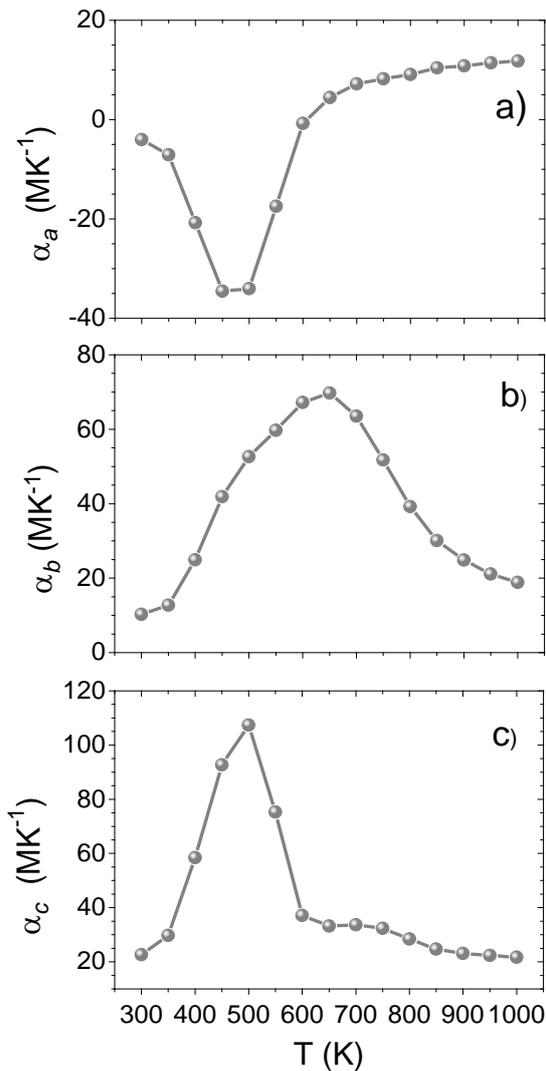


Рисунок 5. (а) - (с) коэффициенты теплового расширения решетки Co_3VO_5 вдоль кристаллографических направлений.

$[\text{V}^{3+}\text{O}_3]/[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]_\infty$, уложенных перпендикулярно кристаллографической a -оси. Слои $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$, сформированные октаэдрами M1O_6 , M2O_6 и M3O_6 , имеют большую способность к растяжению и действуют как резиновые ленты. Жесткие химические связи внутри планарных единиц $[\text{V}^{3+}\text{O}_3]$ и их ориентация в ab -плоскости в комбинации с «мягкими» октаэдрами $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$ приводит к аномальному тепловому расширению решетки вдоль a -оси.

Измерения рентгеновской дифракции на монокристалле обнаружили резкое изменение локального окружения иона Co^{3+} на узле М4 при нагревании (Рисунок 6а). Увеличение среднего межионного расстояния $\Delta\langle\text{Co4-O}\rangle = 0.08 \text{ \AA}$ при $T > 500 \text{ K}$ согласуется с разницей в ионных радиусах Co^{3+} в HS и LS состояниях ($\sim 0.07 \text{ \AA}$) [11]. Изменение углов связей $\text{O}_i\text{-Co4-O}_j$ ($i, j = 1, 2, 3, 4$) и межионных расстояний

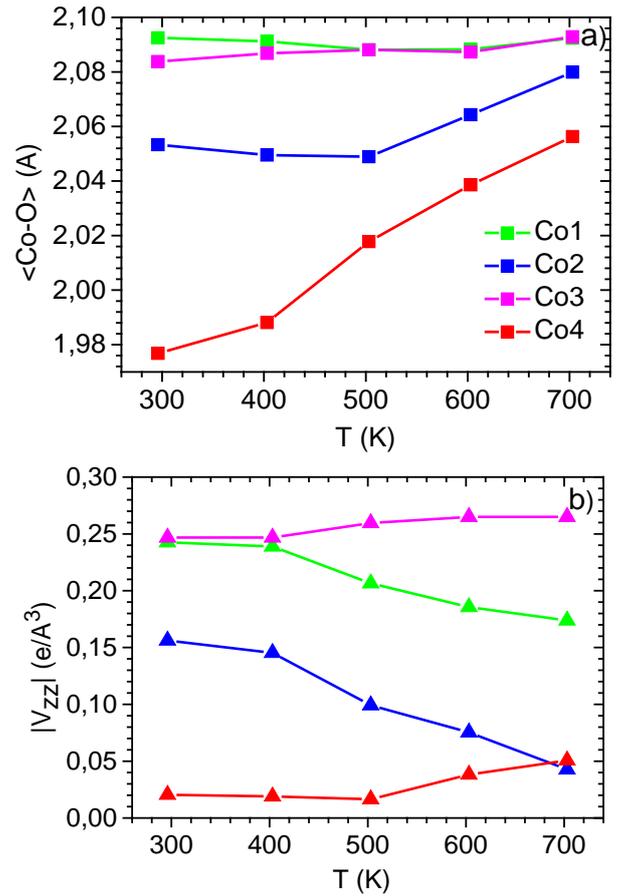


Рисунок 6. Температурные зависимости (а) средней длины связи и (б) главной компоненты тензора ГЭП в Co_3VO_5 .

$\text{Co}4\text{-O}_i$, из которых аксиальные связи в направлении VO_3 показывают наибольший эффект, вызывает увеличение локальных искажений координационного октаэдра (Рисунок 6b). Это согласуется с появлением электронного вклада q_{el} в градиент электрического поля, идущего от несферического распределения электронной плотности в HS состоянии. Таким образом, экспериментально обнаруженное изменение локального окружения иона Co^{3+} можно отнести к кроссоверу спиновых состояний из низкоспинового (LS, $t_{2g}^6 e_g^0$) в высокоспиновое (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$) при $T_S \approx 500$ К.

Дополнительные указания на спиновый кроссовер в Co_3VO_5 были получены в исследованиях магнитной восприимчивости при высоких температурах ($T = 300 - 1000$ К). Обнаружен резкий рост магнитного момента $\mu_{eff}(T)$ вблизи 500 К с последующим постоянным наклоном кривой $\mu_{eff}(T)$, величина которого зависит от значения χ_0 . Температурное изменение момента составляет $\sqrt{\mu_{eff}(HT)^2 - \mu_{eff}(LT)^2} = 3.2 - 4.3 \mu_B/\text{f.u.}$ и соответствует изменению спинового состояния иона Co^{3+} .

Согласно низкотемпературным измерениям электросопротивления, Co_3VO_5 – изолятор ($\rho \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 210$ К), величина диэлектрической щели $E_g = 2 \cdot E_a = 1.7$ eV. При высоких температурах ($T > 300$ К) основным механизмом проводимости является термоактивационный. Температурная зависимость локальной энергии активации $E_a = d(\ln \rho(T))/d(k_B T)^{-1}$ демонстрирует аномалии вблизи $T_S = 500$ и $T_{el} = 700$ К (Рисунок 7а), первая из которых связана с непрерывным процессом спиновых флуктуаций из LS в HS состояние иона Co^{3+} , т.е. с плавным ростом концентрации n_{HS} с температурой.

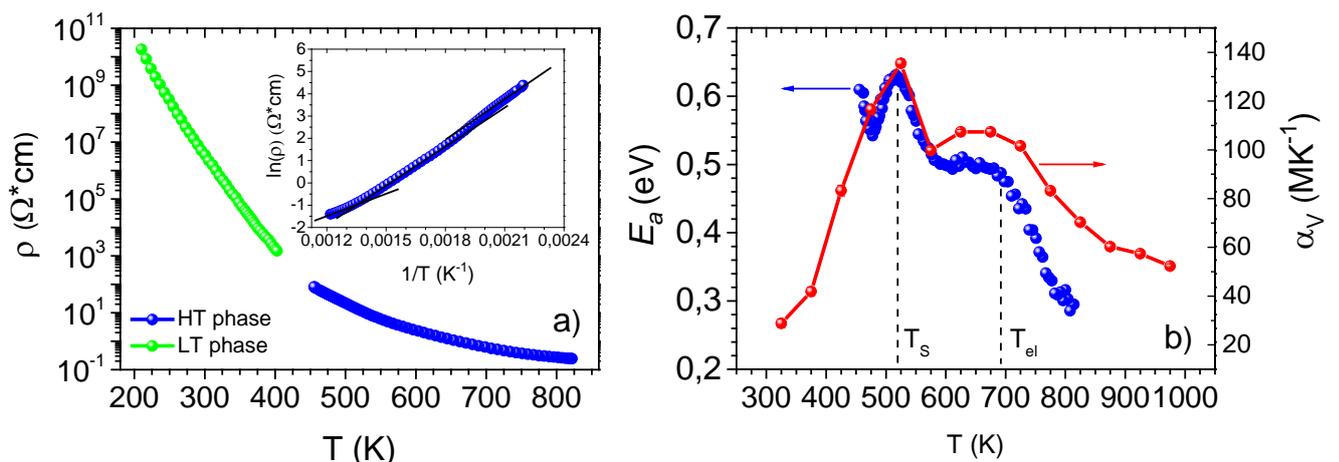


Рисунок 7. а) Температурная зависимость удельного электросопротивления Co_3VO_5 в полулогарифмическом масштабе. На вставке: зависимость сопротивления от обратной температуры. Прямые линии – аппроксимация законом Аррениуса. б) Температурные зависимости локальной энергии активации и объемного теплового расширения.

Последующий электронный переход полупроводник-полупроводник с уменьшением энергии активации, вероятно, вызван процессом электронного обмена посредством делокализации заряда $2\cdot\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow 3\cdot\text{Co}^{2.33+}$, который проявляется как тенденция к усреднению валентного состояния на всех металлических узлах. Экспериментально этот процесс обнаруживается в постепенном выравнивании среднего размера координационных октаэдров при нагревании. Следующее важное наблюдение – энергетическая щель зависит от температуры и следует за объемным тепловым расширением, обнаруживая сильную взаимосвязь фононной и электронной подсистем в Co_3VO_5 (Рисунок 7b).

Из теоретических расчетов электронной структуры Co_3VO_5 методом DFT+U следует, что низкотемпературная фаза (LT) характеризуется зарядовым упорядочением: узлы решетки M1, M2 и M3 заняты ионами кобальта с электронной конфигурацией $3d^7$ (Co^{2+}), узел M4 – ионами с конфигурацией $3d^6$ (Co^{3+}). В LT фазе соединение является изолятором с шириной запрещенной зоны 1.4 eV со спиновой конфигурацией M1(\downarrow)M2(\uparrow)M3(\uparrow)M4(0) и почти немагнитным ионом Co^{3+} (Рисунок 8). Зарядовое упорядочение не чувствительно к спиновому состоянию иона на узле M4 и магнитному порядку.

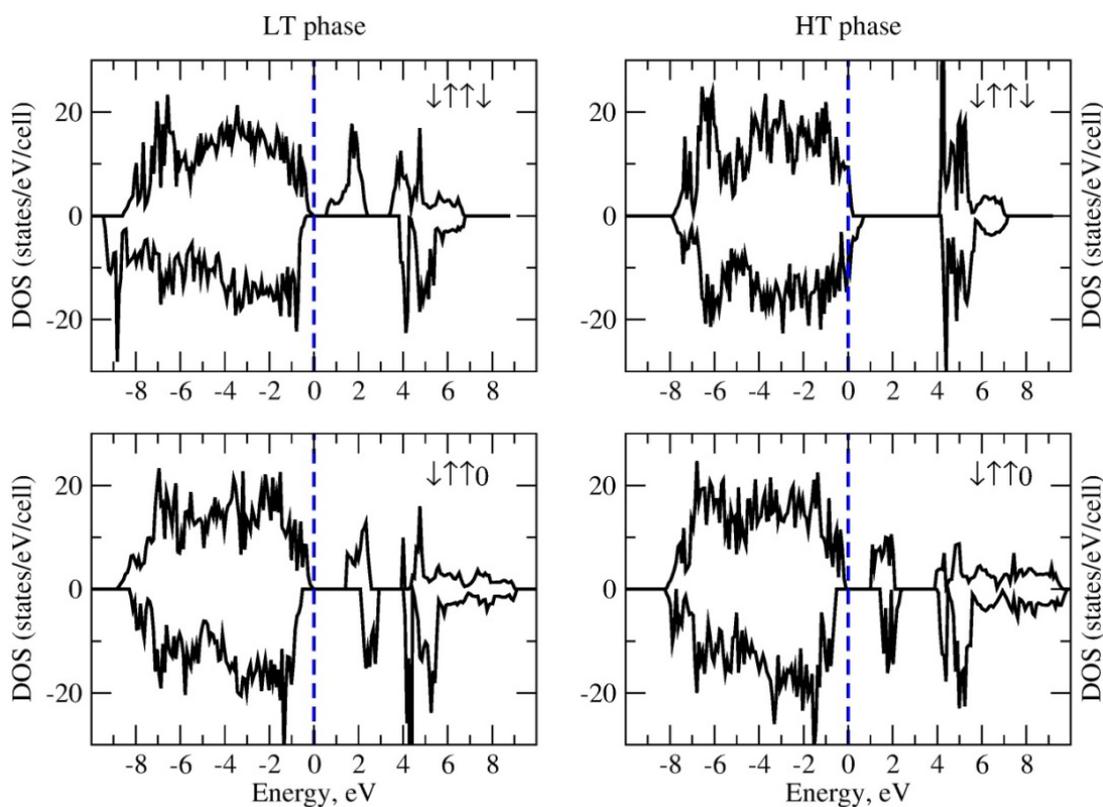


Рисунок 8. Полная плотность состояний Co_3VO_5 для низкотемпературной (слева) и высокотемпературной (справа) фаз. Пунктиром показан уровень Ферми.

