

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)  
Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук -  
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

*на правах рукописи*



**Казак Наталья Валерьевна**

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

Специальность 1.3.8. физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физ. – мат. наук,

профессор Овчинников С.Г.

Красноярск, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	23
§1.1. Общая характеристика боратов переходных металлов .....	26
§1.2. Пиробораты $Me_2^{2+}B_2O_5$ ( $Me^{2+} = Co, Fe, Mn$ ).....	40
1.2.1. Кристаллическая структура.....	40
1.2.2. Магнитные свойства.....	43
1.2.3. Диффузное отражение.....	53
§1.3. Бораты со структурой котоита $Me_3^{2+}B_2O_6$ ( $Me^{2+} = Co, Mn, Ni$ ).....	55
1.3.1. Кристаллическая структура.....	55
1.3.2. Магнитные свойства.....	56
1.3.3. Спектроскопия и оптическое поглощение .....	60
§1.4. Оксидобораты со структурой людвигита $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ( $Me^{2+}, Me^{3+} = Co, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Mg, Ga, Al$ ).....	66
1.4.1. Особенности кристаллической структуры.....	66
1.4.2. Зарядовое упорядочение и структурный переход в $Fe_3BO_5$ .....	69
1.4.3. Магнитные переходы и анизотропия $Fe_3BO_5$ .....	76
1.4.4. Теоретические исследования электронной структуры $Fe_3BO_5$ .....	83
1.4.5. Магнитные и электронные свойства $Co_3BO_5$ .....	89
1.4.6. Структурные особенности и магнитные свойства гетерометаллических людвигитов $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ( $Me^{2+} \neq Me^{3+}$ )..	103
§1.5. Оксидобораты со структурой варвикита $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$ ( $Me^{2+}, Me^{3+} = Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, Mg, Ga, Sc$ ).....	119
1.5.1. Особенности кристаллической структуры.....	119
1.5.2. Зарядовое упорядочение и магнитные свойства гомометаллических варвикитов $Fe_2BO_4, Mn_2BO_4, V_2BO_4$ .....	120
1.5.3. Катионное распределение, магнитные и электронные свойства гетерометаллических варвикитов $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$ ( $Me^{2+} \neq Me^{3+}$ )....	132

§1.6. Постановка задачи.....	139
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>142</b>
§2.1. Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава.....	142
2.1.1. Оксидбораты со структурой людвигита $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ( $Me^{2+} = Co, Mg; Me^{3+} = Fe, Co, Mn, Ga; Me^{4+} = Ge$ ).....	146
2.1.2. Пиробораты $Me_2^{2+}B_2O_5$ ( $Me^{2+} = Co, Ni$ ).....	150
2.1.3. Оксидбораты со структурой котоита $Me_3^{2+}B_2O_6$ ( $Me^{2+} = Co$ ).....	151
2.1.4. Оксидбораты со структурой варвикита $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$ ( $Me^{2+} = Mg, Co, Mn; Me^{3+} = Fe, Mn; Me^{5+} = Nb$ ).....	152
§2.2. Твердофазный метод получения поликристаллических образцов $Co_3VO_5$ .....	154
§2.3. Рентгеноструктурные исследования.....	155
2.3.1. Монокристалльная рентгеновская дифракция.....	155
2.3.2. Порошковая рентгеновская дифракция .....	155
§2.4. Метод сумм валентных связей (BVS) .....	156
§2.5. Метод расчета главной компоненты тензора ГЭП .....	156
§2.6. Рентгеноспектральный микроанализ состава образцов .....	157
§2.7. Мессбауэровская спектроскопия.....	158
§2.8. Методики измерения магнитных свойств .....	159
§2.9. Методики измерения теплоемкости .....	162
§2.10. Методики измерения электросопротивления.....	165
§2.11. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC/TG) .....	166
§2.12. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES) и рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD).....	167
§2.13. Эмпирический метод расчета косвенных обменных взаимодействий....	169
§2.14. DFT расчеты электронной структуры .....	172
<b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА Co-СОДЕРЖАЩИХ ЛЮДВИГИТОВ.....</b>	<b>174</b>

§3.1. Гомометаллический кобальтовый людвигит $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .....	174
3.1.1. Кристаллическая структура.....	174
3.1.2. Магнитные свойства.....	181
3.1.3. Теплоемкость.....	191
3.1.4. Расчет косвенных обменных взаимодействий.....	194
3.1.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES/XMCD).....	202
3.1.6. Электросопротивление.....	207
3.1.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC/TG).....	211
3.1.8. Тепловое расширение и спиновый кроссовер иона $\text{Co}^{3+}$ .....	212
3.1.9. DFT расчет электронной структуры.....	231
§3.2. Твердые растворы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ( $0 < x \leq 1.0$ ).....	237
3.2.1. Кристаллическая структура.....	237
3.2.2. Мессбауэровская спектроскопия.....	241
3.2.3. Магнитные свойства.....	252
3.2.4. XANES/XMCD в $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .....	267
3.2.5. Электросопротивление $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ .....	271
3.2.6. DFT расчеты электронной структуры $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .....	273
3.2.7. Расчет косвенных обменных взаимодействий в $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .....	283
§3.3. Людвигит $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ .....	286
3.3.1. Кристаллическая структура.....	286
3.3.2. Магнитные свойства.....	291
3.3.3. Теплоемкость.....	297
3.3.4. DFT расчет электронной структуры.....	302
§3.4. Замещенные кобальтовые людвигиты $\text{Co}_3\text{VO}_5:\text{Me}$	
(Me= Mn, Cu, Mg, Ga) .....	309
3.4.1. Кристаллическая структура $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ .....	309
3.4.2. Магнитные свойства $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ .....	313
3.4.3. Кристаллическая структура $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и $\text{CoMgGaVO}_5$ .....	319
3.4.4. Магнитные свойства $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и $\text{CoMgGaVO}_5$ .....	321



3.4.5. Теплоемкость $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ .....	326
3.4.6. Электросопротивление $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ .....	327
§3.5. Диаграмма магнитных состояний Co-содержащих людвигитов.....	329
<b>ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И</b>	
<b>АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ <math>\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5</math> И <math>\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6</math>.....</b>	
§4.1. Кобальтовый пироборат $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ .....	335
4.1.1. Кристаллическая структура.....	335
4.1.2. Магнитные свойства.....	337
4.1.3. Теплоемкость.....	340
§4.2. Кобальтовый котоит $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ .....	344
4.2.1. Кристаллическая структура.....	344
4.2.2. Магнитные свойства.....	348
<b>ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА</b>	
<b>ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВАРВИКИТОВ .....</b>	
§5.1. Кобальтовый варвикит $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ .....	353
5.1.1. Кристаллическая структура.....	353
5.1.2. Магнитные свойства.....	358
5.1.3. Теплоемкость.....	364
§5.2. Кобальтовые варвикиты $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) .....	366
5.2.1. Кристаллическая структура.....	366
5.2.2. Мессбауэровская спектроскопия.....	371
5.2.3. Магнитные свойства.....	381
5.2.4. Расчет косвенных обменных взаимодействий.....	394
5.2.5. Теплоемкость.....	398
5.2.6. Электросопротивление.....	399
§5.3. Зарядовое упорядочение и антиферромагнитный порядок в $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ .....	409
<b>ГЛАВА 6. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ</b>	
<b>ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ</b>	
<b>В КОБАЛЬТОВЫХ БОРАТАХ .....</b>	
	420

<b>ГЛАВА 7. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>455</b>
§7.1. Список сокращений и условных обозначений.....	455
§7.2. Дополнительная информация .....	456
§7.3. Номера файлов кристаллографической информации соединений, депонированных в международных базах данных.....	499
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>500</b>
<b>СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>511</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>516</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Взаимосвязь основных систем вещества - спиновой, орбитальной и фононной, определяет свойства современных функциональных материалов и предполагается к использованию в инновационных технологиях. В связи с этим, установление механизмов этой взаимосвязи представляет не только научный, но и практический интерес.

Ключ к пониманию механизмов лежит в фундаментальных исследованиях, рамки которых не ограничиваются физикой конденсированного состояния, но включают физику магнитных явлений, кристаллофизику, кристаллохимию, материаловедение и т.д.. Такие кооперативные явления как сверхпроводимость, магнетизм, зарядовое и орбитальное упорядочения, формируют наиболее актуальную область современной науки. С момента обнаружения этих явлений в магнитных диэлектриках, интерес к данным системам резко возрос. Поиск и исследование новых соединений, основное состояние которых определяется сильными электронными корреляциями, является одним из главных направлений в физике конденсированного состояния.

В качестве объектов настоящего исследования выбраны бораты переходных металлов, формирующие широкий класс магнитных диэлектриков, в которых явления зарядового, орбитального и магнитного упорядочения, а также спиновые и электронные переходы демонстрируют сильную взаимосвязь с кристаллической подсистемой. Применение комплексного подхода к изучению свойств данных материалов открывает путь к установлению механизмов такой взаимосвязи.

### **Актуальность работы**

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 ( $\text{Me}_2\text{VO}_4$ ) – людвигит ( $\text{Me}_3\text{VO}_5$ ) – 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  $\text{VO}_3$  и кислородные октаэдры  $\text{MeO}_6$ . 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 квази одномерный характер (варвикиты). Таким образом, магнитоактивные ионы формируют каркасы разной размерности, определяющие принципиальное различие изучаемых материалов. Достижение трехмерного магнитного порядка просходит посредством обменных взаимодействий, следующих за ближайшими. Присутствию бор-кислородных треугольников  $\text{VO}_3$  в качестве жесткого анионного каркаса проявляется в механизмах, посредством которых спиновая, зарядовая и орбитальная подсистемы достигают упорядоченного состояния.

Спецификой настоящего исследования является использование монокристаллов высокого качества. Это позволило широко применить монокристалльные методы исследования и 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 данного исследования 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , это явление было найдено в манганитах, ванадатах и других магнитных оксидах. Стало ясно, что зарядовое упорядочение является настолько экзотическим, насколько и распространенным явлением, обнаруживая общие черты в объектах разного рода. Открытый недавно сверхоксид железа  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  претерпевает необычный переход в зарядово-упорядоченное состояние, связанный с конкуренцией димерного и тримерного упорядочения заряда внутри цепочки ионов Fe. Материал демонстрирует резкое изменение свойств в точке перехода. 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 зарядовое упорядочение в железном варвиките  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ . Активная экспериментальная и теоретическая работа по его изучению легла в основу множества научных публикаций. Соединение испытывает структурный фазовый переход с понижением симметрии до моноклинной  $P2_1/c$  и появлением неэквивалентных позиций железа, занятых локализованными  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  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 энергии стабилизации и электростатической энергии, которая минимизируется за счет наличия минимального числа ближайших соседей, обладающих одинаковым зарядом.

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, предполагается, 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 присутствии вторичных фаз ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ). В результате основное магнитное и электронное состояние  $Mn_2VO_4$  долгое время оставалось неопределенным.

В рамках настоящего исследования 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  $\sim 1000$  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. При температуре фазового перехода  $T_C=283$  К во всех физических свойствах  $Fe_3VO_5$  наблюдаются аномалии. Зарядовый порядок сопровождается структурным фазовым переходом и появлением дополнительных неэквивалентных позиций железа. Магнитная подсистема расщепляется на две, которые упорядочиваются ортогонально и независимо при температурах  $T_{N1}=110$  К (антиферромагнитный порядок вдоль  $a$ -оси) и  $T_{N2}=70$  К (ферримагнитный порядок вдоль  $b$ -оси).

В связи с этим, особый интерес представляют изоструктурные оксидбораты  $3d$  ионов  $Me^{2+} = Me^{3+} = Co, Mn, V, Cr$ , 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. Определение механизма атомной и зарядовой стабильности  $Co_3VO_5$  стало одной из задач настоящего исследования. Установлено, что низкоспиновое 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 приводит к тому, что 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 установлении зарядово упорядоченного состояния 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  $[B^{3+}O_3/Me^{3+}O_6]_{\infty}$  в  $bc$ -плоскости. В свою очередь, формирование чередующихся вдоль  $a$ -оси катионных слоев  $[Me^{2+}O_6]_{\infty}$  и  $[B^{3+}O_3/Me^{3+}O_6]_{\infty}$  с пространственно разделенным зарядом является результатом каркасного характера кристаллической структуры людвигитов.

В измерениях магнитных и термодинамических свойств  $Co_3VO_5$  установлен факт формирования ферримагнитного порядка при  $T_N=43$  К и сильная магнитная анизотропия с  $b$ -осью в качестве направления легкого намагничивания. Впоследствии эти выводы в полной мере были подтверждены измерениями магнитной структуры методом нейтронной дифракции, выполненные другими научными группами.

В попытках установить истинную причину, лежащую в основе столь разных физических свойств людвигитов, в настоящей работе был инициирован синтез и исследование целого ряда новых магнитных боратов на основе кобальта  $\text{Co}_3\text{-}_x\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ),  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ,  $\text{CoMgGaVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ . Среди семейства людвигитов в настоящее время получены и частично изучены новые соединения на основе Ni и Cu:  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$ ,  $\text{Ni}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{GaVO}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{AlVO}_5$ . На сегодняшний день людвигиты являются объектом интенсивного экспериментального и теоретического изучения, 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. Поскольку в обоих материалах источниками магнетизма являются исключительно ионы  $\text{Co}^{2+}$ , 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 – людвигит – 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 основными факторами: качеством изучаемого объекта, применением широкого набора современных экспериментальных методик, и достоверностью методов анализа полученных экспериментальных данных. В настоящей работе объектами исследования являются монокристаллы боратов кобальта и марганца, полученные методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-V}_2\text{O}_3\text{-KOO}$  (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 людвигитов позволяет с высокой точностью производить замещение ионов в отдельных кристаллографических позициях и 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. Определены координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений, межионные расстояния и углы связей. В случае  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  выполнены уникальные эксперименты по измерению монокристалльной

дифракции при высоких температурах (до 700 К). Для многокомпонентных соединений определены факторы заполнения кристаллографически неэквивалентных позиций атомами разного сорта, установлено катионное распределение. Используя BVS (bond valence sum) подход, проведены оценки зарядовых состояний металлических ионов на узлах решетки. Проведен 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 (300-1000 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 (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

г.Москва). Выполнены расчеты обменных взаимодействий в рамках эмпирического метода косвенной обменной связи.

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 высоким энергетическим разрешением. В настоящем исследовании была успешно применена спектроскопия рентгеновского поглощения на К-крае Co и Fe. Измерения 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 (г.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 людовгите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , 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  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового (немагнитного) в (парамагнитное) высокоспиновое

состояние с последующей делокализацией заряда. Установлена взаимосвязь структурных и электронных свойств, проявляющаяся в корреляциях теплового расширения решетки, электропроводности и теплоемкости.

Впервые получен ряд новых кобальт-содержащих людвицитов  $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mg}$ ), исследованы эффекты магнитного и немагнитного замещения на основное состояние. Установлена ключевая роль катионного порядка в формировании магнитного состояния системы. Экспериментально показано, что в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  связь между подрешетками  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  носит антиферромагнитный характер.

На основании комплекса экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов предложена новая модель магнитной структуры людвицитов вместо существующих в литературе представлений о спиновых лестницах. Показано, что магнитная структура людвицитов 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 основные механизмы в широком температурном интервале.

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  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  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  $\text{Me}_2\text{VO}_4$  (варвикит) –  $\text{Me}_3\text{VO}_5$  (людвигит) –  $\text{Me}_2\text{V}_2\text{O}_5$  (пироборат) –  $\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_6$  (котоит),  $\text{Me}=3d$ . Результаты могут быть сформулированы в виде следующих утверждений, выносимых на защиту:

1. В людвигите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  дальний ферримагнитный порядок возникает при  $T_N=43$  К. Кристаллографическая  $b$ - ось является направлением легкого намагничивания. При температурах ниже комнатной основной вклад в магнитное поведение дают ионы  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии (HS), вклад ионов  $\text{Co}^{3+}$  подавлен за счет низкоспинового состояния (LS).
2. Нагревание вызывает тепловое расширение решетки и кроссовер спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ga}, \text{Ge}$ ) структурный порядок поддерживает дальний магнитный порядок и приводит к возрастанию магнитной жесткости. В присутствии ионов  $\text{Co}^{2+}$  сохраняется магнитная анизотропия типа «легкая ось» ( $b$ -ось). Замещение

- ионов LS  $\text{Co}^{3+}$  ионами HS  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$  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 людовгитах позволяет описать их моделью  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  слоев в *bc*-плоскости, разделенных промежуточными планарными группами  $[\text{BO}_3]$  и октаэдрами  $[\text{M4O}_6]$ . Формирование дальнего магнитного порядка происходит за счет межплоскостных взаимодействий  $\text{Co}^{2+}-\text{(BO}_3\text{)}^{3-}-\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{M4}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ . Построена магнитная фазовая диаграмма кобальт-содержащих людовгитов.
  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  $T_{SG}=10, 20, 22$  К, соответственно, формируется состояние спинового стекла. Введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  индуцирует появление магнитной анизотропии. 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.
  6. В  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  упорядоченное распределение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  стабилизирует дальний магнитный порядок, который реализуется через последовательность переходов при  $T_{N1}=27$  К и  $T_2=14$  К. Обнаружена сильная магнитная анизотропия, магнитные моменты  $\text{Co}^{2+}$  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  $T_{N1}=31$  К и 45 К, соответственно. Соединения обнаруживают спин-ориентационные переходы.
  8. В  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  зарядовое упорядочение вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Дальний антиферромагнитный порядок возникает при  $T_N=26$  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 являются перспективными с точки зрения нелинейной оптики в широком спектральном диапазоне. Высокая термическая стабильность находит применение в огнезащитных и жаростойких экранах. Материалы активно исследуются на предмет использования в качестве источников аккумуляторных батарей.

Практическая значимость настоящей работы состоит в том, что исследование новых соединений этого класса, понимание закономерностей формирования основного состояния позволяет улучшить функциональные характеристики в соответствии с требованиями современных технологий. Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием приборов высокой точности, защитных экранов, 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 (ICM2015) – 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 людвицитов.

### **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.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность своему научному консультанту Сергею Геннадьевичу Овчинникову за руководство и помощь в работе над диссертацией, постоянную и всестороннюю поддержку; технологам Леонарду Николаевичу Безматерных и Валерию Васильевичу Руденко за постоянные дискуссии и синтез монокристаллов, без которых данное исследование было бы невозможно; коллективу специалистов по

рентгеноструктурному анализу Александру Дмитриевичу Васильеву, Максиму Сергеевичу Молокееву, Леониду Александровичу Соловьеву за сотрудничество в области кристаллохимических исследований; Игорю Савельевичу Любутину, Олегу Артемьевичу Баюкову и Юрию Владимировичу Князеву за проведение исследований эффекта Мессбауэра и расчет косвенных обменных взаимодействий; Дмитрию Анатольевичу Великанову и Евгению Владимировичу Еремину за помощь в измерении магнитных свойств новых соединений. Отдельная благодарность профессору Хуану Бартоломе и доктору Ане Араузо за выполнение уникальных магнитных исследований и многолетнее плодотворное сотрудничество; Сергею Юрьевичу Гаврилкину за измерения теплоемкости; Сергею Николаевичу Верещагину за выполнение термогравиметрических исследований; Андрею Рогалеву, Фабрису Вильгельму и Михаилу Платунову за помощь в проведении и интерпретации результатов рентгеноспектроскопических исследований; Сергею Владимировичу Стрельцову и его научной группе, а также Вячеславу Сергеевичу Жандуну за проведение теоретических расчетов и крайне полезные дискуссии. Большая благодарность Анатолию Ивановичу Панкрацу за внимательное прочтение диссертации и ценные комментарии, Василию Филипповичу Шабанову за интерес к работе и важные замечания. Глубокая благодарность коллеге и близкому другу Наталье Борисовне Ивановой за помощь и поддержку в начале данной работы; всему замечательному коллективу лаборатории физики магнитных явлений за высокий профессионализм и доброжелательную атмосферу, а также моей семье поддерживавшей меня.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В последние годы интерес к кристаллическим боратам неуклонно растет. Соединения проявляют разнообразие физических свойств подчас уникальных, не имеющих альтернативы среди других кристаллических сред и потому находящих практическое применение. Прогресс в исследовании боратов настолько велик, что с каждым годом обнаруживается и сообщается все больше новых структур. На сегодняшний день в научной литературе зарегистрировано более 3900 бор-содержащих соединений, включая боратные минералы и синтетические бораты, из них 1300 высокотемпературных (безводных) боратов и их структурных производных [1]. Общая важность этого семейства материалов отражена в ряде статей и обзорных работ, опубликованных в последние годы [2-6].

С точки зрения практического применения наиболее интересным аспектом боратов является их потенциал в качестве новых оптических материалов. Бораты обладают способностью формировать нецентросимметричные структуры и потому являются источником нелинейно-оптического излучения в широком спектральном диапазоне. Соединения имеют высокий порог лазерного разрушения, умеренное двулучепреломление в комплексе с высокой термической и химической стабильностью. На сегодняшний день существует ряд кристаллических боратов, эффективно используемых в качестве материалов NLO, таких как  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) [7],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [8],  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO) [9],  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BiBO) [10],  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  (LCB) [11] и  $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$  [12] (Рисунок 1.1).

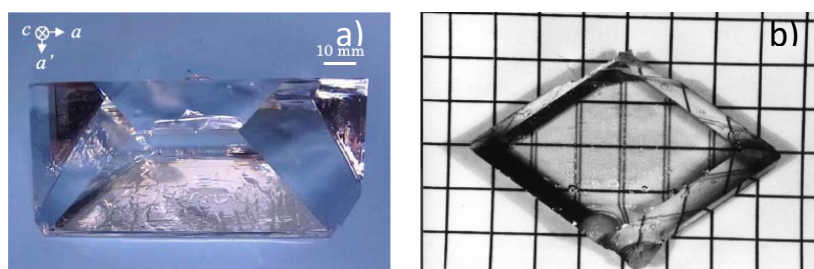


Рисунок 1.1 а) Монокристалл  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  [9]. б) Монокристалл  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  [10].

Щелочные- и щелочноземельные бораты привлекают огромное внимание как новый класс неорганических люминофоров, потенциально применимых в технологии твердотельного освещения (SSL – solid state lighting) [13,14]. Существует большое количество соединений ( $\text{LiBaVO}_3$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaV}_9\text{O}_{15}$  и др.), которые в чистом виде люминесцентных свойств не проявляют, а их использование в качестве люминофоров сопряжено с допированием, например, введением в структуру атомов переходных (Cr, Mn, Cu и др.) и редкоземельных (La-Lu) элементов, позволяя получать функциональные материалы для диодов и различных видов дисплеев и т.д.. Текущие исследования показывают, что такие люминофоры обладают высокой прозрачностью в широком спектральном диапазоне и высокой резистентностью к механическим и лазерным воздействиям. Эффективное возбуждение люминофора светом в широком спектральном диапазоне и управление концентрацией редкоземельного и переходного иона характеризует легированные бораты как соединения с широкой вариацией диапазона излучения (Рисунок 1.2) [15].

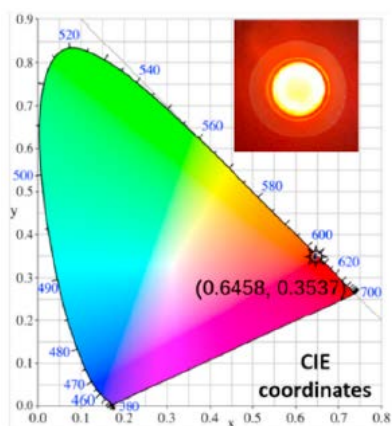


Рисунок 1.2 Диаграмма цветности  $\text{ScCaO}(\text{BO}_3):0.12\text{Eu}^{3+}$  [15].

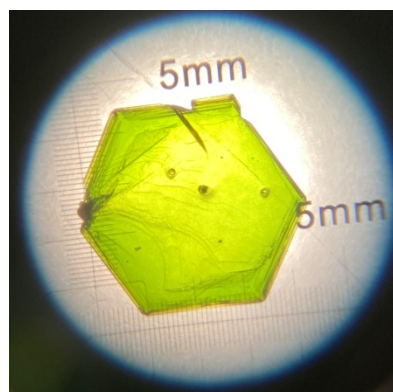


Рисунок 1.3 Фото монокристалла  $\text{FeBO}_3$ , выращенного методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в Институте физики им.Л.В. Киренского СО РАН.

По сравнению с фосфатами, силикатами и сульфатами, имеющими полианионные комплексы  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , семейство боратов обладает наименьшей массой полианиона  $(\text{BO}_3)^{3-}$  и может обеспечить самую высокую теоретическую емкость. Использование боратов в качестве Li (*lithium-ion batteries, LIBs*) и Na батарей (*sodium-ion batteries, SIBs*) породило настоящий бум в исследовании электрохимической активности данных материалов. В последнее время бораты со структурой варвикита, людвигита и пиробората активно исследуются на предмет электрохимической активности [16-19].

Большая величина эффективного поперечного сечения ядра атома бора приводит к большой вероятности поглощения нейтронов, обеспечивая применение бора в качестве поглотителя в атомных реакторах и в радиационной защите. Одним из кандидатов на использование в защитных радиационных экранах является борат свинца  $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$  [20]. Соединения бора в настоящее время находят применение в медицинской химии для дозиметрии тепловых нейтронов, где собственная чувствительность к нейтронам может быть повышена за счет обогащения изотопом. Недавние исследования основных дозиметрических свойств легированных тетраборатов магния  $\text{MgB}_4\text{O}_7$  и лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (температура пика термолюминисценции, гамма-доза и т.д.) показывают, что эти материалы, являясь тканеэквивалентными, могут применяться в лучевой терапии [21-22].

Наконец, борат железа  $\text{FeBO}_3$  – это уникальный кристалл, в котором наблюдается «чистый» эффект ядерной дифракции рентгеновского излучения благодаря гашению рентгеновских рефлексов от атомной решетки (для плоскостей типа NNN, где N – нечетное число в ромбоэдрической решетке) (Рисунок 1.3). Антипараллельное упорядочение магнитных моментов двух магнитных подрешеток Fe приводит к дифракции резонансного (мёссбауэровского) излучения, поляризация которого зависит от ориентации магнитных моментов ядер  $^{57}\text{Fe}$ . Этот эффект позволяет использовать монокристалл  $\text{FeBO}_3$  в качестве ядерного монохроматора в синхротронной спектроскопии, обеспечивая 100% резонансный, поляризованный и коллимированный рентгеновский луч в области энергий мессбауэровской

спектроскопии [23-25]. Оптическая схема синхротронной мессбауэровской спектроскопии (SMS) с использованием кристалла  $\text{FeBO}_3$  уже сейчас реализована в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) [26].

Не претендуя на полноту рассмотрения всех аспектов практического применения боратов, отметим, что исследования в этой области активно продолжаются, равно как и поиск новых боратных соединений. Следуя парадигме «структура определяет свойства», можно ожидать, что область применения боратов будет только расширяться.

### §1.1. Общая характеристика боратов переходных металлов

Кристаллохимия боратных соединений чрезвычайно разнообразна. Это вызвано различной связью внутри бор-кислородной группы и объясняется строением электронной оболочки бора  $1s^2 2s^2 2p^1$  со склонностью к двойной гибридизации ( $sp^2$  и  $sp^3$ ). При  $sp^2$ -гибридизации характерно образование плоских треугольных анионов  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Длины связей В-О изменяются в интервале 1.351-1.403 Å, а углы связей  $\angle\text{O-B-O}$  в интервале  $114-126^\circ$  со средним значением  $\sim 120^\circ$ . Три валентных электрона атома бора формируют связи В-О с валентными усилиями от 1.19 до 0.86 в.е. (валентных единиц). Отклонение угла  $\angle\text{O-B-O}$  от  $120^\circ$  приводит к тому, что атом бора будет находиться над плоскостью, проведенной по атомам кислорода, образуя так называемую зонтичную форму. Анионы  $(\text{BO}_3)^{3-}$  являются координационно-ненасыщенными, что вызывает переход бора в состояние с  $sp^3$ -гибридизацией и тетраэдрической координацией  $(\text{BO}_4)^{5-}$ , в которой три электрона бора образуют четыре связи со средним усилием 0.75 в.е.. Это меньше чем в треугольнике, поэтому в тетраэдре длины связей В-О лежат в интервале 1.462-1.512 Å, а среднее значение угла связи  $\angle\text{O-B-O}$  равно  $109.5^\circ$ .

В структурах бор может выступать в одной из таких координаций или в обеих сразу. Строительные единицы могут быть изолированными или соединяться через общие углы или/и ребра, чтобы конденсироваться и



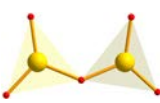
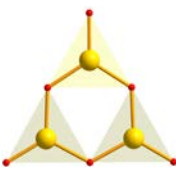
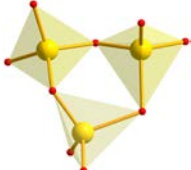
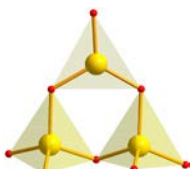
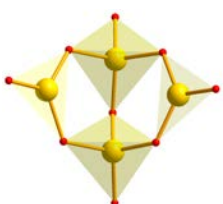
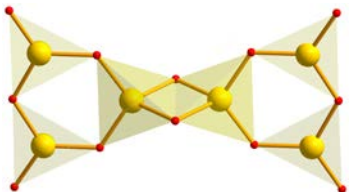
образовывать многоатомные группы. В первом случае говорят об изолированных анионах, во втором о полианионных комплексах. Так, треугольные группы  $(\text{BO}_3)^{3-}$  могут объединяться через вершинные атомы кислорода и общее ребро в пирогруппы  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ , кольца  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ , цепочки  $(\text{B}_2\text{O}_4)^{2-}$  и т.д. Полианионные комплексы образуют всевозможные формы: островные, цепочечные, листовые, каркасные. В природных боратах катионами, в основном, являются ионы элементов большого радиуса: щелочные и щелочноземельные, реже переходные. Наиболее разнообразные боратные соединения формируются в присутствии Li, Na, Ba, Sr, Ca, K, Mg. В зависимости от температуры синтеза бораты делятся на низкотемпературные ( $T = 0 - 50^\circ \text{C}$ ), промежуточно-температурные ( $50 - 250^\circ \text{C}$ ) и высокотемпературные ( $T > 250^\circ \text{C}$ ). Водные бораты формируются при низких температурах, тогда как при высоких происходит образование безводных кристаллических фаз. Именно эта температурная область характеризуется наибольшим многообразием по строению и составу боратов.

Наиболее известная классификация безводных боратов учитывает топологию строительного блока и сочленение этих блоков в анионе, тем самым выделяя симметрично независимые бор-кислородных группы - фундаментальные строительные блоки (*fundamental building blocks*, FBB), которые отражают основную информацию о кристаллографическом каркасе. В основе топологического описания FBB введенного Ч. Кристом и Дж.Кларком [27] лежит принцип выделения боратов по количеству атомов бора в повторяющейся единице полианиона:

$$n: i \cdot \Delta + j \cdot T, \quad (1.1.)$$

где  $n$  – это общее количество атомов бора,  $i$  и  $j$  – количество треугольников  $\text{BO}_3$  ( $\Delta$ ) и тетраэдров  $\text{BO}_4$  ( $T$ ). Примеры боратов с различной степенью конденсации полианиона приведены в Таблице 1.1. В соответствии с числом атомов бора в анионе бораты делятся на монобораты, ди-, три-, тетра-, пента- и гексабораты.

Таблица 1.1 Примеры анионов и полианионов с различной степенью конденсации согласно классификации (1.1). Желтые и красные сферы показывают атомы бора и кислорода, соответственно.

FVBs		Описание	Химическая формула
$\text{BO}_3$		1: 1 $\Delta$	$\text{FeBO}_3$ [28]
$\text{BO}_4$		1: 1T	$\text{Fe}_3\text{BO}_6$ [29]
$\text{B}_2\text{O}_5$		2: 2 $\Delta$	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [30]
$\text{B}_3\text{O}_6$		3: 3 $\Delta$	$\text{KBO}_2$ [31]
$\text{B}_3\text{O}_9$		3: 3T	$\text{Cr}_3\text{B}_7\text{ClO}_{13}$ [32]
$\text{B}_3\text{O}_8$		3: 1 $\Delta$ + 2T	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [33]
$\text{B}_4\text{O}_9$		4: 2 $\Delta$ + 2T	$\text{FeB}_4\text{O}_7$ [34]
$\text{B}_6\text{O}_{12}$		6: 4 $\Delta$ + 2T	$\text{KZn}_2\text{B}_3\text{O}_6$ [35]

В работе [36] предложена классификация боратов, которая учитывает заряд катиона, отношение числа катионов ( $N_{\text{Me}}$ ) и числа анионов ( $N_{\text{B}}$ ) в элементарной ячейке. Тенденция к полимеризации усиливается с уменьшением отношения  $N_{\text{Me}}/N_{\text{B}}$ , при этом увеличивается отношение  $N_{\text{B}}/N_{\text{O}}$  и возрастает число  $\text{BO}_4$ -групп в



структуре. В соединениях одновалентных и крупных двухвалентных катионов устойчивость обеспечивается путем уменьшения удельного заряда всего полианионного комплекса. Наоборот, увеличение заряда катиона приводит к ослаблению полимеризации  $\text{VO}_3$  и  $\text{VO}_4$  анионов. Это вызвано тем, что высокий заряд катиона способен образовать вокруг себя прочный координационный полиэдр, обеспечивая устойчивость структуры за счет изолированных  $\text{VO}_3$ -треугольников и  $\text{VO}_4$ -тетраэдров с высоким отрицательным зарядом.

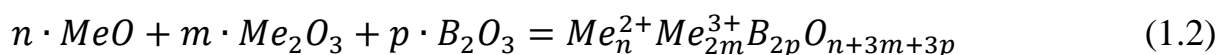
При экстремальных внешних воздействиях координационное число бора может изменяться. При высоких давлениях симметрия понижается, тригональное окружение трансформируется в тетраэдрическое (т.е.  $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$ ) [37]. Теоретические расчеты из первых принципов электронной структуры  $\text{B}_2\text{O}_3$  показали, что при давлениях ниже 10 GPa структура деформируется без изменения координационного числа [38]. При этом часть  $\text{VO}_3$  треугольников теряет планарность. При более высоком давлении происходит постепенное увеличение числа атомов бора в тетраэдрической координации. При давлениях выше 150 GPa в структуре появляются полиэдры  $\text{VO}_5$  и  $\text{VO}_6$ , доля которых увеличивается вплоть до максимального давления 600 GPa, используемого в расчете. Экспериментальное исследование переходов связи вызванных высоким давлением (до 120 GPa) в стекле  $\text{B}_2\text{O}_3$  выполнено с использованием неупругого рассеяния рентгеновского излучения (IXS) [39] и показало, что в фазе высокого давления возникают уникальные пути уплотнения, характеризующиеся неожиданной стабильностью четырехкоординированного бора ( $\text{VO}_4$ ). Диморфизм боратов  $\text{MgAlBO}_4$  и  $\text{NiFeBO}_4$  [40,41] показывает, что применение высокого давления (гидротермальный синтез) приводит к значительной перестройке каркаса химических связей и формированию соединений со структурой типа оливин, в которых атомы бора находятся в тетраэдрическом окружении. Плотность этой фазы на ~5 % выше, чем у варвикитной, полученной при атмосферном давлении и характеризующейся тригональной координацией бора.

Наконец, бораты являются одним из распространенных классов минералов, формирование которых происходит на всех этапах геологических процессов, что

определяет особый геофизический и геохимический интерес к этим системам. Например, наравне с оливинами  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ , пироксенами  $MgSiO_3-FeSiO_3$  и шпинелями  $MgFe_2O_4-Fe_3O_4$ , изоморфная пара Mg и Fe образует непрерывный ряд твердых растворов в породообразующих железомagneзиальных минералах: ромбические серии людвигит (*ludwigite*)  $Mg^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$  – вонсенит (*vonsenite*)  $Fe^{2+}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$  и варвикит (*warwickite*)  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}O(BO_3)$  – юаньфулиит (*yuanfuliite*)  $MgFe^{3+}O(BO_3)$ .

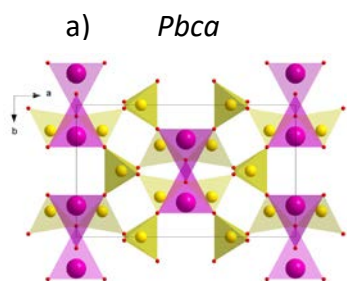
Среди многообразия металлических боратов соединения переходных металлов занимают особое место. В магнитных боратах число степеней свободы увеличивается за счет проявления вкладов спиновой и орбитальной подсистем, создавая широкий спектр взаимодействий и открывая новые механизмы взаимосвязи, присущие исключительно боратым соединениям. В настоящем исследовании будут затронуты некоторые аспекты магнитных и электронных свойств новых боратов переходных металлов. Все рассмотренные соединения являются высокотемпературными кристаллизующимися фазами, получаемыми в условиях атмосферного давления.

Бораты 3d-металлов имеют общий мотив упаковки и могут быть объединены в ряд:



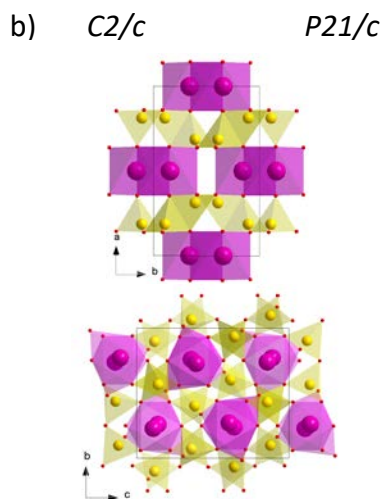
Изменение стехиометрии приводит к изменению среднего валентного состояния магнитного иона, начиная с чистого +2 в тетраборате ( $MeB_4O_7$ ), диборате ( $MeB_2O_4$ ), пироборате ( $Me_2B_2O_5$ ) и котоите ( $Me_3B_2O_6$ ), до чистого +3 в кальците ( $MeBO_3$ ) и норбергите ( $Me_3BO_6$ ), с образованием соединений смешанной валентности (варвикит  $Me_2BO_4$  и людвигит  $Me_3BO_5$ ) при промежуточных стехиометриях (Рисунок 1.4). Фундаментальными строительными блоками являются полиэдры вокруг металлических ионов, чаще кислородные октаэдры, и конденсированные полианионы, являющиеся комбинацией плоских треугольников  $BO_3$ . Последовательное уменьшение числа атомов бора в формульной единице и, соответственно, уменьшение отношения  $N_B/N_O$ , приводит к тому, что анионный комплекс «распадается» на изолированные фрагменты так,

начиная с котоита  $\text{Me}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , боратные анионы представлены только изолированными треугольниками  $\text{BO}_3$ .



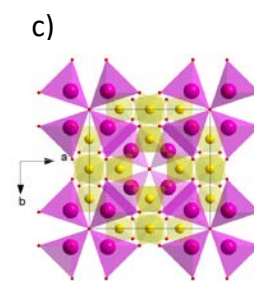
тетраборат  
 $\text{MeO} + 2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   
 orthorhombic  
 (*Pbca*)

$\text{CoB}_4\text{O}_7$  [42],  
 $\text{MnB}_4\text{O}_7$  [43],  
 orthorhombic (*Cmcm*)  
 $\beta\text{-CoB}_4\text{O}_7$ ,  
 $\beta\text{-FeB}_4\text{O}_7$  [44]



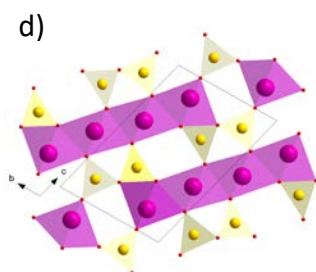
диборат  
 $\text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3$   
 monoclinic  
 (*C2/c*)

HP- $\text{CoB}_2\text{O}_4$  [45],  
 HP- $\text{NiB}_2\text{O}_4$  [46],  
 monoclinic (*P21/c*)  
 $\alpha\text{-FeB}_2\text{O}_4$  [47],  
 $\alpha\text{-MnB}_2\text{O}_4$  [48]

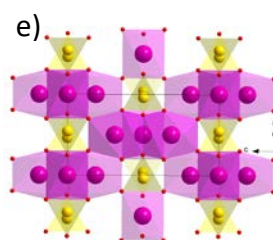


метаборат  
 $4 \cdot \text{MeO} + 3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   
 cubic  
 $I\bar{4}3m$

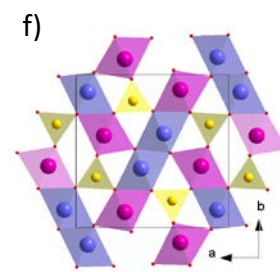
$\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  [42],  
 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  [49]



пироборат  
 $2 \cdot \text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3$   
 triclinic  
 $P\bar{1}$

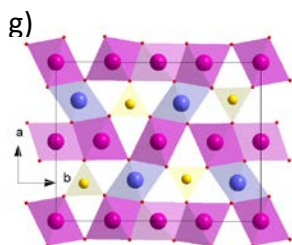


котоит  
 $3 \cdot \text{MeO} + \text{B}_2\text{O}_3$   
 orthorhombic  
 (*Pnmm*)

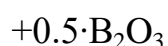
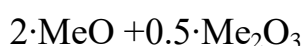


варвикит  
 $\text{MeO} + 0.5 \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 + 0.5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   
 Orthorhombic  
 (*Pbnm*)

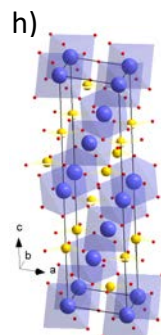
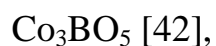
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [42]	$\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [52]	$\text{Fe}_2\text{BO}_4$ [55],
$\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [50]	$\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [53]	$\text{V}_2\text{BO}_4$ [56]
$\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [51]	$\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [54]	monoclinic ( $P2_1/n$ )
		$\text{Mn}_2\text{BO}_4$ [57]



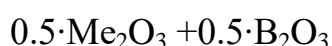
людвицит



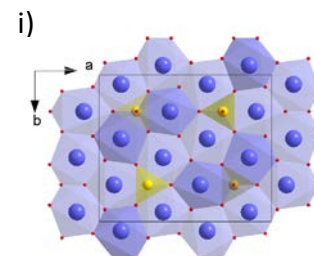
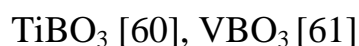
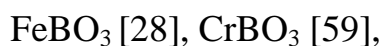
orthorhombic

 $Pbam$ 

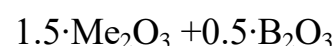
кальцит



rhombohedral

 $R\bar{3}c$ 

норбергит



orthorhombic

 $Pnma$ 

Рисунок 1.4 Кристаллические структуры металлических боратов в гомологическом ряду  $x\text{MeO} + y\text{Me}_2\text{O}_3 + z\text{B}_2\text{O}_3$ . Строительные блоки - кислородные полиэдры, занятые ионами  $\text{Me}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$  показаны фиолетовым, синим и желтым цветом, соответственно.

Объектами настоящего исследования являются бораты на основе кобальта и марганца. Благодаря способности этих ионов принимать различные валентные состояния:  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ),  $\text{Co}^{4+}$  ( $d^5$ ) и  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ),  $\text{Mn}^{4+}$  ( $d^3$ ) бораты на их основе формируют большое семейство магнитных материалов. Как видно из Рисунка 1.4 именно присутствию Co и Mn допускает разнообразие кристаллических фаз. На фазовой диаграмме  $\text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ , изображенной на Рисунке 1.5 заполненными символами отмечены соединения, существование

которых подтверждено экспериментально. Пустыми - те, которые еще не удалось обнаружить. Можно выделить три области. На нижней панели находятся бораты, в которых в качестве катиона выступают ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Область трехвалентных катионов представлена фазами кальцита  $\text{MeVO}_3$  и норбергита  $\text{Me}_3\text{VO}_6$ , существование которых до сих пор под вопросом. В работе [63] упоминалось о синтезе гексагонального  $\text{CoVO}_3$ . Тем не менее, последующие попытки получить этот материал оказались безуспешными.

В центральной части диаграмм (выделено желтым цветом) имеется область, охватывающая соединения со смешанной валентностью (*mixed-valent*), и представлена фазами варвикита  $\text{Me}_2\text{VO}_4$  и людвигита  $\text{Me}_3\text{VO}_5$ . Именно эта область является наиболее интересной, поскольку свойства этих боратов определяются нетривиальным взаимодействием зарядовой, спиновой, решеточной и орбитальной подсистем. Особенно богатые и интересные эффекты возникают в соединениях с орбитальным вырождением, например такие, как эффект Яна-Теллера в соединениях  $\text{Mn}^{3+}$ . Предпосылки для возникновения зарядового упорядочения лежат в самой кристаллической структуре варвикитов и людвигитов: i) формульная единица содержит металлические ионы одного сорта, но разной валентности; ii) эти ионы занимают узлы одинаковой симметрии (в данном случае - октаэдрической); iii) находятся на расстоянии меньше 3 Å, допуская электронные перескоки между соседними узлами. Наличие смешанного валентного состояния  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  делает людвигиты и варвикиты потенциальными объектами для изучения явления зарядового и орбитального упорядочения и связанных с ними электронных и структурных переходов подобно переходу Вервея в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [64-66].

Основываясь на данных, представленных на фазовой диаграмме, можно сделать следующие важные выводы. 1) На сегодняшний день единственными боратными фазами, содержащими ионы Co и Mn в высшем валентном состоянии, являются людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и варвикит  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , одновременно, являясь системами со смешанной валентностью. 2) Это определяет интерес к ним с точки зрения изучения зарядового и орбитального упорядочений. 3) Более общий вывод

заключается в том, что бораты формируют широкий ряд структур на основе двухвалентного кобальта и марганца.

В связи с этим, основные направления настоящего исследования можно сформулировать как 1) исследование зарядового упорядочения и связанных с ним электронных переходов в кобальтовых людвигитах и марганцевых варвикитах; 2) установление общих особенностей формирования магнитного и электронного состояний в кобальтовых боратах в структурном ряду пироборат – котоит – варвикит – людвигит; 3) поиск новых магнитных боратов.

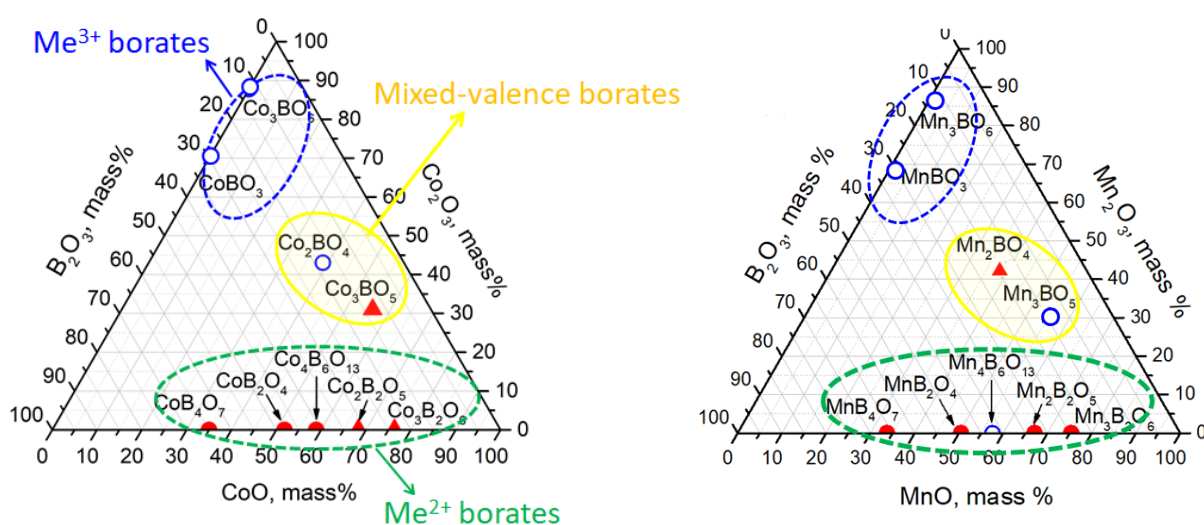


Рисунок 1.5 Фазовые диаграммы тройной системы  $\text{MeO–Me}_2\text{O}_3\text{–B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Me} = \text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ . Заполненные красные кружки означают, что эти соединения получены ранее, красные заполненные треугольники – соединения получены в настоящей работе, пустые кружки - существование соединений не подтверждено.

Обзор кристаллических структур, магнитных и электронных свойств кобальт-содержащих боратов уместно начать с тетрабората  $\text{CoB}_4\text{O}_7$ , как стартового соединения в системе  $\text{Co–B–O}$  [42]. Следует отметить, что фаза тетрабората  $\text{Me}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7$  формируется в присутствии большей части щелочно-земельных, переходных и редкоземельных ионов  $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Yb}$ , соединения которых кристаллизуются в ромбической ( $Pbca$ ,  $Pmn2_1$ ,  $Pnma$ ,  $Cmcm$ ) или моноклинной ( $P2_1/c$ ) сингониях [67].

Это свидетельствует о низкой энтропии данной фазы. Многообразие структурных модификаций определяет вариантность физических свойств тетраборатов.

Кристаллические структуры двух полиморфных модификаций  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  приведены на Рисунке 1.4а. В  $\alpha$ -модификации (пространственная группа  $Pbca$ ,  $Z=8$ ), полученной при атмосферном давлении, ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в центре кислородных тетраэдров ( $\text{CN}=4$ ), а координация атомов бора наполовину состоит из 3-х и 4-х атомов кислорода [42]. В  $\beta$ -модификации, (пр.гр.  $Smct$ ,  $Z = 4$ ) синтезированной в условиях  $P = 7.5 \text{ GPa}$ , ионы  $\text{Co}^{2+}$  имеют координацию  $\text{CN}=5$  и все атомы бора находятся в тетраэдрическом окружении кислорода [44]. Степень сжатия достигает  $\sim 75.7 \%$  по плотности ( $2.96$  и  $3.91 \text{ g/cm}^3$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{CoB}_4\text{O}_7$ , соответственно). Таким образом, применение высокого давления приводит к устойчивому формированию  $\text{BO}_4$ -тетраэдров в качестве основной строительной единицы. Этот экспериментальный факт нашел подтверждение при синтезе новых боратов, полученных с использованием методики НРНТ (high-pressure and high-temperature):  $\beta - \text{MeB}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Hf}, \text{Zr}$ ) [68,69],  $\beta - \text{MeB}_4\text{O}_7$  ( $\text{Me}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [43,44, 70],  $\alpha - \text{FeB}_2\text{O}_4$  [47], НР –  $\text{NiB}_2\text{O}_4$  [46] и т.д..

Ромбическая решетка  $\alpha$ - $\text{CoB}_4\text{O}_7$  имеет параметры  $a = 8.1189(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.621(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.737(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 961.49(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , одну кристаллографически независимую позицию по металлу, четыре по бору и семь по кислороду [42]. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  разделены объемной сетью бор-кислородных треугольников  $\text{BO}_3$  и тетраэдров  $\text{BO}_4$ , соединенных вершинными атомами. Сеть обменных взаимодействий представлена зиг-загообразными магнитными цепочками ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся на расстоянии  $d_{\text{Co-Co}} = 4.87 \text{ \AA}$ . Магнитный порядок устанавливается за счет обменных взаимодействий через анионные группы  $\text{Co}^{2+} - (\text{BO}_3)^{3-} - \text{Co}^{2+}$ . Ввиду сложности получения тетрабората кобальта в чистом виде, данные о магнитных свойствах ограничены единственной экспериментальной работой [71]. Слабость суперобменных взаимодействий выражается в низкой температуре магнитного перехода  $T_N = 5 \text{ K}$ , при которой в системе устанавливается антиферромагнитный порядок (Рисунок 1.6а). При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса [72]

$$\chi(T) = \frac{C}{T-\theta} \quad (1.3)$$

где  $C$  – постоянная Кюри –Вейсса,  $\theta$  – температура Кюри-Вейсса. Величина константы Кюри  $C = 3.13 \text{ emu/mol K}$  соответствует магнитному моменту  $\mu_{\text{eff}} = 5 \mu_B$ . Полученное значение  $\mu_{\text{eff}}$  выше теоретической величины  $3.87 \mu_B$ , ожидаемой для иона  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) и указывает на значительный орбитальный вклад. При температуре  $T = 1.85 \text{ K}$  соединение испытывает индуцированный полем спин-флоп переход при  $H_{\text{sf}} = 35 \text{ kOe}$ . Теоретический расчет электронной и магнитной структур, а также констант обменных взаимодействий для разных структурных модификаций  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  с пространственными группами  $Pbca$  ( $\alpha$ -),  $Cmct$  ( $\beta$ -),  $P6_522$  ( $\gamma$ -) выполненный в рамках теории функционала плотности показал, что соединение является диэлектриком с величиной энергетической щели, сильно зависящей от симметрии решетки [73].

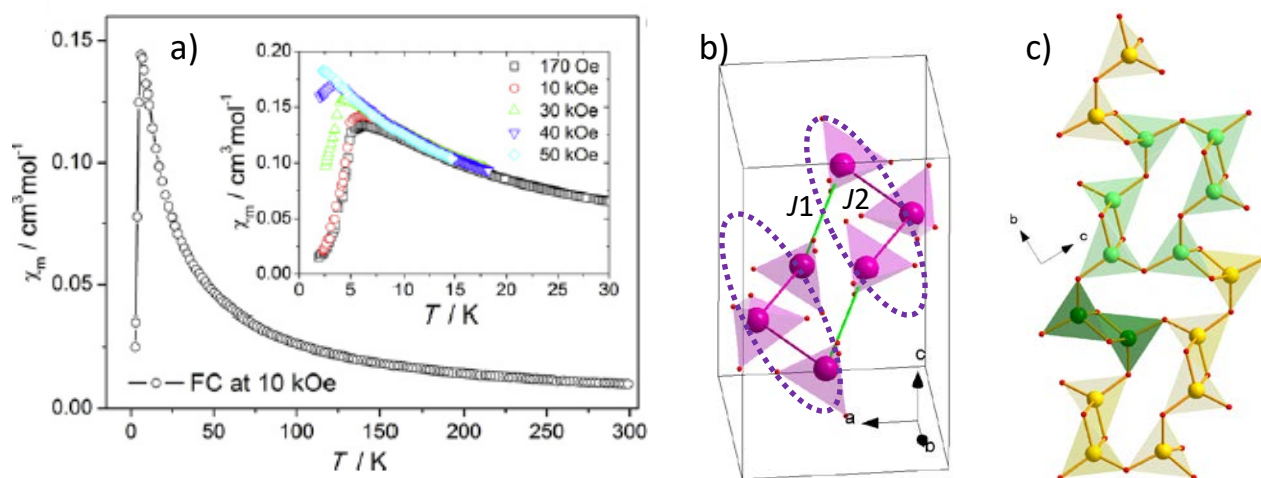


Рисунок 1.6 а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\alpha\text{-CoV}_4\text{O}_7$  в поле  $H=10 \text{ kOe}$  (на вставке – в полях от  $0.17$  до  $50 \text{ kOe}$ ) [71] б) Цепочки магнитных ионов в  $\alpha\text{-CoV}_4\text{O}_7$  выделенные пунктиром. Внутри- ( $J2$ ) и межцепочечные ( $J1$ ) обмены показаны фиолетовыми и зелеными линиями. в) Слой тетраэдров  $\text{VO}_4$  в  $\text{HP-CoV}_2\text{O}_4$ . Полианион  $(\text{B}_2\text{O}_6)^{6-}$  показан темно-зеленым, кольцо сэчсер – светло-зеленым цветом [45].



Наибольшая величина щели  $\sim 3.9$  eV обнаружена для  $\alpha$ -модификации. Основное состояние соответствует антиферромагнитному упорядочению спинов в цепочке атомов ( $J_2 = 0.7$  meV) (Рисунок 1.6b) и антиферромагнитному упорядочению между цепочками ( $J_1 = -0.2$  meV).

Следующий представитель семейства кобальтовых боратов, диборат  $\text{HP-CoB}_2\text{O}_4$ , получен в условиях высокого давления 6.5 GPa/950° C [45]. Соединение обладает моноклинной симметрией (пр.гр.  $C2/c$ ,  $Z=4$ ). Параметры решетки:  $a = 9.348(2)$  Å,  $b = 5.6173(8)$  Å,  $c = 4.4344(5)$  Å,  $\beta = 108.2(1)^\circ$ ,  $V = 221.2(1)$  Å<sup>3</sup>. Структура состоит из слоев бор-кислородных тетраэдров  $\text{BO}_4$  в  $bc$ -плоскости, разделенных металлическими ионами  $\text{Co}^{2+}$  (Рисунок 1.4b). Внутри слоя каждый из тетраэдров соединяется с соседним через общее ребро, образуя строительную единицу  $(\text{B}_2\text{O}_6)^{6-}$ . Четыре полианиона, соединяясь между собой по углам, в результате образуют кольцо сэчсер (от немецкого слова *sechs* - шесть) (Рисунок 1.6c). Искаженные октаэдры  $\text{CoO}_6$  сопрягаясь общим ребром, формируют двойные цепочки вдоль  $a$ -оси. Средняя длина связи  $\langle \text{Co} - \text{O} \rangle = 2.1286$  Å. Магнитные свойства, к сожалению, остались не изученными.

Последовательное увеличение отношения  $N_{\text{Me}}/N_{\text{B}}$  до 0.67 приводит к переходу к – метаборату  $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ . Впервые данное соединение получено в работе [42] при изучении тройной системы Co-B-O. Впоследствии, целевой синтез позволил получить и исследовать магнитное поведение монокристаллов [74]. Недавно, изоструктурный аналог  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  доложен в работе [49], где установлено, что материал сочетает почти нулевое тепловое расширение и высокую прозрачность в ультрафиолетовой части спектра.

Метаборат  $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  кристаллизуется в кубической симметрии  $I\bar{4}3m$ , параметры решетки  $a = 7.4825(3)$  Å,  $V = 418.93(5)$  Å<sup>3</sup> (Рисунок 1.4c). Имеется по одной неэквивалентной позиции по металлу и бору и две позиции по кислороду. Шесть тетраэдров, объединяясь общими вершинными атомами кислорода, формируют кольцо  $\text{B}_6\text{O}_{18}$  как основной строительный блок. Блоки соединяются в структуру содалитовой клетки (Рисунок 1.7a), которая редко встречается в боратах. Клетка состоит из 24 групп  $\text{BO}_4$ . Металлические ионы находятся в

центре кислородных тетраэдров  $\text{CoO}_4$ . Четыре тетраэдра образуют радиальный кластер  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$  (Рисунок 1.7b), объединяясь через один атом кислорода в центре клетки.

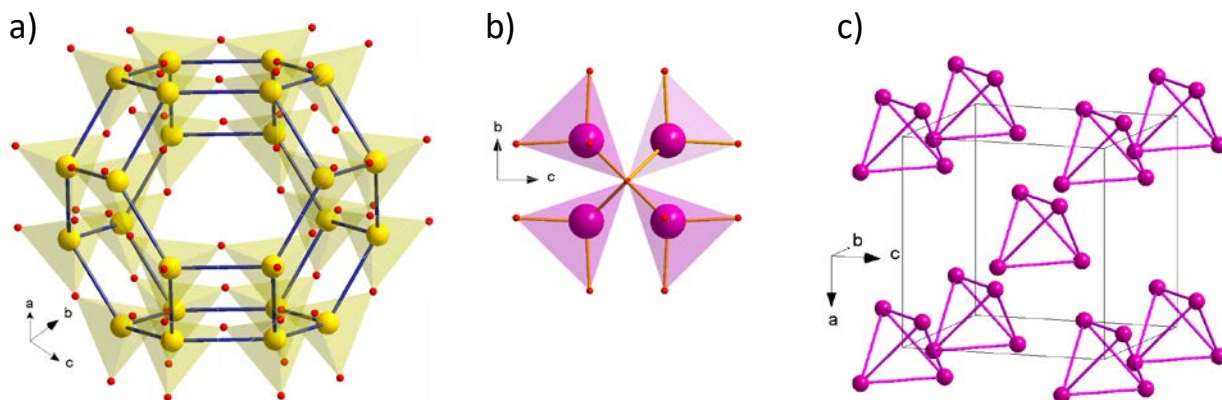


Рисунок 1.7 а) Содалитовая клетка  $\text{V}_{24}\text{O}_{48}$  в  $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ , построенная из 24 тетраэдров  $\text{VO}_4$ . б) Радиальный кластер  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$ , состоящий из четырех тетраэдров  $\text{CoO}_4$ . в) Магнитная решетка, сформированная кластерами  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$ , являющаяся аналогом объемно-центрированной кубической решетки. Атомы кобальта, бора и кислорода показаны фиолетовым, желтым и красным цветами, соответственно [42].

Магнитная решетка  $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$  может быть представлена как кубическая объемно-центрированная, построенная из кластеров  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$  (Рисунок 1.7с). Исследование магнитных свойств выполнено через измерение статической намагниченности и теплоемкости в полях до 80 Т и температурах до 0.4 К. Во внешнем магнитном поле восприимчивость показывает широкий максимум при 14 К, периодическое и волнообразное изменение намагниченности  $M(B)$  при  $T=1.3$  К и две аномалии теплоемкости при 7 и 1 К (Рисунок 1.8а, б, в, соответственно). Конденсация ионов кобальта в кластеры  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$  определяет магнитное основное состояние, которое является четырехкратно вырожденным при  $S = 0$ , расщепляясь на три энергетических уровня. Учет одноионной анизотропии приводит к ненулевой восприимчивости при низких температурах и размытию идеальной лестничной кривой намагничивания. Таким образом,

основное состояние  $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$  состоит из многократно вырожденных синглетных состояний, отражающих высокосимметричную структуру правильного тетраэдра.

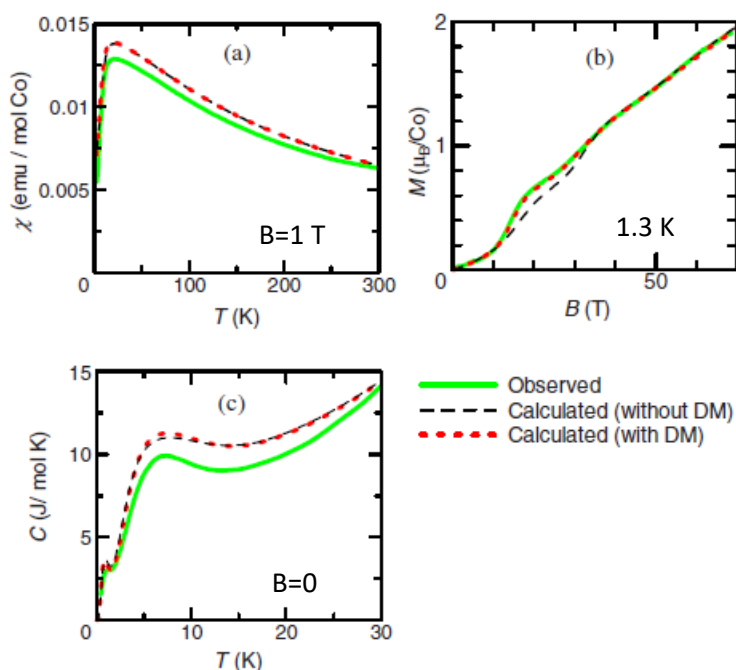


Рисунок 1.8 Сравнение экспериментальных магнитных данных  $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$  с расчетами методом точной диагонализации [74].

Особенностью рассмотренных кобальтовых боратов является то, что магнитные ионы, находясь в тетраэдрическом окружении, являются либо изолированными друг от друга ( $\alpha\text{-CoV}_4\text{O}_7$ ), либо формирующими изолированные кластеры ( $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ ). В обоих случаях имеется сильно разреженная сеть магнитных ионов и магнитное упорядочение достигается за счет косвенного обменного взаимодействия через анионные  $(\text{VO}_3)^{3-}$ -группы. Большое межионное расстояние Co-Co приводит к ослаблению магнитных связей. В результате, внешнее магнитное поле существенно изменяет параметры магнитной подсистемы, вызывая нетривиальное магнитное поведение.

Увеличение концентрации магнитных ионов на формульную единицу и, соответственно, увеличение отношений  $N_{\text{Me}}/N_{\text{V}}$  и  $N_{\text{Me}}/N_{\text{O}}$ , должно приводить к нескольким важным эффектам: i) увеличение числа кристаллографически неэквивалентных позиций для металлических ионов и, следовательно, увеличение

числа магнитных подрешеток; ii) изменение координационного числа этих ионов; iii) эффективное возрастание числа косвенных обменных связей и разнообразие углов этих связей (например, появление  $90^\circ$  обменного взаимодействия Me-O-Me для октаэдров имеющих общее ребро,  $180^\circ$ -ый обмен и т.д.); iv) увеличение концентрации ионов должно вызывать сокращение межионных расстояний и, соответственно, усиление обменных взаимодействий, которые расщепляют основное состояние, приводя к формированию сложных систем в магнитной структуре, как то магнитные цепочки или двумерные плоскости.

Именно такой случай реализуется в боратах со структурами пиробората, котоита, варвикита и людвигита, для которых  $N_{Me}/N_B \geq 1$ . Таким образом, есть основания ожидать последовательного перехода от 0D (изолированные ионы и кластеры) к 1D (бесконечные цепочки), 2D (слои) или 3D (трехмерная сеть) магнитным структурам.

## §1.2. Пиробораты $Me_2^{2+}B_2O_5$ ( $Me^{2+} = Co, Fe, Mn$ )

### 1.2.1. Кристаллическая структура

Пиробораты с общей формулой  $Me_2B_2O_5$  относятся к семейству безводных боратов, формирование которых происходит в присутствии щелочно-земельных ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) и двухвалентных переходных металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Строительный блок  $(B_2O_5)^{4-}$  состоит из двух треугольников, соединенных через общий мостиковый кислород и является изолированным, поскольку выполняется условие  $N_{Me}/N_B \geq 1$  [75].

Пиробораты кристаллизуются в триклинной симметрии  $P\bar{1}$ , элементарная ячейка содержит 2 формульных единицы  $Z = 2$  и наряду с варвикитами, людвигитами, ортопинакиолитами, халситами и т.д. принадлежит к семейству структур *wall-paper*  $3 \text{ \AA}$  (структуры обоевого типа), в которых структурные мотивы (цепочки, ленты, стенки) распространяются вдоль кристаллографического направления  $\sim 3 \text{ \AA}$  (Рисунок 1.4d). Параметры решетки некоторых пироборатов приведены в Таблице 1.2. Объем ячейки монотонно растет с ростом радиуса металлического иона. Имеется две симметрично неэквивалентные позиции по

металлу (M1 и M2), две по бору (B1 и B2) и пять по кислороду (O1, O2, O3, O5), которые соответствуют позициям  $2i$  по Вайкофу. Слои изолированных  $(B_2O_5)^{4-}$  групп соединяют ленты (*ribbons*), состоящие из четырех октаэдров  $MeO_6$ , соединенных общими ребрами в последовательности M1-M2-M2-M1 (Рисунок 1.9а). Ленты распространяются вдоль короткого направления  $a \approx 3 \text{ \AA}$ .

Кристаллическая структура пиробората кобальта  $Co_2B_2O_5$  впервые решена в работе [76], позднее были определены фазовые соотношения [77]. В известной работе Дж. Ровселл и др. [42] выполнено уточнение кристаллической структуры, определены координаты атомов, межионные расстояния, параметры изотропного и анизотропного смещений.

Таблица 1.2 Параметры решетки и объем элементарной ячейки пироборатов переходных металлов.

	$Co_2B_2O_5$ [42]	$MnCoB_2O_5$ [78]	$Mn_2B_2O_5$ [51]	$Fe_2B_2O_5$ [50]	$Cd_2B_2O_5$ [79]
$a$ (Å)	3.1689(3)	3.2094(10)	3.2770(1)	3.2388(2)	3.4414(3)
$b$ (Å)	6.1530(5)	6.1920(11)	6.2720(2)	6.1684(5)	6.3570(6)
$c$ (Å)	9.2734(7)	9.390(2)	9.5880(4)	9.3866(8)	9.9389(9)
$\alpha$ (grad)	104.253(4)	104.38(2)	104.836(2)	104.613(3)	105.474(6)
$\beta$ (grad)	90.821(4)	90.76(2)	90.561(2)	90.799(2)	90.842(6)
$\gamma$ (grad)	92.098(5)	92.05(2)	91.936(2)	91.731(2)	91.969(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	175.08	180.59(4)	190.35(2)	181.33(2)	209.36(3)

Средние межионные расстояния в октаэдрах согласуются с двухвалентным состоянием металлических ионов (Таблица 1.3). Индекс искажения, определенный как

$$D = \frac{1}{n} \sum_i \frac{|d_i - d_{av}|^2}{d_{av}}, \quad (1.4)$$

где  $d_i$  – индивидуальная длина связи в октаэдре ( $n = 6$ ),  $d_{av}$  – средняя длина связи, указывает на сильные локальные искажения координационных октаэдров,

которым в большей степени подвержен октаэдр  $M1O_6$ , находящийся на краях ленты. В рамках одной ленты, октаэдры формируют почти регулярную гексагональную решетку (Рисунок 1.9b).

Таблица 1.3 Средние межионные расстояния и индекс искажения координационных октаэдров  $M1O_6$  и  $M2O_6$  в пироборатах  $Me_2B_2O_5$ ,  $Me=Co, Fe, Mn$ .

	$Co_2B_2O_5$ [42]	$MnCoB_2O_5$ [78]	$Mn_2B_2O_5$ [51]	$Fe_2B_2O_5$ [50]
$\langle M1-O \rangle$ (Å)	2.132(2)	2.157(2)	2.222(7)	2.169(2)
$\langle M2-O \rangle$ (Å)	2.112(4)	2.138(2)	2.201(3)	2.149(1)
$D$ (M1)	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$
$D$ (M2)	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$

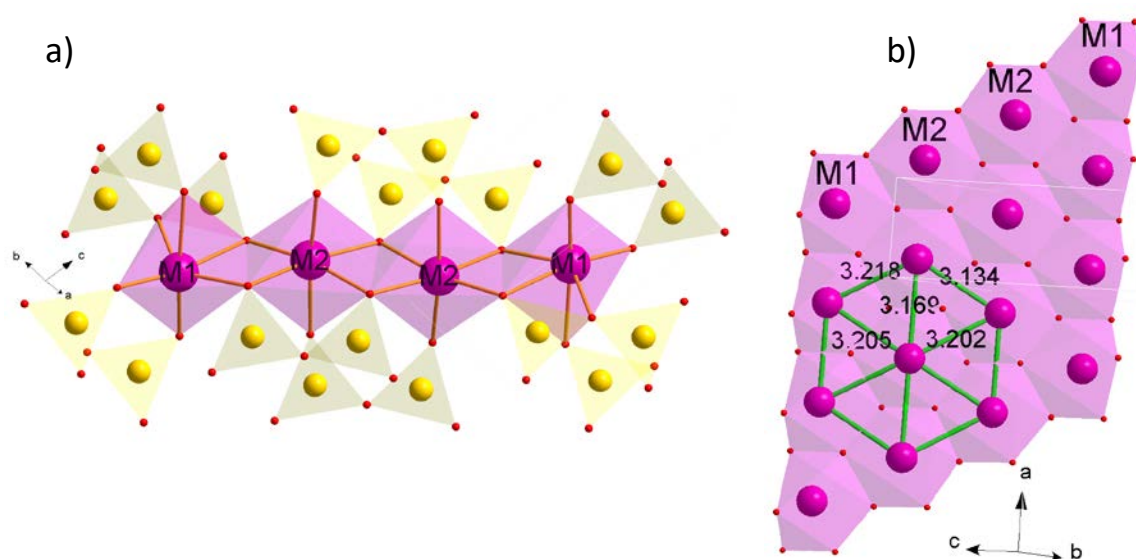


Рисунок 1.9 а) Полоса в пироборатах  $Me_2B_2O_5$  ( $Me=Co, Fe, Mn, Cd$ ), построенная из четырех октаэдров с общими ребрами. Симметрично неэквивалентные металлические узлы обозначены как M1 и M2. б) Почти гексагональное расположение металлических ионов внутри полосы. Зеленым цветом показаны межионные расстояния  $d_{Me-Me}$  для  $Co_2B_2O_5$  [42].

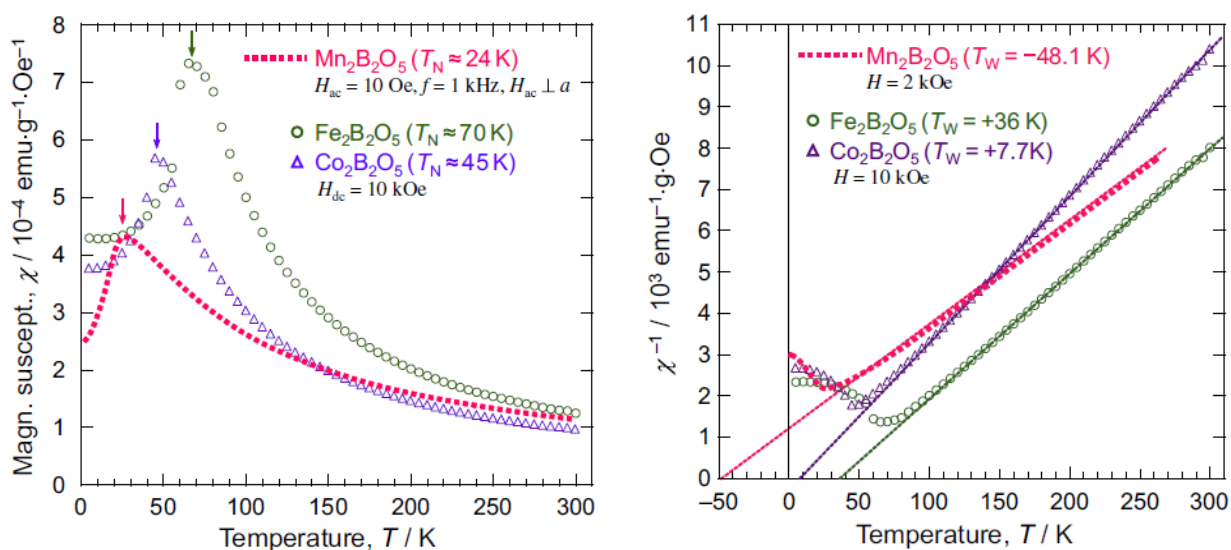
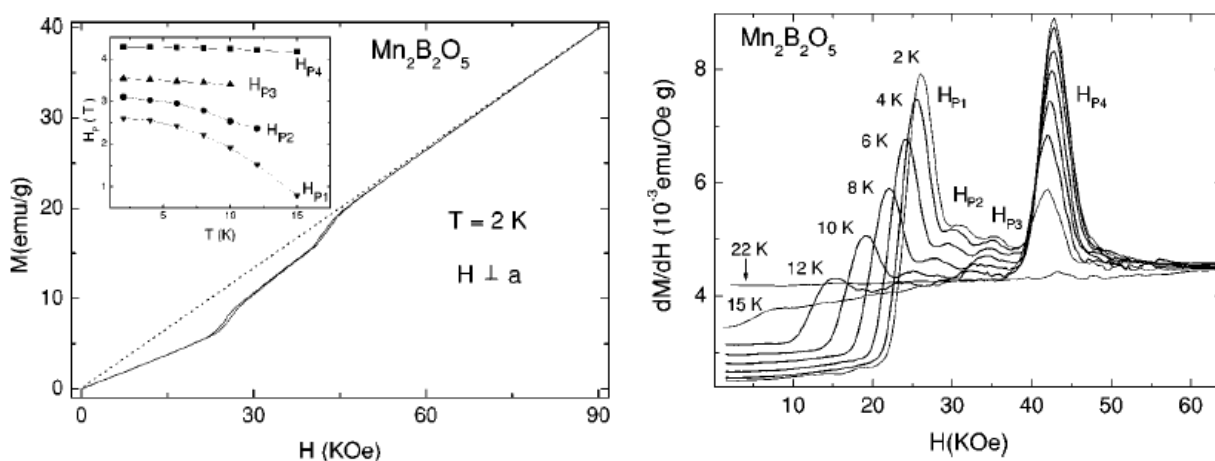
### 1.2.2. Магнитные свойства

Кристаллографические исследования триклинных пироборатов крайне немногочисленные [42, 50, 76-80], а магнитные и электронные свойства до недавнего времени вовсе оставались неизученными. Вероятная причина – это сложность в получении однофазных образцов. Для синтеза  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$  требуется специальная атмосфера с контролем содержания кислорода. В работе [50] приведено подробное описание синтеза  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и показано, что конечный продукт сильно зависит от избыточного содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  и металлического  $\alpha\text{-Fe}$  для поддержания восстановительных условий. Монокристаллы  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  были получены в атмосфере аргона при 1000-1050° С и представляли собой прозрачные желтоватого цвета иголки. Также, в работе [81] сообщалось о синтезе данного бората технологией НРНТ при  $P = 3 \text{ GPa}$  и  $T = 960^\circ \text{ C}$ . Поликристаллические образцы  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  полученные в атмосфере аргона и на воздухе, соответственно, были получены в работе [82].

По нашим сведениям, доступная информация о магнитных и электронных свойствах  $3d$ -пироборатов ограничена работами [50, 51, 82]. Измерения статической и динамической магнитной восприимчивости в полях до 10 кОе показали, что в  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  при температурах ниже  $T_N = 24, 45$  и 70 К, соответственно, формируется антиферромагнитный порядок (Рисунок 1.10). Обработка высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) дала параметры магнитной системы, собранные в Таблице 1.4. Полученные константы Кюри и величины магнитных моментов указывают на то, что в пироборатах ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии с электронной конфигурацией  $d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$ ,  $d^6 (t_{2g}^4 e_g^2)$  и  $d^7 (t_{2g}^5 e_g^2)$ , соответственно. В отличие от  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$ , где отрицательная температура Кюри является свидетельством доминирующих антиферромагнитных взаимодействий ( $\theta = -48.1 \text{ K}$ ),  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  показывают положительную температуру 7.7 и 36 К, соответственно, предполагая усиление ферромагнитных корреляций.

Таблица 1.4 Магнитные параметры пироборатов  $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ )

	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$C$ (emu/mol K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{ion}$ )
$\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [51,82]	24	-48.1	4.23	5.82
$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [82]	45	7.7	3.081	4.96
$\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [82]	70	36	3.517	5.30

Рисунок 1.10 а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и ее обратной величины (б) для пироборатов  $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Mn}$  [51],  $\text{Co}$  [82],  $\text{Fe}$  [50]).Рисунок 1.11 а) Изотерма намагниченности  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  при  $T = 2 \text{ K}$ . б) Первая производная намагниченности по полю при различных температурах [51].



На момент исследования нами пиробората кобальта, магнито ориентационные измерения были выполнены только для  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$  [51], которые показали, что соединение является антиферромагнетиком с анизотропией типа «легкая ось», лежащей в  $bc$ -плоскости (перпендикулярно оси иголки). Изотермы намагниченности при температурах  $T < T_N$  измеренные в  $bc$ -плоскости не показывают насыщения в приложенных полях до 90 кОе и, как ожидается для антиферромагнетика, обнаруживают серию спин-флоп переходов в интервале полей 23-43 кОе при  $T = 2$  К (Рисунок 1.11). Спин-флоп аномалия при  $H_{sf}(2 \text{ К}) = 23$  кОе показывает сильную температурную зависимость. Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при 9.5 GHz определили значения  $g$ -фактора  $\text{Mn}^{2+}$  как  $g=1.992$  для перпендикулярной и 2.045 для параллельной ориентаций внешнего поля относительно  $a$ -оси. Выше 24.2 К спектр ЭПР описывается одиночной линией Лоренца. Обработка температурной зависимости ширины линии  $\ln(\Delta H) \sim \ln(T-T_N)$  дает температуру перехода  $T_N = 23.3$  К.

Оценки энергии магнитокристаллической анизотропии для  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$

$$K(T) = \frac{1}{2} H_{sf}^2 (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}), \quad (1.5)$$

где  $H_{sf}$  – поле спин-флоп перехода,  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$  - магнитная восприимчивость при перпендикулярной и параллельной ориентации внешнего поля относительно оси антиферромагнетизма, дали величину  $K(2 \text{ К}) = 61.3$  kergs/g [51]. Соответствующее ей поле анизотропии и обменное поле

$$H_A(T) = \frac{K(T)}{M_S} \quad (1.6)$$

$$H_E = \frac{M_S}{\chi_{\perp}} \quad (1.7)$$

определены равными  $H_A(2 \text{ К}) = 0.4$  кОе, полагая  $M_S=154.1$  ergs/Oe g, и  $H_E = 368$  кОе. Малая величина магнитной анизотропии согласуется с отсутствием орбитального момента у иона  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S=5/2$ ,  $L=0$ ).

Поскольку металлические ионы в лентах образуют почти правильную гексагональную решетку (Рисунок 1.9b), в основе которой лежит треугольный мотив, антиферромагнитные взаимодействия между ионами внутри ленты

должны приводить к фрустрациям магнитного взаимодействия. Тем не менее, рассмотренные бораты не проявляют поведения, связанного с фрустрированной системой. Параметр фрустраций, определяемый отношением температур:

$$\eta = \left| \frac{\theta}{T_N} \right|, \quad (1.8)$$

принимает значения типичные для магнито-упорядоченных систем ( $\eta \leq 2$ ). Такая неоднозначность в толковании магнитных данных, объяснялась авторами наличием в системе доминирующего обменного взаимодействия.

Расчет обменного интеграла по формуле

$$|J| = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)}, \quad (1.9)$$

где  $k_B$ - постоянная Больцана,  $T_c$  – критическая температура магнитного перехода,  $z$  – число ближайших соседей, дает значение  $|J| = 1.85 \cdot 10^{-16}$  erg/ion. Определяя поле спин-флопа как

$$H_{sf} = \frac{S}{g\mu_B} \sqrt{4zK|J|}, \quad (1.10)$$

число ближайших соседей, связанных обменным взаимодействием  $J$ , получается равным  $z=2$ , что соответствует паре спинов M1-M1, принадлежащих соседним лентам и разделенных бор-кислородной группой. Другие рассмотренные взаимодействия имеют по одному ближайшему соседу,  $z=1$ . Таким образом, чтобы удовлетворить условиям спин-флоп переходов, взаимодействия, связывающие ионы марганца внутри ленты, должны носить ферромагнитный характер.

Позднее, был выполнен теоретический расчет электронной плотности  $Mn_2V_2O_5$  и изучено ее распределение в плоскости (100) [83]. Применяя метод максимальной энтропии (MEM), было обнаружено, что максимумы электронной плотности наблюдаются только между ионами  $Mn^{2+}$  в одних и тех же кристаллографических позициях (M1-M1, M2-M2). Ионы  $Mn^{2+}$ , находящиеся в позициях M1 двух копланарных лент имеют симметричные максимумы электронной плотности из-за перекрывания  $t_{2g}$  орбиталей, свидетельствующие о ферромагнитном взаимодействии. Взаимодействия между ионами в позициях M1,

принадлежащих соседним лентам разделенным  $(B_2O_5)^{4-}$  анионами носят антиферромагнитный характер, также как взаимодействие между ионами в позициях M2.

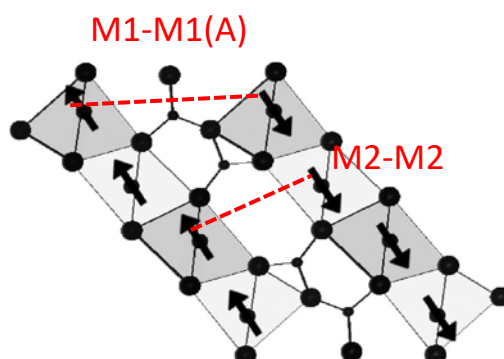


Рисунок 1.12 Спиновая конфигурация в  $Mn_2V_2O_5$ , предложенная на основе анализа электронной плотности, рассчитанной методом максимальной энтропии (MEM) [83].

В результате, была предложена спиновая конфигурация, соответствующая основному магнитному состоянию  $Mn_2V_2O_5$  (Рисунок 1.12.). Согласно этой конфигурации ферромагнитно упорядоченные ленты связываются антиферромагнитно через бор-кислородные группы  $(B_2O_5)^{4-}$ . Наиболее сильный антиферромагнитный обмен возникает между ионами  $Mn^{2+}$  в позициях M1, принадлежащих соседним лентам, разделенных этой группой (M1-M1(A)). Следующий по интенсивности – антиферромагнитный обмен между ионами в позициях M2, также принадлежащих соседним лентам (M2-M2). Ферромагнитный обмен между ионами в позициях M1, принадлежащих соседним лентам, находящимся в одной плоскости, соответствует третьему по силе взаимодействию (M1-M1(B)). Индуцированные полем спин-флоп переходы при  $H_{sf1}$ ,  $H_{sf2}$  были приписаны переворотам спинов в соответствии с данной иерархией.

Диамagnetное разбавление ионов  $Mn^{2+}$  ионами  $Mg^{2+}$  разрушает дальний магнитный порядок. Измерения намагниченности  $MgMnV_2O_5$  до сверхнизких температур (100 mK) показали, что ниже 600 mK происходит замерзание магнитных моментов, и система переходит в состояние спинового стекла, которое

нарушается внешним магнитным полем 100 Oe [51]. Отсутствие аномалий теплоемкости подтверждает отсутствие дальнего магнитного порядка.

При температурах  $T < 19$  К магнитная восприимчивость подчиняется степенному закону

$$\chi_{dc} \propto T^{-\alpha}, \quad (1.11)$$

с показателем степени  $\alpha = 0.55$  (Рисунок 1.13). Полевая зависимость намагниченности, измеренная при  $T = 1.8$  К, показывает спрямление в полях  $H > 45$  кОе и следует зависимости

$$M \propto H^\beta \quad (1.12)$$

где  $\beta = 0.49 \approx 1 - \alpha$ . Таким образом, при низких температурах и достаточно сильных магнитных полях ( $k_B T < g\mu_B S H < g\mu_B S H_{ex}$ ), система проявляет свойства гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со случайным обменом (*Random Exchange Heisenberg Chains, РЕНАС*) [51].

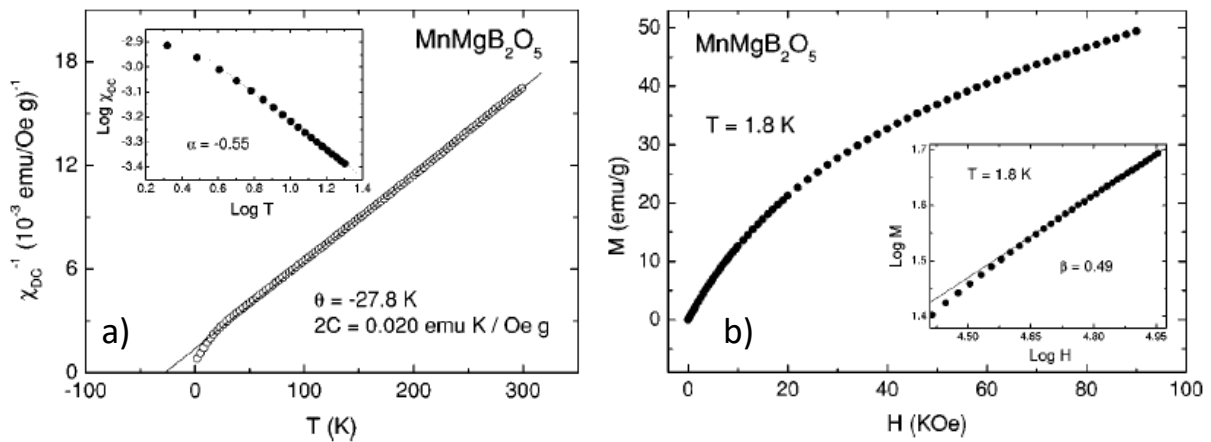


Рисунок 1.13. а) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $MgMnB_2O_5$  в поле  $H = 10$  кОе. На вставке аппроксимация магнитной восприимчивости законом 1.11 в двойном логарифмическом масштабе. б) Изотерма намагниченности  $MgMnB_2O_5$  при  $T = 1.8$  К. На вставке: аппроксимация зависимостью 1.12 [51].

РЕНАС играет фундаментальную роль в изучении неупорядоченных квантовых систем. Их исследование первоначально было мотивировано

экспериментальными результатами в неупорядоченных органических цепочечных материалах [84]. Гамильтониан цепочки из  $L$  спинов:

$$H = \sum_{i=1}^{L-1} J_i \vec{S}_i \vec{S}_{i+1}, \quad (1.13)$$

где  $\vec{S}_i$  – спиновый оператор,  $J_i$  – случайное взаимодействие между ближайшими соседями. Природа низкоэнергетических фаз, обнаруженных в случайных цепочках, может представлять случайную синглетную фазу (*random singlet phase*, RSP) или фазу Гриффитса (*Griffiths phase*, GP).

Измерение электронного спинового резонанса (ESR) обнаружили аномальное поведение ширины резонансной линии  $\Delta H$  (Т) (Рисунок 1.14) [85]. Полагая, что поглощение энергии происходит свободными ионами  $Mn^{2+}$  в S состоянии (т.е. с нулевым угловым моментом), находящимися в цепочках, на зеемановской частоте во внешнем магнитном поле, релаксация происходит за счет слабой связи резонансных ионов в синглетные пары, образующими фазу Гриффитса. Эти случайные синглетные пары имеют первое возбужденное состояние, которое связано с решеткой, так что в конечном итоге энергия передается всей системе. Такой механизм уширения можно записать в виде

$$\Delta H = \frac{D^2 N}{g\mu_B N_0} \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{E}{2k_B T} \right) \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (1.14)$$

где  $D$  взаимодействие, учитывающее анизотропию связи свободных ионов в синглетные пары,  $\frac{N}{N_0}$  – концентрация пар,  $\tau$  – время релаксации,  $E$  – энергия первого возбужденного состояния. Эти энергии являются случайными и распределены с вероятностью  $P(E)$ , которая, по существу, является распределением случайных обменных взаимодействий

$$P(E) = \frac{1}{z\Omega} \left( \frac{E}{\Omega} \right)^{-\alpha}, \quad (1.15)$$

где  $\alpha = 1 - 1/z$ ,  $z$  – динамическая экспонента,  $\Omega$  – энергия отсечки. Полагая, что время релаксации зависит от температуры как  $\tau(T) = \tau_0 (k_B T / \Omega)^{-z}$ , для низкотемпературного предела ( $\omega\tau \gg 1$ ), средняя ширина линии аппроксимируется зависимостью

$$\overline{\Delta H} \propto T^{-p} \quad (1.16)$$

где  $p = \alpha - z = -0.46$ . Полученное значение  $z \approx 0.1$  означает очень слабую температурную зависимость времени релаксации синглетных пар в решетку.

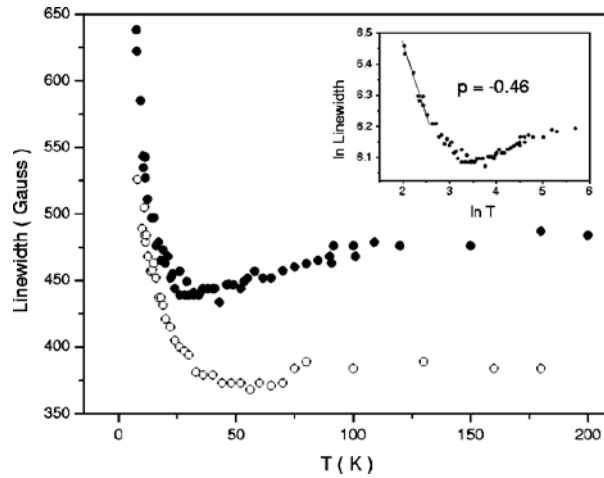


Рисунок 1.14 Ширина линии ESR для  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$  как функция температуры для поля направленного параллельно (заполненные символы) и перпендикулярно (пустые символы) октаэдрическим полосам. Вставка демонстрирует степенной закон изменения  $\Delta H \propto T^{-0.46}$  [85].

RSP и GP фазы отличаются температурной зависимостью показателя степени  $\alpha$ . Для GP фазы  $\alpha(T)=\text{const}$ , в то время для RSP фазы – зависит от температуры [86]. В таких системах низкотемпературная магнитная восприимчивость определяется выражением

$$\chi(T) = \frac{1}{T \ln^2(\Omega_0/T)}, \quad (1.17)$$

и показатель степени равен

$$\alpha(T) = 1 - \frac{a}{\ln\left(\frac{T}{\Omega_0}\right)}, \quad (1.18)$$

где  $a$ - постоянная. Представляя данные магнитной восприимчивости в логарифмическом масштабе можно определить температурную зависимость  $\alpha(T)$  и, тем самым, соотнести фазы. Экспериментально показатель степени определяется выражением [87]

$$\alpha(T) = -\frac{d(\ln(\chi(T)))}{d(\ln(T))}, \quad (1.19)$$

Как видно из Рисунка 1.15 магнитная восприимчивость варвикита  $\text{MgTiVO}_4$  почти идеально совпадает с RSP моделью и показывает медленное уменьшение показателя  $\alpha$  с температурой. В тоже время, восприимчивость пиробората  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$  обнаруживает температурно независимое поведение  $\alpha(T)$  при  $T > 7$  К, что является признаком GP фазы.

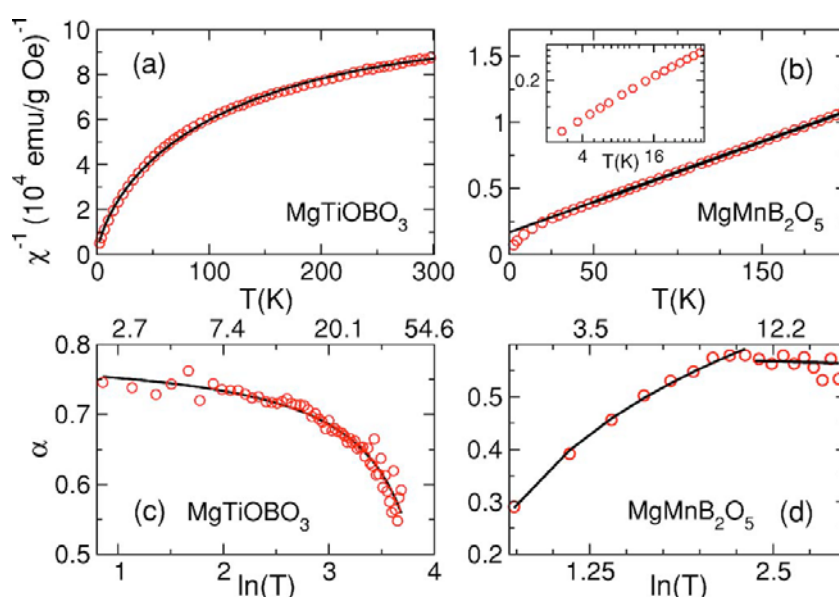


Рисунок 1.15 Верхняя панель – магнитная восприимчивость как функция температуры, нижняя панель - температурная зависимость показателя степени в логарифмическом масштабе для варвикита  $\text{MgTiVO}_4$  (a, c) и пиробората  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$  (b, d). Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями - аппроксимация зависимостью 1.17 для RSP фазы (a), законом Кюри-Вейсса (b), уравнением 1.18 (c, d) [88].