Расчет различных спиновых конфигураций (ферро-, ферри-, антиферро-), соответствующих HS состоянию ионов кобальта показал, что ион в позиции M4 всегда принимает состояние 3^+ . Данный вывод согласуется с предположением о том, что зарядовое распределение «навязано» кристаллической решеткой и в значительной степени определяется борным окружением. Ферримагнитная HS конфигурация $M1(\downarrow)M2(\uparrow)M3(\uparrow)M4(\downarrow)$ лежит на 11.72 meV/Co выше основного состояния и может быть заселена при высоких температурах. В высокотемпературной (HT) фазе зарядовое упорядочение исчезает. Анализ матриц заполнения показывает, что все ионы Co имеют электронную конфигурацию $\sim 3d^7$ и высокоспиновое состояние. Система становится металлической со спиновой конфигурацией $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$, обладающей наименьшей энергией.

В попытках понять причину различных электронных и магнитных свойств Co_3VO_5 и Fe_3VO_5 был синтезирован и исследован изоморфный ряд $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($0.0 < x \leq 1.0$). Порошковыми и монокристалльными методами рентгеновской дифракции установлено монотонное изменение параметров решетки от концентрации замещающего иона. Обнаружена линейная зависимость объема элементарной ячейки от среднего расстояния на узле M4, предполагающая селективное по кристаллографически неэквивалентным позициям замещение ионов Co ионами Fe (Рисунок 9а). BVS анализ показал сохранение зарядового состояния ионов кобальта в позициях M1, M2 и M3 (1.98-2.28 v.u.), состояние ионов железа на узле M4 находится в пределах 2.70-3.09 v.u. Полученные результаты поддерживают гипотезу о пространственном распределении электронного заряда с формированием плоскостей $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ и $[\text{VO}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]_\infty$, где $\text{Me}=\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$.

Мессбауэровские спектры твердых растворов, измеренные при комнатной температуре, представляют собой сумму четырех симметричных квадрупольных дублетов (D1, D2, D3, D4). Величины химических сдвигов $IS \approx 0.36 \text{ mm/s}$ характерны для высокоспинового состояния ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении (Рисунок 9b). Подробный анализ квадрупольных расщеплений и площадей спектральных компонент установил корреляцию между кристаллографическими и мессбауэровскими позициями. С ростом концентрации, площадь дублетов D2 и D3 ($QS \approx 1.0 \pm 0.3 \text{ mm/s}$) быстро возрастает, достигая в сумме $\sim 90\%$ для состава $x = 1.0$. Таким образом, в твердых растворах происходит изовалентное замещение ионов Co^{3+} ионами Fe^{3+} в кристаллографической позиции M4 (4h).

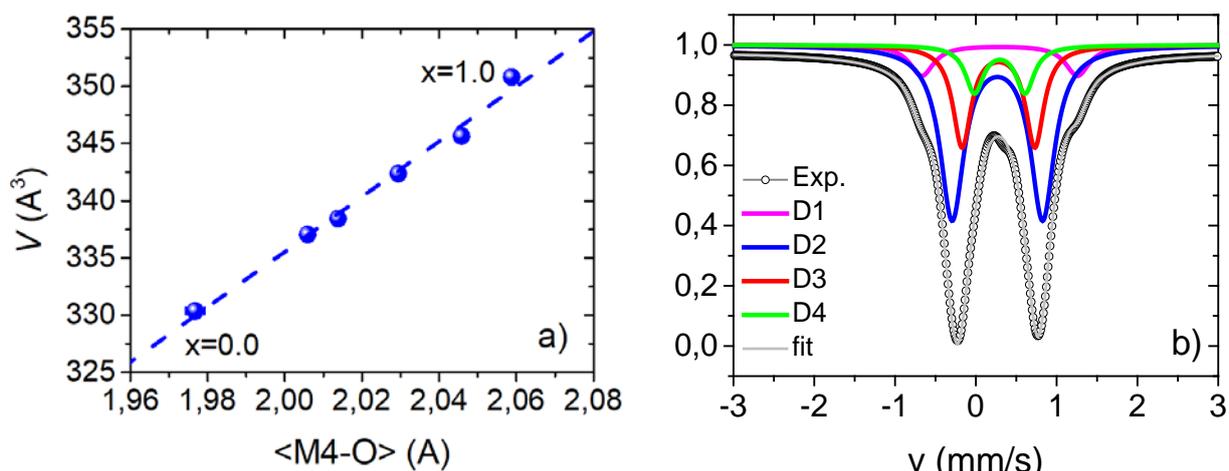


Рисунок 9. а) Зависимость объема элементарной ячейки от среднего размера октаэдра $M4O_6$ в твердых растворах $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($0.0 < x \leq 1.0$). Пунктиром показана линейная аппроксимация. б) Мессбауэровский спектр Co_2FeVO_5 при комнатной температуре.

Температурные измерения эффекта Мессбауэра для Co_2FeVO_5 обнаружили зеемановское расщепление линий всех спектральных компонент в интервале 114–120 К. При $T = 4.2$ К величина среднего сверхтонкого поля $\langle H_{hf} \rangle$ на ядрах железа близка к найденной в Fe_3VO_5 для ионов Fe^{3+} на узле М4 (Рисунок 10а) [12]. Температура магнитного перехода, определенная путем обработки $\langle H_{hf} \rangle$ по модели скейлинга, $T_N = 117$ К (Рисунок 10б).

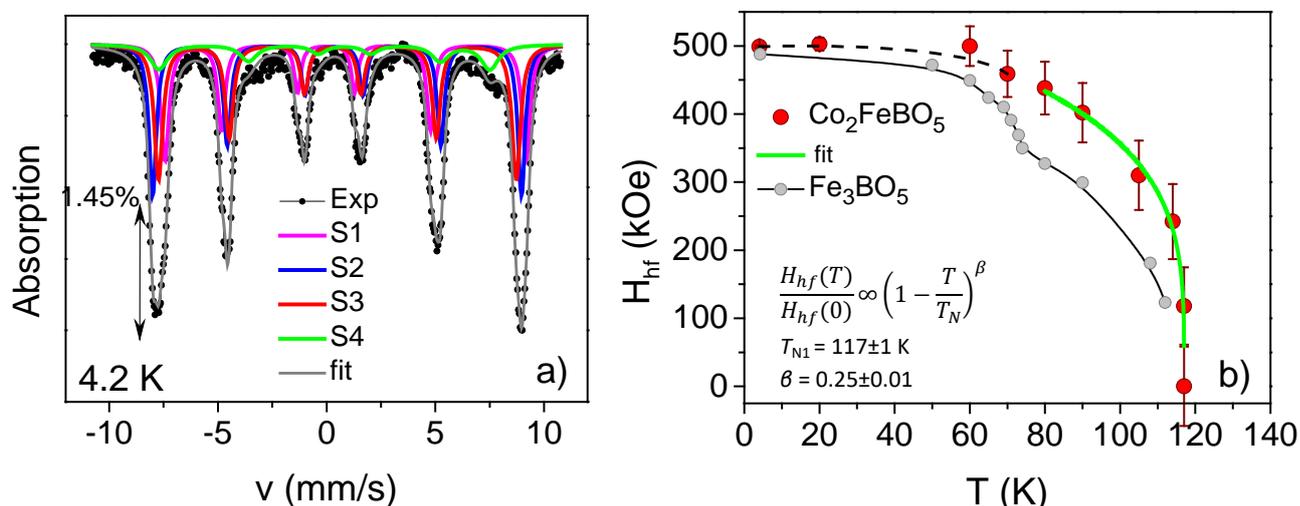


Рисунок 10. а) Мессбауэровский спектр Co_2FeVO_5 при $T = 4.2$ К. Спектральные компоненты показаны цветом. б) Температурная зависимость среднего сверхтонкого поля $\langle H_{hf} \rangle$ на ядрах железа. Зеленая сплошная линия – обработка по модели скейлинга. Пунктирная линия проведена «на глаз».

В Co_2FeVO_5 и $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ замещение немагнитных LS Co^{3+} магнитоактивными ионами HS Fe^{3+} вызывает усиление корреляций дальнего порядка и

приводит к установлению антиферромагнитного состояния при $T_{N1} = 110$ К. Переход при T_{N1} проявляется максимумом намагниченности, измеренной вдоль a -оси (Рисунок 11а). Температура перехода близка к той, при которой возникает магнитное расщепление мессбауэровских компонент.

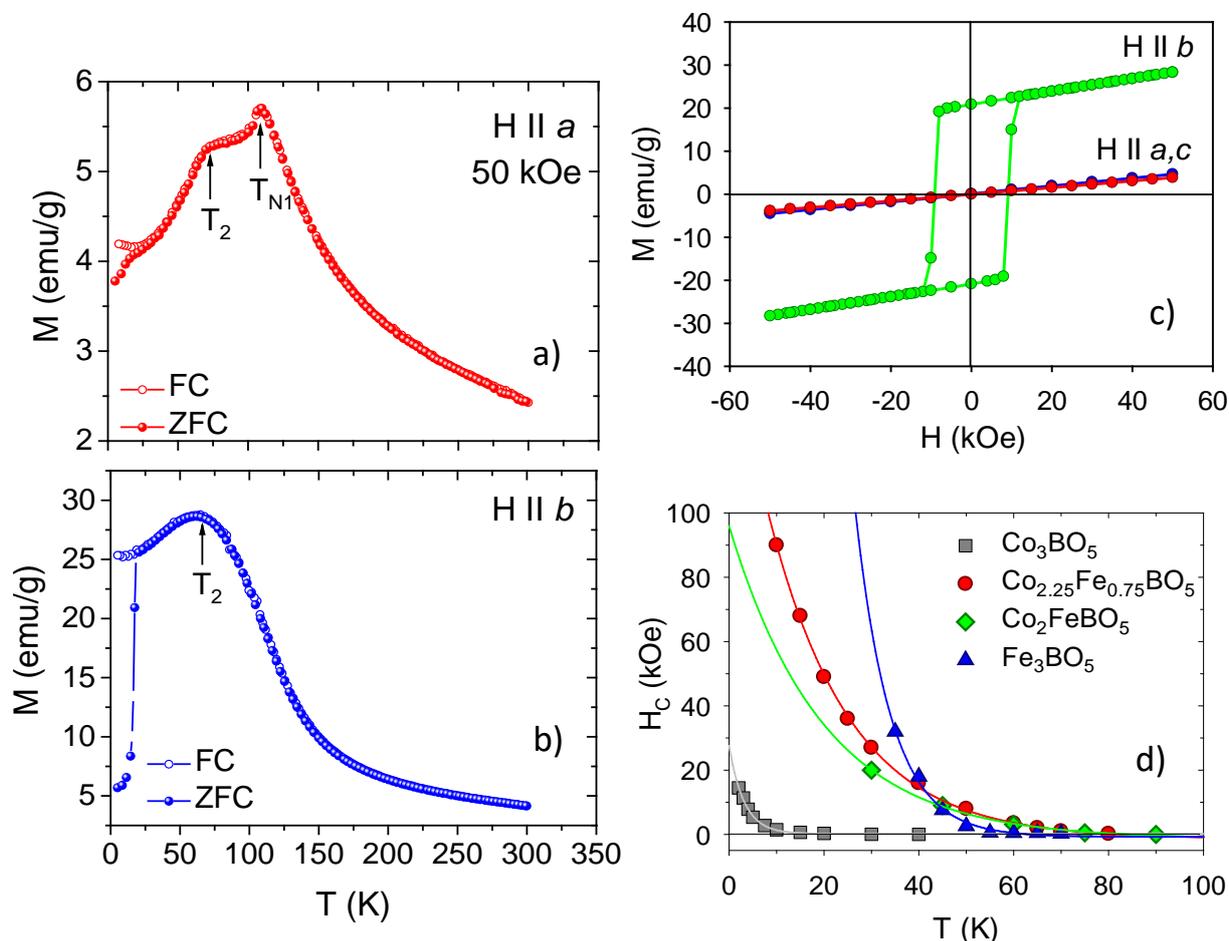


Рисунок 11. Температурные зависимости намагниченности монокристалла Co_2FeBO_5 измеренные в поле 50 kOe, направленном параллельно кристаллографическим осям a (а) и b (б). Стрелками показаны аномалии, связанные с магнитными переходами. с) Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль a -, b - и c -осей при $T = 30$ К. d) Температурные зависимости коэрцитивного поля в монокристаллах $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($x=0.0, 0.75, 1.0, 3.0$) в направлении b -оси.