Таким образом, авторы делают вывод, что низкотемпературная фаза  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$  представляет фазу Гриффитса, в которой энергия поглощаемая свободными ионами Mn передается в решетку через спиновые синглеты.

Рассматривая магнитную восприимчивость как свидетельство запутывания квантовых магнитных состояний (*quantum entanglement*), в работе [88] были

сделаны попытки экспериментально обнаружить и количественно оценить запутывание, используя выражение [89]

$$E = 1 - k_B T \left( \frac{\chi_x + \chi_y + \chi_z}{g^2 \mu_B^2 N S} \right), \quad (1.20)$$

где  $S$ - спин магнитного иона (Mn или Ti),  $N$  – полное число спинов на грамм,  $\chi_x$ ,  $\chi_y$ ,  $\chi_z$  – анизотропная магнитная восприимчивость. Для изотропного случая выражение принимает вид:

$$E = 1 - \frac{3k_B T \chi}{g^2 \mu_B^2 N S}. \quad (1.21)$$

Условие запутывания выполняется когда

$$\chi < \frac{g^2 \mu_B^2 N S}{3k_B T}, \quad (1.22)$$

и  $E$  количественно определяет запутанность. На Рисунке 1.16 показана экспериментальная магнитная восприимчивость, представленная как свидетельство квантовой запутанности  $E$  в квази-одномерных системах, проявляющих свойства RSP и GP фаз. Видно, что оба материала демонстрируют запутанность.

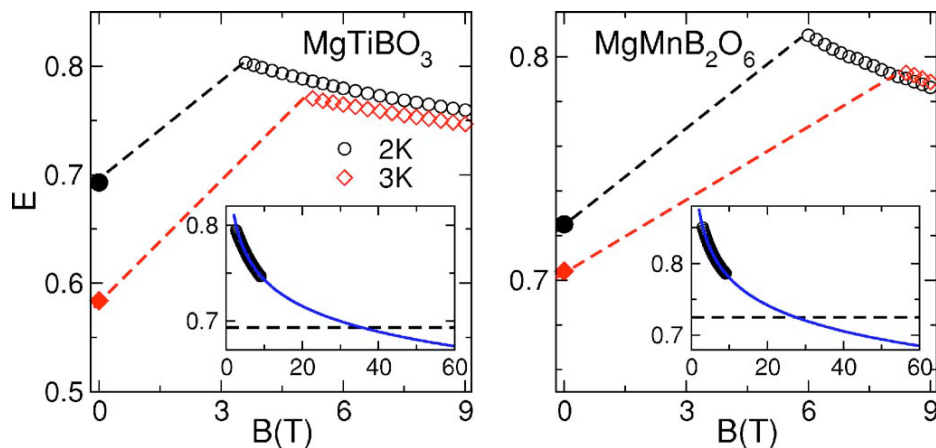


Рисунок 1.16 Экспериментальные данные квантовой запутанности для  $\text{MgTiBO}_4$  и  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$ . Вставки показывают экстраполяцию  $E$  в область высоких температур [88].

### 1.2.3. Диффузное отражение



Электронная структура пироборатов исследована через измерения спектров диффузного отражения (DR) в интервале 200-900 nm (Рисунок 1.17) [82]. В спектре отражения  $Mn_2V_2O_5$  пики при 250-600 nm приписаны оптическим переходам согласно диаграмме Танабе-Сугано для конфигурации  $d^5$  [90]. Край оптического поглощения  $Co_2V_2O_5$  лежит ниже 300 nm. Широкое поглощение около 550 nm связано с запрещенным по Лапорту переходом  ${}^4T_{1g}(F) - {}^4T_{2g}(P)$  в ионах  $Co^{2+}$ . Пики поглощения при 552 (18100), 472 (21200), 412 (24300), 365 (27400), 347 (28800), 314 (31800) и 275 nm (36400  $cm^{-1}$ ) относятся к  $d-d$  переходам иона  $Mn^{2+}$  из основного состояния  ${}^6A_{1g}({}^6S)$  в состояния  ${}^4T_{1g}({}^4G)$ ,  ${}^4T_{2g}({}^4G)$ ,  ${}^4A_{1g}/{}^4E_g({}^4G)$ ,  $T_{2g}({}^4D)$ ,  ${}^4E_g({}^4D)$ ,  ${}^4T_{1g}({}^4P)$  и  ${}^4A_{2g}({}^4F)$ , соответственно. Параметр кристаллического поля ( $Dq$ ) и параметр Рака  $B$ , рассчитанные на основе перехода  ${}^6A_{1g}({}^6S) - {}^4A_{1g}/{}^4E_g({}^4G)$ , составили  $Dq=939 \text{ cm}^{-1}$  и  $B=751 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно. Параметр Рака  $C = 3360 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектр отражения затем пересчитывался в спектр оптического поглощения, используя функцию Кубелки-Мунка [91]:

$$F(R_r) = \frac{(1-R_r)^2}{2R_r} = \frac{K}{S}, \quad (1.23)$$

где  $R_r = \frac{R_s}{R_{st}}$ ,  $R_s$  и  $R_{st}$  – отражение образца и стандарта  $BaSO_4$ , спектр отражения которого соответствует линии 100% отражения,  $K$  и  $S$  – коэффициенты поглощения и рассеяния. Для полупроводника с прямой щелью соотношение между коэффициентом отражения ( $F(R_r)$ ) и энергией фотона ( $E$ ) выражено как

$$F(R_r)E = A(E - E_g)^{1/2}, \quad (1.24)$$

позволяет определить величину оптической щели ( $E_g$ ). Край оптического поглощения для  $Co_2V_2O_5$ ,  $Mn_2V_2O_5$ ,  $Fe_2V_2O_5$  определены равными: 299 nm (4.15 eV), 243 nm (5.11 eV) и 350 nm (3.6 eV), соответственно.

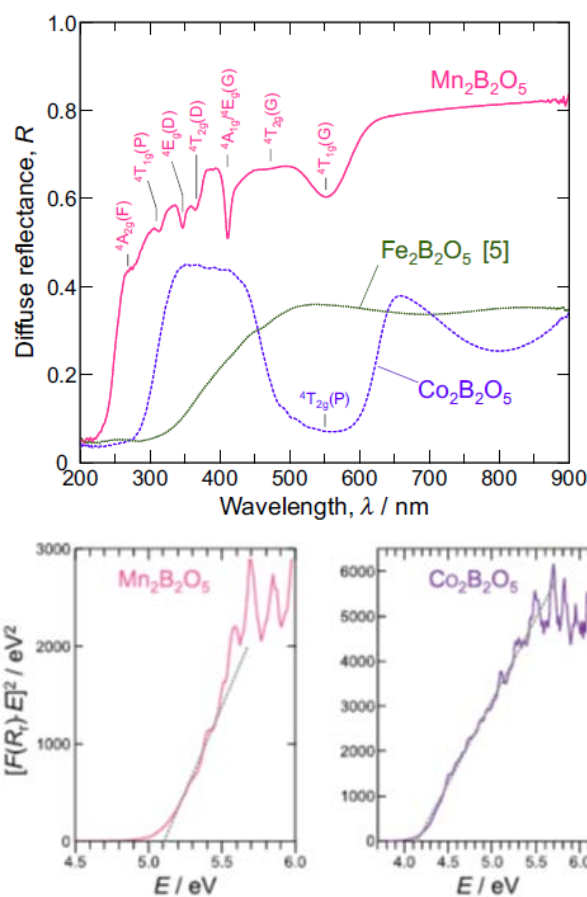


Рисунок 1.17 Верхняя панель - спектры диффузного отражения пироборатов  $Me_2B_2O_5$  ( $Me = Co, Mn, Fe$ ), измеренный при комнатной температуре. Нижняя панель – зависимость  $F(R_r)E$  от энергии фотона  $E$ . Прямые линии аппроксимация выражением 1.24 [82].

### §1.3. Бораты со структурой котоита $Me_3^{2+}B_2O_6$ ( $Me^{2+} = Co, Mn, Ni$ )

#### 1.3.1. Кристаллическая структура

Бораты с химической формулой  $Me_3^{2+}B_2O_6$  ( $Me^{2+} = Co, Mn, Ni$ ) изоструктурны минералу котоит (*kotoite*), получившему название в честь японского геолога Б. Кото. Соединения кристаллизуются в ромбической симметрии (пр. группа  $Pn\bar{m}n$ ) (Рисунок 1.4e). Элементарная ячейка содержит  $Z = 2$  формульных единицы. Параметры решетки приведены в Таблице 1.5.

Таблица 1.5 Параметры решетки котоитов  $Me_3B_2O_6$  ( $Me = Co, Mn, Ni$ ).

$Mn_3B_2O_6$	$Mg_3B_2O_6$	$Ni_3B_2O_6$	$CoNi_2B_2O_6$	$Co_2NiB_2O_6$	$Co_3B_2O_6$
--------------	--------------	--------------	----------------	----------------	--------------

	[52]	[53]	[54]	[92]	[93]	[52]
$a$ (Å)	5.658(1)	5.398(2)	5.396(1)	5.419(9)	5.444(8)	5.462(2)
$b$ (Å)	8.740(1)	8.416(2)	8.297(2)	8.352(0)	8.404(0)	8.436(2)
$c$ (Å)	4.646(2)	4.497(2)	4.459(1)	4.478(8)	4.504(1)	4.529(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	229.42(4)	204.29(6)	199.63(2)	202.67(1)	206.06(4)	208.68(4)

Металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2, которые соответствуют симметричным позициям  $2a$  и  $4f$ , по Вайкофу. Бор имеет одну симметрично неэквивалентную позицию ( $4g$ ), кислород – две ( $4g$ ,  $8h$ ). Плоские бор-кислородные треугольники являются изолированными. Металлические ионы находятся в центре кислородных октаэдров. Октаэдры, соединяясь общими ребрами формируют треугольные цепочки M2-M1-M2, распространяющиеся вдоль  $a$ -оси. Цепочки связываются друг с другом через общие атомы кислорода и  $\text{BO}_3$  группы (Рисунок 1.18).

Соединения изоструктурные котоиту предполагаются к использованию в качестве анодных материалов с высокой емкостью и производительностью для натрий-ионных аккумуляторов [94,95]. Многослойная система  $\text{FeCo}|\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6|\text{FeCo}$ , в котором используется оксидная область с пониженной симметрией (ромбический магниевый котоит), рассматривается в качестве нового типа магнитного туннельного перехода. Анализ зонной структуры  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , основанный на расчетах функционала плотности, показал, что в этой системе может происходить значительная спиновая фильтрация [96,97]. Термогравиметрические исследования обнаружили высочайшую термическую стабильность соединений со структурой котоита:  $\sim 1400^\circ$  для  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $1200^\circ$  для  $\text{CoNi}_2\text{B}_2\text{O}_6$  [98,99].

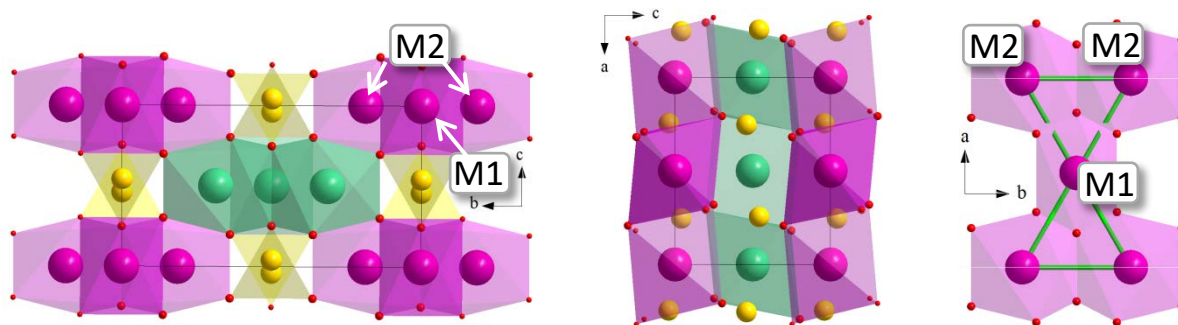


Рисунок 1.18 Кристаллическая структура котоита  $\text{Me}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , в проекциях на  $bc$ - (a) и  $ac$ - (b) плоскости. Для наглядности соседние цепочки обозначены зеленым и фиолетовым цветом. c) Треугольный мотив в цепочке октаэдров. Неэквивалентные металлические узлы обозначены M1 и M2.

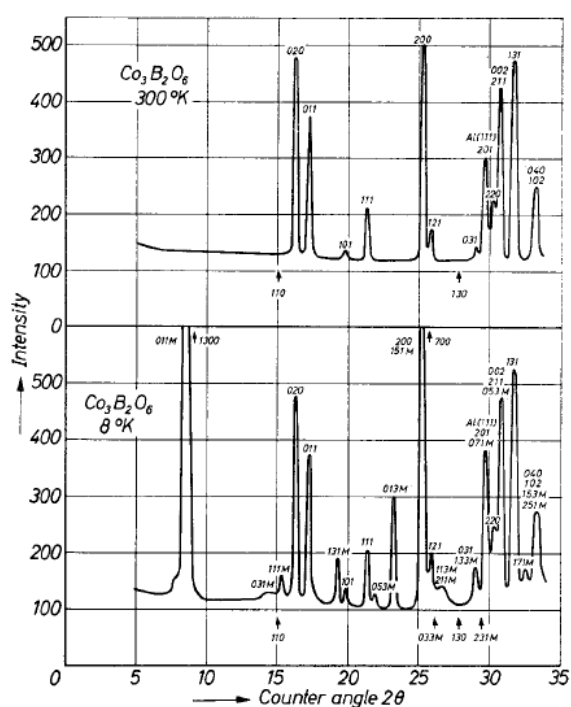
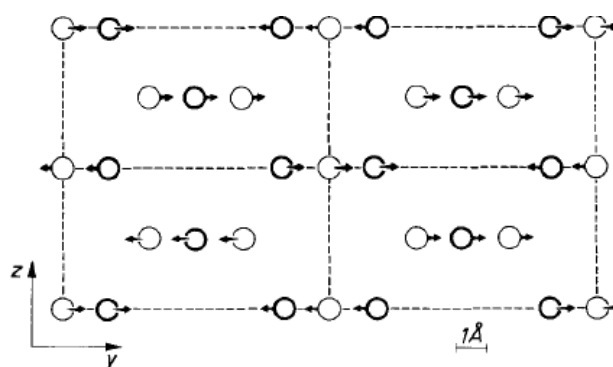
### 1.3.2. Магнитные свойства

Магнитные свойства котоитов впервые были изучены в работе [100]. Материалы испытывают переход в антиферромагнитное состояние ниже  $T_N$  (Таблица 1.6). Константа Кюри  $C$ , определенная аппроксимацией высокотемпературных данных законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3), дает величину эффективного магнитного момента, ожидаемого для высокоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (3.87, 2.83, 5.92  $\mu_B$ ). Отрицательная температура  $\theta$  свидетельствует о доминирующей роли антиферромагнитных взаимодействий.

Магнитная структура  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  решена методом нейтронной дифракции на порошке [101]. Спектры дифракции измерялись при  $T = 1.8$  и 300 К, результаты представлены на Рисунке 1.19. Магнитные рефлексы индексируются удвоенной ячейкой в направлениях  $b$  и  $c$  ( $a \times 2b \times 2c$ ). Магнитная ячейка, таким образом, содержит 24 атома кобальта. Хотя авторы указывают на то, что магнитная структура  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  может быть гораздо сложнее, предложенная ими модель магнитного упорядочения показана на Рисунке 1.20. Согласно этой модели, магнитные моменты  $\text{Co}^{2+}$  направлены вдоль  $b$ -оси. Внутри треугольной цепочки магнитные моменты связаны ферромагнитно. Цепочки связываются антиферромагнитно вдоль  $b$ - и  $c$ - осей.

Таблица 1.6 Магнитные параметры котоитов  $\text{Me}_3\text{B}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) [100].

	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{ion}$ )
$\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$	30	- 63	5.29
$\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$	49	- 5	3.07
$\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$	30	- 185	6.18

Рисунок 1.19 Спектры нейтронной дифракции  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , измеренные при  $T=1.8$  и  $300$  К [101].Рисунок 1.20 Никотемпературная спиновая конфигурация  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  в проекции на плоскость (100). Атомы кобальта в позициях  $x = 0$  обозначены светлыми символами, в позиции  $x = 1/2$  темными. Атомы бора и кислорода не показаны [101].

Анализ магнитной структуры с применением теории групп показал, что в  $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$  и  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  коллинеарный антиферромагнитный порядок соответствует неприводимому представлению  $\tau_1$  с магнитными моментами направленными вдоль  $a$ -оси ( $5.46 \text{ \AA}$ ) [102]. Остальные рассмотренные неприводимые представления дают ненулевые компоненты магнитного момента в плоскости  $bc$ , что соответствует неколлинеарному магнитному упорядочению. Таким образом, магнитная структура котоитов требует дальнейшего исследования.

Соединения  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{B}_2\text{O}_6$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр.  $Pn\bar{m}n$ ) при концентрациях  $x \leq 0.75$  и моноклиной (пр.гр.  $C2/c$ ) при  $x > 0.75$  [103]. Ион кобальта меняет координацию с октаэдрической в ромбической фазе на тетраэдрическую в моноклинной. Диамагнитное замещение ионов  $\text{Co}^{2+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  вызывает уменьшение температуры антиферромагнитного перехода так, что для  $x \geq 0.75$  магнитная восприимчивость показывает парамагнитное поведение во всем измеренном интервале температур ( $T = 2-300$  К) (Рисунок 1.21). Ослабление антиферромагнитных корреляций выражается в прогрессивном уменьшении температуры Кюри-Вейсса, полученной путем аппроксимации данных магнитной восприимчивости в интервале 100-300 К законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) (Таблица 1.7). Константа Кюри уменьшается в ряду твердых растворов (5.63, 4.22, 1.41  $\text{emu/mol}$  для  $x = 0.0, 0.75, 2.25$ ). Соответствующий эффективный магнитный момент, приходящийся на ион  $\text{Co}^{2+}$ , больше спиновой величины  $3.87 \mu_B$ . Используя экспериментальное значение магнитного момента  $\mu_{eff}$  можно оценить величину g-фактора. Квадрат эффективного момента составляет  $29.04 \mu_B^2$ ,  $27.51 \mu_B^2$  и  $24.28 \mu_B^2$  для  $x = 0.0, 0.75$  и  $2.25$ , соответственно, и g-фактор можно оценить как  $g = 2.78, 2.71, 2.54$ , соответственно. Полученное значение g-фактора типично для ионов  $\text{Co}^{2+}$  и указывает на присутствии значительного орбитального вклада.

Таблица 1.7 Параметры магнитной системы  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{B}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.0, 0.75, 2.25$ ) [103].

	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$C$ (emu K/mol)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/\text{ion}$ )
$\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$	32	-75	10.89	9.33	5.39
$\text{Co}_{2.25}\text{Zn}_{0.75}\text{B}_2\text{O}_6$	25	-43	7.737	7.87	5.24
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{2.25}\text{B}_2\text{O}_6$		-30	2.276	4.27	4.93

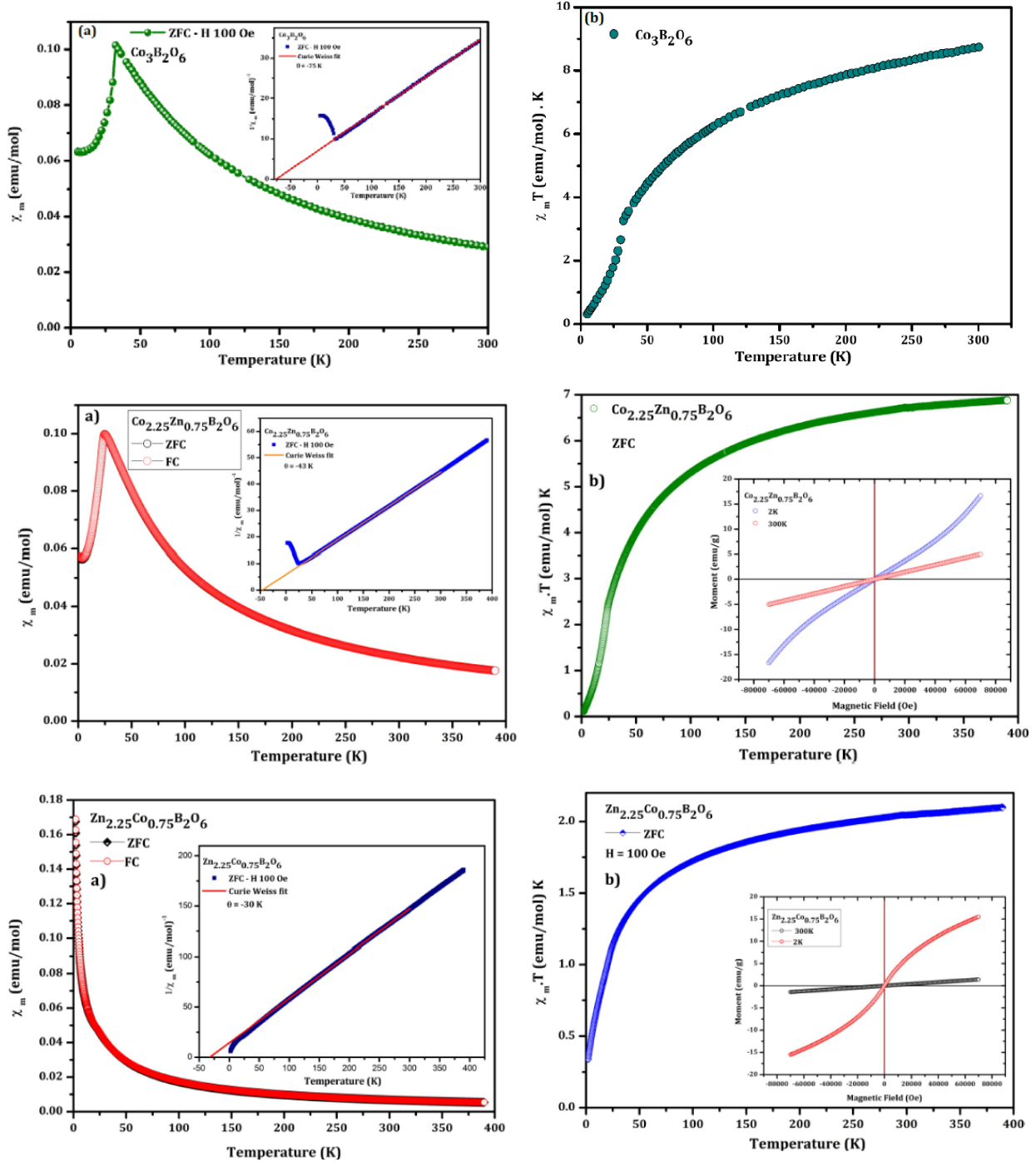


Рисунок 1.21 Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристаллов  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{B}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.0, 0.75, 2.25$ ) (слева) и величины  $\chi \cdot T$  (справа). На вставках показаны температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (слева) и полевые зависимости намагниченности, измеренные при  $T = 2$  и  $300$  К (справа) [103].

### 1.3.3. Спектроскопия и оптическое поглощение

Электронные свойства системы  $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_6$  ( $0.0 < x < 3.0$ ) изучены путем измерения спектров оптического поглощения при комнатной температуре. Изменение координационного окружения иона  $\text{Co}^{2+}$  вызывает значительное изменение спектра. Спектры  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  и  $\text{Co}_{2.25}\text{Zn}_{0.75}\text{V}_2\text{O}_6$  имеют два максимума с центрами 2.34 eV (530 nm) и 1.75 eV (710 nm) (Рисунок 1.22a). Первая полоса приписана переходу  ${}^4\text{T}_{1g} - {}^4\text{T}_{1g}$  ( ${}^4\text{P}$ ), вторая -  ${}^4\text{T}_{1g} - {}^4\text{A}_{2g}$  ( ${}^4\text{F}$ ) ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом кристаллическом поле (электронная конфигурация  $d^7$ ,  $t_{2g}^5 e_g^2$ ). Основное состояние иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической координации ( ${}^4\text{F}$ ) трижды вырождено в тетрагональном кристаллическом поле ( $e_g^4 t_{2g}^3$ ). Спектр поглощения составов с  $x > 0.75$  четко указывает на типичное широкое триплетное поглощение ионов  $\text{Co}^{2+}$ , которое находится в диапазоне от 1.75 до 2.88 eV (от 710 до 430 nm) с максимумом около 2.12 eV (585 nm). Имеется три разрешенных перехода: i)  ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ), ii)  ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ ) и iii)  ${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{P}$ ), из которых два спин-разрешенных перехода (i) и (ii) находятся в ИК-области. Третий разрешенный по спину переход  ${}^4\text{A}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ) -  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{P}$ ) находится в видимой области. Таким образом, триплетная полоса при 2.12 eV (585 nm) была отнесена переходу iii) иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении.

Наличие Zn в октаэдрических позициях в структуре  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  вызывает искажение локальной структуры, о чем свидетельствует степень искажения координационных октаэдров (формула 1.4) ( $D = 0.235 \cdot 10^3$  и  $0.744 \cdot 10^3$  для M1 и M2, соответственно) и понижает интенсивность переходов  ${}^4\text{T}_{1g} - {}^4\text{T}_{1g}$  ( ${}^4\text{P}$ ) и  ${}^4\text{T}_{1g} - {}^4\text{A}_{2g}$  ( ${}^4\text{F}$ ). Это выражается в снижении общей интенсивности пурпурно-розового цвета исходного соединения  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ .  $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_6$  проявляет свойства белого пигмента с хорошей отражательной способностью в ближней ИК-области. Добавление кобальта приводит к интенсивному окрашиванию материала из-за  $d-d$ -переходов и может быть использовано для практического применения в качестве пигментов (Рисунок 1.22b).



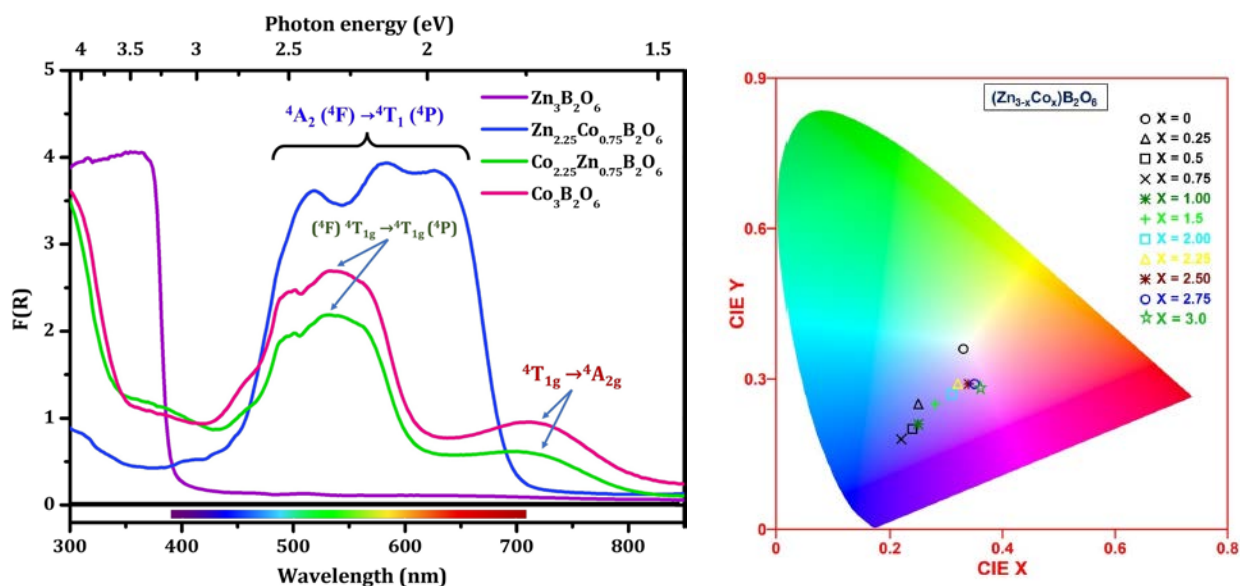


Рисунок 1.22 а) Спектры оптического поглощения (а) и диаграмма цветности (b) соединений  $Co_{3-x}Zn_xB_2O_6$  ( $0.0 < x < 3.0$ ) [103].

ИК-спектры  $Mn_3B_2O_6$  показывают полосы при 1247, 1181, 894, 774, 703, 686, 623 и  $586\text{ cm}^{-1}$ , которые определяют колебания  $BO_3$ - группы (Рисунок 1.23а) [95]. XPS-спектр (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) обнаруживает пики при 642.1, 530.9, 284.8 и 191.4 eV, характерные для Mn 2p, O 1s, C 1s и B 1s, соответственно, что подтверждает сосуществование элементов марганца, бора и кислорода (Рисунок 1.23b). Переходы при 653.2 и 641.4 eV соответствуют Mn (II) 2p<sub>1/2</sub> и Mn (II) 2p<sub>3/2</sub>, а слабый пик при 645.8 eV относится к сателлитному пику Mn (II) (Рисунок 1.23c). Кислородный спектр O 1s (Рисунок 1.23d) разделяется на два пика 531.4 и 530.9 eV, соответствующие B–O и Mn–O связям. Для спектра бора (Рисунок 1.23e) пик при 191.4 eV приписывается характерному пику B 1s.

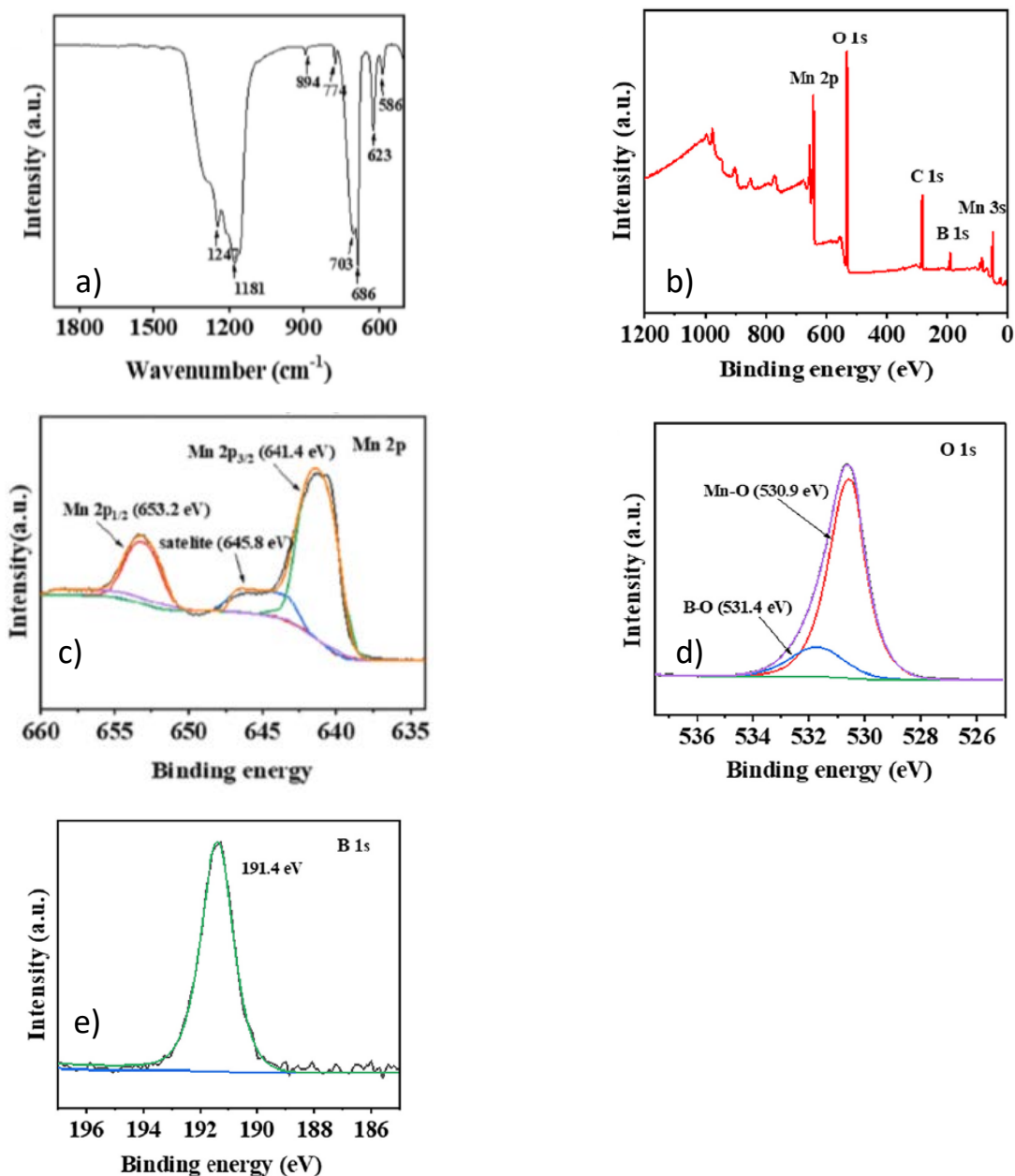
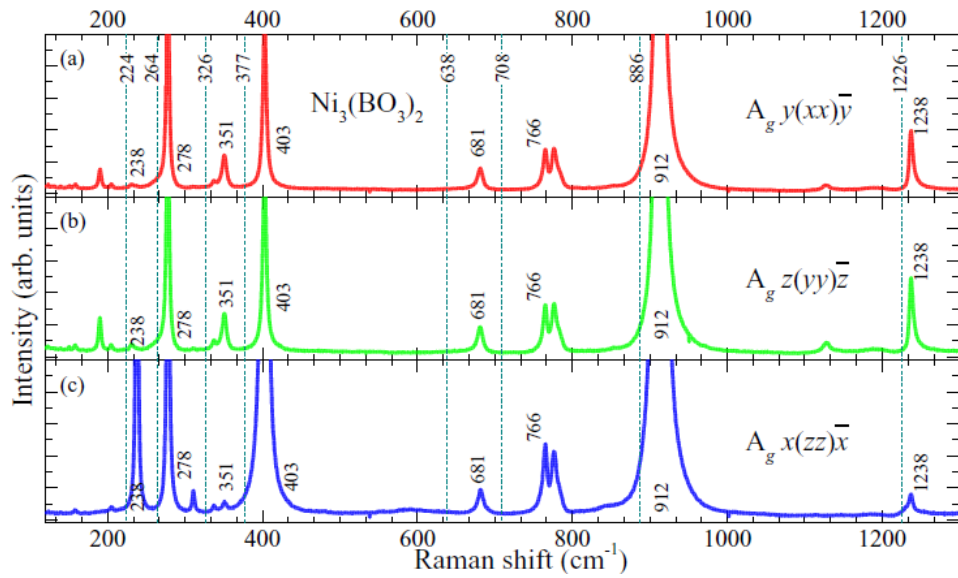
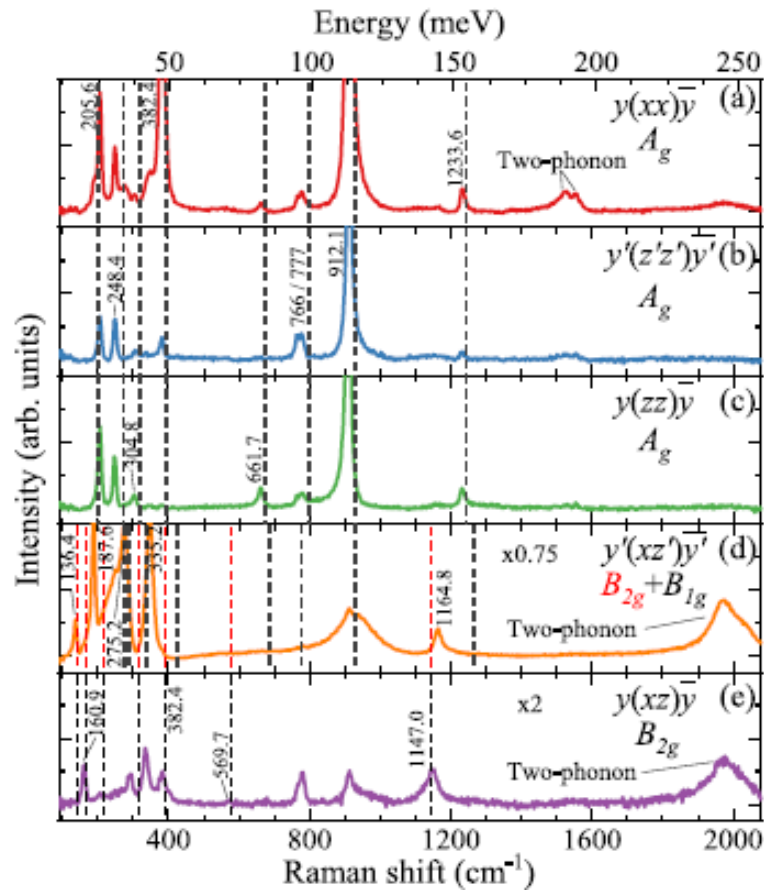


Рисунок 1.23 ИК (a) и XPS (b) спектры  $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . XPS спектры Mn 2p (c), O 1s (d), B 1s (e) [95].

Детальное исследование динамики решетки  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  выполнено в работе [104] методами инфракрасной и рамановской спектроскопий при комнатной температуре. В результате были зарегистрированы и отнесены 21 из 30 комбинационно-активных и 23 из 26 инфракрасно-активных фононов. Низкоэнергетическая часть фононных спектров  $\text{Co}_3(\text{VO}_3)_2$  сильно отличается от  $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$  [105] со сдвигом частоты до  $55 \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 1.24. Большой фононный сдвиг между соединениями кобальта и никеля связан с разницей в силовых

константах, вызванной изменениями длин связей Me-O внутри двух типов октаэдров  $\text{MeO}_6$ . Для октаэдрических групп  $\text{CoO}_6$  и  $\text{NiO}_6$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Ni}^{2+}$  в позициях  $2a$  эти параметры составляют 11.4050 против 10.9446  $\text{\AA}^3$  и 2.10 против 2.0732  $\text{\AA}$ , соответственно. Для ионов в положениях  $4f$  – 12.44617 против 11.8434  $\text{\AA}^3$  и 2.1263 против 2.0885  $\text{\AA}$ , соответственно. Жесткая бор-кислородная группа  $[\text{BO}_3]$  почти не изменяет свою геометрию и показывает близкие значения длин связи B-O = 1.3851 и 1.3806  $\text{\AA}$  в  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , соответственно. С учетом изменения объема элементарной ячейки (208.6847 и 199.6322  $\text{\AA}^3$  для бората кобальта и никеля), это должно приводить к общему смягчению фононных мод в  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  по сравнению с  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , что демонстрируется в расчетах DFT и эксперименте.

Магнитоструктурный фазовый переход обнаружен в котоите никеля [105]. На спектрах пропускания  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , измеренных при  $T = 50$  и  $40$  К, т.е. выше и ниже температуры антиферромагнитного перехода ( $T_N = 46$  К), при поляризации падающего света  $E(\omega) \parallel x$ , появляются узкие слабые сателлиты при 162 и 212  $\text{cm}^{-1}$  в непосредственной близости от двух сильных фононных линий поглощения (Рисунок 1.25). Интенсивность новых линий возрастает при дальнейшем понижении температуры. Из-за того, что эти линии очень узкие (1.0 и 0.5  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно) и не демонстрируют заметного смягчения или ужесточения своих позиций, они были приписаны новым фононам, возникающим в результате структурного фазового перехода в менее симметричную кристаллографическую фазу. Измерения на монокристалле  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при низких температурах (80 и 10 К) не показали признаков магнитоструктурного фазового перехода.



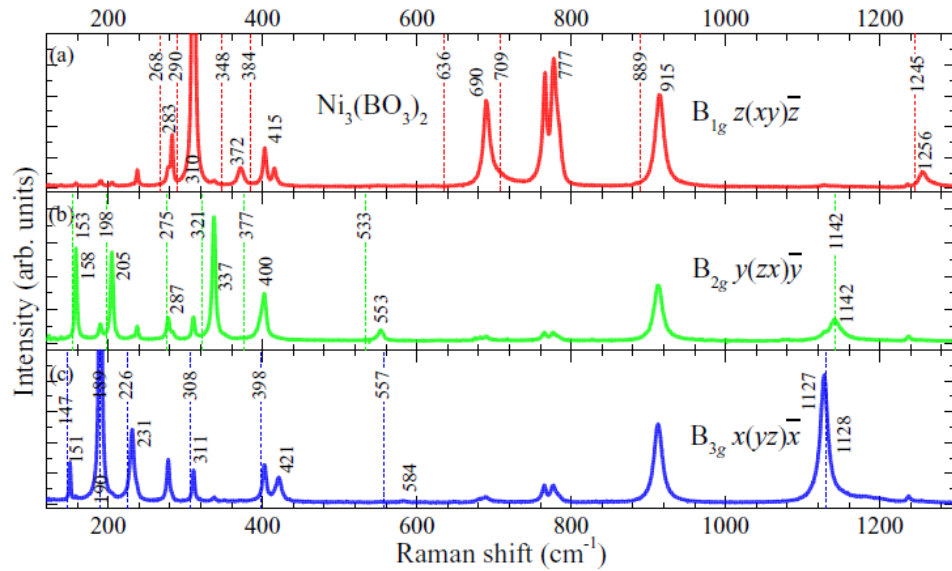


Рисунок 1.24 Спектры комбинационного рассеяния  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  (верхняя панель) [104] и  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  (средняя и нижняя панели) при различных направлениях поляризации ( $T=300$  K) [105].

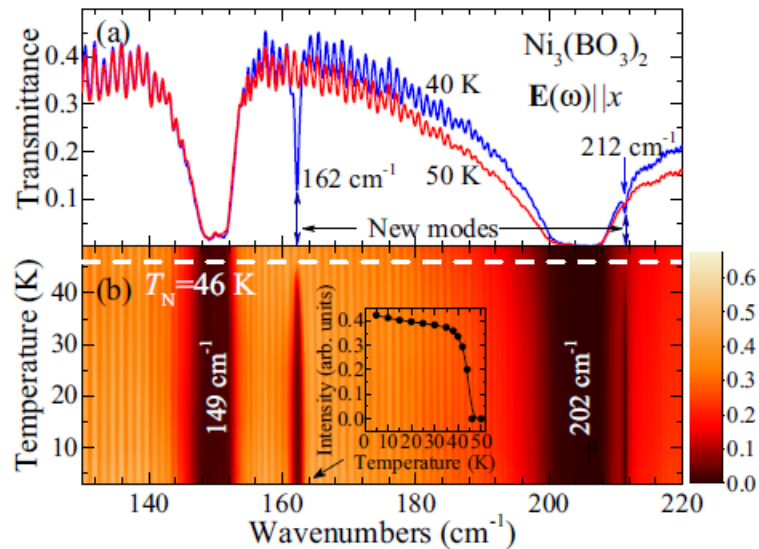


Рисунок 1.25 а) Поляризованные ИК спектры  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  при температурах выше и ниже магнитного перехода ( $T_N = 46$  K). б) Интенсивности рефлексов на частотно-температурных осях. Вставка показывает температурную зависимость интенсивности рефлекса при  $162 \text{ cm}^{-1}$  [105].

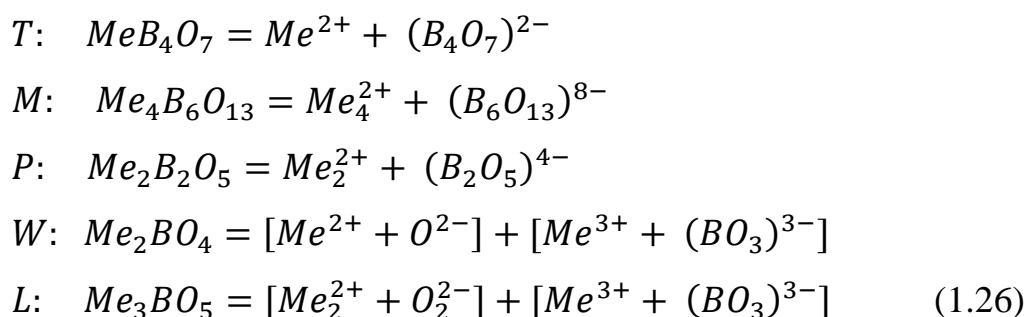
## §1.4. Оксидбораты со структурой людвигита $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ( $Me^{2+}, Me^{3+} = Co, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Mg, Ga, Al$ )

### 1.4.1. Особенности кристаллической структуры

Соединения изоструктурные минералам людвигит (*ludwigite*) и варвикит (*warwickite*) формируют широкий класс боратов и, как отмечалось выше, представляют наиболее интересные объекты для исследования взаимосвязи магнитной, электронной и фононной подсистем. Структура данных материалов содержит несвязанные атомы кислорода, что позволяет отнести их к оксидборатам с общей формулой:



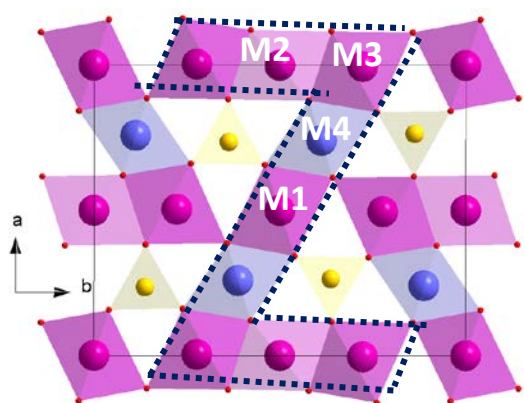
где  $n = 1$  для варвикитов и  $n = 2$  для людвигитов. Три атома кислорода принадлежат бор-кислородной группе, формируя изолированные треугольные анионы  $(BO_3)^{3-}$  (связанный кислород), оставшиеся атомы кислорода являются несвязанными и выступают как отдельный анион. Часто в литературе используется краткая форма  $Me_2BO_4$  или  $Me_3BO_5$ . В рассмотренных ранее боратах компенсация положительного катионного заряда происходила за счет конденсации полианионов (тетраборат, метаборат, пироборат и т.д.), то в оксидборатах увеличенный положительный заряд катиона компенсируется отрицательным зарядом комплексной анионной подсистемы:



В результате, формульная единица людвигитов содержит два двухвалентных и один трехвалентный металлический ион. Минеральная формула людвигита ( $Mg_2FeBO_5$ ) впервые была описана в 1874 году и названа в честь австрийского химика Эрнста Людвига. Кристаллическая структура отнесена к семейству структур обойного типа (*wall-paper 3Å structure*) [106].

Металлические Ионы занимают четыре симметрично неэквивалентных узла  $2a$ ,  $2b$ ,  $4g$ ,  $4h$  по Вайкофу, которые согласно общепринятой нумерации обозначаются как M1, M2, M3, M4, соответственно (Рисунок 1.26а) и находятся в центре кислородных октаэдров. Октаэдры, объединяясь общими ребрами, формируют зиг-загообразные стенки, которые соединяются друг с другом вершинными атомами кислорода и  $\text{BO}_3$  группами. Стенки распространяются вдоль короткого кристаллографического направления. Имеется одна симметричная позиция для бора и пять для кислорода.

К семейству боратов обойного типа также относятся соединения с общей формулой  $\text{Me}_3\text{BO}_5$ , но обладающие структурами пинакиолита, халсита, такеучита (Рисунок 1.26b, c). Структуры характеризуются большим числом неэквивалентных позиций, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Традиционно кристаллическая структура этих оксиборатов описывается как состоящая из зиг-загообразных стенок разного размера. Так же как в людвигитах, стенки распространяются вдоль кристаллографического направления  $\propto 3 \text{ \AA}$  [107,108].



людвигит  $\text{Mg}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{BO}_5$

Ромбическая (пр.гр.  $Pbam$ )

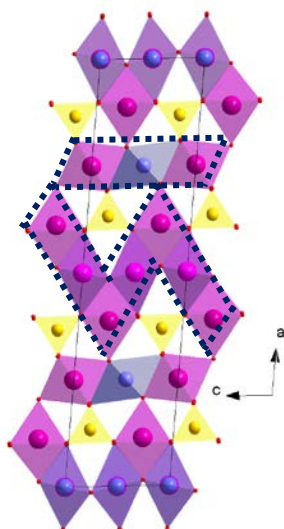
$a = 9.2515(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3109(2) \text{ \AA}$ ,

$c = 3.03712(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 345.91(1) \text{ \AA}^3$ ,

$Z = 4$ ,  $n_{\text{Me}} = 4$ ,  $n_{\text{B}} = 1$ ,  $n_{\text{O}} = 5$  [109]



пинакиолит  $\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{1.1}\text{VO}_5$   
 моноклинная (пр.гр.  $C12/m1$ )  
 $a = 21.79(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.977(5) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 5.341(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.83(5)^\circ$ ,  
 $V = 692.01(93) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$   
 $n_{\text{Me}} = 5$ ,  $n_{\text{B}} = 2$ ,  $n_{\text{O}} = 8$  [110]



такеучит  $\text{Mg}_{1.71}\text{Mn}_{1.29}\text{VO}_5$   
 Ромбическая (пр.гр.  $Pnmm$ )  
 $a = 27.585(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.561(3) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 6.027(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2088.33(91) \text{ \AA}^3$ ,  
 $Z = 24$   
 $n_{\text{Me}} = 14$ ,  $n_{\text{B}} = 6$ ,  $n_{\text{O}} = 24$  [111]

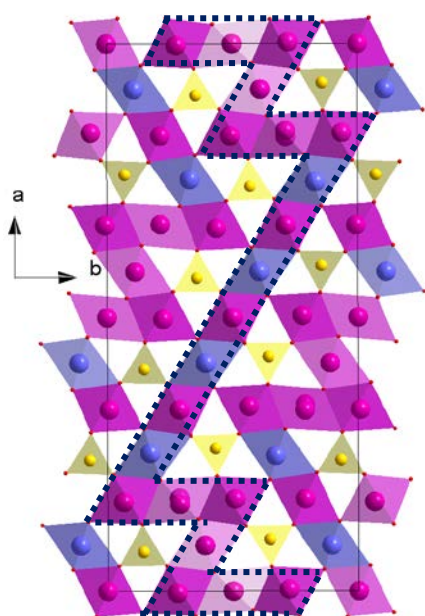


Рисунок 1.26 а) Кристаллическая структура людвигита  $\text{Me}_3\text{VO}_5$  в проекции на плоскость (001). Кислородные октаэдры показаны фиолетовым и синим цветами. Неэквивалентные позиции – номерами М1, М2, М3, М4. б) и с) кристаллические структуры пинакиолита и такеучита. Штрихом выделена структурная единица – зиг-загообразная стенка.  $n_{\text{Me}}$ ,  $n_{\text{B}}$ ,  $n_{\text{O}}$  – симметрично неэквивалентные позиции по металлу, бору и кислороду, соответственно.

Гомометаллические людвигиты ( $\text{Me}^{2+} = \text{Me}^{3+}$ ) ограничены выбором  $3d$ - иона склонного к гетеровалентности. Гипотетически возможны следующие гомометаллические соединения:  $\text{Ti}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{V}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Cr}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Mn}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , из которых на сегодняшний день известны только два:  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . В работе



Уцолينو и др. [112] сообщается о синтезе марганцевого людвигита  $Mn_3VO_5$ , однако свойства данного материала остались неизученными. Долгое время, изучение людвигитов ограничивалось лишь структурными исследованиями. Обнаруженное в  $Fe_3VO_5$  явление зарядового упорядочения и связанные с ним структурный и электронный переходы в корне изменили взгляд на эти материалы [113]. Оказалось, что подобно магнетиту  $Fe_3O_4$  [64], оксибораты обладают сильной взаимосвязью электронной и фононной подсистем, результатом которой являются такие кооперативные явления как магнитострикция, волны зарядовой плотности и связанные с этим структурные переходы. С этого момента интерес к людвигитам стал неуклонно расти. Сегодня людвигитная тематика испытывает настоящий исследовательский бум. Получено несколько десятков новых соединений, совершенствуется методика синтеза монокристаллов, применяются новые методы исследования.

#### 1.4.2. Зарядовое упорядочение и структурный переход в $Fe_3VO_5$

Начнем анализ литературных данных с людвигита  $Fe_3VO_5$ , как наиболее яркого и изученного представителя семейства. Соединение испытывает зарядовое упорядочение, обнаруженное в измерениях рентгеновской дифракции [113], рамановской [114] и мёссбауэровской спектроскопий [115-119]. Измерения рентгеновской дифракции на монокристалле показали ромбическую симметрию при комнатной температуре (пр. гр.  $Pbam$ ), параметры решетки приведены в Таблице 1.8 ((Рисунок 1.27). При охлаждении происходит изоструктурный фазовый переход при  $T_{st} = 283$  К, сопровождающийся удвоением решетки вдоль кристаллографического направления  $c$ . В результате такого перехода число неэквивалентных позиций возрастает (НТ:  $n_{Fe} = 4$ ,  $n_V = 1$ ,  $n_O = 5$ , LT:  $n_{Fe} = 5$ ,  $n_V = 2$ ,  $n_O = 8$ , где НТ и LT – высоко- и низкотемпературные фазы) (Рисунок 1.27 a, b).

В структуре людвигита выделяются две группы межионных расстояний Me-Me. Наибольшая длина связи возникает в триаде M3-M1-M3 (Рисунок 1.27 c, d), наименьшая - в триаде M4-M2-M4 (Рисунок 1.27 e, f). Металлические ионы в триадах, соединяясь общими ребрами, формируют два типа лент, которые

получили название трехногих спиновых лестниц (*three leg ladders, 3LL*). Анализ валентных состояний ионов методом сумм валентных связей показал, что каждый ранг лестницы M3-M1-M3 состоит из трех ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что соответствует электронной конфигурации  $d^6-d^6-d^6$  [120, 121].

Более сложная ситуация возникает в случае спиновой лестницы M4-M2-M4, каждый ранг которой состоит из трех ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с одним экстра-электроном, распределённым по рангу. Этот электрон может быть либо локализован на одном из узлов ( $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ), либо “размазан” между двумя соседними узлами M4-M2 (димер,  $\text{Fe}^{2.5+} - \text{Fe}^{2.5+} - \text{Fe}^{3+}$ ) или между тремя узлами M4-M2-M4 (тример,  $\text{Fe}^{2.67+} - \text{Fe}^{2.67+} - \text{Fe}^{2.67+}$ ). При  $T > T_{st}$  все позиции 4h эквивалентны с формальной валентностью  $\text{Fe}^{2.6+} - \text{Fe}^{2.4+} - \text{Fe}^{2.6+}$ . Следовательно, один экстра электрон распределен между тремя ионами железа. Период такой спиновой лестницы совпадает с периодом решетки вдоль *c*-оси. При  $T < T_{st}$  позиции 4h становятся неэквивалентными и делятся на Fe4a и Fe4b. Теперь экстра-электрон одновременно принадлежит двум ближайшим ионам железа Fe2-Fe4a, формируя димер. Димеры смещены на полпериода друг относительно друга вдоль *c*-оси.

Таблица 1.8. Кристаллографические данные  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  [120].

	294 К	144 К	15 К
симметрия		ромбическая	
пр. гр.	<i>Pbam</i> (№55)	<i>Pbam</i> (№62)	<i>Pbam</i> (№62)
<i>a</i> (Å)	9.4580(10)	9.4490(2)	9.4270(10)
<i>b</i> (Å)	12.304(2)	12.2823(3)	12.272(2)
<i>c</i> (Å)	3.0780(10)	6.1502(1)	6.1310(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	358.19(14)	713.76(3)	709.28(18)
Z	4	8	8

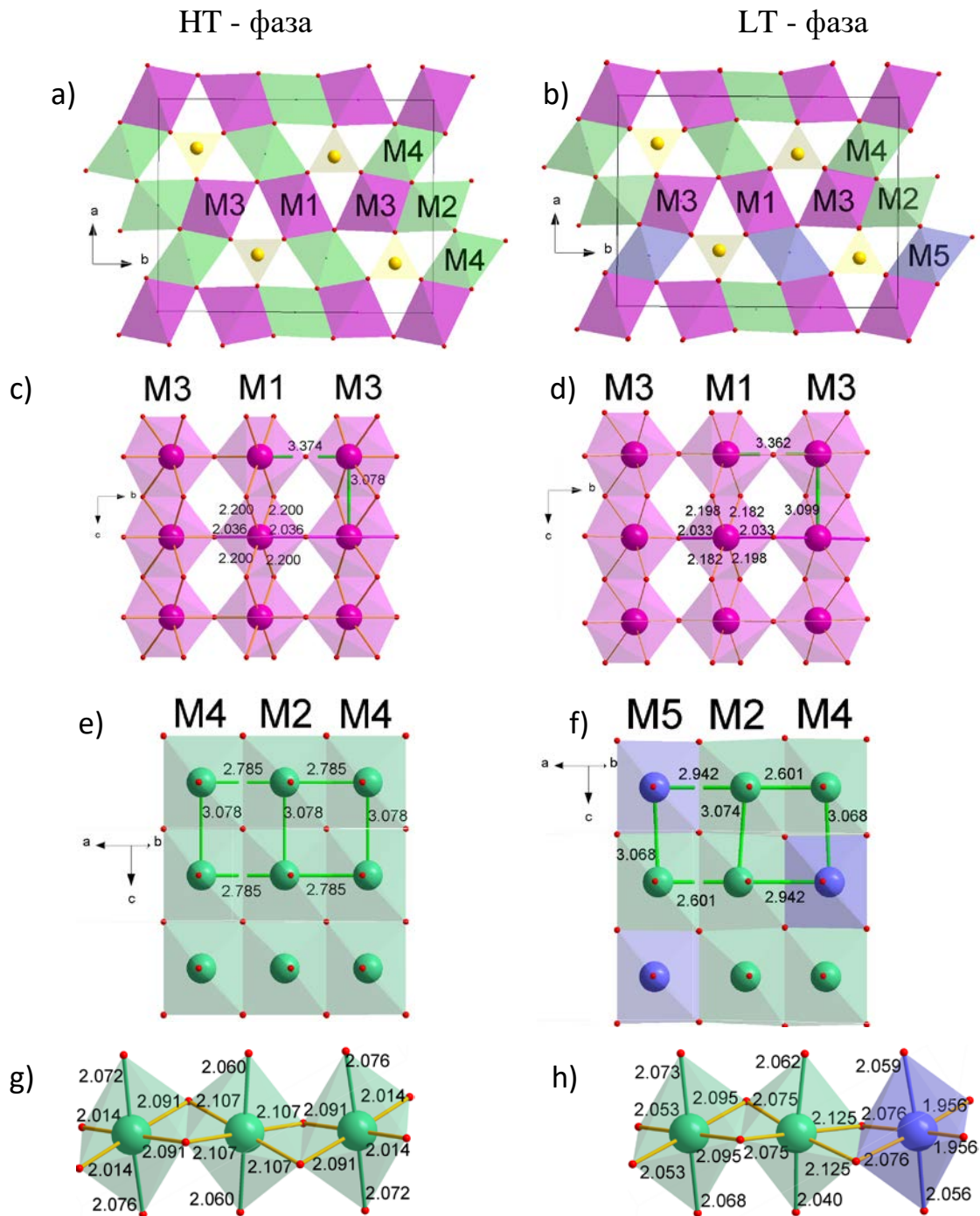


Рисунок 1.27 а), б) Структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  в проекции на  $ab$ -плоскость. Неэквивалентные металлические узлы обозначены цифрами. Фиолетовым, синим и зеленым цветами показаны октаэдры, занятые ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и смешанной валентности. Левая и правая панели соответствуют высоко- и низкотемпературным фазам. в), д) Спиновая лестница M3-M1-M3. е), ф) Спиновая лестница M4-M2-M4. г), h) Локальное окружение атомов железа в триаде M4-M2-M4 [120].

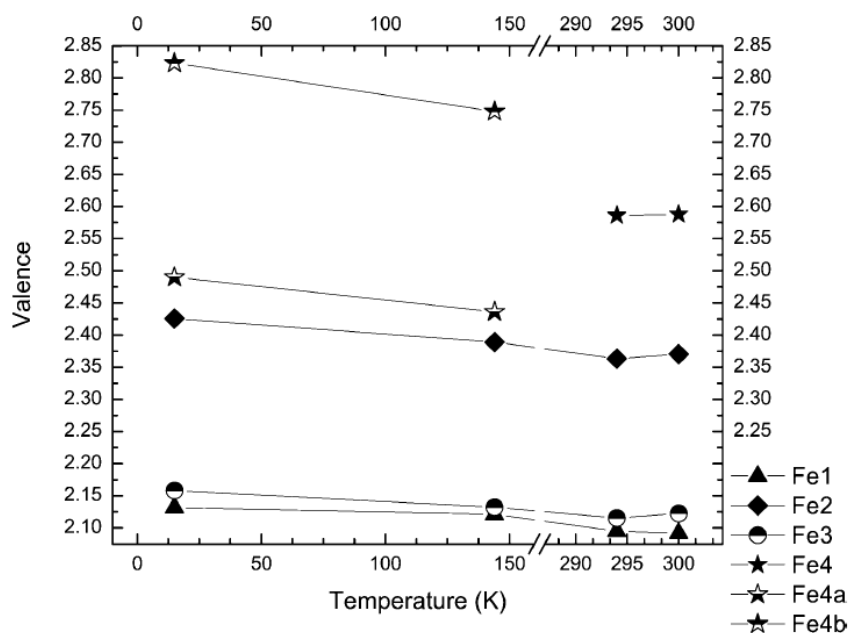


Рисунок 1.28 Температурные зависимости валентных состояний ионов железа в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  [120].

Таким образом, в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  при  $T_{st}$  происходит электронный переход, связанный с димеризацией заряда (Рисунок 1.28). Зарядовое упорядочение (*charge ordering, CO*) сопровождается структурным фазовым переходом. Вблизи температуры зарядового упорядочения  $T_{CO}$  физические характеристики претерпевают изменения. Электронный переход типа полупроводник-полупроводник обнаружен при измерении транспортных свойств, который сопровождается значительным изменением энергии активации  $\Delta_1/k_B = 60$  К и  $\Delta_2/k_B = 1300$  К, ниже и выше  $T_{CO}$ , соответственно (Рисунки 1.29, 1.30) [113]. С ростом давления диэлектрическая щель  $\Delta$  и температура перехода  $T_{st}$  уменьшаются пропорционально степени  $\sim |P - P_c|^\alpha$ , где  $\alpha = 0.60$ . Оценка критического давления, при котором ширина щели обращается в ноль (переход металл-изолятор), дает величину  $P_c = 29.2$  Гпа (Рисунок 1.31) [122].

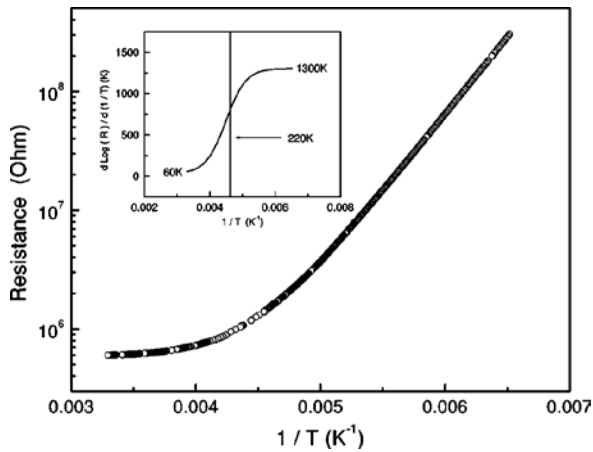


Рисунок 1.29 Электросопротивление  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  как функция обратной температуры. На вставке показана энергия активации  $\Delta = d \log(R)/d(T^{-1})$  [113].

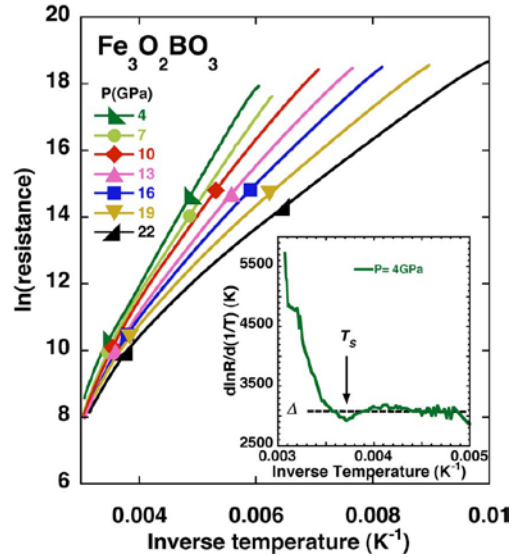


Рисунок 1.30 Электросопротивление  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  как функция обратной температуры при различных давлениях. Вставка показывает зависимость энергии активации от  $1/T$  [122].

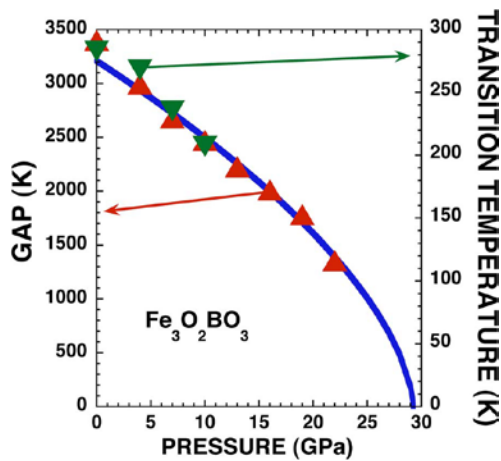


Рисунок 1.31 Эволюция диэлектрической щели ( $\Delta$ ) и температуры фазового перехода ( $T_{st}$ ) с давлением. Сплошная линия соответствует аппроксимации данных степенным законом (см. текст) [122].

Многочисленные исследования эффекта Мессбауэра показали трансформацию спектральных компонент в точке фазового перехода [115 - 119]. Спектральный профиль при  $T > T_{CO}$  описывается суммой парамагнитных дублетов с величинами сверхтонких параметров, характерных для ионов железа в высокоспиновом состоянии (Рисунок 1.32). Так, при комнатной температуре для адекватного описания спектра используется сумма четырех дублетов, параметры подгонки которых приведены в Таблице 1.9 [117]. Количество мессбауэровских и кристаллографических позиций совпадает. Большая величина квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  и характерное значение изомерного сдвига позволили приписать компоненты D1 и D2 ионам  $Fe^{2+}$  в позициях M1 и M3. Дублетам D4 и D3 приписаны смешанные валентные состояния ионов железа в позициях M2 ( $Fe^{2.5+}$ ) и M4 ( $Fe^{2.75+}$ ), соответственно. Площади этих компонент относятся как  $A1:A2=A4:A3=1:2$  и совпадают с заполнением ранга лестницы. При охлаждении  $T < T_{CO}$ , возникает дополнительная кристаллографическая позиция 4h, с которой связывается появление парамагнитной компоненты D5 с квадрупольными параметрами характерными для смешанного валентного состояния ионов железа  $Fe^{2.5+}$  (Таблица 1.10). Температурные зависимости изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений приведенные на Рисунке 1.33 обнаруживают характерное расщепление линий близи  $T_{CO}$ .

Таблица 1.9 Параметры сверхтонкой структуры  $Fe_3VO_5$  при комнатной температуре ( $T > T_{CO}$ ).  $\delta$  - изомерный сдвиг,  $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление,  $\Gamma/2$  – ширина спектра на полувысоте, Area – площадь компоненты [117].

$T$ (K)	Component:	D1	D2	D35	D4
	Site:	$Fe^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{2.75+}$	$Fe^{2.5+}$
297	$\delta$	1.09	1.09	0.55	0.77
	$\Delta E_Q$	1.98	1.98	0.78	1.59
	$\Gamma/2$	0.16	0.16	0.16	0.16
	Area (%)	17	33	33	17

Таблица 1.10 Параметры сверхтонкой структуры  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  при  $T < T_{\text{CO}}$  [117].

$T$ (K)	Component: Site:	D1 $\text{Fe}^{2+}$	D2 $\text{Fe}^{2+}$	D3 $\text{Fe}^{3+}$	D4 ' $\text{Fe}^{2.5+}$ '	D5 ' $\text{Fe}^{2.5+}$ '
116	$\delta$	1.21	1.21	0.51	0.85	0.80
	$\Delta E_Q$	2.22	2.19	0.82	1.36	1.11
	$\Gamma/2$	0.14	0.14	0.12	0.12	0.12
	Area (%)	17	33	17	16	17
180	$\delta$	1.16	1.16	0.50	0.81	0.77
	$\Delta E_Q$	2.18	2.16	0.78	1.40	1.05
	$\Gamma/2$	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14
	Area (%)	16	33	17	17	17
220	$\delta$	1.13	1.13	0.49	0.81	0.74
	$\Delta E_Q$	2.14	2.12	0.77	1.41	1.03
	$\Gamma/2$	0.16	0.16	0.14	0.14	0.14
	Area (%)	16	33	17	17	17

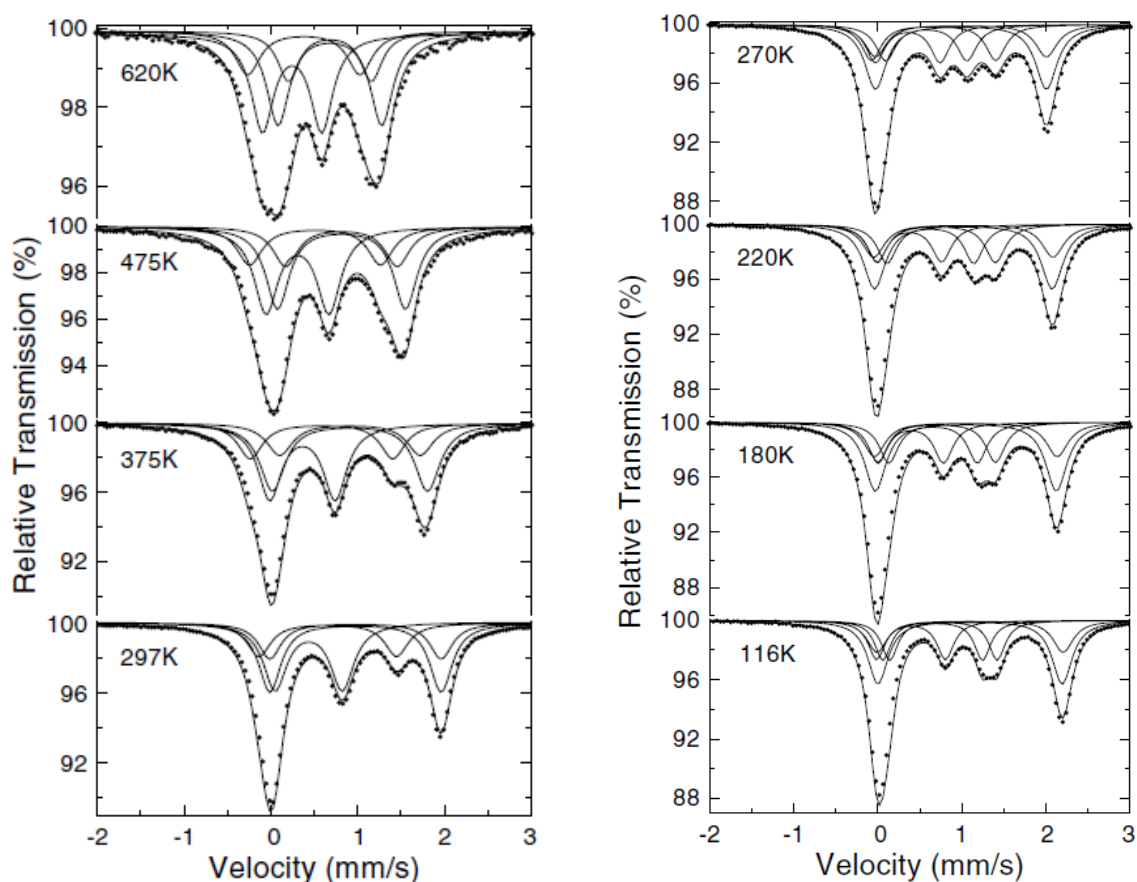


Рисунок 1.32 Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  в парамагнитной области. При температурах  $T > T_{\text{CO}}$  спектры описываются суммой четырех квадрупольных дублетов, при  $T < T_{\text{CO}}$  добавляется дополнительная компонента, связанная с появлением неэквивалентной позиции 4h [117].

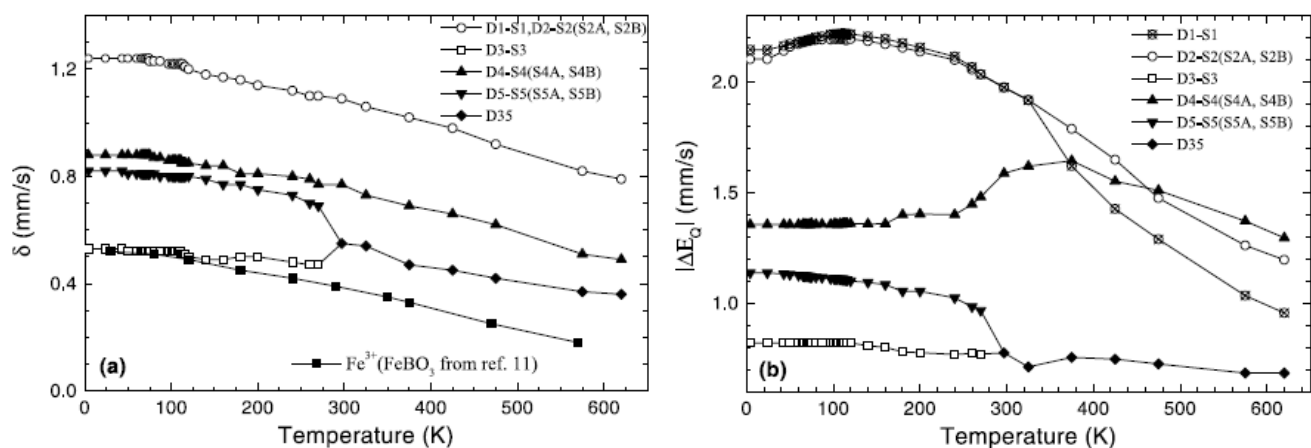


Рисунок 1.33 Температурные зависимости а) изомерного сдвига и б) квадрупольного расщепления различных мессбауэровских компонент  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  [117].

### 1.4.3. Магнитные переходы и анизотропия $\text{Fe}_3\text{VO}_5$

Не менее интригующим является магнитное поведение железного людвигита. Соединение испытывает два магнитных перехода при  $T_{N1}=112$  К и  $T_{N2}=70$  К, фазовый характер которых подтвержден измерениями теплоемкости, которые обнаружили две  $\lambda$ -аномалии (Рисунок 1.34) [123]. Со стороны низких температур имеется небольшое плечо при  $T_f=40$  К, которое связывается с присутствием слабого ферромагнетизма, на что указывает появление петли гистерезиса на кривых  $M(H)$  при  $T > 40$  К (Рисунок 1.35).

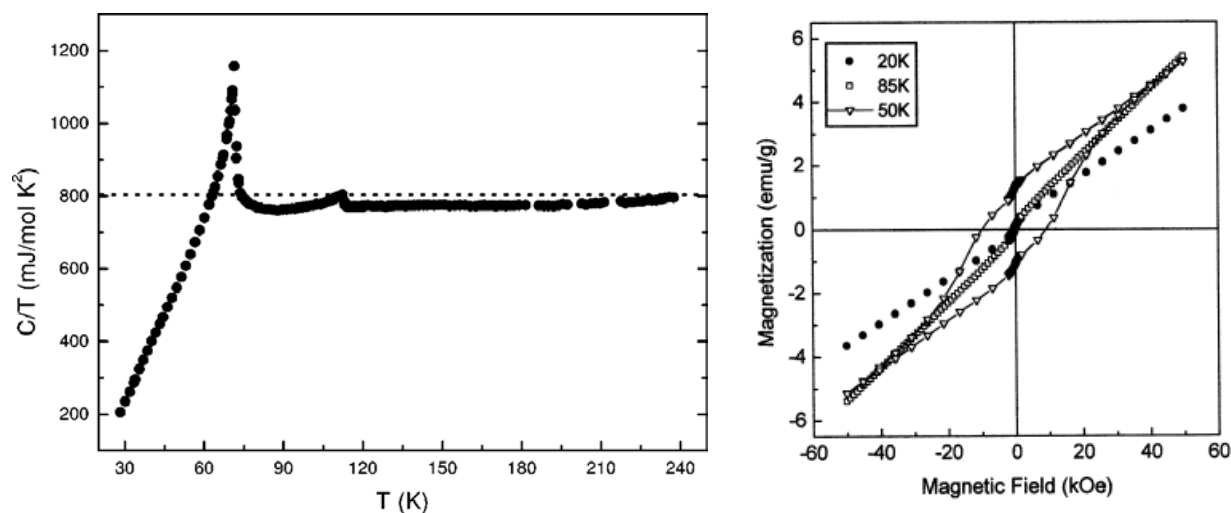




Рисунок 1.34 Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  [123].

Рисунок 1.35 Полевые зависимости намагниченности  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , измеренные при  $T=20, 50$  и  $85$  К [115].

При температурах  $T < 40$  К теплоемкость  $C/T$  убывает по квадратичному закону  $\sim T^2$ . Авторы связали такое поведение с наличием 2D антиферромагнитных магнонов с законом дисперсии

$$\hbar\omega_k = \sqrt{\Delta^2 + Dk^2}, \quad (1.27)$$

$k$ -волновой вектор. Квадратичная зависимость возникает при условии  $k_B T \gg \Delta$ , где  $\Delta$ -щель в спектре возбуждений спиновых волн. При  $k_B T \ll \Delta$  теплоемкость является термически активированной и пропорциональна  $\exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right)$ .

Для  $k_B T \gg \Delta$  теплоемкость определяется выражением

$$C_V = \frac{\partial(E/N)}{\partial T} \approx \frac{7.2k_B^3}{2\pi D\left(\frac{N}{A}\right)} T^2 = \alpha T^2 \quad (1.28)$$

$E/N$  - полная энергия на моль,  $N/A$  - число магнитных ионов на единицу площади внутри двумерных единиц или стенок. Постоянная  $\alpha$  определяется экспериментально. Для  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$   $\alpha=16.1$  мДж/моль  $\text{K}^3$ , что соответствует спин-волновой жесткости  $D = 60.8 \cdot 10^{46}$  эрг $^2$ см $^2$ . Используя выражение

$$\sqrt{D} = zJSa, \quad (1.29)$$

$S = 5/2$ ,  $z = 3$ ,  $a = 3 \cdot 10^8$  см, была сделана оценка величины обменного интеграла в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$   $J/k_B = 2.1$  К. Температурно независимый терм  $C_V = \gamma T$  определен равным  $\gamma = 773$  мДж/моль  $\text{K}^2$ .

Измерения намагниченности обнаружили интенсивный максимум вблизи  $T_{N2}=70$  К (Рисунок 1.36а) [115, 117]. При  $T_{N2} < T < T_r$  намагниченность линейно зависит от приложенного магнитного поля. Раскрытие петли гистерезиса и некомпенсированный магнитный момент  $0.1 \mu_B/\text{f.u.}$  были приписаны установлению ферромагнитного порядка при  $T_{N2}$  (Рисунок 1.35). И хотя, измерения теплоемкости и экспериментальные данные по мессбауэровской

спектроскопии (Рисунок 1.36b) четко указывали на установление дальнего магнитного порядка при  $T_{N1} = 112$  К каких-либо особенностей на кривых  $M(T)$  обнаружено не было. Таким образом, было высказано предположение, что  $Fe_3VO_5$  претерпевает серию магнитных трансформаций из парамагнитного состояния в антиферромагнитное (AFM1) при  $T_{N1}$ , далее в ферримагнитное (Ferri) или слабоферромагнитное (WF) при  $T_{N2}$  и, в заключение, в антиферромагнитное состояние (AFM2) при  $T_r=40$  К.

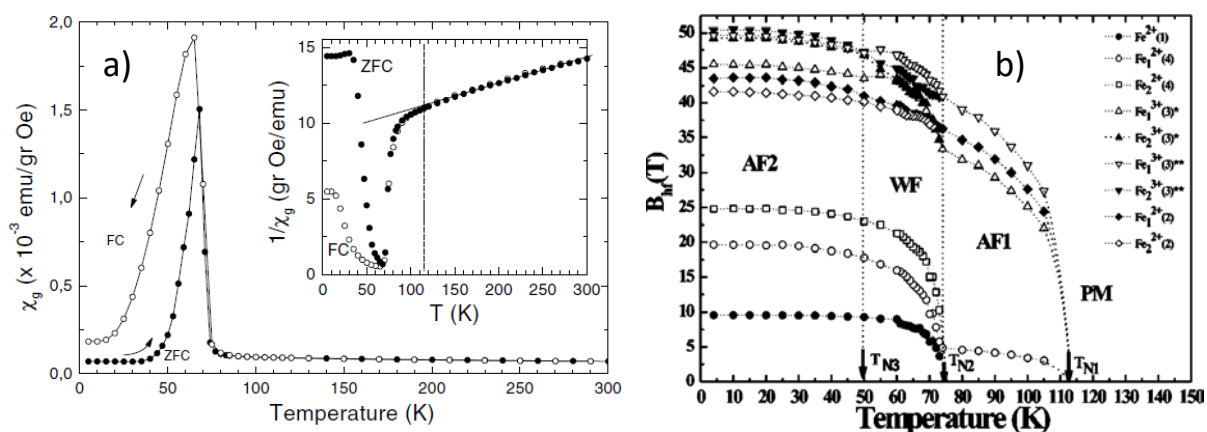


Рисунок 1.36 а)  $dc$  Намагниченность  $Fe_3VO_5$ , измеренная в режимах FC и ZFC в поле  $H=1$  кОе. На вставке температурная зависимость обратной восприимчивости [117]. б) Температурная зависимость сверхтонкого поля. PM, AF1, WF, AF2 означают парамагнитная, антиферромагнитная 1, слабо-ферромагнитная и антиферромагнитная 2 фазы [118].

Магнитная структура  $Fe_3VO_5$  была решена методом нейтронной дифракции на порошке в работах Дж. Атфилд [124] и П. Бордэ [125]. В первом случае измерения выполнены при  $T = 5$  К, во втором – в температурном интервале  $T=5-120$  К. В обоих работах установлено двухэтапное упорядочение магнитных моментов. При  $T_{N1} = 112$  К моменты ионов железа в спиновой лестнице M4-M2-M4 испытывают упорядочение вдоль  $b$ -оси. При  $T_{N2} = 74$  К моменты в лестнице M3-M1-M3 упорядочиваются вдоль  $a$ -оси (Рисунок 1.37а). Магнитные моменты ионов  $Fe^{2+}$ , принадлежащие кристаллографической позиции 2a или 4g (M1 или M3) связаны ферромагнитно, формируя ферромагнитные цепочки вдоль  $c$ -оси.

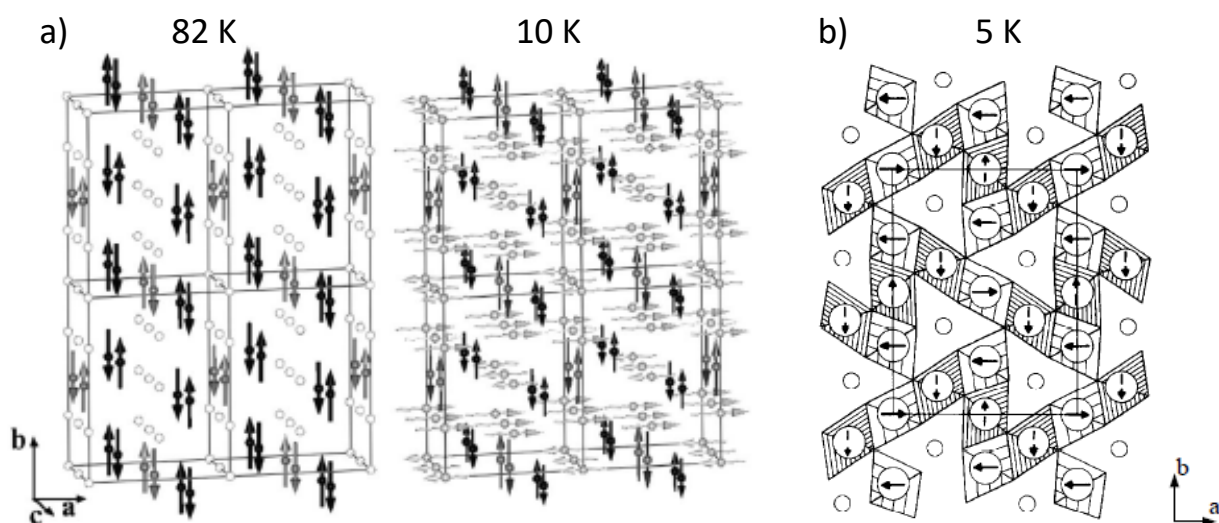
Связь по рангу - антиферромагнитная  $M3(\uparrow)$ - $M1(\downarrow)$ - $M3(\uparrow)$ . Моменты в позициях 2b или 4h ( $M2$  или  $M4$ ) связываются антиферромагнитно вдоль  $c$ -оси (антиферромагнитные цепочки), связь по рангу - ферромагнитная  $M4(\uparrow)$ - $M2(\uparrow)$ - $M4(\uparrow)$ . Согласно модели, предложенной в работе [124] моменты в позициях 2b и 4h формируют антиферромагнитные цепочки вдоль  $c$ -оси и связываются антиферромагнитно по рангу  $M4(\uparrow)$ - $M2(\downarrow)$ - $M4(\uparrow)$  (Рисунок 1.37b). Величины магнитных моментов приведены в Таблице 1.11.

Таблица 1.11 Магнитные моменты  $Fe_3VO_5$ , определенные из измерений нейтронной дифракции [125].

Magnetic structure at $T=82$ K			
Atom	$M_x$	$M_y$	$M_z$
Fe2	0	2.3(1)	0
Fe4a	0	2.3(2)	0
Fe4b	0	2.4(2)	0

Magnetic structure at $T=10$ K			
Atom	$M_x$	$M_y$	$M_z$
Fe1	3.3(2)	0	0
Fe2	0	3.9(1)	0
Fe3	4.0(1)	0	0
Fe4a	0	2.74(7)	0
Fe4b	0	2.74	0



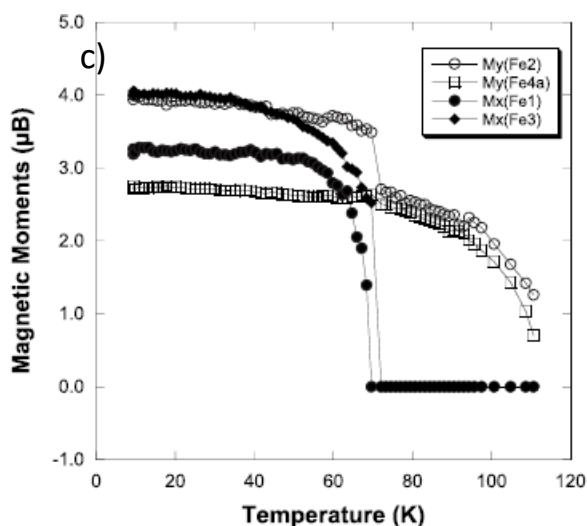


Рисунок 1.37 Магнитная структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  по данным нейтронной дифракции а)  $T = 82$  и  $10$  К [125] и б)  $T = 5$  К [124]. в) Температурная эволюция магнитных моментов [125].

Как видно из Таблицы 1.12 и Рисунка 1.37с упорядочение магнитных моментов в лестницах происходит почти независимо и ортогонально. При такой ориентации магнитных моментов слабовыраженная аномалия, связанная с антиферромагнитным переходом при  $T_{N1}$  может быть обнаружена только при прецизионных измерениях во внешнем магнитном поле, направленном вдоль  $b$  или  $c$ - осей. В любом другом направлении вклад от растущего ферромагнитного момента будет доминировать. Вероятно, именно этот факт является причиной того, что высокотемпературная аномалия долгое время не наблюдалась в магнитных измерениях. Интересно, что детальные исследования направлений анизотропии намагниченности различных фаз в этом широко изученном соединении до настоящего времени не были выполнены, поскольку измерения проводились на случайно порошках или наборах случайно ориентированных кристаллов.

В работе [A23] методом магнитометрия вращения образца мы впервые наблюдали магнитную аномалию, связанную с антиферромагнитным упорядочением моментов в спиновой лестнице M4-M2-M4. Для эксперимента использовался один монокристалл  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  правильной формы, предварительно

ориентированный с помощью монокристалльного дифрактометра. Измерения выполнены при ориентации внешнего поля вдоль трех ортогональных кристаллографических направлений ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Сигнал намагниченности вдоль  $c$ -оси на два порядка ниже сигнала в  $ab$ -плоскости, указывая на то, что данная ось является направлением трудного намагничивания. Температурный интервал измерений можно разделить на четыре области: 1) парамагнитная фаза (PM),  $T > T_{N1}=112$  К; 2) антиферромагнитная (AFM1),  $T_{N2} < T < T_{N1}$ ,  $T_{N2} = 70$  К; 3) ферримагнитная фаза (Ferri),  $T_r < T < T_{N2}$ ,  $T_r = 40$  К; 4) антиферромагнитная (AFM2),  $T < T_r$ . В интервале температур  $T > T_r$  намагниченность, измеренная в направлении  $a$ -оси ( $M_a$ ), превосходит таковую, измеренную вдоль  $b$ -оси ( $M_b$ ), свидетельствуя о том, что  $a$ -ось является направлением легкого намагничивания. Намагниченности, измеренные вдоль  $a$ - и  $b$ -осей в поле 50 кОе, показывают процесс компенсации магнитных моментов (Рисунок 1.38а). Антиферромагнитный переход при  $T_{N1}$  проявляется слабой аномалией на кривой  $M_b(T)$ , тогда как переход при  $T_{N2}$  показывает пик на обеих кривых намагничивания  $M_a(T)$  и  $M_b(T)$ , что согласуется с установлением ферримагнитного состояния. Ниже  $T_{N2}$  намагниченность  $M_a(T)$  уменьшается вследствие прогрессивной компенсации подрешеток намагниченностей Fe1 и Fe3. При  $T = T_r$   $M_a(T) = M_b(T)$  и анизотропия становится типа «легкая плоскость» ( $ab$ -плоскость). Ниже этой температуры (AFM2 фаза),  $b$ -ось является направлением легкого намагничивания, т.е. ортогонально тому, что было в AFM1 и Ferri фазах. На Рисунке 1.38b показаны зависимости намагниченности  $M(\theta, T)$ , измеренные в  $ab$ -плоскости при вращении кристалла вокруг  $c$ -оси. В AFM, также как в Ferri фазах направление  $[100]$  является направлением легкого намагничивания. Ниже  $T_{N2}$  направление  $[010]$  становится легким, указывая на смену направления магнитной анизотропии.

Трансформация магнитного состояния четко прослеживается и на изотермах намагниченности, измеренных вдоль  $a$ -оси (Рисунок 1.39). Линейная зависимость кривой  $M(H)$  при  $T = 90$  К является признаком антиферромагнитного состояния (AFM1). При  $T = 65$  К возникает некомпенсированный магнитный

момент и раскрытие петли гистерезиса, что указывает на установление ферримагнитного состояния, связанного с упорядочением магнитных моментов подрешеток Fe1 и Fe3 (Ferri фаза). В интервале  $T < T_{N2}$  наблюдается трансформация петли гистерезиса (коэрцитивное поле растет, остаточная намагниченность уменьшается) и, в результате, при  $T = 25$  К происходит «схлопывание» петли, зависимость  $M(H)$  принимает линейный вид, характерный для антиферромагнетика (AFM2). Угол наклона кривой  $M(H)$  в области высоких полей позволяет определить величину магнитной восприимчивости  $\chi_{AFM}(T)$  (вставка к Рисунку 1.39).

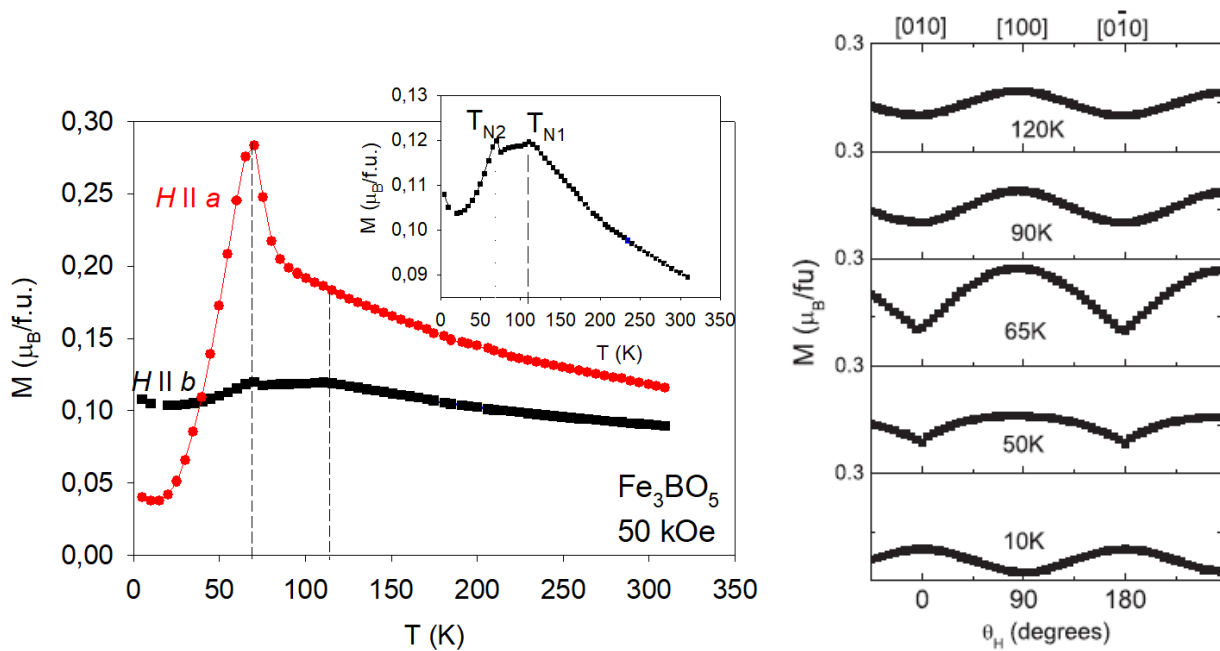


Рисунок 1.38а) Температурные зависимости намагниченности  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  при направлениях поля вдоль  $a$ - и  $b$ -осей. На вставке показана аномалия при  $T_{N1}$  в увеличенном масштабе. б) Проекция намагниченности в направлении приложенного поля при вращении образца вокруг  $c$ -оси,  $H=50$  kOe [A23].