Растущий магнитный момент при $T_2 = 70$ К виден при измерениях вдоль b -оси (Рисунок 11б). Фазовый характер переходов (переход второго рода при T_{N1} и первого рода при T_2) подтвержден измерениями теплоемкости. Влияние двухвалентной кобальтовой подсистемы сохраняется и проявляется в сильной магнитной анизотропии с b - осью в качестве EMD (Рисунок 11с). Наклонная петля гистерезиса и уменьшение остаточной намагниченности M_r (4.2 К) = $1.2 \mu_B$ для Co_2FeBO_5 по сравнению $3.4 \mu_B$ для Co_3BO_5 указывают на значительную

компенсацию магнитного момента за счет антиферромагнитного упорядочения спинов.

Коэрцитивное поле резко возрастает с понижением температуры (Рисунок 11d). Из сравнения коэрцитивных полей образцов Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$, Co_2FeVO_5 и Fe_3VO_5 вдоль их EMD становится очевидным сильное увеличение $H_C^b(T)$ при замещении Co на Fe. Коэрцитивность связана с пинингом доменных стенок на дефектах решетки, возникающих в присутствии ионов железа и, поскольку, имеет место селективное замещение кристаллографических позиций, вероятно, речь идет о дефектах, связанных с позицией M4.

С целью получить более полную информацию о магнитных взаимодействиях в Co_2FeVO_5 , были выполнены измерения XMCD на *K*-краях Co и Fe при $T = 5$ К в магнитном поле, направленном вдоль кристаллографической *b*-оси. Элементно-селективная кривая намагничивания Fe подрешетки имеет форму прямоугольной петли гистерезиса и показывает насыщение в полях ~ 6 Т. Интенсивность сигнала XMCD сравнима с величиной, полученной для железной фольги, что свидетельствует о почти полном магнитном насыщении и ферромагнитном упорядочении моментов Fe (Рисунок 12a).

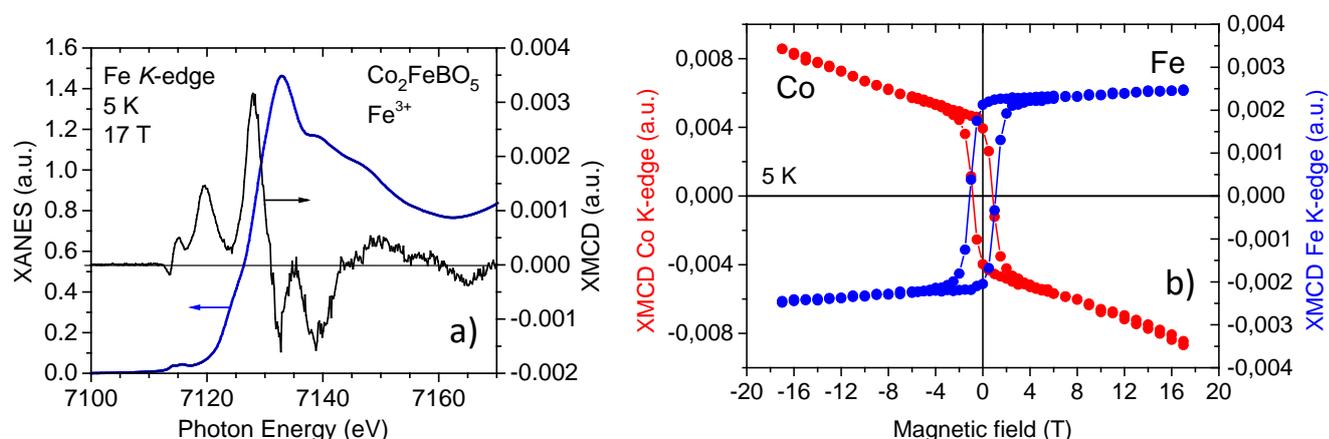


Рисунок 12. а) Нормализованные спектры XANES/XMCD измеренные на Fe *K*-крае в Co_2FeVO_5 при $T = 5$ К и магнитном поле 17 Т. б) Элементно-селективные кривые намагниченности, измеренные на *K*-краях Co и Fe при $T = 5$ К в магнитном поле, приложенном параллельно EMD (*b*-ось).

Кривая XMCD, записанная на *K*-крае Co, отражает наличие двух вкладов: ферромагнитного, ответственного за появление петли в малых полях, и антиферромагнитного – за отсутствие насыщения в высокополевой области. Данное экспериментальное наблюдение подчеркивает ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Co^{2+} . Разнонаправленность петель

гистерезиса четко указывает на антиферромагнитную связь между Co^{2+} и Fe^{3+} подрешетками в Co_2FeVO_5 (Рисунок 12b).

Согласно теоретическому расчету электронной структуры, выполненному в рамках DFT + GGA подхода, основное состояние Co_2FeVO_5 соответствует катионно- и зарядово-упорядоченному распределению ионов кобальта и железа по узлам решетки. Ионы Co^{2+} в высокоспиновом состоянии занимают узлы M1, M2, M3, формируя магнитные слои $[\text{CoO}_6]_{\infty}$. Ионы Fe^{3+} , находясь в HS состоянии, занимают позицию M4 в межслоевом пространстве, соседствуя с атомами бора. Ферромагнитное основное состояние связано со спиновой конфигурацией $\text{Co1}(\downarrow)\text{Co2}(\uparrow)\text{Co3}(\uparrow)\text{Fe4}(\downarrow)$. Расчет с учетом спин-орбитального взаимодействия (GGA+SOC) показал направление магнитных моментов на всех металлических узлах преимущественно вдоль оси b : $m_s(\text{Co1}) = (\pm 0.04, -2.36, \pm 0.1) \mu_B$, $m_s(\text{Co2}) = (\pm 0.01, +2.40, \pm 0.2) \mu_B$, $m_s(\text{Co3}) = (\pm 0.05, +2.48, \pm 0.02) \mu_B$, $m_s(\text{Fe4}) = (\pm 0.10, -3.60, \pm 0.20) \mu_B$. Орбитальные моменты параллельны спиновым и составляют $m_l \sim 0.15-0.30 \mu_B$ для ионов Co и $\sim 0.06 \mu_B$ для иона Fe. Таким образом, теоретический расчет предсказывает незамороженный орбитальный момент ионов Co^{2+} , ответственный за сильную спин-орбитальную связь.

Людвицит $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ обладает ромбической симметрией (пр.гр. $Pbam$) и представляет собой пример структурно упорядоченного соединения вследствие гетеромагнитного замещения (позиция M4 занята смесью $\text{Co}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ в соотношении 1:1). Соединение демонстрирует переход в антиферромагнитное состояние при $T_{N1} = 84$ К и далее спин-ориентационный переход при $T_2 = 36$ К, который сопровождается резким ростом магнитного момента в направлении оси b и температурным гистерезисом (Рисунок 13а). Температурная трансформация кривых $M(H)$, измеренных вдоль b -оси связана с наличием нескольких магнитных подрешеток, одна из которых испытывает магнитную поляризацию со стороны других упорядоченных (Рисунок 13b). Процесс переориентации «слабой» магнитной подрешетки завершается ниже T_2 и система переходит в состояние коллинеарного магнетика с нескомпенсированным магнитным моментом ($M_r = 1.63 \mu_B/\text{f.u.}$). Влияние «сильной» магнитной подрешетки, поддержанное внешним магнитным полем и магнитокристаллической анизотропией приводит к тому, что результирующий магнитный момент ориентируется параллельно b -оси, делая ее направлением EMD (Рисунок 13c).

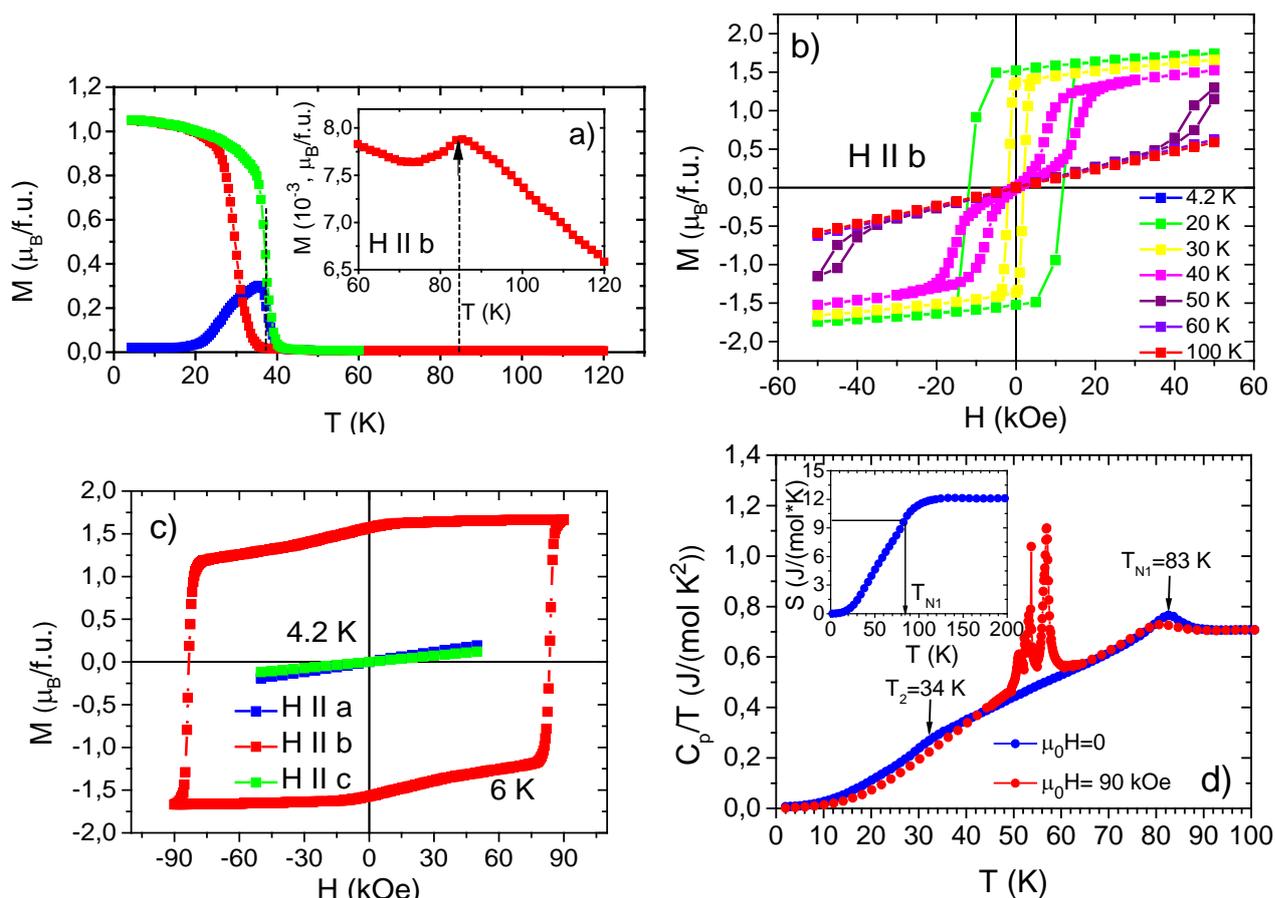


Рисунок 13. а) Температурные зависимости намагниченности $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$, измеренные вдоль b -оси. Вставка: антиферромагнитный переход в увеличенном масштабе. б) и в) Изотермы намагниченности в направлениях $H \parallel a$, $H \parallel b$, $H \parallel c$. д) Теплоемкость C_p/T как функция температуры. Вставка: зависимость энтропии от температуры. Магнитные аномалии обозначены стрелками.

Переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние дает λ -аномалию теплоемкости при $T_{N1} = 83$ K (фазовый переход второго рода). В отсутствие магнитного поля переход при $T_2 = 34$ K проявляется как фазовый переход первого рода (Рисунок 13d).

Согласно теоретическим расчетам зонной структуры (DFT + GGA) основное состояние $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ отвечает ферромагнитному упорядочению $\text{Co}1(\uparrow)\text{Co}2(\downarrow)\text{Co}3(\downarrow)\text{Co}4(\uparrow)$ с моментом $m = 1.37 \mu_B/\text{f.u.}$. Направление магнитного момента $\text{Co}2$ зависит от структурного упорядочения атомов Ge и объясняется большим числом ближайших соседей, связанных косвенным обменным взаимодействием ($nn=12$). Плотность электронных состояний атомов Ge ($4p$) имеет распределение по энергии такое же, что и O ($2p$) и соизмерима с плотностью состояний атомов B ($2s, 2p$) (Рисунок 14).