Температурная зависимость  $\chi_{AFM}(T)$  типична для антиферромагнитной системы, измеренной в направлении параллельно оси антиферромагнетизма. Температура упорядочения соответствует наибольшему углу наклона кривой  $\chi_{AFM}(T)$  и совпадает с  $T_{N2}$ . Поскольку только ниже этой температуры моменты подрешеток Fe1 и Fe3 становятся отличными от нуля, как это наблюдается с

помощью NPD [125], можно утверждать, что эти подрешетки являются источником АФМ восприимчивости вдоль  $a$ -оси. Эта интерпретация также согласуется с выводом, полученным из мессбауэровской спектроскопии [119], что подрешетки Fe1 и Fe3 не упорядочиваются на  $T_{N1}$ , хотя на Fe3 присутствует некоторая поляризация от переносимого поля упорядоченных подрешеток. Таким образом, подрешетки Fe1 и Fe3 имеют порядок только ниже  $T_{N2}$ .

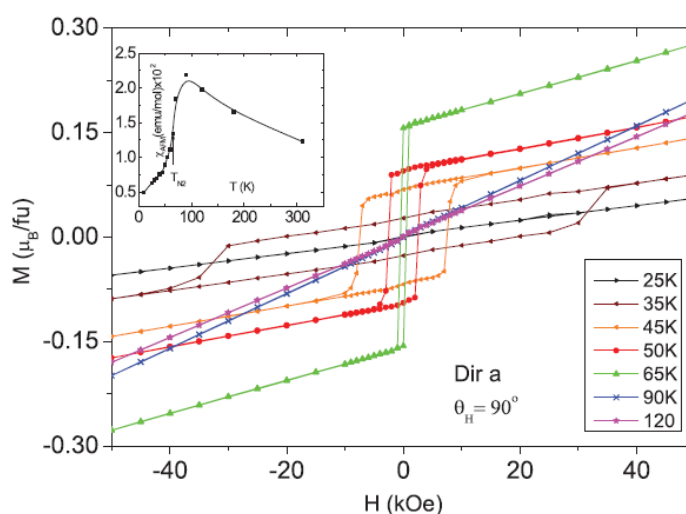


Рисунок 1.39 Изотермы намагниченности  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , измеренные в направлении  $\mathbf{H} \parallel a$ . Вставка: температурная зависимость магнитной восприимчивости в направлении  $a$ -оси, определенная как высокполевоый наклон кривой  $M(H)$ . Стрелкой показан ферромагнитный переход  $T_{N2}$  [A23].

#### 1.4.4. Теоретические исследования электронной структуры $\text{Fe}_3\text{VO}_5$

Теоретические исследования магнитной и электронной структур  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  выполнены в ряде работ [126-137]. Расширенным методом Хюккеля было изучено влияние поля лигандов (первая координационная сфера) и ионов Fe (вторая координационная сфера) на зарядовые состояния металлических ионов в позициях 2a, 2b, 4g, 4h [126]. Основываясь на одноэлектронном теоретическом подходе, делается вывод о необходимости учета Fe-Fe взаимодействия для описания зарядового состояния ионов Fe. Сильные  $d_{\sigma^-} - d_{\sigma}$  взаимодействия в димерах Fe2-Fe4 вызывают расщепление  $t_{2g}$  зоны, приводя к потере электронов и

последующему увеличению положительных зарядов на этих узлах. Трехатомное взаимодействие Fe4-Fe2-Fe4 объясняет более высокий донорный характер Fe2 по сравнению с Fe4. Электронный заряд в основном переносится на ион кислорода O2, который связывает Fe2 и Fe4. Ионы Fe1 и Fe3 не вносят вклад в  $\sigma$ - $\sigma^*$ -расщепление.

В работе [127] показано, что октаэдрические искажения в спиновой лестнице Fe4-Fe2-Fe4, образованной сильно взаимодействующим трехатомными комплексами  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ , приводят к смешиванию  $z^2$  и  $x^2-y^2$  с уз орбиталями ( $\sigma$ - $\pi$ ) и появлению щели на 0.22 eV выше уровня Ферми. Хотя расчет показывает металлическое состояние для 3D кристалла, это приводит к локализации заряда внутри 1D структуры. Авторы заключают, что изменение энергии активации обнаруженное экспериментально вблизи структурного перехода  $T_{st}$  (высокий энергетический барьер для прыжков электронов) связано с размерным эффектом 3D-1D.

Позднее, в рамках этого же метода был выполнен анализ спиновых димеров и рассчитаны энергии спин-орбитального взаимодействия  $\langle \Delta \epsilon \rangle$  [128]. Оксидное состояние +2 было приписано ионам Fe1, Fe2, Fe3 и +3 иону Fe4. Обнаружено, что структурный фазовый переход существенно изменяет спиновые обменные взаимодействия в подрешетке Fe4a-Fe2-Fe4b. Взаимодействие Fe2-Fe2 лишь незначительно снижается (Таблица 1.12). Однако внутритриадные взаимодействия Fe4b-Fe2, а также внутрцепочечные взаимодействия Fe4a-Fe4b сильно уменьшаются, в то время как взаимодействие Fe4a-Fe2 становится значительно сильнее. Именно это взаимодействие отвечает внутридимерному обмену. В результате, спиновая лестница Fe4a-Fe2-Fe4b представляет собой симметрично разветвленные линейные антиферромагнитные цепочки, состоящие из пар Fe2-Fe4a (Рисунок 1.40).



Таблица 1.12 Энергии спин-орбитального взаимодействия димеров  $\langle \Delta \epsilon \rangle$  (meV) в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , рассчитанные при температурах выше и ниже  $T_{\text{st}}$  [128].

димеры	294 К	144 К
Fe1-Fe3	6.7	6.4
Fe2-Fe2	16.3	15.0
Fe2-Fe4	14.0	
Fe4-Fe4	4.9	
Fe2-Fe4a		30.5
Fe2-Fe4b		2.3
Fe4a-		5.4
Fe4a		
Fe4b-		5.0
Fe4b		

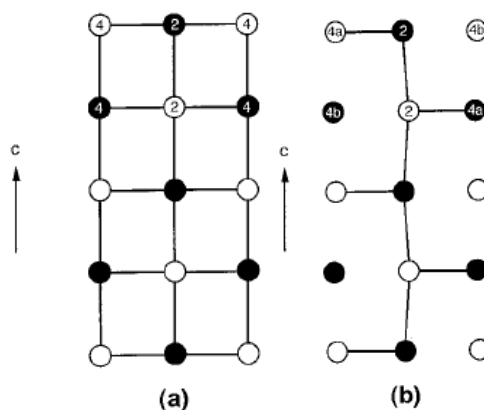


Рисунок 1.40. Сильно взаимодействующие спиновые димеры в лестнице Fe4-Fe2-Fe4. а)  $T > T_{\text{st}}$ , б)  $T < T_{\text{st}}$ . Пустые и заполненные символы означают ионы железа со спином вверх и вниз, соответственно [128].

В работе [129]  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  рассматривается как изолирующая одномерная магнитная система, в которой возникают искажения, создающие волны зарядовой плотности (charge-density waves, CDW). Подобно низкоразмерным металлическим системам, материал испытывает структурную нестабильность, если выигрыш в

магнитной энергии, связанный с образованием синглетных пар соизмерим с изменением упругой энергии из-за димеризации цепи. В  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  каждый ранг димеризуется в направлениях, перпендикулярных оси лестницы. Для димеризованных рангов плотность электронного заряда выше между ближайшими ионами. Электронная конфигурация лестниц соответствует  $2/3$  ионов Fe в валентном состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  и  $1/3$  ионов в состоянии  $\text{Fe}^{2+}$ . Исходя из этого, лестницы рассматриваются как образованные ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с одним экстра-электроном на ранг. В отсутствие димеризации для  $1/3$  заполнения зоны система является металлической (Рисунок 1.41a). Однако, в димеризованной фазе уровень Ферми находится в щели плотности состояний и система является диэлектрической. Искажение лестницы понижает полную электронную энергию, что компенсирует увеличение упругой энергии ( $\propto |\delta|^2$ , где  $\delta$  – атомное смещение) из-за димеризации (Рисунок 1.41b). В случае Fe-людвигита присутствует магнитный вклад к полной энергии за счет антиферромагнитных пар локальных моментов в димеризованных связях, который также понижает энергию системы.

Важным отличием людвигита  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  от систем со спин-пайерлсовским переходом является наличие локальных моментов, принадлежащих ионам Fe, взаимодействующим с CDW. Экситонная неустойчивость из-за связи пустой зоны с полностью заполненной отличает механизм образования CDW в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  от пайерлсовского механизма [129].

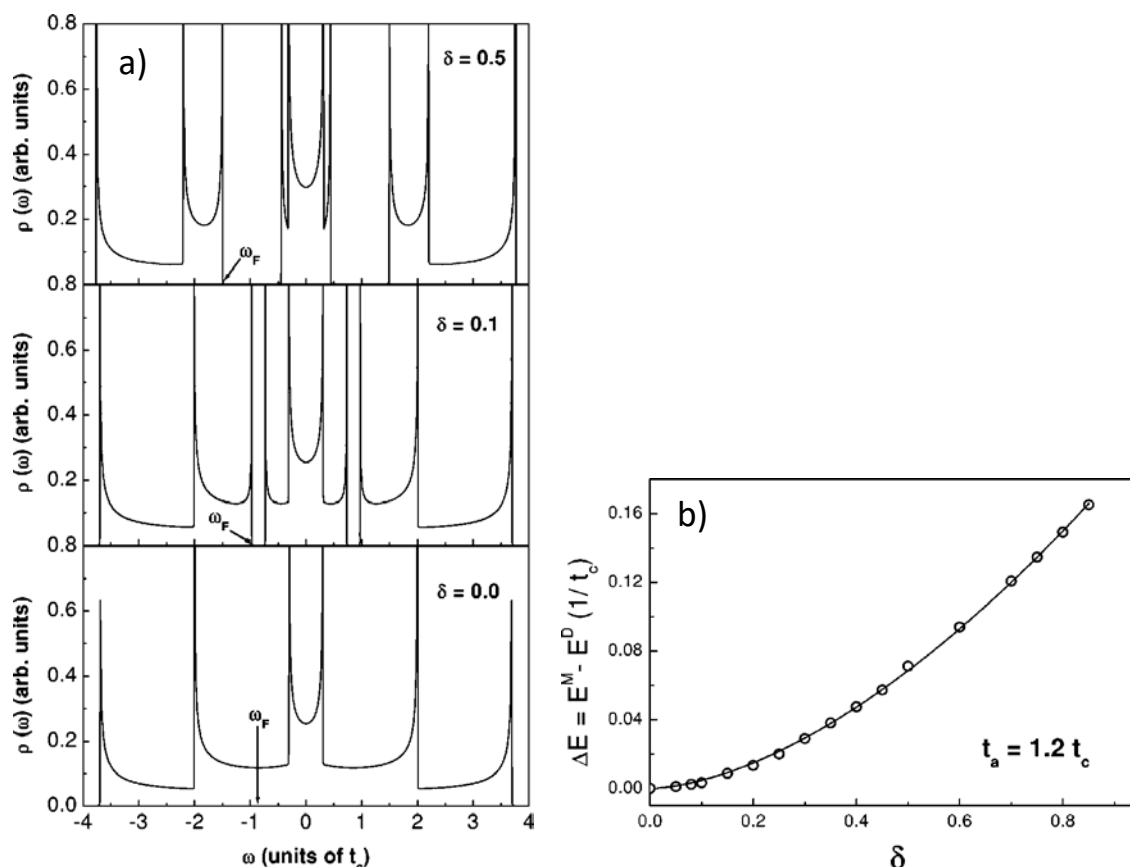





Рисунок 1.41 а) Полная плотность состояний для 3LL в металлической и димеризованной фазах. Позиция уровня Ферми  $\omega_F$  показана на 1/3 заполнения зоны. б) Разность полных энергий в металлической и димеризованной фазах как функция параметра димеризации  $\delta$ . Сплошная линия – обработка зависимостью  $\Delta E = A|\delta|^{5/3}$  [129].

Расчет магнитной структур  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  проведен в рамках теории функционала плотности (DFT) [136]. Используя величины магнитных моментов  $\mu(\text{Fe1}) = (3.3; 0.0; 0.0) \mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe2}) = (0.0; 3.3; 0.0) \mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe1}) = (-4.0; 0.0; 0.0) \mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe4a}) = \mu(\text{Fe4b}) = (0.0; 3.3; 0.0) \mu_B$ , экспериментально найденные в работе [125], авторы рассматривают несколько моделей спиновых конфигураций. Наименьшей энергией обладает неколлинеарная спиновая конфигурация IM1 (Таблице 1.13), которая характеризуется значительным наклоном спина в триаде Fe4-Fe2-Fe4, связанным с вращением момента (Fe4b) в направлении магнитных моментов триады Fe3-Fe1-Fe3. В результате наклона намагниченность на единичную ячейку падает до  $M = (3.82; 0.01; 0.04)$  и согласуется с величиной экспериментально

наблюдаемой в магнитных измерениях [113, 117]. Авторы делают следующие выводы: 1) в димере Fe2–Fe4a существует ферромагнитный порядок, связанный с наибольшим спин-спиновым взаимодействием; 2) имеет место наклон спина Fe4b с поворотом на  $78^\circ$  относительно магнитных моментов димера Fe2–Fe4a; 3) вдоль лестницы спины триад Fe4-Fe2-Fe4 антиферромагнитно упорядочены; 4) спины в триаде Fe3-Fe1-Fe3 антиферромагнитно упорядочены по рангу ( $ab$ - плоскость) и ферромагнитно вдоль лестницы ( $c$ -ось). Энергия  $\sim 800$  meV необходима для того, чтобы димер Fe4a-Fe2 совершил переворот спина с параллельного на антипараллельное выравнивание, показывая, что пара ведет себя как единая стабильная магнитная единица. Таким образом, триада Fe4-Fe2-Fe4 описывается как состоящая из двух почти независимых элементов: сильно связанный ферромагнитный димер  $\mu(\text{Fe4a-Fe2})$ , обладающий малой степенью свободы вращения, и слабо связанный атомный магнитный момент  $\mu(\text{Fe4b})$ , обладающий высокой степенью свободы вращения. В результате спин-спиновых взаимодействий в парах Fe4b-Fe3 происходит поворот спина  $\mu(\text{Fe4b})$ , что, в свою очередь, приводит к снижению объемной намагниченности (Рисунок 1.42).

Таблица 1.13. Модели неколлинеарных спиновых конфигураций,  $\Delta E$  - полная энергия на единичную ячейку, намагниченность в  $\mu_B$ . Оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  совпадают с направлением кристаллографических осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [136].

Input model	(4b 2 4a) (4a 2 4b)	(3 1 3)	spinaxis	$\Delta E$ (meV)	Magnetization (initial) (converged)
IM1	( $\uparrow \uparrow \uparrow$ ) ( $\downarrow \downarrow \downarrow$ )	( $\leftarrow \rightarrow \leftarrow$ ) ( $\leftarrow \rightarrow \leftarrow$ )		0.0	(-18.8, 0.0, 0.0) (3.82, 0.01, 0.04)
IM2	( $\rightarrow \uparrow \uparrow$ ) ( $\downarrow \downarrow \rightarrow$ )	“	“	2.065	(0.0, 0.0, 0.0) (2.76, 0.01, 0.03)
IM3	( $\uparrow \downarrow \downarrow$ ) ( $\uparrow \uparrow \downarrow$ )	“		6.075	(-13.2, 0.0, 0.0) (4.52, 0.24, -0.04)
IM4	( $\downarrow \uparrow \downarrow$ ) ( $\uparrow \downarrow \uparrow$ )	“		2950	(-18,8 0.0, 0.0) (-21.60, -0.23, -0.05)

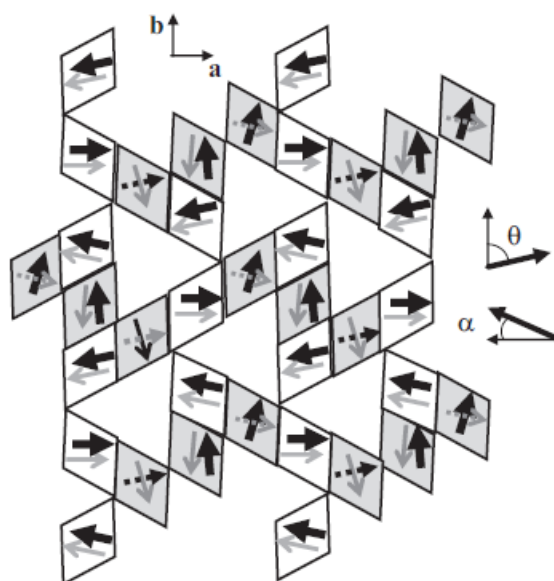


Рисунок 1.42 Магнитная структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , полученная в результате *ab-initio* расчета [136]. Триады  $\text{Fe}_3\text{-Fe}_1\text{-Fe}_3$  и  $\text{Fe}_4\text{-Fe}_2\text{-Fe}_4$  выделены белым и серым цветами, соответственно. Пунктиром показано направление магнитного момента на узле  $\text{Fe}_4\text{b}$ . Черные (серые) стрелки означают направление моментов вверх(вниз) в единичной ячейке  $1 \times 1 \times 2$ .  $\theta$ ,  $\alpha$  – угол вращения спинов в триадах  $\text{Fe}_4\text{-Fe}_2\text{-Fe}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{-Fe}_1\text{-Fe}_3$ , соответственно, по отношению к начальной модели.

#### 1.4.5. Магнитные и электронные свойства $\text{Co}_3\text{VO}_5$

Суммируя представленные литературные данные по исследованию  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , можно заключить, что соединение демонстрирует крайне богатую фазовую диаграмму электронных и магнитных состояний. В связи с этим особый интерес представляют изоструктурные гомометаллические людовигиты такие как  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Mn}_3\text{VO}_5$ , в которых, по аналогии с железным соединением, можно ожидать явлений зарядового упорядочения, волн спиновой плотности и сложного магнитного поведения, связанного с упорядочением различных подсистем.

По имеющимся у нас данным, на сегодняшний день исследование  $\text{Mn}_3\text{VO}_5$  ограничено единственной работой [112], где сообщается о том, что соединение кристаллизуется в ромбической симметрии (пр.гр.  $Pbam(\text{№}55)$ ) с параметрами решетки  $a = 9.260(2)$ ,  $b = 12.415(4)$ ,  $c = 3.0496(7)$ ,  $V = 350.6(2)$ ,  $Z=4$ . Данные о магнитных или других свойствах отсутствуют.

На момент получения нами кобальтового людовигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в литературе имелось несколько публикаций, посвященных синтезу и изучению структуры данного бората [42, 138, 139]. Позднее, возросший интерес к соединению стимулировал структурные исследования при различных температурах, результаты которых отражены в Таблице 1.14.

Таблица 1.14 Параметры решетки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при различных температурах, RT-комнатная температура.

	T (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
[138]	RT	9.275(1)	12.146(1)	3.0265(3)	340.95(6)
[139]	RT	9.2963(2)	11.948(2)	2.9737(6)	330.30(9)
[140]	RT	9.3085(2)	11.9509(2)	2.9667(0)	330.03(1)
[141]	RT	9.3041(3)	11.9414(4)	2.9627(1)	329.168(19)
[141]	105	9.3014(3)	11.9317(4)	2.95870(1)	328.361(19)
[142]	2	9.317(3)	11.950(4)	2.9646(7)	330.00(6)

Надо сказать, что исследование кобальтового людовигита сопровождалось тесной конкуренцией и пересечением результатов разных групп. Впервые магнитное и электронное состояние  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  было установлено нами [140]. Следом, в работе [141] исследована кристаллическая структура при низких температурах и не выявлено структурных переходов до  $T = 105$  К. Измерения статической намагниченности, динамической магнитной восприимчивости и теплоемкости, выполненные на случайно ориентированных монокристаллах, показали один магнитный фазовый переход при  $T = 42$  К (результаты согласуются с полученными нами [140]) (Рисунки 1.43-1.46). Отсутствие частичного (поэтапного) магнитного упорядочения коррелирует с отсутствием структурных трансформаций и димеризации заряда.

Низкотемпературная теплоемкость удовлетворительно описывается зависимостью

$$\frac{c_p}{T} = \gamma + \beta T^2, \quad (1.30)$$

где  $\gamma$  - температурно независимый терм, свидетельствуя о том, что теплоемкость при низких температурах обусловлена упругими фоновыми возбуждениями. Коэффициент  $\beta$  может быть использован для определения температуры Дебая:

$$\theta_D^3 = \frac{234R}{\beta}, \quad (1.31)$$

где  $R$ - универсальная газовая постоянная. Авторы указывают, что полученная таким образом температура Дебая для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$   $\theta_D=140$  К довольно низкая для боратной структуры, обладающей жестким каркасом химических связей В-О, но согласуется со структурным переходом, наблюдаемым в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , который требует появления мягких упругих мод.

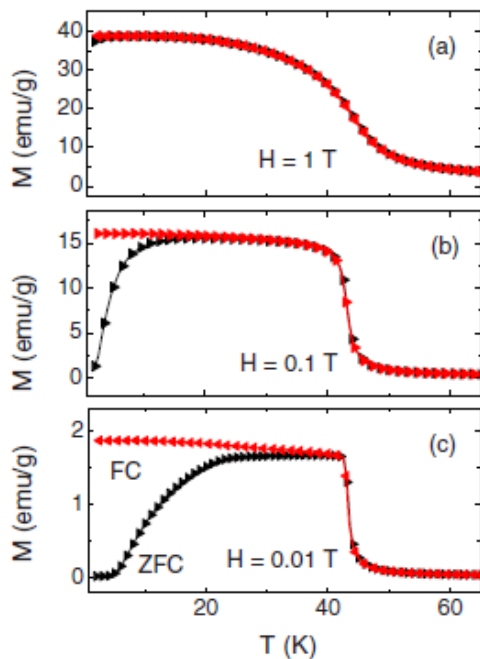


Рисунок 1.43 *dc* намагниченность  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  как функция температуры, во внешнем поле  $H=0.01, 0.1, 1.0$  Т [141].

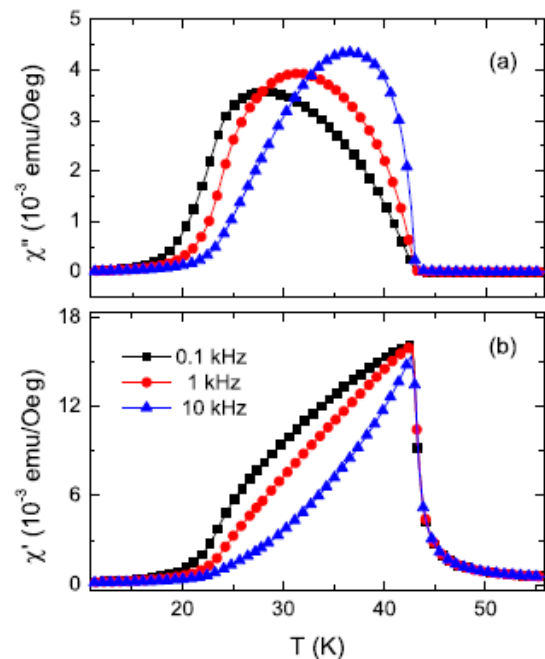


Рисунок 1.44 Динамическая магнитная восприимчивость  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [141].

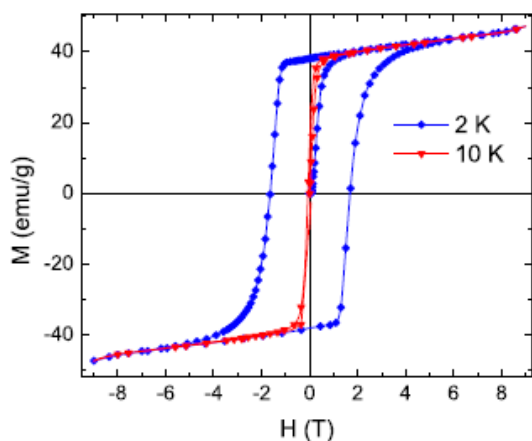


Рисунок 1.45 Изотермы намагниченности  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при  $T=2$  и  $10$  К [141].

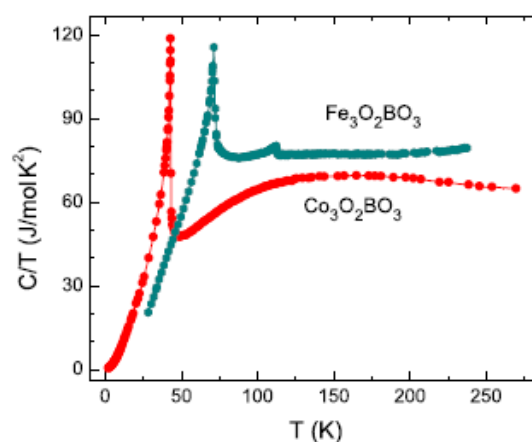


Рисунок 1.46 Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [141].

Несмотря на высокое электрическое сопротивление при комнатной температуре и явное полупроводниковое поведение  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [140], авторы работы [141] приписали параметр  $\gamma(H=0) = 3.30 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$  и  $\gamma(H=9 \text{ T}) = 3.48 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$  электронам проводимости, возникающим в спиновой лестнице  $\text{Co}4\text{-Co}2\text{-Co}4$ . Величина магнитной энтропии, выделяющейся в точке магнитного перехода, найдена равной  $\Delta S(T_N) = 13.7 \text{ J}/(\text{mol K})$ , что значительно ниже ожидаемой для упорядочения двух ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ) и одного иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $S=2$ ) ( $\Delta S=36.43 \text{ J}/(\text{mol K})$ ) на формульную единицу.

Анализ высокотемпературной части магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) дал следующие параметры  $\mu_{\text{eff}} = 4.16 \mu_B/\text{Co}$ ,  $\theta = -25 \text{ K}$ . И хотя, температура магнитного перехода уменьшилась только  $\sim 2$  раза по сравнению с  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , температура Кюри-Вейсса в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в двадцать раз меньше таковой, найденной в железном людовигите. Последнее указывает на явное ослабление антиферромагнитных взаимодействий в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

Таким образом, первые исследования  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , выполненные в 2007-2008 г.г. [140, 141], обнаружили кардинальное отличие структурных, магнитных и электронных свойств кобальтового оксибората от его железного аналога.



Соединение не демонстрирует структурного перехода и связанного с ним зарядового упорядочения, является изолятором при низких температурах и показывает только один магнитный переход. С этого момента, была сформулирована основная проблема физики людвицитов - объяснение природы и механизмов формирования магнитных и электронных состояний в двух изоструктурных соединениях, поиск причин столь разного физического поведения.

В этом случае, логичным подходом является последовательное замещение ионов Со ионами Fe или другими магнитными и немагнитными ионами с целью исследования роли каждой из подсистем (двухвалентной и трехвалентной) в формировании магнитного и электронного состояния. Такой подход становится самостоятельным направлением исследования и включает синтез и изучение гетерометаллических людвицитов. В течение нескольких лет был получен ряд новых кобальтсодержащих оксиборатов, изучены их магнитные и электронные свойства. Подробный анализ состояния исследований в этой области приведен в Разделе 1.4.6 и §3.2-3.4 настоящей работы.

Знание магнитной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  могли бы помочь в решении данной проблемы. Эксперименты по нейтронной дифракции на порошке  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  были выполнены при  $T = 2$  К [142]. Дифракционные пики совпадают с теми, что рассчитаны для ромбической решетки с группой кристаллической симметрии  $R\bar{3}m$ . Магнитные рефлексы индексированы внутри единичной ячейки с магнитным вектором  $k = 0, 0, 0$ . Для данной пространственной группы возможны восемь неприводимых представлений, из которых только нечетные неприводимые представления  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7$  возможны для упорядочения на всех симметрийно неэквивалентных узлах решетки. Среди них неприводимое представление  $\Gamma_5$  наилучшим образом описывает экспериментальные данные ( $R_{\text{mag}} = 8.6$  %). Согласно этому неприводимому представлению магнитные моменты в позициях 2a и 4g (Co1 и Co3, соответственно) имеют компоненты в  $ab$ -плоскости и направлены преимущественно вдоль  $b$ -оси. Магнитные моменты Co1 и Co3 противоположно направлены, указывая на антиферромагнитную связь в триаде

Co3(↑)-Co1(↓)-Co3(↑). Моменты в позициях 2d и 4h (Co2 и Co4, соответственно) также имеют компоненты в  $ab$ -плоскости с преимущественной ориентацией вдоль  $b$ -оси. Представление  $k = 0, 0, 0$  предполагает ферромагнитное упорядочение моментов в цепочках Co1, Co2, Co3 или Co4 вдоль  $c$ -оси.

Важный экспериментальный факт заключается в том, что в то время как магнитные моменты в позициях Co1, Co2 и Co3 имеют величины характерные для ионов  $Co^{2+}$  в высокоспиновом состоянии (HS,  $t_{2g}^5 e_g^2$ ,  $S=3/2$ )  $M = 3.6, 3.1, 3.8 \mu_B$ , соответственно, момент в позиции Co4, занятой ионом  $Co^{3+}$ , значительно подавлен ( $M(Co4) = 0.5 \mu_B$ ). Его величина сравнима с наведенными магнитными моментами для немагнитных ионов и на порядок меньше, чем в других позициях кобальта. На основании этого, авторы делают предположение о том, что ион  $Co^{3+}$  в позиции 4h находится в низкоспиновом состоянии (LS,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ,  $S=0$ ) (Таблица 1.15).

Таблица 1.15 Магнитные моменты ( $\mu_B$ ) в людвигите  $Co_3VO_5$ , определенные методом нейтронной дифракции при  $T = 2$  К [142].

Atom (Wyckoff positions)	$M_x$	$M_y$	$M_z$	$M$
Co4 (4h)	-0.5(1)	-0.1(1)	0	0.5
Co3 (4g)	1.7(1)	3.38(8)	0	3.8
Co2 (2d)	0.4(2)	3.06(9)	0	3.1
Co1 (2a)	1.2(1)	-3.4(1)	0	3.6

Результирующая магнитная структура  $Co_3VO_5$  показана на Рисунке 1.47. В пересчете на ион кобальта такая спиновая конфигурация дает момент  $1.4 \mu_B$ . Кроме того, спиновая конфигурация отражает наличие сильной анизотропии типа легкая ось ( $b$ -ось) и полностью согласуется с результатами магнитометрии вращения образца, полученными нами в работах [A4 – A6], которые подробно описаны в настоящей работе (Глава 3). Таким образом, предположения о ферромагнитном порядке и направлении оси легкого намагничивания, сделанные

нами по результатам магнитных измерений монокристаллов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , впоследствии полностью подтвердилось методом нейтронной дифракции.

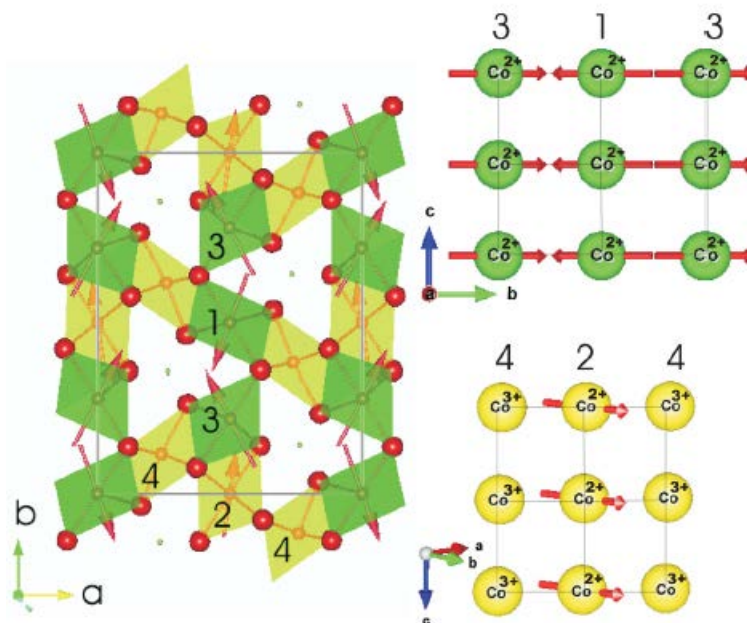


Рисунок 1.47 Магнитная структура  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  по данным нейтронной дифракции при  $T=2$  К. Зеленым и желтым цветом показаны спиновые лестницы  $\text{Co}_3\text{-Co}_1\text{-Co}_3$  и  $\text{Co}_4\text{-Co}_2\text{-Co}_4$ , соответственно [142].

Очевидно, что различия в магнитных структурах  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  связаны с крайними узлами в триаде  $\text{Co}_4\text{-Co}_2\text{-Co}_4$ . Низкоспиновое состояние иона  $\text{Co}^{3+}$  на узле  $\text{Co}_4$  является ключевой особенностью, поскольку оно блокирует как образование ферромагнитной диады  $\text{Co}_2\text{-Co}_4$ , так и структурный переход, подтверждая сильную взаимосвязь между электронной и фононной подсистемами в гомометаллических людвигитах.

Расчеты электронной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  из первых принципов в теории функционала плотности (DFT) показали, что димеризация является следствием подавления спин-спиновых взаимодействий, но не спин-орбитального взаимодействия [143]. В результате угловой момент  $L$  такой смешанной системы не полностью заморожен. Спин-орбитальная связь проявляется в энергетическом масштабе  $k_B T \sim 40$  К и управляет порядком низколежащих состояний. Магнитная структура, полученная в рамках DFT расчета, показана на Рисунке 1.48.

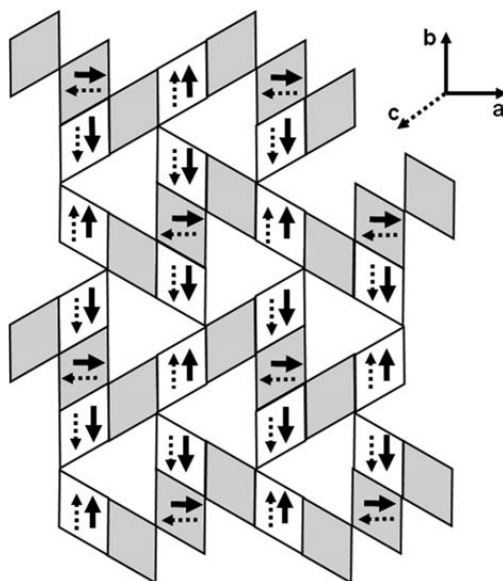


Рисунок 1.48 Магнитная структура  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  для ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $2c$ ). Немагнитный ион  $\text{Co}^{3+}$  показан отсутствием стрелки на узле  $\text{Co}4$ . Для узлов  $\text{Co}1$ ,  $\text{Co}2$ ,  $\text{Co}3$  магнитный момент в направлении  $c$   $\mu_z < 0.1 \mu_B$ . Триады  $\text{Co}4\text{-Co}2\text{-Co}4$  и  $\text{Co}3\text{-Co}1\text{-Co}3$  показаны серым и белым цветом, соответственно. Пунктирными и сплошными стрелками обозначены направления моментов сдвинутые по  $c$ -оси [143].

Поиски зарядового упорядочения и спинового кроссовера в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  выполнены в работах [144,145]. Аппроксимация законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) магнитной восприимчивости в интервале  $T > 300$  К дает температуру  $\theta = -128$  К и постоянную Кюри  $C = 8.91$  emu K/mol/f.u., что соответствует эффективному магнитному моменту  $\mu_{\text{eff}} = 4.87 \mu_B/\text{Co}$  (Рисунок 1.49) [144]. Полученная величина момента значительно больше ожидаемой в случае низкоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ . Величина момента, определенная в интервале 150-250 К равна  $4.21 \mu_B$ , откуда авторы делают вывод, что при температурах  $T < 300$  К соединение испытывает постепенный кроссовер спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  подобно  $\text{LaCoO}_3$  [146].

Два последовательных резких электронных перехода наблюдались при  $\sim 475$  и  $495$  К при измерениях теплового потока и электропроводности (Рисунок

1.50a,b). Аномалии параметра решетки обнаружены также вблизи 500 К (Рисунок 1.50c). Наблюдаемые переходы интерпретируются в рамках двухступенчатой делокализации дырки  $\text{Co}^{3+}$ . Между двумя переходами кристалл выделяет (поглощает) тепло при нагревании (охлаждении). Это выделение (поглощение) тепла может быть связано с образованием поперечных связей между лестницами. Поскольку измерения рентгеновской дифракции выполнены на порошке, невозможно определить конкретное пространственное распределение заряда  $\text{Co}$  в фазах выше переходов при  $\sim 475$  и  $495$  К. Тем не менее, основываясь на данных электропроводности, авторы делают выводы о том, что состояние непосредственно выше  $\sim 475$  К демонстрирует повышенную проводимость в направлении  $c$ , что указывает на повышенную вероятность прыжков электронов или дырок между эквивалентными кристаллографическими позициями на разных ступенях лестницы. Дальнейшее нагревание выше  $\sim 495$  К, по-видимому, ухудшает проводимость вдоль  $c$ , что связано с делокализацией квазичастиц внутри ступенек в плоскости  $ab$  и может привести к истощению прыжков между различными ступенями вдоль  $c$ . Более высокотемпературный переход увеличивает разнообразие кристаллографических позиций, возможно занятых ионами  $\text{Co}^{3+}$ , не приводя к увеличению проводимости в направлении  $c$ .

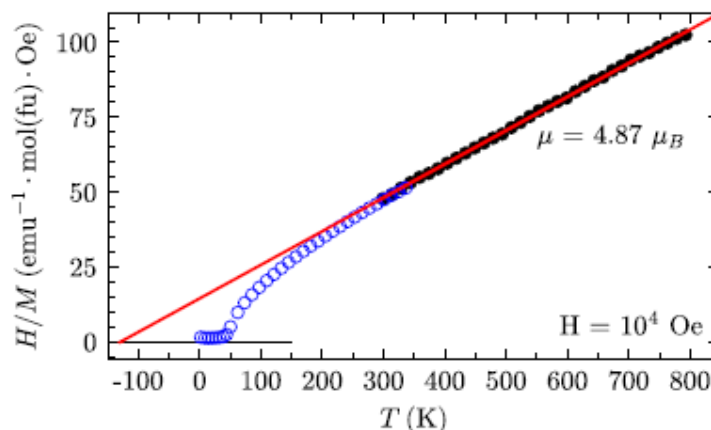


Рисунок 1.49 Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Прямая линия – аппроксимация законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) [144].

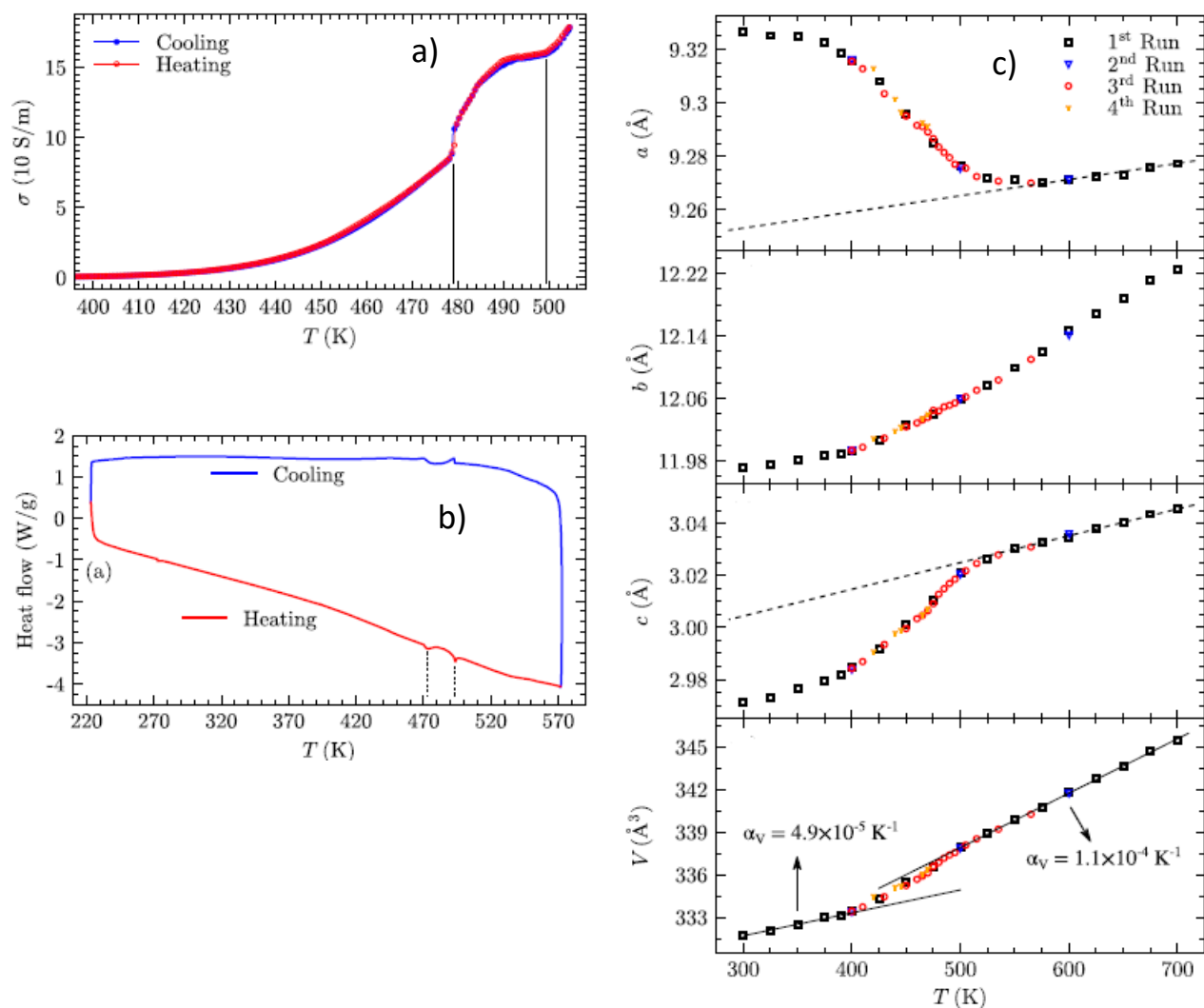


Рисунок 1.50 а) Температурная зависимость электропроводности, б) теплового потока, с) параметров решетки и объема единичной ячейки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [144].

Этой же научной группой позднее выполнено исследование локальной кристаллической структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , используя рентгеновскую дифракцию на монокристалле [145]. Результаты работы в некоторой степени пересекаются с результатами нашего исследования [A27]. Хотя, обе работы датируются 2021 г, приоритет в получении структурных результатов принадлежит нам. Подробное описание этого необычного эксперимента дано в §2.3, обсуждение результатов проведено в разделе 3.1.8.

Возвращаясь к обзору литературных данных, заметим, что кристаллическая структура  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  была решена в деталях в нескольких температурных точках выше и ниже комнатной температуры [145]. Были определены межионные

расстояния на отдельных узлах Co1-O<sub>j</sub>, Co2- O<sub>j</sub>, Co3- O<sub>j</sub>, Co4- O<sub>j</sub> (j=1-5) и построены их температурные зависимости (Рисунок 1.51a). При температурах  $T < 300$  К, межионные расстояния не показывают заметного изменения с температурой, расстояние  $\langle \text{Co4-O} \rangle \approx 1.95 \text{ \AA}$  значительно меньше, чем на других узлах  $\langle \text{Co1-O} \rangle = 2.10 \text{ \AA}$ ,  $\langle \text{Co2-O} \rangle \approx \langle \text{Co3-O} \rangle = 2.08 \text{ \AA}$ , согласуясь с представлением о том, что данный узел занят ионами меньшего радиуса. В интервале температур  $370 \text{ К} < T < 500 \text{ К}$  расстояние  $\langle \text{Co4-O} \rangle$  существенно возрастает, что сопровождается значительным уменьшением  $\langle \text{Co2-O} \rangle$  на  $\sim 0.03 \text{ \AA}$ . Этот эффект непосредственно связан с укорочением связей Co2-O5 и Co1-O3 и удлинением всех связей Co4-O<sub>j</sub>, где наибольший вклад вносит связь Co4-O5 (Рисунок 1.51 b и d).

Температурная зависимость фактора Дебая-Волера ( $\sigma^2$ ) в интервале  $T \leq 300 \text{ К}$  удовлетворительно аппроксимируется выражением:

$$\sigma^2(T) = \frac{145.55T}{M\theta_D^2} + \varphi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{36.39}{M\theta_D}, \quad (1.32)$$

где  $M$ - атомная масса, функция  $\varphi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \left[ \frac{x}{\exp(x)-1} \right] dx$ . Температуры Дебая, полученные из подгонки равны  $\theta_D = 416 \pm 6 \text{ К}$ ,  $428 \pm 6 \text{ К}$ ,  $424 \pm 5 \text{ К}$  и  $524 \pm 13 \text{ К}$  для Co1, Co2, Co3 и Co4, соответственно (Рисунок 1.52). В высокотемпературном пределе  $\sigma^2$  всех ионов показывает увеличение по отношению к экстраполяции, для Co4 эта тенденция наиболее выражена. Более низкий  $\sigma^2$  и, соответственно, более высокая  $\theta_D$  для узла Co4 по сравнению с другими позициями Co связан с меньшим расстоянием Co4-O, которое стремится уменьшить амплитуду тепловых колебаний Co4. Атомы кислорода показывают подобное поведение, свидетельствуя о том, что в целом в Co<sub>3</sub>VO<sub>5</sub> при  $T > 300 \text{ К}$  усиливается атомный беспорядок. Аномальное увеличение фактора  $\sigma^2$  наиболее заметно для кислородной позиции O5, которая является именно тем анионом, который соединяет катионы Co2 и Co4 в триаде Co4-Co2-Co4.

Спектры рентгеновского поглощения XANES/EXAFS в Co<sub>3</sub>VO<sub>5</sub>, измеренные на Co(K)-крае при  $T = 125, 300, 573$  и  $873 \text{ К}$  не обнаружили смещения края

поглощения, что указывает на сохранение смешанно-валентного характера ионов кобальта в соединении.

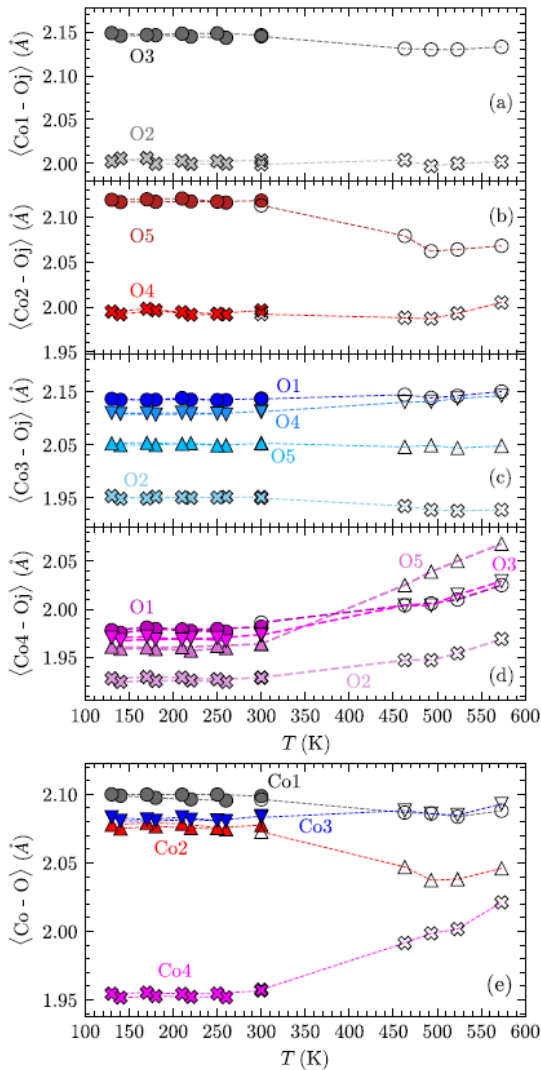


Рисунок 1.51 Длины связей  $Co_i-O_j$  как функции температуры, полученные из измерений рентгеновской дифракции на монокристалле  $Co_3VO_5$  [145].

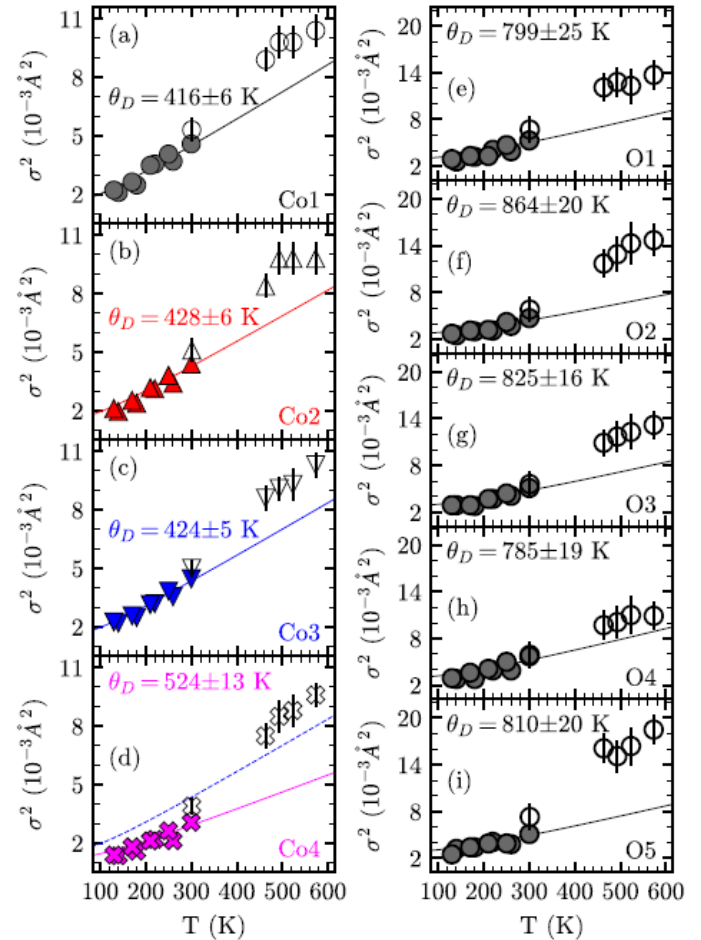


Рисунок 1.52 Фактор Дебая-Воллера для (a)-(d)  $Co_1-Co_4$  и (e)-(i)  $O_1-O_5$ . Прямые линии показывают аппроксимацию данным уравнением 1.32. Заполненные и пустые символы – данные, полученные в низко и высокотемпературном режимах на разных кристаллах [145].

Опираясь, на данные рентгеновской дифракции, спектров комбинационного рассеяния и спектроскопии рентгеновского поглощения, авторы предлагают



следующую интерпретацию фазовых переходов при  $T=475$  и  $490$  К, связанную с зарядовой трансформацией типа порядок-беспорядок в пределах лестницы  $\text{Co}_4\text{-Co}_2\text{-Co}_4$ . Схематическое представление перераспределения заряда приведено на Рисунке 1.53. Для сравнения, здесь же показан зарядовый порядок, возникающий в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  ниже температуры структурного перехода  $T_{st}=283$  К (Рисунок 1.53а). Зарядовое упорядочение в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при  $T < 370$  К представляет регулярное распределение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  по позициям М2 и М4, соответственно (Рисунок 1.53b). Предполагается, что положительный заряд  $\text{Co}^{3+}$  остается локализованным в атомном масштабе при высоких температурах, вызывая флуктуации связи Me-O при перемещении заряда с одного узла на другой. При нагревании  $T > 370$  К постепенно начинают появляться термически индуцированные дефекты в схеме зарядового порядка, создавая «дефектные ступени» в лестнице  $\text{Co}_4\text{-Co}_2\text{-Co}_4$  (Рисунок 1.53c), которые уменьшают разницу в среднем размере между кристаллографическими позициями М2 и М4 и увеличивают беспорядок решетки. Если предположить, что такие дефекты обладают подвижностью в направлении  $c$ , энергетический барьер для каждой термически индуцированной дефектной ступени может быть минимизирован, если дефекты сливаются в богатые дефектами нано-области с зигзагообразной конфигурацией заряда, подобно структуре, обнаруженной в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , и которые отделены от бездефектных областей (Рисунок 1.53d). При достаточно большой плотности термоиндуцированных дефектов выигрыш в энергии этой сегрегированной фазы может превысить ее энтропию, и сегрегированная фаза может иметь меньшую свободную энергию  $F = U - TS$  по сравнению с фазой с некоррелированными дефектами (Рисунок 1.53c) - по крайней мере, в пределах ограниченного диапазона температур. Таким образом, последовательные фазовые переходы при  $T = 475$  и  $495$  К являются переходами от некоррелированной дефектной фазы (Рисунок 1.53c) к сегрегированной дефектной фазе (Рисунок 1.53d) и обратно к некоррелированной фазе (Рисунок 1.53e), т.е. имеет место обратимый электронный переход. Более низкая зарядовая энтропия промежуточной сегрегированной фазы между  $475 < T < 495$  К по сравнению с некоррелированной

дефектной фазой подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии, которые показывают экзотермический (эндотермический) процесс при нагревании (охлаждении) [144]. Более того, кривая  $\sigma(T)$  выше  $T = 495$  К соответствует экстраполированному поведению кривой ниже  $T \approx 475$  К, поддерживая обратимый характер фазового перехода (Рисунок 1.50a) [144].

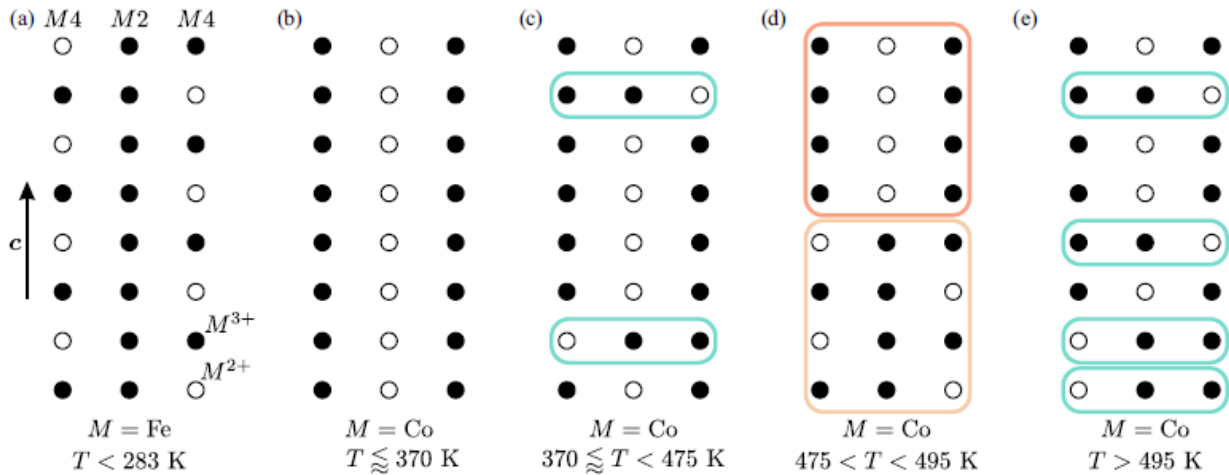


Рисунок 1.53 Схема зарядового упорядочения в гомометаллических людвигитах а)  $Fe_3VO_5$ , б)-е)  $Co_3VO_5$  [145].

Следует сказать, что представленные результаты и сделанные из них выводы лишь частично подтверждаются измерениями, выполненными нашей группой на монокристаллах  $Co_3VO_5$ . Комплексное исследование структурных, электронных и магнитных свойств, включающее измерения рентгеновской дифракции, теплоемкости, дифференциальной сканирующей калориметрии, электросопротивления не обнаружили особенностей, связанных с фазовыми переходами вблизи 475 и 490 К (подробное описание дано в разделах 3.1.7 и 3.1.8). В связи с чем, мы предлагаем собственную интерпретацию электронных переходов в  $Co_3VO_5$ , в основе которой лежит сильная взаимосвязь электронной и фононной подсистем.

### 1.4.6. Структурные особенности и магнитные свойства гетерометаллических людвицитов $Me_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ( $Me^{2+} \neq Me^{3+}$ )

Кристаллохимия людвицитов позволяет замещение как в двух-, так и в трехвалентной катионных подсистемах, приводя к многообразию химического состава и физических свойств. Примеры гетерометаллических людвицитов приведены ниже

$Co_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ,  $Me^{3+} = Al$  [147,148,149], Fe [150,151], Cr [153], Mn [153,154], In [155]

$Cu_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ,  $Me^{3+} = Al$  [147,156-159], Fe [160-166], Cr [162,167], Mn [162,168-175], Ga [156-159, 175]

$Ni_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ,  $Me^{3+} = Al$  [147,176,177], Fe [150,176,178-180], Cr [176,181,182], Mn [183,184], V [181], Ga [176]

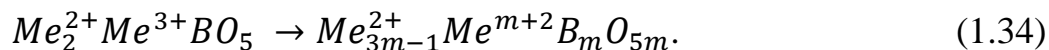
$Mg_2^{2+}Me^{3+}BO_5$ ,  $Me^{3+} = Al$  [185], Fe [186-188], Mn [138], In [190]

$Me_2^{2+}Mn^{3+}BO_5$ ,  $Me^{2+} = Fe$  [191,192], Ni [193]

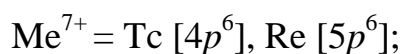
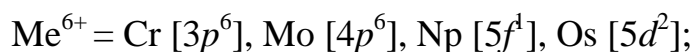
Гетеровалентное и изоморфное замещение типа

$$m \cdot Me^{3+} = (m - 1) \cdot Me^{2+} + Me^{m+2}, \quad (1.33)$$

приводит исключению ионов  $Me^{3+}$  и «накачке» системы ионами  $Me^{2+}$ . В результате концентрация двухвалентных ионов на формульную единицу увеличивается с 67% (незамещенный людвицит) до 83% (замещение на ион  $Me^{4+}$ ) и 94% (замещение на ион  $Me^{8+}$ ) (Рисунок 1.54). Используя уравнение 1.32 химическая формула людвицитов приобретает вид:



Формирование твердых растворов при таком замещении оправдывает использование единичной формулы  $Me_{\frac{3m-1}{m}}^{2+}Me_{\frac{1}{m}}^{m+2}BO_5$ . В качестве ионов замещения рассматриваются следующие металлы:





На данный момент синтезированы и частично изучены людвигиты с гетеровалентным замещением:

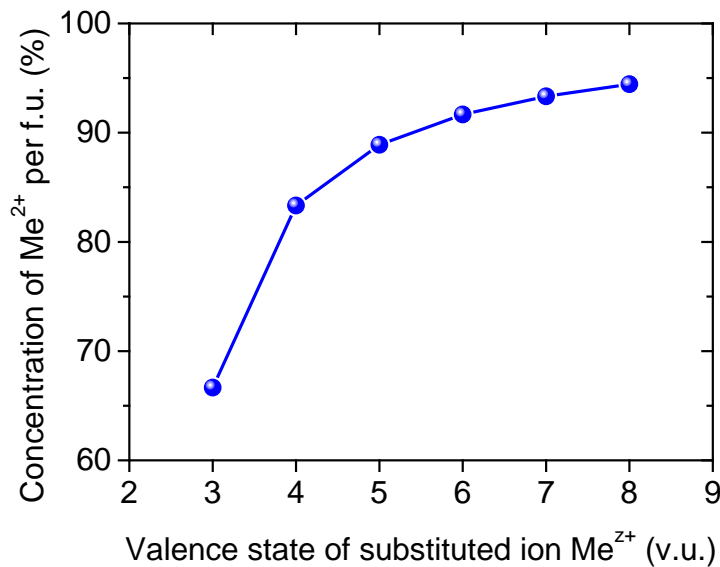
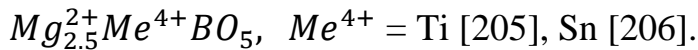
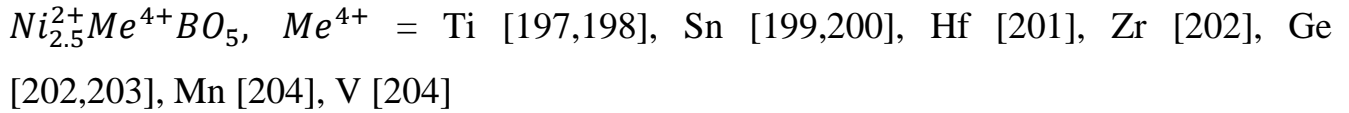
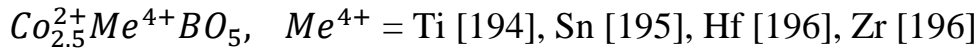


Рисунок 1.54 Зависимость концентрации двухвалентных ионов в структуре людвигит от валентного состояния замещающего иона  $\text{Me}^{z+}$ .

В подавляющем большинстве гетерометаллические соединения кристаллизуются в ромбической симметрии (пр.гр.  $Pbam$ ). Исключением являются медные людвигиты, в которых ян-теллеровский ион  $\text{Cu}^{2+}$  индуцирует моноклинные искажения (пр.гр.  $P21/c$ ) [157-173]. Одним из главных выводов настоящего исследования является то, что магнитные и электронные свойства людвигитов определяются распределением катионов по неэквивалентным узлам решетки (Глава 3). В связи с этим, особое значение приобретает анализ катионного распределения в известных соединениях. В Таблице 1.16 приведены доступные данные по факторам заполнения симметрично неэквивалентных

металлических узлов, полученные при решении кристаллических структур в приближении свободной конкуренции атомов на узле. Видно, что концентрация трехвалентных ионов, таких как  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  значительно возрастает для позиции М4 (4h) и достигает 90% для некоторых соединений. В тоже время, позиции М1 (2a) и М3 (4g) показывают максимальное заполнение двухвалентными ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Позиция М2 (2b) имеет склонность к заполнению двухвалентными ионами и присутствию ионов замещения в конечной концентрации. Опираясь на эти данные, распределение трехвалентных металлических ионов по позициям может быть выражено соотношением

$$\text{Me}^{3+}: \text{M4} > \text{M2} \gg \text{M3} \approx \text{M1}. \quad (1.36)$$

Измерения резонансной рентгеновской дифракции, выполненные для  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$ , подтверждают этот вывод [178]. Заселенности четырех металлических позиций уточнялись независимо, с учетом только того ограничения, что правильное общее соотношение  $\text{Ni}:\text{Fe} = 2:1$  должно сохраняться, что дало фактор соответствия  $R_{\text{WP}} = 12.6\%$ . Результаты уточнения представлены в Таблице 1.17. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в позициях М4, М3, М2, М1 равна  $\sim 62\%$ ,  $14\%$ ,  $19\%$ ,  $4\%$ . Общее содержание трехвалентных ионов в М2 и М4 достигает 81%, указывая на преимущественную локализацию в триаде М4-М2-М2.

Таблица 1.16 Факторы заполнения кристаллографически неэквивалентных позиций (M1, M2, M3, M4) атомами разного сорта в гетерометаллических людовитах. Используются результаты рентгеновской дифракции.

	M1	M2	M3	M4
	2a	2b	4g	4h
$\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$ [147]	Co(79%)+Al(21%)	Co(59%)+Al(41%)	Co(85%)+Al(15%)	Co(54%)+Al(46%)
$\text{Co}_2\text{AlBO}_5$ [148]	Co(81%)+Al(19%)	Co(55%)+Al(45%)	Co(70%)+Al(30%)	Co(46%)+Al(54%)
$\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.6}\text{BO}_5$ [149]	Co(88%)+Al(12%)	Co(67%)+Al(33%)	Co(100%)	Co(60%)+Al(40%)
$\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ [150]	Co(100%)	Co(100%)	Co(100%)	Fe(100%)
$\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{BO}_5$ [152]	Co(100%)	Co(100%)	Co(100%)	Co(52%)+Cr(48%)
$\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{BO}_5$ [153]	Co(92%)+Mn(8%)	Mn(100%)	Co(100%)	Mn(100%)
$\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{2.25}\text{BO}_5$ [154]	Co(100%)	Mn(100%)	Co(2%)+Mn(98%)	Co(98%)+Mn(2%)
$\text{Co}_{4.74}\text{Ti}_{1.26}\text{B}_2\text{O}_{10}$ [194]	Co(35%)+Ti(15%)	Co(100%)	Co(100%)	Co(52%)+Ti(48%)
$\text{Co}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ [195]	Co(100%)	Co(100%)	Co(100%)	Co(53%)+Sn(47%)
$\text{Co}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$ [196]	Co(100%)	Co(97%)+Hf(3%)	Co(100%)	Co(59%)+Hf(41%)
$\text{Co}_5\text{ZrB}_2\text{O}_{10}$ [196]	Co(100%)	Co(98%)+Zr(2%)	Co(100%)	Co(59%)+Zr(41%)
$\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$ [147]	Cu(93%)+Al(7%)	Cu(41%)+Al(59%)	Cu(96%)+Al(4%)	Cu(37%)+Al(63%)
$\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$ [160]	Cu(100%)	Cu(60%)+Fe(40%)	Cu(100%)	Cu(20%)+Fe(80%)
$\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ [160]	Cu(100%)	Cu(40%)+Ga(60%)	Cu(100%)	Cu(30%)+Ga(70%)
$\text{Ni}_2\text{AlBO}_5$ [147]	Ni(85%)+Al(15%)	Ni(65%)+Al(35%)	Ni(89%)+Al(11%)	Ni(36%)+Al(64%)
$\text{Ni}_2\text{AlBO}_5$ [176]	Ni(100%)	Ni(50%)+Al(50%)	Ni(100%)	Ni(25%)+Al(75%)

Ni <sub>2</sub> FeBO <sub>5</sub> [176]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Fe(100%)
Ni <sub>2</sub> GaBO <sub>5</sub> [176]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ga(100%)
Ni <sub>2</sub> CrBO <sub>5</sub> [181]	Ni(100%)	Ni(89%)+Cr(11%)	Ni(94%)+Cr(6%)	Ni(12%)+Cr(88%)
Ni <sub>2</sub> VBO <sub>5</sub> [181]	Ni(72%)+V(28%)	Ni(90%)+V(10%)	Ni(94%)+V(6%)	Ni(25%)+V(75%)
Ni <sub>2</sub> MnBO <sub>5</sub> [183]	Ni(65%)+Mn(35%)	Ni(65%)+Mn(35%)	Ni(58%)+Mn(42%)	Ni(36%)+Mn(64%)
Ni <sub>5</sub> TiB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [198]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(50%)+Ti(50%)
Ni <sub>5</sub> SnB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [199]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)/Sn(100%)
Ni <sub>5</sub> HfB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [200]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)/Hf(100%)
Ni <sub>5</sub> GeB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [201]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(50%)+Ge(50%)
Ni <sub>5</sub> MnB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [204]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(50%)+Mn(50%)
Ni <sub>5</sub> VB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [204]	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(100%)	Ni(50%)+V(50%)
Mg <sub>2</sub> InBO <sub>5</sub> [190]	Mg(92%)+In(8%)	Mg(81%)+In(19%)	Mg(92%)+In(8%)	Mg(21%)+In(79%)
Mg <sub>2</sub> MnBO <sub>5</sub> [189]	Mg(86%)+Mn(14%)	Mg(65%)+Mn(35%)	Mg(90%)+Mn(10%)	Mg(27%)+Mn(73%)
Mg <sub>5</sub> TiB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [205]	Mg(100%)	Mg(100%)	Mg(100%)	Mg(50%)+Ti(50%)
Mg <sub>5</sub> SnB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [206]	Mg(100%)	Mg(100%)	Mg(100%)	Mg(50%)+Sn(50%)
Fe <sub>2</sub> MnBO <sub>5</sub> [192]	Fe(50%)+Mn(50%)	Fe(90%)+Mn(10%)	Fe(44%)+Mn(56%)	Fe(90%)+Mn(10%)
Fe <sub>1.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> BO <sub>5</sub> [192]	Fe(28%)+Mn(72%)	Fe(68%)+Mn(32%)	Fe(25%)+Mn(75%)	Fe(78%)+Mn(22%)

Таблица 1.17 Заполнение позиций атомами Ni и Fe в  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ , полученное из измерений резонансной рентгеновской диффракции [178].

Site	Occupation factors (%)	
	$\text{FeNi}_2\text{BO}_5$	
	Fe	Ni
M(1)	8.8(6)	91.2(6)
M(2)	38.5(6)	61.5(6)
M(3)	14.4(5)	85.6(5)
M(4)	61.9(4)	38.1(4)
$r_{\text{ionic}}/\text{\AA}$	0.645	0.690

В людвигитах проявляется многообразие физики магнитных явлений. Топология обменных взаимодействий, определяемая особенностями кристаллической структуры, создает широкий спектр магнитных состояний (спиновые цепочки и лестницы, дальний и ближний магнитные порядки). Магнитные параметры некоторых гетерометаллических людвигитов, полученные путем аппроксимации высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3), приведены в Таблице 1.18. Отрицательная температура  $\theta$ , найденная для всех изученных материалов, свидетельствует о доминирующей роли антиферромагнитных взаимодействий. В некоторых случаях  $\theta$  близка к нулю, подразумевая растущую роль ферромагнитных корреляций. Фактор, определяющий наличие магнитных фрустраций  $\eta = \frac{\theta}{T_{cr}}$  составляет величину порядка единицы и только в тех случаях, когда измерения выполнены на ориентированных монокристаллах, показывает значительное возрастание  $\frac{\theta}{T_{cr}} \approx 12, 17, 20$  для  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  [165],  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  [157],  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  [157]. Высокоспиновое состояние ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S=2$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=5/2$ ) следует из сравнения величин экспериментально найденного эффективного магнитного момента,  $\mu_{\text{eff}}$ , и теоретически рассчитанного,  $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$ , с учетом спинового магнетизма. Немногочисленные магнитные данные,



полученные при измерениях на ориентированных монокристаллических образцах, явно свидетельствуют в пользу наличия сильной магнитной анизотропии.

В зависимости от состава, дальний магнитный порядок может сформироваться при относительно высоких температурах  $T_{\text{ord}} \sim 60 \div 80$  К ( $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$  [152],  $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{2.25}\text{VO}_5$  [154],  $\text{Co}_5\text{Me}^{4+}\text{B}_2\text{O}_{10}$   $\text{Me}^{4+} = \text{Sn, Zr, Hf}$  [195,196],  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$  [183],  $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$  [204]) или, наоборот, при низких температурах  $T_{\text{ord}} = 2.4$  К ( $\text{Cu}_2\text{AlVO}_5$  [157]), 4.1 К ( $\text{Cu}_2\text{GaVO}_5$  [157]). В некоторых случаях при охлаждении происходит переход от 3D магнито-упорядоченного в 3D магнито-неупорядоченное состояние (замерзание магнитных моментов), что является следствием усиления роли магнитных корреляций ближнего порядка и конкуренции магнитных взаимодействий ( $\text{Co}_2\text{AlVO}_5$  [148],  $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  [200]). Иногда, дальний магнитный порядок не достигается, и система испытывает переход в состояние спинового стекла при низких температурах ( $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_5$  [153],  $\text{Mg}_2\text{FeVO}_5$  [186],  $\text{Co}_{4.74}\text{Ti}_{1.26}\text{B}_2\text{O}_{10}$  [194]). Среди рассмотренных примеров есть ряд соединений, демонстрирующих трансформацию магнитного состояния через формирование промежуточных фаз ( $\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.6}\text{VO}_5$  [149],  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  [150],  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$  [150],  $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  [200],  $\text{Fe}_2\text{MnVO}_5$  [192]). Такие материалы испытывают серию магнитных переходов, термодинамический характер которых подтверждается измерениями теплоемкости.

Таким образом, гетерометаллические людвигиты демонстрируют сложную и многообразную физику, механизмы которой до конца не изучены. Несмотря на то, что имеется определённый прогресс в понимании магнитных явлений незамещённых соединений, роль магнитных подсистем, связанных с зарядовой или структурной дифференциацией остается мало исследованной. Долгое время в литературе использовалось представление о людвигитах, как системах, состоящих из двух типов спиновых лестниц (M3-M1-M3 и M4-M2-M4), которые упорядочиваются независимо друг от друга при разных температурах. Примером такого представления являются людвигиты  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$ , которые показывают две магнитные аномалии вблизи  $T_{\text{N1}} = 110$  К,  $T_{\text{C}} = 70$  К и 105, 42 К, соответственно [150].

Таблица 1.18 Магнитные параметры гетерометаллических людвицитов.  $T_{ord}$  – температура магнитного упорядочения ( $T_N$ ,  $T_C$ ),  $T_{SG}$  – температура перехода в состояние спинового стекла,  $\mu_{eff}$  – эффективный магнитный момент на формульную единицу (эксперимент),  $\mu_{eff}^{th}$  – теоретическое значение момента, рассчитанное в предположении спинового магнетизма для ионов в высокоспиновом состоянии. \* – момент рассчитан на единичную формулу людвигита. Образцы, использованные в эксперименте: п.-поликристаллы, о.к. – ориентированные монокристаллы, с.о.к.- множество случайно ориентированных монокристаллов.

		$T_{ord}$ (K)	$T_{SG}$ (K)	$\theta$ (K)	$ \theta /T$	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$\mu_{eff}^{th}$ ( $\mu_B/f.u.$ )
$Co_2AlBO_5$ [148]	с.о.к.	42	10.6	-9.19	0.22	4.79	5.29
$Co_{2.4}Al_{0.6}BO_5$ [149]	с.о.к.	57, 25		-4.81	0.08	7.95*	6.25*
$Co_2FeBO_5$ [150]	с.о.к.	117, 70		-82	0.70	7.53	8.06
$Co_{2.5}Cr_{0.5}BO_5$ [152]	п.	76		-65	0.86	7.50	7.04
$Co_{1.5}Mn_{1.5}BO_5$ [153]	с.о.к.		31.9	-8.84	0.28	12.95	11.31
$Co_{0.75}Mn_{2.25}BO_5$ [154]	о.к.	61		-145	2.38	8.34	9.17
$Co_{4.74}Ti_{1.26}B_2O_{10}$ [194]	о.к.		19	~0		7.54*	5.96*
$Co_5SnB_2O_{10}$ [195]	с.о.к.	82		-32.5	0.40	7.87*	6.12*
$Co_5HfB_2O_{10}$ [196]	п.	72		-39.9	0.55	7.49*	6.12*
$Co_5ZrB_2O_{10}$ [196]	п.	71		-48.4	0.68	7.54	6.12
$Cu_2AlBO_5$ [157]	о.к.	2.4		-47	19.6	2.84	2.45
$Cu_2GaBO_5$ [157]	о.к.	4.1		-69	16.8	2.78	2.45
$Cu_2FeBO_5$ [165]	о.к.	32		-384	12	7.48	7.28
$Ni_2FeBO_5$ [150]	с.о.к.	105, 42		-442	4.21	7.67	7.14
$Ni_2MnBO_5$ [183]	о.к.	85		-157	1.85	6.32	6.32
$Ni_2AlBO_5$ [177]	с.о.к.	38		-9.1	0.24	4.06	4.00
$Ni_5SnB_2O_{10}$ [200]	с.о.к.	80, 50	5	-82.8	1.04	3.73*	4.47*
$Ni_5GeB_2O_{10}$ [203]	о.к.	87		-90	1.03	3.79*	4.47*

$\text{Mg}_2\text{FeBO}_5$ [186]	п.	10	-170	17	5.7	5.92
$\text{Fe}_2\text{MnBO}_5$ [192]	п.	95, 30				

Высокотемпературная аномалия связана с установлением антиферромагнитного порядка и проявляется слабым изменением угла наклона на кривой реальной части магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$  и  $\lambda$ -аномалией в измерениях теплоемкости (Рисунок 1.55). При  $T < T_{N2}$  изотермы намагниченности характерны для ферромагнетика и показывают раскрытие петли гистерезиса. Величина остаточной намагниченности свидетельствует о значительной компенсации магнитного момента. При комнатной температуре мессбауэровский спектр  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$  [150] удовлетворительно аппроксимируется суммой нескольких квадрупольных дублетов. Величина химического сдвига  $\delta_{\text{Fe}}$  типична для ионов железа в высокоспиновом трехвалентном состоянии. Число мессбауэровских компонент соответствует числу неэквивалентных кристаллографических позиций. Магнитуда квадрупольного расщепления определяется лигандным вкладом в градиент электрического поля и пропорциональна локальным искажениям (Таблица 1.19). Общая концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в триаде М4-М2-М4 достигает 84%. При  $T_{N1} = 105$  К все компоненты претерпевают зеемановское расщеление линий, свидетельствующее об установлении магнитного порядка. Линии спектра сильно уширены даже при  $T=4.2$  К, что является признаком неоднородного распределения магнитных полей.

Комбинируя данные магнитных измерений с результатами мессбауэровской спектроскопии (Рисунок 1.56) авторы заключают, что в данных материалах происходит частичное упорядочение магнитных подсистем. Сначала, при  $T_{N1}$  происходит антиферромагнитное упорядочение моментов  $\text{Fe}^{3+}$  в спиновой лестнице М4-М2-М4, затем при  $T_C$  ферримагнитное упорядочение моментов  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  в лестнице М3-М1-М3. Трансляция представлений о частичном магнитном упорядочении на другие гетерометаллические людовигиты, тем не менее, не находит подтверждение. Так, в  $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{BO}_5$  [152] или  $\text{Ni}_2\text{MnBO}_5$  [183]

обнаружен только один переход в ферромагнитное, а в  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  [165] в антиферромагнитное состояние.

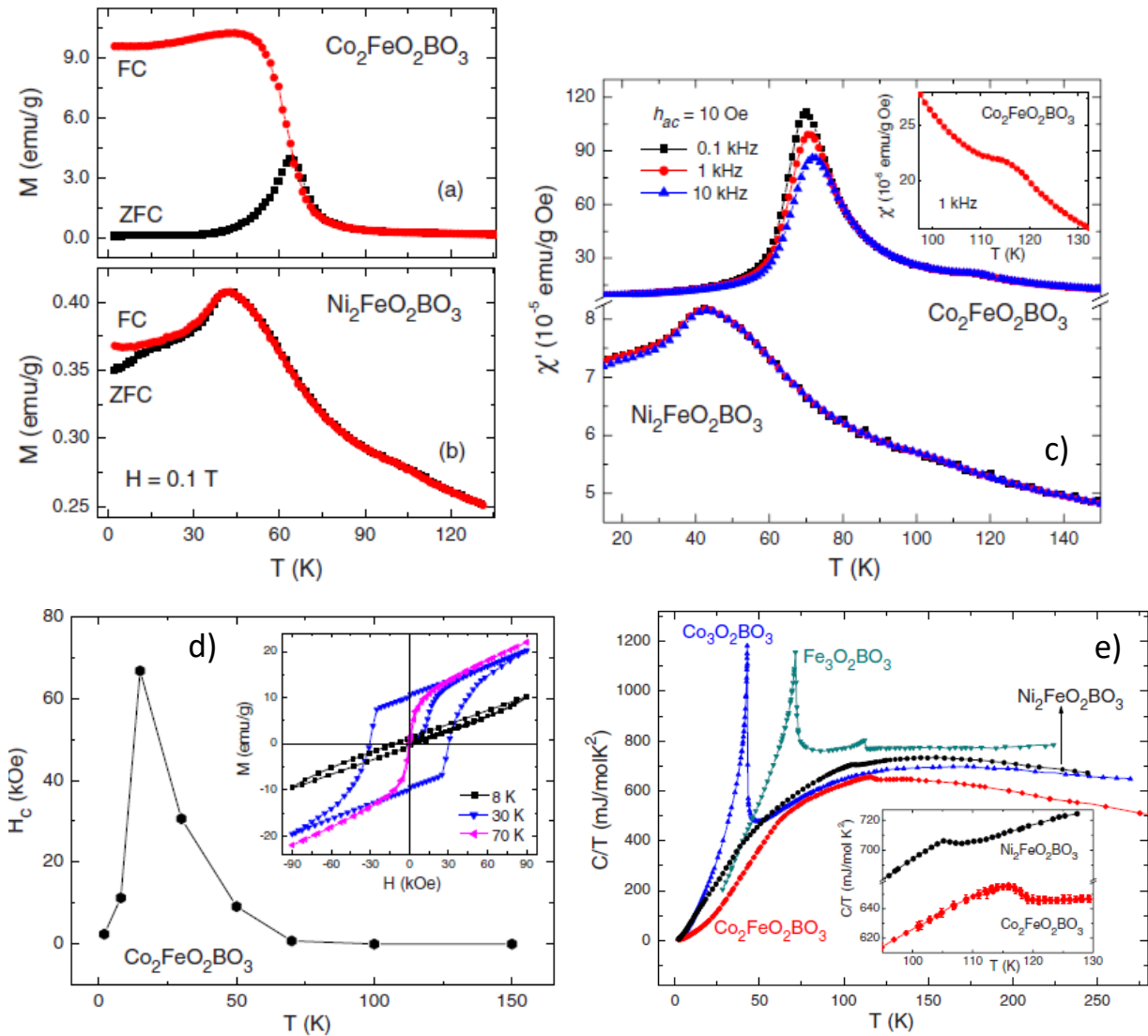


Рисунок 1.55 Температурная зависимость (a,b) *dc* намагниченности, (c) *ac* магнитной восприимчивости  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  и  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ , (d) Температурная зависимость коэрцитивного поля  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ . На вставке: петли гистерезиса при  $T = 8, 30, 70$  К. e) Температурные зависимости теплоемкости людвигитов в нулевом магнитном поле. На вставке: аномалии связанные с высокотемпературным магнитным фазовым переходом [150].

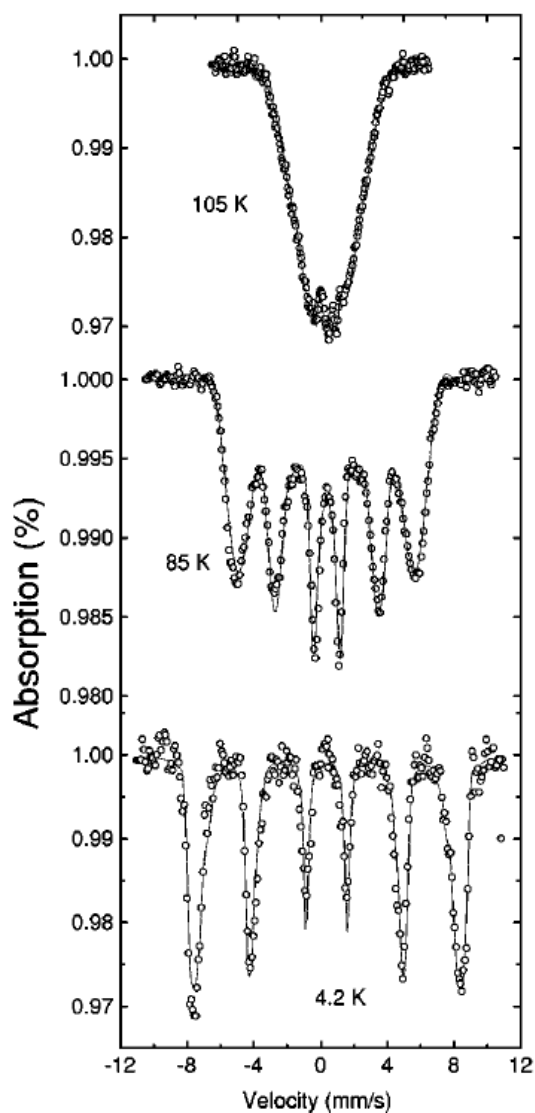


Рисунок 1.56 Мессбауэровские спектры  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$  [150].

Таблица 1.19 Параметры сверхтонкой структуры  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$ .  $\delta_{\text{Fe}}$  – химический сдвиг относительно металлического  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление,  $\Gamma$  – ширина компоненты на полувысоте,  $H_{\text{max}}$  – сверхтонкое поле,  $A$  – площадь компоненты [150].

$T$ (K)	$\Delta E_Q$	$\delta_{\text{Fe}}$	$\Gamma$	$A$ (%)	$B$ (%)	Site
300	1.08	0.29	0.26	10	13.3	1 (M1)
	1.28	0.34	0.31	30	40	2 (M2)
	1.08	0.38	0.33	54	72	3 (M4)
	1.93	0.35	0.34	6	8	4 (M3)

	110 K	85 K	4.2 K
$H_{\text{max}}$ (kOe)	235	335	510
$\Delta E_Q$ (mm/s)	-0.05	-0.04	-0.04
$\delta_{\text{Fe}}$ (mm/s)	0.49	0.48	0.50
$\Gamma$ (mm/s)	0.34	0.38	0.37

$\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$  испытывает переход в ферромагнитное состояние при  $T_N = 76$  K (Рисунок 1.57) [152]. На кривых намагничивания  $M(H)$  обнаруживаются особенности, так называемые «перетянутые» петли гистерезиса, связанные с различными значениями магнитных моментов и/или с разными полевыми зависимостями парциальных функций намагниченности. Остаточная намагниченность и коэрцитивное поле при  $T=2$  K составляют  $\sim 2 \mu_B/\text{f.u.}$ , 22 kOe, соответственно.

Анализируя валентные состояния ионов Co и Cr на узлах решетки, делается заключение, что позиции M1, M2, M3 заняты ионами  $\text{Co}^{2+}$ , а позиция M4 – смесью

ионов  $\text{Co}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$  в соотношении 1:1. Экспериментальное значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = 7.50 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  сравнивается с теоретическим для спинового момента

$$\mu_s = \sqrt{2 \cdot g^2 S_{\text{Co}^{2+}} (S_{\text{Co}^{2+}} + 1) + 0.51 \cdot g^2 S_{\text{Co}^{3+}} (S_{\text{Co}^{3+}} + 1) + 0.49 \cdot g^2 S_{\text{Cr}^{3+}} (S_{\text{Cr}^{3+}} + 1)}$$

$S_{\text{Co}^{2+}}=3/2$ ,  $S_{\text{Co}^{3+}}=3/2$ ,  $S_{\text{Cr}^{3+}}=3/2$ ,  $g=2$ . Полученная таким образом величина  $\mu_s = 7.04 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , откуда авторы делают вывод о высокоспиновом состоянии ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$ . В тоже время, с учетом спин-орбитального вклада иона  $\text{Co}^{2+}$ , который эффективно увеличивает величину g-фактора до  $g(\text{Co}^{2+})=2.5$ , подобный расчет дает величину  $\mu_s = 7.37 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  при условии, что все ионы  $\text{Co}^{3+}$  по-прежнему находятся в низкоспиновом состоянии. Т.е. спиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  в данном материале требует дополнительного изучения.

В работе [152] сделана попытка систематизировать данные магнитных измерений и теплоемкости кобальт-содержащих людвицитов с учетом прямых данных о магнитной структуре незамещенного  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . При низких температурах ( $T < 6 \text{ K}$ ) теплоемкость людвицитов описывается суммой вкладов:

$$C(T) = \gamma T + \delta T^{3/2} e^{-\Delta/T} + \alpha T^2 + \beta T^3, \quad (1.37)$$

где первый член описывает электронную проводимость, второй и третий члены - теплоемкость 3D ферромагнитных и 2D антиферромагнитных магнонов, соответственно, четвертый – фононный вклад [207].  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  можно рассматривать как образованный магнитными плоскостями ионов HS  $\text{Co}^{2+}$  в позициях M1, M2 и M3, разделенными немагнитными LS ионами  $\text{Co}^{3+}$ . Эти магнитные плоскости отстоят друг от друга на  $\sim 4.88 \text{ \AA}$  и слабо взаимодействуют через косвенные пути обмена  $\text{Co}^{2+} - (\text{VO}_3)^{3-} - \text{Co}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+} - \text{O} - \text{Co}^{3+}(\text{LS}) - \text{O} - \text{Co}^{2+}$ . Как показано на Рисунке 1.58а при низких температурах преобладает магнонный вклад в теплоемкость, пропорциональный  $\sim T^2$ , что предполагается для двухмерных антиферромагнетиков.

Таблица 1.20 Параметры подгонки низкотемпературной части удельной теплоемкости Со-содержащих людвицитов согласно уравнению 1.37.

	H (Т)	$\Gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	$\Delta$ (mJ/mol K <sup>5/2</sup> )	$\Delta$ (K)	$\alpha$ (mJ/mol K <sup>3</sup> )	$\beta$ (mJ/mol K <sup>4</sup> )	$\theta_D$ (K)
Co <sub>3</sub> BO <sub>5</sub>	0				4.05±0.11	0.85 ± 0.02	114.95
Co <sub>2.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> BO <sub>5</sub> [152]	0		21.23±0.11			1.60±0.01	106.36
	4		20.49±0.20			1.52±0.02	108.41
	9		25.92±2.04	1.00±0.14		1.12±0.10	135.36
Co <sub>5</sub> SnB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [195]	0	0.54±0.02				0.650 ±0.002	144
	9	0.00±0.02				0.656 ±0.002	143
Co <sub>5</sub> TiB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [194]	0	15.03				3.94	79
	4	6.88				2.78	89
	9	3.61				2.76	89
Co <sub>4.76</sub> Al <sub>1.24</sub> B <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [149]	0				1.94		
	9				2.95		
Co <sub>5</sub> ZrB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [196]	0				5.53±0.04	0.77±0.01	136.2
	4				5.48±0.02	0.74±0.01	138.0
	9				5.82±0.05	0.74±0.01	138.0
Co <sub>5</sub> HfB <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [196]	0				6.06±0.03	0.51±0.02	156.2
	4				5.66±0.03	0.49±0.01	158.3
	9				5.64±0.02	0.52±0.02	155.2

В  $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$  позиции M1, M2 и M3 сохраняет высокоспиновое состояние ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а позиция M4 теперь занята двумя магнитными ионами в HS-состоянии,  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 2$ ) и  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ), через которые осуществляется связь между магнитными плоскостями. Это приводит к 3D магнитному порядку при 76 К. Данные низкотемпературной удельной теплоемкости указывают на трехмерное ферромагнитное поведение (теплоемкость пропорциональна  $\sim T^{3/2}$ ) (Рисунок 1.58b). Параметры обработки теплоемкости кобальтовых людвигитов собраны в Таблице 1.20.

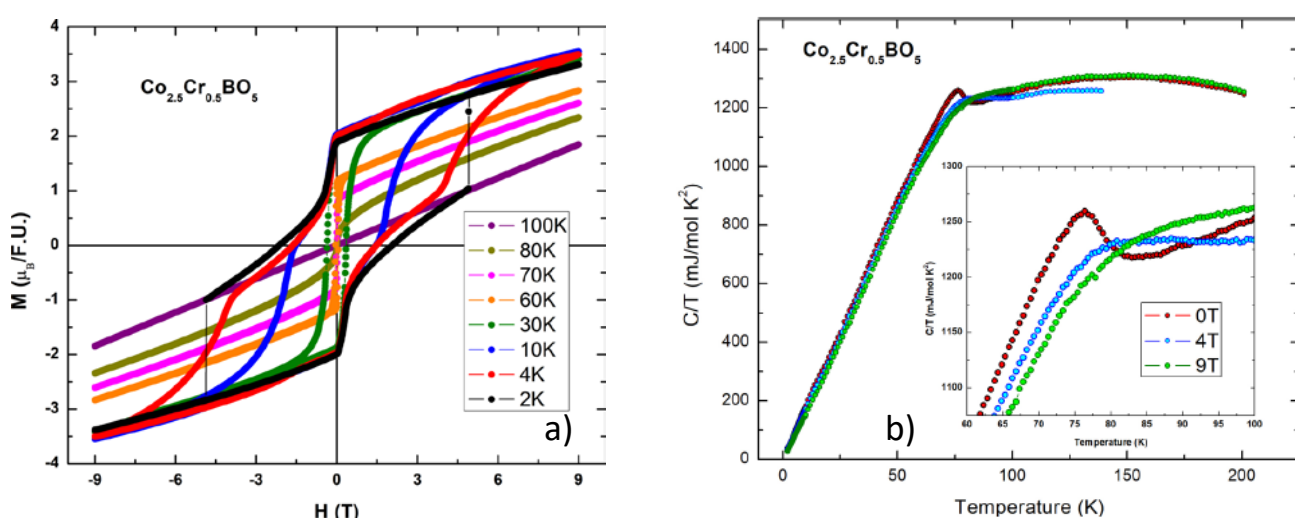


Рисунок 1.57 а) Изотермы намагниченности  $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$ . б) Температурная зависимость теплоемкости, измеренная в полях  $H = 0, 4, 9$  Т [152].

Гетеровалентное замещение  $\text{Co}^{3+} \rightarrow 0.5 \cdot \text{Co}^{2+} + 0.5 \cdot \text{Me}^{4+}$  ( $\text{Me}^{4+} = \text{Ti}$  [194],  $\text{Sn}$  [195],  $\text{Zr}$  [196],  $\text{Hf}$  [196]) индицирует HS ионы  $\text{Co}^{2+}$  на узле M4. Появление магнитных ионов должно приводить к усилению обменных взаимодействий, что действительно наблюдается в случаях  $\text{Sn}$  ( $T_{\text{ord}} = 82$  К),  $\text{Zr}$  (71 К) и  $\text{Hf}$  (72 К), температура перехода которых возрастает почти в два раза по сравнению с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (43 К) (Рисунок 1.59). Различие в температурах  $T_{\text{ord}}$  было отнесено ключевой роли немагнитного катиона в механизме обмена в зависимости от того, имеет ли он открытую оболочку  $d^0$  ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) или замкнутую оболочку  $d^{10}$  ( $\text{Sn}$ ). Предполагается, что катион с замкнутой оболочкой  $d^{10}$  индуцирует более сильные



магнитные обменные взаимодействия по сравнению с открытой оболочкой  $d^0$ . Эти исследования, тем не менее, не объясняют наблюдение магнито-неупорядоченного состояния в  $\text{Co}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$  ( $T_{\text{SG}}=19\text{ K}$ ), в котором ион  $\text{Ti}^{4+}$  имеет  $d^0$  – оболочку.

Заметим, что интенсивность обменных взаимодействий зависит не только от электронной конфигурации вовлеченных магнитных ионов и типа немагнитного иона (типа  $d$ -оболочки), но и от электроотрицательности последнего, которая определяет гибридизацию электронных орбиталей и создает «мостики» связи между магнитными плоскостями. Этот аспект электронной структуры будет подробно изучен в §3.3 на примере  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  людвигита.