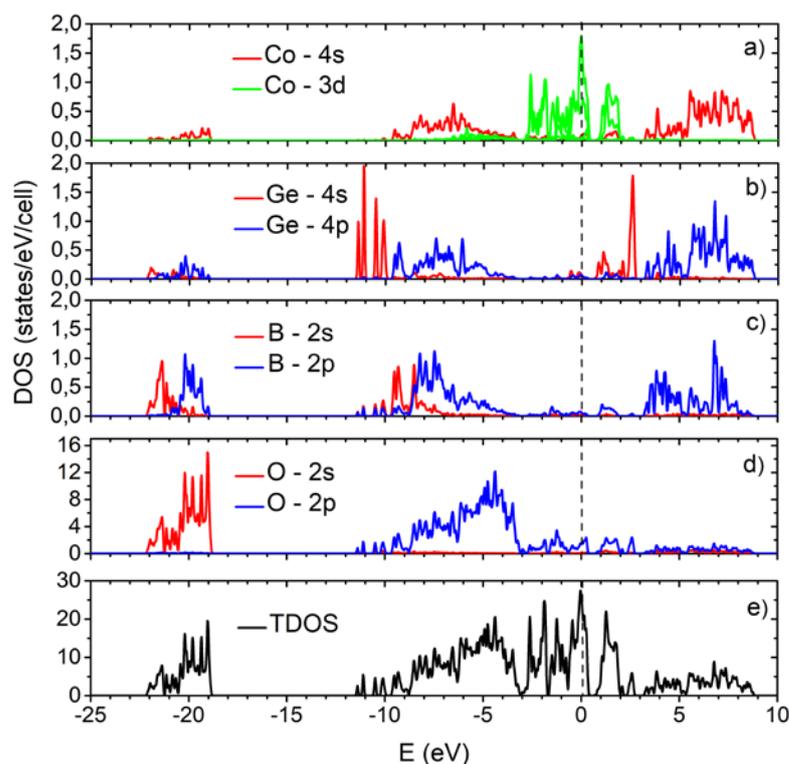


Рисунок 14. Парциальные плотности состояний Co (a), Ge (b), B (c) и O (d) и полная плотность состояний (e), соответствующие основному ферримагнитному состоянию $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$. Уровень Ферми показан пунктирной линией. Плотность Co 3d состояний уменьшена на порядок для сравнения.

Порядок связи Me-O соответствует $\text{Ge} - \text{O} = 0.45 - 0.53 e$, которая имеет более ковалентный характер по сравнению с $\text{Co} - \text{O} \approx 0.22 - 0.44 e$. Сильная ковалентность внутри бор-кислородной группы ($\text{B} - \text{O} = 0.86 - 1.10 e$) позволяет рассматривать ее, как анион большого радиуса $(\text{BO}_3)^{3-}$. Учитывая, что обмен между магнитными слоями $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ происходит через промежуточные группы (BO_3) и (M_4O_6) , сильная гибридизация $\text{Ge}(4p)\text{-O}(2p)$ и $\text{B}(2p)\text{-O}(2p)$ может усилить химическую и магнитную связь между слоями.

Исследование новых многокомпонентных людовигитов ($\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$, CoMgGaVO_5 , $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2.12}\text{Cu}_{0.88}\text{VO}_5$) показало, что даже в соединениях, демонстрирующих структурный беспорядок, распределение катионного заряда всегда носит упорядоченный характер. Расчет валентных состояний ионов Co, Mn, Cu на узлах ромбической решетки показал, что средняя валентность всегда близка к ожидаемой: $\text{M1}(\text{Me}^{2+}) - \text{M2}(\text{Me}^{2+}) - \text{M3}(\text{Me}^{2+}) - \text{M4}(\text{Me}^{3+})$. В результате, формируются квазидвумерные плоскости, построенные из октаэдров $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$), разделенные прослойкой $[\text{B}^{3+}\text{O}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ga}$). Концентрация магнитных ионов в плоскости $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ играет ключевую роль в формировании дальнего магнитного порядка. Сосуществование диамагнитного разбавления и отсутствия дальнего магнитного порядка

наблюдается в структурно неупорядоченном CoMgGaVO_5 , в котором концентрация немагнитных ионов Mg и Ga в плоскости $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ достигает 30 %. В результате, при $T_{\text{SG}} = 25$ К система испытывает переход в состояние спинового стекла (Рисунок 15а).

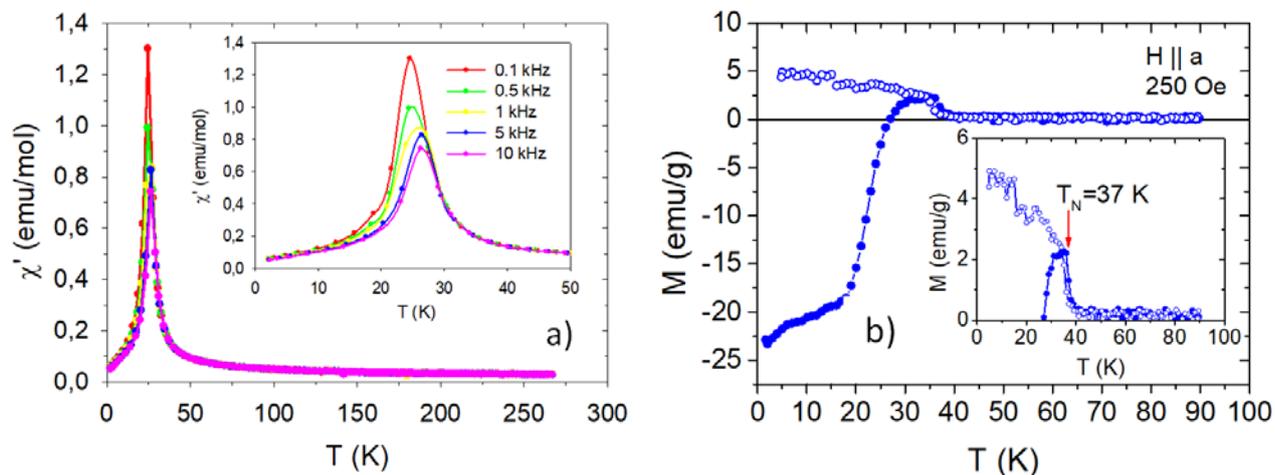


Рисунок 15. а) Температурная зависимость реальной части ac восприимчивости CoMgGaVO_5 , $h = 10$ Oe. Вставка: смещение температуры перехода T_{SG} от частоты приложенного поля. б) Температурная зависимость намагниченности $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ вдоль a -оси, $H = 250$ Oe.

Эффекты структурного беспорядка оказывают прямое и критическое влияние на основное магнитное состояние и температуру магнитного перехода в людвигитах. На примере $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ показано, что случайное распределение магнитных ионов Co и Mn в плоскости $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ вызывает фрустрации обменных взаимодействий. И, хотя, температура магнитного перехода ($T_{\text{SG}} = 41$ К) близка к незамещенному Co_3VO_5 , катионный беспорядок подавляет дальнедействующие спиновые корреляции и формируется состояние спинового стекла. Напротив, $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$, обладающие высокой степенью структурного порядка, демонстрируют дальний магнитный порядок при $T_{\text{N}} = 37$ К и 43 К, соответственно, и магнитную анизотропию свойственную незамещенному соединению (Рисунок 15b).

Анализ имеющихся экспериментальных данных, результаты первопринципных теоретических расчетов и эмпирические расчеты обменных взаимодействий позволяют описать магнитную структуру кобальт-содержащих людвигитов моделью слоев $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ в bc -плоскости. Ферримагнитный порядок спинов Co^{2+} внутри слоя обеспечивает нескомпенсированный магнитный момент. Формирование дальнего магнитного порядка происходит посредством обменных взаимодействий через промежуточные анионные группы $(\text{VO}_3)^{3-}$ и металлический ион в позиции M4. Косвенный обмен через узел M4 ($J_{\text{Co-O-M4-O-Co}}$) сильнее, чем

через анион $(\text{VO}_3)^{3-}$ ($J_{\text{Co}-(\text{VO}_3)^{3-}-\text{Co}}$) и, в случае, когда данный узел занят магнитоактивными ионами (Fe^{3+} , Co^{2+}), 3D магнитный порядок устанавливается при более высоких температурах ($T_{\text{N1}} = 110$ К и 84 К, соответственно). Концентрация магнитоактивных ионов на этом узле определяет интенсивность межслоевого обменного взаимодействия.

При понижении температуры, обменный путь через анион $(\text{VO}_3)^{3-}$ становится эффективным, вызывая спин-ориентационный переход при T_2 . Предложенный подход дает сценарий магнитных взаимодействий совместимый с экспериментально наблюдаемым магнитным поведением кобальтовых людвицитов. Это позволило впервые систематизировать имеющиеся магнитные данные и построить магнитную фазовую диаграмму людвицитов. В рамках предложенного подхода удалось объяснить магнитные превращения и обнаружить уникальную возможность управления магнитным состоянием и температурой магнитного фазового перехода за счет вариации содержания магнито-активного иона на узле M4.

В четвертой главе антиферромагнитное состояние и магнитная анизотропия монокристаллов $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ изучены путем измерения магнитных и термодинамических свойств.

Кобальтовый пироборат $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ имеет триклинную симметрию (пр.гр. $P\bar{1}$). Структура содержит две кристаллографически неэквивалентных позиции по металлу, две по бору и пять по кислороду (2i). Два плоских треугольника VO_3 , соединяясь мостиковым атомом кислорода, образуют полианионный комплекс $(\text{V}_2\text{O}_5)^{4-}$. Формально пироборат может быть получен из людвигита путем изовалентного замещения кобальта на бор. При таком замещении происходит сохранение отношения числа двух и трехвалентных катионов на формульную единицу, тем самым, обеспечивая условия слоистого распределения катионного заряда. Кислородные октаэдры, координирующие ионы Co^{2+} , соединяются общими ребрами чтобы сформировать ряд M2-M1-M1-M2. Ряды связываются в слои $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ и далее в трехмерную структуру через полианионные группы $(\text{V}_2\text{O}_5)^{4-}$. Внутри магнитного слоя доминирующим обменным взаимодействием является 90° косвенный обмен.

В $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ в измерениях магнитных и термодинамических свойств установлено формирование антиферромагнитного порядка при $T_{\text{N}} = 45$ К (Рисунок 16а). Приложение внешнего магнитного поля вдоль a -оси вызывает спин-флоп переход при $H_{\text{sf}} = 75$ kOe (Рисунок 16б).

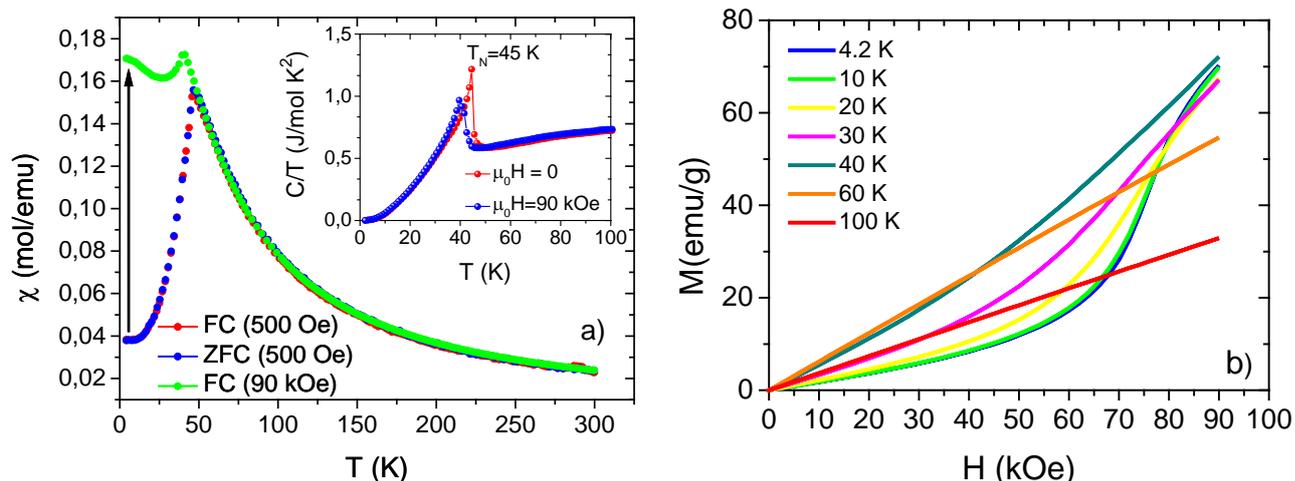


Рисунок 16. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ в полях 500 Oe и 90 kOe. Вставка: температурные зависимости теплоемкости C/T . б) Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль a -оси при различных температурах.