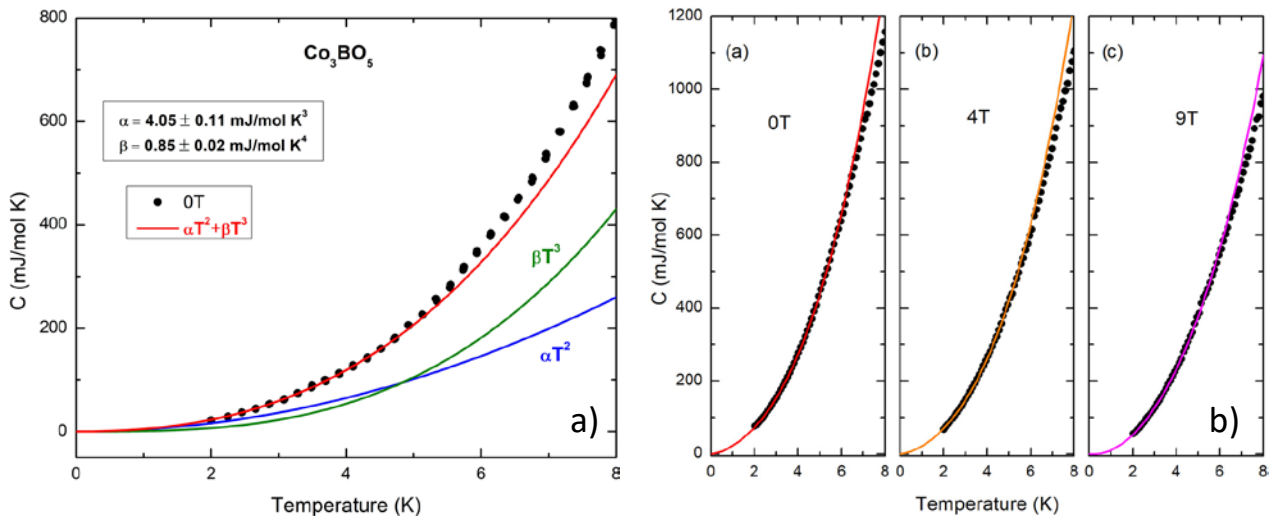


Рисунок 1.58 а) Теплоемкость  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в нулевом магнитном поле как функция температуры. Квадратичный и кубический вклады, а также их сумма показаны синим, зеленым и красным цветом, соответственно. б) Теплоемкость  $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$  в магнитном поле 0, 4 и 9 Т. Красным цветом показана аппроксимация уравнением 1.37 [152].

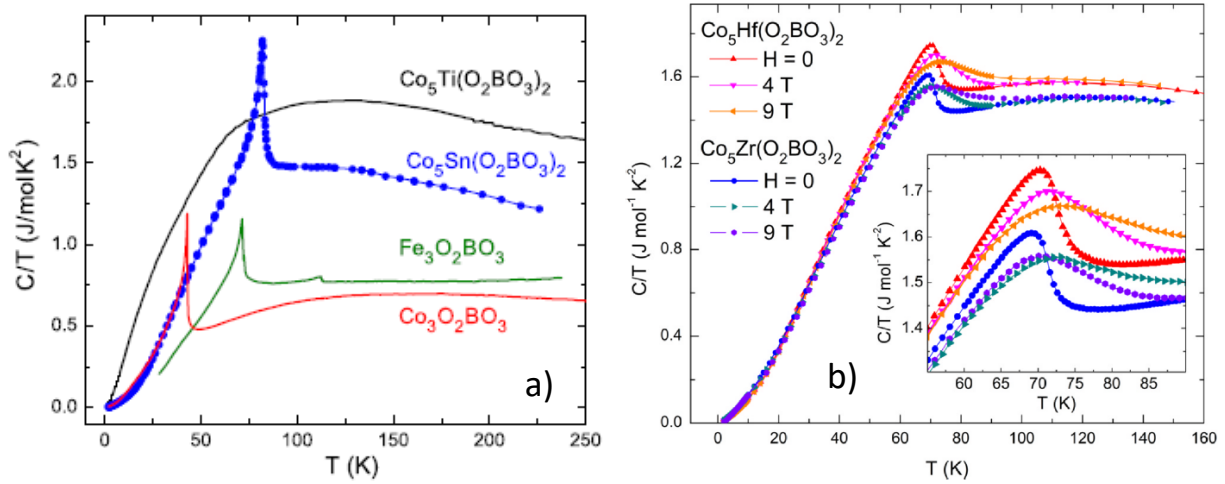


Рисунок 1.59 Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Co}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$  в нулевом магнитном поле (a),  $\text{Co}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Co}_5\text{ZrB}_2\text{O}_{10}$  в поле  $H=0, 4, 9$  Т (b) [195,196].

Диамангнитное замещение в кобальтовых людвигитах изучено на примере  $\text{Co}_2\text{AlBO}_5$  [148] и  $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}\text{B}_2\text{O}_{10}$  [149], магнитное поведение которых сильно отличается. Первое соединение является ферримагнетиком ниже  $T_N=42$  К. При последующем охлаждении происходит замерзание магнитных моментов и переход в состояние спинового стекла. Применяя теорию динамического скейлинга к анализу частотной зависимости магнитной восприимчивости [208]:

$$\tau_f(T) = \tau_0 \left( \frac{T_f - T_{SG}}{T_{SG}} \right)^{-z\nu} \quad (1.38)$$

где  $T_f$  — температура спинового стекла как функция частоты,  $T_{SG}$  - температура фазового перехода в пределе нулевой частоты,  $z\nu$  — динамический показатель, получены следующие параметры  $T_{SG} = 10.6 \pm 0.2$  К,  $z\nu = 4.7 \pm 0.5$  (Рисунок 1.60). В  $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}\text{BO}_5$ , в отсутствие магнитного поля при  $T_N = 57$  К происходит фазовый переход второго рода из парамагнитной в ферримагнитную фазу и далее имеет место переход в метастабильную спин-флоп фазу (Рисунок 1.61).

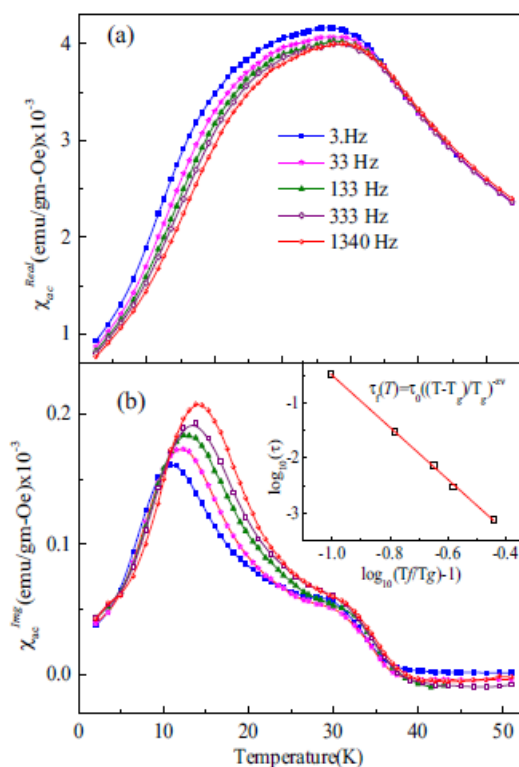


Рисунок 1.60 Реальная и мнимая части магнитной восприимчивости  $\text{Co}_2\text{AlVO}_5$  [148]. На вставке динамический скейлинг (уравнение 1.38).

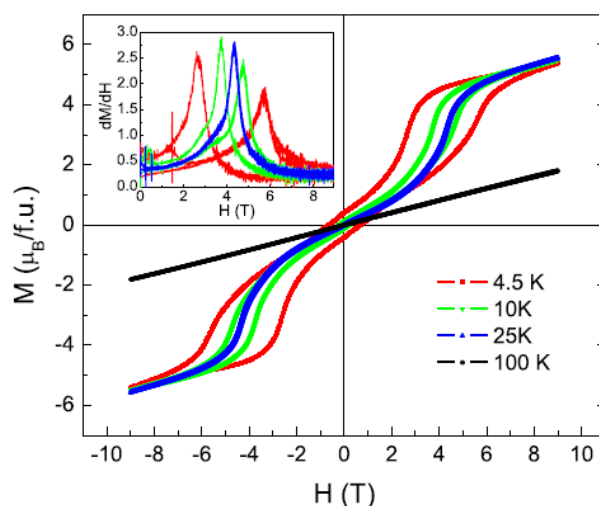


Рисунок 1.61 Изотермы намагниченности  $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}\text{VO}_5$  при  $T=4.5, 10, 25, 100$  К [149].

## §1.5. Оксидораты со структурой варвикита $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$ , ( $\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Ga}, \text{Sc}$ )

### 1.5.1. Особенности кристаллической структуры

Как упоминалось выше, соединения с общей формулой  $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$  изоструктурны минералу варвикит, получившему свое название в честь города Warwick (США), близ которого впервые был обнаружен. Кристаллическая структура варвикита решена в работе [106]. Соединения кристаллизуются в ромбической симметрии (пр.гр.  $Pnam$ ). Бор занимает одну, кислород - четыре симметрично неэквивалентных позиции. Металлические ионы распределены по двум неэквивалентным узлам M1 (2e) и M2 (2e) и имеют октаэдрическое кислородное окружение. Четыре октаэдра, соединяясь общими ребрами, формируют ряд M2-M1-M1-M2. Ряды объединяются в ленты (*ribbons*), которые

распространяются вдоль короткого кристаллографического направления  $\sim 3 \text{ \AA}$  (Рисунок 1.4f). На основании этого варвикиты были отнесены семейству структур обойного типа (*wall-paper*  $3\text{\AA}$ ) наравне с людвигитами, пироборатами и ортопинакиолитами. В литературе используются две формы записи химической формулы варвикитов:  $\text{Me}_2\text{O}(\text{VO}_3)$  и  $\text{Me}_2\text{VO}_4$ .

### 1.5.2. Зарядовое упорядочение и магнитные свойства гомометаллических варвикитов $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , $\text{V}_2\text{VO}_4$

Гомометаллические варвикиты являются объектами повышенного интереса в связи с явлением зарядового упорядочения, обнаруженным в этих материалах. Формульная единица допускает присутствие катионов разной валентности  $\text{Me}^{2+} = \text{Me}^{3+} = \text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr} \dots$  в соотношении  $\text{Me}^{2+}:\text{Me}^{3+}=1:1$ . На сегодняшний день синтезированы и частично изучены следующие соединения со смешанной валентностью:  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [55, 209 - 227],  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  [57, 212, 215, 228-230] и  $\text{V}_2\text{VO}_4$  [56].

Электронные свойства железного варвикита исследованы с использованием следующих экспериментальных методик: синхротронная рентгеновская дифракция [55, 216, 227] и рентгеновское рассеяние [217], резонансная рентгеновская дифракция [222], нейтронная дифракция [55], электронная микроскопия [55], мессбауэровская спектроскопия [55, 210, 211, 216, 217, 225], дифференциальная сканирующая калориметрия [217], трансмиссионная электронная спектроскопия высокого разрешения [219, 223], спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS) [224], измерения электропроводности [55, 216, 220], магнитоэлектрических свойств [221], теплоемкости [212, 216].

Набор экспериментальных методик настолько широк, что на сегодняшний день зарядовое упорядочение в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  надежно установлено. Эксперименты по структурному анализу [55, 216, 217, 222, 227] подтвердили, что  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  имеет ромбическую элементарную ячейку с пространственной группой  $R\bar{m}cn$ , постоянные решетки приведены в Таблице 1.21. Два кристаллографически неэквивалентных атома Fe имеют нецелочисленно заполненные  $3d^{5.5}$  оболочки

( $\text{Fe}^{2.5+}$ ). При  $T_{\text{CO}} = 340$  К зарядовое упорядочение ( $\text{Fe}^{2.5+} - \text{Fe}^{2.5+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ) и структурный переход происходят совместно. Что касается модели упорядочения заряда ниже  $T_{\text{CO}}$ , то была предложена модель упорядочения в сверхструктуру с диагональной конфигураций заряда (Рисунки 1.62, 1.63). В двух цепочках, II и IV, структурные искажения усреднены, что указывает на то, что эти узлы имеют противоположную валентность. В двух других цепочках (I, III) зарядовый порядок сохраняется и, следовательно, их Fe-узлы имеют одинаковую валентность во всех доменах. Таким образом, локальная конфигурация CO диагональная, с диагоналями «вверх» и «вниз», образующими два типа доменов. Расчет электронной структуры из первых принципов GGA+U, с удвоенной ячейкой  $2a \times b \times c$  для моноклинной фазы показал диагональную конфигурацию с разделением зарядов даже при фиксированных положениях атомов. Релаксация позиций атомов привела к дополнительному уменьшению энергии (выигрыш составляет 174.5 meV/Fe).

Таблица 1.21 Параметры кристаллической структуры  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  при температурах  $T=355$  и  $100$  К [216].

	355 К	100 К
пр. гр.	<i>Pmcn</i> (No. 62)	<i>P1c1</i> (No.7)
$a$ (Å)	3.1759	6.3333
$b$ (Å)	9.2538	9.3803
$c$ (Å)	9.4019	9.2469
$V$ (Å <sup>3</sup> )	276.31	549.34
$Z$	4	8

Расчет валентных состояний четко указывает на целочисленную валентность для обоих ионов железа ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ). Разделение валентностей значительно больше, чем в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , являющимся классическим примером зарядового упорядочения ( $\Delta \approx 0.4$  v.u.) [66] или в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением  $\text{Re}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  (Re = редкоземельный элемент, Me =

двухвалентный металл) ( $\Delta \approx 0.45$  v.u.) [259]. Большое разделение валентностей предполагает, что  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  является примером реализации ионного порядка с целочисленными валентными состояниями, отличающимися от классической волны зарядовой плотности.

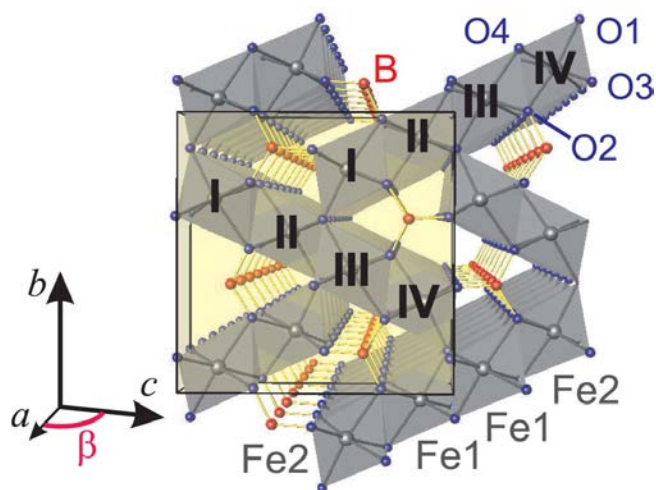


Рисунок 1.62 Кристаллическая структура  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  при  $T = 355$  К, соответствующая ромбической решетке ( $Pm\bar{c}n$ ). Неэквивалентные металлические позиции Fe1 и Fe2, кислородные позиции O1-O4 и бор (B) обозначены серым, синим и оранжевым цветом, соответственно. При охлаждении ниже  $T_{CO}=340$  К возникают моноклинные искажения (пр.гр.  $P1$ ), угол  $\beta$  показан красным цветом, которые сопровождаются удвоением ячейки вдоль  $a$ -оси (сверхструктура  $2a \times b \times c$ ). Римскими цифрами обозначены неэквивалентные позиции, возникающие в низкотемпературной фазе [216].

При температурах  $T < 340$  К зарядовый порядок описывается промежуточной фазой, характеризующейся сверхструктурными модуляциями с температурно-зависимым вектором распространения  $k = (1/2, 0, \tau)$  (Рисунок 1.64). Несоизмеримые модуляции возникают как результат геометрической фрустрации заряда. Физические характеристики  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  обнаруживают аномалии вблизи  $T_{CO}$  (Рисунок 1.65). Энтропия, связанная с переходом мала ( $\sim 0.08$  J/mol K на ион Fe). Электросопротивление показывает две четких аномалии при 340 К и 280 (308) К, первая из которых соответствует структурному переходу, а вторая - появлению

несоизмеримого зарядового порядка. В мёссбауровских спектрах ионы двухвалентного и трехвалентного железа равновероятно распределены по двум структурным позициям ( $T=350, 400$  К) и для адекватного описания спектров необходимо учитывать прыжки электронов с частотой, зависящей от  $T$  (делокализованные состояния). В то время как, при низких температурах четыре спектральных компоненты описывают экспериментальный спектр и являются суперпозицией локализованных и делокализованных электронных состояний.

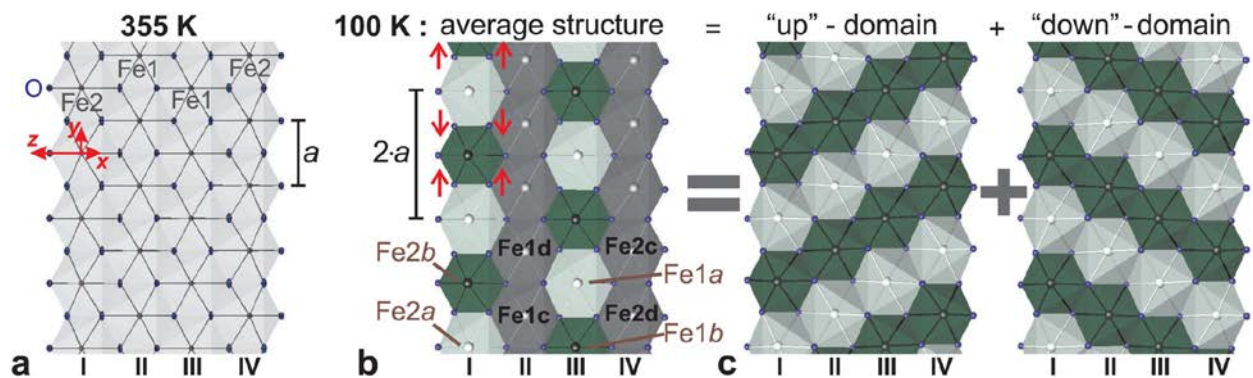


Рисунок 1.63 Зарядовое упорядочение в лентах в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  а) при  $T = 355$  К (все зарядовые состояния усреднены). б), в) при  $T = 100$  К.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  обозначены зеленым и белым цветом, соответственно. Дальний порядок заряда возникает из усреднения доменов с различным диагональным порядком [216].

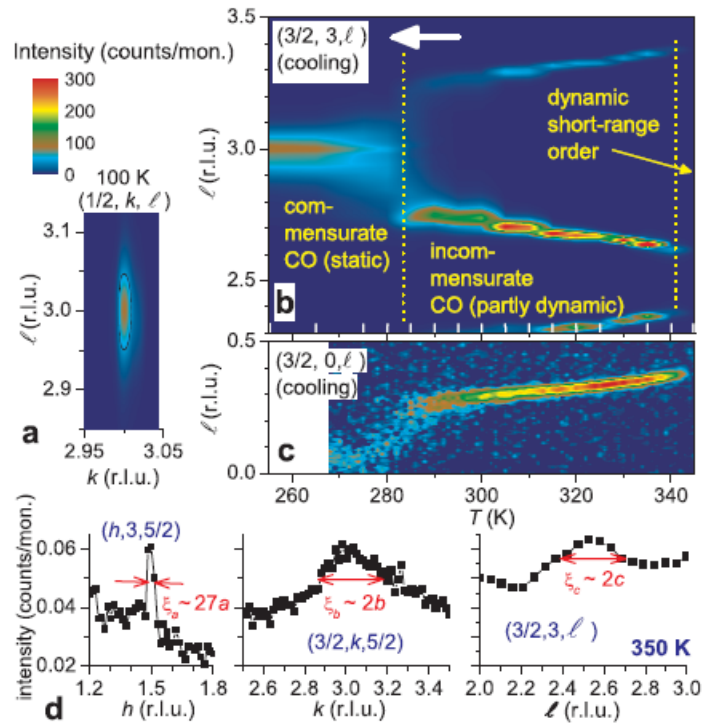


Рисунок 1.64 Сверхструктурные рефлексы, соответствующие соизмеримой и несоизмеримой зарядово-упорядоченным фазам в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  по данным синхротронного рентгеновского рассеяния. а) рефлексы  $(1/2, k, l)$  при  $T = 100 \text{ K}$ , показывающие сверхструктурные пики, соответствующие упорядоченной структуре с удвоенным параметром ячейки  $(2a \times b \times c)$ . б) Интенсивности рефлексов  $(3/2, 3, l)$  от температуры. в) Интенсивность после вычитания фона при  $(3/2, 0, l)$ . д)  $h, k$  и  $l$  при  $350 \text{ K}$  [217].



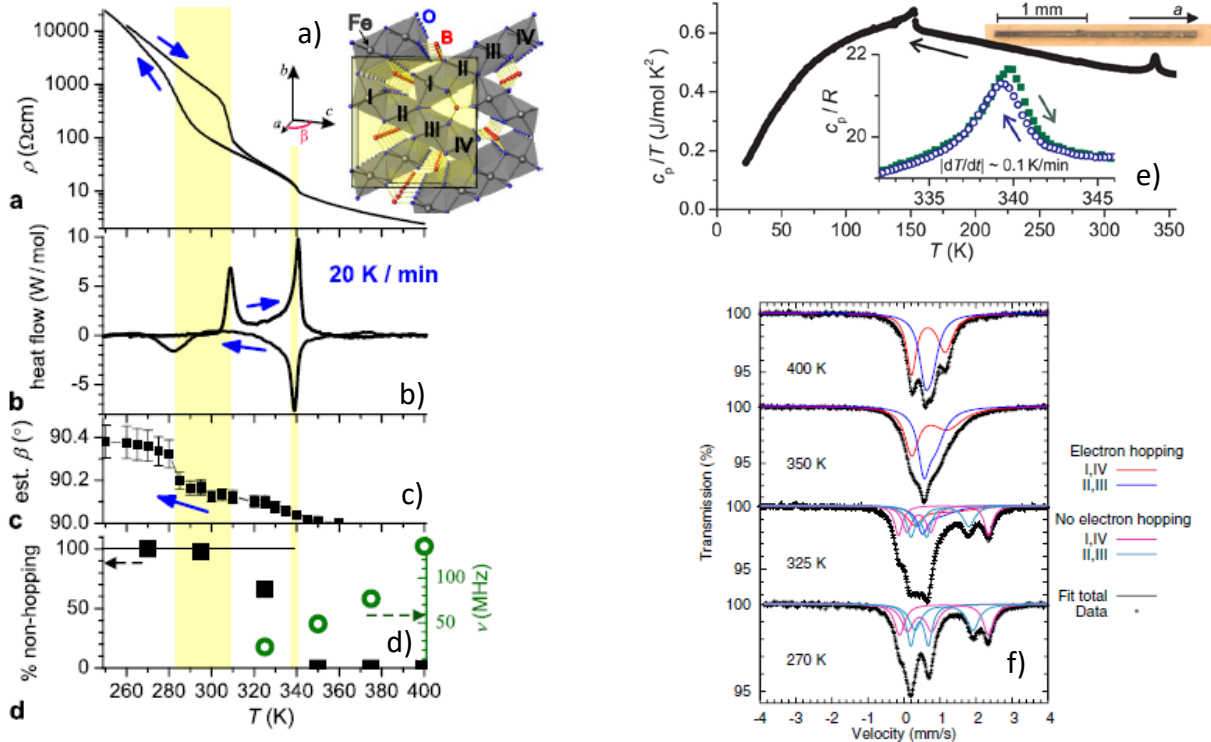


Рисунок 1.65 Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  вдоль  $a$ -оси (a), теплового потока (b), угла моноклинности (c), концентрация неподвижных (локализованных) зарядов состояний ионов Fe (d), теплоемкость (e). Мессбауэровские спектры, аппроксимированные суммой четырех дублетов, соответствующих неэквивалентным узлам I, II, III, IV (f) [216, 217].

$\text{Fe}_2\text{VO}_4$  является ферримагнетиком ниже  $T_N=155$  К. Переход второго рода проявляется аномалией  $\lambda$ -типа в измерениях теплоемкости (Рисунок 1.65e) [216]. Обработка высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса (уравнение 1.3) дает завышенные параметры  $\theta = 2500$  К и  $C_c = 208$  едн К/ mol, которые объясняются наличием сильных ферромагнитных корреляций ближнего порядка. Число ионов связанных таким взаимодействием  $N = \sqrt{C_c/C_I}$ , где  $C_I$  – постоянная Кюри-Вейсса для  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  ионов, определено равным  $N=7$  на кластер. Температурное поведение FC намагниченности характерно для ферримагнетика  $L$ -типа согласно классификации Нееля с широким максимумом вблизи 100 К. ZFC кривая в поле 1 кОе

обнаруживает ряд особенностей, вероятно связанных с переориентацией магнитных моментов. Некомпенсированный магнитный момент  $M_0$  возникает сразу ниже температуры перехода  $T_N$ . Высокополевая ветвь намагниченности описывается суммой двух вкладов

$$M(H) = M_0 + \chi \cdot H, \quad (1.39)$$

где  $\chi = M/H$  магнитная восприимчивость (Рисунок 1.67). Остаточный магнитный момент ведет себя подобно ферромагнитному и обращается в ноль вблизи  $T_N$ . При этой температуре магнитная восприимчивость показывает четкий максимум характерный для антиферромагнетика.

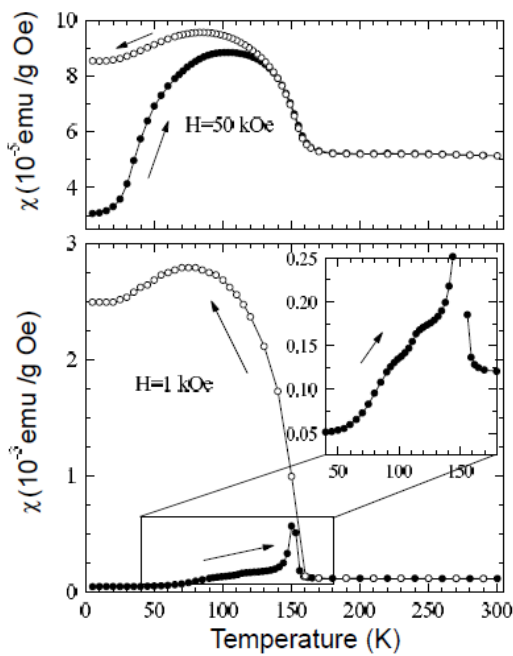


Рисунок. 1.66 Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  в полях 1 и 50 kOe. Заполненные и пустые символы означают ZFC и FC режимы. На вставке: область магнитного перехода в увеличенном масштабе [210].

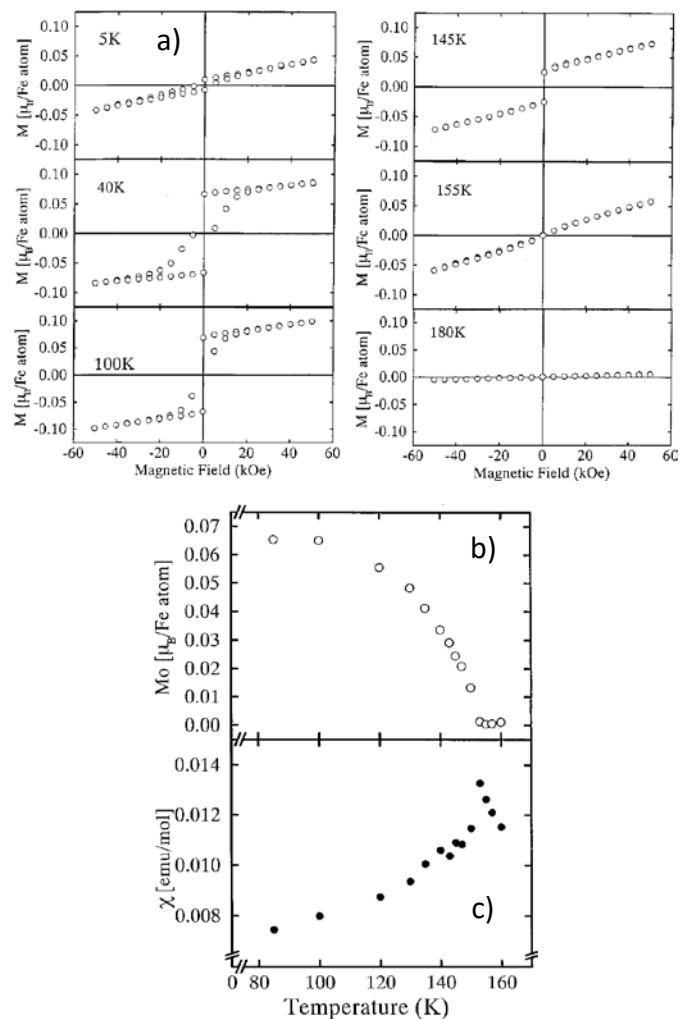


Рисунок 1.67 а) Изотермы намагниченности. б) и в) температурные зависимости остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$

В отличие от  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , ферримагнитное состояние и зарядовый порядок которого подтверждены многочисленными экспериментами, магнитное и электронное состояние  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  долгое время оставалось объектом жарких дискуссий [57, 212, 215, 228 - 230]. Впервые кристаллическая структура марганцевого варвикита решена в работе [57]. Ввиду наличия ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$  симметрия решетки понижается до моноклинной (пр.гр.  $P2_1/n$ ), параметры решетки  $a = 9.2866(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.5333(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.2438(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.757(7)^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V = 287.15(5) \text{ \AA}^3$ . Расчет валентных состояний в кристаллографических позициях M1 и M2 дает значения 3.21 и 2.02 в.е. ( $\text{Mn}^{2+}$ ), 2.96 и 1.86 в.е. ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Таким образом, при комнатной температуре  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  показывает целочисленную валентность на узлах с разностью  $\sim 1.0$  валентных единиц. Зарядовое упорядочение в ряду M2-M1-M1-M2 имеет вид  $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ . Сильное ян-теллеровское искажение координационного октаэдра  $\text{M1O}_6$  с аксиальным удлинением свидетельствует об орбитальном упорядочении типа  $d_z^2$  иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Таким образом, основным механизмом зарядового упорядочения в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  является орбитальное упорядочение. В отличие от манганитов, в которых явление зарядового упорядочения и связанные с ним структурные трансформации подробно изучены в многочисленных научных исследованиях [231-233], температурный интервал существования зарядового и орбитального упорядочений в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  остается неизученным.

Магнитные данные по  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  крайне противоречивы (Таблица 1.22). В оригинальной работе [57] сообщается о сложной форме кривой магнитной восприимчивости, имеющей две аномалии: вблизи 26 К и  $\sim 50$  К (Рисунок 1.68а). Тип магнитного порядка установлен не был. Исследования удельной теплоемкости и намагниченности показали антиферромагнитный переход при  $T_N = 105$  К и слабое ферромагнитное поведение ниже 70 К [212] (Рисунок 1.68b). Измерения электронного спинового резонанса и статической намагниченности в полях 3.3 и 50 кОе обнаружили возрастание намагниченности ниже 105 К с последующей дивергенцией кривых FC и ZFC при 80 К (Рисунок 1.68c). Тем не

менее, на основе более поздних результатов дифракции нейтронов [228] *Р. Гофф* и др. пришел к выводу, что магнитный порядок устанавливается в интервале  $T = 20-30$  К, а другие описанные переходы связаны с примесными фазами (Рисунок 1.68d, 1.69). Таким образом, вопрос о магнитном состоянии  $Mn_2VO_4$  остается спорным.

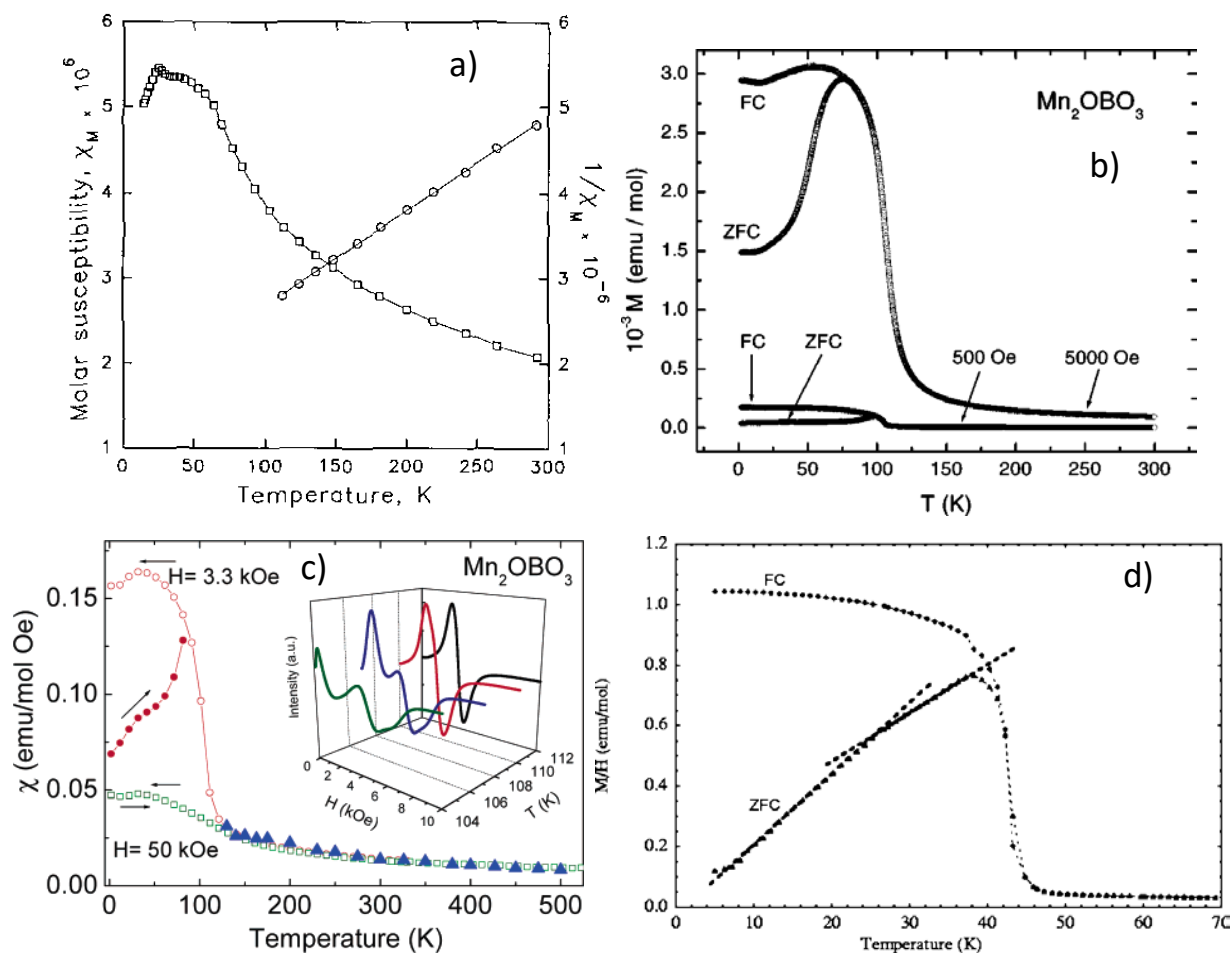


Рисунок 1.68 Температурные зависимости статической намагниченности и магнитной восприимчивости  $Mn_2VO_4$  по данным работ [57] (a), [212] (b), [215] (c), [228] (d). На вставке линии электронного спинового резонанса.

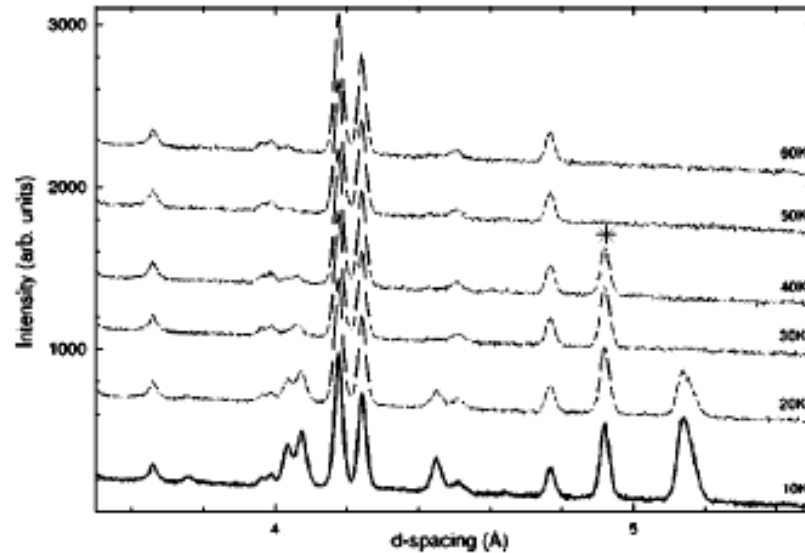


Рисунок 1.69 Профиль нейтронограммы  $Mn_2VO_4$  в интервале температур 10-60 К. Магнитный пик, связанный с упорядочением примесной фазы  $Mn_3O_4$  отмечен звездочкой [228].

Таблица 1.22. Магнитные параметры  $Mn_2VO_4$ .

Источник	$T_{ord}$ (K)	$\theta$ (K)	$C$ (emu K/mol)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/ion$ )
[57]	26, 50	-132		
[212]	70, 104	23.1	6.25	5.0
[228]	26, 42*			
[215]	30, 80, 105		10.9	6.6

\*аномалия, связанная с установлением ферромагнитного порядка в примесной фазе  $Mn_3O_4$ .

Одним из наименее изученных членов семейства варвикитов является гомометаллический варвикит  $V_2VO_4$ . Будучи недавно полученным, этот материал демонстрирует серию структурных деформаций, обнаруженных при измерении синхротронной рентгеновской дифракции [56]. Ромбическая симметрия  $Rnma$ (No.62) типичная для варвикитов обнаружена при комнатной температуре, параметры решетки:  $a = 9.2317(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.1172(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5313(1) \text{ \AA}$ , объем элементарной ячейки  $V = 274.28 \text{ \AA}^3$ . Средние межионные расстояния  $\langle V1-O \rangle \approx \langle V2-O \rangle \approx 2.07 \text{ \AA}$  свидетельствуют о том, что неэквивалентные узлы заняты

смесью ионов  $V^{2+}/V^{3+}$ . Т.е. в отличие от  $Mn_2VO_4$  в ванадиевом варвиките отсутствуют признаки зарядового упорядочения при комнатной температуре. При понижении температуры от 295 К до 90 К рефлекс при  $\sim 9.17$  град приобретает вид, свидетельствующий о перекрытии нескольких пиков, отражающих по крайней мере одно изменение симметрии. Наблюдаемое расщепление на несколько пиков указывает на структурные переходы вблизи 150 К и 260 К (отмечены пунктирными линиями на Рисунке 1.70), позволяя предположить сложную модель зарядового упорядочения, встречающееся в ванадатах [260 - 266]. В данном интервале температур кристаллическая структура не решена в деталях, требуются дополнительные исследования.

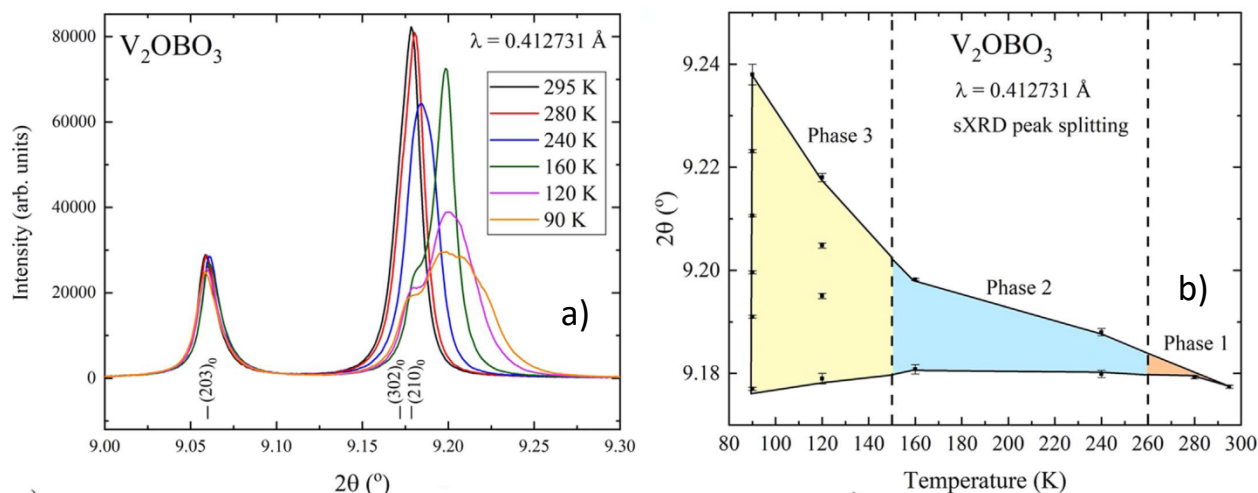


Рисунок 1.70 а) Данные синхротронной рентгеновской дифракции высокого разрешения для  $V_2VO_4$  в интервале температур от 295 до 90 К. б) Температурная зависимость угла  $2\theta$ , демонстрирующая расщепление рефлекса при 9.17 град [56].

При температурах ниже 35 К в системе устанавливается ферромагнитный порядок, проявляющийся в характерном росте магнитной восприимчивости и появлении некомпенсированного магнитного момента (Рисунок 1.71a). Вблизи 150 и 260 К наблюдаются аномалии, которые на основании структурных исследований и измерений теплоемкости могут быть отнесены к фазовым переходам второго рода (Рисунок 1.71b). Переход при 260 К проявляется скачком электросопротивления (Рисунок 1.71c). Термоактивационная проводимость с

энергией активации  $E_a = 0.14(1)$  eV обнаружена при  $T > 260$  K, ниже этой температуры происходит переход к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка ( $\rho \sim T^{1/4}$ ). Теплоемкость в масштабе  $C_p/T$  от  $T^2$  позволила выделить фоновый вклад пропорциональный  $T^3$ . Используя выражение 1.30, термодинамические параметры определены равными  $\Theta = 360$  K,  $\gamma = 3.4$  mJ mol/f.u. K. Конечная величина параметра  $\gamma$  была приписана катионному беспорядку  $V^{2+}/V^{3+}$ .

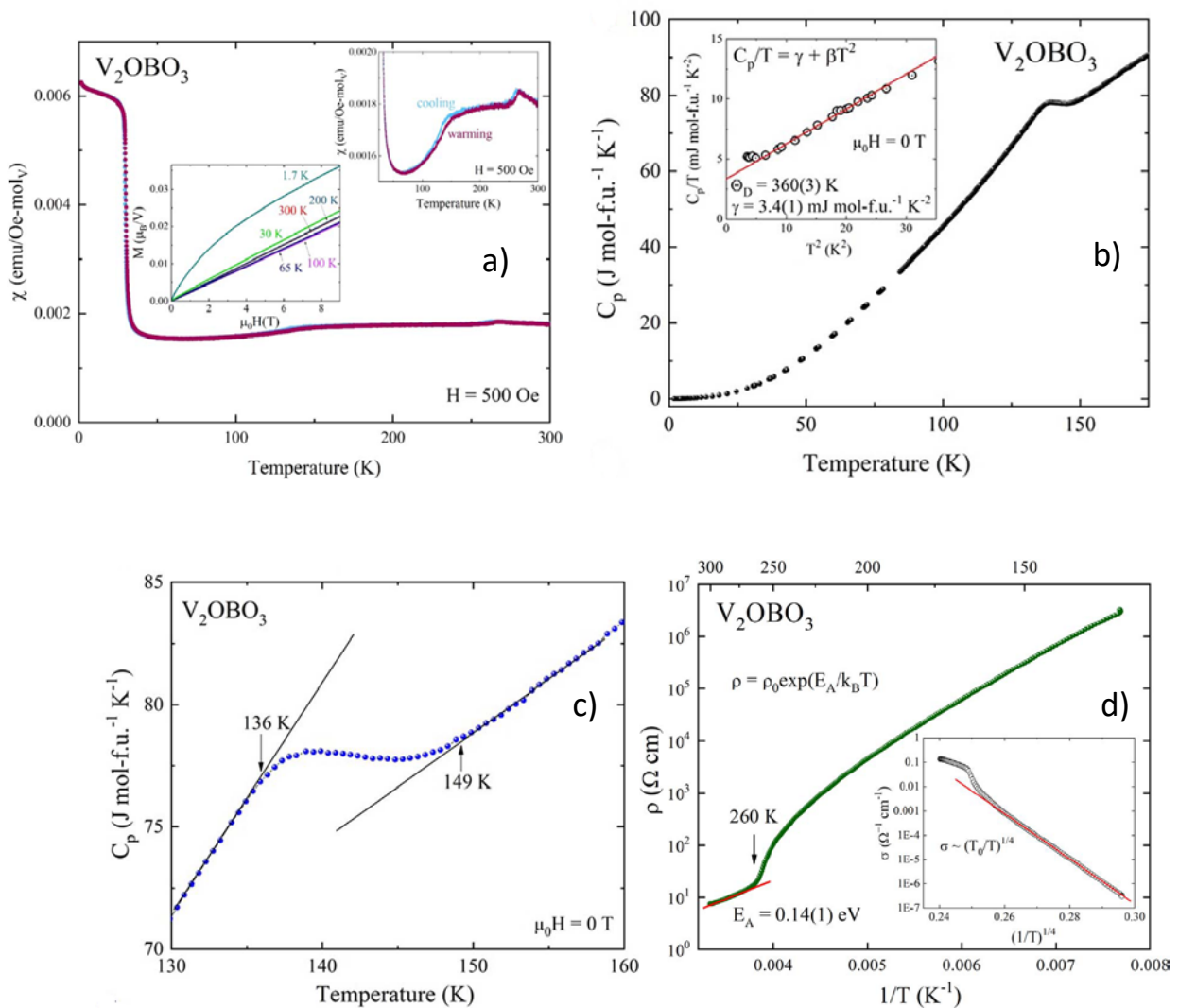


Рисунок 1.71 Температурные зависимости (a) магнитной восприимчивости, (b,c) теплоёмкости, (d) электросопротивления варвикита  $V_2VO_4$  [56].

В заключение обзора литературы по гомометаллическим варвикитам отметим, что текущие данные показывают, что кристаллическая структура данных оксиборатов в сочетании с равной смесью ионов  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$  приводит к

богатым соотношениям магнитных и электронных состояний. Вопрос о механизмах зарядового, орбитального и магнитного упорядочений требует тщательного изучения.

### 1.5.3. Катионное распределение, магнитные и электронные свойства гетерометаллических варвикитов $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$ ( $Me^{2+} \neq Me^{3+}$ )

Варвикиты могут быть сформированы с большинством переходных металлов, что позволяет систематическое исследование их физических свойств. Соединения представляют собой структурно неупорядоченные системы (*intrinsically disordered systems*), поскольку каждый из двух неэквивалентных узлов (M1, M2) может быть занят любым из металлических ионов ( $Me^{2+}/Me^{3+}$ ). Факторы заполнения неэквивалентных узлов решетки атомами разного сорта, полученные из рентгеноструктурных исследований и анализа мессбауэровских спектров, приведены в Таблице 1.23. Позиция M1 преимущественно занята трехвалентными ионами Sc, Ga, In, Y, в то время двухвалентные ионы (Mg, Ca, Cd, Zn) предпочитают локализоваться в позиции M2. Инверсия на узле обычно составляет 20-30%, что соответствует частичному структурному беспорядку, но в некоторых случаях достигает 50%, повышая степень беспорядка до максимального. Именно такая ситуация реализуется в случае  $FeVBO_4$ , где ионы Fe и V равновероятно занимают обе позиции.

Гетеровалентное замещение приводит к увеличению концентрации двухвалентных ионов в системе (Рисунок 1.72). В отличие от людвигитов, данный эффект почти не изучен в варвикитах. На сегодняшний день известны только два магнитных соединения с замещением на четырехвалентные ионы -  $Co_{1.5}Ti_{0.5}BO_4$ , и  $Co_{1.5}Zr_{0.5}BO_4$  [242], а также немагнитные варвикиты  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}BO_4$ ,  $Mg_{5/3}Nb_{1/3}BO_4$  и  $Mg_{5/3}Ta_{1/3}BO_4$  [243,244]. Свойства данных боратов ограничены сведениями о кристаллических структурах. Очевидно, что такого рода замена значительно повышает уровень структурного порядка. Ионы замещения избирательно занимают один из кристаллографических узлов, создавая разделение эффективных валентных состояний  $M1:M2=Me^{3+}:Me^{2+}$ .



Таблица 1.23 Факторы заполнения кристаллографически неэквивалентных позиций (M1, M2) атомами разного сорта в гетерометаллических варвикитах. Используются результаты рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии

	M1	M2
MgScBO <sub>4</sub> [234]	Mg(24%) + Sc(76%)	Mg(76%) + Sc(24%)
Mg <sub>0.76</sub> Mn <sub>1.24</sub> BO <sub>4</sub> [234]	Mg(24%) + Mn(76%)	Mg(76%) + Mn(24%)
MgGaBO <sub>4</sub> [235]	Mg(22%) + Ga(78%)	Mg(78%) + Ga(22%)
MgVBO <sub>4</sub> [16]	Mg(21%) + V(79%)	Mg(79%) + V(21%)
MgFeBO <sub>4</sub> [236]	Mg(28%) + Fe(72%)	Mg(72%) + Fe(28%)
CaYBO <sub>4</sub> [237]	Ca(6%) + Y(94%)	Ca(94%) + Y(6%)
CaInBO <sub>4</sub> [238]	Ca(6%) + In(94%)	Ca(94%) + In(6%)
CdScBO <sub>4</sub> [239]	Cd(26%) + Sc(74%)	Cd(74%) + Sc(26%)
FeVBO <sub>4</sub> [240]	Fe(55%) + V(45%)	Fe(45%) + V(55%)
ZnFeBO <sub>4</sub> [241]	Zn(50%) + Fe(50%)	Zn(50%) + Fe(50%)
Co <sub>1.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> BO <sub>4</sub> [242]	Co(50%) + Ti(50%)	Co(100%)
Co <sub>1.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> BO <sub>4</sub> [242]	Co(50%) + Zr(50%)	Co(100%)
Mg <sup>2+</sup> <sub>1.5</sub> Ti <sup>4+</sup> <sub>0.5</sub> BO <sub>4</sub> [243]	Mg(50%) + Ti(50%)	Mg(100%)
Mg <sub>5/3</sub> Nb <sub>1/3</sub> BO <sub>4</sub> [244]	Mg(67%) + Nb(33%)	Mg(100%)
Mg <sub>5/3</sub> Ta <sub>1/3</sub> BO <sub>4</sub> [244]	Mg(67%) + Ta(33%)	Mg(100%)

Беспорядок порождает широкий спектр интенсивностей обменных взаимодействий между магнитными ионами. Обширное исследование структурных и магнитных свойств MgFeBO<sub>4</sub> выполнено в работах [245-249] путем измерения магнитной восприимчивости, упругого и диффузного магнитного рассеяния нейтронов, эффекта Мессбауэра, нейтронной дифракции. Инверсия ионов Fe- и Mg на кристаллографических узлах приводит к несовершенной 1D-системе, где ионы Fe<sup>3+</sup> образуют зигзагообразные цепочки, хорошо отделенные друг от друга диамагнитными ионами Mg<sup>2+</sup>.

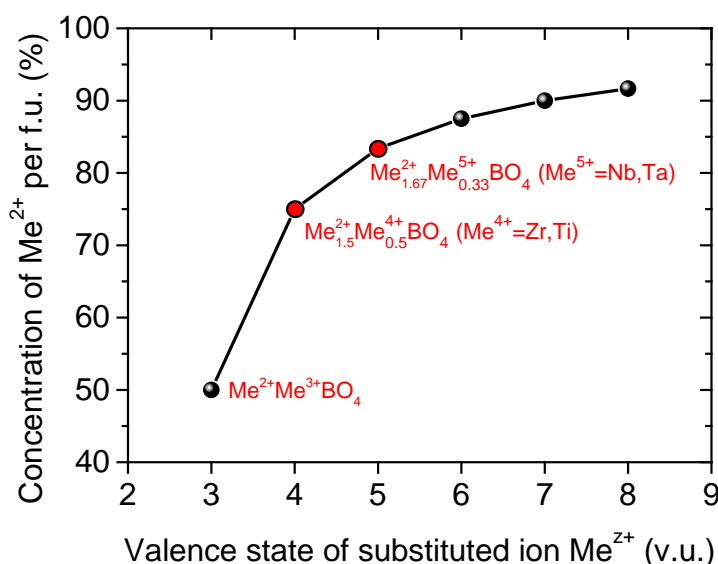


Рисунок 1.72 Зависимость концентрации двухвалентных ионов от валентного состояния замещающего иона  $Me^{z+}$  в варвикитах. Красными символами показаны соединения, полученные экспериментально (Таблица 1.24), черными - соединения, существование которых пока не подтверждено.

Система характеризуется наличием сильных антиферромагнитных и изотропных обменных взаимодействий как между ближайшими соседями ( $J_1/k_B = -16$  К), так и следующими за ближайшими соседями ( $J_2/k_B = -8$  К) внутри зигзагообразных цепочек, которые намного больше, чем межцепочечная связь ( $J < J_1 \cdot 10^{-2}$ ). Это приводит к двум важным следствиям для статических свойств. Во-первых, с понижением температуры постепенно устанавливается ближний порядок спинов в 1D-цепочке. Длина 1D-корреляции может увеличиваться вплоть до среднего расстояния между примесями. Во-вторых, при низких температурах влияние диамагнитных примесей Mg становится решающим и 1D-спиновые корреляции не обрезаются одним ионом Mg, поскольку связь через  $J_2$  все еще сохраняется, а резко модифицируются. Межцепочечное взаимодействие  $J$  слишком слабо, чтобы восстановить «правильные» 1D-корреляции, так что вместо полного 3D-порядка ниже температуры замерзания  $T_{SG} = 10$  К устанавливается сильно фрустрированное состояние спинового стекла.

В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [247, 248] спиновая динамика была описана моделью релаксации, приводящей к квазиупругой

лоренцевской линии рассеяния нейтронов (Рисунки 1.73, 1.74). Скорость релаксации  $1/\tau_R$  является линейной температурной функцией при  $T > 20$  К, что объясняется изотропным и одномерным характером спиновых корреляций. В интервале  $T = 20 - 5$  К наблюдается резкое падение  $1/\tau_R$ , отражающее «переход» в сильно фрустрированное состояние 3D-спинового стекла.

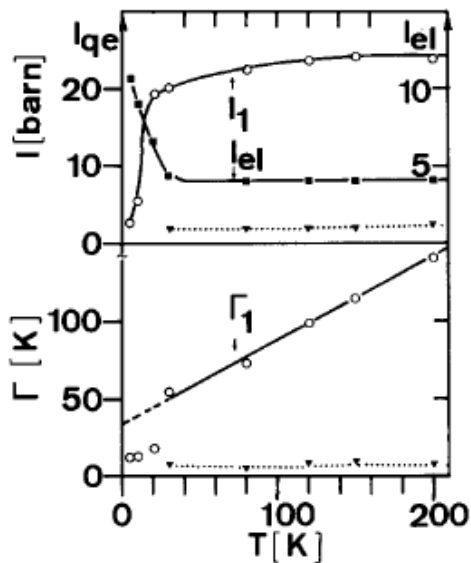


Рисунок 1.73 Температурная зависимость параметров упругой интенсивности  $I_{el}$  и квазиупругих интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  (верхняя часть) и соответствующих ширин линий (нижняя часть) [246].

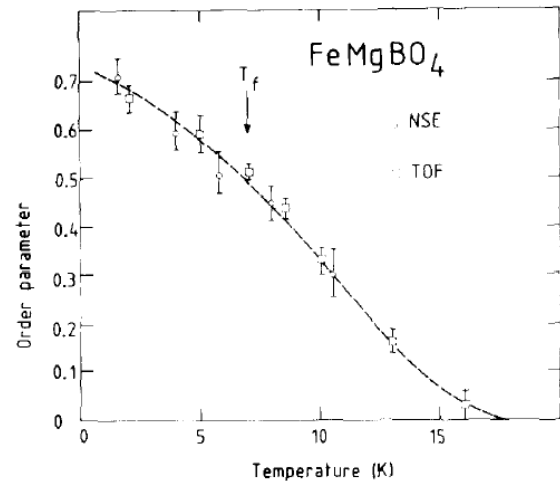


Рисунок 1.74 Температурная зависимость параметра порядка  $q$  по данным спектроскопии нейтронного спинового эха [249].

Число работ по гетерометаллическим варвикитам, где оба иона магнитные, крайне мало. Кристаллическая структура  $CoCrVO_4$ ,  $NiFeVO_4$ ,  $CoFeVO_4$  и  $MnFeVO_4$  была определена в работе [250]. Магнитные свойства кратко рассмотрены в случае  $NiFeVO_4$ ,  $CuFeVO_4$  и  $CoFeVO_4$  [251]. Позднее, измерения магнитной восприимчивости в динамическом режиме выполнены для ряда варвикитов с одним магнитным ионом на формульную единицу:  $MgCrVO_4$ ,  $MgVVO_4$ ,  $MgFeVO_4$ ,  $NiScVO_4$ ,  $MnScVO_4$  [252].

При высоких температурах намагниченность подчиняется закону Кюри-Вейсса (уравнение 1.3). Параметры подгонки приведены в Таблице 1.24. Однако, уже приблизительно при 100 К ( $T_f$ ) во всех исследованных образцах развиваются сильные антиферромагнитные корреляции (Рисунок 1.75), которые проявляются как отклонение вниз о линейной зависимости. Большие по модулю, но отрицательные по знаку температуры Кюри-Вейсса указывают на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. При относительно низких температурах происходит переход в трехмерное состояние спинового стекла. Параметр магнитных фрустраций  $\eta \sim 10$  (уравнение 1.8), типичные для неупорядоченных фрустрированных магнитных систем. Температура перехода  $T_{SG}$  показывает частотную зависимость, которая описывается в терминах теории динамического скейлинга (уравнение 1.38) с критическим показателем  $z\nu$  [208]. Магнитная релаксация при  $T < T_{SG}$  также демонстрирует поведение, характерное для спинового стекла.

Таблица 1.24 Магнитные параметры гетерометаллических варвикитов.  $T_{SG}$  – температура перехода в состояние спинового стекла,  $\theta$  – температура Кюри-Вейсса,  $J/k_B$  – интеграл обменного взаимодействия,  $T_f$  – температура, ниже которой устанавливается флуктуационный режим РЕНАС,  $\alpha$  – показатель степени.

	$T_{SG}$ (К)	$\theta$ (К)	$ \theta /T_{SG}$	$J/k_B$ (К)	$T_f$ (К)	$\alpha$
NiFeBO <sub>4</sub> [251]	12	-450	37.5			
CuFeBO <sub>4</sub> [251]	12	-200	16.7			
CoFeBO <sub>4</sub> [251]	30	-290	9.7			
MgTiBO <sub>4</sub> [252]		-73		73	20	0.83
MgVBO <sub>4</sub> [252]	6	-50	8.3	19	38	0.54
MgCrBO <sub>4</sub> [252]	6.5	-20	3.07	4	26	0.66
MgFeBO <sub>4</sub> [252]	11	-278	25.3	23	100	0.54
NiScBO <sub>4</sub> [252]	6	-16	2.7	6	16	0.55
MnScBO <sub>4</sub> [252]	2.7	-60	22.2	5	26	0.50

В интервале промежуточных температур  $T_{SG} < T < T_f$  система переходит в режим спиновых флуктуаций, связанный с формированием квазиодномерных магнитных цепочек с доминирующим антиферромагнитным обменом. Катионный беспорядок внутри ленты создает случайное обменное поле. Такие системы являются прототипом антиферромагнитных цепочек со случайным обменом (REHAC) [253, 254]. Восприимчивость в флуктуационном режиме описывается степенным законом (уравнение 1.11) с показателем степени  $\alpha < 1$  (Рисунок 1.76).

Усиление межцепочечных взаимодействий приводит к изменению размерности системы, т.е. переходу от квази 1D к 3D состоянию и согласуется с представлениями реального кристалла, в котором всегда существуют химические связи между цепочками, приводящие к установлению магнитного порядка или состояния спинового стекла, как правило, при низких температурах. В согласии с теоремой Мермина – Вагнера, одно или двумерная система Гейзенберга не может испытать ни ферро-, ни антиферромагнитного упорядочения при конечной температуре отличной от нуля [255].

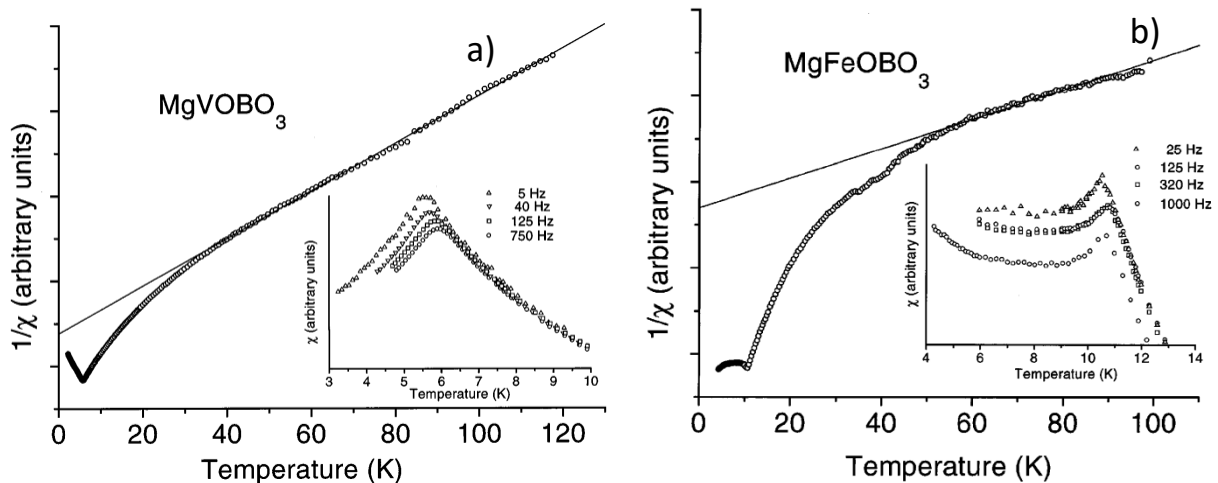


Рисунок 1.75 Температурные зависимости обратной  $ac$  восприимчивости (а)  $MgVOBO_4$  и (б)  $MgFeBO_4$  ( $\nu = 125$  Hz,  $h = 10$  Oe). Аппроксимация высокотемпературной области законом Кюри-Вейсса показана прямыми линиями. Вставки демонстрируют смещение максимума восприимчивости  $T_{SG}$  в зависимости от частоты магнитного поля [252].

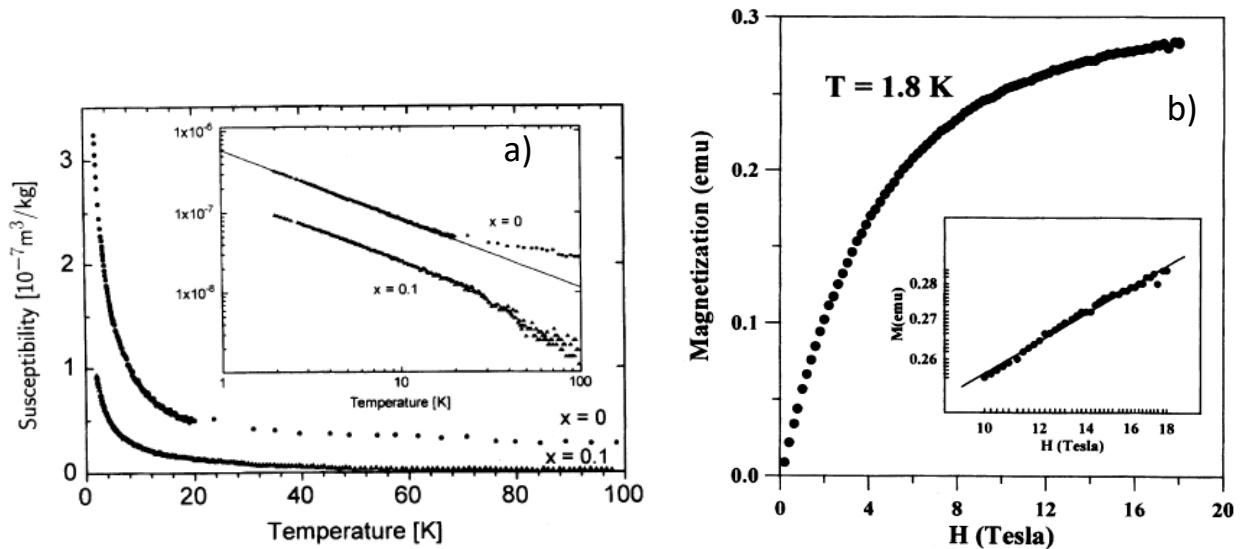


Рисунок 1.76 а) АС магнитная восприимчивость  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{VO}_4$  варвикитов ( $x = 0.0, 0.1$ ) как функция температуры. На вставке приведена аппроксимация экспериментальных данных степенным законом с показателем степени  $\alpha = 0.83$ . б) Полевая зависимость намагниченности  $\text{MgTiVO}_4$  при  $T=1.8$  К. Вставка: двойной логарифмический масштаб, показывающий применимость закона  $m(H) \propto H^{1-\alpha}$  ( $1-\alpha \approx 0.2$ ) [254].

В случае варвикитов, дальний антиферромагнитный порядок не может быть достигнут в силу присутствия магнитных фрустраций, которые вызывают замерзание спиновых моментов и установление ближнего порядка.

Из представленного обзора работ по гомометаллическим и гетерометаллическим варвикитам можно заключить, что введение другого металлического центра почти всегда приводит к нарушению магнитного порядка, независимо от того, является ли этот ион магнитным или нет. В случае гетерометаллических варвикитов на основе Fe ( $\text{MgFe}$ ,  $\text{NiFe}$  и  $\text{CuFe}$ ) наблюдаются очень близкие температуры магнитных переходов ( $T_{\text{SG}} = 11, 12$  и  $12$  К, соответственно). Это контрастирует с варвикитом  $\text{CoFe}$ , где  $T_{\text{SG}} = 30$  К. Таким образом, эффект введения магнитного иона в дополнение к Fe не обнаруживается, за исключением замещения на Co.

Природа низкоэнергетических фаз, обнаруженных в варвикитах, может быть разной, хотя наиболее распространенной картиной в

высокоразупорядоченных варвикитных соединениях является случайная синглетная фаза (RSP). В фазе RSP спины связаны попарно на произвольных расстояниях. В подходе ренорм группы эта случайная синглетная фаза определяется фиксированной точкой бесконечной случайности. Когда количество беспорядка уменьшается, появляется фаза Гриффитса [256, 257].

## §1.6. Постановка задачи

Подводя итог анализу литературных данных по исследованию кристаллической структуры, электронных и магнитных состояний боратов переходных металлов, можно заключить, что наиболее интересные физические явления возникают в соединениях со смешанной валентностью. Явление зарядового упорядочения и связанные с ним электронные и структурные переходы подробно изучены как экспериментально, так и теоретически для оксиборатов  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ . В случае  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , этот вопрос изучен не достаточно глубоко. Остается неопределенным температурный интервал существования зарядового и орбитального упорядочений. Вопрос о магнитном состоянии  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  также остается открытым.

Наиболее интересные аспекты взаимодействия орбитальной, спиновой и решеточной степеней свободы ожидаются в случае оксибората со смешанной валентностью  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , в котором кроссовер спиновых состояний неизбежно повлечет за собой появление делокализованных электронных состояний, последующие электронные и структурные переходы.  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  является единственным на данный момент боратом, содержащим кобальт в трехвалентном состоянии. Это делает его уникальным, достойным тщательного экспериментального и теоретического исследования в целом и механизмов реализации низкоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , в частности.

На сегодняшний день не существует последовательного подхода к описанию магнитных свойств гетерометаллических людвицитов, который позволил бы объяснить весь спектр наблюдаемых явлений. Остается непонятной причина, по которой в некоторых соединениях наблюдается поэтапное магнитное

упорядочение, а в других магнитный порядок устанавливается только при одной температуре. Требуется изучения природы фазовых переходов (антиферромагнитный, ферромагнитный, ферримагнитный) и термодинамика магнитных превращений. Из анализа становится очевидным, что магнитное состояние крайне чувствительно к катионному порядку и ключ к пониманию механизмов магнитных взаимодействий следует искать в распределении магнитоактивных катионов по неэквивалентным позициям. В свете вышесказанного, основной задачей настоящего исследования является разработка единого подхода к объяснению магнитных свойств людвигитов, установление общих механизмов формирования магнитных состояний, определение ключевых параметров в установлении магнитного порядка и, наконец, построение магнитной фазовой диаграммы.

Наибольшее многообразие боратных фаз формируется в присутствии ионов  $\text{Co}^{2+}$ . На сегодняшний день накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных по кобальт-содержащим боратам (пиробораты, котоиты, варвикиты и людвигиты) и имеется необходимость в построении единого подхода к объяснению магнитных и электронных свойств. Для таких систем орбитальный момент не полностью заморожен и должен вызывать эффекты, индуцируемые со спин-орбитальной связью. Вопрос исследования магнитной анизотропии адресован настоящей работе.

Термин *естественно неупорядоченные системы* является устоявшимся и часто используется при описании магнитных свойств варвикитов. Тем не менее, причины катионного беспорядка и, соответственно, пути влияния на этот беспорядок, остаются неизученными. В отличие от людвигитов, где дальний магнитный порядок устанавливается даже в присутствии частичного структурного беспорядка (например,  $\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.6}\text{VO}_5$  [149],  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$  [150],  $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{2.25}\text{VO}_5$  [154],  $\text{Ni}_2\text{AlVO}_5$  [177]), в варвикитах магнитный порядок не может существовать без катионного. Такая очевидная и сильная связь двух подсистем (структурной и магнитной) требует изучения.



Что касается электронных свойств представленных боратов, то исследования в этом направлении практически отсутствуют. На сегодняшний день нет данных об электрической проводимости, например в катионно-неупорядоченных боратах. Для таких систем, эффекты сильных электронных корреляций в узких  $d$ -зонах и случайное потенциальное поле, создаваемое структурным беспорядком, должны вызывать нетривиальное поведение носителей.

В целом, имеется большая необходимость в систематизации имеющихся данных, построении фазовых диаграмм и, в конечном итоге, установлении механизмов реализации магнитоупорядоченного и зарядовоупорядоченного состояний в боратах на основе кобальта и марганца.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### §2.1. Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава

Кристаллические бораты могут быть получены разными методами. Традиционный основан на высокотемпературной твердофазной реакции, которая протекает путем диффузии компонентов смеси благодаря термодинамической нестабильности неорганических веществ. Реакция протекает в условиях избытка бора, связанного с водопоглощением вследствие сильно гидрофильной природы  $B_2O_3$  и летучести бора при высокотемпературном синтезе. Другим подходом является использование метода плавления в расплавленной борной кислоте. Известно, что борная кислота плавится при температуре  $\sim 170^\circ C$  и при определенных условиях соответствует требованиям в качестве реакционной среды для металлических боратов. Гидротермальный синтез, который протекает при относительно низких температурах, обычно  $\sim 250-600^\circ C$ , и давлениях до 200 МПа, представляет собой распространенный метод получения кристаллических боратов. Рост кристаллов осуществляется в герметичных сосудах высокого давления (автоклавах). В качестве растворителя используется вода. Пониженная вязкость раствора при гидротермальном синтезе повышает растворимость реагентов и способствует росту монокристалла. Метод газового транспорта также применяется для роста монокристаллов и заключается в том, что твердое вещество, вступая в обратимую химическую реакцию, взаимодействует с транспортным реагентом и образует газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы, где вновь образуется первоначальное вещество, но уже в виде монокристалла.

Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки. Так, использование твердофазной реакции часто приводит к появлению неконтролируемых вторичных фаз, которые могут вносить паразитный вклад в оптические переходы, магнитную восприимчивость и другие физические свойства целевой фазы. В ряду изучаемых боратов методом твердофазной реакции был

получен ряд соединений (Таблица 2.1). Авторы указывают, что фазу варвикита, если она существует, часто бывает трудно получить в чистом виде даже при тщательном перемешивании исходных порошков. С катионами малого радиуса ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) температуру нужно ограничить до  $900^\circ$ , иначе появится борат изоструктурный людвигиту или шпинель. С крупными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), наоборот, варвикит образуется только выше  $1100^\circ$  и всегда есть следы фазы  $\text{M}^{3+}\text{VO}_3$  (кальцит или ватерит).

По этой же причине магнитное поведение оксибората  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  долгое время было предметом дискуссий (раздел 1.5.2) [57, 212, 215, 228-230]. В данных работах использовались поликристаллические образцы, содержащие конечную концентрацию примесных фаз  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Кроме того, получение образца в виде керамики ограничивает исследование его анизотропных свойств. Этот аспект особенно важен, когда речь идет о боратах, обладающих анизотропией магнитных и структурных свойств в силу особенностей химических связей. Так, именно использование поликристаллических образцов людвигита  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  долгое время не позволяло обнаружить аномалию магнитной восприимчивости, связанную с установлением дальнего антиферромагнитного порядка при  $T_N=112$  К, несмотря на то, что этот переход наблюдался на температурных зависимостях теплоемкости ( $\lambda$ -пик) [123]. В работе [Аб] нами впервые показано, что увидеть АФМ аномалию можно только при измерениях намагниченности на монокристалле вдоль кристаллографического направления [010].

Таблица 2.1 Методы получения кристаллических боратов и примеры в ряду исследуемых соединений.

Твердофазный	Расплав борной кислоты	Гидротермальный	Раствор-расплавный
$\text{Co}_{3-x}\text{In}_x\text{BO}_5$ [140]	$\text{Co}_3\text{BO}_5$ [141] $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ [150]	$\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [95] $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ [180]	$\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$ [154]
$\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ [206]	$\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ [150] $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$	$\text{Mn}_2\text{BO}_4$ [230]	$\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$ [165] $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$ [165]
$\text{Mg}_2\text{FeBO}_5$ [186]	[194]		$\text{ScCaBO}_4$ [239]
$\text{MgGaBO}_4$ [235]	$\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$		$\text{ScCdBO}_4$ [239]
$\text{MgVBO}_4$ [16]	[149]		
$\text{Fe}_{2-x}\text{Mg}_x\text{B}_2\text{O}_5$ [16]	$\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{BO}_5$ [152] $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$		
$\text{MgM}^{3+}\text{BO}_4$ ( $\text{M}^{3+} = \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe},$ $\text{Ti}, \text{Sc}, \text{Ga}$ ) [250]	[153] $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ( $\text{A} = \text{Zr and Hf}$ )		
$\text{CoM}^{3+}\text{BO}_4$ ( $\text{M}^{3+} = \text{Cr}, \text{Ga},$ $\text{Fe}, \text{Sc}$ ) [250]	[196]		
$\text{M}^{2+}\text{ScBO}_4$ ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca},$ $\text{Mn}$ ) [250]			

Ряд монокристаллических образцов ( $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ ,  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  и т.д.) изоструктурных изучаемым в настоящей работе был получен в расплавленной борной кислоте (*borax bath*) (Таблица 2.1). Для этого смеси оксидов с избытком борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) нагревались в буре ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) при  $T > 1000^\circ \text{C}$  с последующим охлаждением. Остатки борной кислоты растворяли в горячей воде, кристаллы промывали в разбавленной соляной кислоте  $\text{HCl}$ .

Несмотря на то, что гидротермальный метод является наиболее подходящим для синтеза определенного класса боратных соединений в силу того, что условия, воссоздаваемые в эксперименте, сравнимы с условиями реакции образования минералов, протекающих в мантии земли, применение данного метода имеет ряд ограничений. Одна из причин, это относительно низкие температуры, используемые при растворении реагентов, которые не позволяют получить стабильных высокотемпературных кристаллических фаз. Примеры соединений полученных данным методом приведены в Таблице 2.1.

Основным инконгруэнтным методом получения кристаллов является метод выращивания из раствора-расплава [266]. Данный метод основан на растворении кристалло-образующих окислов в растворителе, в качестве которых служат расплавы легкоплавких окислов (свинца, молибдена, бора и др.) и/или солей (KF,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и др.). Процесс синтеза проходит в платиновых тиглях с использованием специальных высокотемпературных печей, в которых реализованы контроль и высокая стабильность температуры. Кристаллизация происходит в результате постепенного охлаждения расплава. Этот метод обладает рядом преимуществ. Главное – это широкий интервал температур кристаллизации ( $700 - 1500^\circ \text{C}$ ) по сравнению с гидротермальным методом. Использование легкоплавких растворителей позволяет проводить синтез кристаллов и при более низких температурах. Второе неоспоримое преимущество - это широкий круг возможных растворителей, которые представляют собой комбинацию оксидов, фторидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений и возможность синтеза инкогруэнтно плавящихся кристаллов. Кристаллы из раствора-расплава можно получить двумя путями: спонтанной и управляемой кристаллизацией. В первом рост кристаллов происходит путем зародышеобразования, во втором – кристаллы растут на затравке.

В рамках настоящей работы, монокристаллы исследуемых соединений были получены методом спонтанной кристаллизации. Использовался комплексный растворитель на основе тримолибдата висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , который имеет низкую температуру плавления ( $T_{\text{melt}} = 643^\circ \text{C}$ ) и характеризуется низкой вязкостью при

рабочих температурах  $T = 850 \div 1100^\circ \text{C}$ . Ионный радиус висмута значительно превышает ионный радиус кристаллообразующих катионов (Таблица 2.2.), что обеспечивает «невхождение» данного компонента растворителя в состав кристалла. Наравне с тримолибдатом висмута оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  является компонентом раствор-расплавной системы, обладающим низкой температурой плавления ( $T_{\text{melt}}=450^\circ \text{C}$ ) и высокой способностью растворения оксидов.

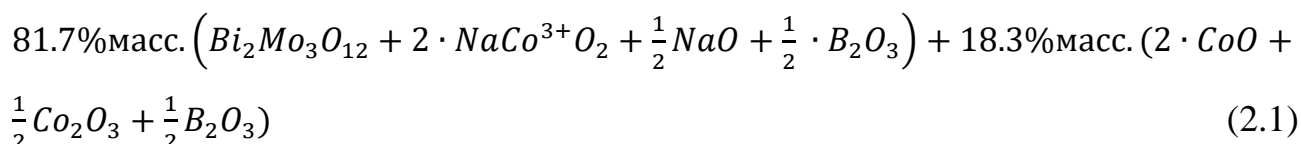
Таблица 2.2 Ионные радиусы элементов (Å) [267].

$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Ge}^{3+}$	$\text{Nb}^{5+}$
1.03	0.72	0.73	0.745	0.61	0.83	0.645	0.645	0.62	0.53	0.64

### 2.1.1. Оксидбораты со структурой людвигита $\text{Me}_2^{2+}\text{Me}^{3+}\text{BO}_5$ ( $\text{Me}^{2+} = \text{Co}, \text{Mg}; \text{Me}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ga}; \text{Me}^{4+} = \text{Ge}$ )

#### Кобальтовый людвигит $\text{Co}_3\text{BO}_5$

Монокристаллы кобальтового людвигита  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  выращивались раствор-расплавным методом в системе:



Исходные реактивы общей массой 50 г сплавлялись в платиновом тигле объемом  $50 \text{ cm}^3$  при температуре  $1000^\circ \text{C}$ . В высокотемпературной печи с неоднородным температурным полем тигель устанавливался так, чтобы при температуре  $900^\circ \text{C}$  вертикальная составляющая температурного градиента в растворе-расплаве составляла не более  $1^\circ \text{C/cm}$ . После 3-х часовой выдержки при температуре  $1100^\circ \text{C}$  раствор-расплав быстро охлаждали до  $960^\circ \text{C}$  и далее медленно со скоростью  $dT/dt=4^\circ \text{C/сут}$  в течении 3-х суток. Затем раствор-расплав сливался. Выросшие на стенках тигля монокристаллы очищались путем травления в 20% водном растворе азотной кислоты. Монокристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов, сильно вытянутых

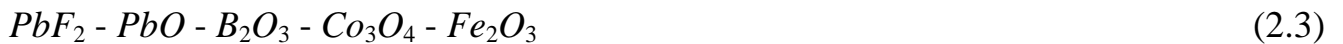
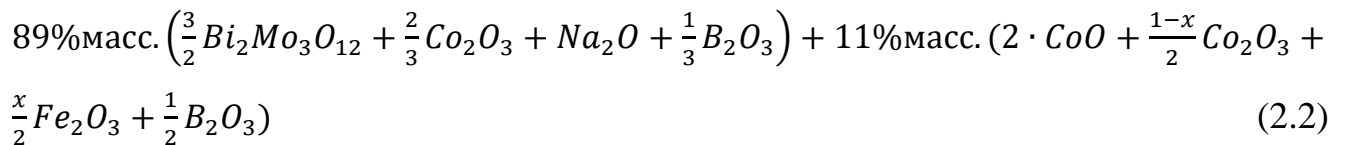
вдоль кристаллографической оси  $c$ , имели размеры до  $0.3 \times 0.3 \times 5 \text{ mm}^3$  (Рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 а) Друза монокристаллов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  на поверхности раствора-расплава. б) Произвольно ориентированные между собой иголки в растворе-расплаве. в) Линейные размеры единичной иголки вдоль  $c$ -оси.

### Fe-замещенные людовигиты $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ и твердые растворы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ( $x=0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$ )

Монокристаллы железо-кобальтовых людовигитов получены методом спонтанной кристаллизации из растворов-расплавов на основе висмутового (2.2) и свинцового (2.3) растворителей в системах:



При последовательном пополнении раствора расплава оксидом железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соотношение  $\text{Co}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  изменялось в соответствии с формулой

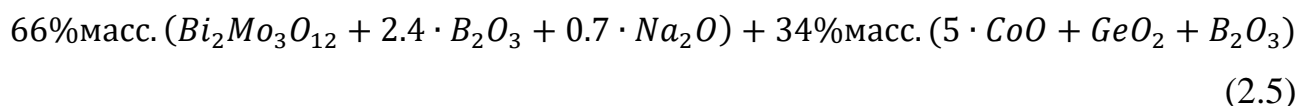
$$\frac{(1-x) \cdot M(\text{Co}_2\text{O}_3)}{x \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{P(\text{Co}_2\text{O}_3)}{P(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (2.4)$$

В результате получена серия твердых растворов с содержанием железа  $x = 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1$ . Сплавление исходных компонент проводилось при  $T = 1100^\circ \text{C}$ , далее температура быстро понижалась до  $T_{\text{нас}}$ , которая составляла  $960^\circ\text{-}930^\circ \text{C}$ , в

зависимости от концентрации оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рост кристаллов происходил в течение 3 суток, во время которых температура медленно понижалась со скоростью  $dT/dt=4^\circ \text{C/сут}$ . После чего раствор-расплав сливался. Кристаллы очищались от остатков раствора-расплава путем травления в 20% растворе азотной кислоты. Монокристаллы железо-кобальтовых людвигитов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  представляют собой черные, непрозрачные призмы регулярной формы, сильно вытянутые вдоль одного из направлений. Поперечное сечение монокристалла - параллелограмм. Размер кристаллов значительно превосходит таковой для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

### Людвигит $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$

Монокристаллы  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  выращены в системе



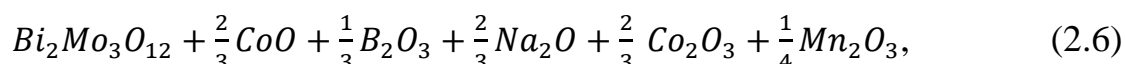
Для получения однородного раствора-расплава в платиновом тигле ( $V=100 \text{ cm}^3$ ) последовательно сплавлялись небольшие порции реагентов и выдерживались 15 мин при  $1100^\circ\text{C}$ : сначала  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ , затем  $\text{CoO}$  и  $\text{GeO}_2$  и, наконец, порошок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавлялся малыми порциями. Тигель с приготовленным раствором-расплавом устанавливали в кристаллизационную печь при  $1000^\circ\text{C}$  на 3 ч, затем температуру снижали сначала быстро до  $970^\circ\text{C}$ , а затем медленно со скоростью  $4^\circ\text{C/сутки}$  (на этой стадии происходит рост кристаллов). В достаточно широком интервале температур (не менее  $40^\circ\text{C}$ ) высокотемпературной кристаллизующейся фазой является фаза людвигита  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Температура насыщения равна  $966^\circ\text{C}$ . Через два дня рост был завершен, и тигель извлекался из печи. Жидкий раствор-расплав сливался. Синтезированные кристаллы, выросшие на дне и стенках тигля, отделялись путем травления в 20%-ном растворе азотной кислоты. Кристаллы представляли собой хорошо сформированные и ограненные призмы черного цвета с блестящей черной поверхностью. Длина призмы до  $5 \text{ mm}$ , размер поперечного сечения до  $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$ . Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие посторонних фаз кроме целевой людвигитной фазы.



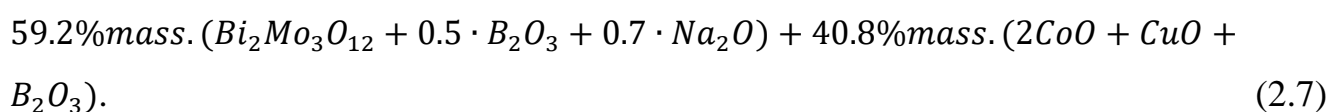
Естественные грани кристалла практически идеально совпадают с кристаллографическими плоскостями.

### Людвициты $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$

Синтез монокристаллов  $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  выполнен в раствор-расплавных системах



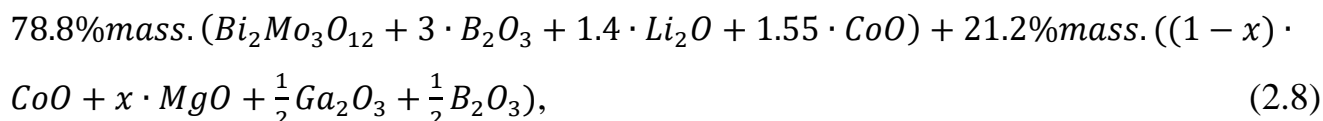
т.е. при отношении  $\text{Co}_2\text{O}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3 = \frac{1-x}{x} = \left(\frac{3}{8}\right)^{-1}$  и



Для полного растворения и гомогенизации кристаллообразующих окислов раствор-расплав сначала нагревался до  $1100^\circ\text{C}$  и выдерживался в течение 3-4 ч. Далее раствор-расплав быстро охлаждался до  $T = 930^\circ\text{C}$  и затем медленно со скоростью  $12^\circ\text{C/сут}$  в течение трех дней. В результате, спонтанно образовавшиеся монокристаллы разрастались в объеме. После чего, раствор-расплав сливался, полученные монокристаллы очищались в 20% водном растворе азотной кислоты. Монокристаллы имели игольчатую форму, типичную для людвицитов.

### Людвициты $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и $\text{CoMgGaVO}_5$

Монокристаллы  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  и  $\text{CoMgGaVO}_5$  были получены в раствор-расплавной системе



Кристаллообразующие окислы были взяты в молярном отношении соответствующей стехиометрии. Общая масса раствора-расплава 50 г. Раствор-расплав приготовлен в платиновом тигле, путем последовательного сплавления при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Для полного растворения и гомогенизации состав выдерживался в течение 3 часов при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Затем раствор-расплав

подвергался двухэтапному охлаждению: первый этап — быстрое охлаждение до  $960^\circ\text{C}$  ( $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ ) и  $980\text{-}990^\circ\text{C}$  ( $\text{CoMgGaVO}_5$ ), второй этап — медленное охлаждение со скоростью  $12^\circ\text{C/сут}$  в течение трех суток. Во время второго этапа происходило разрастание спонтанно зарождающихся монокристаллов. Затем раствор-расплав сливался. Выросшие на стенках тигля монокристаллы, освобождали от оставшегося на них раствора-расплава травлением в 20% водном растворе азотной кислоты. В результате получены монокристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов, сильно вытянутых вдоль кристаллографической оси  $c$ .

### 2.1.2. Пироборат $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$

Монокристаллы  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  были получены с помощью раствор-расплавного метода в режиме спонтанной кристаллизации. Соотношение компонентов исходной системы имело следующий вид:

$$68\%\text{масс.} (\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 1.4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 1.4 \cdot \text{Li}_2\text{O}) + 32\%\text{масс.} (2 \cdot \text{CoO} + \text{V}_2\text{O}_3). \quad (2.9)$$

Раствор-расплав готовился путем последовательного сплавления исходных окислов в платиновом тигле ( $V = 100\text{ см}^3$ ) при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Приготовленный раствор-расплав гомогенизировался в течение 3 часов при температуре наплавления  $T = 1100^\circ\text{C}$ . После этапа гомогенизации температура в печи сначала понижалась быстро, со скоростью  $dT/dt = 100^\circ\text{C/ч}$ , до  $T = 880^\circ\text{C}$ , затем медленно, со скоростью  $dT/dt = 4^\circ\text{C/сут}$ . Через 48 часов тигель извлекался из печи, раствор-расплав выливался. Затем из тигля извлекались выросшие кристаллы в виде удлиненных розово-сиреневых призм, охарактеризованные как  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  (Рисунок 2.2).

Интенсивный фиолетовый цвет  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  характерен для октаэдрически координированного  $\text{Co}^{2+}$  и может быть приписан разрешенному по спине, но запрещенному по четности (по правилу Лапорта)  $d-d$  электронному переходу  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{P})$ .

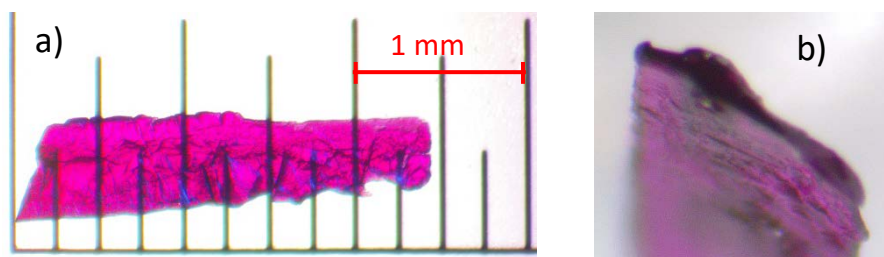


Рисунок 2.2 Фото монокристалла пиробората  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ . Линейные размеры (а) поперечное сечение (b) призмы.

### 2.1.3. Котоит $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

Монокристаллические образцы котоита  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора – расплава в системе

$$55\% \text{масс.} (\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2.1 \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 0.7 \cdot \text{Li}_2\text{O}) + 45\% \text{масс.} (3 \cdot \text{CoO} + \text{V}_2\text{O}_3), \quad (2.10)$$

приготовленного в платиновом тигле объемом  $V=100 \text{ cm}^3$ . После 4-х часовой гомогенизации при  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  раствор-расплав быстро охлаждался до  $T = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ , и далее температура понижалась со скоростью  $4 \text{ }^\circ\text{C/сут}$ . Процесс роста кристаллов длился примерно трое суток.

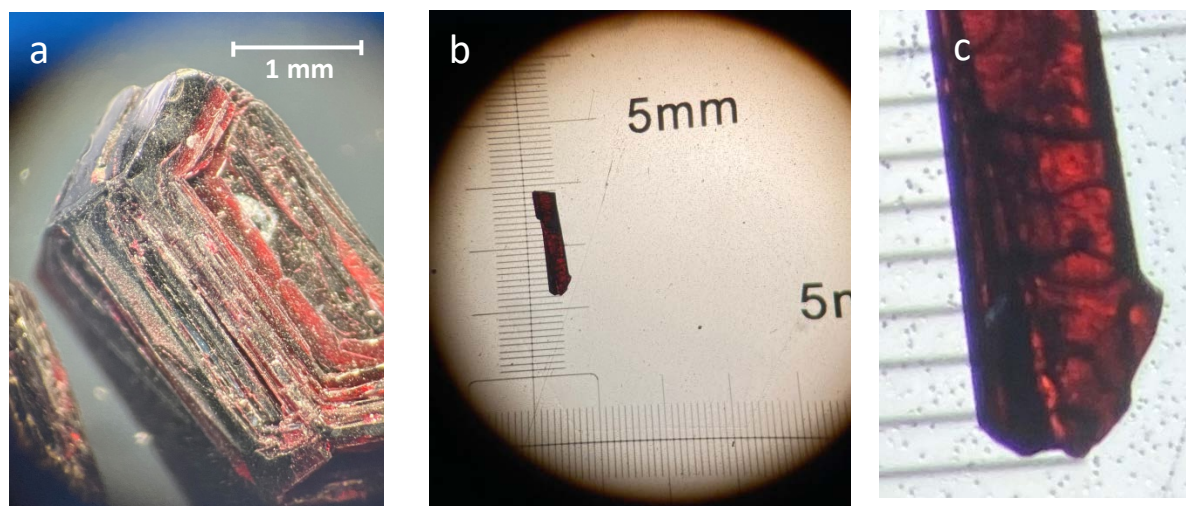


Рисунок 2.3 Фото выращенных монокристаллов  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . а) Объемный монокристалл толщиной до  $d=1 \text{ mm}$ , b) и c) тонкий монокристалл,  $d \approx 0.1 \text{ mm}$

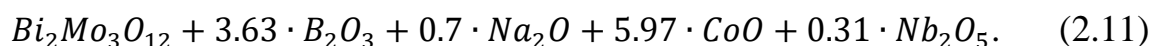
Полученные образцы темно-малинового цвета имели форму наклонных призм. Кристаллы толщиной до  $0.1 \text{ mm}$  были оптически прозрачны. На Рисунке

2.3 показаны два выращенных кристалла: объемный кристалл размером до  $1.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$  и длиной до 5 mm (а) и прозрачный тонкий кристалл толщиной до 0.1 mm.

#### 2.1.4. Оксидобораты со структурой варвикита $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$ ( $\text{Me}^{2+} = \text{Mg, Co, Mn}$ ; $\text{Me}^{3+} = \text{Fe, Mn}$ ; $\text{Me}^{5+} = \text{Nb}$ )

##### Варвикит $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$

Монокристаллы  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  выращены в растворе-расплаве системы



Раствор-расплав готовился путем последовательного сплавления компонент при  $T = 1000^\circ \text{C}$  и выдерживался в течение 3 ч для полной гомогенизации. Далее температура быстро понижалась до  $970^\circ \text{C}$ , а затем медленно со скоростью  $4^\circ \text{C/сут.}$  Через два дня кристаллы отделялись от раствора-расплава травлением в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Монокристаллы варвикита  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  имеют выраженную игольчатую форму длиной до 5 mm. Ось иголки совпадает с осью  $b$  кристалла (Рисунок 2.4).

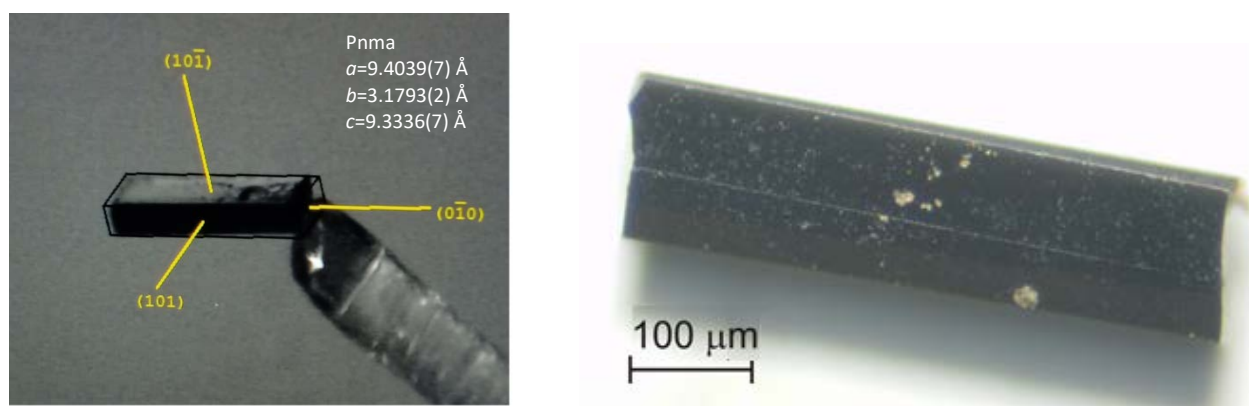


Рисунок 2.4 Фотография монокристалла  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ . Кристаллографические направления соответствуют пространственной группе  $\text{Pnma}$ .

##### Твердые растворы $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )

Монокристаллы варвикитов  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$  выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в системе

$$78.6\% \text{масс. } (Bi_2Mo_3O_{12} + 3 \cdot B_2O_3 + 1.4 \cdot Li_2O + 1.6 \cdot CoO) + 21.4\% \text{масс. } ((1-x) \cdot CoO + x \cdot MgO + \frac{1}{2} Fe_2O_3 + \frac{1}{2} \cdot B_2O_3). \quad (2.12)$$

Кристаллообразующие окислы взяты в соответствии со стехиометрией составов. Температура насыщения была  $T_{\text{sat}} \leq 980^\circ\text{C}$ , а интервал кристаллизации не менее  $30^\circ\text{C}$ . После сплавления реактивов, раствор-расплав выдерживался в течение 4-6 часов при  $1050^\circ\text{C}$ , после чего быстро охлаждался до  $T \approx T_{\text{sat}} - (10-12)^\circ\text{C}$  и затем медленно со скоростью  $(4-6)^\circ\text{C/сутки}$ . Процесс роста кристаллов составлял три дня. Далее кристаллы подвергались травлению в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Полученные кристаллы имели форму черных непрозрачных призм с характерным размером  $0.5 \times 0.2 \times 5.0 \text{ mm}^3$ .

#### Гомометаллический марганцевый варвикит $Mn_2VO_4$

Монокристаллы марганцевого варвикита  $Mn_2VO_4$  были выращены из раствора-расплава

$80\% \text{масс. } (Bi_2Mo_3O_{12} + 0.6 \cdot B_2O_3 + 0.7 \cdot Na_2O) + 20\% \text{масс. } (2 \cdot MnO + B_2O_3)$  (2.13) путем поэтапного сплавления оксидов:  $B_2O_3$ ,  $Bi_2Mo_3O_{12}$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Na_2CO_3$  при  $T = 1100^\circ\text{C}$ . При этой температуре раствор-расплав выдерживался в течение 3 часов до полной гомогенизации. Затем температура быстро понижалась до  $T = 970^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением со скоростью  $4^\circ\text{C}$  в сутки. Через два дня тигель вынимали из печи, раствор-расплав сливали.

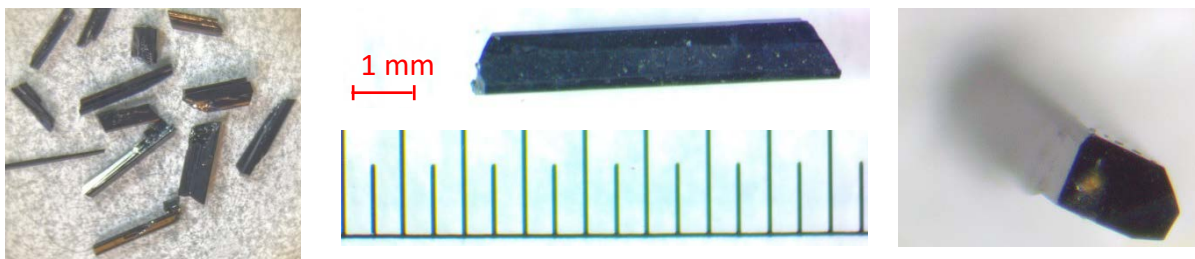


Рисунок 2.5 а) Фото монокристаллов  $Mn_2VO_4$ . б) линейные размеры «иголки». в) поперечное сечение.

Монокристаллы, спонтанно зародившиеся на стенках тигля, промывали водным раствором азотной кислоты (20%) при комнатной температуре. Кристаллы имели форму черных призм длиной до 12 mm и площадью поперечного сечения менее 1.0×0.5 mm (Рисунок 2.5).

## **§2.2. Твердофазный метод получения поликристаллических образцов $\text{Co}_3\text{VO}_5$**

Быстрый рост проводимости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  с ростом температуры вносит ограничение в использование двух-контактной схемы измерений  $R(T)$ , используемой при низких температурах, и требует применения четырех-зондового метода. В свою очередь малый размер монокристаллов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  сильно осложняет измерение транспортных свойств данной методикой. Поэтому измерения электросопротивления  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при высоких температурах были выполнены на поликристаллических образцах, полученных в виде таблеток с использованием метода твердофазного синтеза.

На начальном этапе стехиометрические смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.7 %, Alfa Aesar) и  $\text{H}_3\text{VO}_3$  (99.99 %, Alfa Aesar) тщательно перемешивали в агатовой ступке и отжигали на воздухе при температуре 950° C в корундовом тигле в течение 24 часов. Затем смесь снова измельчали и прессовали в таблетки в виде дисков диаметром 15 mm. Таблетка подвергалась термообработке при 950° C в течение 24 ч (скорость нагрева 50°/ч) с последующим снижением температуры до 750° C со скоростью 5°/ч, выдержкой при заданной температуре в течение 12 ч и последующей закалкой до комнатной температуры со скоростью  $\approx 250^\circ/\text{сек}$ . Рентгенофазовый анализ показал, что полученный продукт содержал 97 %  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и 3 % непрореагировавшего  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## **§2.3. Рентгеноструктурные исследования**

### **2.3.1. Монокристалльная рентгеновская дифракция**

Изучение кристаллической структуры полученных боратов выполнено с использованием монокристалльного дифрактометра SMART APEX II (Bruker AXS, аналитическое оборудование Красноярского ЦКП СО РАН), оснащенного CCD-

детектором, графитовым монохроматором и источником Mo K $\alpha$ -излучения. Рентгенограммы сняты при комнатной температуре. В случае Co<sub>3</sub>VO<sub>5</sub>, дополнительно измерения выполнены в температурных точках 403 К, 503 К, 603 К и 703 К.

Пространственная группа определялась путем анализа правил экстинкции и статистики интенсивности, полученных по всем отражениям. Коррекция интенсивностей отражения по поглощению по нескольким сканам выполнялась по программе SADABS. Затем проводилось усреднение интенсивности эквивалентных отражений. Структура расшифрована прямыми методами [268] по программе SHELXS. Уточнение структуры проводили методом наименьших квадратов в программе SHELXL [269] с использованием анизотропных тепловых параметров всех атомов. Структурные тесты на наличие недостающих элементов симметрии и возможных пустот были произведены с использованием программы PLATON [270].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных и Базе неорганических кристаллических структур (Таблица 7.4.). Визуализация кристаллических структур выполнена с помощью программы DIAMOND [271].

### **2.3.2. Порошковая рентгеновская дифракция**

Рентген-дифракционный анализ проводился с помощью порошкового дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (CoK, Нидерланды), графитовый монохроматор на CuK $\alpha$ -излучении. Съемка выполнялась в интервале углов  $2\theta = 5-100^\circ$ . Кристаллическая структура уточнялась по методу Ритвельда [272] с полнопрофильной минимизацией разности производных (DDM) [273]. Высокотемпературные измерения проводились, используя Anton Paar HTK1200.

### **§2.4. Метод сумм валентных связей (BVS)**

Зарядовые (валентные) состояния катионов определялись с помощью эмпирического метода сумм валентных связей (BVS), который основан на втором

правиле Поллинга: сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионе, должна быть численно равна валентности аниона. Метод получен на основе анализа более 3000 соединений и позволяет делать оценки степени окисления металлических ионов в структуре.

Согласно BVS методу, валентность  $v_i$  иона на узле решетки определяется суммой валентностей всех связей с ближайшими анионами ( $s_{ij}$ ) [274-276]:

$$v_i = \sum_j s_{ij}, \quad s_{ij} = \exp[(R_o - r_{ij})/b] \quad (2.14)$$

где  $R_o$ - параметр, зависящий от природы ионов, образующих  $ij$ -пару,  $b$ - постоянная, равная 0.37 Å,  $r_{ij}$  – длина  $ij$ -связи (Å). Табличные значения параметра  $R_o$ , используемые в данной работе, приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 Значения параметра  $R_o$  для металлических ионов [276].

	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	B <sup>3+</sup>
$R_o$	1.734	1.759	1.692	1.7	1.79	1.76	1.679	1.735	1.748	1.911	1.371

## §2.5. Метод расчета главной компоненты тензора ГЭП

Градиент электрического поля (ГЭП), создаваемый в точке расположения металлического иона, можно рассматривать как сумму двух основных вкладов: электронного вклада  $q_{el}$  от распределения заряда несферической  $3d$ -электронной оболочки и решеточного вклада  $q_{lat}$ , возникающего от распределения заряда окружающих лигандов. Поэтому искажение координационного полиэдра связано как с симметрией кристаллического поля, определяемой локальной симметрией окружения ионов металла, так и с дополнительными искажениями, связанными со снятием орбитально вырожденного состояния под действием эффекта Яна-Теллера. В исследуемых боратах характер и величина локальных искажений координационных октаэдров были изучены, используя модель точечных зарядов, путем расчета главной компоненты тензора ГЭП

$$V_{zz} = 2e \sum_i \frac{3\cos^2\varphi_i - 1}{r_i^3} \quad (2.15)$$



где  $\varphi_i$  - угол между главной осью октаэдра и направлением на  $i$ -ый атом кислорода,  $r_i$  – соответствующее межионное расстояние катион-анион.

## §2.6. Рентгеноспектральный микроанализ состава образцов

Изучение состава полученных образцов  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ ,  $\text{CoFeVO}_4$  проведено методом рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом на микроанализаторе JEOL JXA-8100 (Япония). Ускоряющее напряжение зонда 15 kV, ток зонда 30 нА. Определялись элементы В, Со, Fe, Mg. Аналитическими являлись их  $K_{\alpha 1}$  линии. Аналитический сигнал регистрировался от пиков линий, фон измерялся с двух сторон от линий. Анализ проведен для оксидных систем, в режиме окислы. В качестве стандартов использовали природные минералы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO, CoO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Кислород рассчитывался по стехиометрии согласно заданной валентности определяемых компонент. Анализ проводился в 20 произвольно выбранных точках полированной поверхности (Рисунок 2.6). Анализируемый микрообъем – цилиндр  $d=2-4 \mu\text{m}$ ,  $h=1-2 \mu\text{m}$ . Время набора сигнала «в точке» - 10 s, фона – 5 s (с обеих сторон линии). Определение концентраций элементов проводили методом количественного анализа ZAF, имеющимся в программном обеспечении микроанализатора.

Результаты показали, что для всех образцов сохраняется высокая стехиометрия «по закладке». Атомное отношение Mg:Fe и Co:Fe в Mg-Fe и Co-Fe варвикитах составило 0.94:1.06 и 0.97:1.03, соответственно. В варвиките Mg-Co-Fe содержание Mg и Co приблизительно равно половине содержания Fe. Поэтому далее будут использоваться следующие записи химических формул  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$ .

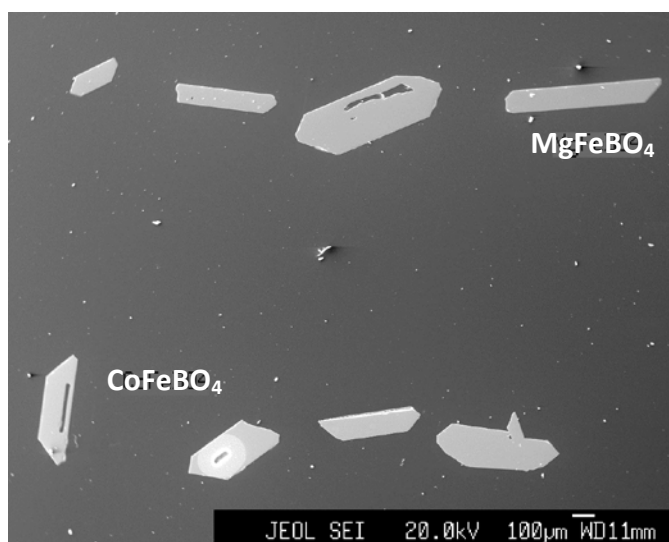


Рисунок 2.6 Микрофотография анализируемой поверхности монокристаллов  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$ .

### §2.7. Мессбауэровская спектроскопия

Измерения эффекта Мессбауэра проведены в интервале температур 4.2-300 К на стандартном спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянного ускорения и криостате Gifford-McMagon на гелиевом холодильнике замкнутого цикла. Источник гамма-излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  находился при комнатной температуре. Для измерений использовался порошок измельченных монокристаллов. Образец закрепляли в полимерном держателе так, чтобы он был перпендикулярен направлению распространения гамма-квантов. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров измеряли относительно стандартного металлического поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$ . Сверхтонкие параметры были получены методом наименьших квадратов в предположении лоренцевой формы линий. Двухэтапная расшифровка спектров позволила сначала определить число возможных неэквивалентных позиций по квадрупольному расщеплению QS парамагнитных дублетов, составляющих спектр. Полученная информация в качестве первого приближения использовалась для последующего математического моделирования спектра по методу наименьших квадратов. Этот метод позволяет уточнить первичные параметры реально существующих

дублетов, а площади дублетов ложных неэквивалентных позиций становятся пренебрежимо малыми.

## §2.8. Методики измерения магнитных свойств

Для всех исследуемых образцов были выполнены измерения статической намагниченности, а в некоторых случаях – динамической магнитной восприимчивости. Измерения намагниченности  $M$  в постоянном магнитном поле ( $dc$ ) проводились в режимах ZFC – zero field cooling, FC – field cooling и FH – field heating. В режиме ZFC образец нагревался до температуры выше температуры магнитного перехода, а затем охлаждался в нулевом поле до температуры жидкого гелия (в некоторых случаях до 1.8 К), после чего измерение намагниченности  $M(T)$  проводилось при нагревании до заданной температуры (обычно 300 К). При достижении температуры начиналось измерение намагниченности в режиме FC при охлаждении до низких температур. В режиме FH – намагниченность измерялась при нагреве образца в ненулевом поле.

Измерения динамической магнитной восприимчивости ( $ac$ ) - *alternating current magnetic susceptibility* выполнены в переменном/осциллирующем магнитном поле с величиной амплитуды модуляции  $h$  в диапазоне частот 10 – 10000 Hz. Проводилось измерение температурных зависимостей действительной  $\chi'$  (*in-phase*) и мнимой  $\chi''$  (*out-of-phase*) частей магнитной восприимчивости полученных при разных частотах осцилляции переменного магнитного поля. Магнитные данные скорректированы с учетом вкладов в магнитную восприимчивость от держателя образца и смазки для фиксации.

Эксперименты выполнены с использованием коммерческой платформы PPMS-9 (Quantum Design), которая позволяет проводить измерения в диапазоне температур от 1.8 К до 350 К во внешних полях до 9 Т. В некоторых случаях, измерения выполнены с использованием MPMS (Quantum Design) в интервале температур 2-300 К и магнитных полей  $\pm 5$  Т.

Магнитная анизотропия изучалась с применением магнитометрии вращения образца  $M(\theta, T, H)$ . Данная методика реализована с помощью опции

вращающегося держателя образца в SQUID магнетометре ( $T = 2-300$  К,  $H = 9$  Т). Для этого монокристалл, предварительно ориентированный с помощью монокристаллического дифрактометра, устанавливался на держатель и фиксировался с помощью вакуумной смазки таким образом, чтобы внешнее магнитное поле было направлено вдоль одной из кристаллографических осей. Далее, путем вращения держателя направление внешнего магнитного поля изменялось  $\theta = 0 - 360^\circ$ . Сигнал, создаваемый держателем, составлял не более  $2.7 \cdot 10^{-4}$  еми в магнитном поле 50 кОе. Температурная зависимость сигнала держателя была получена отдельно и вычиталась из интегрального сигнала. В результате, были измерены температурные, полевые и угловые зависимости намагниченности.

В парамагнитной области магнитная восприимчивость локализованных невзаимодействующих магнитных ионов подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta} \quad (2.16)$$

где  $\chi_0$  – температурно независимый терм,  $C$  – константа Кюри,  $\theta$  – температура Кюри-Вейсса. В диэлектриках температурно независимый терм  $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_{vV}$  включает диамагнитный вклад  $\chi_{dia}$ , связанный с внутренними электронными оболочками и парамагнитный вклад Ван-Флека  $\chi_{vV}$ , связанный с вкладом квантовых переходов между основным и возбужденным состоянием ионов с частично заполненными электронными оболочками. Диамагнитный вклад определяется суммой вкладов каждого из ионов или групп ионов, входящий в соединение [72]

$$\chi_{dia} = \sum_i \chi_{dia i} \quad (2.17)$$

Диамагнитный вклад исследуемых боратов можно оценить из суммы констант Паскаля, который составляет  $\chi_{dia} \sim 1 \cdot 10^{-4}$  еми/mol [277].

Ван-фелековский парамагнитный вклад описывается выражением

$$\chi_{vV} = \frac{4N_A \mu_B^2}{\Delta E} \quad (2.18)$$

где  $N_A$ - число Авагадро,  $\mu_B$ - магнетон Бора,  $\Delta E$  – энергетическая щель между основным и возбужденным состояниями [278]. Положительный ван-фелековский

вклад был недавно доложен для октаэдрически координированных ионов  $\text{Co}^{2+}$  в монокристалле ильминита  $\text{CoTiO}_3$  при исследовании в сильных магнитных полях [279]  $\chi_{vV}^{ab} = 0.013 \text{ emu}/(\text{mol Oe})$  и  $\chi_{vV}^c = 0.011 \text{ emu}/(\text{mol Oe})$ . Полученные величины согласуются с данными исследований гейзенберговского антиферромагнетика с треугольной решеткой  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ,  $\chi_{vV}^{ab} = 1.59 \cdot 10^{-2} (\mu_B/\text{T})\text{Co}^{2+}$  и  $\chi_{vV}^c = 1.90 \cdot 10^{-2} (\mu_B/\text{T})\text{Co}^{2+}$  [280].

В присутствии носителей заряда требуется учет парамагнетизм Паули

$$\chi_{Pauli} = \chi_P(1 - \chi_1 T^2), \quad (2.19)$$

где  $\chi_P = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 N(E_F)$ ,  $N(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми  $E_F$ ,  $\chi_1 = \pi^2/12(k_B/E_F)^2$ .

Спиновая восприимчивость  $\chi(T) = \frac{C}{T-\theta}$  определяется через постоянную Кюри

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B}, \quad (2.20)$$

а эффективный магнитный момент выражается формулой:

$$\mu_{eff}^2 = n g^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad (2.21)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$ - число магнитных ионов на формульную единицу,  $g$ -фактор,  $S$  – спиновый магнитный момент. Если формульная единица содержит магнитные ионы разного сорта или спинового момента, то эффективный магнитный момент является суммой моментов каждого из ионов:

$$\mu_{eff}^2 = \sum_i \mu_{effi}^2. \quad (2.22)$$

Температура Кюри-Вейсса определяется суммой всех обменных магнитных взаимодействий [72]

$$\theta = \sum_i \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_B} \quad (2.23)$$

где  $z_i$  – число ближайших соседей, связанных обменным взаимодействием  $J_i$ .

В настоящей работе анализ магнитной восприимчивости в области высоких температур ( $k_B T \gg J$ ) проводился с использованием формулы 2.16. В результате получены параметры магнитной подсистемы  $\chi_0$ ,  $\theta$ ,  $C$ ,  $\mu_{eff}$ .

## §2.9. Методики измерения теплоемкости

Теплоемкость диэлектриков содержит три основных вклада

$$C_p(T) = C_{latt} + C_{mag} + C_{Sh}, \quad (2.24)$$

где первый терм описывает решеточную (фононную) теплоемкость, второй – магنونный вклад, а третий – теплоемкость, связанную с аномалией Шоттки. Все объекты настоящего исследования являются магнитными диэлектриками и представляют собой прозрачные или окрашенные монокристаллы, электрическое сопротивление которых при комнатной температуре  $\sim 10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  и возрастает при охлаждении. В связи с этим, исследуемая теплоемкость  $C_p$  содержит фононный и магنونный вклады, а электронным вкладом в теплоемкость можно пренебречь.

Для описания фононного вклада обычно используются классические модели Дебая и Эйнштейна. Известно, что модель Дебая достаточно хорошо описывает решеточную теплоемкость кристалла при низких температурах (акустические фононы), тогда как модель Эйнштейна лучше описывает теплоемкость вблизи комнатной температуры (оптические фононы).

В модели Эйнштейна кристалл рассматривался как система квантовых гармонических осцилляторов, которые колеблются с частотой  $\omega_E$ . Если ввести характеристическую температуру Эйнштейна

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}, \quad (2.25)$$

то теплоемкость такой системы определяется формулой

$$C_{latt} = 3Rn \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = 3Rnf\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (2.26)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$  – число атомов в молекуле. При высоких температурах ( $\hbar\omega_E \ll k_B T$ ) теплоемкость стремится к пределу  $3Rn$ . Низкотемпературный предел модели Эйнштейна ( $\hbar\omega_E \gg k_B T$ ) предсказывает экспоненциально быстрое падение теплоемкости, что не соответствует экспериментальным наблюдениям и связано с доминирующей

ролью низкочастотных акустических колебаний. В результате модель Эйнштейна хорошо описывает теплоемкость решетки вблизи комнатной температуры.

В модели Дебая вклад акустических мод в теплоемкость учитывается более адекватно. В этой модели реальный спектр колебаний заменяется линейным и решетка представляется набором осцилляторов с частотами от 0 до частоты Дебая  $\omega_D$ . Определяя характеристическую температуру как

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}, \quad (2.27)$$

Теплоемкость решетки определяется выражением:

$$C_{latt} = 9Rn \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 \exp x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}. \quad (2.28)$$

Высокотемпературный предел этого выражения ( $\hbar\omega_D \ll k_B T$ ) соответствует закону Дюлонга и Пти ( $3Rn$ ). В низкотемпературном пределе ( $\hbar\omega_D \gg k_B T$ ) верхний предел интегрирования заменяется бесконечностью и теплоемкость описывается законом  $T^3$  Дебая:

$$C_{latt} = \frac{12}{5} \pi^4 Rn \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = \beta T^3, \quad \beta = \frac{1943.7n}{\Theta_D^3} \quad (2.29)$$

Коэффициент  $\beta$  может быть определен экспериментально путем построения зависимости  $C/T$  от  $T^2$  и далее использован для оценки величины  $\Theta_D$ . В отличие от модели Эйнштейна, модель Дебая хорошо описывает теплоемкость решетки при низких температурах.

Для правильного описания решеточной теплоемкости в широком температурном интервале необходимо использовать сумму функций Дебая и Эйнштейна. В настоящей работе решеточная теплоемкость боратов вычислялась по формуле

$$\frac{C_{latt}}{R} = K_D D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + K_E E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (2.30)$$

$$D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{9}{\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4 \exp\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - 1\right)^2} d\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

$$E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) = 3 \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right)^2},$$

где  $K_D$  и  $K_E$  - весовые коэффициенты. Обработка экспериментальных данных проводилась в интервале температур вдали от структурных и магнитных аномалий.

Кроме вклада от фононной подсистемы в теплоемкость могут вносить вклад колебания, связанные с магнитной подсистемой  $C_{mag}$ . Последний сильно зависит от типа магнитного упорядочения и размерности магнитной подсистемы. При абсолютном нуле атомные магнитные моменты магнетика находятся в полностью упорядоченном состоянии, которому соответствует величина самопроизвольной намагниченности  $M(0)$  и нулевая энтропия магнитной подсистемы  $S_{mag}(0)$ . Температура нарушает магнитный порядок, намагниченность уменьшается  $M(T)$ . Рост неупорядоченности в магнитной подсистеме приводит к увеличению ее энтропии  $S_{mag}(T)$ . В трехмерных ферромагнетиках и антиферромагнетиках магнитный вклад  $C_{mag}$  пропорционален  $\alpha T^{3/2}$  и  $\alpha T^3$ , соответственно. Энтропия, выделившаяся при формировании магнитного порядка, определяется по формуле

$$\Delta S_{mag} = nR(2S + 1), \quad (2.31)$$

где  $n$  – число магнитных ионов на формульную единицу,  $S$  - спиновый момент иона. Энтропия является аддитивной величиной и определяется суммированием энтропийного вклада каждого магнитного иона в молекуле.

Значение экспериментальной энтропии может быть определено путем интегрирования магнитного вклада в теплоемкость:

$$S_{mag} = \int_0^T \frac{C_{mag}}{T} dT. \quad (2.32)$$

В данной работе низкотемпературная часть теплоемкости ( $T = 2-300$  К) была измерена, используя коммерческую платформу PPMS (Quantum Design). Измерения выполнены в нулевом магнитном поле, а также в поле напряженностью 9 Т (Центр коллективного пользования Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН).

Данные удельной теплоемкости для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в диапазоне 373 - 773 К получены «методом отношений» с использованием дифференциального сканирующего калориметра Netzsch STA Jupiter 449 C, оснащенного специальным



держателем образца для измерения  $C_p$ . Были проведены три различных опыта в одинаковых условиях (динамическая аргонно-кислородная атмосфера 20 об.%  $O_2$ , скорость нагрева 10 °/min): 1) базовый (пустые Pt-Rh тигли с перфорированными крышками); (2) стандартный сапфировый диск (112 mg, диаметром 6 mm и высотой 1 mm) в тигле для образцов; (3) образец порошка  $Co_3VO_5$  (60 mg) вручную запечатывали в тигель для образцов. Для повышения точности определения теплоемкости выгодно, чтобы «тепловые массы» сапфира и образца были примерно эквивалентны, т. е.  $(m_{st} \times C_{p,st}) \approx (m_{sa} \times C_p)$ .

Удельную теплоемкость образца определяли по скорректированным кривым дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по уравнению:

$$C_p = \frac{m_{st} (DSC_{sa} - DSC_{bl})}{m_{sa} (DSC_{st} - DSC_{bl})} C_{p,st} \quad (2.33)$$

где  $C_{p,st}$  — табличная удельная теплоемкость эталона при температуре  $T$ ;  $m_{st}$ ,  $m_{sa}$  — массы эталона и образца;  $DSC_{sa}$ ,  $DSC_{st}$  и  $DSC_{bl}$  — значение сигнала ДСК при температуре  $T$  от образца, стандарта и базовой кривой, соответственно. Относительная погрешность измерения  $C_p$  не превышала  $\pm 1\%$ .

## §2.10. Методики измерения электросопротивления

Ввиду высокого электросопротивления исследуемых соединений измерение транспортных свойств проводились двухконтактным методом с использованием тераомметра Е6-13А, позволяющего измерять электросопротивление до  $10^{13}$  Ohm. Непосредственно вблизи образца помещалась термопара медь-константан для определения и контроля температуры. Нагрев и охлаждение проводились со скоростью 1 K/min во избежание паразитного градиента температур. В качестве контактов использовались провода диаметром 50  $\mu m$ , которые крепились к образцу с помощью проводящей индиевой пасты. Благодаря тому, что монокристаллы имели правильную геометрическую форму (вытянутые регулярные призмы), электрические контакты располагались на одной из граней кристалла вдоль короткого кристаллографического направления ( $\sim 3$  Å). Удельное электросопротивление рассчитывалось по формуле

$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} \quad (2.34)$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения образца,  $l$  - расстояние между контактами. Для измерений ниже комнатной температуры образец помещался в продувной азотный криостат.

Измерения электросопротивления поликристаллического образца  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  проводились четырехконтактным методом в интервале температур 450 – 820 К. Принципиальная схема установки приведена в работе [281]. В измерениях использовались образцы в форме параллелепипеда с линейными размерами 12.0 x 0.8 x 3.0  $\text{mm}^3$ , которые выпиливались из приготовленных таблеток. Одним из наиболее серьезных препятствий при высокотемпературных измерениях является проблема создания электрических контактов с образцом. В данной методике использовались оригинальные высокотемпературные подпружиненные механические контакты всех электродов.

### §2.11. Дифференциальная сканирующая калориметрия (TG/DSC)

Одновременный TG/DSC термический анализ был выполнен на анализаторе Jupiter STA 449C (NETZSCH, Германия), оснащенный квадрупольным масс-спектрометром Aöolos QMS 403C (NETZSCH, Германия) в Pt-Rh тиглях. Для анализа использовался порошкообразный образец монокристаллов массой 160 mg ( $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ) и 20.48 mg ( $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ ). Измерения изменения массы (TG) и теплового потока (DSC) проводили в режиме последовательного нагрева и охлаждения со скоростью 10° С/мин в диапазоне температур 373-773 К ( $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ) и 313-900 К ( $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ ), подавая различные газовые смеси (20%  $\text{O}_2$  в Ar и Ar 99.9995%) и 0.05%  $\text{O}_2$ , соответственно. Для каждой газовой смеси проводили два последовательных цикла нагрева-охлаждения. Первый цикл нагрев-охлаждение использовали для кондиционирования образца, а второй цикл — для обработки данных.

## §2.12. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES) и рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD)

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (XMCD) является современным методом экспериментального исследования магнитных моментов атомов вещества, их величины и направления относительно внешнего магнитного поля. Это не прямое исследование магнитной структуры. По сравнению с известным методом порошковой нейтронной дифракции (NPD), метод XMCD имеет ряд преимуществ, особенно при изучении боратных соединений. Хотя в природной смеси содержание изотопа  $^{10}\text{B}$  не превышает 20%, его высокая способность поглощать нейтроны приводит к необходимости синтеза образцов, обогащённых  $^{11}\text{B}$  и в объеме достаточном для измерения NPD (обычно десятые доли грамма). Это сильно увеличивает стоимость получения исследовательского материала. В тоже время, при использовании синхротронных методик размер образца ограничивается размером электронного пучка. Следующим преимуществом XMCD является неразрушающий характер этого метода и возможность использования единичного монокристалла. Специфичная для элемента магнитная информация может быть получена с небольших участков образца размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ , что особенно актуально при изучении монокристаллов малого размера. Вариация внешнего магнитного поля позволяет измерять магнитный отклик и снимать элементно селективные кривые намагничённости как в магнитоупорядоченной, так и в парамагнитной области.

В основе метода XMCD лежит зависимость поглощения рентгеновского излучения вблизи края поглощающего атома (XANES – x-ray absorption near-edge spectroscopy) (с чем и связана высокая селективность) от скалярного произведения вектора хиральности излучения и магнитного момента атома. Хиральность направлена вдоль луча при правой круговой поляризации и в обратном направлении при левой. Направление магнитных моментов задается внешним магнитным полем напряженностью  $H$ . В эксперименте проводится измерение спектров поглощения при двух направлениях хиральности кругового излучения

во внешнем поле. На Рисунке 2.9 показана схема возбуждения внутриатомных переходов и связанные с ними края рентгеновского поглощения.

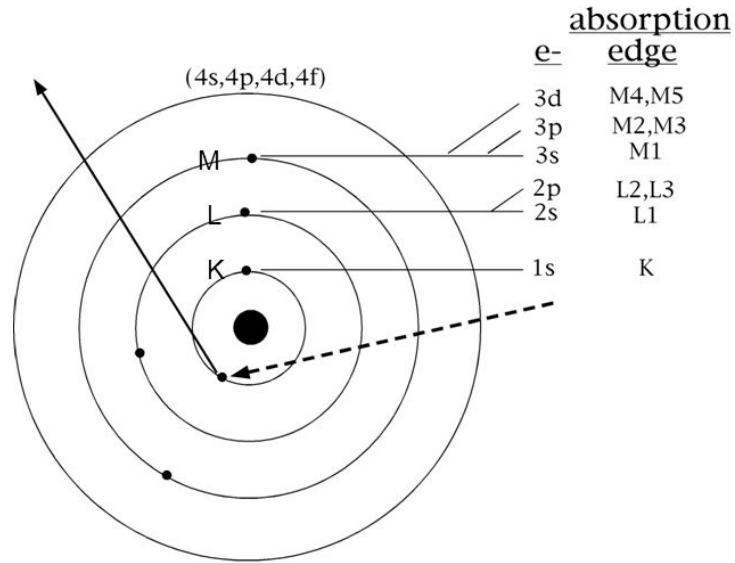


Рисунок 2.9 Схема возбуждения внутриатомных переходов и соответствующие им края рентгеновского поглощения.

В настоящей работе измерения рентгеновского магнитного кругового дихроизма выполнено на *K*-краях Co и Fe. Эксперименты проведены в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция) на станции ID12. В качестве источника рентгеновского излучения с круговой поляризацией использовалась первая гармоника спирального ондулятора типа APPLE-II. Для дальнейшей монохроматизации ондуляторного излучения использовался монохроматор с двойным кристаллом Si(111). Монокристаллы  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  устанавливались на холодный палец немагнитного проточного гелиевого криостата, который вставлялся в холодный канал сверхпроводящего соленоида. Все спектры XANES были записаны с использованием режима детектирования полного выхода флуоресценции в геометрии «обратного рассеяния» с использованием кремниевых фотодиодов, установленных на экране соленоида с жидким азотом, что обеспечивает большой телесный угол детектирования. Эксперименты проводились при  $T = 5$  К в магнитном поле  $H = \pm 17$  Т для достижения полного магнитного насыщения.

Образцы были ориентированы так, чтобы направление магнитного поля и волнового вектора падающего рентгеновского излучения были коллинеарны кристаллографической оси  $b$ , которая является направлением легкого намагничивания для обоих образцов. Нормированные спектры XANES были скорректированы на эффекты самопоглощения с учетом различных фоновых вкладов (флуоресценция внешних электронных подболочек и других элементов в образце, а также когерентное и некогерентное рассеяние) и телесного угла детектора. Сигнал XMCD был получен как прямая разность спектров XANES, измеренных с право- и лево поляризованным излучением при фиксированном магнитном поле

$$\mu_{XMCD} = \mu_+ - \mu_-, \quad (2.35)$$

где  $\mu_+$  и  $\mu_-$  - коэффициенты рентгеновского поглощения, измеренные с право- и левокруговой поляризацией. Полученные спектры XMCD многократно измерялись с противоположным направлением намагниченности, чтобы исключить любые артефакты. Схема эксперимента показана на Рисунок 2.10.

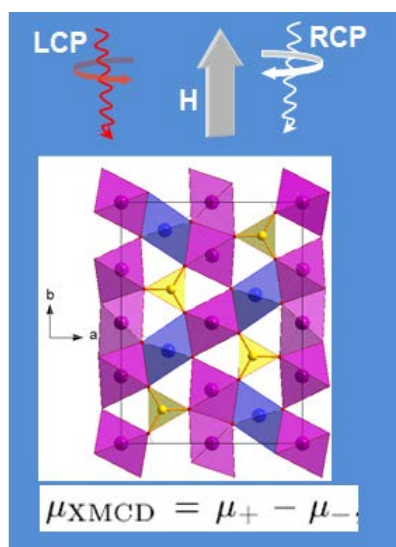


Рисунок 2.10 Схема измерения XMCD в монокристаллах  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

### §2.13. Эмпирический метод расчета косвенных обменных взаимодействий

Исследуемые в данной работе соединения являются магнитными диэлектриками, магнитная структура которых, прежде всего, определяется косвенными обменными взаимодействиями. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = \sum_{i \neq j}^n J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j, \quad (2.36)$$

где  $\bar{S}_{i,j}$ -спиновый оператор,  $J_{ij}$  – интеграл косвенного обменного взаимодействия между парой магнитных ионов. Такой подход к рассмотрению магнитной структуры основан на правилах Гуденафа-Канамори [282] и представлениях косвенной связи, которые впервые высказал Андерсон [283]. Эмпирическая модель косвенной обменной связи с учетом перекрытия индивидуальных электронных облаков катион-лиганд-катион позволяет достаточно точно предсказать силу и знак парных спиновых взаимодействий, что было продемонстрировано на примере ферритов шпинелей [284-288].

Суперобменный интеграл  $J = J_{ij}$  описывает всю совокупность вкладов (антиферромагнитный (AF) и ферромагнитный (F)) от перекрывающихся орбиталей  $3d-2p-3d$ . Полный интеграл косвенного обмена может быть вычислен как сумма индивидуальных орбитальных вкладов:

$$J = \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^{5(d)} \sum_{p=1}^{3(p)} \frac{1}{S_i S_j} I_{ij}^p, \quad (2.37)$$

где суммирование проводится по пяти  $3d$  орбиталям катиона и трем  $2p$  орбиталям лиганда.  $I_{ij}^p$  – интеграл сверхобменного взаимодействия между индивидуальными орбиталями  $i, j$  двух катионов через  $p$ -орбиталь кислорода. Взаимодействиями между двумя заполненными или двумя пустыми орбиталями пренебрегают. Обменное взаимодействие между индивидуальными орбиталями определяется через энергию возбуждения катион-лиганд  $\Delta_{pd}$  и интеграл электронного переноса  $b_{ij}$ :

$$I_{ij} = -\frac{2b_{ij}^2}{\Delta_{pd}}. \quad (2.38)$$

В случае ферромагнитного упорядочения, обменный интеграл пропорционален интегралу внутриатомного обмена  $J_{вн}$ :

$$I_{ij} = \frac{b_{ij}^2}{\Delta_{pd}^2} J_{вн} \quad (2.39)$$

Внутриатомный обмен  $J_{вн}$  определяется межэлектронным взаимодействием в многоэлектронных атомах, которые приводят к расщеплению термов, наблюдаемому в оптических спектрах. Такие взаимодействия описываются параметрами Слэтера-Кондона или Рака.

Предложенный метод расчёта имеет ряд преимуществ, основными из которых являются относительная простота и тесная связь с экспериментальными параметрами. Выражения для интегралов обмена индивидуальных орбиталей просты и имеют следующий вид. Для однократно занятых орбиталей катионов:

$$I_{ij} = -b_i^2 \cdot b_j^2 \cdot (\Delta_{pdi} + \Delta_{pdj}), \quad (2.40)$$

Здесь  $\Delta_{pdi}$ ,  $\Delta_{pdj}$  – энергия электронного возбуждения лиганд-катион  $i$  и  $j$  катионов, которая определяет энергию электрона необходимую для перехода с  $p$ -орбитали лиганда на  $d$ -орбиталь катиона. Энергия электронного возбуждения измеряется экспериментально из рентгеновских эмиссионных спектров [289-291] и оптических спектров в УФ-области [292-294].

Для пары двукратно занятой и однократно занятой орбиталей и пары свободной и однократно занятой орбиталей:

$$I_{ij} = b_i^2 \cdot b_j^2 \cdot J_{вн} \quad (2.41)$$

В этом случае  $b_i$ ,  $b_j$  представляют коэффициенты примешивания волновой функции электрона лиганда к катиону (в спектроскопии  $\gamma$ ). Квадрат этого коэффициента представляет собой вероятность нахождения электрона лиганда на катионе.

Рассмотренные выражения характерны для косвенных обменов по двум  $\sigma$ -связям, в то же время возможен обмен электроном и по  $\pi$ -связи. Тип химической связи ( $\sigma$ - или  $\pi$ -связь) зависит от взаимной ориентации электронных облаков рассматриваемых атомов и определяется для каждой пары  $d$ -орбиталей в соответствии с Таблицей 2.4. В расчетах используются квадратичные значения

интегралов примешивания волновой функции электрона лиганда к катиону через  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи

$$b = b_{\sigma}^2, c = b_{\pi}^2. \quad (2.42)$$

Таким образом, в качестве базисных параметров модели используются параметры переноса электрона по  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям, интеграл внутриатомного обмена  $J_{\text{вн}}$ , энергия возбуждения катион-лиганд  $\Delta_{pd}$  (Таблица 2.5).

Таблица 2.4 Тип химической связи для пар  $d$ -орбиталей катионов при косвенном обмене через  $p$ -орбиталь лиганда.

	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_z^2$
$d_{xy}$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$
$d_{xz}$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$
$d_{yz}$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\pi$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$
$d_{x^2-y^2}$	$\sigma$ - $\sigma$	$\sigma$ - $\pi$	$\sigma$ - $\pi$	$\sigma$ - $\sigma$	$\sigma$ - $\sigma/\sigma$ - $\pi^*$
$d_z^2$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$	$\sigma$ - $\pi/\pi$ - $\pi^*$	$\sigma$ - $\sigma/\sigma$ - $\pi^*$	$\sigma$ - $\sigma/\pi$ - $\pi^*$

\* в зависимости от взаимной ориентации орбиталей.

Таблица 2.5 Параметры модели косвенной обменной связи

	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$J_{\text{Me}}$ (eV)	2.5	2.5	3.0	3.0	3.0	3.0	1.8
$\Delta_{pd}^{\text{Me}}$ (eV)	3.2	3.8	4.0	4.5	4.5	5.2	3.0
$b$				0.02			
$c$				0.01			

## §2.14. DFT расчеты

Электронная структура  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  была рассчитана в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [295]. Была использована версия обменно-корреляционного



потенциала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [296]. Для интегрирования зоны Бриллюэна использовалась сетка Монкхорста-Пака  $8 \times 8 \times 16$ . Энергия отсечки для базиса плоских волн установлена равной 500 эВ. Расчеты полной энергии проводились в приближении обобщенного градиента с учетом локального кулоновского отталкивания (GGA+U) в вращательно-инвариантной форме [297]. Значения локального кулоновского отталкивания и хундовского обмена были приняты равными  $U = 7$  эВ и  $J_H = 0.9$  эВ соответственно [298].

DFT расчеты электронной структуры  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  были выполнены в приближении обобщенного градиента (GGA), PBE обменно-корреляционный функционал [27]. Расчеты проводились с использованием пакета (VASP) [28] с PAW псевдопотенциалами [27]. Для атомов Fe, Co, O и V были взяты конфигурации валентных электронов  $3d^6 4s^2$ ,  $3d^7 4s^2$ ,  $2s^2 2p^4$  и  $2s^2 2p^1$ , соответственно. Энергия отсечки плоской волны составляла 600 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке Монкхорста-Пака  $3 \times 2 \times 8$  [299]. Градиент электрического поля рассчитывался по схеме, предложенной в [300]. Функционал SCAN применялся для обработки атомов переходных металлов [301]. Кристаллическая структура, полученная при комнатной температуре, использовалась в качестве начального предположения, затем параметры решетки и координаты атомов оптимизировались. Оптимизированные параметры решетки и координаты атомов были получены путем минимизации полной энергии.

## ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА Co-СОДЕРЖАЩИХ ЛЮДВИГИТОВ

### §3.1. Гомометаллический кобальтовый людвигит $\text{Co}_3\text{VO}_5$

#### 3.1.1. Кристаллическая структура

Измерения рентгеновской дифракции на монокристалле  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  выполнены при комнатной температуре ( $T=294$  К) и при высоких температурах, в точках 403, 503, 603 и 703 К. Кристаллическая структура решена в деталях. Основная информация о структуре и параметры уточнения представлены в Таблице 3.1. Координаты атомов и параметры изотропных и анизотропных смещений - в Таблицах 7.2.1 и 7.2.2, длины связей - в Таблице 7.2.3. В данной главе будут подробно рассмотрены особенности кристаллической и локальной атомной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при комнатной температуре. Обсуждение температурных эффектов выполнено в Разделе 3.1.8.

$\text{Co}_3\text{VO}_5$  кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа  $Pbam$ (№55). Параметры решетки при комнатной температуре находятся в хорошем согласии с данными других авторов [138, 139, 141, 155]. Металлические ионы занимают четыре симметрично неэквивалентных позиции  $2a$ ,  $2b$ ,  $4g$  и  $4h$ , обозначенные на Рисунке 3.1а согласно принятой нумерации M1, M2, M3 и M4, соответственно. Октаэдрическая позиция M4 показывает наименьшее среднее межионное расстояние, предполагая, что данный узел занят ионом большей валентности (Таблица 3.2). Зарядовые состояния на неэквивалентных узлах решетки M1, M2, M3 и M4, рассчитанные в рамках метода сумм валентных связей (BVS) [274-276], имеют значения +2.08, +2.29, +2.14 и +2.81, соответственно (величины получены путем усреднения значений, полученных для ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  (Таблица 7.2.4)).

Таблица 3.1 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

Crystal data					
$M_r$	267.60				
Space group	<i>Pbam</i>				
Z	4				
Size, mm	0.3×0.2×0.1				
T (K)	296	403	503	603	703
$a$ (Å)	9.2742 (5)	9.2694 (4)	9.2520 (7)	9.2487 (17)	9.2676 (11)
$b$ (Å)	11.9590 (7)	11.9902 (6)	12.0745 (9)	12.169 (2)	12.2473 (15)
$c$ (Å)	2.9787 (2)	2.9906 (1)	3.0167 (2)	3.0314 (6)	3.0467 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	330.37 (3)	332.38 (2)	337.01 (4)	341.18 (11)	345.81 (7)
$D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> )	5.380	5.348	5.274	5.210	5.140
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	14.770	14.681	14.479	14.302	14.111
Data collection					
Wavelength	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.7106\text{\AA}$				
Measured reflections	6883	6526	6754	6734	7355
Independent reflections	1058	914	953	938	1073
Reflections	848	735	728	715	713

with $I > 2\sigma(I)$					
Absorption correction	Multiscan				
$R_{int}$	0.0697	0.0736	0.0776	0.0832	0.0968
$2\theta_{max}$ (°)	78.31	72.36	73.04	72.20	75.88
$h$	-15 → 15	-15 → 15	-15 → 15	-15 → 15	-15 → 15
$k$	-20 → 20	-19 → 19	-20 → 20	-20 → 20	-21 → 20
$l$	-5 → 5	-4 → 4	-5 → 5	-5 → 5	-5 → 5
Refinement					
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0337	0.0309	0.0305	0.0333	0.0389
$wR(F^2)$	0.0931	0.0657	0.0716	0.0738	0.0837
$S$	0.823	1.078	1.084	1.107	1.107
Weight	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0808P)^2+$ $2.653P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0244P)^2+$ $0.644P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.03214P)^2+$ $0.380P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0280P)^2+$ $0.513P]$	$=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0333P)^2+$ $0.796P]$
where $P=\max(F_o^2+2F_c^2)/3$					
Extinction	0.039 (3)	0.040 (2)	0.044 (2)	0.045 (3)	0.054 (3)
$(\Delta/\sigma)_{max}$	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
$\Delta\rho_{max}$ , e/Å <sup>3</sup>	2.343	1.687	1.468	2.343	2.420
$\Delta\rho_{min}$ , e/Å <sup>3</sup>	-0.817	-1.243	-1.258	-0.817	-1.411

Таблица 3.2 Средние межионные расстояния и главная компонента тензора ГЭП на узлах решетки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $T = 294$  К).

	M1	M2	M3	M4
$\langle \text{Co-O} \rangle$ (Å)	2.093(1)	2.053(3)	2.083(1)	1.976(7)
$V_{zz}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.243	0.156	0.247	-0.021

Полученные результаты приводят к двум важным выводам. Во-первых, BVS расчет четко указывает на локализованный характер  $3d$  - электронов на всех металлических узлах, подчеркивая упорядочение заряда при комнатной температуре. Второй вывод касается пространственного распределения катионных зарядов и заключается в том, что двухвалентные ионы проявляют большую склонность к заполнению узлов M1, M2 и M3, тогда как трехвалентные ионы стремятся локализоваться в позиции M4, соседствующей с позицией бора. Это важное наблюдение позволяет представить кристаллическую структуру  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в виде каркаса, состоящего из  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  слоев в  $bc$ -плоскости, которые сформированы октаэдрами  $\text{M1O}_6$ ,  $\text{M2O}_6$  и  $\text{M3O}_6$ , объединенными общими ребрами. Вдоль  $a$ -оси слои связываются через тригональные  $\text{VO}_3$  группы и  $\text{M4O}_6$  октаэдры, чтобы создать трехмерную кристаллическую структуру. Таким образом, имеет место слоистое распределение катионного заряда, когда слои двухвалентных катионов  $[\text{Co}^{2+}]$  чередуются со слоями трехвалентных катионов  $[\text{V}^{3+}, \text{Co}^{3+}]$ .

Используя общую форму записи (выражение 1.2), для описания зарядового распределения введем параметр  $q$

$$q = \frac{\sum_{n^*} \text{Me}^{2+}}{\sum_{m^*} \text{Me}^{3+} + \sum_{p^*} \text{B}^{3+}}, \quad (3.1)$$

где  $n^*$  и  $m^*$  - число двух- и трехвалентных металлических ионов, соответственно, и  $p^*$  - число атомов бора на формульную единицу. В частном случае людвигитов  $n^* = 2$ ,  $m^* = 1$ ,  $p^* = 1$  и параметр  $q = 1$ . Одинаковая концентрация двух- и трехвалентных ионов создает условия для разделения 3D катионной системы на пространственно разделенные двумерные подсистемы, содержащие ионы разной

валентности (2D-структуры). Тенденция к такому упорядочению хорошо видна на примере системы Mn-Mg-B-O, в рамках которой успешно синтезирован и изучен структурный ряд варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит [302]. С увеличением концентрации ионов  $Mg^{2+}$  отчетливо видно стремление атомов замещения к образованию слоев  $(Mg^{2+}O_6)_\infty$ , тогда как трехвалентные ионы марганца заполняют позиции в пространстве между этими слоями, чередуясь с атомами бора. Как будет показано ниже, такое представление отвечает иерархии обменных взаимодействий в людвигитах, а также объясняет сильный положительный эффект теплового расширения в *bc*-плоскости. Заметим, что долгое время кристаллическая структура людвигитов рассматривалась как каркас, состоящий из зиг-загообразных стенок, сформированных кислородными октаэдрами, сочлененными общими ребрами, в пространствах между которыми находятся боратные группы (Раздел 1.4.1). Полученные нами результаты дают основание для пересмотра данных представлений.

Расчет главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) на узлах решетки (формула 2.15) показал, что координационные октаэдры имеют различную степень и знак локальных искажений (Таблица 3.2). Металлические ионы в позициях M1, M2 и M3 и принадлежащие слою  $[Co^{2+}O_6]_\infty$  имеют координацию, образующую аксиально сжатые октаэдры. Наибольшие величины ГЭП обнаруживаются для октаэдров M1O<sub>6</sub> и M3O<sub>6</sub> ( $V_{zz}(1) = 0.243$  (e/Å<sup>3</sup>) и  $V_{zz}(3) = 0.247$  (e/Å<sup>3</sup>), соответственно). Октаэдр M4O<sub>6</sub> имеет две короткие связи (экваториальные) Co4-O1, две длинные (экваториальные) Co4-O4 и две промежуточные (аксиальные) связи Co4-(O2)O3, тем самым демонстрируя небольшое осевое удлинение. Длины связей Co4-O имеют высокую однородность, что делает его наиболее регулярным октаэдром с наименьшей величиной  $V_{zz}(4) = -0.021$  e/Å<sup>3</sup>.

Причина сильного различия в локальных искажениях, вероятно, кроется в различном окружении металлических ионов атомами бора. В структуре людвигита три атома кислорода O2, O3 и O5 координируют атом бора, образуя планарный треугольник BO<sub>3</sub>, два оставшихся атома O1 и O4 являются

независимыми атомами. На Рисунках 3.1b и 3.1c приведено атомное окружение металлических ионов. Из шести атомов кислорода, координирующих атомы металла в неэквивалентных позициях M1 и M3, четыре одновременно принадлежат к бор-кислородной группе (2 x O2, 2 x O3), и только два оставшихся атома (2 x O1) являются независимыми. Для атомов металла, занимающих позиции M2 и M4, это соотношение обратное: два атома кислорода (O2 и O3) входят в координацию бора, а остальные четыре (2 x O1 и 2 x O4) координируют только атомы металла. Уже из этих кристаллохимических соображений следует, что октаэды  $M1O_6$  и  $M3O_6$  должны быть более «жесткими», тогда как  $M2O_6$  и  $M4O_6$  - «гибкими» и иметь больший потенциал к растяжению/сжатию и, следовательно, к деформации под внешним воздействием.

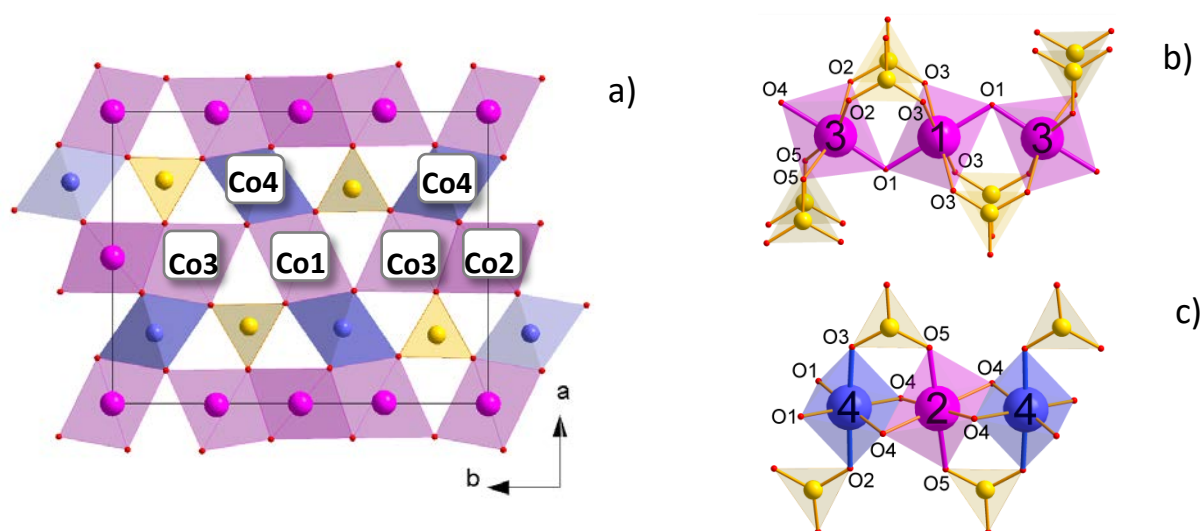


Рисунок 3.1 а) Кристаллическая структура  $Co_3VO_5$  в проекции на  $ab$ -плоскость. Кислородные октаэдры  $Co1O_6$ ,  $Co2O_6$ ,  $Co3O_6$ , формирующие слои  $[Co^{2+}O_6]_{\infty}$  в  $bc$ -плоскости, показаны фиолетовым цветом. В пространстве между плоскостями находятся планарные группы  $VO_3$  (желтые треугольники) и октаэдры  $Co4O_6$  (синие). b) и c) атомное окружение металлических ионов. Неэквивалентные позиции кислородных атомов (красные) показаны цифрами. Главные оси октаэдров, вдоль которых происходит сжатие/растяжение показаны жирным.

Действительно, гибкость длин связей октаэдров  $M_2O_6$  и  $M_4O_6$  приводит к их высокой способности адаптироваться к размеру иона, независимо от того, вызвано ли это изменение температурой, спиновым переходом или замещением (см. факторы заполнения неэквивалентных позиций Таблица 1.16).

Влияние атомов бора заключается в том, что они «оттягивают» на себя атомы кислорода, вызывая удлинение соответствующих длин связей и увеличение локальных искажений кислородного октаэдра. Чем больше атомов кислорода одновременно участвует в координации бора, тем больше средняя длина связи октаэдра и, следовательно, тем меньше эффективное электростатическое поле, действующее на металлический ион. Это приводит к преимущественному заполнению таких позиций ионами с меньшим зарядовым состоянием. Следуя этому подходу, узлы M1 и M3, обладающие наибольшим количеством кислородных связей с бором, должны демонстрировать наибольшее локальное искажение кислородного октаэдра, а также предпочтение для заполнения двухвалентными ионами. Наоборот, узел M4, обладающий меньшим числом кислородных связей с бором, должен проявлять склонность к зарядовому состоянию  $+3$  и быть более регулярным. Эти рассуждения полностью согласуются с реальными зарядовыми состояниями на металлических узлах, экспериментально наблюдаемыми в людвигитах с  $Me^{2+} = Co, Fe, Mn, Cu, Ni, Mg$  и  $Me^{3+} = Co, Fe, Mn, Ga, Al$  и др. (Таблица 1.16) и соответствуют характеру локальных октаэдрических искажений, наблюдаемых в данных соединениях.

Таким образом, измерения монокристалльной рентгеновской дифракции и последующий анализ электронных состояний обнаружили зарядовое упорядочение ионов кобальта по неэквивалентным узлам решетки:  $Co_1(Co^{2+})-Co_2(Co^{2+})-Co_3(Co^{2+})-Co_4(Co^{3+})$ . Узлы, занятые двух- и трехвалентными ионами, демонстрируют сильное различие в степени и характере локальных октаэдрических искажений. Кислородный октаэдр  $Co_4O_6$  является наименьшим и наиболее регулярным полиэдром. Анализ атомного окружения предполагает критическое влияние атомов бора на распределение металлического заряда. Обсуждение полученных результатов приведено в работах [A4, A5, A27, A29].



### 3.1.2. Магнитные свойства $\text{Co}_3\text{VO}_5$

Как отмечалось ранее, к моменту получения нами монокристаллов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , магнитные и электронные свойства этого соединения изучены не были. Поэтому, особый интерес представляло исследование магнитного состояния и эволюции магнитной системы во внешнем поле и по температуре. Выраженная анизотропия формы кристалла позволяла легко ориентировать образец так, чтобы внешнее поле было параллельно или перпендикулярно оси иголки (*c*-ось) (Рисунок 2.1с). Тем не менее, малые размеры образца в поперечном сечении  $0.1 \times 0.05 \text{ mm}^2$  осложняли точную ориентацию относительно кристаллографических *a*- и *b*- осей. В этом случае, образец был предварительно ориентирован с помощью монокристалльного дифрактометра.

Для магнитных измерений был отобран один монокристалл, который монтировался на держатель с помощью вакуумной смазки. Результаты температурных измерений намагниченности в полях 20 Ое и 50 кОе показаны на Рисунке 3.2. Видно, что  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  обладает сильной магнитной анизотропией. Намагниченность вдоль *b*-оси значительно превосходит таковые вдоль двух других направлений. Кристаллографическая *c*-ось является направлением трудного намагничивания (hard magnetization direction, НМД). В малых полях, кривые FC и ZFC показывают резкое возрастание вблизи  $T_N = 43 \text{ K}$ , ниже которой ZFC намагниченность уменьшается, проходя через максимум, FC намагниченность прогрессивно растет. Величина намагниченности при низких температурах значительно меньше ожидаемой для ферромагнитно упорядоченных магнитных моментов кобальта.

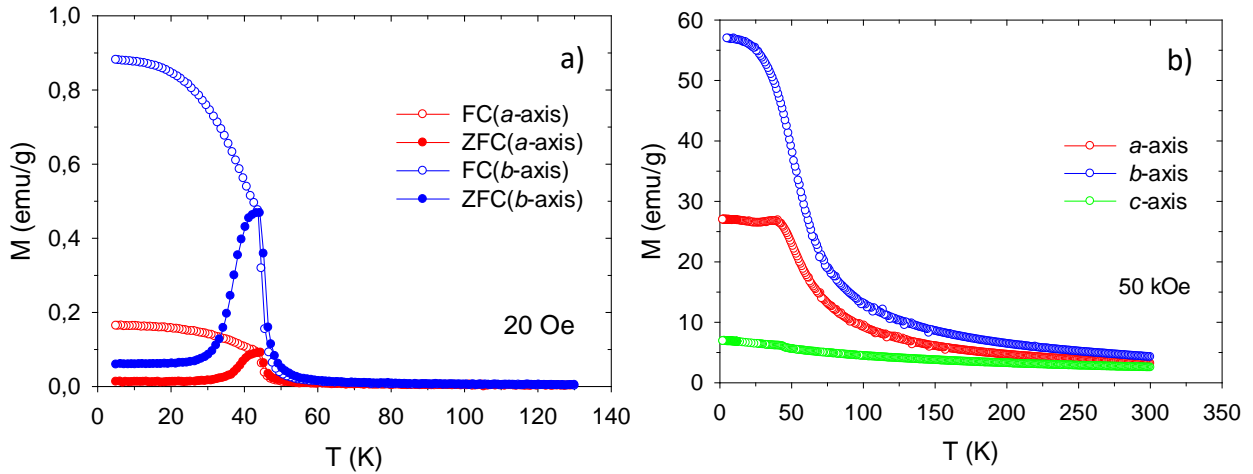


Рисунок 3.2 Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , измеренные в поле  $H=20$  Oe (a) и  $50$  kOe (b).

Признаки магнитного перехода обнаруживаются также на температурных зависимостях динамической магнитной восприимчивости (Рисунок 3.3.), где реальная ( $\chi'$ ) и мнимая ( $\chi''$ ) компоненты показывают резкий скачок сигнала вблизи  $T_N$ . Интенсивность перехода не зависит от частоты и не обнаруживает заметного смещения по мере увеличения частоты, что свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка.

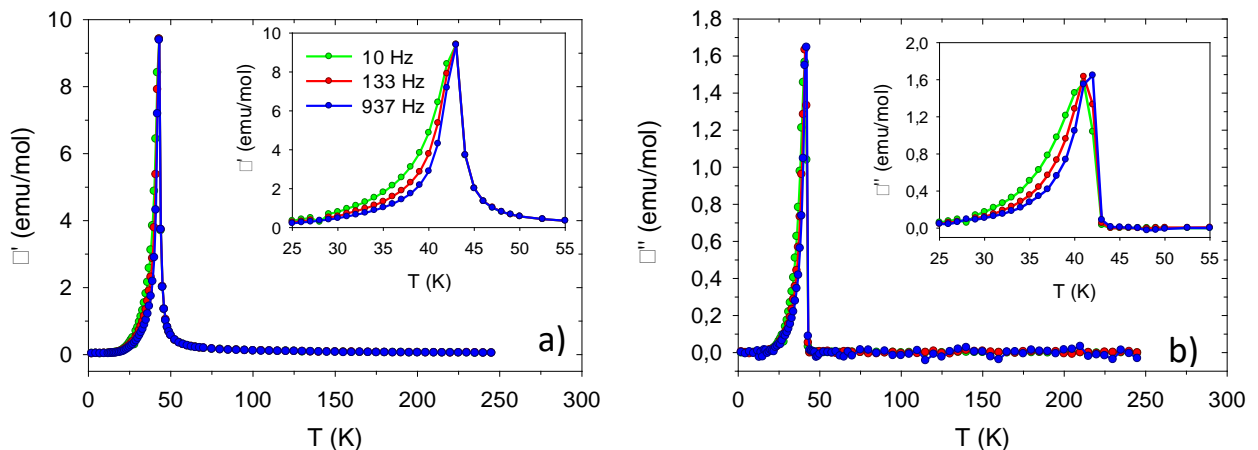


Рисунок 3.3 Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ : реальная (a) и мнимая (b) компоненты.

На Рисунке 3.4 приведены изотермы намагниченности, измеренные в  $ab$ -плоскости при  $T = 2$  K как функция угла  $\theta_H$ , где  $\theta_H$  – это угол отклонения внешнего

магнитного поля от кристаллографической  $b$ -оси (см. вставка к Рисунку 3.4). Когда внешнее поле направлено параллельно  $b$ -оси кривая  $M(H)$  представляет собой почти прямоугольную петлю гистерезиса, характерную для ферромагнетика. По мере увеличения угла  $\theta_H$  петля трансформируется: остаточная намагниченность  $M_r$  уменьшается, коэрцитивное поле  $H_C$  резко возрастает, появляется заметный антиферромагнитный вклад  $\chi_{AFM}$ , выражающийся в увеличении угла наклона кривой  $M(H)$  в больших полях. В результате, при ориентации внешнего поля параллельно  $a$ -оси остаточная намагниченность обращается в ноль, кривая  $M(H)$  приобретает линейный вид, типичный для антиферромагнетика. Таким образом, при низких температурах намагниченность  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в  $ab$ -плоскости является суперпозицией двух вкладов: ферромагнитного и антиферромагнитного и может быть описана выражением:

$$M(\theta_H) = M_r \cos \theta_H + \chi_{AFM} H \quad (3.2)$$

Остаточная намагниченность изменяется согласно  $\cos \theta_H$  (Рисунок 3.4b), тогда как коэрцитивное поле показывает обратную зависимость  $1/\cos \theta_H$  (Рисунок 3.4c) и следует закону Кондорского [303]. Такое поведение  $H_C$  характерно для коэрцитивных полей, меньших поля анизотропии.

Величина остаточной намагниченности вдоль  $b$ -оси  $M_r = 3.4(1) \mu_B/\text{f.u.}$  при  $T = 2 \text{ K}$  свидетельствует о сильно редуцированном упорядоченном магнитном моменте по сравнению с ожидаемым для ферромагнитного состояния ( $\sim 7 \mu_B/\text{f.u.}$ ). Из чего можно заключить, что вдоль  $b$ -оси происходит частичная компенсация магнитных моментов кобальта, являющаяся признаком ферромагнитного упорядочения. Заметим, что найденное значение  $M_r$  намного больше ранее опубликованного  $1.8 \mu_B/\text{f.u.}$  [141], скорее всего, из-за того, что наши измерения проводились на ориентированном монокристалле.

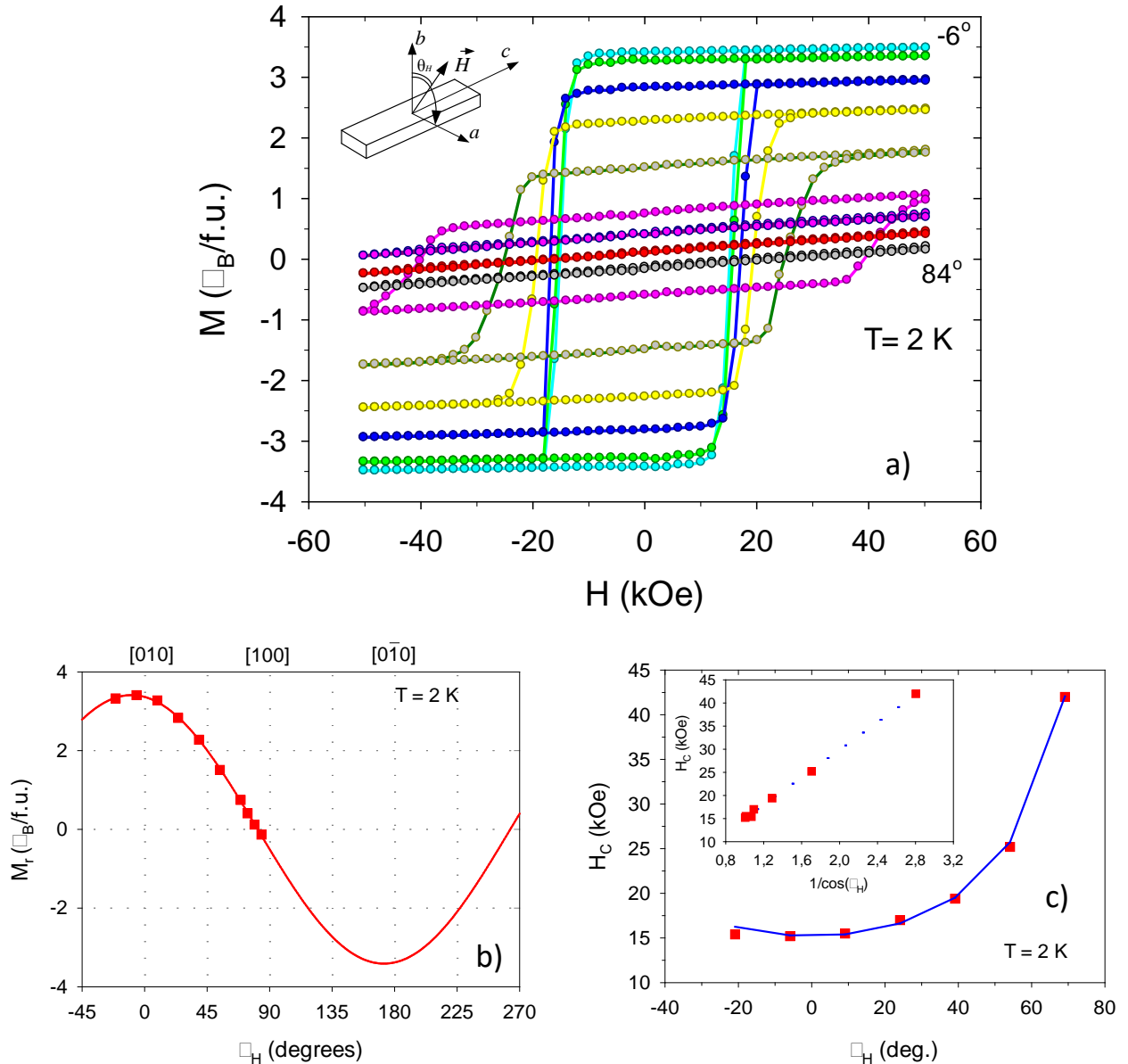


Рисунок 3.4 а) Полевые зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , измеренные при  $T=2$  К в  $ab$ -плоскости (отклонение внешнего поля относительно  $b$ -оси). На вставке показан угол  $\theta_H$ . Угловые зависимости остаточной намагниченности (b) и коэрцитивного поля (c). На вставке показана обратная зависимость коэрцитивного поля от  $\cos\theta_H$ .

С ростом температуры нескомпенсированный момент вдоль  $b$ -оси проявляет поведение свойственное ферромагнетику (Рисунок 3.5а). Величина остаточной намагниченности почти не меняется в интервале  $T = 2-20$  К. С уменьшением температуры коэрцитивное поле быстро возрастает (Рисунок 3.5b), следуя экспоненте

$$H_C(T) = a + b \cdot \exp(-c \cdot T), \quad (3.3)$$

которая позволяет оценить величину  $H_C(0) \approx 27$  kOe. Изотермы намагниченности, измеренные вдоль  $c$ -оси представляют собой линейные зависимости во всем температурном интервале измерений (Рисунок 3.5с).

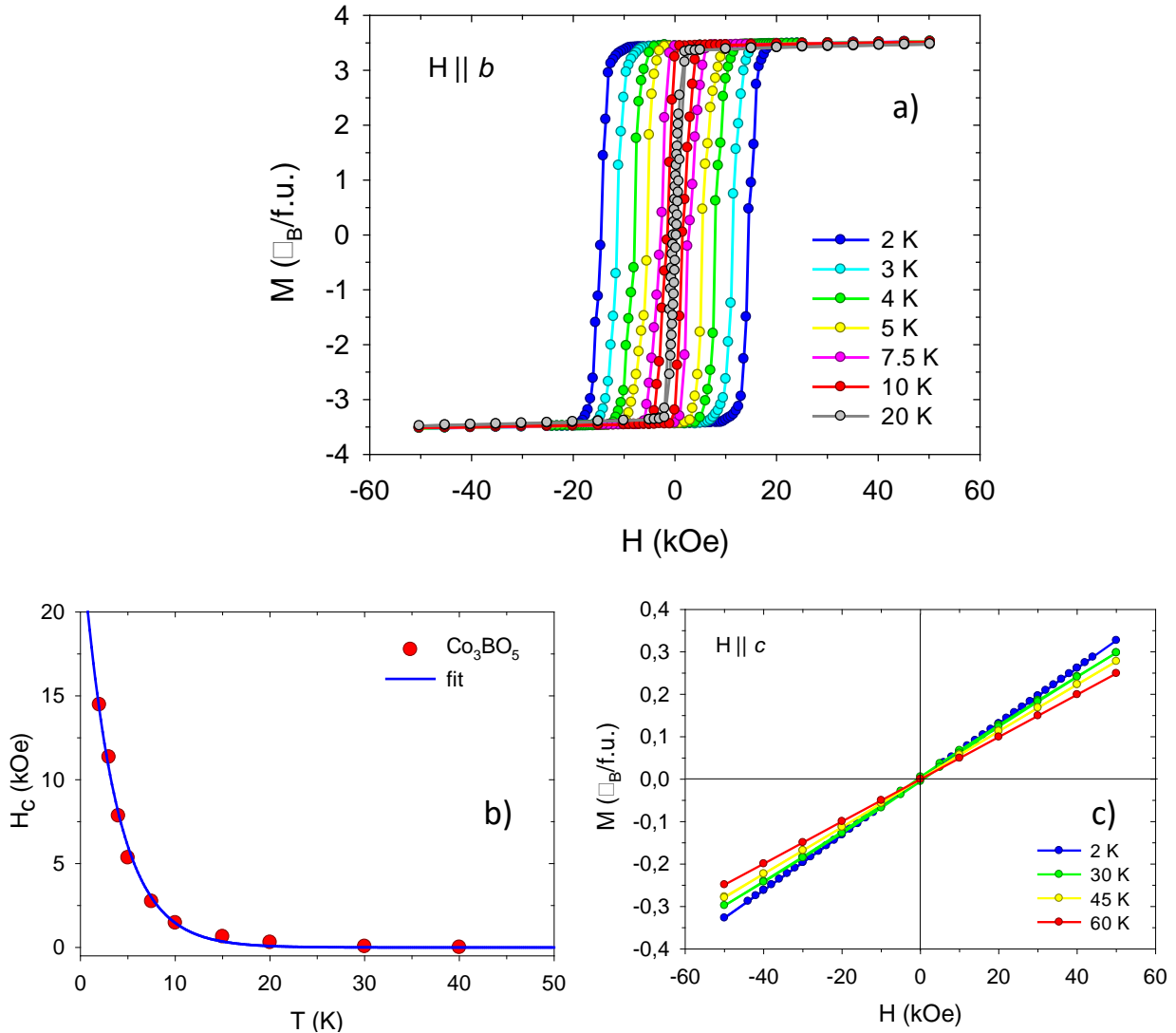


Рисунок 3.5 Изотермы намагниченности  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , измеренные вдоль  $b$ - (а) и  $c$ -оси (с) при различных температурах и температурная зависимость коэрцитивного поля (b). Символы – экспериментальные значения  $H_C$ , сплошная линия – подгонка согласно уравнению 3.3.

Для измерения парамагнитных свойств  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  был отобран один монокристалл массой 0.41 mg, который был установлен на вращающийся

держатель SQUID магнетометра. Магнитная восприимчивость постоянного тока была измерена в поле 1 кОе в диапазоне температур 100 - 250 К в трех кристаллографических направлениях. В парамагнитной области поведение  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  по-прежнему определяется сильной магнитной анизотропией, с  $b$ -осью в качестве EMD и  $c$ -осью в качестве HMD. Предварительно были выполнены измерения во внешнем поле, направленном перпендикулярно  $c$ -оси, на образце без вращающегося держателя. Этот метод позволяет исключить проблему вычитания вклада пластины вращателя в восприимчивость. Полученная величина  $\chi \cdot T$  почти не зависит от температуры. Измерения с помощью вращателя имеют некоторый дрейф, который может быть связан с ошибкой присущей измерению фона и, которая имеет небольшую ориентационную зависимость (отклонения 7-10 %). Поэтому эти кривые аппроксимировались с учетом температурно независимого вклада (вставка к Рисунку 3.6.).

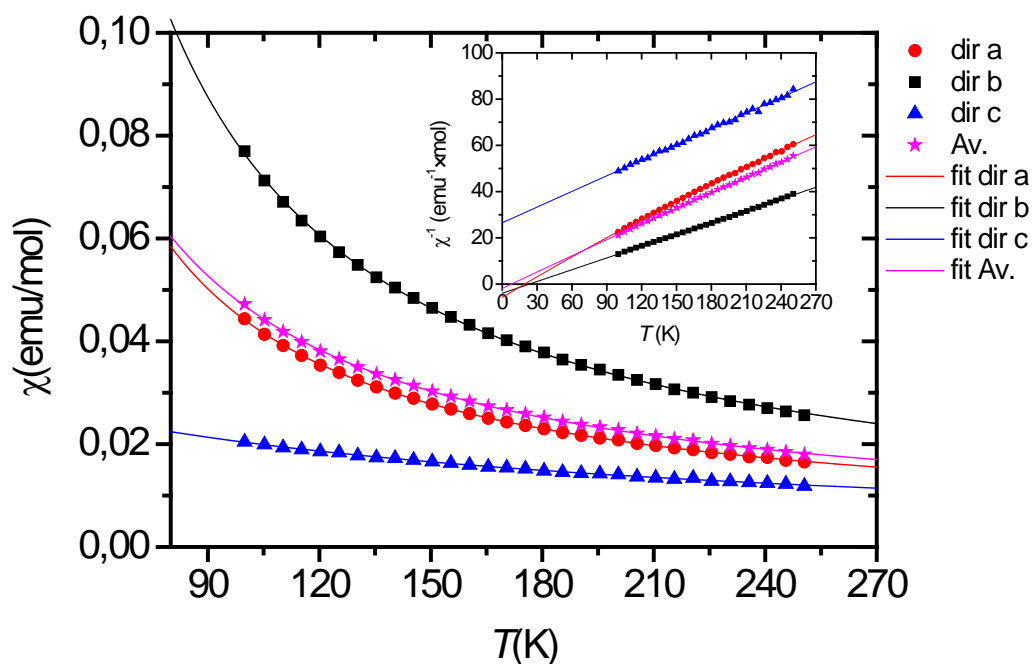


Рисунок 3.6 Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в поле, приложенном параллельно осям  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Символами обозначены экспериментальные данные, прямые – результаты подгонки к уравнению 2.16. Усредненная восприимчивость,  $\chi_{av} = 1/3(\chi_a + \chi_b + \chi_c)$ ,

обозначена как «Av.». Вставка: кривые  $\chi^{-1}(T)$  и аппроксимация законом Кюри-Вейсса.

Таблица 3.3 Магнитные параметры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , определенные в парамагнитной фазе.

	$\chi_0(\text{emu/mol})$	$C(\text{emu}\cdot\text{K/mol})$	$\theta(\text{K})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$	
<i>a</i> -axis	$2.2 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \pm 0.1$	$21 \pm 1$	$5.1 \pm 0.1$	IMD
<i>b</i> -axis	$0.0 \pm 0.5 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \pm 0.1$	$22 \pm 1$	$7.0 \pm 0.1$	EMD
<i>c</i> -axis	$0.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \pm 0.6$	$-118 \pm 20$	$5.9 \pm 0.4$	HMD
Av.	$1.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \pm 0.1$	$11 \pm 2$	$5.7 \pm 0.1$	

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса (уравнение 2.16). Результаты подгонки собраны в Таблице 3.3. Постоянная Кюри  $C$  отражает сильную анизотропию в РМ состоянии. Подгонка к усредненной восприимчивости  $\chi_{AV} = (\chi_a + \chi_b + \chi_c)/3$  дает  $C = 4.0 \pm 0.1$  (emu·K/mol), в результате чего эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = 5.7 \pm 0.1$   $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , что соответствует моменту  $3.3 \pm 0.1$   $\mu_{\text{B}}$  на ион Co (уравнение 2.21). Это значение намного ниже, чем сообщалось ранее [141].

Чтобы сравнить полученное экспериментальное значения  $\mu_{\text{eff}}$  с возможными спиновыми конфигурациями необходимо учитывать, что средний магнитный момент Co в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  зависит от числа магнитоактивных ионов  $n_{\text{Co}^{2+}}$ ,  $n_{\text{Co}^{3+}}$ , величины  $g$ -фактора  $g_{\text{Co}^{2+}}$ ,  $g_{\text{Co}^{3+}}$  и спина  $S_{\text{Co}^{2+}}$  и  $S_{\text{Co}^{3+}}$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , соответственно и согласно уравнению (2.22) определяется как:

$$\mu_{\text{eff}}^S = \sqrt{\frac{n_{\text{Co}^{2+}} \cdot g_{\text{Co}^{2+}}^2 \cdot S_{\text{Co}^{2+}} \cdot (S_{\text{Co}^{2+}} + 1) + n_{\text{Co}^{3+}} \cdot g_{\text{Co}^{3+}}^2 \cdot S_{\text{Co}^{3+}} \cdot (S_{\text{Co}^{3+}} + 1)}{n_{\text{Co}^{2+}} + n_{\text{Co}^{3+}}}} \quad (3.4)$$

Если предположить, что все магнитные ионы находятся в высокоспиновом состоянии, то магнитный момент с учетом спинового магнетизма состоит из магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  ( $n_{\text{Co}^{2+}}=2$ ) и  $\text{Co}^{3+}$  ( $n_{\text{Co}^{3+}}=1$ ) со значениями спина

$S_{Co^{2+}}^{HS}=3/2$  и  $S_{Co^{3+}}^{HS}=2$ , и  $g_{Co^{3+}} = g_{Co^{2+}} = 2$ . Это дает эффективный спиновый момент  $\mu_{eff}^S=4.24 \mu_B/Co$  (правая панель Рисунка 3.7).

Если же ионы  $Co^{3+}$  находятся в LS-состоянии ( $S_{Co^{3+}}^{LS}=0$ ), а ионы  $Co^{2+}$  все еще находятся в HS-состоянии, магнитный момент уменьшается до  $\mu_{eff}^S=3.16 \mu_B/Co$ , что достаточно близко к экспериментальному значению ( $3.3 \mu_B/Co$ ).

Если только два иона  $Co^{2+}$  вносят вклад в магнетизм  $Co_3VO_5$ , т.е.  $n_{Co^{2+}}=2$  и  $n_{Co^{3+}}=0$ , экспериментально наблюдаемый эффективный спиновый момент на ион  $Co^{2+}$  составляет  $4.0 \mu_B/Co$ , что очень близко к полученным в литературе значениям для  $Co^{2+}$  в октаэдрическом окружении ( $4.7 - 5.2 \mu_B$ ). Этот случай показан крестиком на левой панели Рисунка 3.7 для  $n_{Co}/f.u.=2$ .

Обычно для двухвалентных ионов кобальта наблюдаемые значения  $g$ -фактора значительно больше 2 из-за присутствия орбитального вклада. На Рисунке 3.7 показаны экспериментальные значения магнитных моментов  $\mu_{eff}$  для некоторых кобальтовых боратов, содержащих только  $Co^{2+}$  в качестве магнитных ионов, в зависимости от  $n_{Co}$  на формульную единицу: пироборат  $Co_2V_2O_5$  ( $n_{Co^{2+}}=2$ ) [82], людвигиты  $Co_{2.5}Ti_{0.5}VO_5$  [194] и  $Co_{2.5}Sn_{0.5}VO_5$  ( $n_{Co^{2+}}=2.5$ ) [195], котоит  $Co_3V_2O_6$  ( $n_{Co^{2+}}=3$ ) [100] и  $Co_4V_6O_{13}$  [74]. Все они показывают близкие значения  $\mu_{eff}$  и равные  $\sim 4.9 \mu_B/Co^{2+}$ , что соответствует  $g_{Co^{2+}} \approx 2.5$ . Предположение о спин-орбитальном вкладе ионов  $Co^{2+}$  с  $g$ -фактором, полученным выше, изменяет эффективный магнитный момент  $Co_3VO_5$  в двух направлениях: i) магнитный момент медленно увеличивается с увеличением числа магнитоактивных ионов  $n_{Co}$ , если предположить, что ионы  $Co^{3+}$  находятся в HS состоянии (оранжевая линия и значения выше); ii) момент быстро уменьшается, если ионы  $Co^{3+}$  находятся в LS-состоянии (синяя линия и значения ниже). Как видно, магнитный момент  $Co_3VO_5$ , полученный в настоящей работе и в предыдущих исследованиях для интервала  $T \leq 300$  К, хорошо согласуется с предположением о LS-состоянии  $Co^{3+}$ . Более того, если наше предположение верно, то сильный ферромагнетизм  $Co_3VO_5$  с величиной остаточной намагниченности  $M_r = 3.4(1) \mu_B/f.u.$  следует отнести к почти коллинеарному



ферримагнитному упорядочению двух моментов  $\text{Co}^{2+}$  с  $g = 2.5$ , что составляет 0.91 от ожидаемой величины  $M_T = n \cdot g \cdot S \cdot \mu_B = 3.75 \mu_B$  на формульную единицу.

Отметим, что для людвигитов  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ , магнитные моменты которых содержат  $\text{Co}^{2+}$  и некоторое количество  $\text{Co}^{3+}$ , величины  $\mu_{\text{eff}}$  попадают в диапазон значений LS. Качественно оба соединения демонстрируют поведение похожее на  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , обнаруживая ферримагнитное упорядочение магнитных моментов кобальта вблизи 40 К [A8, A13], тем самым косвенно указывая на схожую природу магнетизма Co в этих соединениях.

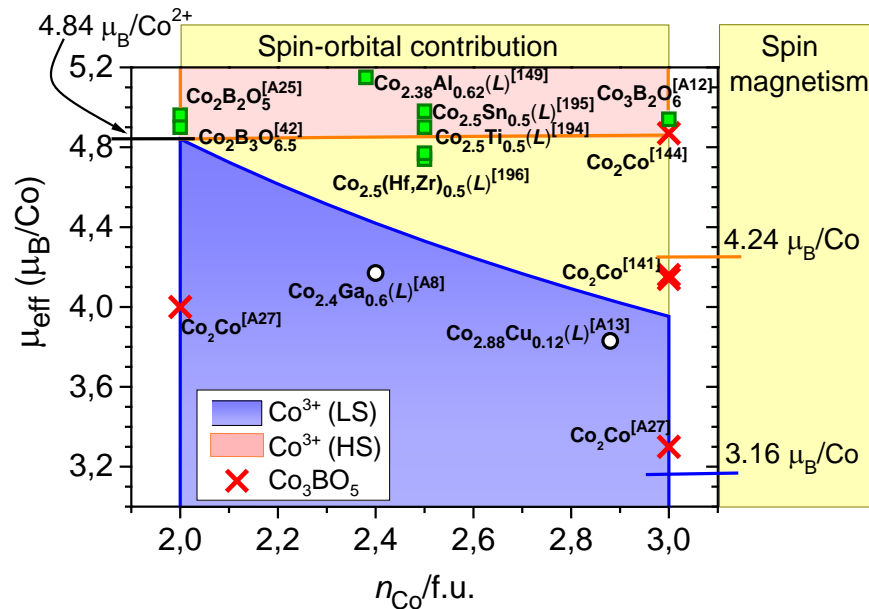


Рисунок 3.7 Магнитный момент кобальтовых боратов, представленный как зависимость от количества ионов кобальта на формульную единицу. Для лучшей сопоставимости данные по магнитному моменту приведены в расчете на один ион кобальта. Символ (L) обозначает людвигит. На правой панели показаны значения магнитных моментов на ион Co в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в предположении спинового магнетизма. Центральная панель содержит значения магнитных моментов, предполагающие наличие орбитального вклада для ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся в HS состоянии: оранжевая линия и значения выше — ожидаемые значения для ионов HS  $\text{Co}^{3+}$ , синяя линия и значения ниже — для LS ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Экспериментальные результаты:  $n_{\text{Co}}/\text{f.u.}=2$  — предположение о том, что только два иона  $\text{Co}^{2+}$  вносят вклад в магнетизм  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $n_{\text{Co}}/\text{f.u.}=3$  учитывается вклад всех ионов кобальта.

Полученные магнитные данные позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N = 43$  К. Во-вторых, при  $T < T_N$ , магнитные моменты кобальта ориентируются таким образом, что результирующий магнитный момент вдоль  $a$ - и  $c$ - осей скомпенсирован. Магнитное поведение вдоль этих кристаллографических направлений носит антиферромагнитный характер. Вдоль  $b$ - оси имеет место большой нескомпенсированный магнитный момент  $M_T = 3.4 \mu_B/\text{f.u.}$  В данном направлении образец проявляет свойства ферромагнетика. Кристаллографическое направление  $b$ - является направлением «легкого намагничивания». Таким образом, можно заключить, что  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  является низкотемпературным, сильно-анизотропным ферримагнетиком.

Следует отметить, что экспериментальные результаты по магнитометрии вращения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , датируются 2011 г. [А6]. Выводы, сделанные нами из этих исследований впоследствии в полной мере были подтверждены измерениями магнитной структуры методом нейтронной дифракции [142]. Так, по данным работы [142], ионы  $\text{Co}^{2+}$  имеют магнитный момент типичный для HS состояния:  $3.6 \mu_B$  (Co1),  $3.1 \mu_B$  (Co2),  $3.8 \mu_B$  (Co3), и сильно подавленный момент  $0.5 \mu_B$  для иона  $\text{Co}^{3+}$  (Co4). Все моменты находятся в  $ab$ - плоскости, ориентируясь преимущественно вдоль  $b$ -оси. Спиновая конфигурация  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ , где стрелки означают направление спина вверх и вниз, а порядок следования стрелок соответствует порядку нумерации кристаллографических позиций Co1, Co2, Co3, Co4, дает нескомпенсированный магнитный вдоль  $b$ -оси  $\sim 3.11 \mu_B/\text{f.u.}$  В результате, основное магнитное состояние  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  определено как ферримагнитное.

Наконец, наши исследования показали, что при температурах  $T < 300$  К значение эффективного магнитного момента ( $5.7 \mu_B/\text{f.u.}$ ) соизмеримо с величиной, ожидаемой для двух ионов  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии (и небольшим орбитальным вкладом) и ионом  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии [А5, А6, А27]. Этот факт дополнительно подтверждает результаты нейтронной дифракции [142].

### 3.1.3. Теплоемкость

Теплоемкость  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  измерена на случайно ориентированных монокристаллах общей массой 3.5 mg. Температурная зависимость теплоемкости, снятая при  $H = 0$  kOe, в интервалах 2-300 K и 373-773 K представлена на Рисунке 3.8a. При низких температурах выраженная аномалия  $\lambda$ -типа при  $T_N = 42$  K свидетельствует о формировании магнитоупорядоченного состояния. Этот результат находится в полном согласии с данными магнитных измерений и опубликованными данными теплоемкости других научных групп [141, 152]. В магнитном поле  $\lambda$ -аномалия размывается и смещается в сторону более высоких температур (вставка к Рисунку 3.8a). Такое поведение  $C_p(T)$  во внешнем поле отражает наличие как ферромагнитных, так и антиферромагнитных корреляций. Внешнее поле усиливает FM корреляции, стабилизируя дальний магнитный порядок и смещая температуру перехода вверх, в то же время, магнитное поле подавляет корреляции AFM характера, вызывая сглаживание магнитной аномалии. Наблюдаемое поведение  $\lambda$ -аномалии в магнитном поле согласуется с представлением о формировании ферримагнитного порядка при  $T_N$ .

При комнатной температуре функция  $C_p(T)$  не достигает термодинамического предела решеточного вклада  $3Rz=224.37$  J/mol·K (показан пунктиром на Рисунке 3.8a), где  $R = 8.314$  J/mol·K — газовая постоянная, а  $z = 9$  — число атомов на формульную единицу. Аппроксимация экспериментальных данных функцией Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30.) (показана на Рисунке 3.8a сплошной линией) дает оценку температуры Дебая  $\Theta_D=493\pm 20$  K. В обработку были включены температурные интервалы далеко от области магнитной аномалии. Отметим, что полученное значение значительно превосходит величину  $\Theta_D = 140$  K, доложенную в работе [142].