В отсутствие прямых данных о магнитной структуре $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и, опираясь на теоретические расчеты электронной плотности для изоструктурного $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$ [13], можно предположить, что магнитные моменты Co^{2+} будучи ферромагнитно связанными внутри слоя (положительная температура Кюри $\theta = 18 \pm 1$ K свидетельствует о доминировании ферромагнитных взаимодействий), взаимодействуют через немагнитные анионы $(\text{V}_2\text{O}_5)^{4-}$ и дальний магнитный порядок по кристаллу достигается за счет антиферромагнитного обмена между слоями. Спин-флоп переход, вероятно, вызван опрокидыванием подрешеток, принадлежащих различным слоям.

$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ кристаллизуется в ромбической симметрии (пр. гр. $Pnmm$) и изоструктурен минералу котоит (*kotoite*). Имеется одна неэквивалентная позиция по бору (4g) и две по кислороду (4g, 8h). Особенностью структуры является наличие двух взаимопроникающих структурных подрешеток, сформированных ионами Co^{2+} в симметрично различных узлах M1 (2a) и M2 (4f). Первая подрешетка представляет собой цепочку единичных октаэдров Co1O_6 , соединенных посредством треугольных групп VO_3 . Ей соответствует развернутый на 180° трехатомный комплекс В-Сo1-В с наименьшим межионным расстоянием $\text{Co1-V} = 2.501 \text{ \AA}$. Вторая подрешетка состоит из двух октаэдров M2O_6 , соединенных общим ребром и находящихся на расстоянии $\text{Co2-Co2} = 3.146 \text{ \AA}$. Подрешетки объединяются в трехмерный каркас через общие ребра (вдоль b -оси) и общие атомы кислорода (вдоль c -оси). Оба октаэдра имеют сильные тетрагональные искажения разного знака $V_{zz}(\text{Co1}) = 0.091 \text{ e/\AA}^3$ и $V_{zz}(\text{Co2}) = -0.043 \text{ e/\AA}^3$.

$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ обнаруживает две магнитные аномалии. При $T_N = 31$ К устанавливается дальний антиферромагнитный порядок, при $T_{SR} = 10$ К происходит спин-ориентационный переход. Магнитная анизотропия проявляется в величинах магнитной восприимчивости, измеренной параллельно и перпендикулярно a -оси ($\chi_{\parallel a} > \chi_{\perp a}$ во всем интервале температур). Обработка средней магнитной восприимчивости $\chi_{av} = (\chi_{\parallel} + 2 \cdot \chi_{\perp}) / 3$ законом Кюри-Вейсса дает значения магнитных параметров $\chi_0 = (1.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$ emu/mol, $\theta_{Av} = -60.4 \pm 8.3$ К, $C_{Av} = 7.8 \pm 0.5$ emu/mol К, что соответствует магнитному моменту $\mu_{eff} = 4.6 \pm 0.1$ μ_B/Co^{2+} . Оценки обменных взаимодействий в рамках теории среднего поля дают величину $J/k_B = 4.03$ К. Спин-ориентационный переход наблюдается в полевых зависимостях намагниченности при $H_{SR} = 26$ кОе. Спиновая переориентация вызывает появление небольшого спонтанного момента.

В главе пять изучено влияние структурного беспорядка на магнитные и электронные состояния варвикитов.

Оксибораты с общей формулой $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$, обладают ромбической симметрией (пр.г. $Pbnm$ (№62)) и изоструктуры минералу варвикит (*warwickite*). Металлические ионы находятся в октаэдрической координации и занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2. Имеется четыре симметрично различных узла для атомов кислорода и только один для бора. Соединяясь общими ребрами, четыре октаэдра формируют ряд M2-M1-M1-M2, ряды соединяются в ленты (*ribbons*) и далее в трехмерную структуру через общие вершинные атомы кислорода и тригональные VO_3 -группы (Рисунок 17а).

На сегодняшний день получены и частично изучены гомометаллические варвикиты Fe_2VO_4 [3], Mn_2VO_4 [5], V_2VO_4 [14]. Все они демонстрируют дальний магнитный порядок и зарядовое упорядочение. Прямые попытки синтезировать кобальтовый варвикит Co_2VO_4 пока не увенчались успехом. В связи с этим, был выбран метод последовательного приближения, который заключается в том, чтобы получить изоструктурное соединение с наибольшим содержанием ионов кобальта на формульную единицу. Используя гетеровалентное замещение $3 \cdot \text{Co}^{3+} = 2 \cdot \text{Co}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$, методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава выращены монокристаллы варвикита $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$, в котором концентрация ионов кобальта достигает 83%.

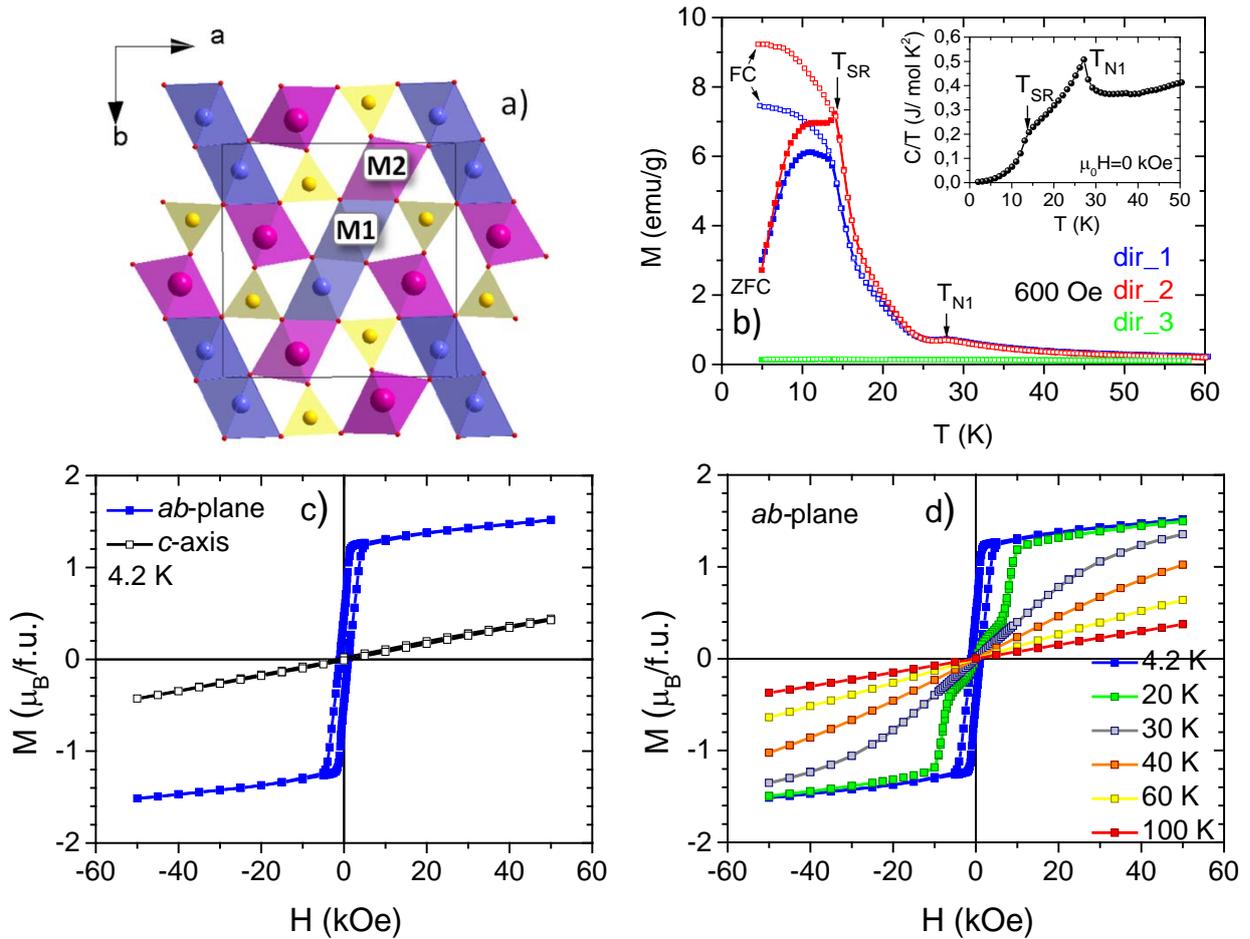


Рисунок 17. а) Кристаллическая структура варвикита в проекции на ab -плоскость. Неэквивалентные позиции металлических ионов показаны цифрами. б) Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ в поле 600 Oe, приложенном в ab -плоскости (dir_1, dir_2) и вдоль c -оси (dir_3). Вставка: температурная зависимость теплоемкости C/T . Стрелками показаны магнитные аномалии. в) и д) изотермы намагниченности $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$, измеренные в ab -плоскости и c -оси при различных температурах.

Особенностью нового оксибората является структурный порядок: ионы ниобия занимают одну кристаллографическую позицию в соотношении $\text{Nb}^{5+}:\text{Co}^{2+}=1:2$, создавая эффективный заряд $+3$ на узле M1, позиция M2 занята ионами Co^{2+} . При $T_{N1} = 27$ K в системе устанавливается антиферромагнитный порядок спинов, который проявляется λ -аномалией в измерениях теплоемкости (Рисунок 17b). Резкий рост намагниченности при $T_{SR} = 14$ K в малых полях и сглаженная аномалия $C(T)$ указывают на фазовый переход первого рода, вызванный переориентацией спиновой подсистемы.

При низких температурах магнитная конфигурация $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ отвечает полной компенсации намагниченностей подрешеток Co^{2+} вдоль c -оси (направление трудного намагничивания) и значительному нескомпенсированному

моменту в ab -плоскости (наклонные петли гистерезиса с величиной коэрцитивного поля $H_C(4.2\text{K}) = 1 \text{ kOe}$) (Рисунок 17c,d). Такая конфигурация, поддержанная магнитокристаллической анизотропией, дает магнитный момент насыщения $M_S(50 \text{ kOe}) = 1.27 \mu_B/\text{f.u.}$ В приближении двухподрешеточного коллинеарного ферримагнетика, подрешетки которого связаны с кристаллографическими узлами, полученный момент соответствует спиновой конфигурации $\text{Co1}(\downarrow)\text{Co2}(\uparrow)$.

Твердые растворы $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$), кристаллизуясь в ромбической фазе, являются катионно и магнито-неупорядоченными соединениями. Из измерений эффекта Мессбауэра следует, что ионы железа находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии и равновероятно распределены по двум неэквивалентным узлам решетки. При температурах $T_{SG} = 12, 20, 22 \text{ K}$ для $x = 0.0, 0.5, 1.0$, соответственно, формируется ближний магнитный порядок, который сопровождается замерзанием магнитных моментов и переходом в состояние спинового стекла (Рисунок 18).