Аномальный вклад  $\Delta C_p$  показан на Рисунках 3.8b, 3.8c. Значительный аномальный вклад, кроме вклада при  $T_N$ , виден при высоких температурах. Эта хорошо выраженная аномалия имеет не скачкообразную, а размытую форму с максимумом при  $\sim 700$  K и четким плечом при 500 K. Наилучшее соответствие

$\Delta C_p$  дает сумма двух гауссианов с центрами при 526 и 695 К. Низкотемпературная ( $T < T_N$ ) энтропия и содержание энтальпии были рассчитаны путем экстраполяции теплоемкости к зависимости  $T^3$ , что соответствует спин-волновому вкладу ферримагнитной решетки, а при  $T > T_N$  к высокотемпературной зависимости  $T^2$ , давая значения:

$$\text{а) } 0 < T < T_N, \Delta S/R=1.00\pm 0.2, \Delta H/R=33\pm 3 \text{ К} \quad (3.5)$$

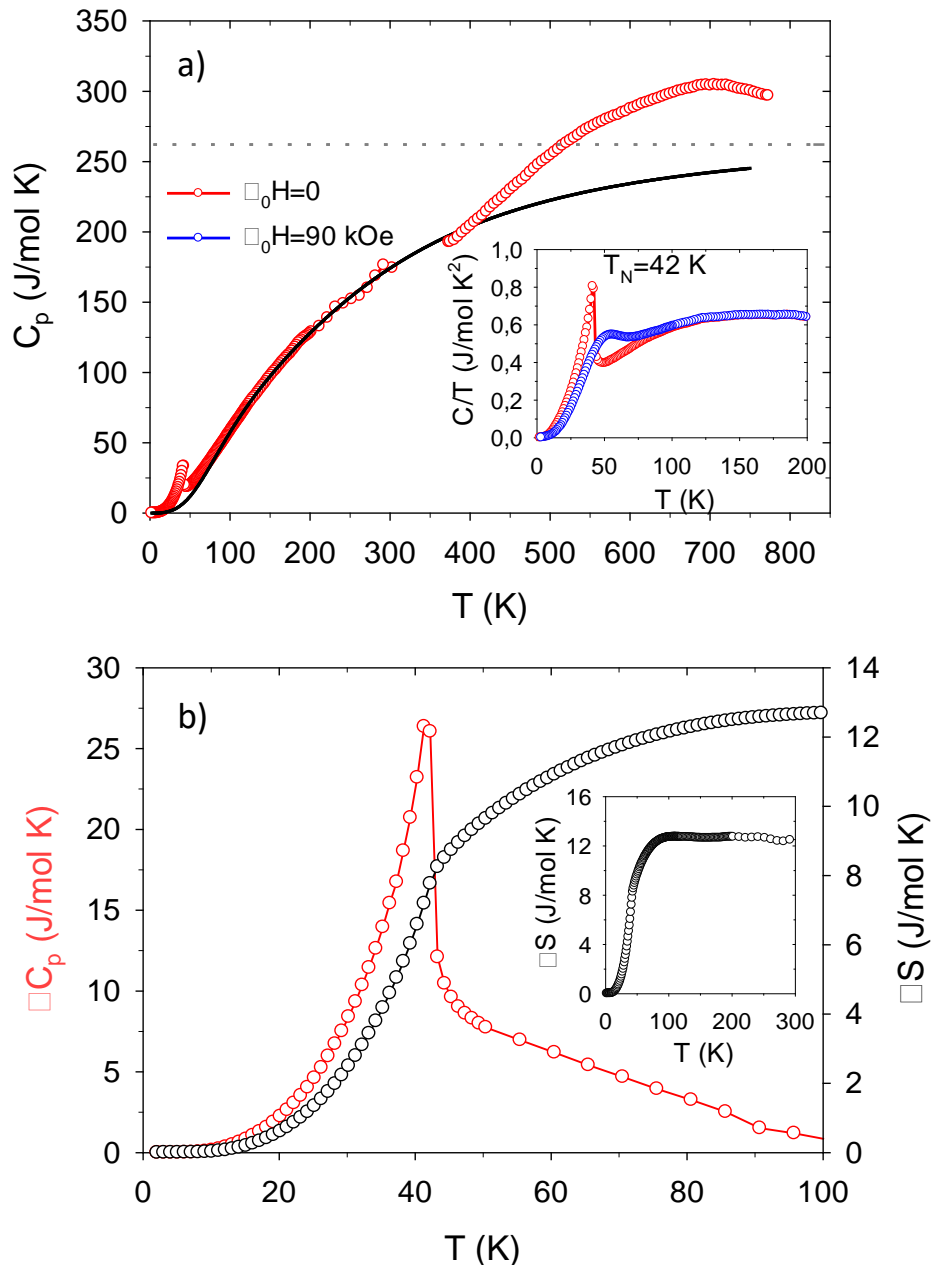
$$\text{б) } T_N < T < \infty, \Delta S/R=0.7\pm 0.2, \Delta H/R=59\pm 3 \text{ К}$$

и полные значения  $\Delta S/R=1.6\pm 0.2$ . Аномальная энтропия достигает плато уже при 100 К (вставка к Рисунку 3.8b). Полная энтальпия составляет  $\Delta H/R = 92 \pm 3$  К, выраженная в единицах газовой постоянной. Полагая, что полное содержание аномальной энтропии обеспечивается упорядочением магнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$ , а ионы  $\text{Co}^{3+}$  не обладают магнитным моментом, критическая энтропия на ион  $\text{Co}^{2+}$  при  $T < T_N$  составляет  $S_c(\text{Co}^{2+})/R = 0.50 \pm 0.02$ . Энтропия выше  $T_N$   $(S_\infty - S_c)(\text{Co}^{2+})/R = 0.68/2 = 0.34$ . Энтальпия, отнесенная к  $U(T = \infty) = 0$ , тогда  $(U_\infty - U_0)(\text{Co}^{2+})/T_N = 1.10$ ,  $(U_\infty - U_0)(\text{Co})/T_N = 0.70$ . Эти значения сравнимы со значениями, найденными в трехмерных антиферромагнетиках Гейзенберга, например, в SmGa гранате [304].

При низких температурах соединение является изолятором (см. Раздел 3.1.6), поэтому электронные состояния  $\text{Co}^{2+}$  определяются взаимодействием кристаллического поля и обменными взаимодействиями Co-Co. Первое расщепляет уровни  $3d^7$  и основное состояние является крамерсовским дублетом с энергией возбужденного уровня на несколько сотен кельвин выше [53, 54]. Ниже  $T_N$  обменное взаимодействие расщепляет основной дублет. Следовательно, ожидаемое общее содержание энтропии на ион составляет  $\Delta S_{\text{ion}}/R = \ln 2 = 0.692$  (уравнение 2.31). Экспериментальное содержание энтропии  $\Delta S/R = 1.6\pm 0.2 = (2.3\pm 0.2) \cdot \ln 2$  указывает на то, что в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  на формульную единицу приходится около 2.3 ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, в пределах погрешности эксперимента этот результат подтверждает вывод о том, что позиция M4 заполнена немагнитным  $\text{Co}^{3+}$ , а остальные позиции заполнены ионами  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ).

В заключение, в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  установление ферримагнитного порядка при  $T_N = 42$  К сопровождается аномалией  $\lambda$ -типа на температурных зависимостях

теплоемкости  $C_p(T)$ . Оценки энтропии, выделившейся ниже  $T_N$ , указывают на ее принадлежность магнитной подсистеме  $\text{Co}^{2+}$  [A27].



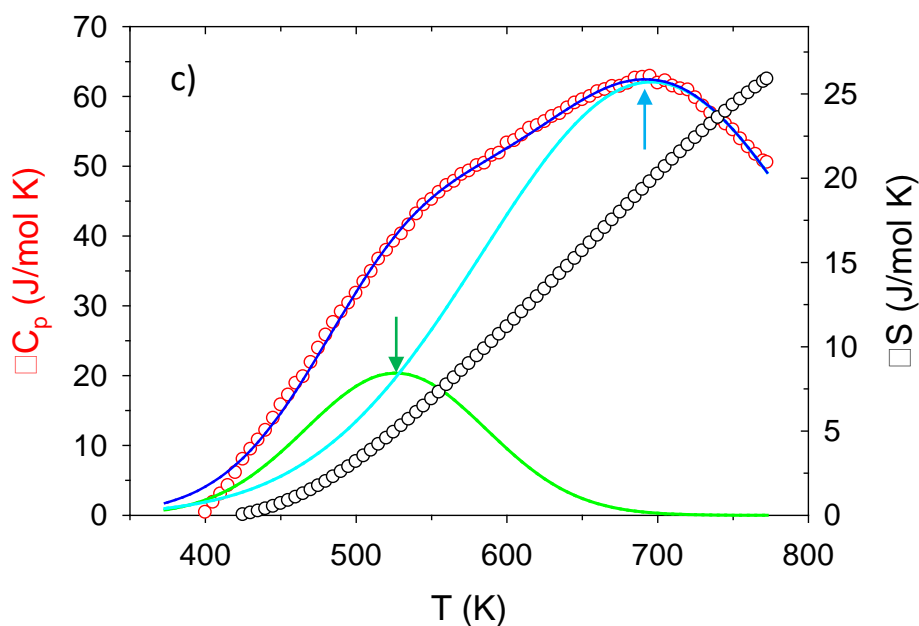


Рисунок 3.8 а) Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Сплошной линией приведена аппроксимация экспериментальных данных в приближении Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30). На вставке: теплоемкость в нулевом поле и в поле 90 кОе. Аномальный вклад в теплоемкость и энтропия, выделяющаяся вблизи магнитного фазового перехода (b) и вблизи электронных переходов при  $\sim 526$  и  $695$  К (c). Стрелками показаны аномалии удельной теплоемкости, полученные из суммы двух гауссианов (зеленый и голубой). На вставке: температурная зависимость энтропии в широком интервале температур.

### 3.1.4. Расчет косвенных обменных взаимодействий

В  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  четыре позиции кобальта находятся в октаэдрах с разной степенью искажения, как показано на Рисунке 3.9а. Кислородные октаэдры  $\text{M1O}_6$ ,  $\text{M2O}_6$  и  $\text{M3O}_6$  близки по размеру и сильно деформированы (таблица 3.2.), обнаруживая тетрагональное искажение. Эти позиции заняты ионами  $\text{Co}^{2+}$ . В поле кубической симметрии  $3d$  состояния разделены энергетической щелью  $10Dq$ , которая определяется величиной кристаллического поля, на группы  $e_g$  и  $t_{2g}$ . Локальная симметрия атомов довольно низкая, что приводит к последующему расщеплению  $e_g$  и  $t_{2g}$  уровней и снятию вырождения, например, в группе  $e_g$ . В результате, схема энергетических уровней ионов кобальта в позициях М1, М2 и М3 может быть представлена как показано на Рисунке 3.9б. Локальная симметрия

атомов кобальта в позиции М4 значительно выше. Распределение длин связей носит равномерный характер (2 коротких, 2 длинных и 2 промежуточных связи). В соответствии с BVS расчетами, эта позиция занята ионом  $\text{Co}^{3+}$ . В зависимости от соотношения между энергией Хунда  $J_H$  и кристаллического поля  $10Dq$  ион  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ) может демонстрировать высокоспиновое (HS,  $S=2$ ) или низкоспиновое (LS,  $S=0$ ) состояния. Схема энергетических уровней иона  $\text{Co}^{3+}$  в HS и LS состояниях приведена на Рисунке Рисунок 3.9с.

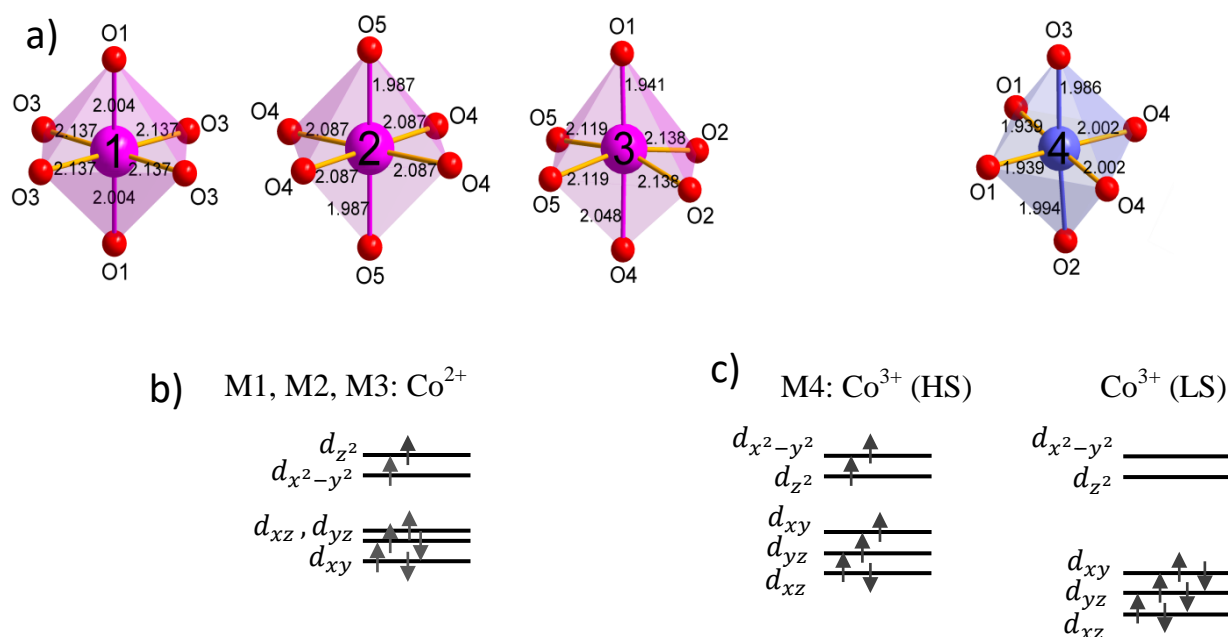


Рисунок 3.9 а) Локальное окружение октаэдров  $\text{M1O}_6$ ,  $\text{M2O}_6$ ,  $\text{M3O}_6$  и  $\text{M4O}_6$ , занятых ионами  $\text{Co}^{2+}$  (фиолетовый) и  $\text{Co}^{3+}$  (синий), и соответствующие им схемы энергетических уровней (b, c) в монокристалле  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Жирным выделены главные оси октаэдров.

В людовигитной структуре можно выделить три основных группы косвенных обменных взаимодействий (КОВ) Me-O-Me (далее, для простоты будет использоваться обозначение парных взаимодействий Me-Me). Первая группа объединяет взаимодействия между магнитными ионами, принадлежащими одной и той же кристаллографической позиции. Эти взаимодействия обозначены как  $J_1$  (2a),  $J_4$  (2b),  $J_7$  (4g),  $J_{11}$  (4h) и соответствуют обменной связи 1-1, 2-2, 3-3, 4-4,

соответственно (здесь и далее цифры означают номер позиции, согласно принятой нумерции) (Рисунок 3.10а, б.). В этом случае, магнитные ионы имеют межреберное сочленение и связаны через два общих атома кислорода с углом связи  $\sim 90^\circ$ , образуя магнитные цепочки, распространяющиеся вдоль  $c$ -оси.

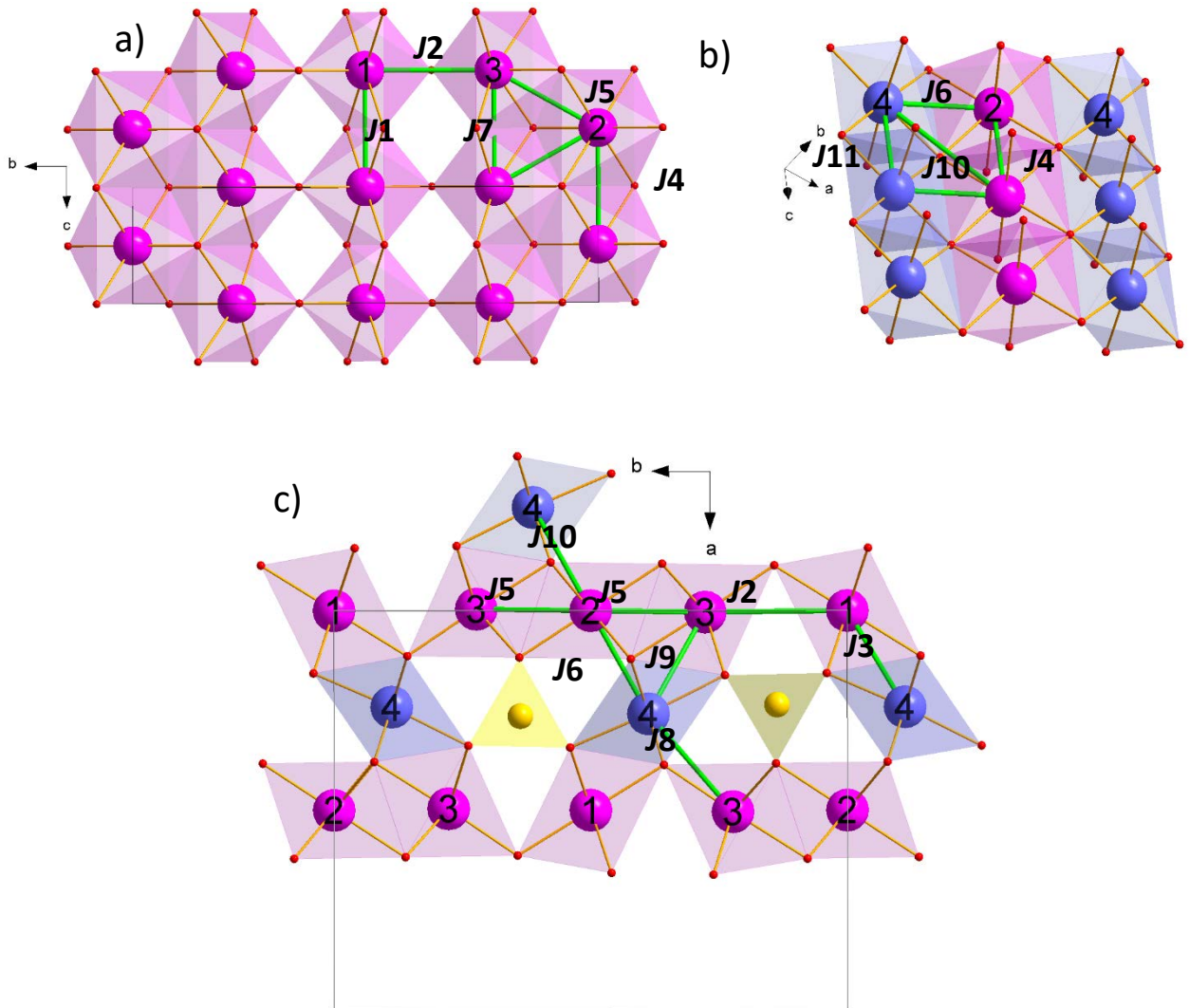


Рисунок 3.10 Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Четыре неэквивалентных позиции обозначены цифрами. Двухвалентные и трехвалентные ионы кобальта представлены фиолетовым и синим цветом, соответственно. Боратные группы - желтыми треугольниками. Зеленым цветом показаны пути косвенного обменного взаимодействия: а) внутри слоя  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , б) между слоями через позицию M4, в) между магнитными ионами в позициях M2 и M4.



Вторая группа взаимодействий соответствует обменным связям внутри слоя  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$ . Это взаимодействия между ионами 1-3 и 2-3, которые описываются обменными интегралами  $J_2$  и  $J_5$  с углами связи  $\sim 113^\circ$  и  $95^\circ$ , соответственно. Наконец, третья группа КОВ призвана описать связь между магнитными ионами в слое  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  и ионом в позиции М4:  $J_3$  (1-4),  $J_6$  (2-4),  $J_8$  (3-4),  $J_9$  (3-4) и  $J_{10}$  (2-4). Для этой группы взаимодействий наблюдается наибольшее разнообразие в углах связи:  $\sim 94^\circ$ ,  $\sim 85^\circ$ ,  $\sim 120^\circ$ ,  $\sim 100^\circ$  и  $\sim 165^\circ$ , соответственно. Геометрические параметры, связанные с этими обменными путями, суммированы в Таблице 3.4 и показаны на Рисунке 3.10с.

Таблица 3.4 Взаимодействующие ионы в кристаллографических позициях, средняя длина связи, средний угол связи, число ближайших ионов, участвующих в данном обменном взаимодействии, величины обменных интегралов  $J_{\lambda}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

	Interact. pair	$\langle\text{Co-O-Co}\rangle$ (deg.)	$\langle\text{Co-Co}\rangle$ (Å)	$z$	$J_{\lambda}$ (K)
$J_1$	1-1	87.6	2.9660	2	+3.50
$J_2$	1-3	113.5	3.2983	2	-2.89
$J_3$	1-4	93.6	3.0044	4	-4.50
$J_4$	2-2	89.8	2.9660	2	+3.50
$J_5$	2-3	95.4	3.0509	4	+1.88
$J_6$	2-4	84.6	2.7479	2	-1.97
$J_7$	3-3	88.6	2.9660	2	+3.50
$J_8$	3-4	119.8	3.3516	2	-6.64
$J_9$	3-4	98.5	3.0843	2	-2.44
$J_{10}$	2-4	164.6	4.0433	4	-4.23
$J_{11}$	4-4	98.8	2.9660	2	-5.45

В результате, косвенные обменные взаимодействия в людовигитной структуре могут быть описаны обменными интегралами  $J_{\lambda}$  ( $\lambda$  изменяется от 1 до 11). Полученное количество обменных связей характерны для людовигитов любого

атомного состава, в то время как выражения для  $J_\lambda$  зависят от сорта взаимодействующих ионов и возможных способов взаимодействия с учетом симметрии и типа отдельных  $d$ -орбиталей. Полученные значения обменных интегралов представлены в Таблице 3.4. Элементарная ячейка  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  содержит  $z=4$  формульных единиц или 12 атомов кобальта. Восемь атомов  $\text{Co}^{2+}$  в позициях 3-1-3-2 и 3'-1'-3'-2' формируют повторяющиеся фрагменты магнитных связей в соседних слоях. Слои разделены четырьмя атомами  $\text{Co}^{3+}$  в позициях 4 и 4'.

Заметим, что данный теоретический метод предсказывает взаимную ориентацию магнитных моментов в структуре, но не позволяет определить их направление в элементарной ячейке. Для этого необходимо рассмотреть возможные неприводимые представления и собственные векторы, задающие направления магнитных моментов по отношению к кристаллографическим осям. По результатам теоретико-группового анализа для данной группы симметрии было установлено, что для случая  $k = 0$   $\text{Co}_3\text{VO}_5$  имеется восемь неприводимых представлений  $\tau_1 - \tau_8$  (таблица 7.2.5.), из которых только четыре  $\tau_1$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_5$  и  $\tau_7$  соответствуют магнитному упорядочению на всех ионах. Для неприводимых представлений  $\tau_1$  и  $\tau_7$  упорядочение является антиферромагнитным и ферромагнитным (ферримагнитным) соответственно, с единственной компонентой магнитного момента вдоль  $c$ -оси. Для  $\tau_3$  и  $\tau_5$  магнитный момент имеет компоненты вдоль направлений  $a$  и  $b$ , при этом одна из компонент будет упорядочена антиферромагнитно, а другая – ферромагнитно. Представление  $\tau_5$  лучше всего воспроизводит экспериментальные данные по нейтронной дифракции ( $R_{\text{mag}}=8.6\%$ ) [142]. Согласно этому представлению магнитные моменты вдоль каждой цепочки 1-1, 2-2, 3-3, 4-4, т.е. вдоль  $c$ -оси, упорядочены ферромагнитно.

Были рассмотрены различные магнитные конфигурации внутри ячейки. Из них выбраны 12 возможных коллинеарных магнитных структур (C1-C12), возникающих в соответствии с теоретико-групповым анализом. Спиновые конфигурации C1-C7 соответствуют ферро- или ферримагнитной структуре с разным компонентами неприводимых представлений  $\tau_3(x)$ ,  $\tau_5(y)$  и  $\tau_7(z)$ .

Конфигурации C8-C12 представляют собой антиферромагнитные спиновые структуры, соответствующие разным компонентам представлений  $\tau_1(z)$ ,  $\tau_3(y)$  и  $\tau_5(x)$ . Энергии возможных коллинеарных магнитных структур были рассчитаны в рамках теории среднего поля в общем виде (уравнение 2.36), используя интегралы косвенного обменного взаимодействия из Таблицы 3.4.

Поскольку неупругое рассеяние нейтронов показало, что ион  $\text{Co}^{3+}$  в позиции  $4h$  находится в низкоспиновом состоянии, был выполнен расчет для двух спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 Возможные коллинеарные спиновые конфигурации и их рассчитанные энергии  $\Delta E^a$  для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Магнитные моменты упорядочены ферромагнитно вдоль  $c$ -оси для обоих типов спиновых лестниц.

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

Если ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии, то спиновая конфигурация C5 имеет наименьшую энергию, что приводит к наиболее вероятному магнитному основному состоянию  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . В этом случае сильные отрицательные обменные взаимодействия через узел M4 ( $J_6$ ,  $J_8$ ,  $J_9$ ,  $J_{10}$ ) определяют магнитный порядок в системе. Эти взаимодействия наряду с положительными внутрицепочечными взаимодействиями  $J_1$ ,  $J_4$  и  $J_7$  образуют ферромагнитно-связанные ферромагнитные цепочки  $\text{Co}^{2+}$  внутри слоя  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , которые антиферромагнитно связываются с ферромагнитной цепочкой 4-4. Обменные взаимодействия 1-3 ( $J_2$ ) и 4-4 ( $J_{11}$ ) не удовлетворяют данной спиновой конфигурации и, поэтому являются фрустрирующими (Таблица 3.6). Такая спиновая конфигурация должна приводить к нескомпенсированному магнитному моменту  $\sim 2 \mu_B/\text{f.u.}$

Если же ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в HS, а  $\text{Co}^{3+}$  в LS состоянии, наиболее энергетически выгодными становятся коллинеарные спиновые структуры C2(C7) и C9. Для спиновых структур C2 и C7 магнитные моменты в триадах 3-1-3 упорядочены антиферромагнитно, а упорядочение триады вдоль оси  $c$  - ферромагнитно. Магнитный момент  $\text{Co}^{2+}$  в узле 2 ориентирован ферромагнитно по отношению к узлу 3 и антиферромагнитно по отношению к узлу 1, приводя к нескомпенсированному моменту  $\sim 3 \mu_B/\text{f.u.}$ . Конфигурация спинов C9 отличается тем, что две триады каждого типа ориентированы противоположно, приводя к антиферромагнитному основному состоянию и, соответственно, полной компенсации магнитного момента на ячейку.

Интересно, что немагнитное состояние иона  $\text{Co}^{3+}$  в позиции 4 приводит к тому, что фрустрации обменных взаимодействий исчезают для всех спиновых структур (C2(C7) и C9) (Таблица 3.6). Все взаимодействия, в том числе и отрицательное  $J_2$ , становятся упорядочивающими. В результате, спиновое упорядочение внутри триады 3-1-3 является антиферромагнитным ( $\uparrow\downarrow\uparrow$ ) и ферромагнитным по оси  $c$ . Эти триады ферромагнитно связаны друг с другом через Co2. При этом, результирующий вектор намагниченности не меняет свое направление при переходе от слоя к слою, т.е. присутствуют ферромагнитные

взаимодействия между слоями. Отметим, что спиновые конфигурации C2(C7) экспериментально подтверждены результатами исследования NPD [142].

Таблица 3.6 Интегралы косвенных обменных взаимодействий  $z \cdot J$  (К) для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , где  $z$  означает число ближайших соседей, связанных взаимодействием  $J$ . Стрелки показывают взаимное направление магнитных моментов согласно спиновым конфигурациям C5 и C2(C7), соответствующих основному магнитному состоянию для HS и LS  $\text{Co}^{3+}$ . Фрустрирующие связи выделены курсивом.

<i>Spin configuration C5</i>				
	Co1(↑)	Co2(↑)	Co3(↑)	Co4(↓)
Co1(↑)	<b>+7.0</b>		-5.78	<b>-18.0</b>
Co2(↑)		<b>+7.0</b>	<b>+7.52</b>	<b>-20.86</b>
Co3(↑)	-2.89	<b>+3.76</b>	<b>+7.8</b>	<b>-18.16</b>
Co4(↓)	<b>-9.0</b>	<b>-10.43</b>	<b>-18.16</b>	<i>-10.9</i>
<i>Spin configuration C2(C7)</i>				
	Co1(↓)	Co2(↑)	Co3(↑)	Co4(0)
Co1(↓)	<b>+7.0</b>		<b>-5.78</b>	
Co2(↑)		<b>+7.0</b>	<b>+7.52</b>	
Co3(↑)	<b>-2.89</b>	<b>+3.76</b>	<b>+7.8</b>	
Co4(0)				

Из теоретического анализа можно заключить, что в присутствии HS  $\text{Co}^{3+}$  магнитная система людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  характеризуется наличием фрустраций обменных взаимодействий, которые исчезают для LS  $\text{Co}^{3+}$  состояния, тем самым стабилизируя дальний магнитный порядок [A22].

### 3.1.5. Рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES/XMCD)

Элементно-селективная намагниченность, полученная путем измерения рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD), позволяет изучить магнитное поведение различных элементов в комплексных материалах путем разделения их вкладов в общий магнитный момент или сравнить магнитное поведение выбранного элемента в различных материалах. Такой подход хорошо зарекомендовал себя в изучении многокомпонентных материалов, таких как редкоземельные ферробораты  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [305], или сплавы  $\text{GdFe}$  [306-308].

В случае  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , при решении проблемы спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , мы столкнулись с нетривиальной задачей разделения магнитных вкладов элементов одного сорта, но находящихся в разных валентных (оксидных) состояниях. Для ее решения был предложен простой и оригинальный способ определения вклада каждой подсистемы, путем сравнения магнитных вкладов  $\text{Co}$  в двух изоструктурных материалах  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Применимость этого подхода основывается на следующих экспериментальных данных. Анализ локальной кристаллической структуры и параметров сверхтонких взаимодействий в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  показал, что при замещении ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  происходит замещение на одном из узлов решетки (Раздел 3.2.1). Этот вывод подтверждается анализом кристаллических структур и мессбауэровских параметров сверхтонких взаимодействий (Раздел 3.2.2.). При таком селективном замещении двухвалентная подсистема, сформированная ионами  $\text{Co}^{2+}$  в позициях M1, M2 и M3, остается без изменений. Как будет показано в Разделе 3.2.3, людвигит  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  имеет магнитную анизотропию типа «легкая ось», связанную с одноионной анизотропией ионов  $\text{Co}^{2+}$  и унаследованную от  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Т.е. в обоих соединениях ось  $b$  является легкой осью намагничивания (EMD). При замещении ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдается значительная редукция остаточной намагниченности, измеренная вдоль EMD:  $M_r \approx 72 \text{ emu/g}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $20 \text{ emu/g}$  в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  [A5, A6]. Большой нескомпенсированный магнитный момент в кобальтовом людвигите происходит из-за нулевого магнитного момента на узле M4, занятого ионами LS

$\text{Co}^{3+}$ . Появление на этом узле иона  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает прогрессивную компенсацию остаточной намагниченности и косвенно указывает на антипараллельную ориентацию Fe подрешетки относительно Co подрешетки. Схематическое изображение магнитных взаимодействий в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  представлено на Рисунке 3.11.

Чтобы проверить это предположение и определить вклад трехвалентной подсистемы в интегральную намагниченность  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , были измерены спектры XANES и XMCD на *K*-крае Co в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Измерения выполнены в одинаковых температурных и полевых условиях, а также геометрии эксперимента: при низких температурах ( $T = 5$  К), в сильном магнитном поле ( $H = \pm 17$  Т), направленном параллельно *b*-оси (EMD) (§2.12, Рисунок 2.10). Применение данных условий позволяет достичь полного магнитного насыщения в обоих образцах.

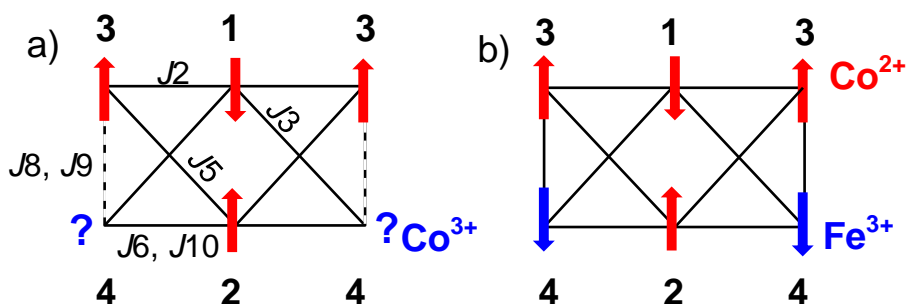


Рисунок 3.11 Схематическое изображение магнитных связей в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (a) и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  (b). Направление магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , показанное красной и синей стрелками, соответственно, отражает антиферромагнитную связь между двумя подсистемами в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Знак вопроса подчеркивает гипотезу о том, что узел M4 занят ионами  $\text{Co}^{3+}$  в LS состоянии в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Сплошные линии обозначают косвенные обменные взаимодействия между ближайшими магнитными ионами  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$  ( $J_{ij}$ ), штриховые линии – косвенное обменное взаимодействие  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$ . Нумерация обменных связей приведена в соответствии с Таблицей 3.5.

Спектры XMCD показаны на Рисунке 3.12b вместе с соответствующими нормированными спектрами XANES (Рисунок 3.12a). Рентгеновская спектроскопия на *K*-крае поглощения исследует переходы из основного состояния  $1s$  в незаполненные  $4p$  состояния, а предкраевая особенность (7710-7715 eV) связана с переходами в более локализованные незанятые состояния  $3d$  в результате гибридизации  $Co4p-3d$ . Хотя формы спектров  $Co(K)$  XANES очень похожи для обоих образцов, видна значительная разница в их интенсивности. Это связано с изменением локальной симметрии вокруг атомов  $Co$ .

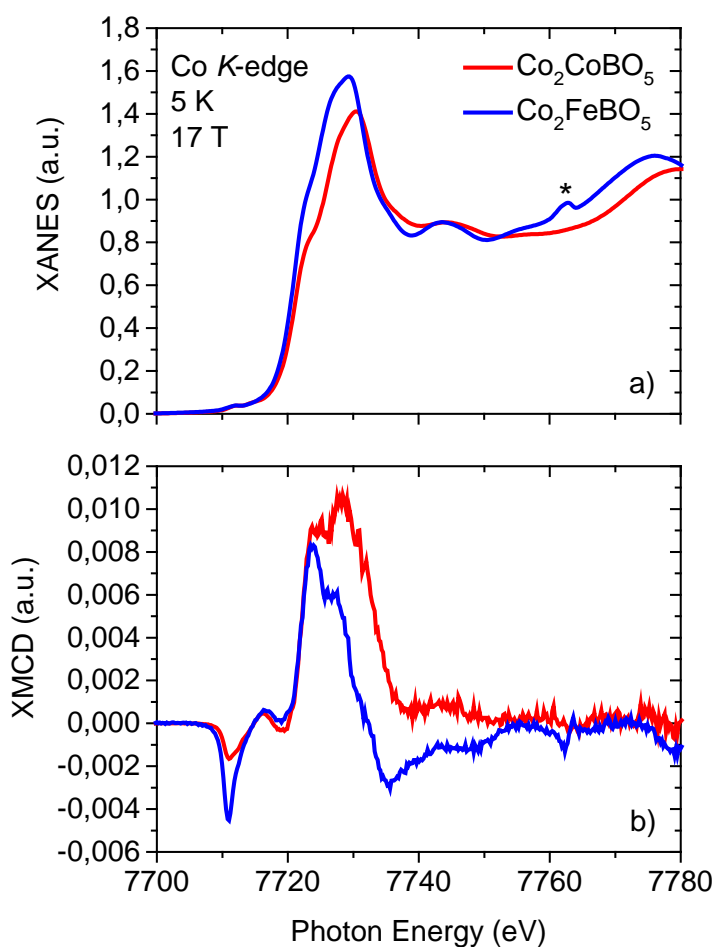


Рисунок 3.12 Нормализованные спектры XANES (a) и XMCD (b) измеренные на  $Co$  *K*-крае в  $Co_3VO_5$  и  $Co_2FeVO_5$  при  $T = 5$  К и магнитном поле 17 Т. Звездочкой отмечен дифракционный пик.

Поскольку спектры XANES/XMCD предоставляют информацию, усредненную по всем неэквивалентным кристаллографическим позициям, ожидается, что форма и интенсивность спектров, будут зависеть от образца.



Интенсивность предкраевой особенности XANES в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  меньше по сравнению с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , что указывает как на различие в гибридизации  $4p$ - $3d$  состояний, так и в числе незанятых состояний  $3d$ . Ненулевой сигнал XMCD в области предкрая отражает магнитную поляризацию зоны  $\text{Co}(4p)$ , возникающую в результате внутриатомного обменного взаимодействия с  $3d$  зоной.

В рамках модели аддитивности спектр XANES Co ( $K$ -край)  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  состоит из компонент  $\text{XANES}_{\text{Co}^{2+}}$  и  $\text{XANES}_{\text{Co}^{3+}}$  соответствующих ионов. Полагая, что вклад двухвалентной подсистемы в XANES одинаков для соединений  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и вычитая спектр  $\text{XANES}_{\text{Co}^{2+}}$ , можно определить вклад ионов  $\text{Co}^{3+}$  в спектре XANES  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Полученный таким образом спектр  $\text{XANES}_{\text{Co}^{3+}}$  приведен на Рисунке 3.13. В спектре можно выделить следующие особенности: предкраевая особенность хорошо разрешена (вставка к Рисунку 3.13) и состоит из двух пиков при 7712.2 eV (A1) и 7714.8 eV (A2). Такая дублетная структура наблюдалась ранее в спектрах рентгеновского поглощения, полученных на перовскитоподобных кобальтатах  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{GdCoO}_3$  [309, 311] и может быть отнесена к  $1s - 3d$  переходу, запрещенному в дипольном приближении, но проявляющемуся за счет  $p$ - $d$ -орбитального смешивания и квадрупольного вклада. Энергетическое разделение около 2.6 eV близко к величинам 2.3 и 2.6 eV, найденным в  $\text{LaCoO}_3$  [309, 310] и  $\text{GdCoO}_3$  [311], соответственно. При  $\sim 7723$  eV возникает интенсивная особенность (A3), за которой следует резкий рост поглощения с энергетическим положением 7732 eV (A4). Последний соответствует основному переходу  $1s - 4p$  для ионов  $\text{Co}^{3+}$ , а первый обусловлен таким же переходом для ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, пик A3 отражает небольшую разницу по числу ионов  $\text{Co}^{2+}$  на формульную единицу между соединениями  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

Интересно сравнить спектр  $\text{XANES}_{\text{Co}^{3+}}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  со спектром XANES на  $K$ -крае Co для шпинели  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , измеренным при тех же температурных и полевых условиях (Рисунок 3.13b) [312].  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  представляет собой известное оксидное соединение, в котором ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении ( $\text{Co}_{\text{Oh}}$ ). Спектры XANES обоих материалов практически идентичны, показывая начало

основного поглощения Co при одинаковой энергии (7732 eV). Кроме того, сдвиг основного поглощения в область более высоких энергий по сравнению с таковым в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  (7729 eV) отражает различие валентных состояний  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  и сравним с величиной химического сдвига, обычно наблюдаемого в Co-оксидах [313]. Таким образом, результаты рентгеновской спектроскопии позволяют экспериментально доказать присутствие трехвалентного кобальта в людвигите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и подтвердить, что данное соединение является единственным на сегодняшний день боратом, содержащим ионы кобальта в высшем валентном состоянии.

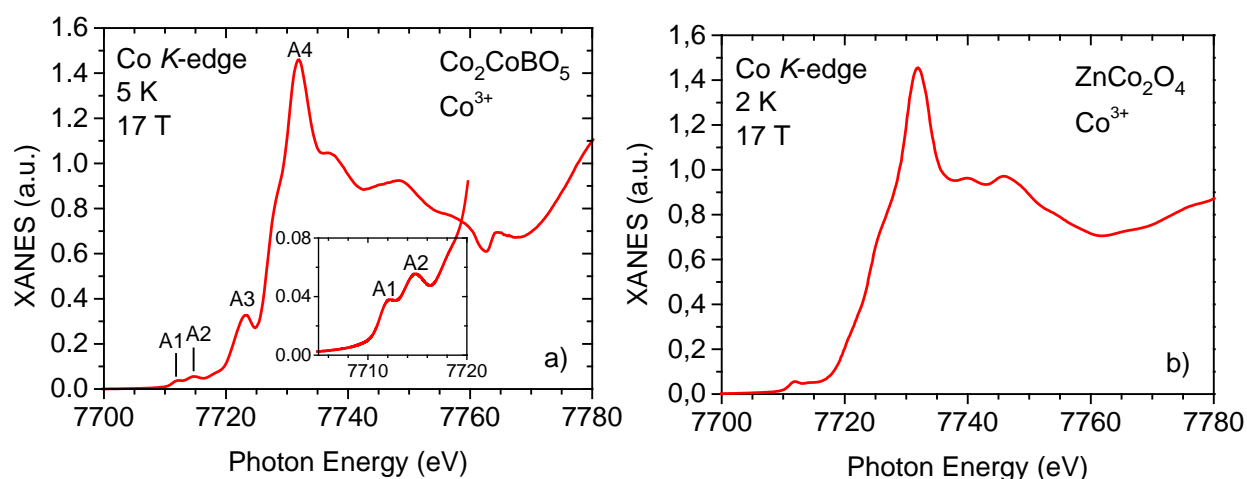


Рисунок 3.13 а) Спектр XANES, соответствующий иону  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . б) спектр XANES, полученный  $K$ -крае Co в шпинели  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (данные взяты из работы [312]).

Знак сигнала XMCD на Co ( $K$ -крае) означает, что в обоих соединениях намагниченность Co подрешетки параллельна приложенному магнитному полю. Форма спектров XMCD очень похожа, но амплитуда сигналов в области предкрая увеличивается при замещении ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Используя свойство аддитивности и учитывая нормировку спектров при высоких энергиях, XMCD сигнал  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в области (7710-7715 eV) может быть представлен суммой двух вкладов:

$$\text{XMCD}(\text{Co}_2\text{Co}) = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot \text{XMCD}_{\text{Co}^{2+}} + \text{XMCD}_{\text{Co}^{3+}}) \quad (3.6)$$

где  $XMCD_{Co^{2+}}$  и  $XMCD_{Co^{3+}}$  - это вклад двухвалентной и трехвалентной подсистем в интегральный сигнал XMCD, соответственно. Аналогично, для людовигита  $Co_2FeVO_5$  получаем:

$$XMCD(Co_2Fe) = \frac{1}{2} \cdot (2 \cdot XMCD_{Co^{2+}}) \quad (3.7)$$

Отношение двух сигналов:

$$\frac{XMCD(Co_2Co)}{XMCD(Co_2Fe)} = \frac{2}{3} \cdot \left( 1 + \frac{XMCD_{Co^{3+}}}{2 \cdot XMCD_{Co^{2+}}} \right). \quad (3.8)$$

Если ион  $Co^{3+}$  находится в LS состоянии, то он не участвует в магнитной поляризации  $Co(p)$ -зоны и, следовательно, его вклад в спектр XMCD подавлен. Тогда, отношение сигналов должно быть близко к 0.67.

Чтобы сравнить величины сигналов, было выполнено интегрирование XMCD спектров обоих соединений в области квадрупольного перехода, интервал энергий составлял 7705 - 7715 eV. Отношение полученных таким образом сигналов дает значение  $0.70 \pm 0.01$ . Этот результат показывает, что суммарная намагниченность  $Co^{3+}$  в  $Co_3VO_5$  довольно мала, что обеспечивает экспериментальную поддержку LS-состояния ионов  $Co^{3+}$  в  $Co_3VO_5$ . Небольшое различие в сигналах можно объяснить также различием вкладов подрешетки  $Co^{2+}$  в направлении приложенного магнитного поля в двух исследованных соединениях.

Можно заключить, что XANES/XMCD измерения (Co K-край) экспериментально показали присутствие ионов  $Co^{3+}$  в  $Co_3VO_5$ . Основной вклад в селективную намагниченность кобальта в изоструктурных оксиборатах  $Co_3VO_5$  и  $Co_2FeVO_5$  происходит от двухвалентной подсистемы. Редуцирование вклада трехвалентной подсистемы в  $Co_3VO_5$  вызвано немагнитным состоянием ионов  $Co^{3+}$ , находящихся в октаэдрическом окружении, предполагая, что при низких температурах данные ионы находятся в низкоспиновом состоянии [A27].

### 3.1.6. Электросопротивление

Температурная зависимость электросопротивления монокристалла  $Co_3VO_5$  представлена на Рисунке 3.14а. Сопротивление образца при комнатной

температуре велико  $\sim 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  и быстро возрастает при охлаждении, достигая величины  $\sim 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 210 \text{ K}$ , указывая на диэлектрическое основное состояние кристалла. В отличие от  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , который обнаруживает аномалии электросопротивления в области электронного перехода  $T_{\text{CO}} = 283 \text{ K}$ , связанного с зарядовым упорядочением,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  демонстрирует монотонное поведение  $\rho(T)$  во всем температурном интервале измерений 210 - 405 K.

Экспериментальные данные, построенные в зависимости от обратной температуры, показывают спрямление в интервале температур 330 - 405 K (Рисунок 3.14b). Аппроксимация зависимостью

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

где  $\rho_0$  – множитель слабо зависящий от температуры,  $k_B$  – постоянная Больцмана, дает величину энергии активации  $E_a = 0.88 \pm 0.02 \text{ eV}$  (коэффициент линейной корреляции  $R = 0.998$ ). При понижении температуры наблюдается прогрессивное отклонение от линейного тренда, которое может быть признаком изменения механизма электрической проводимости. Действительно, температурная зависимость электросопротивления, представленная в виде  $\ln(\rho) \sim T^{-1/4}$ , дает хорошее согласие с линейным поведением ( $R = 0.999$ ) (Рисунок 3.14c). Данное представление характеризует прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка (моттовский механизм VRH).

Моттовская прыжковая проводимость описывает поведение водородоподобных волновых функций локализованных электронов, реализующихся в легированных кристаллических полупроводниках при низких температурах [314]. Прыжковая VRH проводимость очень чувствительна к типу волновой функции локализованных носителей, к скорости спада с расстоянием, определяемой величиной  $\xi$  и к электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми  $N(\epsilon_F)$ . Два последних параметра важны для анализа электронной структуры. В данной работе были использованы следующие предположения. Волновая функция носителей сосредоточена вблизи центров локализации, а именно, атомов металла, и затухает с расстоянием как

$\varphi \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$ . Из-за перекрытия экспоненциальных хвостов существует конечная вероятность перескока. Закон  $T^{1/4}$  действует, когда длина прыжка  $R_h$  превышает радиус локализации ( $R_h > \xi$ ) и определяется выражением

$$R_h = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (3.10)$$

где  $T_0$  – это характеристическая температура моттовской проводимости, определяемая как

$$T_0 = \frac{B}{k_B N(\varepsilon_F) \xi^3} \quad (3.11)$$

где постоянная  $B = 21$ . Энергия прыжка  $\varepsilon$  может быть определена как энергия, необходимая для переноса носителей между двумя локализованными состояниями, пространственно разделенными в решетке. Носители заряда перемещаются с минимальным изменением энергии  $\varepsilon$ . При понижении температуры энергетический интервал вокруг уровня Ферми  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_F \pm \varepsilon$ , соответствующий локализованным состояниям, участвующим в прыжковой проводимости, сужается, а средняя длина прыжка  $R_h$  увеличивается. Энергия активации, определяющая прыжковую проводимость при данной температуре, выражается как

$$\varepsilon = \frac{3}{4\pi R_h^3 N(\varepsilon_F)} \quad (3.12)$$

Параметры электронной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , связанные с прыжковой проводимостью, такие как плотность состояний  $N(\varepsilon_F)$ , энергия прыжка  $\varepsilon$ , длина прыжка  $R_h$  и длина локализации  $\xi$ , были определены с использованием уравнений (2.5–2.7). Характеристическая температура  $T_0 = (21.0 \pm 0.3) \cdot 10^9$  К свидетельствует о высокой энергии локализации носителей заряда. Это значение сопоставимо с величиной  $T_0 \approx 10^9$  К некоторых манганитов ( $\text{Pr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) [315] и гораздо больше полученного для оксидных полупроводников и тонких пленок, которые варьируются от  $10^6$  до  $10^7$  К [316–318]. Погагая длину локализации  $\xi = N_0^{-1/3} \approx 4.36$  Å, где  $N_0$  концентрация атомов металла, плотность состояний на уровне Ферми  $N(\varepsilon_F) = 0.14 \cdot 10^{18}$   $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ . Прыжковая проводимость типа VRH свидетельствует о том, что в исследуемом образце носители заряда имеют

коррелированные электронные состояния и проводимость определяется прыжками носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ . В присутствии электрического поля носители заряда двигаются в пределах прыжкового диапазона  $R_h \approx 150 \text{ \AA}$ , значительно превышающего радиус локализации  $\zeta$ . Т.е. с понижением температуры прыжки с большой длиной  $R_h$  становятся энергетически выгодными.

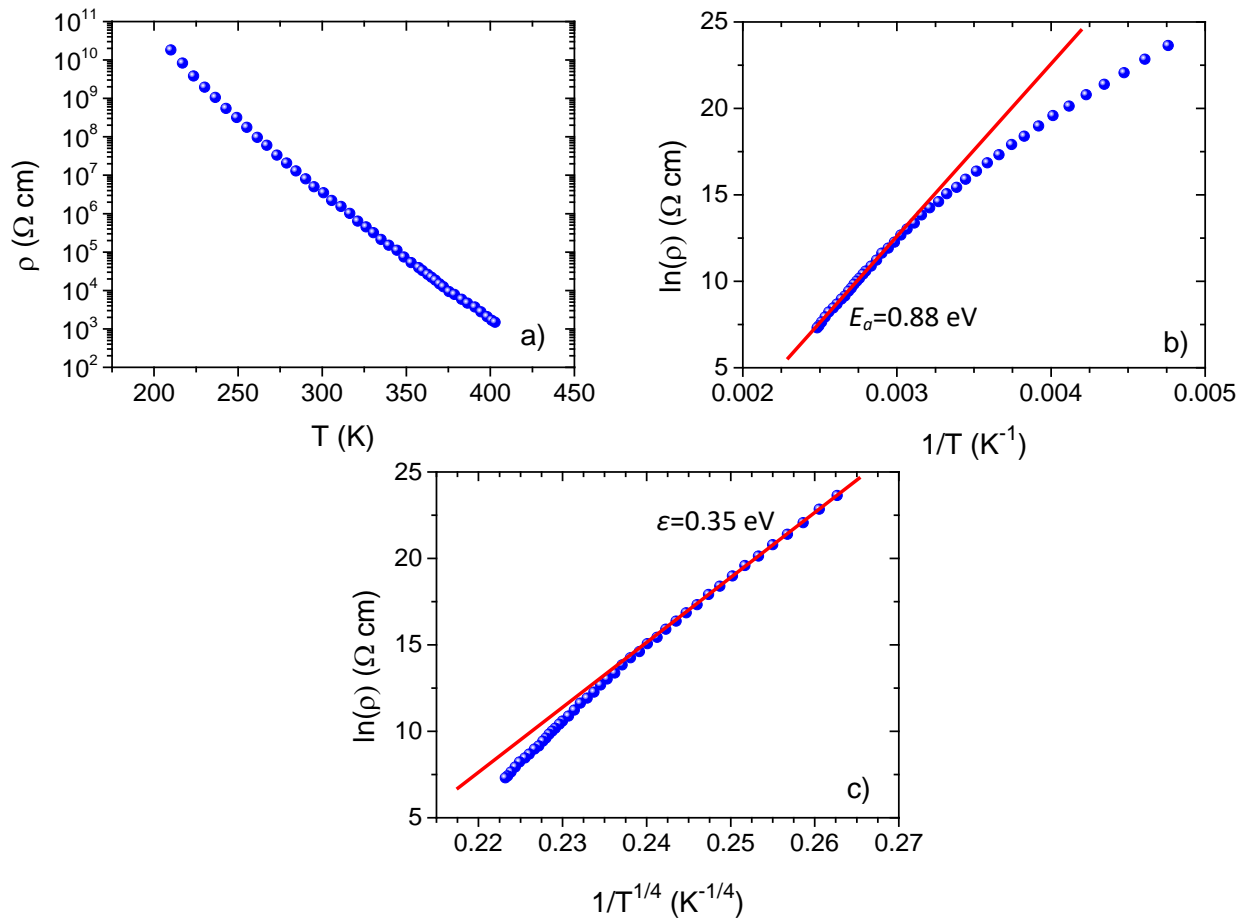


Рисунок 3.14 а) Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Сопротивление как функция обратной температуры  $1/T$  (b) и  $1/T^{1/4}$  (c) в полулогарфмическом масштабе. Прямые линии - аппроксимации линейными зависимостями, описывающими термоактивационную и прыжковую проводимости.

Энергия прыжковой проводимости составляет  $\varepsilon = 0.51 \text{ eV}$ . Заметим, что обработка температурной зависимости законом  $\sim T^{-1/2}$ , который описывает прыжки

электронов в присутствии сильных электронных корреляций (закон Эфроса-Шкловского [319]), дает спрямление экспериментальной зависимости в гораздо более узком интервале температур.

Можно заключить, что  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  является магнитным полупроводником с величиной диэлектрической щели  $E_g = 2 \cdot E_a \approx 1.7$  eV. С понижением температуры происходит изменение механизма электрической проводимости от термоактивационного, который доминирует при высоких температурах ( $T > 300$  К) к моттовскому механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH) и энергией  $\varepsilon = 0.51$  eV ( $T < 300$  К). Высокое электрическое сопротивление образца предполагает стремление к диэлектризации при низких температурах [A3, A4, A29].

### 3.1.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC/TG)

Изучение температурной стабильности  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  выполнено путем измерения дифференциальной сканирующей калориметрия. Изменение массы (TG) и теплового потока (DSC) показаны на Рисунке 3.15. Цикл нагрева-охлаждения в воздушной атмосфере ( $20\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ ) проводили дважды, однако кривые охлаждения-нагрева второго цикла не показаны, так как идеально накладываются на соответствующие кривые первого цикла охлаждения-нагрев.

Измерения показывают, что в широком диапазоне температур 373-773 К отсутствуют изменения массы или термические эффекты. Эти результаты находятся в полном согласии с результатами измерения теплоемкости (Рисунок 3.8) и свидетельствуют о том,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  не испытывает фазовых переходов при высоких температурах и является термически стабильным в интересующем диапазоне температур. Данное наблюдение находится в сильном противоречии с результатами работы [144], где два эндотермических (экзотермических) пика при 472 и 493 К обнаружены при циклах нагрева (охлаждения) и отнесены к проявлению фазово-сегрегированного состояния, существующего в узком температурном интервале [145].

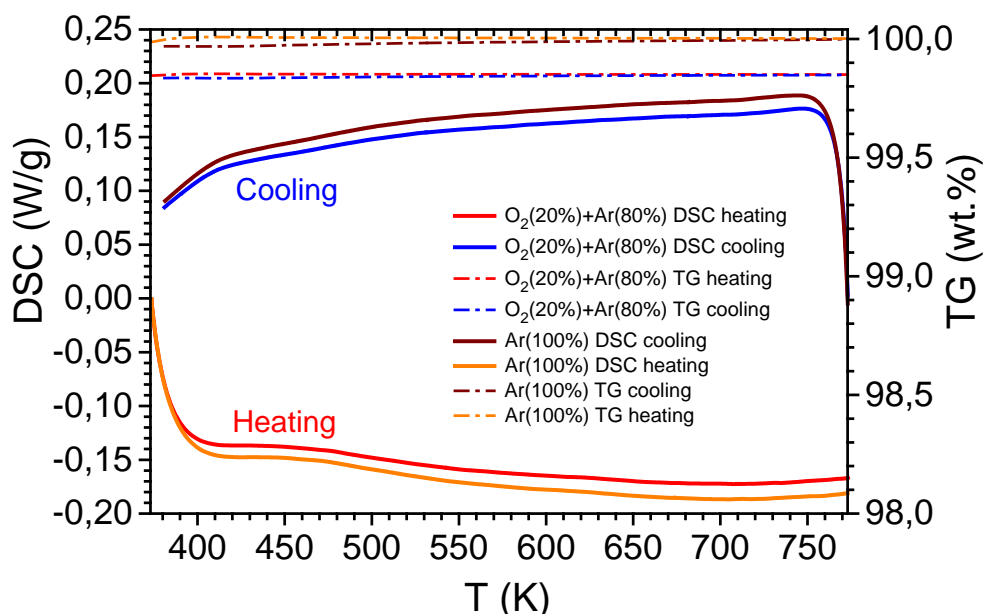


Рисунок 3.15 Кривые TG/DSC (циклы нагрева-охлаждения), показывающие термическую стабильность образца  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в различных газовых смесях: (20% $\text{O}_2$  + Ar) и высокочистом Ar.

В заключение, проведенные термогравиметрические исследования показали высокую температурную и химическую стабильность людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , который не испытывает фазовых переходов вплоть до температур  $\sim 800$  K [A27].

### 3.1.8. Тепловое расширение и спиновый кроссовер в $\text{Co}_3\text{VO}_5$

Представленные выше результаты указывают на то, что ион  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  находится в низкоспиновом состоянии при температурах ниже комнатной. В связи с этим, возникает вопрос: при каких условиях произойдет кроссовер спиновых состояний LS - HS? Очевидно, что низкоспиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$  - это результат сильного кристаллического поля на узле M4. По аналогии с перовскитоподобными кобальтитатми [A1, 320 - 323], уменьшение величины кристаллического поля путем создания отрицательного давления, например, за счет теплового расширения решетки, может привести к изменению спинового состояния и, как результат, спиновому кроссоверу.

С целью изучения влияния температуры на кристаллическую и локальную атомную структуры были выполнены измерения высокотемпературной



дифракции на монокристалле и поликристаллическом образце  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Измерения порошковой рентгеновской дифракции проведены в интервале 300 - 1000 К. Рентгенограммы измеренные в конечных точках представлены на Рисунке 3.16. Полученная кристаллическая структура является ромбической с (пр. гр.  $Pbam$ ), дополнительных пиков не обнаружено. Следовательно,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  не испытывает структурных фазовых переходов до 1000 К. Данный результат согласуется с результатами измерений теплоемкости и термическим анализом (Рисунки 3.8 и 3.15).

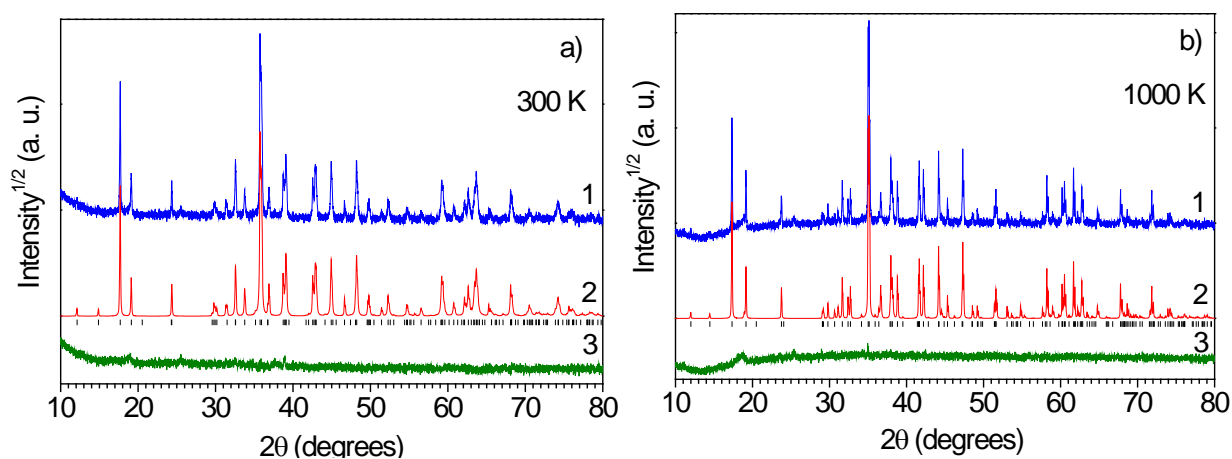


Рисунок 3.16 Наблюдаемая (1), расчетная (2) и разностная (3) рентгенограммы  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при 300 К (a) и 1000 К (b).

Температурные изменения параметров решетки приведены на Рисунке 3.17 и перечислены в Таблице 7.2.6. Сравнение представленных данных с опубликованными ранее в работе [144] показывает хорошее согласие:  $a$ -параметр показывает уменьшение ниже определенной температуры, а затем монотонный рост. Параметры  $b$  и  $c$  показывают быстрый, а затем более медленный рост в тех же температурных интервалах. Сильно нелинейное температурное поведение постоянных решетки предполагает, что эти изменения вызваны не только ангармонизмом, но существуют и другие вклады в тепловое расширение.

Интервал измерений может быть разделен на две части, в которых параметры решетки демонстрируют сильно разное поведение. Точка перегиба при

$T_C = 550$  К отчетливо наблюдается на температурных зависимостях  $a$ - и  $c$ -параметров. Такое же температурное разделение можно найти и для  $b$ -параметра, но не столь выраженное. Ниже и выше критической температуры  $T_C$  температурные изменения параметров решетки могут быть удовлетворительно аппроксимированы полиномами второй степени с параметрами подгонки, собранными в Таблице 7.2.7.

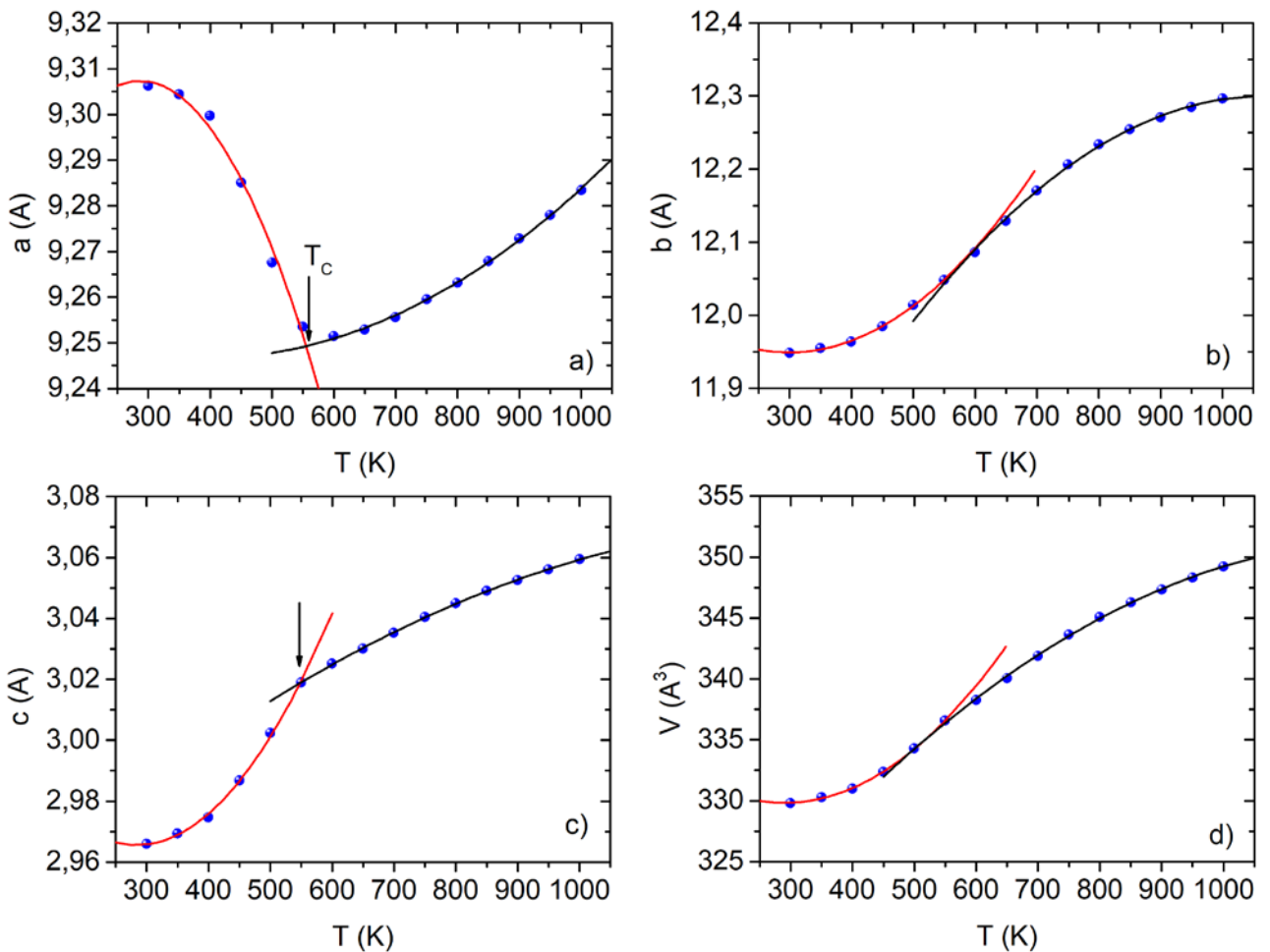


Рисунок 3.17 (а)-(с) Температурные зависимости параметров решетки  $a$ -,  $b$ - и  $c$ -, (d) - объема элементарной ячейки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (символы). Сплошные линии — аппроксимация полиномом второй степени ниже (красный) и выше (черный) критической температуры  $T_C$  (показаны стрелкой). Размер погрешностей соответствуют размеру символа.

Коэффициенты теплового расширения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  обнаруживают сильную анизотропию (Рисунок 3.18). Повышение температуры в интервале  $T = 300 - 600$  К сопровождается большим эффектом положительного теплового расширения (PTE) вдоль оси  $c$ , проявляющимся широким максимумом с центром при 500 К и  $\alpha_c \approx 110 \text{ MK}^{-1}$ . Одновременно, происходит сжатие структуры вдоль  $a$  - оси. В результате, возникает аномальное отрицательное тепловое расширение (NTE эффект) с  $\alpha_a = -35 \text{ MK}^{-1}$ . При  $T > 600$  К основной вклад в расширение решетки дает  $b$ -параметр. Тепловое расширение в этом направлении имеет широкий максимум при 700 К ( $\alpha_b \approx 70 \text{ MK}^{-1}$ ). Следы этого интенсивного расширения обнаруживаются в температурном поведении параметра  $c$ . Обнаруженные аномалии теплового расширения находятся в полном согласии с аномалиями теплоемкости, найденными при  $T=526$  и 695 К (Рисунок 3.8а, 3.8с).

Таким образом, температурный эффект заключается в резком расширении кристаллической решетки в  $bc$ - плоскости, совпадающей с плоскостью октаэдрических слоев  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  и одновременном сжатии в направлении  $a$ -оси, которое находится в плоскости ориентации  $\text{VO}_3$  анионной группы ( $ab$ -плоскость). Заметим, что NTE эффект носит одномерный характер и его величина сопоставима с изотропным NTE эффектом, найденным в  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  ( $\alpha_a = -9 \text{ MK}^{-1}$ ) [324]. Сравнение  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  с другими родственными боратами  $\text{FeVO}_3$  [325], халсит  $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Sn})_3(\text{VO}_3)\text{O}_2$  [326], вонсенит  $(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{VO}_5$  [327] и норбергит  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{VO}_4)$  [328] показывает, что тепловое расширение в кобальтовом борате на порядок больше и обнаруживает гораздо более выраженную анизотропию.

Можно выделить ряд интересных моментов, касающихся текущих результатов. Первое - это возможное влияние анизотропии теплового расширения на рост монокристаллов, которые синтезируются методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава при высоких температурах. Людвигиты, в их естественной (минеральной) форме, так же как и синтетической, обладают ярко выраженной анизотропией формы. Монокристаллы представляют собой тонкие прямоугольные призмы, сильно вытянутые вдоль короткого кристаллографического направления  $c \sim 3 \text{ \AA}$  (Рисунок 2.1). Хотя, корреляции

между морфологией кристалла и тепловым расширением требуют дополнительного изучения, можно заметить, что направление роста кристалла совпадает с наибольшим эффектом положительного теплового расширения. Эта важная особенность людвигитов позволяет изучать анизотропию их магнитных, упругих и электронных свойств и дает возможность количественно характеризовать такие параметры, как намагниченность, магнитострикция, магнитокалорический эффект и электросопротивление в зависимости от кристаллографических направлений (Таблица 1.18 и результаты настоящего исследования).

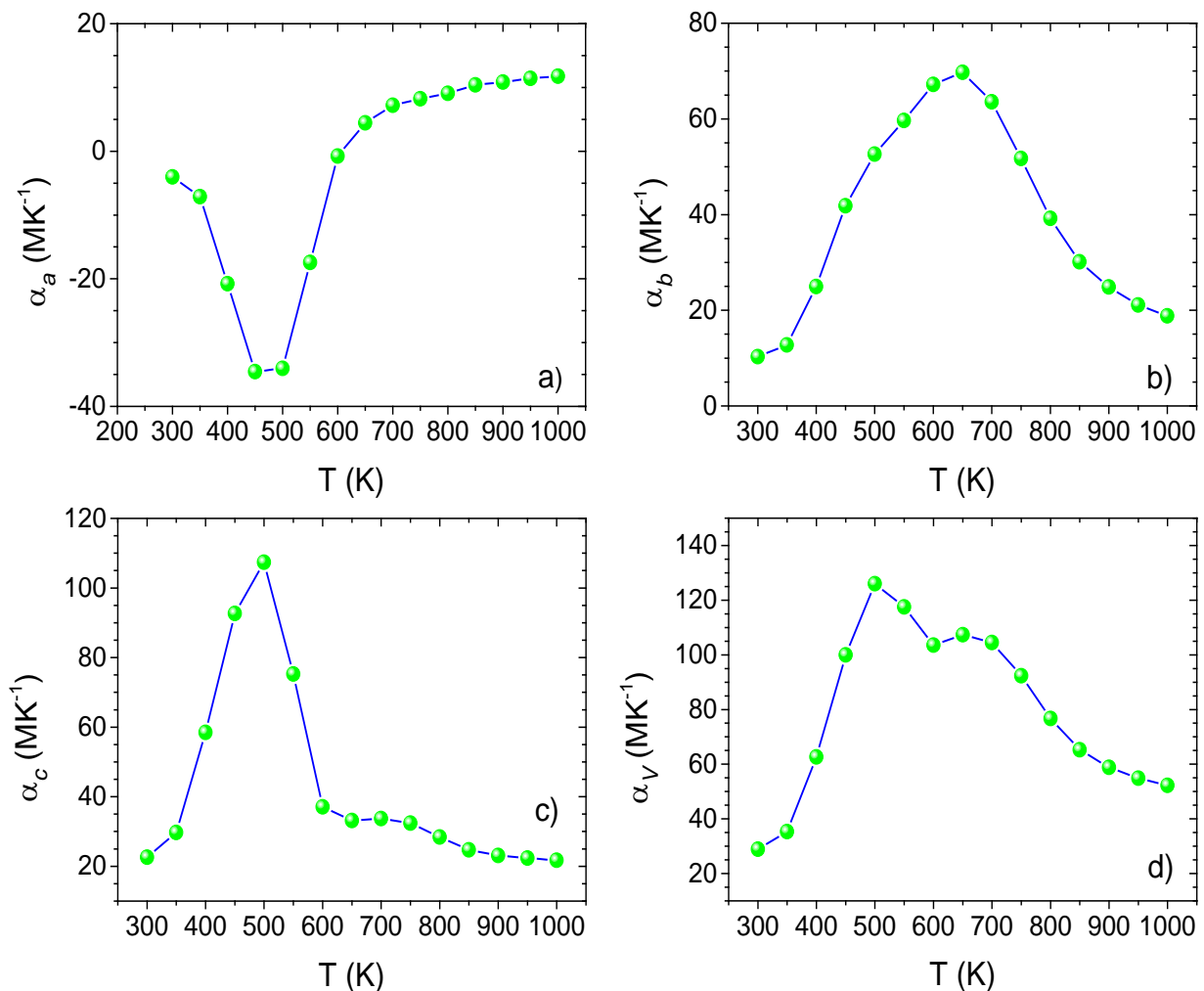


Рисунок 3.18 Коэффициенты теплового расширения  $a$ - ,  $b$ - и  $c$ - параметров решетки (a)–(c) и объема элементарной ячейки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (d) в зависимости от температуры.

Второй вывод - это сильная связь между  $a$ - и  $c$ - параметрами и их встречное изменение: увеличение  $c$  сопровождается уменьшением  $a$ . Такое поведение кристаллической структуры напоминает обнаруженное недавно в гексацианокобальтате  $\text{Ag}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$  серебра(I) [329]. Его кристаллическая структура состоит из чередующихся слоев ионов  $\text{Ag}^+$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , уложенных параллельно главной оси его тригональной элементарной ячейки  $P31m$ , при этом ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в низкоспиновом состоянии. Материал демонстрирует тепловое расширение, которое на порядок больше, чем обычно наблюдается в каркасных материалах ( $+130 \text{ MK}^{-1} < \alpha_a < +150 \text{ MK}^{-1}$  и  $-120 \text{ MK}^{-1} > \alpha_c > -130 \text{ MK}^{-1}$ ). Большое положительное расширение в двух направлениях ( $a$ ,  $b$ ) приводит к сильному сжатию в перпендикулярном направлении и связано с гибкостью каркаса химических связей вдоль цепочки  $\text{Co-CN-Ag-NC-Co}$ . Заметим, что в  $\text{Ag}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$  большое тепловое расширение происходит при минимальном искажении координационных полиэдров  $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , не вызывая спинового кроссовера.

По аналогии с  $\text{Ag}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$ , кобальтовый людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  можно представить как каркасный материал, собранный из двумерных бесконечных слоев  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , которые действуют как резиновые ленты, связывающие атомы в  $bc$ -плоскости. Слои имеют большую способность к растяжению. Вдоль оси  $a$  слои соединены жесткими треугольниками  $[\text{V}^{3+}\text{O}_3]$  и более «мягкими» октаэдрами  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$ , которые поочередно расположены вдоль  $b$ -оси. Расширение кристаллической структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  минимально вдоль оси  $a$  и максимально в плоскости  $bc$ , т.е., соответственно, параллельно и перпендикулярно плоскостям  $\text{VO}_3$  треугольников. Такое поведение объясняется высокотемпературной кристаллохимией боратов, которая предсказывает минимальное тепловое расширение в плоскости борокислородных треугольников и максимальное перпендикулярно им [330].

Результаты измерения монокристалльной дифракции  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при температурах  $T = 403, 503, 603$  и  $703 \text{ K}$  представлены в Таблицах 3.1. и 7.2.1-

7.2.3.. Измерения подтвердили выводы порошковой дифракции о том, что ромбическая симметрия (пр.гр.  $Pbam$ ) сохраняется во всем интервале температур. Как следует из анализа локального окружения атома бора (Таблица 7.2.3), при нагревании индивидуальные длины связей В-О и валентные углы О-В-О внутри тригональной группы практически не изменяются и их средние значения остаются постоянными. Это наблюдение согласуется с представлением о полиэдре  $BO_3$ , как о жесткой структурной единице [330]. Подробный анализ локального окружения металлических ионов показал, что при нагревании углы связи с участием металлических узлов  $Co_1$ ,  $Co_2$ ,  $Co_3$  ( $Co_i-O-Co_j$ ,  $i,j=1, 2, 3$ ) возрастают, тогда как углы связи через узел  $Co_4$  (углы  $Co_4-O-Co_i$ ,  $i=1, 2, 3, 4$ ) уменьшаются (Рисунок 3.19). Это указывает на особое положение узла М4 по сравнению с другими металлическими узлами. Поскольку расширение/сжатие кристаллической структуры в  $a$ - направлении определяется сочетанием жестких связей внутри  $BO_3$  анионной группы и более мягких связей, входящих в октаэдр  $M_4O_6$ , это может привести к тому, что тепловое расширение в данном направлении будет демонстрировать аномальное поведение. Кристаллическая структура в данном направлении будет сначала сжиматься из-за уменьшения углов связи через узел М4. Сжатие будет происходить до тех пор, пока не будет достигнут предел сжатия бор-кислородной группы, после чего начнется расширение решетки. Такое поведение может объяснить отрицательное тепловое расширение вдоль оси  $a$ , при условии, что оно возникает из-за механизма деформации, включающего уменьшение валентного угла через позицию М4. В ряде материалов отрицательное тепловое расширение было приписано механизму мостикового кислорода (*bridging oxygen*). Для объяснения этого эффекта использовались модели RUM (Rigid Unit Modes) и QRUM (Quasi Rigid Unit Modes) [331-334]. Чтобы определить может ли людовигитная структура поддерживать RUM и, если да, то какого типа, необходим подробный теоретический анализ.

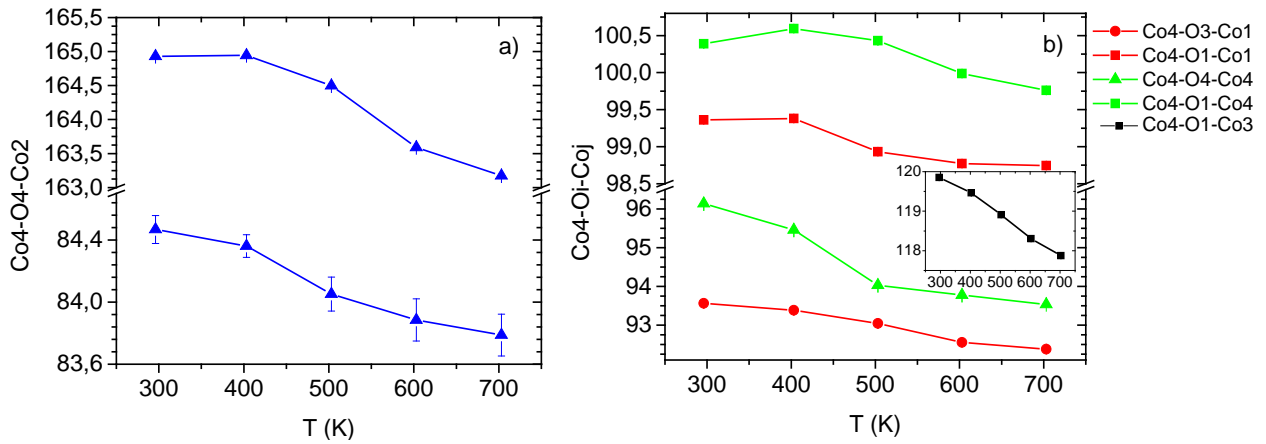


Рисунок 3.19 Углы связей через узел Co4 в зависимости от температуры (Co4-Oi-Coj,  $i=1, 3, 4$  и  $j=1, 2, 3, 4$ ).

Температурные деформации отражают, в основном, изменение колебательного размера атомов. Такие изменения могут быть вызваны изоморфным замещением при постоянных термодинамических параметрах. Первый случай соответствует тепловому, а второй — химическому расширению. Используя имеющиеся структурные данные Co-содержащих людвицитов была изучена зависимость параметров решетки и объема ячейки от эффективного ионного радиуса металлов ( $r_i$ ), находящихся на узлах M1, M2, M3 и M4. Величина эффективного ионного радиуса получена, используя выражение:

$$r_i = \left[ \frac{1}{6} \sum 1/(d_i - 1.40)^2 \right]^{-1/2}, \quad (3.13)$$

где 1.40 – радиус атома кислорода (Å),  $d_i$ - длина индивидуальной связи Me-O в октаэдре.

Экспериментальный факт заключается в том, что хотя отрицательное давление, вызванное химическим замещением, приводит к увеличению размера всех металлических узлов, только размер иона на узле M4 вызывает монотонное изменение параметров. Чем больше  $r_i(M4)$ , тем больше параметры решетки (Рисунок 3.20). Параметр  $c$  и объем элементарной ячейки практически линейно зависят от  $r_i(M4)$  и отражают прогрессивное влияние размера данной позиции на ромбическую решетку (Рисунок 3.20b, 3.20c). Это важное экспериментальное наблюдение укладывается в представления о слоистой структуре людвицитов и

отражает размерный эффект, связанный с расстоянием между слоями. Замещение иона  $\text{Co}^{3+}$  (LS) ионом большего радиуса  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  приводит к увеличению межслоевого пространства и расширению решетки подобно тепловому расширению  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ . Этот вывод указывает на определяющую роль иона в позиции M4 в кристаллической структуре людовигитов.

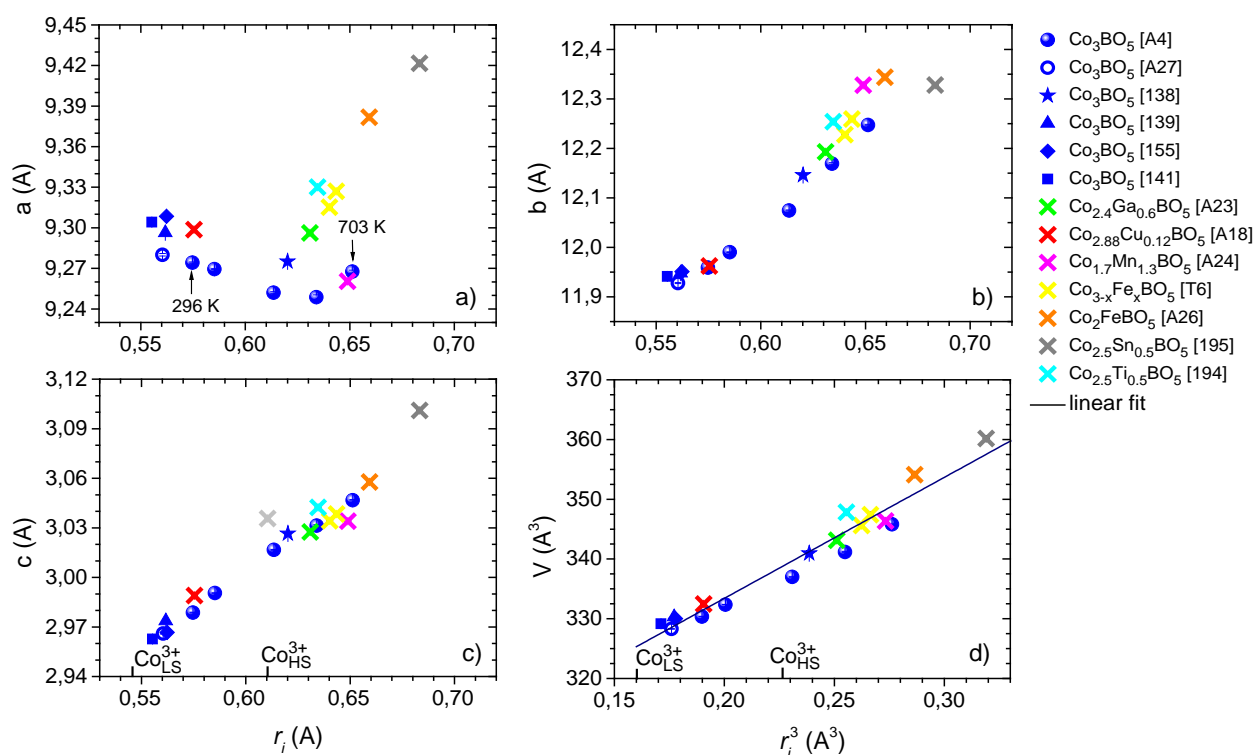


Рисунок 3.20 Параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  (a)–(в), представленные в зависимости от эффективного радиуса иона ( $r_i$ ) на узле M4 и объем элементарной ячейки (d) в зависимости от  $r_i^3$ . Метки на ри. c) и d) показывают эффективные ионные радиусы  $\text{Co}^{3+}$  в LS- и HS-состояниях по Шеннону [267].

Как видно из Рисунка 3.20а, кристаллографический параметр  $a$ - по-прежнему демонстрирует аномальное поведение. Чтобы более подробно изучить этот эффект были синтезированы твердые растворы  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) с постепенным замещением иона  $\text{Co}^{3+}$  ( $r_i = 0.545 \text{ \AA}$  для LS-состояния [267]) на  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645 \text{ \AA}$ ) на узле M4 (подробный анализ кристаллических структур твердых растворов дан в Разделе 3.2.1). На Рисунке 3.21 показано изменение параметров



решетки и объема элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) в зависимости от эффективного размера октаэдра  $\text{M4O}_6$ , выраженного через среднюю длину связи  $\langle \text{M4-O} \rangle$ . Сходство приращения  $b$ -,  $c$ - параметров решетки свидетельствует о том, что эффект замещения  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  действует аналогично температурному эффекту.

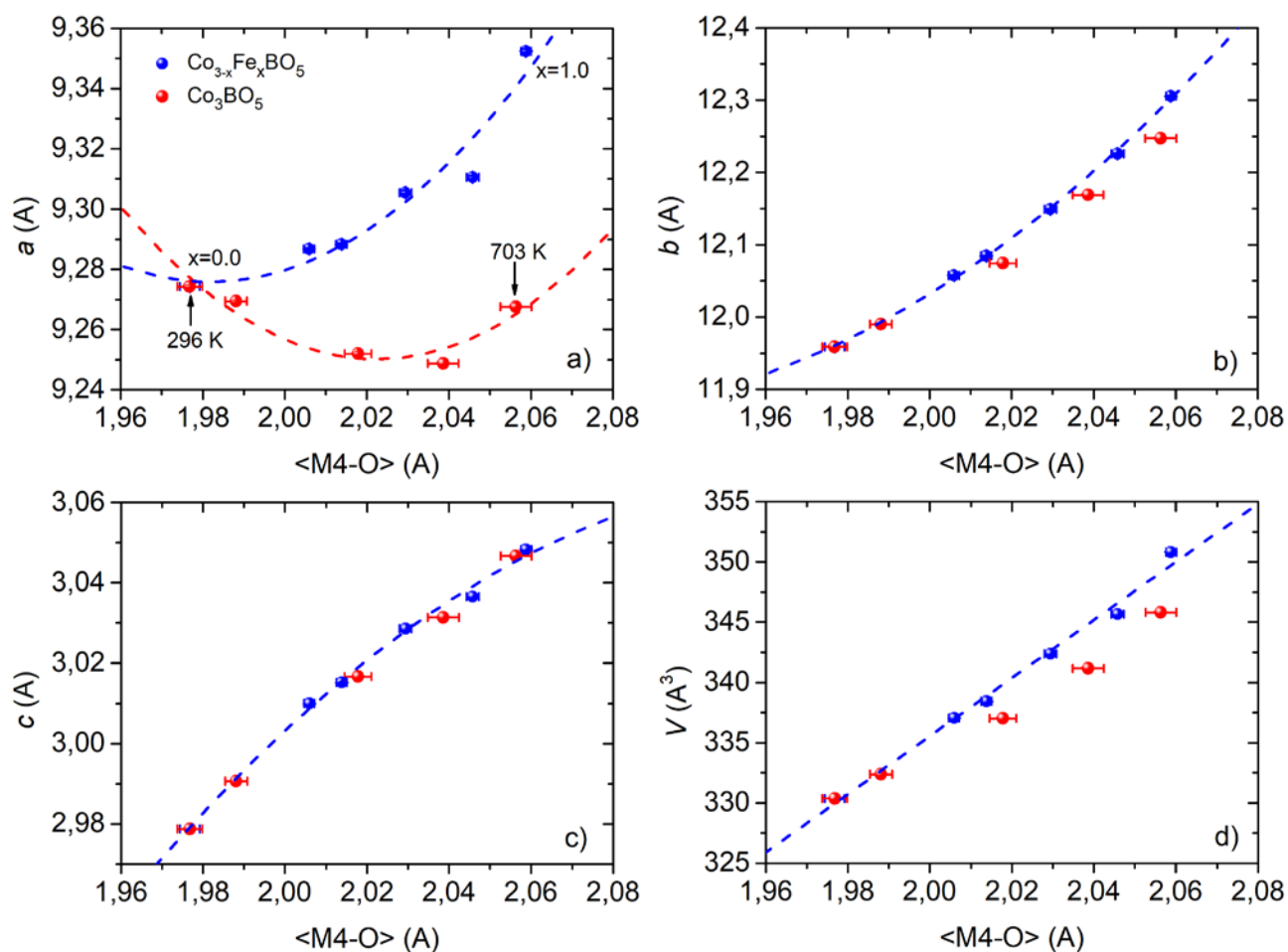


Рисунок 3.21 (а)–(в) изменение параметров решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки ( $d$ ) в зависимости от размера октаэдра  $\text{M4O}_6$  для твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) при замещении ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (синие кружки) и для  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  при нагревании (красные кружки). Пунктирные линии – аппроксимация полиномами первой и второй степени.

Что еще более важно,  $a$ -параметр по-прежнему демонстрирует сильную чувствительность к металлическому иону на узле M4. Отрицательное расширение

этого параметра для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , вызванное температурой, меняется на противоположное, т.е. становится положительным, в случае химического расширения, вызванного замещением. Эта особенность предполагает, что аномальное тепловое расширение вдоль  $a$ -оси может регулироваться заменой металлических ионов на узле М4. Так, замещая атомы на данном узле, можно менять величину и знак теплового расширения и, возможно, добиться нулевого теплового расширения или расширения в узком интервале температур, приближаясь тем самым к условиям практического применения. Известно, что эффект нулевого теплового расширения находит применение в высокоточных приборах и защитных экранах для легковоспламеняющихся и взрывчатых веществ [331 - 334].

Измерения рентгеновской дифракции на монокристалле позволяют исследовать температурные эффекты на локальном атомном уровне. Обнаружено, что температура имеет разное влияние на координационные октаэдры (Рисунок 3.22а). Так, повышение температуры вызывает сильное растяжение экваториальных связей  $\text{Co}_3\text{-O}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{-O}_5$  (позиция 4g по Вайкофу). Поскольку этот узел соседствует с  $\text{Co}_1$  (2a) и  $\text{Co}_2$  (2b), такая деформация приводит к сжатию экваториальных ( $\text{Co}_1\text{-O}_3$  и  $\text{Co}_2\text{-O}_4$ ) и одновременному удлинению аксиальных связей ( $\text{Co}_1\text{-O}_1$  и  $\text{Co}_2\text{-O}_5$ ). В результате, октаэдры  $\text{Co}_1\text{O}_6$  и  $\text{Co}_2\text{O}_6$  становятся более регулярными (Рисунок 3.22b).

Наибольшие изменения происходят в локальном окружении иона  $\text{Co}^{3+}$ , занимающего позицию  $\text{Co}_4$ . При температуре выше 400 К все длины связей показывают резкое увеличение, наиболее выраженное для связей в направлении бор-кислородных групп (Рисунок 3.22с). В результате, средняя длина связи  $\langle \text{Co}_4\text{-O} \rangle$  быстро возрастает (Рисунок 3.22а). Изменение среднего межионного расстояния на узле  $\text{Co}_4$  при  $T > 500$  К  $\Delta \langle \text{Co}_4\text{-O} \rangle = 0.08$  Å, что хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах  $\text{Co}^{3+}$  в HS и LS состояниях ( $\sim 0.07$  Å) [267].

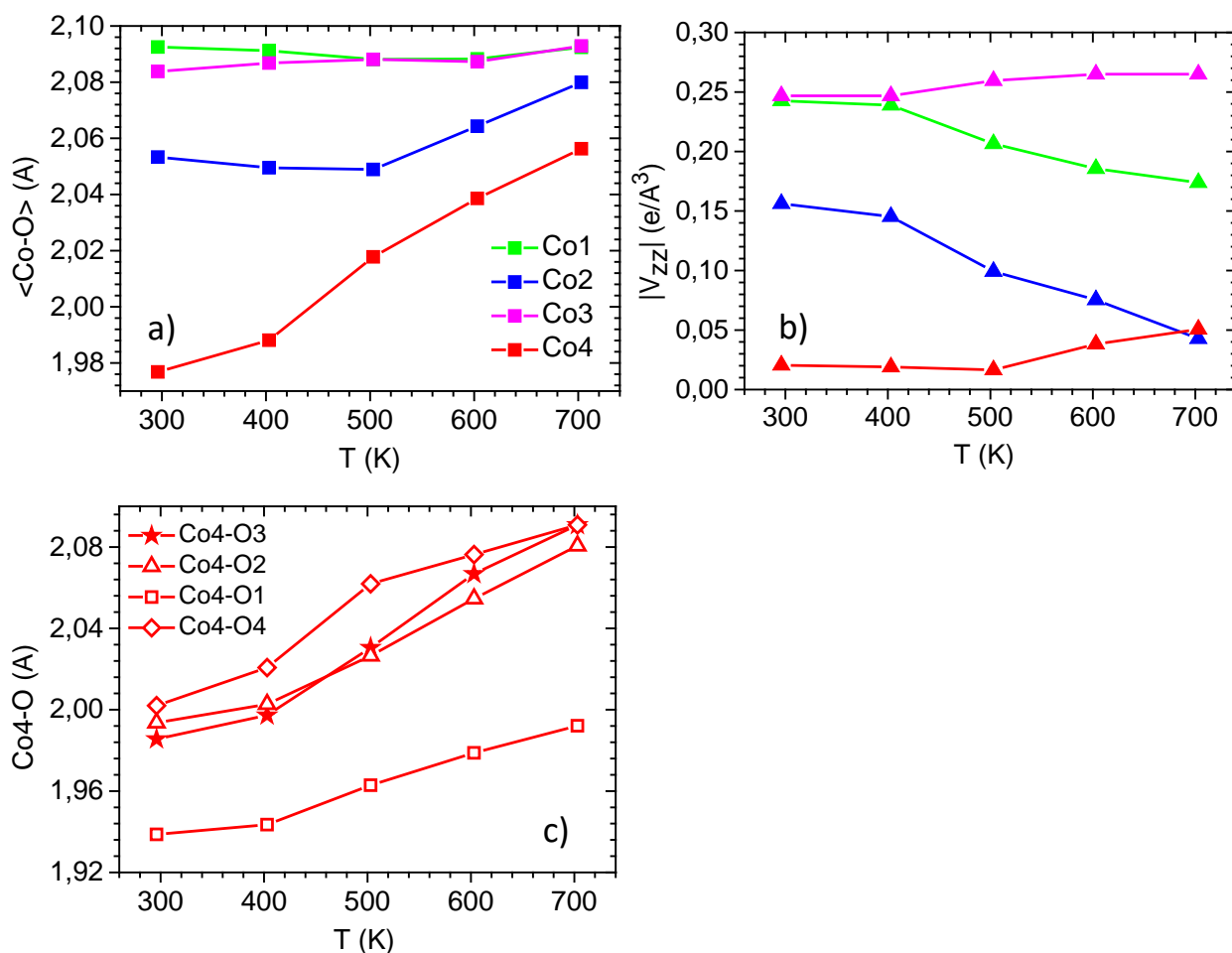


Рисунок 3.22 Температурные зависимости средних длин связей (а) и главных компонент тензора ГЭП (б) кислородных октаэдров  $\text{Co1O}_6$ ,  $\text{Co2O}_6$ ,  $\text{Co3O}_6$ ,  $\text{Co4O}_6$  в людвигите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . с) Температурная зависимость длин связей в октаэдре  $\text{Co4O}_6$ .

Температурно-вызванное изменение углов связей  $\text{O}_i\text{-Co4-O}_j$  ( $i, j = 1, 2, 3, 4$ ) и межионных расстояний на узле  $\text{Co4-O}_i$  приводит к резкому возрастанию локальных искажений координационного октаэдра. Параметр, характеризующий локальное искажение увеличивается от  $V_{zz}(4) = -0.016 \text{ e}/\text{Å}^3$  при  $T=503 \text{ K}$  до  $-0.051 \text{ e}/\text{Å}^3$  при  $T=703 \text{ K}$ . В LS состоянии электронная конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^0$  ( $S=0$ ) соответствует не только к магнитной, но и координационной инертности иона  $\text{Co}^{3+}$ . Симметричная электронная оболочка предполагает малый электронный вклад  $q_{el}$  в ГЭП и, как следствие, малую величину  $V_{zz}(4)$ . Экспериментально, это выражается как регулярность кислородного октаэдра  $\text{M4O}_6$  при низких

температурах. Температурно-индуцированный спиновый кроссовер вызывает появление несимметричной электронной оболочки  $t_{2g}^4 e_g^2$ , резкое возрастание вклада  $q_{el}$  в ГЭП и, соответственно, увеличение  $V_{zz}(4)$ , что и наблюдается при  $T = 703$  К. Таким образом, изменение локального окружения на узле Co4 можно отнести к кроссоверу спиновых состояний иона  $Co^{3+}$  из низкоспинового ( $LS, S=0$ ) в высокоспиновое ( $HS, S=2$ ).

Используя линейную зависимость объема элементарной ячейки от величины ионного радиуса на узле M4 (Рисунок 3.20d), можно оценить объем элементарной ячейки  $Co_3VO_5$  ниже и выше спинового кроссовера (нижние метки на Рисунок 3.20d). Определенные таким образом объемы оказались равными  $\sim 325.9 \pm 4.2 \text{ \AA}^3$  (LS) и  $340.1 \pm 3.9 \text{ \AA}^3$  (HS), что соответствует изменению  $\Delta V/V$  примерно на 4.4 % и очень близко к экспериментально наблюдаемому ( $\sim 4$  %). Возрастание длин связей и увеличение локального искажения на узле Co4, а также изменение объема элементарной ячейки также коррелирует с явлением спинового кроссовера иона  $Co^{3+}$ .

Причина возникновения сильного кристаллического поля на узле Co4 – это, вероятно, уникальное расположение данного узла в ромбической решетке. Поскольку узел Co4 находится в пространстве между слоями  $[Co^{2+}O_6]_{\infty}$  и соседствует с позицией бора, можно предположить, что он в некоторой степени подвержен жестким условиям химических связей, накладываемых  $VO_3$  группой. Расстояния В-О внутри  $VO_3$  треугольника являются самыми короткими в структуре и чтобы удовлетворить этим связям в катионном слое ( $B^{3+}, Co^{3+}$ ) октаэдр  $Co_4O_6$  вынужден уменьшиться в размерах. Таким образом, происходит вынужденная компрессия кислородного октаэдра. «Схлопывание» координационного октаэдра  $Co_4O_6$  отвечает координационной и, как следствие, магнитной инертности иона  $Co^{3+}$ . Малый размер октаэдра в LS состоянии должны отвечать этим условиям. С повышением температуры решетка расширяется, что приводит к увеличению длин связей Co - O и, как следствие, к уменьшению величины кристаллического поля ( $10Dq$ ) на металлических узлах. Эти температурные изменения наиболее выражены для узла M4. Как следует из

Рисунка 3.22с наибольшим изменениям подвержены длины связей в направлении бор-кислородных треугольников, предполагая ключевую роль данных анионных групп в компрессии  $\text{Co4O}_6$ . В результате ион  $\text{Co}^{3+}$  претерпевает плавный переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние.

Интересно сравнить обнаруженный в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  спиновый кроссовер иона  $\text{Co}^{3+}$  с подобным явлением в простых перовскитоподобных кобальтитах, таких как  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Gd}, \dots$ ) [A1, 335 - 337]. Проблема спинового состояния в  $\text{LaCoO}_3$  известна еще с 1951 г. [320]. В данном оксиде спиновый переход проявляется резким максимумом магнитной восприимчивости при  $T_S = 150$  К и постепенной металлизацией выше 500 К [338]. Все термодинамические характеристики, включая тепловое расширение, магнитную восприимчивость и удельную теплоемкость коррелирует со спиновым переходом, обнаруживая аномалии вблизи  $T_S$ . Кроме того, максимум теплового расширения и магнитной восприимчивости связаны с максимальной скоростью флуктуаций мультиплетности, когда производная концентрации термически возбужденных термов  $\text{NS } dn_{\text{NS}}/dT$  наибольшая. По аналогии с перовскитами, можно предположить, что в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  максимальная скорость флуктуаций мультиплетности возникает вблизи  $T_S = 500$  К. Используя ту же методологию, что и для перовскитоподобных кобальтитов, вторая аномалия, наблюдаемая на температурных зависимостях коэффициентов теплового расширения и теплоемкости при 700 К может быть отнесена к плавному электронному переходу, вызванному модификацией электронной структуры.

Исследование электронных свойств  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при высоких температурах было выполнено путем измерения электросопротивления в интервале  $T = 450\text{-}820$  К, который охватывает область спинового кроссовера и предполагаемого электронного перехода. Данные удельного электросопротивления, полученные для поликристаллического образца в температурном интервале  $T = 450\text{-}820$  К хорошо согласуются с общей тенденцией  $R(T)$ , найденной для монокристалла: с ростом температуры сопротивление уменьшается, обнаруживая полупроводниковое

поведение (Рисунок 3.23а). Значение удельного сопротивления при  $T = 820$  К составляет  $\sim 10^{-1}$  Ohm·cm.

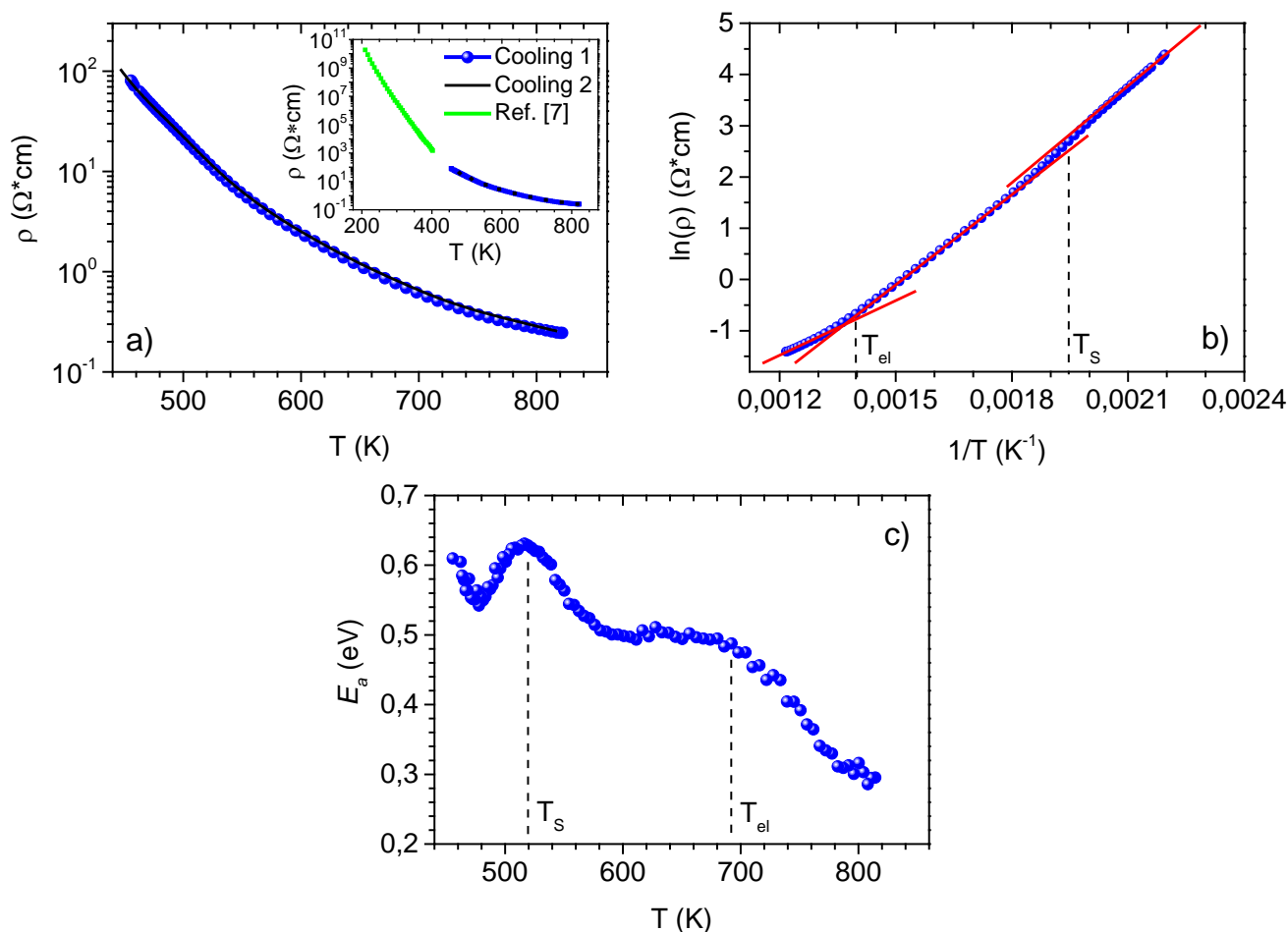


Рисунок 3.23 а) Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Было проведено четыре серии измерений, две - при нагреве и две - при охлаждении. На вставке: электросопротивление в зависимости от температуры, измеренное для моно- и поликристаллического образцов. б) Удельное электрическое сопротивление, представленное в логарифмическом масштабе, как функция обратной температуры. Синие кружки соответствуют данным, показанным на (а), красные линии показывают линейное поведение согласно закону Аррениуса. в) Температурная зависимость энергии активации. Пунктирные линии на (б) и (в) показывают температуры электронных переходов.

Полагая, что при высоких температурах преобладающим является термоактивационный механизм проводимости, удельное электросопротивление

подчиняется закону Аррениуса, демонстрируя линейную зависимость  $\ln\rho(T) \propto 1/T$  (Рисунок 3.23b). На линейной зависимости хорошо заметны две точки перегиба, свидетельствующие об изменении угла наклона  $\ln\rho(T)$  и, следовательно, энергии активации. Эти аномалии лучше видны на температурной зависимости локальной энергии активации  $E_a = d(\ln\rho(T))/d(k_B T)^{-1}$ , полученной путем прямого дифференцирования экспериментальных данных  $\rho(T)$  (Рисунок 3.23c). Энергия активации сначала уменьшается от  $E_a = 0.61 \pm 0.02$  eV в интервале  $T = 450\text{--}480$  К с последующим интенсивным максимумом с центром при  $T_S = 520$  К. Вторая аномалия появляется вблизи  $T_{el} \approx 700$  К, выше которой энергия активации быстро уменьшается до значения  $E_a = 0.28 \pm 0.02$  eV при 820 К. И первый, и второй электронные переходы проявляются широкими максимумами на зависимости  $E_a(T)$ , отражающими эволюцию электронной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , исключая фазовый характер этих переходов.

Заметим, что экспериментальное исследование электрической проводимости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  при высоких температурах ( $T < 500$  К), выполненное в работе [144], обнаружило скачок величины  $\sigma(T)$  и гистерезис в интервале температур 472 и 495 К (раздел 1.4.5, Рисунок 1.50). Авторы связали скачки электропроводности с фазовыми переходами второго рода, которые проявлялись эндо/экзо эффектами на кривых DSC/TG. Эти аномалии находятся вблизи спинового кроссовера  $T_S = 500$  К, найденного в наших исследованиях. Тем не менее, результаты наших исследований находятся в сильном противоречии с выводами работы [144]. Согласно нашим измерениям термогравиметрии, теплоемкости, кристаллической структуры и электросопротивления, кобальтовый людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  не испытывает фазовых переходов при высоких температурах. Аномалии перечисленных характеристик связаны с непрерывным процессом спиновых флуктуаций из LS в HS состояние иона  $\text{Co}^{3+}$ , т.е. с плавным ростом концентрации  $n_{HS}$  с температурой, подобно  $\text{LaCoO}_3$ , а также с последующим электронным переходом, который также сильно растянут по температуре.

Изменение в спиновом состоянии иона  $\text{Co}^{3+}$  неизбежно должно отразиться в температурном изменении величины эффективного магнитного момента. С этой

целью были выполнены измерения магнитной восприимчивости  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в интервале от 100 до 400 К, используя SQUID магнетометр, и от 300 до 1000 К, используя VSM магнетометр (§2.8). Измерения выполнены на порошке из монокристаллов, который был спрессован в таблетку, чтобы избежать влияния магнитной анизотропии. Предварительно была проверена линейная зависимость намагниченности как функции приложенного поля при фиксированных температурах. После этого, магнитная восприимчивость определялась как отношение измеренной намагниченности к приложенному внешнему полю  $\chi(T) = M(T)/H$ .

Температурная зависимость магнитной восприимчивости представленная в виде  $\chi \cdot T(T)$  на Рисунке 3.24 показывает хорошее согласие обоих наборов данных в интервале перекрывающихся температур (300 - 400 К). Наблюдается резкое возрастание экспериментального значения  $\chi \cdot T$  до 500 К и далее более медленный рост до 1000 К. С целью интерпретации этой эволюции был использован модифицированный закон Кюри-Вейсса, учитывающий возможное температурное изменение эффективного момента (уравнение 2.16).

Полагалось, что любое отклонение от закона Кюри-Вейсса учитывается в температурной зависимости эффективного момента  $\mu_{\text{eff}}(T)$ . При анализе высокотемпературной магнитной восприимчивости важно учитывать и оценивать влияние члена  $\chi_0$ , который включает положительный температурно-независимый парамагнетизм Ван-Флека ( $\chi_{\text{TFP}}$ ) и отрицательную диамагнитную восприимчивость,  $\chi_0 = \chi_d + \chi_{\text{TFP}}$ . Данные, представленные на Рисунке 3.24, уже были скорректированы с учетом диамагнитного вклада держателя образца, но все еще содержат собственный диамагнитный вклад соединения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (Таблица 2.5) [277], и  $\chi_{\text{TFP}} \sim 10^{-4}$  emu/mol для Co(II) и Co(III), который возникает в результате подмешивания к основному состоянию термически не заселенных возбужденных состояний [72]. Экспериментальное значение  $\chi_0$ , полученное путем экстраполяции зависимости  $\chi(1/T)$  к пределу  $1/T \rightarrow 0$ , равно  $\chi_0 =$



0.00122(3) emu/mol (вставка к Рисунку 3.24). Температурная зависимость константы Кюри  $C$  в области высоких температур также дала бы вклад в эту экстраполированную величину в пределе  $1/T \rightarrow 0$ , поэтому анализ эффективного магнитного момента был выполнен, используя крайние значения,  $\chi_0 = 0$  и 0.0012 emu/mol, демонстрируя влияние этого члена в высокотемпературном диапазоне.

Полученные таким образом температурные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}(T)$  показаны на Рисунке 3.25, где температура фиксирована  $\theta = 11$  К (см. Глава 3.1.2.). Отметим, что значение  $\mu_{\text{eff}}$ , полученное в текущем эксперименте находится в хорошем согласии с величиной, найденной из анализа магнитной восприимчивости в интервале 100 - 250 К  $\mu_{\text{eff}} = 5.7 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  (Раздел 3.1.2.). Обе кривые показывают резкий рост эффективного момента, который почти достигает насыщения при температурах вблизи 500 К. При  $T > 500$  К наблюдается постоянный наклон кривой  $\mu_{\text{eff}}(T)$ , величина которого прямо зависит от значения  $\chi_0$  [339]. Полагая диапазон значений  $0.0012 > \chi_0 > 0$  emu/mol, величина  $\mu_{\text{eff}}$ , рассчитанная для двух предельных значений  $\chi_0$ , изменяется от  $5.9 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  при 100 К до  $6.6-7.0 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  при 500 К и достигает  $6.7-7.3 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  при 1000 К. Полученное значение  $\mu_{\text{eff}} = 3.9-4.2 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$  для высокотемпературной фазы недалеко от  $\mu_{\text{eff}} = 4.87 \mu_{\text{B}}$ , которое сообщалось в работе Галдино и др. [144]. Температурное изменение момента составляет  $\sqrt{\mu_{\text{eff}}(\text{HT})^2 - \mu_{\text{eff}}(\text{LT})^2} = 3.2 - 4.3 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , что соответствует кроссоверу спинового состояния  $\text{Co}^{3+}$ . Таким образом, можно заключить, что в области от 100 до 1000 К наблюдается увеличение  $\mu_{\text{eff}}$ , связанное с изменением спинового состояния иона  $\text{Co}^{3+}$ .

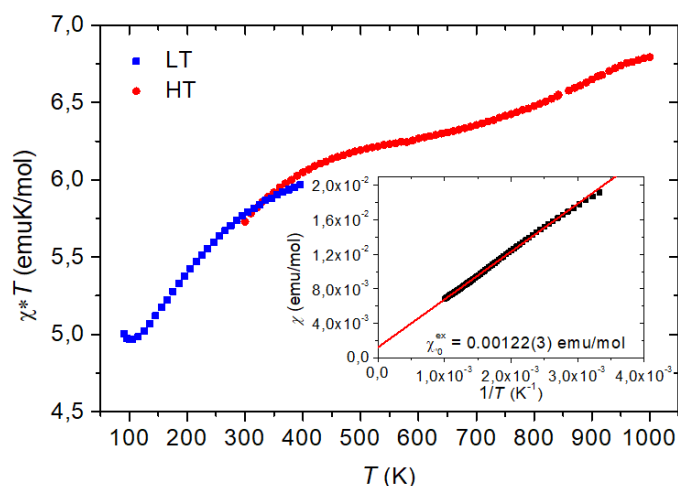


Рисунок 3.24 Температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi \cdot T$ )  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Измерение SQUID (LT, низкие температуры) и измерение VSM (HT, высокие температуры) показаны синим и красным символами, соответственно. Вставка: магнитная восприимчивость  $\chi$  в зависимости от обратной температуры и экстраполяция к  $1/T=0$  (красная линия).

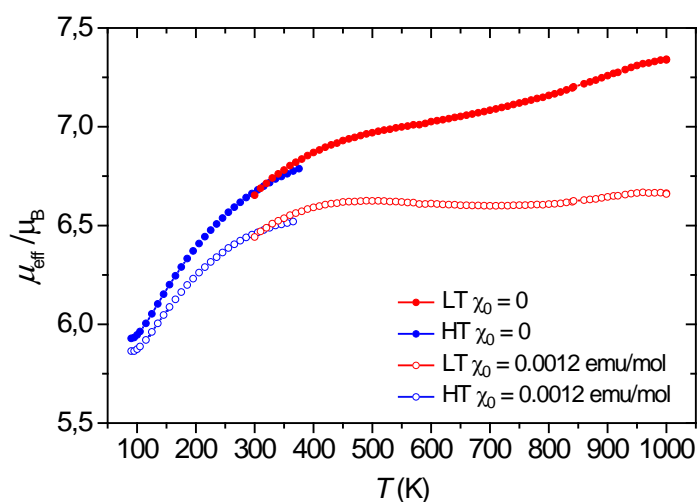


Рисунок 3.25 Температурная зависимость эффективного магнитного момента  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , полученного из подгонки данных  $\chi(T)$  к закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) для низко- и высокотемпературного интервалов (синий и красный, соответственно). Значения  $\chi_0 = 0$  и  $\chi_0 = 0.0012 \text{ emu/mol}$  соответствуют закрашенным и пустым символам.

В заключение, нагревание вызывает тепловое расширение решетки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и серию электронных переходов. При  $T_S \approx 500 \text{ K}$  происходит резкое

изменение локального окружения на узле M4, занятом ионом  $\text{Co}^{3+}$ . Увеличение межионных расстояний Co4-O соизмеримо с изменением ионного радиуса  $\text{Co}^{3+}$  при переходе от LS к HS состоянию. Спиновый кроссовер сопровождается увеличением локальных октаэдрических искажений и согласуется с появлением электронного вклада  $q_{el}$  в градиент электрического поля, идущего от несферического распределения электронной плотности. Последующий электронный переход при  $T_{el} \approx 700$  К связан с изменением электронной структуры и проявляется в уменьшении энергии активации электронной проводимости. Электронные переходы проявляются аномалиями теплоемкости, магнитной восприимчивости и электросопротивления.

Важным наблюдением является то, что энергетическая щель сильно зависит от температуры и связана с аномальным тепловым расширением. Фактически, энергетическая щель следует за объемным тепловым расширением во всем диапазоне температур. Таким образом, сильная взаимосвязь между решеточными и электронными степенями свободы, присущая людвигитам, которая проявляется в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  в связанных электронном и структурном переходах при  $T_{CO}$ , здесь, в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , проявляется в высокой чувствительности электронной подсистемы к фононной подсистеме и связана с аномальным тепловым расширением [A27, A29].

### 3.1.9. DFT расчет электронной структуры

Для понимания полученных результатов были проведены теоретические исследования магнитной и электронной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Расчеты проводились с использованием подхода GGA+U как для низкотемпературной (LT phase), так и для высокотемпературной (HT phase) фаз. Для чего были использованы кристаллические структуры, полученные при  $T = 296$  и  $703$  К соответственно, а также магнитная структура, определенная в работе [142].

Благодаря возможности внутри GGA+U подхода стабилизировать решения, соответствующие не только глобальному, но и разным локальным минимумам

функционала плотности, были рассчитаны полные энергии двух конфигураций, где ион  $\text{Co}4$  может быть либо магнитным, либо нет (эти конфигурации были получены в обычных самосогласованных вычислениях DFT+U). Эти конфигурации обозначаются как  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  или  $\downarrow\uparrow\uparrow 0$ , где  $\uparrow$  обозначает спин вверх, а  $\downarrow$  — спин вниз, а порядок знаков соответствует номерам ионов  $\text{Co}$ .

Обнаружено, что низкотемпературная спиновая конфигурация  $\downarrow\uparrow\uparrow 0$  с почти немагнитными ионами  $\text{Co}4$  имеет наименьшую полную энергию, тогда как  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  решение на 46.88 meV на ячейку (12 ионов  $\text{Co}$ ) или 11.72 meV на ион  $\text{Co}4$  больше по энергии. Учитывая, что расчеты проводились для структуры, соответствующей  $T = 296$  К, можно ожидать, что эта конфигурация может быть термически возбуждена при температурах  $\sim 432$  К, т.е. вблизи первой аномалии теплового расширения, теплоемкости и электросопротивления ( $T_S$ ) (Рисунки 3.8, 3.18).

Тщательный анализ матриц заполнения показывает, что в LT фазе существует зарядовое упорядочение: узлы решетки  $\text{Co}1$ ,  $\text{Co}2$  и  $\text{Co}3$  заняты ионами кобальта с электронной конфигурацией  $3d^7$ , что соответствует зарядовому состоянию  $2+$ , тогда как узел  $\text{Co}4$  - конфигурации  $3d^6$  ( $3+$ ) для обеих спиновых конфигураций. Величины магнитных моментов каждого иона  $\text{Co}$  собраны в Таблице 3.7. Графики плотности состояний для обеих конфигураций показаны на Рисунке 3.26. Видно, что при низких температурах система является изолирующей с шириной запрещенной зоны 1.4 eV со спиновой конфигурацией  $\downarrow\uparrow\uparrow 0$ , соответствующей основному состоянию. Это важно, так как переход в другое спиновое состояние сам по себе не приводит к переходу металл-изолятор. Как будет показано ниже, только нарушение зарядового упорядочения приводит к образованию металлического состояния. Полученное значение изолирующей щели достаточно хорошо согласуется с экспериментальным значением  $E_g = 2 \cdot E_a \approx 1.7$  eV, полученным из измерений электросопротивления (Рисунок 3.14).

Следующий важный вывод заключается в том, что зарядовое упорядочение не чувствительно к спиновому состоянию иона  $\text{Co}4$ : в обеих рассчитанных конфигурациях этот ион принимает зарядовое состояние  $3+$ . Дополнительные расчеты других магнитных структур показали, что даже в полностью

ферромагнитном состоянии ионы  $\text{Co}^{4+}$  находятся в электронной конфигурации  $3d^6$ . Таким образом, можно заключить, что механизм зарядовой диспропорции связан с особенностями кристаллической структуры. Этот вывод согласуется с рассуждениями, приведенными в Разделе 3.1.1, где показано, что зарядовое распределение «навязано» кристаллической решеткой и происходит пиннинг электронных состояний на узлах ромбической решетки. Вторая координационная сфера, включающая атомы бора, в значительной степени определяет локальное окружение металлических ионов в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и в целом в людвигитах. Ион в позиции M4 имеет наименьшую среднюю длину связи Co-O и может принимать  $3+$  зарядовое состояние, ионный радиус которого (для любого спинового состояния) меньше, чем у ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Таблица 3.7 Магнитный момент ( $\mu_B$ ) ионов Co в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , полученный для высоко- и низкотемпературной фаз в расчетах GGA+U.

	R(L)T phase		HT phase	
	$\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow 0$	$\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow 0$
Co1	2.8	2.8	2.8	2.8
Co2	2.8	2.7	2.8	2.8
Co3	2.8	2.8	2.8	2.8
Co4	3.2	0.2	2.6	0.2

Расчеты GGA+U для высокотемпературной фазы (HT) показывают, что зарядовое упорядочение действительно исчезает, все ионы Co имеют электронную конфигурацию, близкую к  $3d^7$ , а система становится металлической в конфигурации  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  (Рисунок 3.26), которая теперь имеет наименьшую полную энергию.

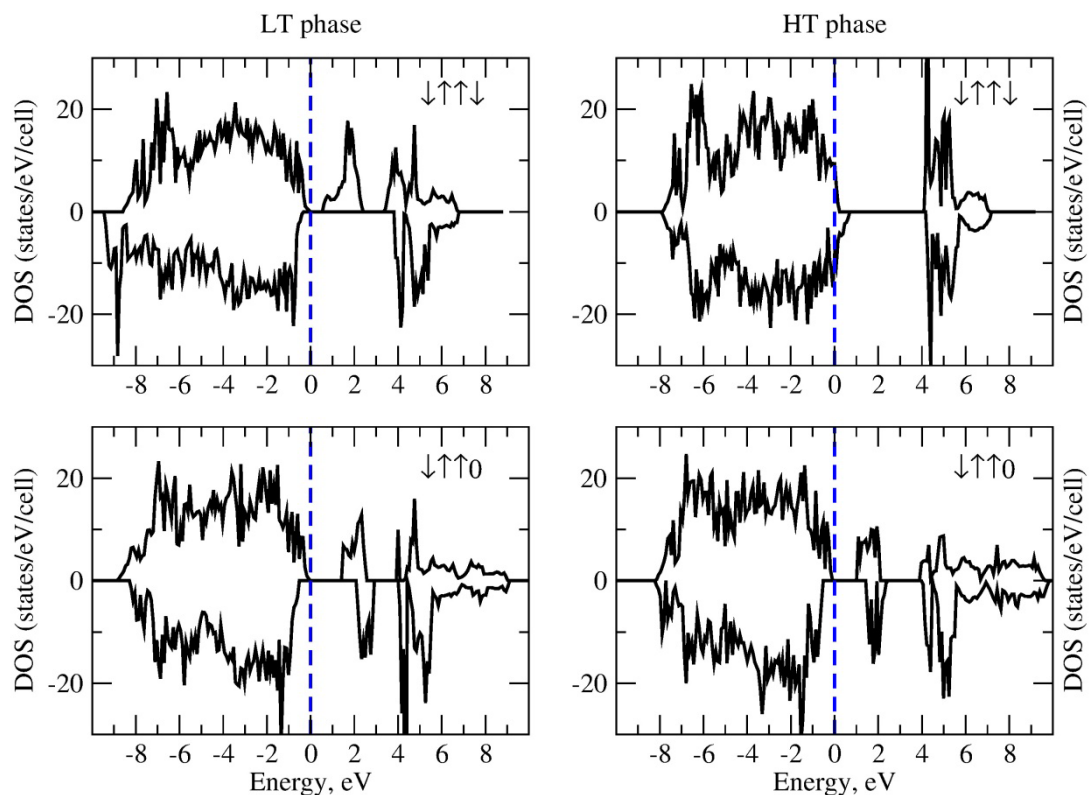


Рисунок 3.26 Полная плотность состояний  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  для низкотемпературной (слева) и высокотемпературной (справа) фаз. Пунктиром показан уровень Ферми.

Особенностью людвицитов является частичное зарядовое упорядочение, которое затрагивает не все, а только определенные металлические узлы. Октаэдрические позиции M1 и M3 не участвуют в упорядочении заряда и обладают высокой структурной, электронной и магнитной стабильностью. Напротив, частичное зарядовое упорядочение вовлекает симметрично неэквивалентные соседствующие узлы M2 и M4 и сопровождается образованием димерных состояний при изоструктурном фазовом переходе ( $Pbam(\text{No.55}) \rightarrow Pbnm(\text{No.62})$ ) в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  при  $T_{\text{CO}} = 283$  К. Экспериментальное подтверждение такой структурной трансформации найдены из измерений рентгеновской и нейтронной дифракций при низких температурах (см. раздел 1.4.2). Широкий минимум сопротивления при измерении вдоль оси  $c$ , наблюдаемый вблизи  $T_{\text{CO}}$  можно было бы отнести к зарядовому упорядочению, но это наблюдение пока не нашло надежного подтверждения [151].

В  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , аналогично железному людвигиту, в триаде  $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Co}^{4+}$  имеется один экстремальный электрон, который может быть либо локализован на узле  $\text{Co}^{2+}$ , что соответствует электронной конфигурации  $d^6 - d^7 - d^6$  и зарядовому упорядочению типа  $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$ , либо «размазан» между двумя узлами  $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{2+}$ , образуя димеры  $\text{Co}^{2.5+} - \text{Co}^{2.5+} - \text{Co}^{3+}$  или между тремя узлами - тримеры  $\text{Co}^{2.66+} - \text{Co}^{2.66+} - \text{Co}^{2.66+}$ . Последние два случая соответствуют электронным переходам и должны сопровождаться появлением сверхструктурных пиков в рентгенограммах, которые соответствуют возникновению дополнительных неэквивалентных металлических позиций. Тем не менее, проведенные нами измерения высокотемпературной дифракции на моно- и поликристаллических образцах, а также данные других исследовательских групп [144, 145] не обнаружили признаков сверхструктуры, свидетельствующей о частичном зарядовом упорядочении в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Это может указывать на то, что электронный переход, связанный с делокализацией заряда, либо не происходит, либо происходит, но не сопровождается структурной трансформацией. Действительно, как только ионы  $\text{Co}^{3+}$  переходят в высокоспиновое состояние, электроны из HS  $\text{Co}^{2+}$  могут обмениваться электронами с HS  $\text{Co}^{3+}$  и если в таком переходе участвуют все металлические узлы, то такой переход не требует изменения симметрии, в отличие от фазового перехода. Такой процесс электронного обмена посредством делокализации заряда можно сформулировать как  $2 \cdot \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow 3 \cdot \text{Co}^{2.33+}$  и проявляется как тенденция к усреднению валентного состояния на всех металлических узлах. Экспериментально этот электронный процесс проявляется в постепенном выравнивании среднего размера координационных октаэдров при нагревании (Рисунок 3.22a,b). Если перенос заряда происходит посредством такого процесса, то создаются носители заряда, и это должно наблюдаться по изменению электропроводности.

Экспериментальное наблюдение большого удельного сопротивления (Рисунок 3.14a) и диэлектрической щели  $E_g = 2 \cdot E_a = 1.7 \text{ eV}$  при низких температурах хорошо согласуется с теоретическими расчетами, которые показывают диэлектрическое основное состояние  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  с шириной запрещенной зоны 1.4

eV. Те же расчеты предсказывают нарушение зарядового упорядочения и металлические свойства при высоких температурах. Заметим, что расчеты GGA+U могут описывать начальное и конечное состояния этого процесса, но не промежуточные состояния, зависящие от температуры. Хотя в нашем эксперименте металлическое состояние не было достигнуто, было обнаружено значительное снижение энергии активации от  $E_a = 0.48 \pm 0.02$  eV при 700 K до  $0.28 \pm 0.02$  eV при 820 K, указывая на то, что в системе происходит переход полупроводник-полупроводник (Рисунок 3.23с).

Таким образом, теоретические расчеты электронной и магнитной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в рамках подхода DFT+U показали, что данное соединение является ферромагнитным изолятором. Низкотемпературная фаза характеризуется зарядовым упорядочением ионов кобальта по четырем неэквивалентным кристаллографическим позициям: M1, M2, M3 заняты ионами кобальта в высокоспиновом состоянии с электронной конфигурацией  $3d^7$ , позиция M4 занята ионом кобальта в низкоспиновом состоянии с электронной конфигурацией  $3d^6$ . Зарядовое упорядочение не зависит от спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  и магнитного состояния системы (ферро-, антиферро-, ферромагнитное) и определяется особенностями кристаллической структуры. При высоких температурах, все ионы кобальта принимают высокоспиновое состояние, включая ион  $\text{Co}^{3+}$ . Особенностью электронного перехода в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  является то, что зарядовое упорядочение ионов кобальта приводит к уменьшению щели в спектре электронных состояний этого соединения. При высоких температурах четыре неэквивалентных позиции кобальта сохраняются. Причем, формальная валентность катионов кобальта в этих позициях равна средней и может быть записана как  $\text{Co}^{2.33+}$ , которая в расчетах проявляется как  $\text{Co}^{2+}$  [A27].

Полученные результаты в полной мере подтверждают выводы, сделанные из измерений теплоемкости, теплового расширения и монокристалльной дифракции.



## §3.2. Твердые растворы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ( $0 < x \leq 1.0$ )

### 3.2.1. Кристаллическая структура

Для изучения роли трехвалентного иона в структурных, магнитных и электронных свойствах кобальтовых людвигитов была синтезирована серия твердых растворов с частичным и полным замещением ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Измерения рентгеновской дифракции выполнены на монокристаллических образцах твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  с  $x=0.0125$  (S1), 0.025 (S2), 0.05 (S3), 0.1 (S4), 1.0 (S5), где содержание соответствует массовым процентам при закладке, а также на монокристалле  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ , состав которого был определен, используя уточнение заполняемости позиций. Исследования показали, что все полученные образцы обладают ромбической симметрией (пр.гр. *Pbam*). Информация о кристаллических структурах и параметрах уточнения представлена в Таблице 3.8. Координаты атомов, параметры изотропных и анизотропных смещений - в Таблицах 7.2.8 и 7.2.9, длины связей - в Таблице 7.2.10.

BVS анализ показал, что зарядовые состояния ионов кобальта в позициях M1, M2 и M3 находятся в интервале 1.98-2.28 в.у., поддерживая гипотезу о том, что данные узлы склонны заполнять двухвалентные ионы (Таблица 3.9). Подобный расчет для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  дает крайне заниженные значения (2.35-2.48 в.у.) для узлов M1, M2, M3, но при этом, разумные значения 2.70-3.09 в.у. для узла M4. Таким образом, можно предположить, что замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  происходит преимущественно на узле M4. Если это так, то параметры решетки должны зависеть от размера металлического иона, локализуемого на данном узле. Действительно, как следует из Рисунка 3.21d, для твердых растворов наблюдается линейное изменение объема ячейки от среднего межионного расстояния  $\langle \text{M4-O} \rangle$ . Увеличение средней длины связи октаэдра  $\text{M4O}_6$ , вызванное последовательным замещением ионов  $\text{Co}^{3+}$  (LS) ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с бóльшим ионным радиусом, можно рассматривать как эффект отрицательного давления или химического/композиционного расширения. Зависимости параметров ромбической ячейки показывают резкое изменение параметров *b*- и *c*- и гораздо

более слабое изменение параметра  $a$ , что говорит об анизотропном расширении структуры, характерном для соединений каркасного типа (Таблица 7.2.12).

Таблица 3.8 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ .

	Crystal data				
	$x=0.0125(\text{S1})$	$x=0.025(\text{S2})$	$x=0.05(\text{S3})$	$x=0.1(\text{S4})$	$x=1.0(\text{S5})$
$M_r$	323.45	323.45	323.45	323.45	262.72
Space group	<i>Pbam</i> (55) – orthorhombic				
$Z$	2	2	2	2	4
$T$ , K	296				
$a$ (Å)	9.2868(3)	9.2883(3)	9.3055(7)	9.3105(6)	9.3524(7)
$b$ (Å)	12.0578(5)	12.0845(4)	12.1491(9)	12.2261(8)	12.3056(9)
$c$ (Å)	3.0100(1)	3.0152(1)	3.0286(2)	3.0366(2)	3.0483(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	337.05(2)	338.44(2)	342.39(4)	345.66(4)	350.82(4)
$D_x$ , Mg/m <sup>3</sup>	3.187	3.174	3.137	3.108	4.974
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	9.310	9.271	9.164	9.078	12.970
	Data collection				
Wavelength	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073\text{Å}$				
Measured reflections	6815	6621	6656	6758	3141
Independent reflections	1081	1061	1097	1087	558
Reflections with $I>2\sigma(I)$	1060	1033	1070	1068	550
Absorption correction	Multiscan				
$R_{int}$	0.0357	0.0410	0.0448	0.0437	0.0220
$2\theta_{max}$ (°)	78.02	78.03	78.08	77.96	59.30

<i>h</i>	-15 → 15	-15 → 15	-16 → 16	-16 → 16	-12 → 12
<i>k</i>	-21 → 21	-20 → 20	-20 → 20	-21 → 21	-16 → 16
<i>l</i>	-5 → 5	-5 → 5	-5 → 5	-5 → 5	-4 → 4
Refinement					
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0272	0.0268	0.0308	0.0328	0.0150
$wR(F^2)$	0.0700	0.0716	0.0811	0.0969	0.0479
<i>S</i>	1.127	1.123	1.249	1.227	0.957
Weight	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0388P)^2 + 0.4531P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0388P)^2 + 0.4531P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0388P)^2 + 0.4531P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0513P)^2 + 0.7763P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0407P)^2 + 0.2289P]$
Extinction	0.050(4)	0.082(6)	0.048(4)	0.074(7)	0.0192(14)

Таблица 3.9 Зарядовые состояния ионов Co и Fe в симметрично неэквивалентных узлах решетки в твердых растворах  $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ . Зарядовые состояния ионов Co определены как среднее между величинами BVS для  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  (см. Таблица 7.2.11).

		M1	M2	M3	M4
<i>x</i>		Co	Co	Co	Fe
S1	0.0125	2.06	2.28	2.09	3.09
S2	0.025	2.06	2.28	2.08	3.03
S3	0.05	2.04	2.22	2.07	2.91
S4	0.1	2.04	2.16	2.06	2.78
S5	1.0	1.98	2.08	2.00	2.70

На Рисунке 3.27 приведена зависимость среднего межионного расстояния на металлических узлах от величины локальных искажений. Такое представление данных исключает концентрационную зависимость, которая имеет некоторую неопределенность из-за отсутствия прямой информации об атомном соотношении Co/Fe в исследуемых твердых растворах и четко показывает, что узел M4

подвергается наибольшему изменению при замещении. Изменение средней длины связи составляет  $\frac{\Delta\langle M4-O \rangle}{\langle M4-O \rangle} = 4.1\%$ , тогда как увеличение длин связей на других узлах  $\sim 1\%$ .

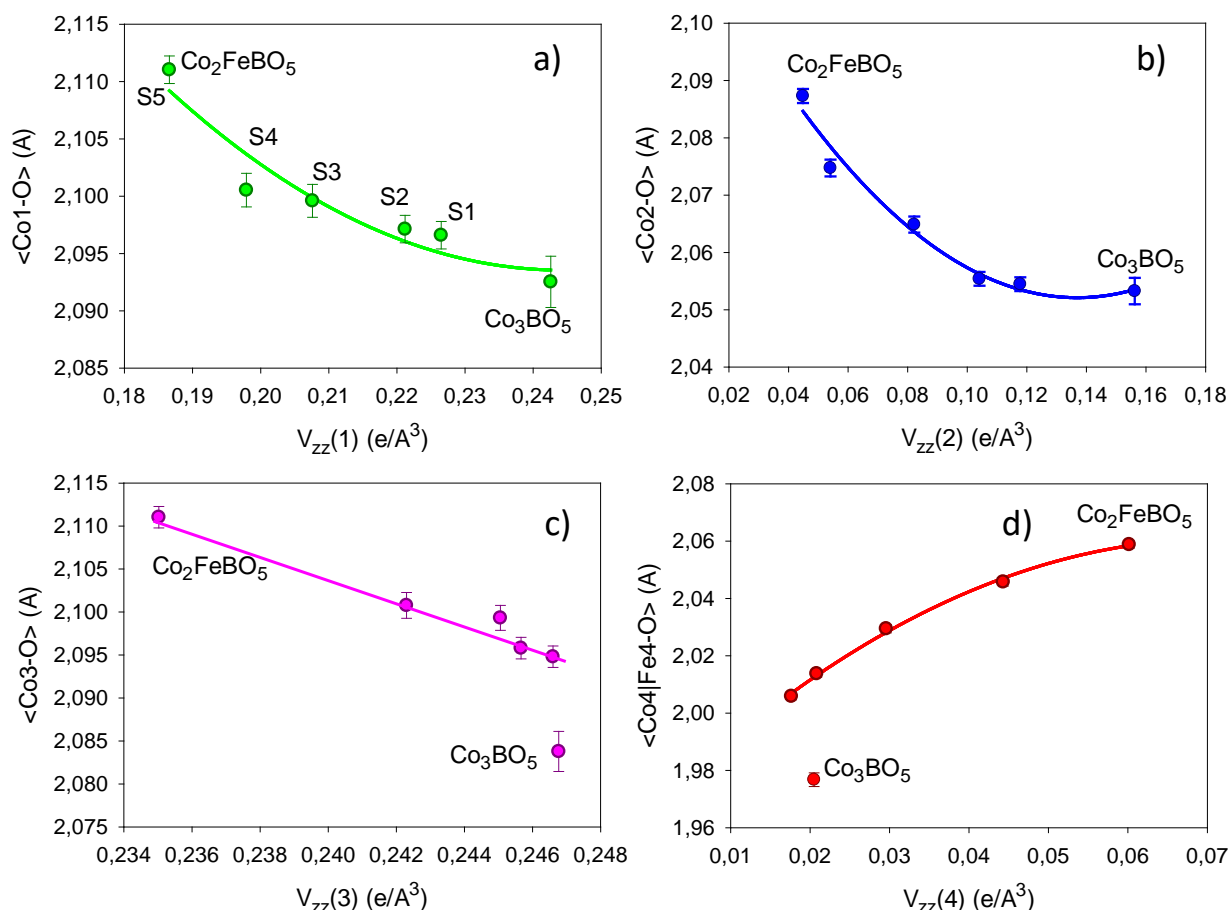


Рисунок 3.27 Зависимость среднего межионного расстояния от величины локального искажения на узлах решетки M1 (a), M2 (b), M3 (c) и M4 (d) в твердых растворах  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ). Сплошные линии проведены «на глаз».

Замещение на Fe вызывает резкое возрастание локального искажения  $\text{M4O}_6$  октаэдра (с  $V_{zz} = -0.021 \text{ e}/\text{Å}^3$  для  $x=0$  до  $-0.060 \text{ e}/\text{Å}^3$  для  $x=1.0$ ) и одновременное уменьшение искажений октаэдра  $\text{M2O}_6$  ( $0.156 \text{ e}/\text{Å}^3$  и  $0.044 \text{ e}/\text{Å}^3$ , соответственно). Это можно объяснить следующим образом, три октаэдра  $\text{M4O}_6$ - $\text{M2O}_6$ - $\text{M4O}_6$ , объединяясь общими ребрами, формируют комплекс. Поскольку связь между октаэдрами происходит через атомы кислорода O4 (Рисунок 3.1b), не принадлежащими бор-кислородной группе, данный комплекс обладает большей

свободой к растяжению/сжатию в экваториальной плоскости, что проявляется в высокой способности данного комплекса «принимать» атомы замещения. Замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции М4, вызывает удлинение экваториальных связей М4-О4, что приводит к одновременному сжатию экваториальных связей М2-О4. В результате, первоначально испытывающий сильное экваториальное растяжение октаэдр  $\text{M2O}_6$ , подвергается прогрессивному сжатию в данной плоскости. Длины связей М2-О становятся более регулярными, искажение октаэдра уменьшается.

В заключение, анализ данных кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) показал, что ионы железа входят в трехвалентном состоянии и замещают ионы  $\text{Co}^{3+}$  в позиции М4, вызывая значительные изменения локального октаэдрического окружения [А5, А6, А11, А19].

### 3.2.2. Мессбауэровская спектроскопия

Спектры эффекта Мессбауэра твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) при комнатной температуре представляют собой сумму нескольких симметричных квадрупольных дублетов (Рисунок 3.28а - 3.28е). Расчитанные вероятности квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  показывают четыре максимума в диапазоне 0.5 - 2.0 mm/s, которые можно отнести к неэквивалентным позициям железа в кристалле с различным локальным окружением катиона (Рисунок 3.28f). Положения максимумов использовались для расчетов модельных спектров. Далее весь набор сверхтонких параметров варьировался для моделирования экспериментального спектра в рамках метода наименьших квадратов. В результате мессбауэровский спектр при комнатной температуре каждого образца может быть удовлетворительно аппроксимирован суммой четырех квадрупольных дублетов со сверхтонкими параметрами, приведенными в Таблице 3.10. Все дублеты характеризуются изомерным химическим сдвигом  $IS \approx 0.39 \pm 0.01$  mm, который типичен для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии, находящихся в октаэдрической координации кислорода. Вместе с тем, имеется

большая разница в значениях квадрупольных расщеплений, которые составляют  $QS1 = 1.92 \pm 0.02$ ,  $QS2 = 1.11 \pm 0.02$ ,  $QS3 = 0.90 \pm 0.02$  и  $QS4 = 0.62 \pm 0.02$  mm/s.

Из Рисунок 3.29 видно, что в твердых растворах  $Co_{3-x}Fe_xBO_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) ионы  $Fe^{3+}$  имеют величины  $QS$  типичные для других Fe-содержащих людвигитов [164, 165, 179, 236]. Для всех изученных на сегодняшний день людвигитов величины квадрупольного расщепления попадают в интервалы 1.97–1.90 mm/s (D1), 1.30–1.10 mm/s (D2), 1.10–0.70 mm/s (D3) и 0.70–0.30 mm/s (D4). Спектральные компоненты D2 и D3 имеют наибольшую площадь, а площади компонентов D1 и D4 не превышают 0.20 для всех исследованных соединений. Вместе с тем, именно последовательное замещение в системе  $Co_{3-x}Fe_xBO_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) позволило установить корреляции степени заполнения неэквивалентных мессбауэровских позиций и концентрации ионов железа. Обнаружено, что с ростом концентрации Fe площади дублетов D2 и D3 быстро увеличиваются, увеличение происходит за счет двух других дублетов D1 и D4, площади которых резко уменьшаются. Такое поведение свидетельствует о том, что в людвигитах распределение ионов железа по узлам решетки носит не случайный характер, но обнаруживает селективное заполнение, зависящее от концентрации.

Квадрупольные расщепления  $QS2$  и  $QS3$ , соответствующие мессбауэровским компонентам D2 и D3, близки по величине и лежат в интервале наблюдаемых величин для ионов  $Fe^{3+}$  локализованных в позиции M4  $\approx 0.78 - 1.27$  mm/s, обнаруженных в  $Fe_3BO_5$  [117],  $Cu_2FeBO_5$  [164],  $Ni_2FeBO_5$  [179], и  $Mg_2FeBO_5$  [236]. Таким, образом, спектральные компоненты D2 и D3 можно отнести к кристаллографической позиции M4. Общая площадь этих двух компонент прогрессивно растет с ростом концентрации и достигает величины  $\sim 80\%$  для  $Co_2FeBO_5$ . Полученный результат согласуется с выводом, сделанным из анализа локального атомного окружения по данным монокристалльной дифракции, а именно, замещение ионов  $Co^{3+}$  ионами  $Fe^{3+}$  происходит преимущественно в позиции M4.

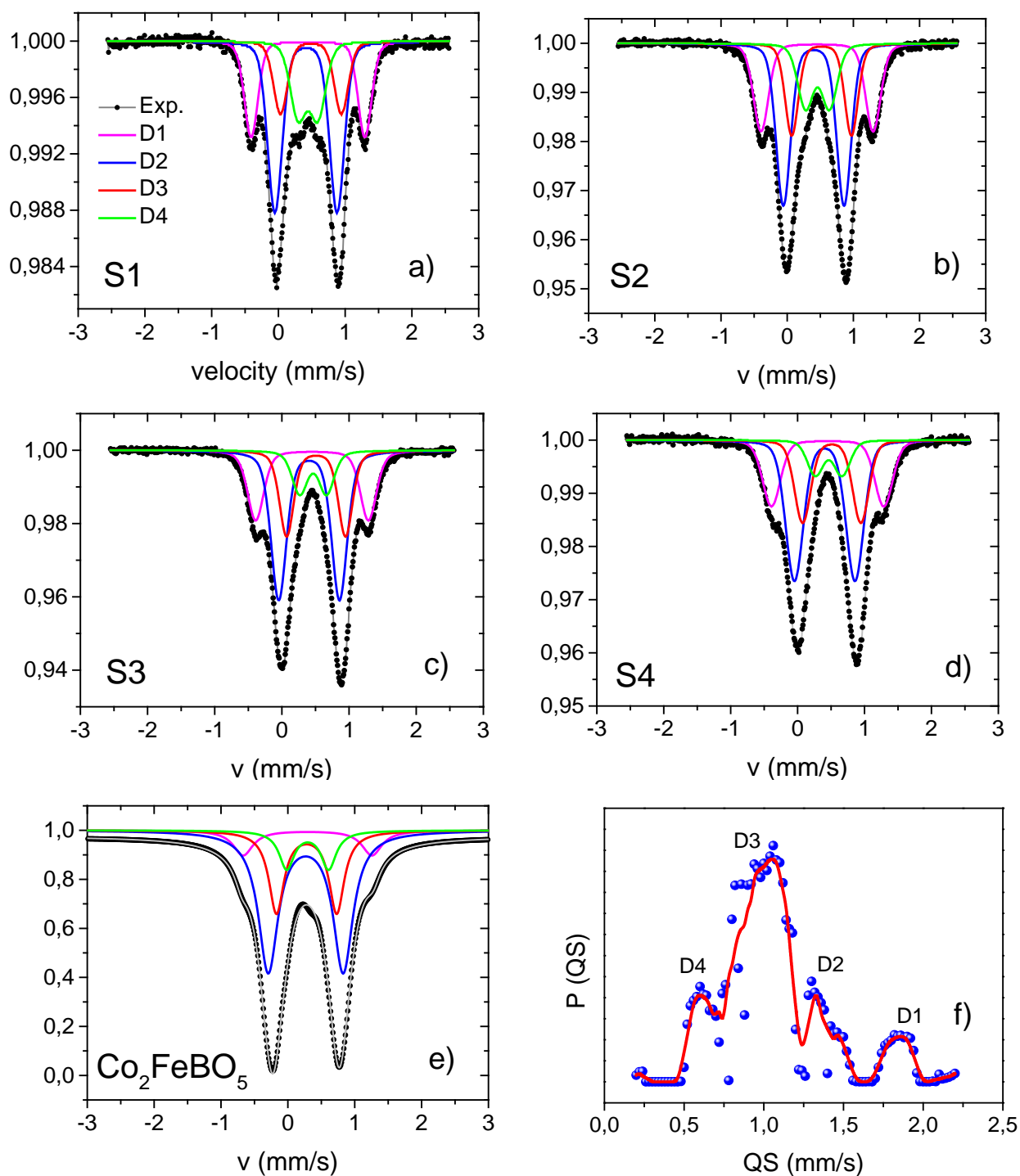


Рисунок 3.28 Мессбауэровские спектры твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) при комнатной температуре: а) S1 ( $x=0.0125$ ), б) S2 ( $x=0.025$ ), в) S3 ( $x=0.05$ ), г) S4 ( $x=0.1$ ), е)  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ . Сплошные линии — рассчитанные спектральные компоненты. ф) Вероятность распределения квадрупольного расщепления  $P(QS)$ . Сплошная красная линия — кривая, полученная усреднением по трем точкам.

Таблица 3.10 Параметры сверхтонкой структуры твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ).  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{Fe}$  ( $\pm 0.01$  mm/s),  $QS$  квадрупольное расщепление ( $\pm 0.02$  mm/s), определяемое уравнением (1) в парамагнитном режиме.  $W$  — ширина линии на полувысоте ( $\pm 0.06$  mm/s),  $A$  — площадь соответствующей компоненты (фактор заполнения железом) ( $\pm 0.03$  a.u.).

Component		$IS$ (mm/s)	$QS$ (mm/s)	$W$ (mm/s)	$A$ (a.u.)
s					
S1 ( $x=0.0125$ )	D1	0.367	1.96	0.24	0.20
	D2	0.355	1.14	0.25	0.35
	D3	0.359	0.92	0.28	0.28
	D4	0.369	0.31	0.33	0.17
S2 ( $x=0.025$ )	D1	0.371	1.95	0.27	0.20
	D2	0.354	1.14	0.28	0.35
	D3	0.363	0.90	0.29	0.32
	D4	0.384	0.45	0.32	0.13
S3 ( $x=0.05$ )	D1	0.370	1.94	0.29	0.19
	D2	0.353	1.14	0.30	0.38
	D3	0.366	0.90	0.28	0.33
	D4	0.386	0.52	0.27	0.10
S4 ( $x=0.1$ )	D1	0.371	1.92	0.33	0.19
	D2	0.354	1.17	0.32	0.38
	D3	0.366	0.90	0.28	0.35
	D4	0.380	0.57	0.22	0.08
$\text{Co}_2\text{FeBO}_5$	D1	0.40	1.92	0.36	0.10
	D2	0.37	1.11	0.36	0.55
	D3	0.38	0.90	0.27	0.24
	D4	0.40	0.62	0.27	0.11



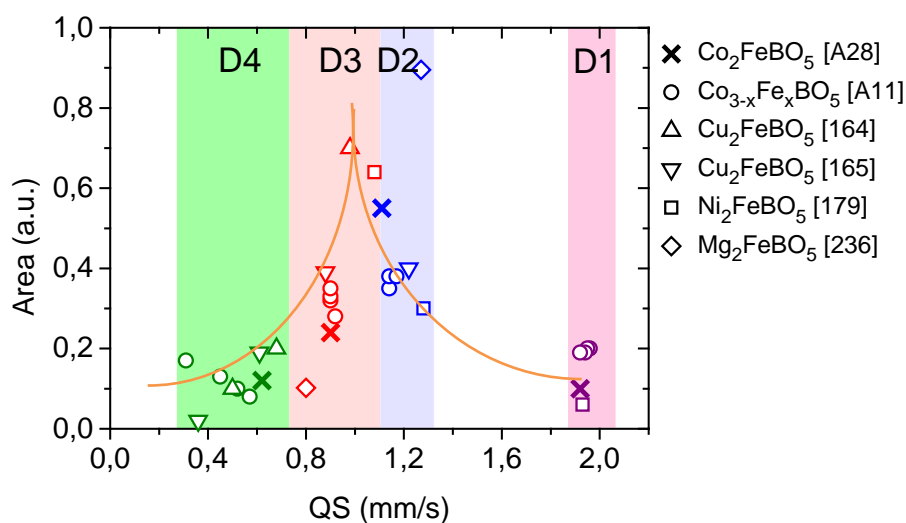


Рисунок 3.29 Площадь спектральных компонент ( $Area$ ) для различных квадрупольных расщеплений ( $QS$ ), полученных в Fe-содержащих людвигитах. Все данные соответствуют парамагнитному режиму ( $T = 300$  K). Цветом выделены интервалы квадрупольных расщеплений, соответствующих дублетам D1, D2, D3 и D4. Сплошная линия, проведенная «на глаз», показывает склонность ионов  $Fe^{3+}$  к заполнению мессбауэровских позиций D2 и D3.

Обращает на себя внимание большая величина квадрупольного расщепления  $QS1$ , которая свидетельствует о том, что ионы  $Fe^{3+}$  находятся в сильно искаженном октаэдре. Эта величина сравнима с  $QS = 1.89-2.06$  mm/s, найденном в железных эпидотах  $A_2Me_3Si_3O_{12}OH$ , где  $A^{2+}=Ca, Sr$  и  $Me^{3+}=Al, Fe, Mn$  [340]. В этих материалах ионы  $Fe^{3+}$  в HS состоянии занимают сильно искаженную октаэдрическую позицию. Как показали кластерные расчеты молекулярных орбиталей в приближении локальной спиновой плотности, в эпидотах наибольший вклад в ГЭП происходит от валентных электронов и обусловлен анизотропией электронной оболочки  $Fe(3d)$ , что приводит к резкому возрастанию величины квадрупольного расщепления.

Дополнительно, для состава  $Co_2FeBO_5$  были выполнены температурные измерения эффекта Мессбауэра. Изомерный сдвиг  $IS$  и квадрупольное расщепление  $QS$ , рассчитанные для всех четырех спектральных компонент в

парамагнитной фазе, представлены на Рисунке 3.30 как функции температуры. Температурное поведение изомерного сдвига всех компонент согласуется с эффектом Доплера второго порядка. Температурно-независимое поведение квадрупольного расщепления свидетельствует о том, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (HS) с конфигурацией  $d^5$ , находящиеся в поле октаэдрической симметрии, не испытывают трансформаций кристаллической структуры или локального атомного окружения.

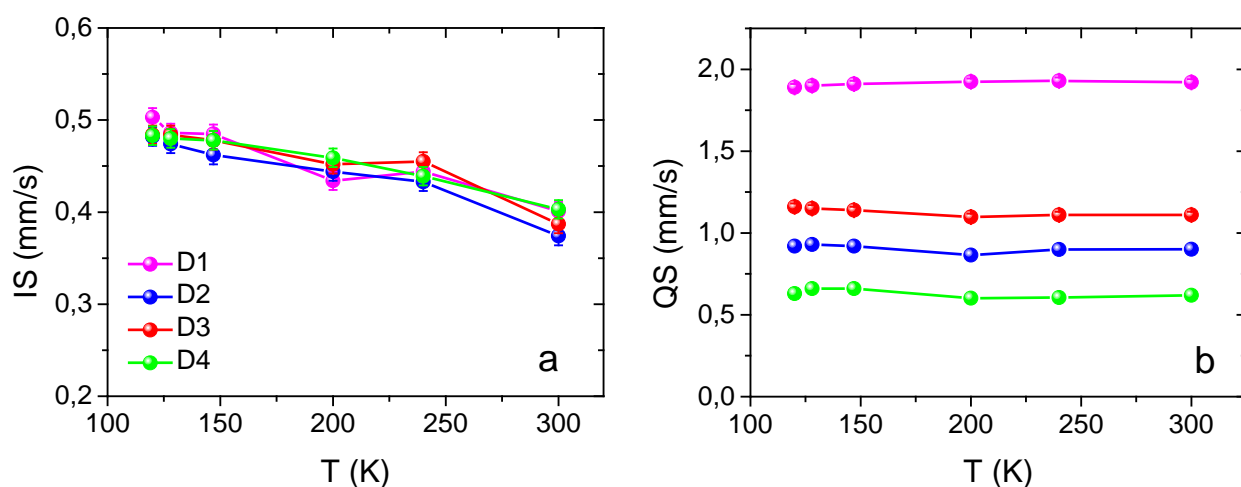


Рисунок 3.30 Температурные зависимости изомерного сдвига (a) и квадрупольного расщепления (b) для  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

Анализ магнитных мессбауэровских спектров удобно начать с наименьшей температуры, достигнутой в эксперименте ( $T = 4.2$  К). При этой температуре линии поглощения резкие и хорошо разрешены (Рисунок 3.31a). Профиль спектра по-прежнему предполагает четыре компоненты для адекватной подгонки данных (Таблица 3.11.). Анализ с точки зрения функции распределения магнитных сверхтонких полей обнаруживает признаки расщепления на отдельные компоненты. Кривая  $P(H_{\text{hf}})$ , полученная при 4.2 К, имеет четыре разрешенных максимума в интервале 480-550 кОе и небольшие вклады от других распределений (Рисунок 3.31b). Величины изомерных сдвигов  $IS_1$ ,  $IS_2$ ,  $IS_3$  и  $IS_4$ , хоть и возрастают  $\sim 0.5$  mm/s, находятся в диапазоне, характерном для высокоспинового иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, спектр может быть разумно

аппроксимирован четырьмя секстетами с близкими значениями изомерных сдвигов  $IS$ , но разными значениями сверхтонких полей  $H_{\text{hf}}$ : 517 (S1), 528 (S2), 512 (S3) и 474 (S4)  $\pm 10$  кОе. Эти значения типичны для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии и хорошо согласуются с величинами 488 кОе (Доувалис и др. [117]) и  $\sim 500$  кОе (Ларреа и др. [118]), наблюдаемыми в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  для локализованного состояния  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции М4, а также с величинами 468 кОе (Континентино и др. [164]), 510 кОе (Фернандес и др. [179]) и 451 кОе (Виденманн и др. [236]) найденными для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{FeVO}_5$ , соответственно. Средняя величина сверхтонкого поля  $\langle H_{\text{hf}}(4.2 \text{ K}) \rangle \approx 508$  кОе в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  составляет  $\sim 90\%$  от значения, наблюдаемого в  $\text{FeVO}_3$  при той же температуре [341] и указывает на то, что система почти достигла полного магнитного насыщения.

Таблица 3.11 Параметры сверхтонкой структуры монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  при  $T = 4.2$  К.  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{Fe}$  ( $\pm 0.01$  мм/с).  $H_{\text{hf}}$  – сверхтонкое поле ( $\pm 10$  кОе).  $2\varepsilon$  – квадрупольное расщепление ( $\pm 0.02$  мм/с), определяемое уравнением 3.15 в магнитной фазе.  $W$  — ширина линии на полувысоте ( $\pm 0.06$  мм/с).  $A$  — площадь соответствующей компоненты (фактор заполнения железом) ( $\pm 0.03$  а.у.).

Components	$IS$ (мм/с)	$2\varepsilon$ , (мм/с)	$H_{\text{hf}}$ (кОе)	$W$ (мм/с)	$A$ (а.у.)
S1	0.53	1.79	517	0.35	0.26
S2	0.52	0.28	528	0.41	0.31
S3	0.50	0.43	512	0.43	0.32
S4	0.47	-1.85	474	0.88	0.12

Все компоненты претерпевают магнитное расщепление в диапазоне 114 - 120 К (Рисунок 3.32 и Таблица 7.2.13). Вблизи температуры магнитного перехода ширина линий мёссбауэровских спектров ( $W$ ) возрастает. Уширение внешних

линий (1-6) становится значительно больше, чем внутренних (3-4). Примечательно, что спектры даже при 80 К, т. е. значительно ниже  $T_{N1}$ , остаются такими же широкими. В промежуточной области температур реальная картина распределения  $H_{hf}$  сложна, и четыре компонента не определяются однозначно. Это может быть связано с неравномерным окружением катионов Fe в решетке людовигита. Кроме того, возможно проявление магнитных фрустраций вследствие конкурирующих обменных взаимодействий, которые мессбауэровская спектроскопия чувствует как уширение линии. Мы наблюдали значительное снижение скорости записи спектров в промежуточном интервале температур, что, скорее всего, связано с уширением линий при широком распределении  $H_{hf}$ , когда интенсивность размывается по большому диапазону скоростей и увеличивается время, требуемое для набора данных.

Температурная зависимость среднего сверхтонкого поля  $\langle H_{hf} \rangle$  показана на Рисунке 3.31с. Там же приведена зависимость  $H_{hf}$  для ионов  $Fe^{3+}$ , занимающих позицию М4 в  $Fe_3VO_5$  [117]. Оба соединения демонстрируют близкие величины сверхтонких полей при  $T = 4.2$  К и быстрое уменьшение  $H_{hf}$  в диапазоне  $T = 115 - 120$  К, свидетельствующее о возникновении магнитного упорядочения на ядрах железа. Для  $Co_2FeVO_5$  температура магнитного перехода, полученная с помощью модели скейлинга  $T_{N1} = 117 \pm 1$  К. Это значение хорошо коррелирует с температурой магнитного фазового перехода, установленного в данном образце по измерениям теплоемкости ( $T_N = 117$  К [150]). Однако, есть отличительная черта поведения двух материалов. В отличие от  $Fe_3VO_5$ , сверхтонкое поле в  $Co_2FeVO_5$  не испытывает скачка в точке магнитного перехода при  $T_{N2} = 70$  К. Как будет показано в Главе 3.2.2 эта температура соответствует резкому возрастанию магнитного момента вдоль  $b$ -оси и связана со спин-ориентационным переходом. Отсутствие низкотемпературной аномалии на температурной зависимости  $H_{hf}(T)$  ранее сообщалось для  $Ni_2FeVO_5$  и было приписано независимому упорядочению магнитных подсистем  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  [179].

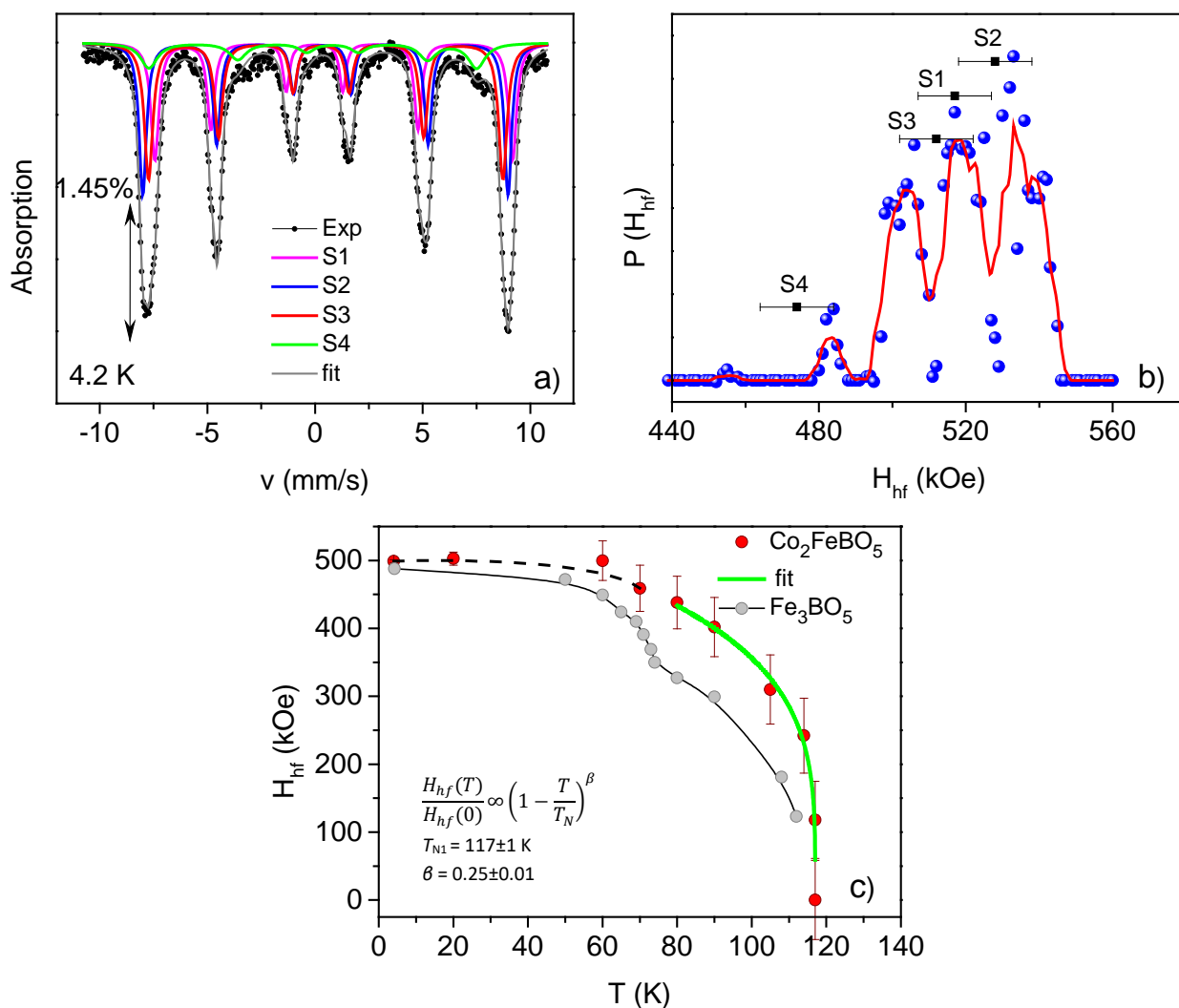


Рисунок 3.31 Мессбауэровский спектр  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  при  $T = 4.2$  К. Сплошные линии S1, S2, S3 и S4 - рассчитанные компоненты спектра. Шкала поглощения указана в %. b) Распределение сверхтонких полей с четырьмя выраженными максимумами в интервале 450—550 кОе. Полученные значения сверхтонких полей показаны квадратными символами с полосой погрешности. Сплошная красная линия — кривая в результате усреднения по трем точкам. c) Температурная зависимость среднего сверхтонкого поля  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ . Зеленая сплошная линия – обработка по модели скейлинга. Пунктирная линия проведена «на глаз». Данные для  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  взяты из работы [117]. На вставке: параметры обработки по модели скейлинга.

Учитывая новые данные о кристаллической и магнитной структурах, можно высказать предположение, что монотонное изменение сверхтонкого поля в диапазоне температур ниже  $T_{N1}$ , вызвано тем, что слои кобальта связываются друг

с другом посредством сильной магнитной связи через ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , находящиеся в межслоевом пространстве. Вероятно, эта связь достаточно сильная, чтобы обеспечить стабильную магнитную конфигурацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до самых низких температур.

В магнитоупорядоченной фазе квадрупольные расщепления  $QS1-QS4$   $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  обнаруживают высокую чувствительность к температуре (Таблицы 3.10 и 3.11). При 4.2 К квадрупольное расщепление для компонент S2 и S3 показывает редукцию, а для компоненты S4 становится отрицательным. В парамагнитной фазе квадрупольное расщепление определяется соотношением

$$QS = \frac{1}{2} |eQV_{zz}| \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (3.14)$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном состоянии,  $V_{zz}$  — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП),  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  — параметр асимметрии, описывающий отклонение от аксиальной симметрии. Численный коэффициент, обусловленный этим параметром, равен 1 для аксиально симметричного ГЭП ( $\eta = 0.0$ ) и 1.15 для максимально асимметричного ГЭП ( $\eta = 1.0$ ). В парамагнитной фазе знак  $V_{zz}$  и, следовательно,  $QS$  не может быть определен, так как интенсивности двух составляющих дублета одинаковы при измерении на порошке. С другой стороны, в магнитоупорядоченной фазе квадрупольное расщепление зависит от направления сверхтонкого поля относительно главной компоненты тензора ГЭП:

$$2\varepsilon = \frac{1}{2} eQV_{zz} \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (3.15)$$

где  $\theta$  - это угол между направлениями  $H_{\text{hf}}$  и  $V_{zz}$ .

Маловероятно, что при понижении температуры имеет место серьезное изменение локальной симметрии октаэдрической координации, поэтому наблюдаемые изменения величин квадрупольных расщеплений  $QS1 - QS4$ , скорее всего, связаны с угловым множителем  $3\cos^2\theta - 1$ . Интерпретация параметра квадрупольного расщепления в магнитоупорядоченной фазе требует знания кристаллической структуры и угла  $\theta$ . Этот вопрос адресован теоретическому расчету, результаты которого приведены в Разделе 3.2.6.

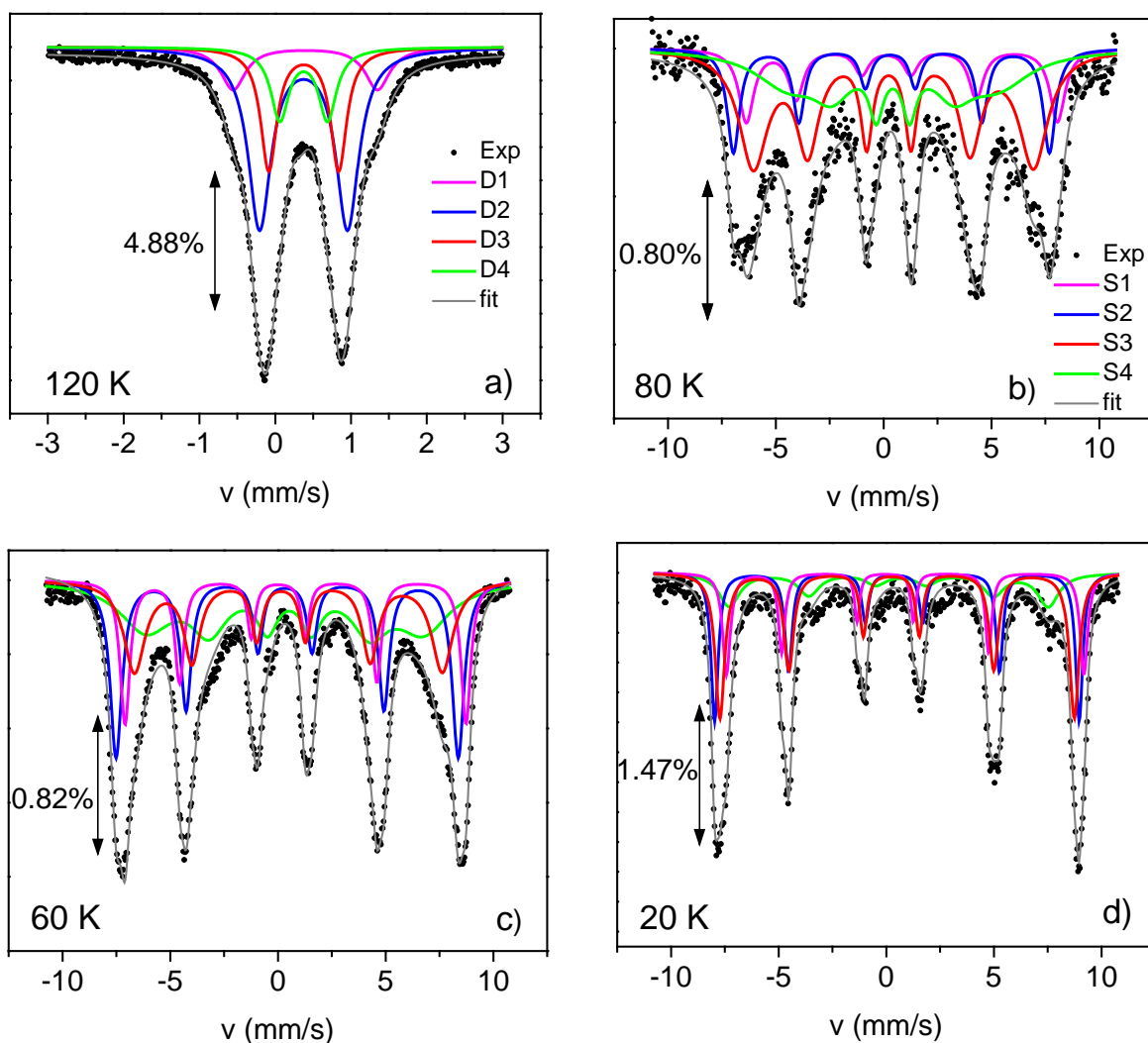


Рисунок 3.32 Мессбауэровские спектры людвигита  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , измеренные при 120 К (а), 80 К (б), 60 К (с) и 20 К (д). Цветные линии показывают различные спектральные компоненты. Шкала поглощения указана в %.

Опираясь на мессбауэровские спектроскопические исследования можно заключить, что в твердых растворах  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ) ионы железа находятся в высокоспиновом трехвалентном состоянии и демонстрируют выраженное предпочтение к заполнению кристаллографических позиций. С понижением температуры в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  происходит магнитное расщепление спектральных компонент при  $T_N=117$  К [A11, A19, A28].

### 3.2.3. Магнитные свойства

Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  измеренные в поле 50 кОе для трех ортогональных направлений внешнего магнитного поля показаны на Рисунке 3.33. Видна сильная магнитная анизотропия, очевидно унаследованная от  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и связанная с присутствием ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Во всем интервале температур намагниченность вдоль  $b$ -оси значительно превосходит таковую в двух других кристаллографических направлениях. При понижении температуры на кривой  $M(T)$ , измеренной вдоль  $a$ -оси, отчетливо проявляется аномалия вблизи  $T_{N1} = 110$  К, которая переходит в «плечо» намагниченности при  $T_2 = 70$  К. Ниже этой температуры намагниченность быстро уменьшается. Кривая  $M(T)$ , измеренная вдоль  $b$ -оси, напротив, не обнаруживает высокотемпературной аномалии при  $T_{N1}$ , но при этом, показывает быстрый рост вблизи  $T_2$ , что характерно для соединений с ферромагнитной компонентой. Кривая намагниченности в этом направлении имеет куполообразную форму и может быть связана как с установлением ферромагнитного порядка ( $P$ -тип аномалии согласно классификации Нееля [342, 343]), так и со спин-ориентационным переходом. Последнее подтверждается данными теплоемкости, опубликованным в работе [150], где переход при  $T_2$  сопровождается широким корреляционным максимумом, свойственным переходу первого рода. Наблюдение спин-ориентационного перехода при  $T_2$  также согласуется с результатами измерений динамической магнитной восприимчивости [150], которая обнаруживает смещение в зависимости от частоты переменного поля и может быть следствием движения стенок ферромагнитных доменов. Подобно  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , при низких температурах исследуемый образец демонстрирует чувствительность к протоколу измерений, а именно охлаждению в поле (FC) и без поля (ZFC), что свидетельствует о наличии в системе слабой магнитной связи, которую внешнее поле легко преодолевает.



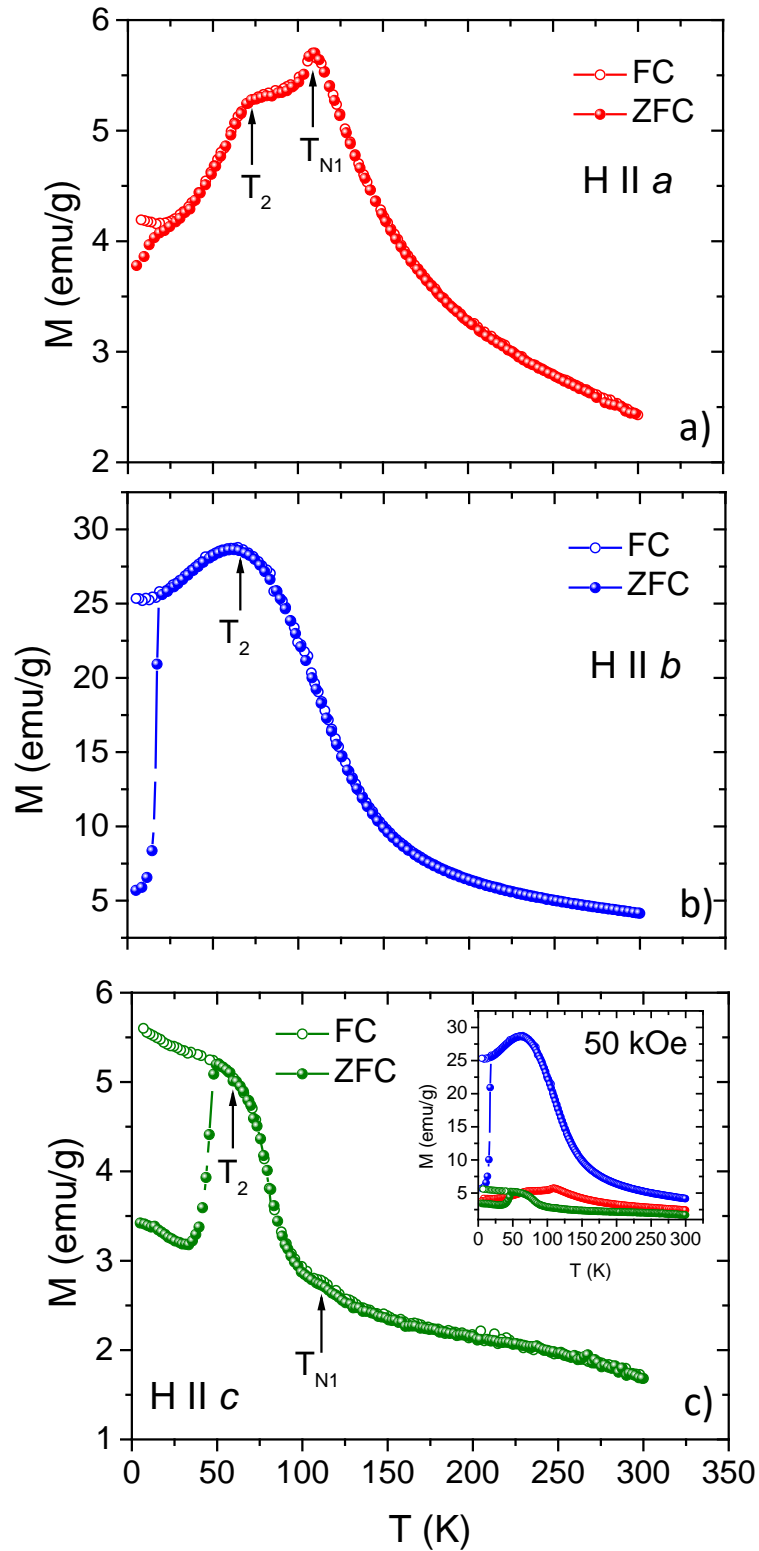


Рисунок 3.33 Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  измеренные в поле 50 kOe, направленном параллельно кристаллографическим осям  $a$  (a),  $b$  (b) и  $c$  (c). Стрелками показаны аномалии связанные с магнитными переходами. На вставке: сравнение кривых намагниченности в разных направлениях.

Заметим, что температура магнитного перехода  $T_{N1}$ , найденная из измерений статической намагниченности, близка по величине к температуре, при которой возникает магнитное расщепление мессбауэровских компонент ( $117 \pm 1$  К). Форма магнитной аномалии при  $T_{N1}$  и ее слабая интенсивность указывает на то, что при этой температуре магнитные моменты  $Fe^{3+}$  испытывают переход в антиферромагнитное состояние. Ранее, использование поликристаллических образцов не позволяли обнаружить AFM аномалию в измерениях намагниченности. Очевидно, что слабо-интенсивная магнитная аномалия, связанная с установлением 3D антиферромагнитного порядка «скрывается» на фоне растущего магнитного вклада вблизи  $T_2$ . Благодаря ориентационным измерениям намагниченности, выполненным в нашей работе, удалось наблюдать и идентифицировать антиферромагнитный переход и разрешить многолетнюю дискуссию о природе высокотемпературного магнитного перехода в Fe-содержащих людвигитах. Как оказалось, наблюдение перехода при  $T_{N1}$  возможно только при прецизионной ориентации внешнего магнитного поля параллельно  $a$ -оси. Этот экспериментальный факт объясняет отсутствие данной аномалии на кривой статической намагниченности  $M(T)$  доложенной в работе [150], где измерения были выполнены на случайно ориентированных кристаллах.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1} = H/M$  в поле 50 кОе представлены на Рисунке 3.34. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса  $\chi = C/(T-\theta)$ . Параметры подгонки приведены в Таблице 3.12. С понижением температуры ниже 200 К восприимчивость отклоняется от линейного тренда, что свидетельствует о растущих магнитных корреляциях. Отрицательная величина температуры Кюри-Вейсса  $\theta_{AV} = -137$  К указывает на преобладание обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Экспериментально значение константы Кюри-Вейсса  $C$  позволяет определить эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  и сравнить его со спиновым моментом

$$\mu_{eff} = \sqrt{2 \cdot \mu_{eff}^2(Co) + \mu_{eff}^2(Fe)} \quad (3.16)$$

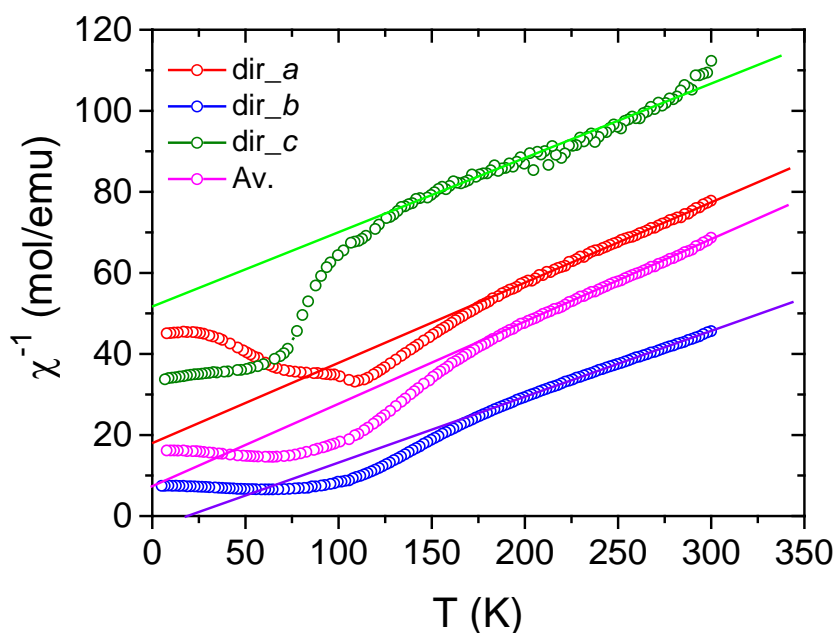


Рисунок 3.34 Обратная магнитная восприимчивость как функция температуры для различных направлений внешнего поля относительно кристаллографических осей. Символы - экспериментальные данные, сплошные линии – подгонка по закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16).

Таблица 3.12 Магнитные параметры  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

	C (emu·K/mol)	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ /f.u.)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ /ion)	
<i>a</i> -axis	$5.5 \pm 0.2$	$-96 \pm 1$	$6.6 \pm 0.2$	$3.8 \pm 0.1$	IMD
<i>b</i> -axis	$6.9 \pm 0.1$	$13 \pm 1$	$7.4 \pm 0.1$	$4.3 \pm 0.1$	EMD
<i>c</i> -axis	$7.4 \pm 0.3$	$-346 \pm 6$	$7.7 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.1$	HMD
Av.	$6.6 \pm 0.2$	$-137 \pm 1$	$7.3 \pm 0.1$	$4.2 \pm 0.1$	

Полагая высокоспиновое состояние обоих ионов  $S=5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и  $S=3/2$  ( $\text{Co}^{2+}$ ), величина  $\mu_{\text{eff}}$  равна  $8.06 \mu_{\text{B}}$ /f.u. или  $4.65 \mu_{\text{B}}$ /ion. Экспериментальный магнитный момент ( $7.3 \mu_{\text{B}}$ /f.u. или  $4.21 \mu_{\text{B}}$ /ion) незначительно редуцирован по сравнению со спиновым, что не связано с низкоспиновым состоянием какой-либо из подсистем. Так, месбауэровские исследования в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  четко указывают на высокоспиновое состояние  $\text{Fe}^{3+}$ . В свою очередь, низкоспиновое состояние  $\text{Co}^{2+}$  в

октаэдрическом кислородном окружении является экзотическим. Наблюдаемая редукция может быть приписана существованию магнитных корреляций ближнего порядка сохраняющихся до температур значительно превышающих  $T_{N1}$ .

Полевые зависимости намагниченности, измеренные как выше, так и ниже  $T_{N1}$  приведены на Рисунке 3.35. Различное магнитное поведение отражает анизотропию намагниченности монокристалла. Так, при направлении внешнего магнитного поля вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$  изотермы намагниченности показывают почти линейное поведение с нулевой остаточной намагниченностью (отклонение от линейности вдоль  $c$ -оси вызвано недостаточной прецизионностью ориентации внешнего поля). Такое поведение отвечает антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов. Отсутствие аномалий, связанных с переориентацией магнитных моментов (спин-флоп переход) указывает на то, что в этих кристаллографических направлениях спиновая компонента намагниченности упорядочена перпендикулярно магнитному полю. Об этом также свидетельствует сравнение величин магнитной восприимчивости: при  $T = 30$  К  $\chi_{AFM}^a \approx \chi_{AFM}^c = 0.022 \pm 0.001$  emu/mol,  $\chi_{AFM}^b = 0.040 \pm 0.001$  emu/mol. Изотерма намагниченности вдоль  $b$ -оси представляет собой петлю гистерезиса начиная с  $T = 30$  К. Ниже этой температуры внешнее магнитное поле в 50 кОе недостаточно, чтобы наблюдать полный цикл намагничивания, указывая на то, что коэрцитивное поле больше приложенного внешнего поля. Форма петли свидетельствует о суперпозиции ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов.

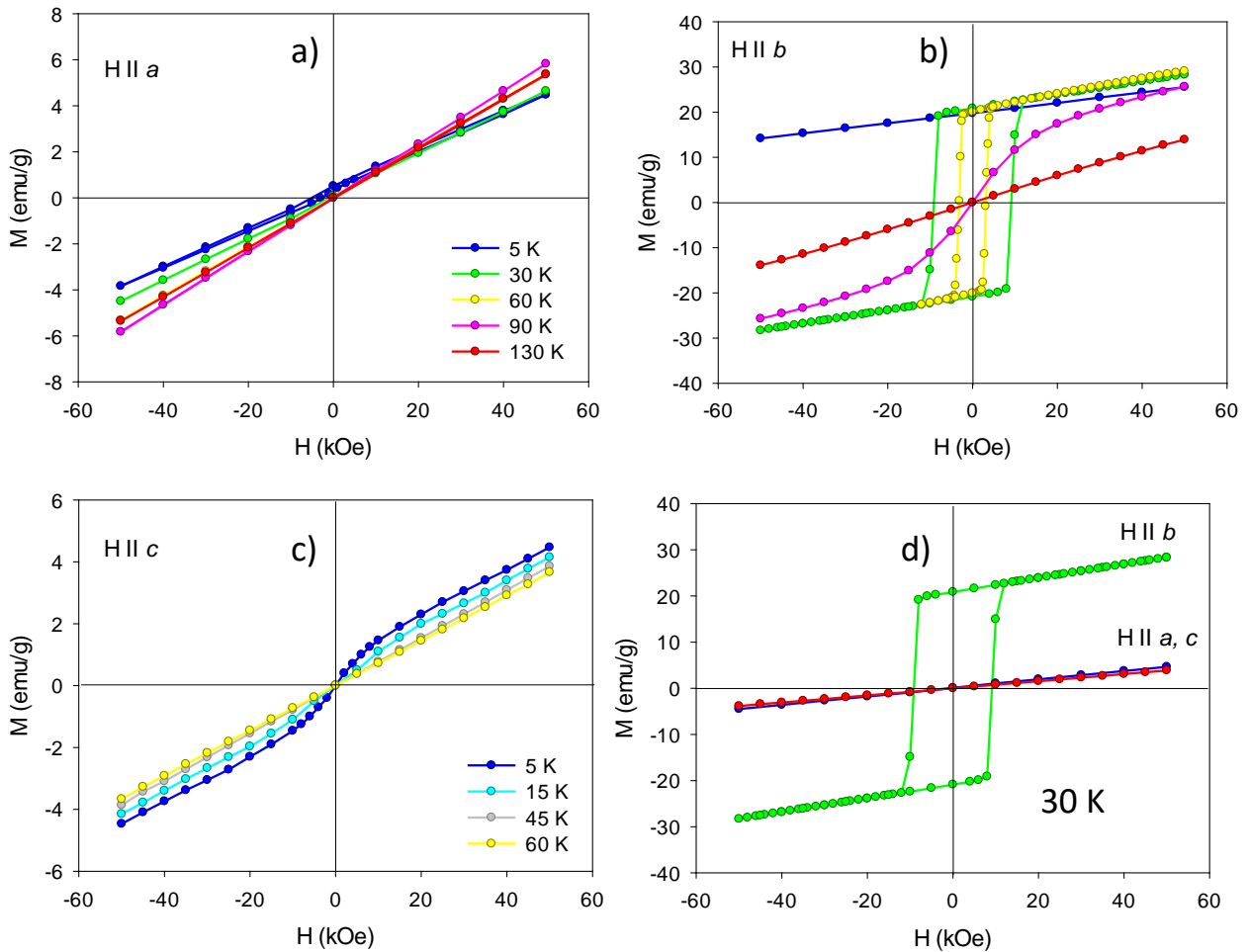


Рисунок 3.35 Полевые зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , измеренные в широком интервале температур для внешнего поля направленного параллельно  $a$ ,  $b$  и  $c$ -оси (а-с), а также сравнение кривых  $M(H)$  при  $T=30$  К.

Динамическая магнитная восприимчивость измерена на монокристалле  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ , формула которого была уточнена с помощью рентгеноструктурных измерений. Экспериментально формирование антиферромагнитного состояния в нем проявляется как слабая аномалия при  $T_{N1} = 115$  К на температурной зависимости реальной части магнитной восприимчивости (Рисунок 3.36). Интенсивный пик при  $T_2 = 70$  К обнаруживает частотную зависимость и смещается в область высоких температур при увеличении частоты переменного поля. Тот факт, что  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  демонстрирует магнитное поведение весьма похожее на  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  указывает на то, что исследуемый образец имеет номинальный состав близкий к  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Возможная причина - это неточность определения

концентрации атомов Co и Fe, которые, как известно, имеют перекрывающиеся функции рассеяния и, уточнение которых по факторам заполнения неэквивалентных позиций, связано с неопределенностью. Измерения эффекта Мессбауэра на данном образце показали, что все четыре спектральные компоненты, связанные с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , аналогично  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , испытывают расщепление линий при  $T_{\text{N1}}=110\text{ K}$  [A25].

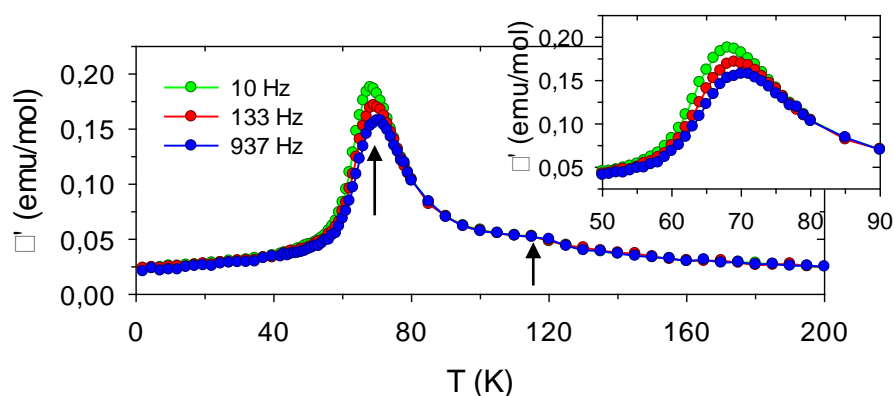


Рисунок 3.36 Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ . Стрелками показаны магнитные переходы.

Ввиду сильной чувствительности магнитного сигнала к ориентации внешнего поля относительно  $b$ -оси и с целью избежать данного «паразитного» вклада в других направлениях, были проведены измерения намагниченности с применением гониометра. Предварительно ориентированный с использованием рентгеновского дифрактометра монокристалл помещался на немагнитный держатель таким образом, чтобы внешнее поле было перпендикулярно  $c$ -оси. Таким образом достигалось ориентация внешнего поля в плоскости  $ab$  (Рисунок 3.37) Далее, путем вращения образца вокруг  $c$ -оси, происходило изменение угла  $\theta_{\text{H}}$  между полем и направлением  $[010]$  от  $0$  до  $360^\circ$ . Опция вращающегося держателя образца позволяет измерять проекцию намагниченности вдоль направления поля, а высокая точность измерения угла  $\theta_{\text{H}}$  – проследить

трансформацию магнитного поведения при переходе от одного кристаллографического направления к другому.