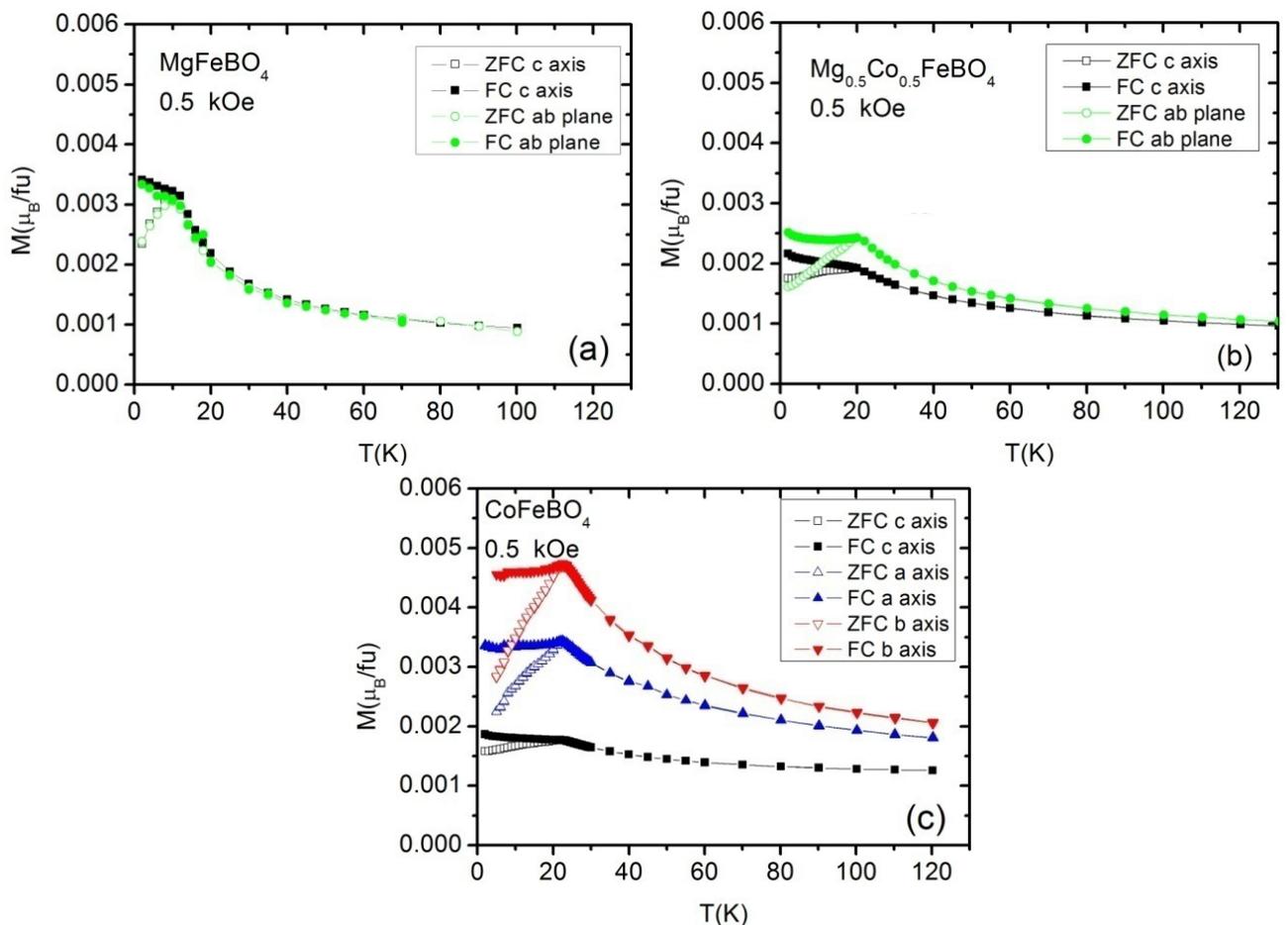


Рисунок 18. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в FC и ZFC режимах ($H = 0.5 \text{ kOe}$) для MgFeVO_4 (a), $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ (b), CoFeVO_4 (c). Цветом показаны направления внешнего поля относительно осей кристалла.

Незначительная магнитная анизотропия для MgFeVO_4 усиливается в ряду твердых растворов и становится очевидной для CoFeVO_4 .

Процессы релаксации вблизи T_{SG} , изученные с помощью эффекта Мессбауэра, свидетельствуют об «идеальном» спиновом стекле MgFeVO_4 . Свойства магнитной подсистемы определяются обменной анизотропией $\langle E_{anis} \rangle / k_B = 66$ К для MgFeVO_4 . Увеличение энергии обменной анизотропии в CoFeVO_4 ($\langle E_{anis} \rangle / k_B = 370$ К) происходит из-за увеличения обменных констант J_j вследствие магнитного замещения на Co^{2+} и значительной кристаллической анизотропии, индуцированной этими ионами ($E_{anis} = E_{ex} + E_{cryst}$).

Измерения динамической магнитной восприимчивости (Рисунок 19) и обработка по теории динамического скейлинга вблизи перехода T_{SG} дает критические показатели $z\nu$ в интервале 5 -14 типичные для канонических спиновых стекол. Значения $f_0 = 3.0 \pm 0.1 \cdot 10^9$, $6.7 \pm 0.1 \cdot 10^9$, $1.2 \pm 0.1 \cdot 10^{12}$ Hz увеличиваются с увеличением содержания Co, указывая на более быструю динамику процесса замерзания в CoFeVO_4 , что, вероятно, связано с уменьшением степени магнитных фрустраций и влиянием одноионной анизотропии. В промежуточном диапазоне температур, между переходом в спин-стекольное состояние и кюри-вейссовским поведением, имеет место флуктуационный режим, где магнитная восприимчивость описывается степенным законом $\chi \propto T^{-\alpha}$, характерным для антиферромагнитных спиновых цепочек со случайным обменом (RENAS). Показатель степени для MgFeVO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ и CoFeVO_4 $\alpha = 0.62$, 0.45 и 0.63 , соответственно.

Расчет косвенных обменных взаимодействий показал, что состояние спинового стекла является результатом конкурирующих обменных взаимодействий $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$. В MgFeVO_4 антиферромагнитные спиновые цепочки, сформированные ионами Fe^{3+} на неэквивалентных узлах решетки и распространяющиеся вдоль c -оси, связываются сильно фрустрированным межцепочечным обменом, что приводит к подавлению

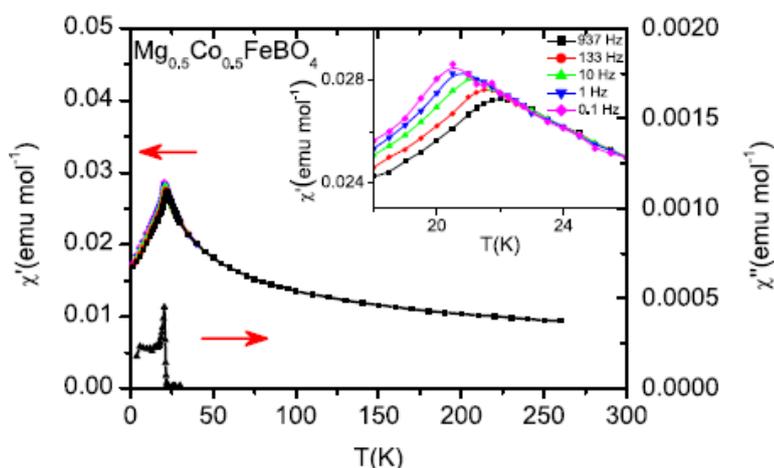


Рисунок 19. Динамическая магнитная восприимчивость монокристалла $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$. Вставка: смещение максимумами восприимчивости с увеличением частоты внешнего поля.

температуры магнитного перехода. В CoFeVO_4 иерархия обменных связей такова, что происходит формирование антиферромагнитно связанных ферромагнитных цепочек, распространяющихся вдоль c -оси.

Измерения транспортных свойств твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) выявили высокое электрическое сопротивление при комнатной температуре, которое резко возрастает при охлаждении ($\rho \approx 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 210\text{K}$). В при температурах $T > 280 \text{ K}$ основной вклад в проводимость дает термоактивационный механизм с энергией активации $E_a \approx 0.37 \text{ eV}$ (Рисунок 20а). При понижении температуры происходит изменение механизма зарядового транспорта, появляется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (моттовская проводимость VRH типа) (Рисунок 20b). Температура, являющаяся энергетической характеристикой прыжковой проводимости, $T_0 = \frac{B}{k_B N(\epsilon_F) \xi^3}$, где постоянная $B = 21$, $N(\epsilon_F)$ - электронная плотность состояний на уровне Ферми ϵ_F , ξ - радиус локализации, k_B - постоянная Больцмана, $T_0 \sim 10^9 \text{ K}$ для всех образцов. Эффекты катионного беспорядка приводят к появлению случайного возмущающего потенциала. Уровень Ферми попадает в область псевдощели и проводимость определяется перескоками носителей по локализованным состояниям с прыжковой энергией ϵ . Замещение вызывает уменьшение энергии ϵ (0.33 и 0.28 eV для $x = 0.0$ и 1.0, соответственно), т.е. облегчает перенос заряда между двумя локализованными состояниями.

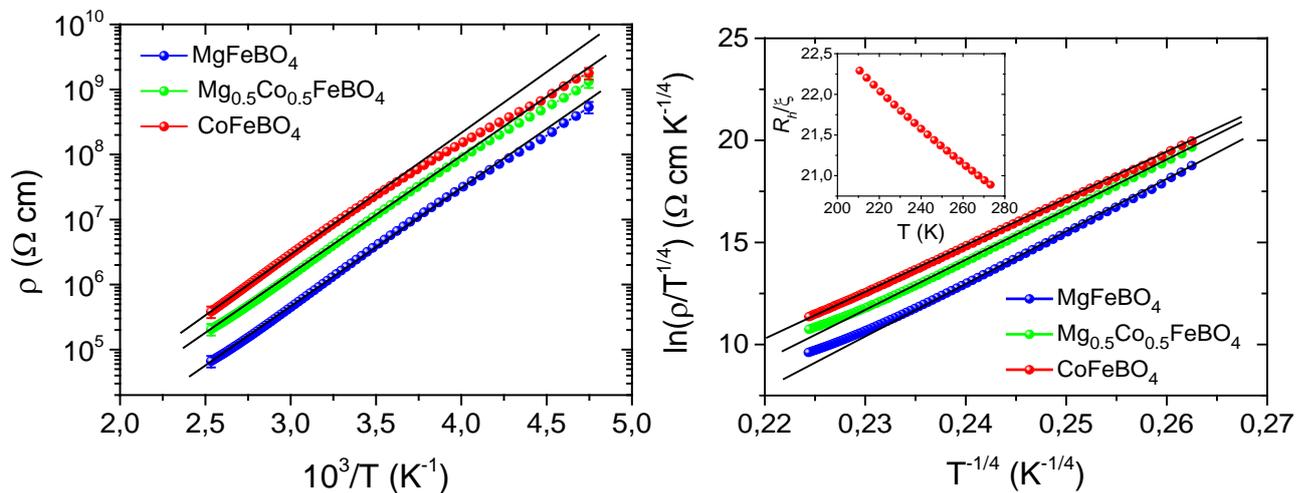


Рисунок 20. а) Электросопротивление монокристаллов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) от обратной температуры. Прямые линии - аппроксимация законом Аррениуса. б) Температурная зависимость модифицированного удельного сопротивления $\rho/T^{1/4}$ в диапазоне VRH. Сплошные линии — линейная аппроксимация. Верхняя вставка — отношение длины прыжка R_h к длине локализации ξ как функция температуры для CoFeVO_4 .

Полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава монокристаллы марганцевого варвикита Mn_2VO_4 обладали высоким качеством, что позволило изучить локальную и кристаллическую структуры в широком интервале температур ($T = 298 - 973$ К). Соединение имеет моноклинную симметрию (пр.гр. $P2_1/n$). Распределение металлических ионов по неэквивалентным узлам решетки, изученное с помощью BVS, имеет признаки идеального зарядового упорядочения: узел M1 занят ионом Mn^{3+} ($\langle \text{Mn1-O} \rangle = 2.065$ Å), узел M2 – ионом Mn^{2+} ($\langle \text{Mn2-O} \rangle = 2.210$ Å). В отличие от кобальт-содержащих варвикитов $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$, $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ и CoFeVO_4 в Mn_2VO_4 кислородные октаэдры показывают кардинально различный характер локальных искажений: октаэдр Mn1O_6 имеет сильное аксиальное удлинение ($V_{zz}(1) = -0.427$ $\text{e}/\text{Å}^3$), Mn2O_6 аксиально сжат и более регулярный ($V_{zz}(2) = 0.096$ $\text{e}/\text{Å}^3$).

Зарядовое упорядочение в Mn_2VO_4 , очевидно, связано с орбитальным упорядочением иона Mn^{3+} , обладающего в октаэдрическом окружении двумя вырожденными e_g орбиталями, на которых расположен один электрон. Вырождение снимается эффектом Яна-Теллера и электрон занимает наиболее низко расположенную по энергии орбиталь d_z^2 , создавая аксиальное удлинение Mn1O_6 октаэдра. Упорядочение локальных искажений происходит посредством укладывания длинных осей октаэдров Mn1O_6 в двойные цепочки. Такой коллективный эффект вызывает понижение симметрии решетки (угол $\beta = 90.751^\circ$). Двойные цепочки ионов Mn^{3+} , окруженные туннельными анионами $(\text{VO}_3)^{3-}$, образуют структуру, по-видимому, совместимую с дальним зарядовым порядком.

Соединение термически стабильно и не испытывает фазовых переходов, как это следует из измерений термогравиметрии. Рентгеноструктурные исследования при высоких температурах показали, что моноклинная симметрия сохраняется до 1000 К. Уточнение структуры, выполненное в при $T = 298, 523$ и 773 К, не обнаружило кардинальных изменений локальной структуры. Координационный октаэдр вокруг иона Mn^{3+} сохраняет аксиальное удлинение ($V_{zz}(1) = -0.441$ и -0.435 $\text{e}/\text{Å}^3$ при 523 и 773 К, соответственно). С энергетической точки зрения, имеется большой выигрыш в электростатической энергии, если электронные состояния ионов Mn локализованы (электронная подрешетка Mn^{3+} закрепляется на кристаллической, т.е. возникает пининг электронных состояний). Экспериментально сильная электронная локализация проявляется в высоком электрическом сопротивлении образца, которое становится измеримым только при температурах $T > 500$ К.

Зарядовый порядок, в свою очередь, индуцирует магнитный порядок. В измерениях температурных и полевых зависимостей намагниченности установлен

факт формирования антиферромагнитного порядка ниже $T_N = 26$ К. Магнитные моменты ионов Mn удерживаются в ab -плоскости. Приложение внешнего поля в этой плоскости вызывает спин-флоп переход при $H_{sf} = 23$ kOe, связанный с переориентацией антиферромагнитной подсистемы (Рисунок 21а). Оценки эффективного поля анизотропии и обменного поля в Mn_2VO_4 дают значения 165 Oe и 766 kOe, соответственно. Применяя упрощенную модель двухподрешеточного антиферромагнетика, в приближении молекулярного поля параметр обменного взаимодействия $zJ/k_B = 5.33$ К.

Фазовый характер магнитного перехода подтверждается измерением теплоемкости, которая показывает аномалию λ -типа при T_N (Рисунок 21b). Насыщение магнитной энтропии происходит вблизи 100 К ($S_{mag} = 25.6$ J/mol K) при температурах значительно выше T_N , указывая на то, что магнитная энтропия связана с сохранением ближнего магнитного порядка в спиновой системе. Температура Дебая $\Theta_D = 299$ К.

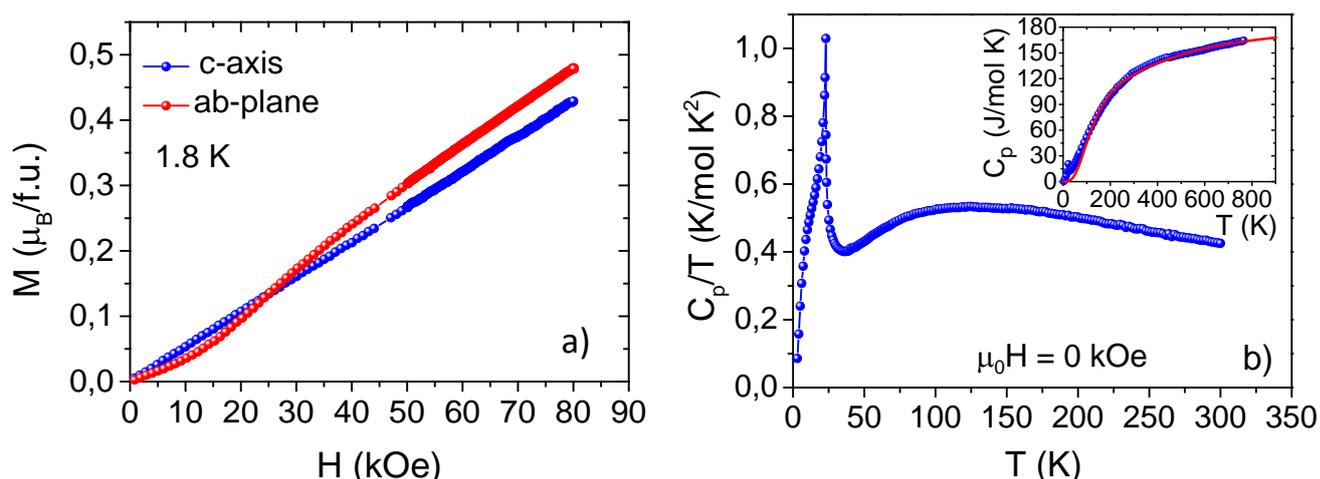


Рисунок 21. а) Полевые зависимости намагниченности Mn_2VO_4 для двух ортогональных направлений внешнего поля. б) Температурная зависимость теплоемкости C_p/T . Вставка: теплоемкость в широком T -интервале. Решеточная теплоемкость показана сплошной красной линией.

В главе 6 обсуждаются общие особенности формирования электронных и магнитных состояний в изученных боратах.

Все изученные бораты являются сильноанизотропными низкотемпературными магнетиками. Ключ к пониманию анизотропии лежит в ионах Co^{2+} , как источниках одноионной анизотропии. Локальные искажения кислородных октаэдров и понижение симметрии кристаллического поля в месте расположения иона Co^{2+} , являются следствием влияния жесткого анионного каркаса VO_3 треугольников. Основное состояние иона Co^{2+} –крамерсовский

дублет, который характеризуется эффективным спином $S = 1/2$, и орбитальный вклад от ближайшего уровня приводит к большой анизотропии g -фактора. Экспериментально определенный магнитный вклад в энтропию, приходящуюся на ион Co^{2+} , в точке магнитного перехода дает значения 0.469 (Co_3VO_5), 0.462 ($\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$), 0.716 ($\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$) и 0.325 ($\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$) сопоставимые с величиной критической энтропии $S_{\text{mag}}/R=0.693$, ожидаемой для упорядочения «крамерсовского» иона Co^{2+} . При высоких температурах такой ион Co^{2+} ведет себя как спин $S = 3/2$ с остаточным орбитальным вкладом. Экспериментально это проявляется в кюри-вейссовском поведении магнитной восприимчивости с эффективным магнитным моментом, значительно большим спинового.

Температуры Дебая $\Theta_D = 493 \pm 20$ К (Co_3VO_5), 482 ± 20 К ($\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$), 428 ± 20 К ($\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$), 356 ± 20 К ($\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$) являются разумно высокими и отражают наличие жесткого каркаса химических связей, который, определяется присутствием бор-кислородных треугольников. Этот вывод подтверждается теоретическими расчетами плотности электронных состояний и порядков химических связей. Анионные группы VO_3 оказывают прямое влияние на распределение металлических зарядов в боратах. Оттягивая на себя атомы кислорода, они вызывают не только локальные октаэдрические искажения, но и удлинение соответствующих длин связей, в значительной степени определяя предпочтение металлических ионов занимать те или иные узлы решетки.

Общей особенностью электронных свойств изученных боратов, безусловно, является их изолирующее основное состояние, которое определяется сильными электронными корреляциями и структурным беспорядком. Факторы связанные с особенностями кристаллической структуры вносят существенный вклад в формирование электронной структуры вблизи уровня Ферми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя результаты экспериментальных и теоретических исследований $3d$ -боратов можно заключить: ряд новых магнитных боратов на основе кобальта синтезирован методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава и охарактеризован через исследование кристаллической структуры, магнитных, транспортных и термодинамических свойств. Впервые установлено магнитное состояние, определены температуры магнитных фазовых переходов, установлена корреляция кристаллических и магнитных свойств. Результаты исследований могут быть сформулированы в виде следующих выводов:

1. Измерение магнитных и термодинамических свойств кобальтового людовгита Co_3VO_5 показало, что дальний ферромагнитный порядок возникает

при $T_N = 43$ К. Соединение обладает сильной магнитной анизотропией, кристаллографическая b - ось является направлением легкого намагничивания. Методом ХМCD установлено, что при низких температурах основной вклад в интегральную намагниченность обусловлен ионами Co^{2+} . Редуцирование вклада трехвалентной подсистемы вызвано немагнитным состоянием ионов Co^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении.

2. Рентгеноструктурными методами обнаружено, что Co_3VO_5 не испытывает структурных фазовых переходов до 1000 К и обладает сильной анизотропией теплового расширения решетки, связанной с ориентацией VO_3 групп. Нагревание вызывает тепловое расширение решетки и кроссовер спиновых состояний иона Co^{3+} из немагнитного ($LS, S = 0$) в парамагнитное состояние ($HS, S=2$) при $T_s = 500$ К, который сопровождается аномалиями теплоемкости, магнитной восприимчивости и электрической проводимости с последующим электронным переходом полупроводник-полупроводник ($T_{el} = 700$ К).

3. Измерения монокристалльной дифракции, магнитных и термодинамических свойств кобальт-содержащих людвицитов $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mg}$) обнаружили, что структурный порядок поддерживает дальний магнитный порядок и приводит к возрастанию магнитной жесткости. В присутствии ионов Co^{2+} сохраняется магнитная анизотропия типа «легкая ось» (b -ось). Замещение $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ ($\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$) и $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ($\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$) не вызывает изменения основного магнитного состояния (ферримагнитный порядок возникает при $T_N = 37$ К и 43 К, соответственно). При замещении $\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$ ($\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_5$) и $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ (CoMgGaVO_5) имеет место катионный беспорядок, который приводит к подавлению дальнедействующих магнитных корреляций и установлению спин-стекольного основного состояния ($T_{SG} = 41$ К и 25 К, соответственно). Упорядоченное распределение катионов, возникающее при замещении $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$, вызывает усиление антиферромагнитных корреляций. Основное магнитное состояние реализуется через последовательность магнитных фазовых переходов. При $T_{N1} = 110$ К ($\text{Co}_2\text{FeVO}_5, \text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$) и 84 К ($\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$) формируется дальний антиферромагнитный порядок, при $T_2 = 70$ К ($\text{Co}_2\text{FeVO}_5, \text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$) и 36 К ($\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$) устанавливается ферримагнитное состояние посредством спин-ориентационного перехода.

4. Методом ХМCD на K -краях Co и Fe в людвиците Co_2FeVO_5 измерена элементарно-селективная намагниченность. Обнаружена разнонаправленность петель, которая свидетельствует о сильной антиферромагнитной связи подсистем Co^{2+} и Fe^{3+} . Форма ХМCD петель гистерезиса отражает ферримагнитное и ферромагнитное упорядочение магнитных моментов подрешеток Co^{2+} и Fe^{3+} ,

соответственно. Знак XMCD сигнала на Co *K*-крае указывает на то, что подсистема Co^{2+} определяет поведение интегральной намагниченности системы.

5. В людвигитах распределение катионного заряда характеризуется упорядочением типа M1(Me^{2+})-M2(Me^{2+})-M3(Me^{2+})-M4(Me^{3+}), что подтверждается результатами теоретических расчетов электронных структур Co_3VO_5 , Co_2FeVO_5 , $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$, выполненных в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT+GGA) и с учетом кулоновского отталкивания (GGA+U). Совокупность магнитных взаимодействий в Co-содержащих людвигитах позволяет описать их моделью $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ слоев в *bc*-плоскости, где формирование дальнего магнитного порядка происходит за счет межплоскостных взаимодействий через пути косвенного обмена Co^{2+} - $(\text{VO}_3)^{3-}$ - Co^{2+} и Co^{2+} -O-M4-O- Co^{2+} . Построена магнитная фазовая диаграмма кобальт-содержащих людвигитов.

6. Рентгеноструктурными методами с привлечением мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии вращения установлено, что в варвикитах $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0$) структурный беспорядок приводит к подавлению дальнедействующих спиновых корреляций. Состояние спинового стекла возникает при $T_{\text{SG}} = 10, 20, 22$ К, соответственно. Введение ионов Co^{2+} индуцирует появление магнитной анизотропии. Кристаллографическая *b*-ось является направлением легкого намагничивания. В интервале промежуточных температур система переходит в состояние, характеризующееся возникновением антиферромагнитных цепочек со случайным обменом (RENAS). Электрическая проводимость при высоких температурах определяется носителями, термически активированными на край подвижности. Эффекты беспорядка проявляются при низких температурах в прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

7. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции показано, что в кобальтовом варвиките $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ ионы Nb^{5+} занимают только одну кристаллографическую позицию, стабилизируя катионный порядок. С понижением температуры происходит последовательность магнитных фазовых переходов: при $T_{\text{N1}} = 27$ К возникает дальний антиферромагнитный порядок, при $T_2 = 14$ К имеет место спин-ориентационный переход, в результате которого устанавливается ферримагнитный порядок. Направление легкого намагничивания лежит в *ab*-плоскости.

8. Измерение магнитных свойств кобальтового котоита $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ обнаружили две магнитные аномалии при $T_{\text{N1}} = 31$ К и $T_2 = 10$ К, первая из которых связана с установлением дальнего антиферромагнитного порядка, вторая - с эволюцией антиферромагнитной подсистемы во внешнем поле.

9. Исследование магнитных и термодинамических свойств кобальтового пиробората $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ показали, что дальний антиферромагнитный порядок формируется при $T_N = 45$ К. Приложение магнитного поля сопровождается спин-флоп переходом.

10. В монокристаллах марганцевого варвикита Mn_2VO_4 при $T_N = 26$ К возникает дальний AFM порядок, подтвержденный магнитными ориентационными исследованиями и измерениями теплоемкости. Магнитные моменты удерживаются в *ab*-плоскости. Соединение демонстрирует индуцированный полем спин-флоп переход. Методами рентгеноструктурного анализа и термогравиметрии установлено, что марганцевый варвикит не испытывает фазовых переходов до 1000 К. Ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} упорядочены по двум кристаллографически неэквивалентным узлам решетки. Упорядочение вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием ян-теллеровского иона Mn^{3+} .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Verwey, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures // *Nature* – 1939. – V. 144. – P. 327 – 328.
- [2] Ovsyannikov S.V., Bykov M., Bykova E., Kozlenko D.P., Tsirlin A.A., Karkin A.E., Shchennikov V.V., Kichanov S.E., Gou H., Abakumov A.M., Egoavil R., Verbeeck J., McCammon C., Dyadkin V., Chernyshov D., van Smaalen S., Dubrovinsky L.S.. Charge-ordering transition in iron oxide Fe_4O_5 involving competing dimer and trimer formation // *Nature Chemistry* – 2016. - V. 8. – P. 501 – 508.
- [3] Angst M., Khalifah P., Hermann R.P., Xiang H.J., Whangbo M.-H., Varadarajan V., Brill J.W., Sales B.C., Mandrus D. Charge Order Superstructure with Integer Iron Valence in Fe_2OBO_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 086403.
- [4] Continentino M.A., Pedreira A.M., Guimaraes R.B., Mir M., Fernandes J.C., Freitas R.S., Ghivelder L. Specific heat and magnetization studies of Fe_2OBO_3 , Mn_2OBO_3 , and MgScOBO_3 // *Phys. Rev. B* – 2001. – V. 64. – P. 014406.
- [5] Goff R.J., Williams A.J., Attfield J.P. Spin, charge, and orbital order in Mn_2OBO_3 // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 70. – P. 014426.
- [6] Bordet P., Suard E. Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study // *Phys. Rev. B* 2009. – V. 79. – P. 144408.

- [7] Freitas DC., Continentino M.A., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Ellena J., Ghivelder L. Structure and magnetism of homometallic ludwigites: $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ versus $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Phys. Rev. B* 2008. – V. 77. – P. 184422.
- [8] Freitas D.C., Medrano C.P.C., Sanchez D.R., Núñez Regueiro M., Rodríguez-Velamazán J.A., Continentino M.A. Magnetism and charge order in the ladder compound $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *Phys. Rev. B* – 2016. – V. 94. – P. 174409.
- [9] Kawano T., Morito H., Yamane H. Synthesis and characterization of manganese and cobalt pyroborates: $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (M = Mn, Co) // *Solid State Sciences* – 2010. – V. 12. – P. 1419 - 1421.
- [10] Newnham R.E., Santoro R.P., Seal P.F., Stallings G.R. Antiferromagnetism in $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, and $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ // *Phys. Status Solidi* – 1966. – V. 16. P. K17.
- [11] Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A* – 1976. – V. 32. – P. 751 - 767.
- [12] Douvalis A.P., Moukarika A., Bakas T., Kallias G., Papaefthymiou V. Mössbauer and magnetization studies of Fe_3BO_5 // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2002. – V. 14. P. 3303 - 3320.
- [13] Sarrat F.S., Guimarães R.B., Continentino M.A., Fernandes J.C., Doriguetto A.C., Ellena J. Electron density distribution in the pyroborate $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ studied by the maximum-entropy method // *Phys. Rev. B* – 2005. – V. 71. – P. 224413.
- [14] Carnicom E.M., Górnicka K., Klimczuk T., Cava R.J. The homometallic warwickite V_2OBO_3 // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 265. – P. 319 - 325.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Еремин И.М., **Казак Н.В.** Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтатах // *УФН.* – 2009. - Т. 179. – С. 837-860.
- [A2] **Казак Н.В.**, Иванова Н.Б., Руденко В.В., Васильев А.Д., Великанов Д.А., Овчинников С.Г. Низкополевая намагниченность людвигитов $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ ($x \approx 0.14$) // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51. – С. 916-919.
- [A3] **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Rudenko V.V., Ovchinnikov S.G., Vasil'ev A.D., Knyazev Yu.V. Conductivity study of $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ oxyborates // *Solid State Phenomena.* – 2009. – V. 152-153. – P. 104-107.
- [A4] **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Bayukov O.A., Ovchinnokov S.G., Vasiliev A.D., Rudenko V.V., Bartolome J., Arauso A., Knyazev Yu.V. The superexchange

- interactions in mixed Co-Fe ludwigite // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. - V. 323. – P. 521-527.
- [A5] Иванова Н.Б., **Казак Н.В.**, Князев Ю.В., Великанов Д.А., Безматерных Л.Н., Овчинников С.Г., Васильев А.Д., Платунов М.С., Bartolome J., Патрин Г.С. Кристаллическая структура и магнитная анизотропия в лудвигите $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$ // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – С. 1160 - 1172.
- [A6] Bartolomé J., Arauzo A., **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Ovchinnikov S.G., Knyazev Yu.V., Lubutin I.S.. Uniaxial magnetic anisotropy in $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{VO}_3$ compared to $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{VO}$ ludwigites // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 144426 1-12.
- [A7] Knyazev Yu.V., Ivanova N.B., **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Bezmaternykh L.N., Velikanov D.A., Vasiliev A.D., Ovchinnikov S.G., Yurkin G.Yu. Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ // J. Magn. Magn. Mater. – 2012. – V. 324. – P. 923 - 927.
- [A8] Иванова Н.Б., Платунов М.С., Князев Ю.В., **Казак Н.В.**, Безматерных Л.Н., Васильев А.Д., Овчинников С.Г., Нижанковский В.И. Влияние диамагнитного разбавления на магнитное упорядочение и электрическую проводимость в лудвигите $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3:\text{Ga}$ // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – С. 2080 – 2088.
- [A9] Платунов М.С., Овчинников С.Г., **Казак Н.В.**, Иванова Н.Б., Заблуда В.Н., Weschke E., Schierle E., Ламонова К.В. Разделение локальных магнитных вкладов в монокристалле Co_2FeVO_5 посредством ХМCD – спектроскопии // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – С. 723 – 727.
- [A10] Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., **Kazak N.V.**, Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. Spin-glass magnetic ordering in $\text{CoMgGaO}_2\text{VO}_3$ ludwigite // ФНТ. – 2012. – Т. 38. – С. 172 - 174.
- [A11] Князев Ю.В., Иванова Н.Б., Баюков О.А., **Казак Н.В.**, Безматерных Л.Н., Васильев А.Д. Эволюция мёссбауэровских спектров лудвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$ при замещении кобальта железом // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – С. 1088 – 1092.
- [A12] **Казак Н.В.**, Платунов М.С., Иванова Н.Б., Князев Ю.В., Безматерных Л.Н., Еремин Е.В., Васильев А.Д., Баюков О.А., Овчинников С.Г., Великанов Д.А., Зубавичус Я.В. Особенности кристаллической структуры и намагнитченности монокристалла $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ // ЖЭТФ. – 2013. – Т. 143. – С. 109 - 125.
- [A13] Ivanova N.B., **Kazak N.V.**, Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Vasiliev A.D., Bezmaternykh L.N., Platonov M.S. Structure and magnetism of copper substituted cobalt ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ // ФНТ. – 2013. – Т. 39. – С. 913–918.

- [A14] **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Ivanova N.B., Bayukov O.A., Vasiliev A.D., Bezmaternykh L.N., Nizhankovskii V.I., Gavrilkin S.Yu., Lamonova K.V., Ovchinnikov S.G. Uniaxial anisotropy and low-temperature antiferromagnetism of Mn_2BO_4 single crystal // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 393. – P. 316–324.
- [A15] A. Arauzo, **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Bayukov O.A., Bezmaternykh L.N., Lyubutin I.S., Frolov K.V., Ovchinnikov J. Bartolomé S.G.. Spin-glass behavior in single crystals of hetero-metallic magnetic warwickites MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$, and CoFeBO_4 // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 392. – P. 114–125.
- [A16] Lyubutin I.S., Korotkov N.Yu., Frolov K.V., **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Arauzo A., Bartolome J. Spin-glass behavior of warwickite MgFeBO_4 and CoFeBO_4 crystals observed by Mossbauer spectroscopy // *J. Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 642. – P. 204 – 209.
- [A17] Knyazev Yu.V., **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Ivanova N.B., Bezmaternykh L.N., Arauzo A., Bartolome J., Ovchinnikov S.G. Disorder- and correlation-induced charge carriers localization in oxyborate MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$, CoFeBO_4 single crystals // *J. Alloys and Compounds* – 2015. – V. 642. – P. 232 – 237.
- [A18] **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Ivanova N.B., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Vasiliev A.D., Bezmaternykh L.N., Bayukov O.A., Arauzo A., Bartolome J., Lamonova K.V., Ovchinnikov S.G. Crystal and local atomic structure of MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$, and CoFeBO_4 : Effects of Co substitution // *Phys. Status Solidi B.* – 2015. – V. 252. – P. 2245 – 2258.
- [A19] Князев Ю.В., **Казак Н.В.**, Баяуков О.А., Платунов М.С., Великанов Д.А., Безматерных Л.Н., Иванова Н.Б., Овчинников С.Г. Магнитные свойства монокристаллов $\text{Co}^{2+}_2\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{BO}_5$ ($x = 0.10$) // *ЖЭТФ.* – 2017. – Т. 151. – С. 730 - 735.
- [A20] Platonov M.S., **Kazak N.V.**, Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Moshkina E.M., Trigub A.L., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Solovyov L.A., Velikanov D.A., Ovchinnikov S.G. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ // *J. Crystal Growth.* – 2017. – V. 475. – P. 239 - 246.
- [A21] **Kazak N.V.**, Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Moshkina E.M., Gavrilkin S.Yu., Bayukov O.A., Gorev M.V., Pogoreltsev E.I., Zeer G.M., Zharkov S.M., Ovchinnikov S.G. Fe-induced enhancement of antiferromagnetic spin correlations in $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. - V. 452. – P. 90 – 99.

- [A22] Knyazev Yu.V., **Kazak N.V.**, Nazarenko I.I., Sofronova S.N., Rostovtsev N.D., Bartolome J., Arauzo A., Ovchinnikov S.G. Effect of magnetic frustrations on magnetism of the Fe_3BO_5 and Co_3BO_5 ludwigites // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – V. 474. – P. 493–500.
- [A23] **Kazak N.V.**, Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Moshkina E.M., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mikhlin Yu.L., Veligzhanin A.A., Trigub A.L., Ovchinnikov S.G. Study of mixed-valence Mn_2BO_4 using XRD, XPS and XAFS spectroscopies // *Physica B: Condensed Matter.* -2019. – V. 560. – P. 228 – 235.
- [A24] Gnezdilov V., Pashkevich Yu., Kurnosov V., Zhuravlev O.V., Wulferding D., Lemmens P., **Kazak N.V.**, Knyazev Yu.V., Ovchinnikov S.G. Magnetic and structural correlations in the warwickite Mn_2OBO_3 // *Low Temp. Phys.* – 2019. – V. 45. – P. 1046 – 1052.
- [A25] **Казак Н.В.**, Бельская Н.А., Мошкина Е.М., Соловьев Л.А., Еремин Е.В., Гаврилкин С.Ю., Овчинников С.Г. Спин-флоп переход в пироборате $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2021. – Т. 114. – С. 89 – 95.
- [A26] **Kazak N.V.**, Belskaya N.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Vasiliev A.D., Bartolome J., Arauzo A., Velikanov D.A., Gavrilkin S.Yu., Gorev M.V., Patrin G.S., Ovchinnikov S.G. $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$: A new cobalt oxyborate with a complex magnetic structure // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2021. – V. 534. – P. 168056 (1-8).
- [A27] **Kazak N.V.**, Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Ovchinnikov S.G., Pchelkina Z.V., Gapontsev V.V., Streltsov S.V., Bartolomé J., Arauzo A., Yumashev V.V., Gavrilkin S.Yu., Wilhelm F., Rogalev A. Spin state crossover in Co_3BO_5 // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 103. – P. 094445.
- [A28] Knyazev Y.V., **Kazak N.V.**, Zhandun V.S., Bartolomé J., Arauzo A., Belskaya N.A., Bayukov O.A., Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G. Electronic and magnetic states of Fe ions in Co_2FeBO_5 // *Dalton Transactions.* – 2021. – V. 50. – P. 9735 – 9745.
- [A29] **Kazak N.V.**, Dudnikov V.A., Solovyov L.A., Bartolomé J., Arauzo A., Molokeev M.S., Borus A.A., Ovchinnikov S.G. Anisotropic thermal expansion and electronic transitions in the Co_3BO_5 // *Dalton Transactions.* – 2022. – V. 51. – P. 6345 – 6357.
- [A30] **Kazak N.**, Arauzo A., Bartolomé J., Belskaya N., Vasiliev A., Velikanov D., Eremin E., Gavrilkin S., Zhandun V., Patrin G., Ovchinnikov S. The temperature- and field-induced transformation of the magnetic state in $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ // *Inorganic Chemistry.* - 2022. – V. 61. – P. 13034 – 13046.

Подписано в печать « 10 » марта 2023 г.
Формат 60 x 84 / 16. Усл. печ. л. 2.7. Тираж 70 экз. Заказ № 2

Отпечатано в типографии ИФ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН