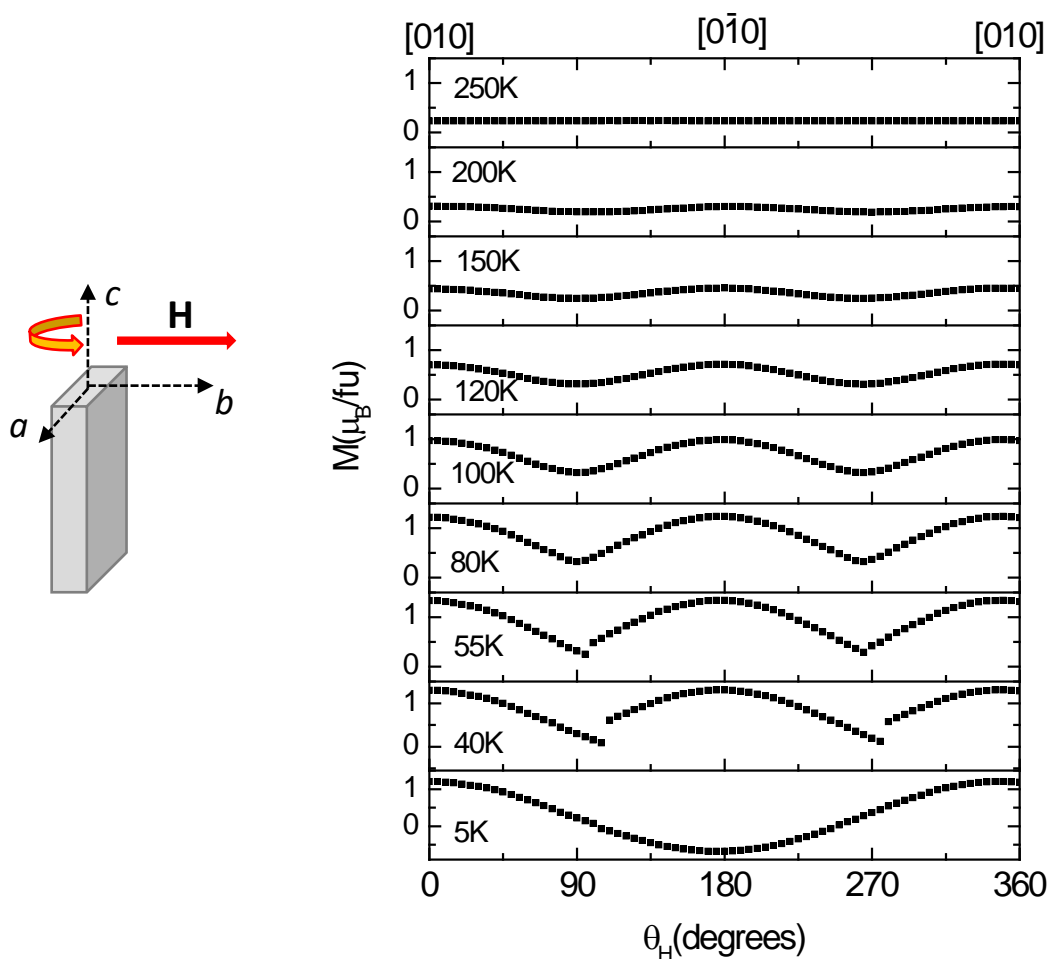


Рисунок 3.37 Схема эксперимента по магнитометрии вращения образца (слева) и проекция намагниченности  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  на направление приложенного поля при вращении вокруг  $c$ -оси,  $H = 50$  кОе (справа).

Основной характеристикой  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  является его высокая анизотропия. Направлением легкого намагничивания является  $b$ -ось  $[010]$ , о чем свидетельствует Рисунок 3.37, где показана проекция намагниченности  $M(\theta_H, T)$  при  $H = 50$  кОе, на направление приложенного поля при вращении вокруг оси  $c$ . При  $T = 5$  К анизотропия вдоль оси  $b$  настолько сильна, что намагниченность остается ориентированной вдоль этой оси при повороте на  $180^\circ$ , а  $M(\theta)$  аппроксимируется функцией косинуса, наложенной на постоянную антиферромагнитную составляющую. Это однозначно доказывает, что магнитная

анизотропия кристалла - типа «легкая ось» ( $b$ -ось), и означает, что при данных поле и температуре кристалл находится в насыщенном однодоменном состоянии. При повышении температуры анизотропия уменьшается, так, что выше определенной температуры приложенное постоянное поле способно индуцировать перемагничивание с направления  $[010]$  на направление  $[0\bar{1}0]$  (Рисунок 3.37).

Перемагничивание происходит очень резко, т.е. влияние составляющей поля, перпендикулярной оси  $b$ , обратимо, но очень мало и остается таковым до перемагничивания, тогда как переориентация намагниченности в направлении  $b$  необратимый процесс. Составляющая поля, параллельная оси  $b$ , вызывает перемагничивание, когда  $H \cos \theta_H \approx H_C^b$ , где  $H_C^b$  — коэрцитивное поле в направлении  $b$ . Такое поведение характерно для систем, в которых коэрцитивное поле значительно слабее поля анизотропии. Перемагничивание происходит за счет появления и смещения доменных стенок внутри образца. Примечательно, что анизотропия остается видимой выше  $T_{N2}$  и  $T_{N1}$ . Коэрцитивные поля при 20, 30 и 40 К можно определить по углу поворота приложенного поля (пример для  $T = 40$  К приведен на Рисунке 3.38). Получены следующие значения  $H_C^b$ : 44, 22 и 13 кОе при 20, 30 и 40 К соответственно. Как будет показано ниже, эти значения аналогичны значениям, полученным из реальных петель гистерезиса.

Циклы гистерезиса  $M(H)$  были измерены при нескольких температурах в интервале  $70 < T < 115$  К в направлениях  $b$ - и  $c$ - осей (Рисунок 3.39). В направлении  $c$  материал ведет себя как антиферромагнетик с линейной кривой намагничивания при всех измеренных температурах. Магнитные моменты полностью компенсируются по  $c$ -оси. Напротив, в направлении  $b$  цикл гистерезиса ниже  $T_{N1}=115$  К показывает увеличение намагниченности, что указывает на то, что уже ниже этой температуры компенсация нарушается. Ниже  $T_2$  петля гистерезиса открывается, свидетельствуя о существовании ферро- или ферримагнитной компоненты. Обе кривые стремятся к одному и тому же высокополевому пределу, показывая, что нескомпенсированная магнитная подрешетка уже дает вклад в намагниченность в области  $T_2 < T < T_{N1}$ , но является



магнито неупорядоченной и ее поведение определяется поляризацией со стороны упорядоченной подрешетки.

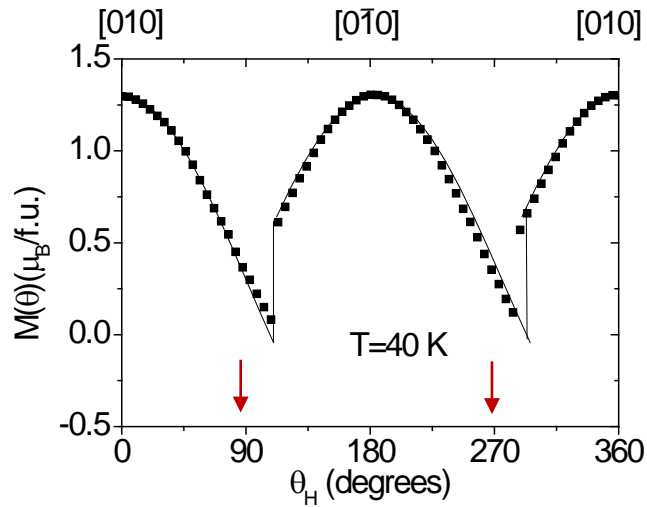


Рисунок 3.38 Проекция намагниченности  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  на направление приложенного поля при вращении вокруг оси  $c$  при  $T=40$  К. Стрелками показана реверс магнитного момента при  $110^\circ$  и  $288^\circ$ .

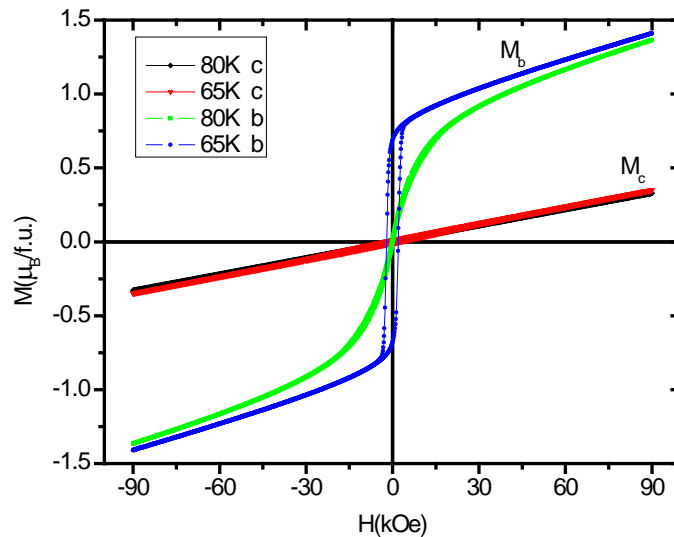


Рисунок 3.39 Изотермы намагниченности  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ , измеренные в интервале  $T_2 < T < T_{N1}$  для внешнего поля, направленного вдоль осей  $b$  и  $c$ .

Коэрцитивное поле резко возрастает с понижением температуры (Рисунок 3.40, 3.41) и достигает величины  $H_C^b = 90$  кОе при  $T = 10$  К. Ниже этой температуры коэрцитивное поле становится больше, чем максимальное приложенное поле 90 кОе в нашей установке. Из сравнения коэрцитивных полей образцов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  вдоль их EMD становится очевидным сильное увеличение  $H_C^b(T)$  при замещении Co на Fe (Рисунке 3.41). Так при  $T = 30$  К, отношение  $H_C^b$  для  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  составляет  $\sim 87$  и  $65$ , соответственно. Для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$   $H_C(T)$  в направлении  $b$  увеличивается только ниже 10 К, в то время как для Fe-замещенных соединений  $H_C$  увеличивается при понижении температуры сразу ниже  $T_2$  и следует экспоненциальной зависимости (уравнение 3.3), ранее найденной для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Оценка величины  $H_C(T = 0)$  для  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  дает значения  $\sim 96$  кОе и  $160$  кОе, соответственно. Таким образом, есть основания полагать, что сильная 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.

На чрезвычайно высокую коэрцитивность накладывается AFM компонента, которая выражается в отсутствии насыщения и линейной зависимости намагниченности при высоких полях. В результате, высокополевые ветви  $M(H)$  имеют положительный наклон  $\chi_{\text{AFM}}$ . Остаточная намагниченность  $M_r$  почти не зависит от  $T$  при низких температурах. Наблюдаемое поведение характерно для нескомпенсированного антиферромагнетика или ферримагнетика. Значения остаточной намагниченности  $M_r$  и постоянной восприимчивости  $\chi_{\text{AFM}}$ , определенные из петель гистерезиса приведены в Таблице 3.13 вместе с данными, полученными для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ . Значения  $\chi_{\text{AFM}}$  для данных соединений близки  $\chi_{\text{AFM}} \approx 0.03$  emu/mol и указывают на то, что в исследуемых людовгитах имеется несколько подрешеток, связанных антиферромагнитным взаимодействием с неполной компенсацией магнитного момента. Температура

Кюри-Вейсса прогрессивно растет по модулю и становится отрицательной при замещении ионов Co ионами Fe, что является признаком усиления антиферромагнитных взаимодействий в системе. Трансформация магнитной структуры находит отражение в резком уменьшении остаточной намагниченности, свидетельствуя о компенсации магнитных моментов вдоль  $b$ -оси, вызванной замещением.

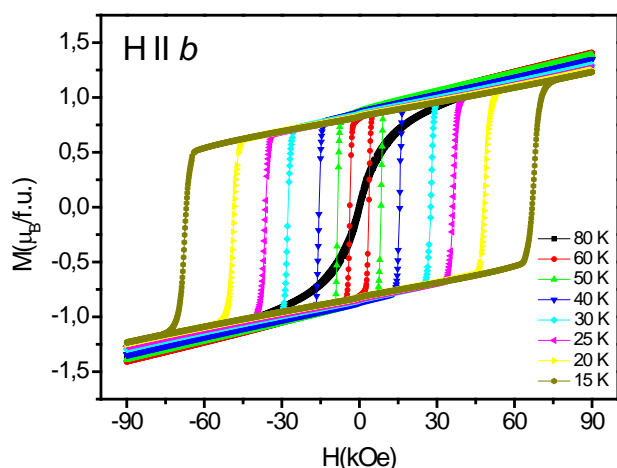


Рисунок 3.40 Изотермы намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$ , измеренные в интервале  $T < T_{N1}$  при ориентации внешнего поля вдоль оси  $b$ .

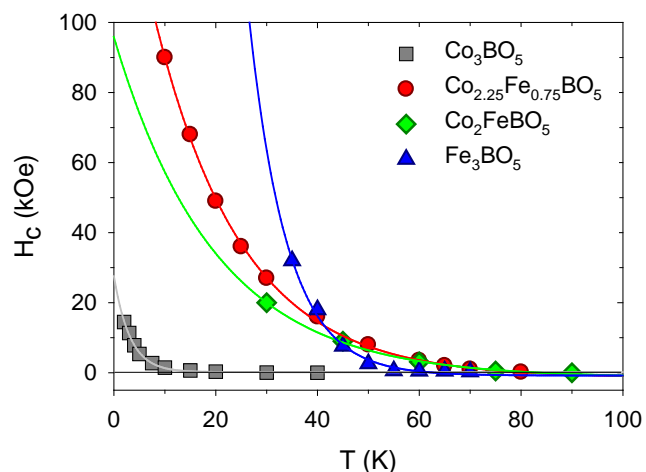


Рисунок 3.41 Температурные зависимости коэрцитивного поля монокристаллов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $x=0.0, 0.75, 1.0, 3.0$ ) в направлении легкого намагничивания. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация зависимостью 3.2.

Как видно из Рисунка 3.42 при приложении внешнего поля под углом  $\theta_H$  к направлению  $b$  коэрцитивное поле возрастает по закону Кондорского  $\sim 1/\cos\theta_H$  [303]. Такая же зависимость была найдена ранее для  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  (Раздел 3.1.2). При низких температурах зависимость  $M(\theta_H)$  удовлетворительно аппроксимируется выражением 3.2. Как упоминалось выше, такая угловая зависимость

коэрцитивного поля характерна для материалов, в которых поле магнитной анизотропии превышает коэрцитивное поле ( $H_A > H_C$ ).

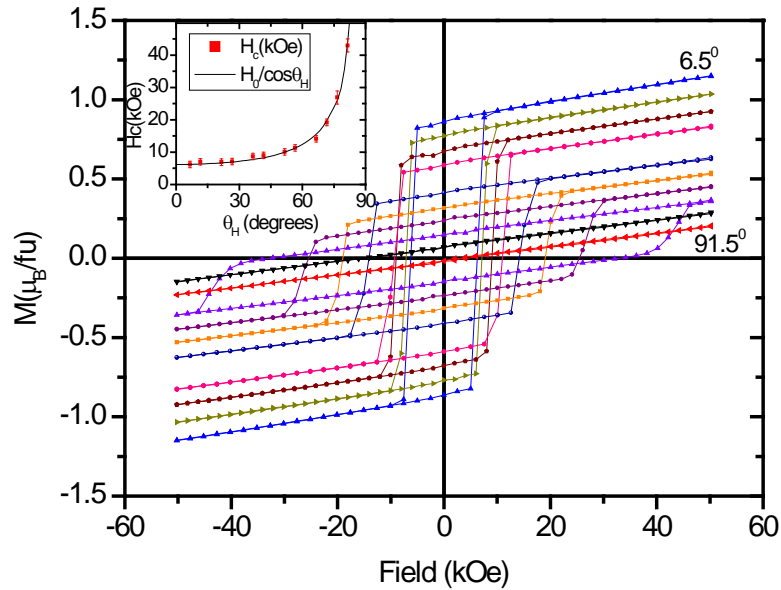


Рисунок 3.42 Циклы гистерезиса намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  при  $T = 50$  К в зависимости от угла вращения в плоскости  $ab$ . Указаны крайние значения  $\theta_H$ . На вставке показано изменение  $H_C$  в соответствии с функцией  $1/\cos\theta_H$ .

Поскольку мы имеем дело с системой замещения, в которой может присутствовать множество дефектов, закрепленные доменные стенки могут быть причиной коэрцитивного поля. Коэрцитивное поле в направлении  $b$ , обусловленное механизмом создания и движения  $180^\circ$  доменных стенок при переключении внешнего поля определяется как

$$H_C^b(\theta_H) = \frac{\gamma}{\cos\theta_H l M_r}, \quad (3.17)$$

где  $\gamma$  – энергия доменной стенки,  $l$  – среднее расстояние дефект-дефект. Температурная зависимость коэрцитивного поля входит через зависимость энергии стенки от константы анизотропии  $K_1$

$$\gamma \propto \sqrt{AK_1} \quad (3.18)$$

где коэффициент  $A$  пропорционален обменной связи [344]. При температуре  $T = 10$  К и  $\theta_H = 0$   $H_C^b M_r = \gamma/l = 8.73 \cdot 10^6$  и  $7.46 \cdot 10^5$   $\text{G}^2$  для  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,

соответственно. Т.е. на один порядок величины больше при замещении Co на Fe. Увеличение температуры магнитного перехода, также как и температуры Кюри-Вейсса, указывает на возрастание обменной энергии ( $A$ ), но этого недостаточно, чтобы объяснить наблюдаемое увеличение  $H_C$ . Если величина константы анизотропии  $K_1$  одинакова в обоих соединениях и связана с присутствием ионов  $Co^{2+}$  (одинаковая концентрация и распределение), то основная причина увеличения  $H_C$  – это увеличение числа дефектов при введении ионов  $Fe^{3+}$  в решетку, которые сильно понижают среднее расстояние  $l$ .

Таблица 3.13. Магнитные параметры для твердых растворов  $Co_{3-x}Fe_xVO_5$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0$ ) определенные по данным эффекта Мессбауэра, динамической магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$ , статической намагниченности  $M(T)$ ,  $M(H)$  и теплоемкости  $C(T)$ . Ссылки на другие работы отмечены верхним индексом. Результаты настоящей работы выделены жирным шрифтом.

	$x=0$	0.75	1.0	3.0
$T_{N1}$ (К)	<b>43, 42</b> <sup>[141]</sup>	<b>115</b>	<b>117, 117</b> <sup>[150]</sup>	<b>110, 112</b> <sup>[113]</sup>
$T_2$ (К)		<b>70</b>	<b>70, 70</b> <sup>[150]</sup>	<b>70, 70</b> <sup>[113]</sup>
$T_3$ (К)				<b>30, 40</b> <sup>[113]</sup>
$EMD$ ( $T < T_2$ )	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/f.u.$ )	<b>5.7, 7.2</b> <sup>[141]</sup>	<b>7.28</b>	<b>7.3, 7.53</b> <sup>[150]</sup>	<b>8.01, 9.34</b> <sup>[121]</sup>
$\mu_S$ ( $\mu_B/f.u.$ )	7.35 (HS $Co^{3+}$ )	7.89	8.06	9.11
	5.48 (LS $Co^{3+}$ )	7.5		
$\theta_C$ (К)	<b>+11, -25</b> <sup>[141]</sup>	<b>-69</b>	<b>-137, -82</b> <sup>[150]</sup>	<b>-436, -486</b> <sup>[121]</sup>
$M_r$ ( $\mu_B/f.u.$ )	<b>3.4, 1.8</b> <sup>[141]</sup>	<b>0.91</b>	<b>0.94, 0.48</b> <sup>[150]</sup>	<b>0.16, 0.1</b> <sup>[113]</sup>
$\chi_{AFM}$ (emu/mol)	<b>0.024</b>	<b>0.029</b>	<b>0.040,</b> 0.036 <sup>[150]</sup>	<b>0.026</b>

Важным экспериментальным наблюдением является резкое уменьшение магнитного момента в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  по сравнению с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Как отмечалось выше, такая ситуация может реализоваться при частичной компенсации магнитного момента одной (или нескольких) подрешеток при ферримагнитном упорядочении. Ферримагнетизм относится к случаю некомпенсированного антиферромагнетизма, поэтому, в теории молекулярного поля парциальные намагниченности неэквивалентных подрешеток  $a$  и  $b$  записываются в виде [342, 343]

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_a &= Ng\mu_B SB_s \left( \frac{g\mu_B S \mathbf{H}_a}{k_B T} \right) = Ng\mu_B SB_s \left( \frac{g\mu_B S n}{k_B T} (\alpha x_a \mathbf{M}_a + \varepsilon x_b \mathbf{M}_b) \right) \\ \mathbf{M}_b &= Ng\mu_B SB_s \left( \frac{g\mu_B S \mathbf{H}_b}{k_B T} \right) = Ng\mu_B SB_s \left( \frac{g\mu_B S n}{k_B T} (\beta x_b \mathbf{M}_b + \varepsilon x_a \mathbf{M}_a) \right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

где  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  – намагниченности подрешеток  $a$  и  $b$ , соответственно.  $\varepsilon = -1$  отражает антиферромагнитное упорядочение подрешеток,  $\mathbf{H}_a$  и  $\mathbf{H}_b$  – молекулярные поля, действующие на ионы этих подрешеток.  $x_a$  и  $x_b$  – относительные числа магнитных ионов, рассчитанные на одну молекулу,  $B_s$  – функция Бриллюэна,  $g$  и  $S$  –  $g$ -фактор и спин магнитного иона. Абсолютная величина результирующей намагниченности при условии коллинеарности векторов  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$

$$\mathbf{M}_s = |x_a \mathbf{M}_a - x_b \mathbf{M}_b| \quad (3.20)$$

Эти выводы теории Нееля можно качественно применить к анализу экспериментальной намагниченности замещенной системы  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $0.0 < x \leq 1.0$ ). Полагая, что основной вклад в намагниченность дают подрешетки, связанные с двухвалентной и трехвалентной подсистемами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и вклад последней определяется присутствием ионов LS  $\text{Co}^{3+}$  ( $x = 0$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $x = 1.0$ ), некомпенсированный магнитный момент на формульную единицу  $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{VO}_5$  равен

$$\mathbf{M}_r = \mu_B |g_{\text{Co}^{2+}} \cdot S_{\text{Co}^{2+}} + q \cdot [(1-x) \cdot g_{\text{Co}^{3+}} \cdot S_{\text{Co}^{3+}} + x \cdot g_{\text{Fe}^{3+}} \cdot S_{\text{Fe}^{3+}}]|, \quad (3.21)$$

где  $x$  — концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции М4,  $g_{\text{Co}^{2+}}$ ,  $g_{\text{Co}^{3+}}$ ,  $g_{\text{Fe}^{3+}}$  —  $g$ -факторы ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно.  $S_{\text{Co}^{2+}}$ ,  $S_{\text{Co}^{3+}}$  и  $S_{\text{Fe}^{3+}}$  — спиновые моменты

ионов,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $q$  — знак косвенного обменного взаимодействия между двухвалентной ( $\text{Co}^{2+}$ ) и трехвалентной ( $\text{Me}^{3+}=\text{Co}, \text{Fe}$ ) подсистемами. Коэффициент  $q$  равен -1 для антиферромагнитной обменной связи и +1 для ферромагнитной. В рамках этого приближения, значительный нескомпенсированный магнитный момент  $M_r$  незамещенного  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  составляет  $3 \mu_B/\text{f.u.}$ , если ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в LS-состоянии, а ионы  $\text{Co}^{2+}$  в HS-состоянии (полагаем  $g = 2$ ). При  $x > 0$  магнитный ион HS  $\text{Fe}^{3+}$ , замещая ион LS  $\text{Co}^{3+}$ , компенсирует магнитный момент ионов  $\text{Co}^{2+}$  и намагниченность  $M_r$  уменьшается. В  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  ( $x = 1.0$ ) полное замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  с магнитным моментом ( $M_{\text{Fe}} = g_{\text{Fe}^{3+}} \cdot S_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{HS}} = 5 \mu_B$ ), должно вызвать резкое уменьшение остаточной намагниченности, если магнитные моменты двухвалентной и трехвалентной подрешеток ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) имеют антипараллельную направленность (Рисунок 3.11). Экспериментально наблюдаемая редукция  $M_r$ , вызванная замещением, укладывается в это представление.

Таким образом, замещение немагнитного иона  $\text{Co}^{3+}$  магнито-активным  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к резкому возрастанию антиферромагнитных корреляций, проявляющееся в увеличении температуры магнитного фазового перехода (PM-AFM) и индуцирует появление спин-ориентационного перехода в ферримагнитное состояние (AFM-Ferri). Влияние двухвалентной подсистемы ( $\text{Co}^{2+}$ ) сохраняется и проявляется в сильной магнитной анизотропии с  $b$ - осью в качестве направления легкого намагничивания. Замещение вызывает резкий рост коэрцитивности [A5, A6, A27].

### 3.2.4. XANES/XMCD в $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$

Чтобы проверить сделанное выше предположение и с целью получения более полной информации о магнитных взаимодействиях в Fe- замещенных кобальтовых людовгитах, были измерены элементарно-селективные кривые намагничивания в монокристалле  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Измерения выполнены на  $K$ - крае Co и Fe.

Спектры XANES/XMCD, измеренные на Fe (*K*-крае) для  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  показаны на Рисунке 3.43 (соответствующие спектры на Co (*K*-крае) в деталях обсуждаются в Разделе 3.1.5). Вблизи  $\sim 7115$  eV наблюдается слабоинтенсивная предкраевая особенность, связанная с квадрупольным  $1s-3d(4p)$  переходом иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении. Основное поглощение наблюдается при  $\sim 7130$  eV и сопровождается доминирующим сигналом XMCD. Форма спектра XMCD отличается от наблюдаемой в борате  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [305] и имеет структуру, состоящую из четырех пиков: один отрицательный и три положительных. Интенсивность максимума при  $\sim 7120$  eV достигает 0.3%, что на порядок больше измеренного в редкоземельном ферроборате. Эта величина сравнима с амплитудой, полученной для железной фольги [344, 345] и свидетельствует о почти полном магнитном насыщении подрешетки Fe в  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ .

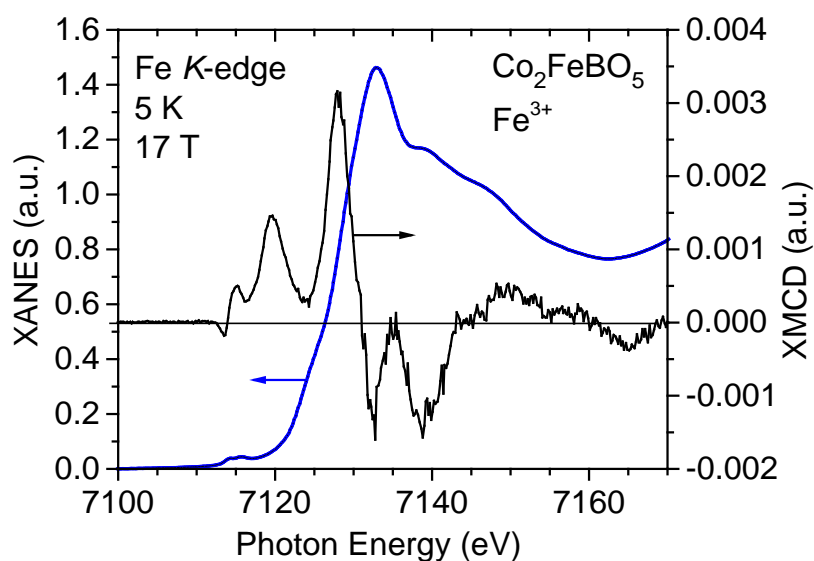


Рисунок 3.43 Нормализованные спектры XANES и XMCD измеренные на Fe *K*-крае в  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  при  $T = 5$  K и магнитном поле 17 T.

Важный результат заключается еще и в том, что элементно-селективные кривые намагниченности Co и Fe имеют формы петель гистерезиса с противоположными знаками (Рисунок 3.44). Петля гистерезиса, записанная на Fe (*K*-крае) имеет прямоугольную форму и намагниченность достигает насыщения в полях  $\sim 6$  T. В тоже время, петля XMCD(H), записанная на Co (*K*-крае),



обнаруживает наклон в высоких полях. Подобное поведение селективной намагниченности Co отражает наличие двух вкладов: ферромагнитного, ответственного за поведение в малых полях, и антиферромагнитного – за отсутствие насыщения в высокополевой области. Данное экспериментальное наблюдение подчеркивает ферромагнитное упорядочение магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Разнонаправленность петель гистерезиса четко указывает на антиферромагнитную связь между Co и Fe и согласуется с нашими предыдущими измерениями XMCD на краях  $L_{2,3}$  [A22].

В приближении теории среднего поля, это экспериментальное наблюдение может быть объяснено следующим образом: кроме внешнего магнитного поля  $H$ , определяющего ориентацию всех магнитных моментов в образце и задающего положительное направление, на магнитный момент иона Fe действуют два обменных поля  $H_{ex}^{Fe-Fe}$  и  $H_{ex}^{Fe-Co}$ , со стороны Fe и Co подрешеток, соответственно. Аналогичные вклады действуют на магнитный момент Co:  $H$ ,  $H_{ex}^{Co-Co}$ ,  $H_{ex}^{Co-Fe}$ . Тот факт, что намагниченность Co имеет одинаковую ориентацию как в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , так и в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  (Рисунок 3.12), т.е. положительную по отношению к приложенному полю  $H$ , свидетельствует о том, что в обоих соединениях магнитная подсистема  $\text{Co}^{2+}$  определяет поведение интегральной намагниченности. Увеличенное влияние вклада ионов Co в интегральную намагниченность можно объяснить наличием заметного орбитального момента  $m_L$  иона  $\text{Co}^{2+}$ , который лишь частично заморожен. При низких  $T$  ориентация  $m_L$  определяется как полем  $H$ , так и внутриатомной спин-орбитальной связью  $H_{LS}$ , которая согласно третьему правилу Хунда, способствует параллельному выравниванию орбитального ( $m_L$ ) и спинового ( $m_S$ ) моментов. При низких температурах, в магнитоупорядоченной фазе поле  $H_{ex}^{Fe-Co}$  стремится выровнять магнитные моменты Fe антипараллельно Co и, следовательно, внешнему полю. При таком направлении магнитных моментов, поддерживаемых магнитокристаллической анизотропией, происходит значительная компенсация магнитного момента вдоль  $b$ -оси ( $M_T=3.4 \mu_B/\text{f.u.}$  для  $x=0$  и  $\sim 1.0 \mu_B/\text{f.u.}$  для  $x=1.0$ ) (Рисунок 3.11 и уравнение 3.21).

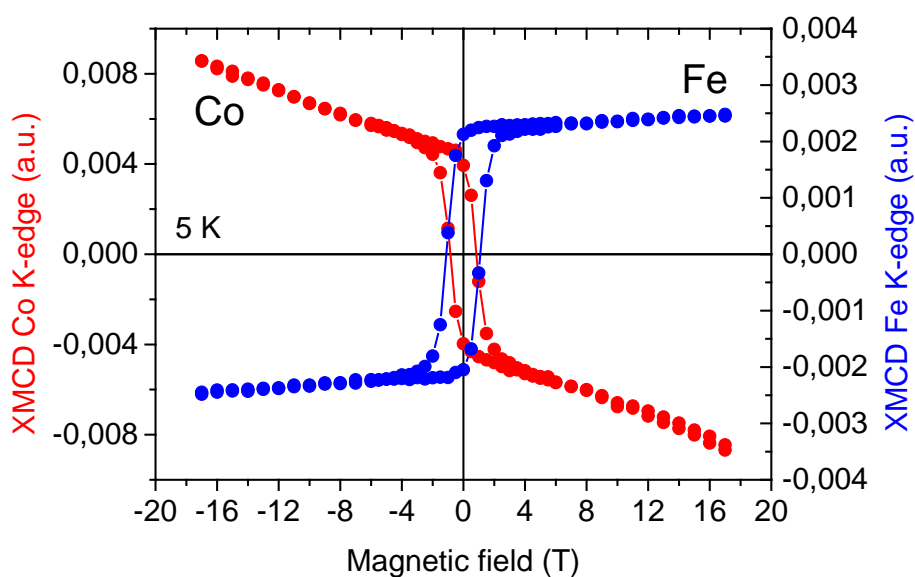


Рисунок 3.44 Кривые элементно-селективной намагниченности монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , измеренные на Co K- и Fe (K-) краях при  $T=5$  К в магнитном поле, приложенном параллельно EMD ( $b$ -ось).

Полученные результаты дают простое объяснение экспериментально наблюдаемому магнитному поведению  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и могут быть суммированы в форме следующих выводов: магнитные моменты Fe подрешетки упорядочены ферромагнитно и направлены противоположно намагниченности Co. Намагниченность Co является следствием суперпозиции двух вкладов: ферромагнитного и антиферромагнитного. В процессе намагничивания образца, вклад кобальтовой подрешетки доминирует и определяет намагниченность системы. Антипараллельное упорядочение спинов Fe и Co вызывает частичную компенсацию магнитного момента.

Измерения селективной намагниченности подчеркивают ключевую роль металлического иона на узле M4 в магнитном состоянии, поскольку заполнение именно данного узла приводит к модификации основного состояния системы. Магнетизм подрешетки  $\text{Co}^{2+}$  имеет большое сходство в обоих изоструктурных соединениях  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , а вклад трехвалентной подрешетки сильно зависит от сорта иона в позиции M4 ( $\text{Me}^{3+}=\text{Co}, \text{Fe}$ ). Этот вывод предполагает кардинальное изменение подхода к описанию магнитных свойств людвицитов,

которые надо рассматривать как две сильно связанные магнитные подсистемы  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$  [A27].

### 3.2.5. Электросопротивление

Измерение электросопротивления выполнены на монокристалле с номинальным составом  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$ . Полученные результаты в полной мере могут быть отнесены к  $Co_2FeVO_5$ , поскольку оба образца демонстрируют близкие параметры решетки, электронные и магнитные характеристики.

Сопротивление при комнатной температуре составляет  $\sim 10^6 \Omega \cdot cm$ . Во всем измеренном температурном интервале (190-360 К) образец демонстрирует монотонное изменение  $\rho(T)$  (Рисунок 3.45). При температурах  $T > 300$  К имеет место активационная проводимость, на что указывает линейный вид зависимости  $\ln\rho(T)$  от  $(1/T)$  (Рисунок 3.45b). Величина энергии активации  $E_a = 0.37 \pm 0.02$  eV (коэффициент линейной корреляции  $R = 0.996$ ) меньше, чем было найдено для незамещенного кобальтового людвигита  $Co_3VO_5$  (Таблица 3.14). Уменьшение энергии активации может быть вызвано изменением электронной структуры вблизи уровня Ферми под действием замещения.

При понижении температуры электросопротивление быстро возрастает и при  $T < 190$  К становится выше измерительного предела установки. Из чего можно заключить, что основное состояние  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$  является диэлектрическим. По мере понижения температуры экспериментальные данные прогрессивно отклоняются от линейной зависимости, указывая на изменения механизма электрической проводимости. По аналогии с  $Co_3VO_5$ , можно предположить, что в Fe-замещенном образце при низких температурах возникает кроссовер механизмов проводимости от активационного к прыжковому. Действительно, экспериментальные данные, представленные как  $\ln(\rho) \sim T^{-1/4}$ , показывают спрямление в широком температурном интервале (Рисунок 3.45c) ( $R=0.998$ ). Температура  $T_0$ , являющаяся энергетической характеристикой прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH), определена

равной  $T_0 = (2.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$  К. Полагая длину локализации  $\xi = 4.46$  Å, оценка средней длины прыжка при  $T = 300$  К дает величину  $R_h = 86$  Å (Таблица 3.14).

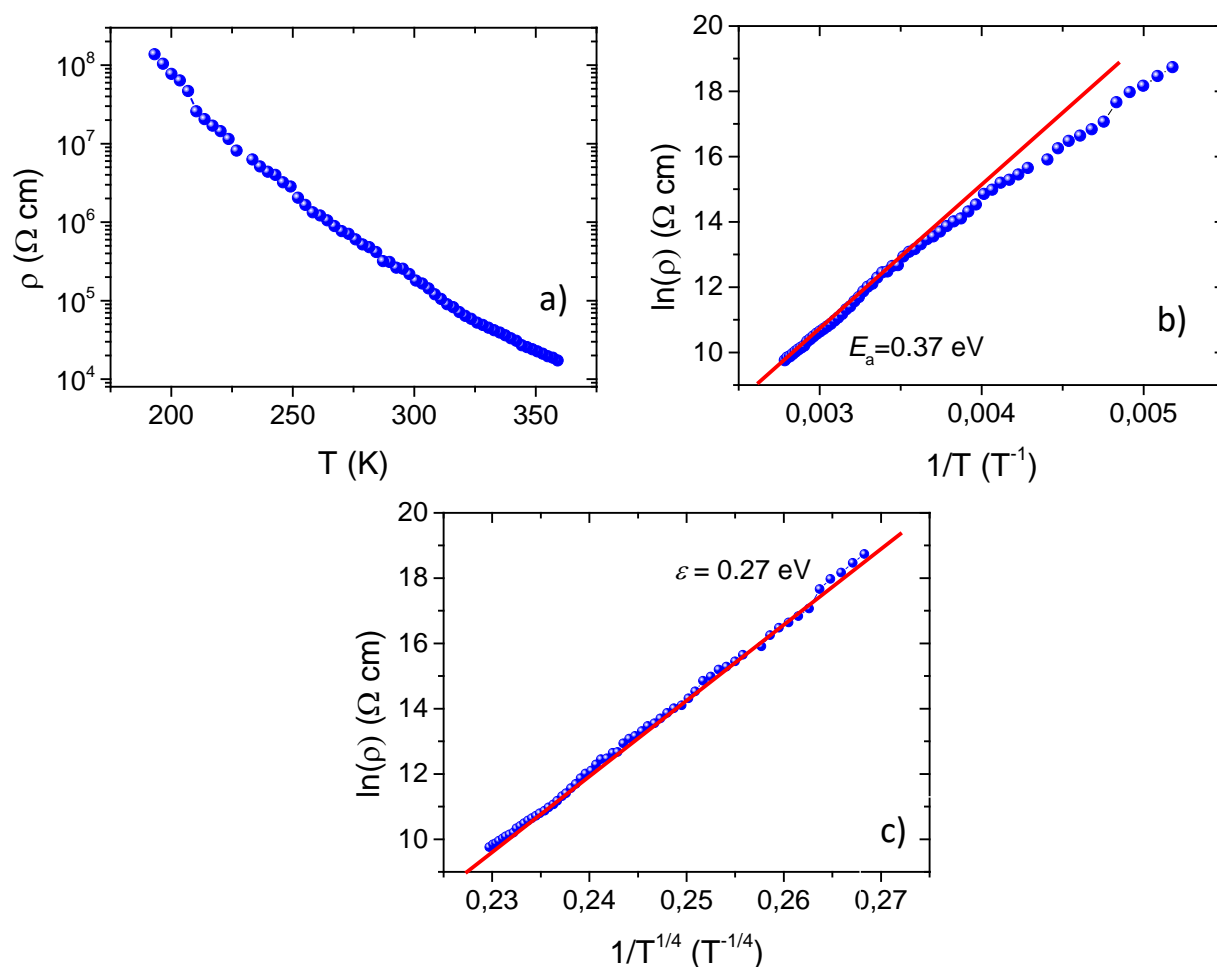


Рисунок 3.45 а) Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ . Зависимость сопротивления от обратной температуры  $1/T$  (b) и  $1/T^{1/4}$  (c) в полулогарфмическом масштабе. Прямые линии - аппроксимации линейными зависимостями, описывающими термоактивационную и прыжковую проводимости.

Замещение ионов LS  $\text{Co}^{3+}$  ионами HS  $\text{Fe}^{3+}$  на узле M4 приводит к заметному увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми  $N(\varepsilon_F)$ . В результате, длина прыжка сокращается  $R_h$ , также как и энергия, необходимая для переноса носителей ( $\varepsilon = 0.51$  и  $0.29$  eV для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ ,

соответственно). Это позволяет предположить, что замещение облегчает перенос заряда между двумя локализованными состояниями.

Таблица 3.14 Параметры электронной структуры  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  в сравнении с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $T=300$  K).

	$E_a$ (eV)	$T_0$ (K)	$\xi$ (Å)	$R_h$ (Å)	$N(\epsilon_F)$ ( $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ )	$\epsilon$ (eV)
$\text{Co}_3\text{VO}_5$	0.88	$21 \cdot 10^9$	4.36	~150	$0.14 \cdot 10^{18}$	0.51
$\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$	0.37	$2.1 \cdot 10^9$	4.46	~86	$1.31 \cdot 10^{18}$	0.29

Можно заключить, что замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  не приводит к кардинальным изменениям механизмов электронного переноса: при высоких температурах доминирует термоактивационная проводимость, при понижении температуры усиливается роль прыжковой проводимости по локализованным электронным состояниям. Тем не менее, замещение вызывает увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми и как следствие, уменьшение энергии, необходимой для переноса носителей [A3, A4].

### 3.2.6. DFT расчеты электронной структуры

Результаты магнитных измерений, мессбауэровской и спектроскопии поглощения свидетельствуют о том, что магнитные свойства  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  могут быть объяснены на основе модели двух сильно взаимодействующих магнитных подсистем  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Анизотропия магнитных свойств связана с присутствием ионов  $\text{Co}^{2+}$ , тогда как антиферромагнитный порядок ниже  $T_{\text{NI}}$  является следствием сильного магнитного взаимодействия через узел M4, занятый ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

$\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  является почти идеально катионно упорядоченным соединением. Исследование электронной и магнитной структуры такого материала, а также эффектов структурного беспорядка было выполнено в рамках теоретического расчета помощью теории функционала плотности (DFT) в приближении

обобщенного градиента (GGA). Используя эмпирическую закономерность 1.36 были рассчитаны электронная и магнитная структура  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  для трех моделей структурного упорядочения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по неэквивалентным металлическим позициям M2 и M4. Первое распределение, обозначенное как «Fe4(HS)», где HS обозначает высокоспиновое состояние, соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающим исключительно позицию M4. Вторая модель предполагает, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределены по триаде 4-2-4, тем самым заполняя позиции как M2, так и M4. Это случай «Fe4-Fe2-Fe4». Третья модель является модифицированной версией первой, где некоторое количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающих узел M4, находится в низкоспиновом состоянии (LS), «Fe4(HS,LS)». Для качественного описания этой модели была использована упорядоченная суперячейка  $2 \times 2 \times 1$ , содержащая 12.5% атомов Fe в низкоспиновом состоянии.

Обнаружено, что для всех рассчитанных структур сохраняется ромбическая симметрия с пространственной группой  $Pbam$ . Структурные параметры, полученные путем оптимизации электронных структур при  $T = 0$  К, приведены на Рисунке 3.46 и в Таблице 7.2.14. Для модели «Fe4(HS)» параметры элементарной ячейки, оптимизированные с помощью DFT, гораздо лучше согласуются с экспериментальными данными (Раздел 3.2.1.), чем для двух других моделей распределения. Так, для распределения «Fe4(HS)» относительная разница между рассчитанным и экспериментальным объемами составляет всего  $\sim 3\%$ , а для случаев «Fe4(HS, LS)» и «Fe4-Fe2-Fe4» — около 5%. Следующее наблюдение состоит в том, что  $c$ -параметр очень чувствителен к размеру катиона в позиции M4. Трансформация части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из HS ( $r_i = 0.645 \text{ \AA}$ ) в LS ( $r_i = 0.550 \text{ \AA}$ ) [267] приводит к резкому уменьшению  $c$ -параметра ( $\sim 1.3\%$ ). Этот теоретический вывод согласуется с результатами экспериментального исследования кристаллической структуры кобальт-содержащих людвигитов (Раздел 3.2.1).

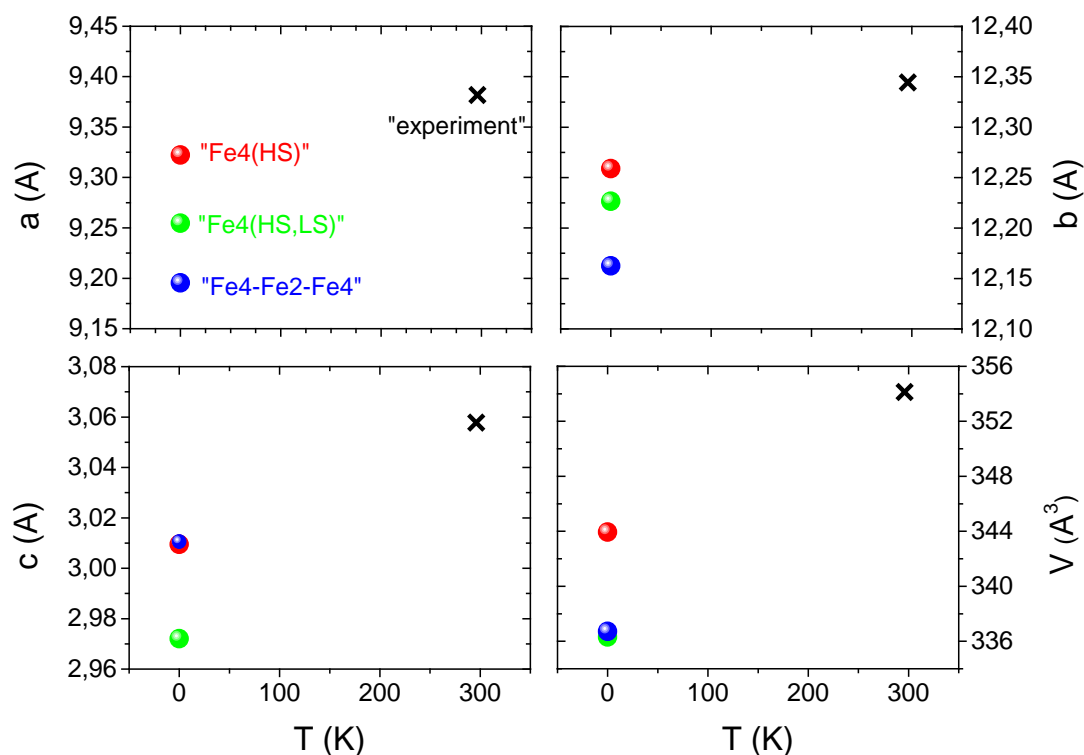


Рисунок 3.46 Красными, зелеными и синими кружками показаны значения параметров решетки и объем элементарной ячейки  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ , полученные в результате оптимизации при  $T=0$  К для моделей «Fe4(HS)», «Fe4(HS,LS)» и «Fe4-Fe2-Fe4», соответственно. Черными крестиками отмечены значения, полученные из эксперимента по монокристалльной рентгеновской дифракции при  $T = 296$  К (Раздел 3.2.1). Размер символа больше величины погрешности.

Расчет полных энергий всех трех структур показал, что ферромагнитная конфигурация  $M1(\downarrow)M2(\uparrow)M3(\uparrow)M4(\downarrow)$  имеет наименьшую энергию для каждой из трех моделей, где  $\uparrow$  означает спин вверх и  $\downarrow$  для спина вниз. Следующий важный результат состоит в том, что если ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают исключительно позицию M4 («Fe4(HS)»), то такое структурное упорядочение имеет наименьшую полную энергию среди всех рассмотренных. Таким образом, теоретический расчет свидетельствует о том, что пространственно разделенные катионные плоскости, сформированные двух- и трехвалентными ионами, являются наиболее энергетически выгодными.

Модели упорядочения «Fe4-Fe2-Fe4» и «Fe4(HS,LS)» выше по энергии на 354 и 398 meV на ячейку или  $\sim 89$  и 95 meV на ион Fe, соответственно. Эти

разности энергий составляют около  $\sim 9\%$  от энергии основного состояния «Fe4(HS)», и, следовательно, можно ожидать, что эти распределения могут быть реализованы в качестве неосновной и неупорядоченной фазы.

Электронная и магнитная структуры  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  были рассчитаны для катионно упорядоченной модели «Fe4(HS)», поскольку ее можно рассматривать как основное состояние. Парциальные плотности состояний (PDOS) показаны на Рисунке 3.47. Как и ожидается, наибольшая гибридизация имеет место между состояниями O  $2p$  и B  $2p$  и наблюдается во всем диапазоне энергий. Химические связи внутри треугольной группы  $\text{VO}_3$  носят выраженный ковалентный характер. Состояния бора дают преобладающий вклад в зону на 3 eV выше уровня Ферми и преимущественно формируют зону проводимости. Обменное расщепление между спин-вверх и спин-вниз состояниями равно  $\sim 0.4$  eV для Co1, 0.5 eV для Co2, 0.4 eV для Co3 и 0.5 eV для Fe4. Все металлические ионы находятся в сильно искаженных октаэдрах с величиной расщепления кристаллического поля 0.05-0.10 eV, которое меньше обменного расщепления и, следовательно, хорошо согласуются с высокоспиновым состоянием.

Имеет место парная гибридизация  $d$ -орбиталей металлических ионов, принадлежащих разным симметричным позициям. Так,  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояния с противоположными проекциями спина на ионах Co1 и Co3 с одной стороны и Co2 и Fe4, с другой стороны, перекрываются в одних и тех же энергетических интервалах. Верхняя часть валентной зоны сформирована преимущественно Co  $3d$  и Fe  $3d$  состояниями, гибридованными с состояниями O  $2p$ . Относительная сила гибридизации Fe  $3d$  – O  $2p$   $\sigma$ - и  $\pi$ -типа меньше, чем для Co  $3d$ -состояний. Плотность состояний Fe  $3d$  обнаруживает более узкие пики, чем для Co  $3d$ , что свидетельствует о несколько меньшем ковалентном смешивании этих орбиталей с кислородом. На Рисунке 3.47e показан энергетический интервал вблизи уровня Ферми в увеличенном масштабе. Видно, что частично заполненные зоны, пересекающие уровень Ферми, образованы спин-вверх состояниями главным образом ионов Fe4 ( $t_{2g}$  и  $e_g$ ).



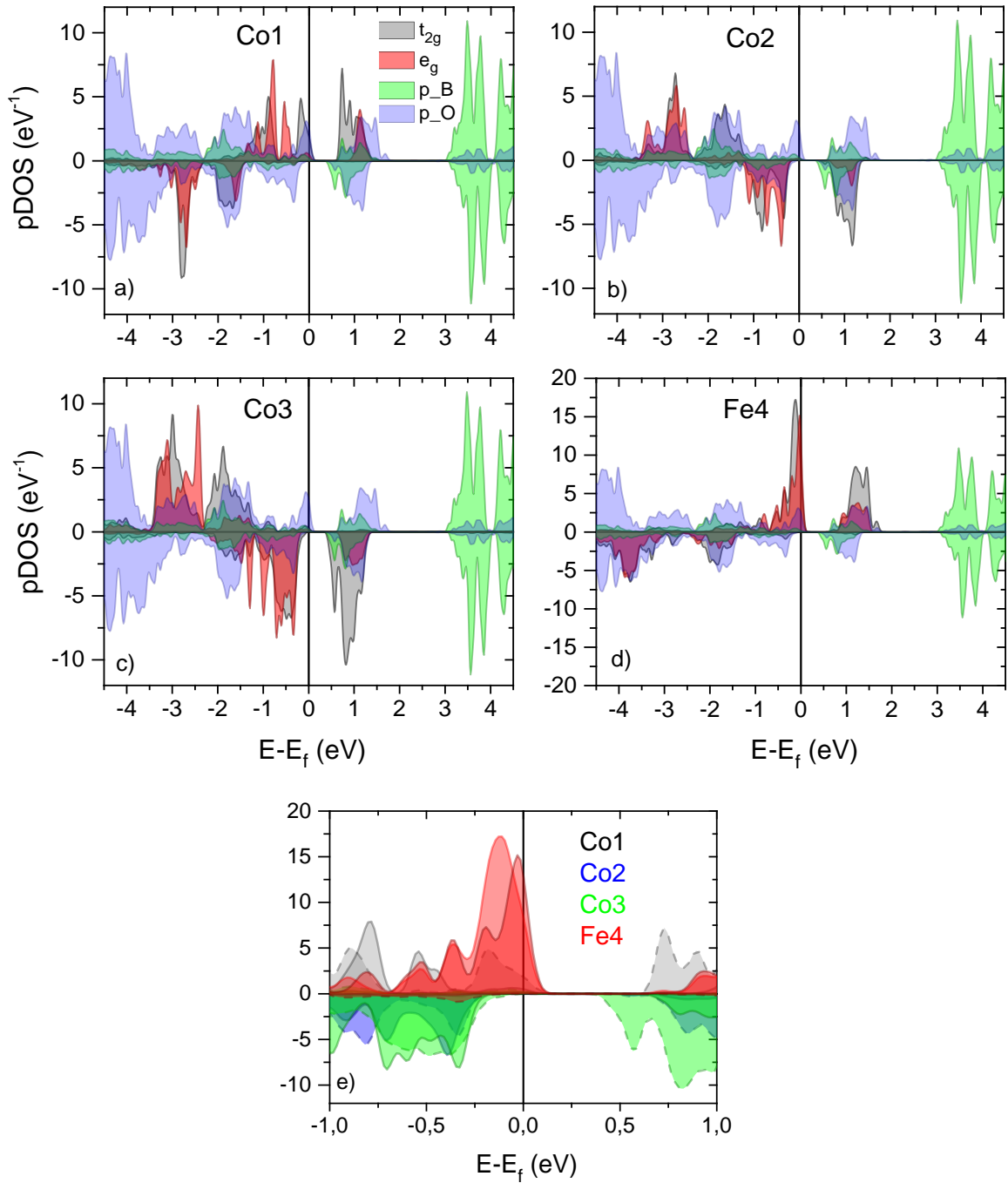


Рисунок 3.47 Парциальные плотности состояний (pDOS) для Co1 (a), Co2 (b), Co3 (c) и Fe4 (d), а также для атомов В и О, рассчитанные для модели структурного упорядочения Fe4(HS). Уровень Ферми показан сплошной линией. Положительные и отрицательные значения pDOS для Co и Fe соответствуют спину вверх и вниз, соответственно. Плотность состояний для В увеличена в 10 раз для наглядности. e) парциальная плотность состояний катионов Co и Fe вблизи уровня Ферми. Состояния  $t_{2g}$  и  $e_g$  показаны пунктирной и сплошной линиями, соответственно.

Таким образом, в рамках подхода GGA-PBE было получено металлическое ферромагнитное решение с частично заполненными зонами на уровне Ферми. В то же время, измерения удельного сопротивления прямо указывают на диэлектрические свойства Co-Fe людвигитов (Раздел 3.2.5). Несоответствие, вероятно, возникает из-за некорректного учета сильных электронных корреляций, характерных для оксидов  $3d$ -металлов и формирующих диэлектрическое основное состояние. На Рисунке 3.47е уровень Ферми находится всего на 0.1 eV ниже потолка валентной зоны. Поправка GGA+U сдвинет его внутрь диэлектрической щели.

Магнитные моменты ионов Co и Fe, рассчитанные без учета спин-орбитального взаимодействия для трех моделей структурного упорядочения, приведены в Таблице 3.15. Полученные значения согласуются с величинами, ожидаемыми для  $\text{Co}^{2+}$  (HS),  $\text{Fe}^{3+}$  (HS) и  $\text{Fe}^{3+}$  (LS). Для основного состояния «Fe4(HS)» со спиновой конфигурацией ( $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ) дополнительно был проведен расчет GGA+SOC с учетом спин-орбитальной связи. Спин-орбитальное взаимодействие не изменяет значительно зарядовое и спиновое состояния ионов Co и Fe, но приводит к тому, что магнитные моменты на всех металлических узлах становятся направленными преимущественно вдоль оси  $b$ :

$$\begin{aligned} m_s^{\text{Co}1} &= (\pm 0.04, -2.36, \pm 0.1) \mu_B, \\ m_s^{\text{Co}2} &= (\pm 0.01, +2.40, \pm 0.2) \mu_B, \\ m_s^{\text{Co}3} &= (\pm 0.05, +2.48, \pm 0.02) \mu_B \\ m_s^{\text{Fe}4} &= (\pm 0.10, -3.60, \pm 0.20) \mu_B, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где знаки соответствуют разным ионам в одном кристаллографическом классе (в элементарной ячейке два атома Co1, два Co2, четыре Co3 и четыре Fe4). 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  $\text{Co}^{2+}$ , ответственный за сильную спин-орбитальную связь.

Следующим вопросом, адресованным теоретическому исследованию, стало понимание природы квадрупольных расщеплений в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  (Таблица 3.11,

Рисунок 3.29). Квадрупольное расщепление возникает в результате взаимодействия ядерного квадрупольного момента и несферического распределения электронного заряда, описываемого эффективным ГЭП. В простом приближении, ГЭП можно рассматривать как сумму двух основных вкладов: электронного вклада  $q_{el}$  от распределения заряда несферической  $3d$  электронной оболочки и решеточного вклада  $q_{lat}$ , возникающего от распределения заряда окружающих лигандов. В соединениях трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ , HS) основной вклад в квадрупольное расщепление идет преимущественно от лигандного вклада в ГЭП, тогда как в соединениях двухвалентного железа ( $Fe^{2+}$ , HS) преобладает электронный вклад.

Лигандный вклад в ГЭП был рассчитан через параметры  $V_{zz}$  и  $\eta$  для всех моделей распределения (Таблица 3.15). Тетрагональное удлинение октаэдра  $M4O_6$  вдоль одной из осей сохраняется независимо от сорта металлического иона (Co или Fe), занимающего этот узел, и спинового состояния иона железа и, очевидно, является особенностью кристаллической структуры людовгита. Локальное окружение ионов Co1 и Co3 слабо зависит от катионного распределения. В тоже время, лигандный вклад на узлах M2 и M4 сильно зависит от того, в какой позиции локализован ион  $Fe^{3+}$ . В модели структурного упорядочения «F4(HS)» величины ГЭП для всех четырех симметрично неэквивалентных позиций малы. ГЭП для позиции M4 наименьший ( $V_{zz} = -1.20 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ ), отрицательный и почти аксиально симметричный ( $\eta = 0.004$ ). Наоборот, распределение ионов  $Fe^{3+}$  по триаде 4-2-4, «модель Fe4-Fe2-Fe4», вызывает резкое увеличение локальных искажений этих позиций. ГЭП возрастает до значений  $V_{zz}(Co2/Fe2) = 6.00/4.17 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  и  $V_{zz}(Co4/Fe4) = -5.8/-4.3 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ . Асимметрия локального окружения ионов Fe возрастает, что отражается в увеличенном параметре  $\eta$ . Для третьей модели «Fe4(HS,LS)» расчет и оптимизация структурных параметров проводились при условии, что некоторое количество железа должно оставаться в низкоспиновом состоянии. Это условие выполняется для узла Fe4(LS) с малым магнитным моментом  $0.7 \mu_B$ . Расчет тензора ГЭП показал, что октаэдр  $M4O_6$  становится значительно более регулярным,  $V_{zz}(Fe4(LS)) = -1.44 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  и  $V_{zz}(Fe4(HS)) = -$

$3.04 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$  по сравнению с «Fe4-Fe2 -Fe4» моделью. Это отражает тот факт, что ионы железа, независимо от своего спинового состояния, стремятся занять данный узел, вызывая наименьшее искажение локальной и, соответственно, кристаллической структуры.

Предполагая, что при охлаждении соединение не испытывает структурных переходов [150], для основного состояния была рассчитана величина константы квадрупольного расщепления  $eQV_{zz}$ . Полагая величину ядерного квадрупольного момента  $Q$  возбужденного состояния  $^{57}\text{Fe}$  равной  $0.16 \text{ barn}$ ,  $eQV_{zz} = -0.40 \text{ mm/s}$ . Ей соответствует квадрупольное расщепление  $QS = 0.20 \text{ mm/s}$ , которое попадает в диапазон измеренных значений в парамагнитном режиме для компонент D2, D3 (Таблица 3.11). Угол  $\Theta$  между направлением ГЭП и сверхтонким полем  $H_{\text{hf}}$  равен  $88.8^\circ$ , что дает величину квадрупольного расщепления в магнитной фазе  $2\varepsilon = 0.10 \text{ mm/s}$  и близко к величинам квадрупольных расщеплений S2, S3. Расчитанные параметры ниже экспериментальных. Причина вероятно в том, что расчеты основаны на идеальной модели, тогда как в реальных материалах локальная среда из-за присутствия катионного беспорядка более искажена. Это увеличивает  $QS$  и может приводить к изменению значений  $\Theta$ .

Электронный вклад в ГЭП может быть качественно оценен через анизотропию  $3d$ -оболочки, которая выражается следующим образом:

$$\Delta n_d = n_{x^2-y^2} + n_{xy} - n_{z^2} - (n_{xz} - n_{yz})/2. \quad (3.23)$$

Ожидается, что анизотропия  $3d$  электронной оболочки иона  $\text{Fe}^{3+}$  будет равна нулю, если каждая из пяти  $3d$ -орбиталей занята однократно. Действительно, для всех рассматриваемых моделей катионного распределения ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в состоянии HS ( $\text{Fe4(HS)}$ ) демонстрируют наименьшую анизотропию  $\Delta n_d$  для электронов со спинов вниз, что указывает на почти сферически симметричное распределение заряда (Таблица 7.2.15). Электроны со спином вверх дают большую анизотропию  $\Delta n_d$  и, следовательно, могут давать вклад в ГЭП. Валентный вклад в ГЭП возникает за счет примешивания формально пустых  $3d$ -

орбиталей со спином вверх к занятым  $O2p$  состояниям. Вклад  $t_{2g}$  одинаков для всех моделей, а основное различие связано с разницей заполнения  $e_g$ -орбиталей.

Хотя полученные результаты не позволяют напрямую отнести мессбауэровские компоненты D1, D2, D3 и D4 к конкретным кристаллографическим позициям, они ясно показывают, что наиболее вероятное распределение ионов железа соответствует случаю, когда все ионы  $Fe^{3+}$  находятся в высокоспиновом состоянии и заполняют только позицию M4. Такое распределение соответствует наименьшему лигандному вкладу в ГЭП. Появление ионов  $Fe^{3+}$  в других кристаллографических позициях или в другом спиновом состоянии (в данном случае LS) приводит к резкому изменению локальных искажений и, как следствие, возрастанию лигандного вклада. Ссылаясь на расчеты, можно ожидать некоторого беспорядка на узлах M2-M4, который, конечно, приведет к локальному изменению координационного окружения ионов  $Fe^{3+}$  и может объяснить сложный набор мессбауэровских компонент.

Главный результат теоретического исследования заключается в том, что основное состояние  $Co_2FeVO_5$  соответствует катионно- и зарядово-упорядоченному распределению ионов кобальта и железа по узлам решетки, когда последние находятся в высокоспиновом магнитном состоянии и занимают исключительно позицию M4, тем самым формируя слои ( $B^{3+}/Fe^{3+}$ ), которые чередуются со слоями ( $Co^{2+}$ ). Основное магнитное состояние – ферримагнитное ( $\downarrow\uparrow\downarrow$ ). Неполностью замороженный орбитальный магнитный момент на ионах  $Co^{2+}$ , очевидно, является источником сильной магнитной анизотропии и определяет направление результирующего магнитного момента системы во внешнем поле.

Таблица 3.15 Заполнение  $d$ -оболочки ( $n_d$ ), спиновый магнитный момент  $m$  ( $\mu_B$ ),  $\eta$  — параметр асимметрии,  $V_{zz}$  ( $V/m^2$ ) - лигандный вклад в ГЭП для различных моделей структурного упорядочения ионов железа в  $Co_2FeBO_5$ , полученный при DFT+GGA расчетах.

“Fe4(HS)”						“Fe4-Fe2-Fe4”					“Fe4(HS,LS)”				
Atom	$n_d$	$m$ ( $\mu_B$ )	$\eta$	$V_{zz} \cdot 10^{21}$ ( $V/m^2$ )	$\Theta$ (grad)	Atom	$n_d$	$m$ ( $\mu_B$ )	$H$	$V_{zz} \cdot 10^{21}$ ( $V/m^2$ )	Atom	$n_d$	$m$ ( $\mu_B$ )	$\eta$	$V_{zz} \cdot 10^{21}$ ( $V/m^2$ )
Co1	7.2	-2.44	0.79	3.76	12.5	Co1	7.2	-2.45	0.22	4.87	Co1	7.2	-2.37	0.84	4.00
Co2	7.1	2.46	0.91	1.88	88.8	Co2	7.1	2.52	0.63	6.00	Co2	7.1	2.44	0.92	2.12
						Fe2	6.5	0.49	0.88	4.17					
						(LS)									
Co3	7.1	2.50	0.67	4.30	41.5	Co3	7.1	2.40	0.53	4.80	Co3	7.1	2.48	0.67	4.96
						Co4	7.0	-2.24	0.02	-5.80					
Fe4	5.9	-3.58	0.004	-1.20	88.8	Fe4	5.9	-3.57	0.06	-4.30	Fe4	5.9	-3.56	0.08	-3.04
(HS)						(HS)					(HS)				
											Fe4	6.1	-0.70	0.21	1.44
											(LS)				

Частные выводы, которые удовлетворительно объясняют экспериментальные результаты следующие: 1) в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  магнитные моменты Co и Fe почти направлены вдоль оси  $b$ , делая эту ось направлением легкого намагничивания. Этот вывод находится в полном соответствии с измерениями интегральной намагниченности. ii) Ферромагнитное упорядочение магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\downarrow\uparrow\uparrow$ ) в позициях M1, M2, M3 согласуется с формой кривой намагничивания кобальтовой подрешетки, полученной из измерений XMCD на Co ( $K$ -край), которая показывает суперпозицию ферро- и антиферромагнитных вкладов. iii) Наконец, согласно расчетам, полный магнитный момент подрешетки Co вдоль оси  $b$  составляет  $\sim 2.5 \mu_B$ , тогда как магнитный момент Fe равен  $-3.6 \mu_B$  и направлен в противоположную сторону. Это согласуется как с качественным наблюдением антиферромагнитной связи между подрешетками Co и Fe, обнаруженным с помощью измерений XMCD, так и с количественной величиной магнитного момента  $\sim 1.0 \mu_B/\text{f.u.}$ , экспериментально найденной при измерениях  $dc$  намагниченности вдоль  $b$ -оси [A28].

### 3.2.7. Расчет косвенных обменных взаимодействий в $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$

Расчет косвенных обменных взаимодействий в рамках эмпирической модели косвенной связи выполнен для структурно упорядоченного случая  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , в предположении, что позиции M1, M2, M3 заняты ионами  $\text{Co}^{2+}$ , а позиция M4 занята ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Обнаружено, что замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает усиление антиферромагнитных взаимодействий через узел M4 (Таблица 3.16), а именно, происходит увеличение обменных интегралов  $J_6$  и  $J_9$ , которые соответствуют связям между ионами  $\text{Co}^{2+}(2)\text{-Fe}^{3+}(4)$  и  $\text{Co}^{2+}(3)\text{-Fe}^{3+}(4)$ . Наибольшие изменения затрагивают обменную связь  $J_5$ , описывающую взаимодействие между ионами  $\text{Co}^{2+}$  в позициях 2 и 3, которая меняет свой знак на противоположный (от  $+1.88 \text{ K}$  для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  до  $-5.2 \text{ K}$  для  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ ).

Используя спиновую конфигурацию ( $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ) как основное магнитное состояние, полученное из расчетов DFT+GGA, можно оценить наличие фрустраций обменных взаимодействий в исследуемом людовигите. В таком

расположении магнитных моментов полностью отсутствует магнитная фрустрация в триаде 3-1-3. Ослабление обмена между триадами 3-1-3, принадлежащих одному слою  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  из-за фрустрации взаимодействий через промежуточный ион  $\text{Co}^{2+}(2)$  (обменная связь  $J_5$ ), может проявляться как спин-ориентационный переход, когда внешнее поле, поддерживаемое магнитокристаллической анизотропией вызывает переориентацию магнитных моментов  $\text{Co}2$ . В результате, при низких температурах формируется почти коллинеарная антиферромагнитная структура, отвечающая основному магнитному состоянию.

Таблица 3.16 Взаимодействующие ионы в кристаллографических позициях, средняя длина связи, средний угол связи, число ближайших ионов, участвующих в данном обменном взаимодействии, величины обменных интегралов  $J_\lambda$  в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

	Interact. pair	$\langle\text{Me-O-Me}\rangle$ (deg.)	$\langle\text{Me-Me}\rangle$ (Å)	z	$J_\lambda$ (K)
$J_1$	1-1	90.21	3.0483	2	+3.3
$J_2$	1-3	119.3	3.4391	2	-1.0
$J_3$	1-4	95.2	3.0486	4	-4.6
$J_4$	2-2	93.4	3.0483	2	+3.3
$J_5$	2-3	95.7	3.1125	4	-5.2
$J_6$	2-4	84.9	2.8342	2	-4.6
$J_7$	3-3	89.7	3.0483	2	+4.1
$J_8$	3-4	117.8	3.3718	2	-0.9
$J_9$	3-4	97.4	3.1576	2	-6
$J_{10}$	2-4	164.7	4.1623	4	-4.7
$J_{11}$	4-4	96.6	3.0483	2	-5.3



Заметим, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  в соседних слоях не связаны косвенным обменным взаимодействием, но взаимодействуют через промежуточный ион  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенный между ними. Три типа связей  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ :  $\text{Co1-Fe4}$  ( $J_3$ ),  $\text{Co2-Fe4}$  ( $J_6$ ,  $J_{10}$ ) и  $\text{Co3-Fe4}$  ( $J_8$ ,  $J_9$ ) ответственны за межслоевое взаимодействие и, следовательно, за установление 3D магнитного порядка (Рисунок 3.48). Все они имеют существенную величину и носят антиферромагнитный характер. Наиболее сильные взаимодействия представлены в парах  $J_3$ ,  $J_6$ ,  $J_9$ ,  $J_{10}$  и, вероятно, являются фактором, влияющим на формирование трехмерного порядка в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ . Этот теоретический вывод, наложенный на экспериментальное наблюдение АФМ связи между Co и Fe подрешетками (Рисунок 3.44), позволяет предположить, что связь  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$  является сильной, вынуждая магнитные моменты  $\text{Fe}^{3+}$  ориентироваться противоположно результирующему моменту кобальтовой подрешетки. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции M4 имеет 9 магнитных связей с ионами  $\text{Co}^{2+}$  в соседних слоях и только 2 связи внутри цепочки  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  ( $J_{11}$ ). Вероятно, сильные антиферромагнитные взаимодействия  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$  преодолевают фрустрированное антиферромагнитное внутрицепочечное взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  и способствуют параллельному упорядочению магнитных моментов железа на узле M4. В результате, железная подрешетка упорядочивается ферромагнитно и антипараллельно  $\text{Co}^{2+}$  подрешетке, показывая насыщение в относительно низких полях (Рисунок 3.44). Экспериментально наличие фрустрации проявляется как отклонение магнитной восприимчивости от закона Кюри-Вейсса (Рисунок 3.34), уширении линий в мессбауэровском спектре (Рисунок 3.32), а также выделение значительной части магнитной энтропии при высоких температурах [150].

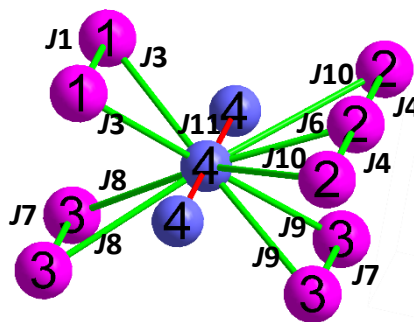


Рисунок 3.48 Схема обменных взаимодействий между ионами  $\text{Co}^{2+}$  (фиолетовый) принадлежащих соседним плоскостям  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  и ионом  $\text{Fe}^{3+}$  (синий) в позиции М4 в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ :  $J_3$ ,  $J_6$ ,  $J_8$ ,  $J_9$  и  $J_{10}$  – антиферромагнитные взаимодействия. Обмены  $J_1$ ,  $J_4$ ,  $J_7$  описывают ферромагнитные взаимодействия внутри цепочек 1-1, 2-2, 3-3, соответственно.  $J_{11}$  – фрустрированное антиферромагнитное взаимодействие внутри цепочки 4-4.

Таким образом, согласно эмпирическим расчетам косвенных обменных взаимодействий и опираясь на магнитную структуру, полученную в результате *ab initio* расчета, дальний магнитный порядок в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  достигается посредством антиферромагнитного обмена между слоями  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  и ионом  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции М4 [А4, А22, А28].

### §3.3. Людвигит $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$

#### 3.3.1. Кристаллическая структура

Появление магнито-активного иона на узле М4 можно индуцировать прямым магнитным замещением, например  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  [150],  $\text{Cr}^{3+}$  [152],  $\text{Mn}^{3+}$  [153] или косвенным путем через замещение на ионы большей валентности  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+}$  ( $\text{Me}^{4+} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Zr}$ , и др.),  $\text{Me}^{5+}$  ( $\text{Me}^{4+} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). Последнее представляет отдельный интерес как система, источником магнетизма которой являются ионы одного сорта и одной валентности (Рисунок 1.54). С этой целью в рамках данной работы были получены монокристаллы людвигита  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  (Раздел 2.1.1.)

Измерения рентгеновской дифракции на монокристалле  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  выполнены при комнатной температуре (Таблица 3.17). Обнаружена ромбическая

симметрия, пространственная группа  $Pbam$  (№55). Координаты атомов, параметры смещений и основные межионные расстояния приведены в Таблицах 7.2.16-7.2.18. Катионные позиции М1, М2 и М3 заняты исключительно атомами Со, в то время как позиция М4 занята смесью атомов Со:Ge, соотношение которых в пределах ошибки равно 1:1. В отличие от удвоенной формулы  $Co_5MeV_2O_{10}$  (Me=Hf, Zr, Ti, Sn) предложенной в работах [194-196] для описания свойств поликристаллических образцов, мы будем использовать единичную формулу  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ , аналогично частично замещенным Со людовигитам  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$ ,  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  и т.д.. Такой выбор оправдывается использованием в данной работе монокристаллических образцов высокого качества, которые позволяют провести магнито-ориентационные измерения и, тем самым, сделать прямое сравнение величин магнитных моментов вдоль направлений их EMD с целью изучения эффекта структурно-селективного замещения.

Таблица 3.17 Кристаллографические данные и основные параметры обработки  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ .

Crystal data	
$M_r$	548.88
Space group, Z	$Pbam(55), 2$
Size (mm)	0.32×0.26×0.114
T (K)	296
$a$ (Å)	9.3174(4)
$b$ (Å)	12.1807(6)
$c$ (Å)	3.03440(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	344.38(3)
$D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> )	5.293
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	16.126
Data collection	
Wavelength	MoK $_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Measured reflections	7265
Independent reflections	1038
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	946
Absorption correction	Multi-scan
$R_{int}$	0.0368
$2\theta_{max}$ (°)	74.94
$h$	-15 → 15
$k$	-20 → 20
$l$	-5 → 5
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0288
$wR(F^2)$	0.0703
$S$	1.497
Weight	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0259P)^2 + 0.0832P]$
Extinction	

Как видно из Таблицы 3.18, наиболее выраженное изменение длин связей Me-O происходит на узле M4, свидетельствуя о том, что данный узел находится под влиянием замещения. Из той же таблицы видно, что главные компоненты тензора градиента электрического поля на узлах решетки сохраняют знак, но изменяют свою величину по сравнению с  $Co_3VO_5$ , указывая на изменение локальных искажений координационных октаэдров. Узлы M1, M2 и M3 показывают редукцию величины  $V_{zz}$  по сравнению с  $Co_3VO_5$ . Противоположный эффект обнаружен для узла M4, где происходит половинное замещение иона  $Co^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) ионом  $Co^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ), обладающим сильно асимметричной электронной оболочкой, вызывая значительное увеличение локальных искажений от -0.021 до -0.069  $e/\text{Å}^3$ . Тот факт, что  $V_{zz}$  не меняет знак, отражает сохранение локальной октаэдрической симметрии: октаэдры  $M1O_6$ ,  $M2O_6$  и  $M3O_6$  аксиально сжаты, тогда как  $M4O_6$  – аксиально удлинены.

Таблица 3.18 Средняя длина связей  $\langle \text{Me-O} \rangle$  и главная компонента тензора ГЭП  $V_{zz}$  ( $\text{e}/\text{A}^3$ ) для октаэдрических позиций M1, M2, M3, M4 ( $\text{Å}$ ) в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  в сравнении с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

	$\text{Co}_3\text{VO}_5$				$\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$			
	M1	M2	M3	M4	M1	M2	M3	M4
$\langle \text{Me-O} \rangle$ ( $\text{Å}$ )	2.0925	2.0533	2.0838	1.9768	2.1093	2.1002	2.1076	2.0145
$V_{zz}$ ( $\text{e}/\text{A}^3$ )	0.243	0.156	0.247	-0.021	0.213	0.137	0.227	-0.069

Зарядовые состояния металлических ионов были оценены, используя метод BVS. Ионы кобальта на узлах M1, M2 и M3 имеют заряды +1.99, +2.03 и +2.01, соответственно. Состояния ионов Co/Ge на узле M4 равны +2.55/+2.94, давая средний заряд +2.75. Таким образом, аналогично ранее изученным людвигитам, в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  имеет место пространственное разделение катионов разной валентности: слои  $\text{Co}^{2+}$  в  $bc$ -плоскости разделены слоями, сформированными  $\text{V}^{3+}$  и  $(\text{Co4/Ge4})^{2.75+}$  ионами.

Выше было установлено, что параметры ромбической решетки людвигита сильно зависят от размера металлического иона на узле M4. Гетеровалентное замещение  $2 \cdot \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Me}^{4+}$  ( $\text{Me}^{4+} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}$ ) позволяет подробно изучить размерный эффект, позволяя избирательное заполнение одной из позиций (M4), тогда как заполняемость других - M1, M2, M3 не изменяется (структурно-селективное замещение). На Рисунке 3.49 представлена зависимость параметров решетки и объема элементарной ячейки от эффективного ионного радиуса  $r_i$  на узле M4, рассчитанная с использованием уравнения (3.13). Видно, что изменение эффективного ионного радиуса вызывает монотонное увеличение параметров решетки, которое удовлетворительно аппроксимируется полиномами второй степени (показаны сплошными линиями). Коэффициенты химического/композиционного расширения, рассчитанные как  $\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{dp}{dr_0}$ , где  $p$  — параметр решетки, показаны на вставке Рисунок 3.49b. Очевидно, что расширение

анизотропно с резким расширением в плоскости  $bc$  и более медленным вдоль  $a$ -оси. Этот эффект можно сравнить с большим РТЕ эффектом, обнаруженным в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , вызванным гибкостью бесконечного каркаса  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$  (Раздел 3.1.8). Следующий важный вывод заключается в том, что существует явная тенденция параметров решетки к насыщению при больших ионных радиусах, таких как Sn, Zr и Hf. Это может свидетельствовать о приближении к верхнему пределу расширения решетки, связанному с нерастяжимостью бор-кислородных треугольников, а также может означать, что существует предел ионного радиуса металлического иона на узле M4, соседствующего с атомом бора.

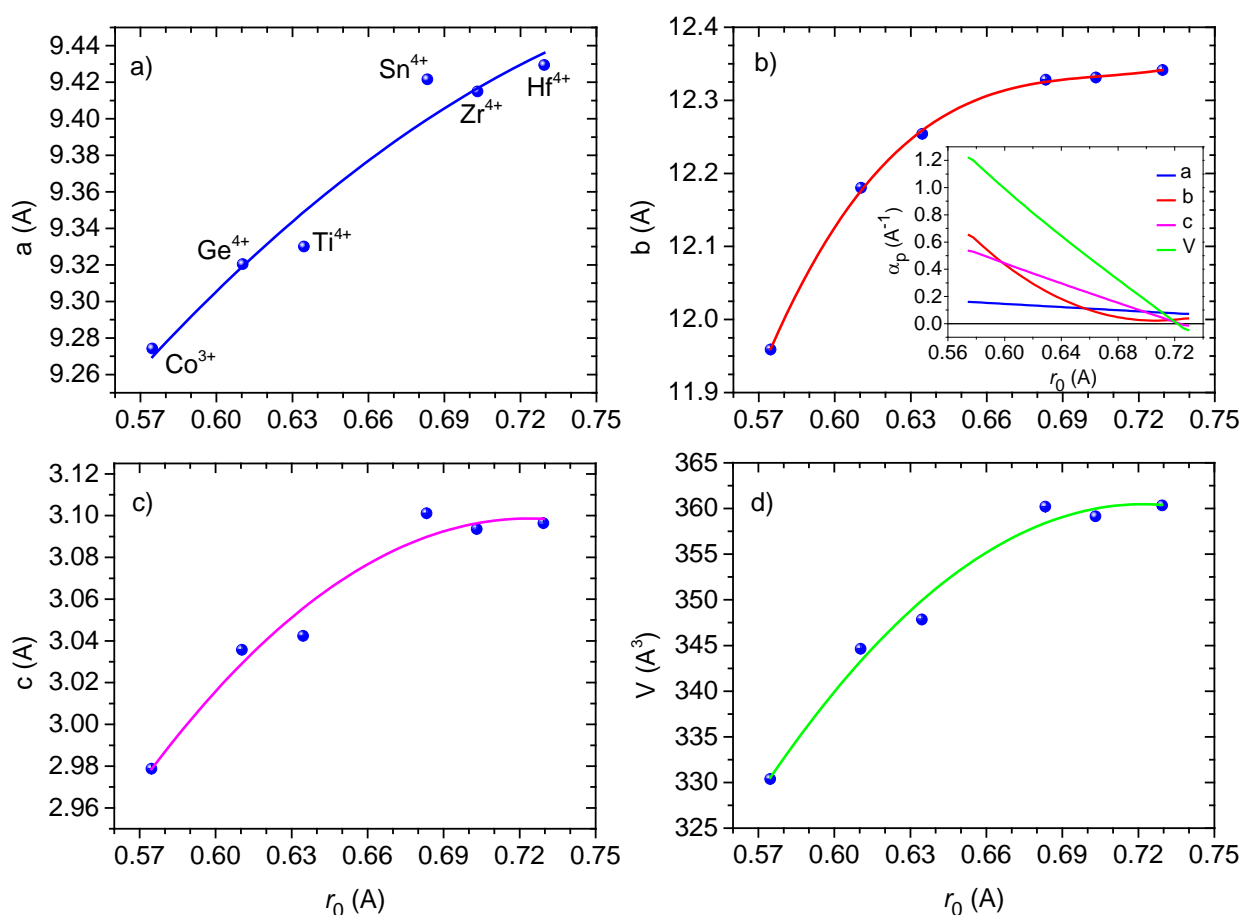


Рисунок 3.49 Параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  (a)–(в) и объем элементарной ячейки (г) в зависимости от эффективного ионного радиуса ( $r_0$ ). Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация полиномами второго порядка. На вставке показаны рассчитанные коэффициенты химического расширения решетки.

Таким образом, полученный новый людовигит  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  показывает высокую степень структурного порядка: один из октаэдрических узлов занят смесью ионов  $\text{Co}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ . Такое зарядовое распределение приводит к появлению пространственно разделенных слоев катионов разной валентности: слои  $\text{Co}^{2+}$  в  $bc$ -плоскости разделены слоями, сформированными  $\text{V}^{3+}$  и  $(\text{Co}_4/\text{Ge}_4)^{2.75+}$  ионами [30].

### 3.3.2. Магнитные свойства

На Рисунок 3.50 представлены температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  для трех ортогональных направлений внешнего магнитного поля,  $H = 600$  Ое. Отчетливо видна сильная магнитная анизотропия, присущая  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Магнитный момент вдоль оси  $b$ , которая является направлением EMD, на два порядка больше, чем вдоль осей  $a$  (IMD) и  $c$  (HMD). Следующее важное наблюдение – это то, что  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  претерпевает два магнитных перехода: при  $T_{N1}=84$  К и  $T_2=36$  К.

Первый связан с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  и обнаруживает себя при измерениях вдоль оси  $a$ . Второй имеет спин-ориентационную природу и сопровождается резким ростом магнитного момента вдоль оси  $b$  и температурным гистерезисом намагниченности вблизи  $T_2$ . Этот переход подвержен сильному влиянию внешнего магнитного поля и смещается в область высоких температур в поле 50 kOe,  $T_2 = 51$  К (Рисунок 3.51).

Сильная магнитная анизотропия наблюдается даже в парамагнитной фазе (Рисунок 3.51). Магнитная восприимчивость в каждом из трех направлений, а также средняя восприимчивость  $\chi_{Av}(T) = \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3}$  подчиняются модифицированному закону Кюри-Вейсса в диапазоне  $T = 150 - 300$  К (уравнение 2.16). Параметры подгонки приведены в Таблице 3.19.

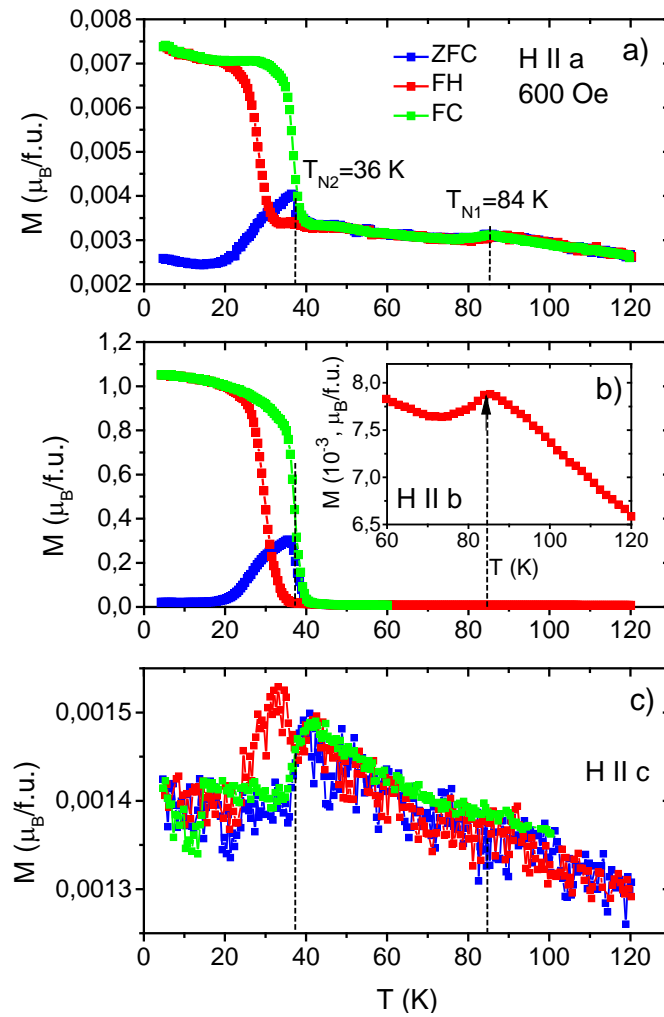


Рисунок 3.50 Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ , измеренные в поле 600 Oe вдоль осей  $a$ - (a),  $b$ - (b) и  $c$ - (c). Стрелками показаны магнитные аномалии. На вставке показан антиферромагнитный переход в увеличенном масштабе.

Таблица 3.19 Магнитные параметры монокристалла  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ .

	$\chi_0$ (emu/mol)	$C$ (emu·K/mol)	$\theta$ (K)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ /f.u.)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/\text{Co}^{2+}$ )	
$a$ axis	$-0.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$4.62 \pm 0.11$	$-67.4 \pm 3.3$	$6.08 \pm 0.07$	$3.85 \pm 0.05$	IMD
$b$ axis	$-2.8 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	$11.81 \pm 0.20$	$-66.0 \pm 2.3$	$9.72 \pm 0.08$	$6.15 \pm 0.05$	EMD
$c$ axis	$-0.3 \pm 0.4 \cdot 10^{-3}$	$5.07 \pm 0.41$	$-268.5 \pm 19.5$	$6.36 \pm 0.26$	$4.02 \pm 0.16$	HMD
Average	$-0.9 \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$	$6.54 \pm 0.09$	$-77.4 \pm 1.9$	$7.23 \pm 0.05$	$4.57 \pm 0.03$	



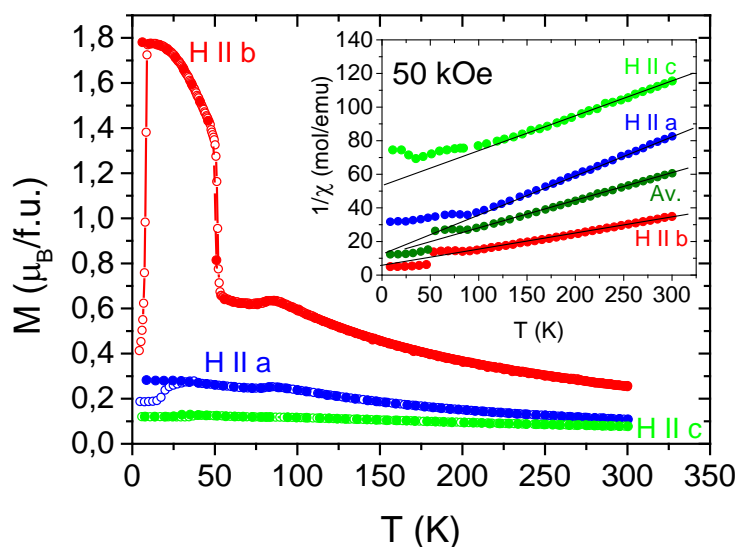


Рисунок 3.51 Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ , измеренные в ZFC (пустые символы) и FH (закрашенные символы) режимах в поле 50 kOe направленном вдоль трех кристаллографических направлений. На вставке показаны соответствующие температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости и средняя восприимчивость  $\chi_{Av}(T) = \frac{\chi_a + \chi_b + \chi_c}{3}$ .

Экспериментально найденное значение эффективного магнитного момента на ион  $\text{Co}^{2+}$   $\mu_{\text{eff}} = 4.57 \pm 0.03 \mu_B$  в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  близко к таковому для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и хорошо согласуется с ранее полученными величинами для других замещенных людвигитов (Таблица 3.20). Полученное значение больше, чем спиновый магнитный момент ( $\mu_{\text{eff}}^S = 3.87 \mu_B$ ), что указывает на наличие небольшого орбитального вклада в полный момент. Отрицательная величина  $\theta_{av} = -77.4 \pm 1.9$  К свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Температура Кюри-Вейсса для  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  является самой высокой среди других замещенных людвигитов. Все соединения демонстрируют довольно низкий параметр фрустрации  $f < 1$ , что свидетельствует об ослаблении конкурирующих магнитных обменных взаимодействий.

Таблица 3.20 Магнитные параметры тетравалентно-замещенных кобальтовых людвигитов. Обозначения CoCo, CoGe, CoZr, CoHf, CoSn, CoTi соответствуют  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_5\text{ZrB}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Co}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Co}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Co}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ .

	CoCo*	CoGe	CoZr [196]	CoHf [196]	CoSn [195]	CoTi [194]
$T_N, T_2$ (К)	43	84, 36	71	72	82	19
$\theta$ (К)	11±2	-77.4±1.9	-48.38± 0.01	-39.89± 0.01	-32.5	~0
$f =  \theta /T_N$	0.26	0.92	0.68	0.55	0.40	
$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/\text{Co}^{2+}$ )	4.00	4.57	4.77	4.74	4.98	4.9

Изотермы намагниченности  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  представлены на Рисунке 3.52. Кривые  $M(H)$ , измеренные вдоль оси  $c$ , при всех температурах представляют собой характерные для антиферромагнетика прямые линии. Аналогичное поведение наблюдается при приложении поля вдоль оси  $a$  со небольшими петлями гистерезиса при промежуточных температурах, которые обусловлены слабой разориентацией образца ( $\sim 0.5$  град). Наоборот, кривые намагничивания, измеренные вдоль оси  $b$ , являются суперпозицией ферромагнитной и антиферромагнитной составляющих, первая из которых проявляется остаточной намагниченностью  $M_r$  и коэрцитивным полем  $H_C$ , а вторая - в отсутствии насыщения и линейной зависимости намагниченности от поля при больших полях ( $\chi_{\text{AFM}}$ ).

Таким образом, магнитное поведение  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  во многом напоминает  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , где имеет место полная компенсация магнитных моментов вдоль осей  $a$  и  $c$  и нескомпенсированный момент по оси  $b$ . Отметим, что приложенного поля в 50 кОе недостаточно чтобы перевести образец в состояние магнитного насыщения при  $T < 20$  К. Поэтому при  $T = 6$  К в направлении  $H \parallel b$  были измерены петли гистерезиса в полях до 90 кОе, однако полное магнитное насыщение так и не было достигнуто (Рисунок 3.52d).

Если внешнее поле приложено под углом  $\theta_H$  к EMD, то кривые  $M(H)$  хорошо описываются выражением (3.2) с практически изотропной AFM компонентой при фиксированной температуре,  $\chi_{AFM} \approx (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  emu/mol. Половинное замещение немагнитных ионов LS  $\text{Co}^{3+}$  магнитными HS  $\text{Co}^{2+}$  в позиции M4 приводит к резкому уменьшению величины нескомпенсированного момента от  $3.4 \mu_B/\text{f.u.}$  ( $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ) до  $1.63 \mu_B/\text{f.u.}$  ( $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ) и, по аналогии с  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , может быть приписано антипараллельному упорядочению магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  на узле M4 относительно моментов в слое  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$ .

Температурная трансформация кривых  $M(H)$ , измеренных вдоль EMD (Рисунок 3.52b) обнаруживает типичное для антиферромагнетика линейное поведение сразу ниже  $T_{N1}$ , которое затем постепенно переходит в петли гистерезиса в области температур  $T_2 < T < T_{N1}$  ( $T_2$  зависит от приложенного поля). Сложная форма  $M(H)$  указывает на несколько магнитных подрешеток, участвующих в процессе намагничивания. В этом  $T$  интервале все кривые  $M(H)$  стремятся к одному высокополевому пределу, свидетельствуя о том, что одна из подрешеток испытывает магнитную поляризацию со стороны упорядоченной подрешетки. Ниже  $T_2$  петля гистерезиса становится симметричной и почти прямоугольной, указывая на то, что процесс переориентации «слабой» магнитной подрешетки завершен и система перешла в состояние коллинеарного магнетика с нескомпенсированным магнитным моментом. Влияние «сильной» магнитной подрешетки, поддержанное внешним магнитным полем и магнитокристаллической анизотропией приводит к тому, что результирующий магнитный момент ориентируется параллельно  $b$ -оси.

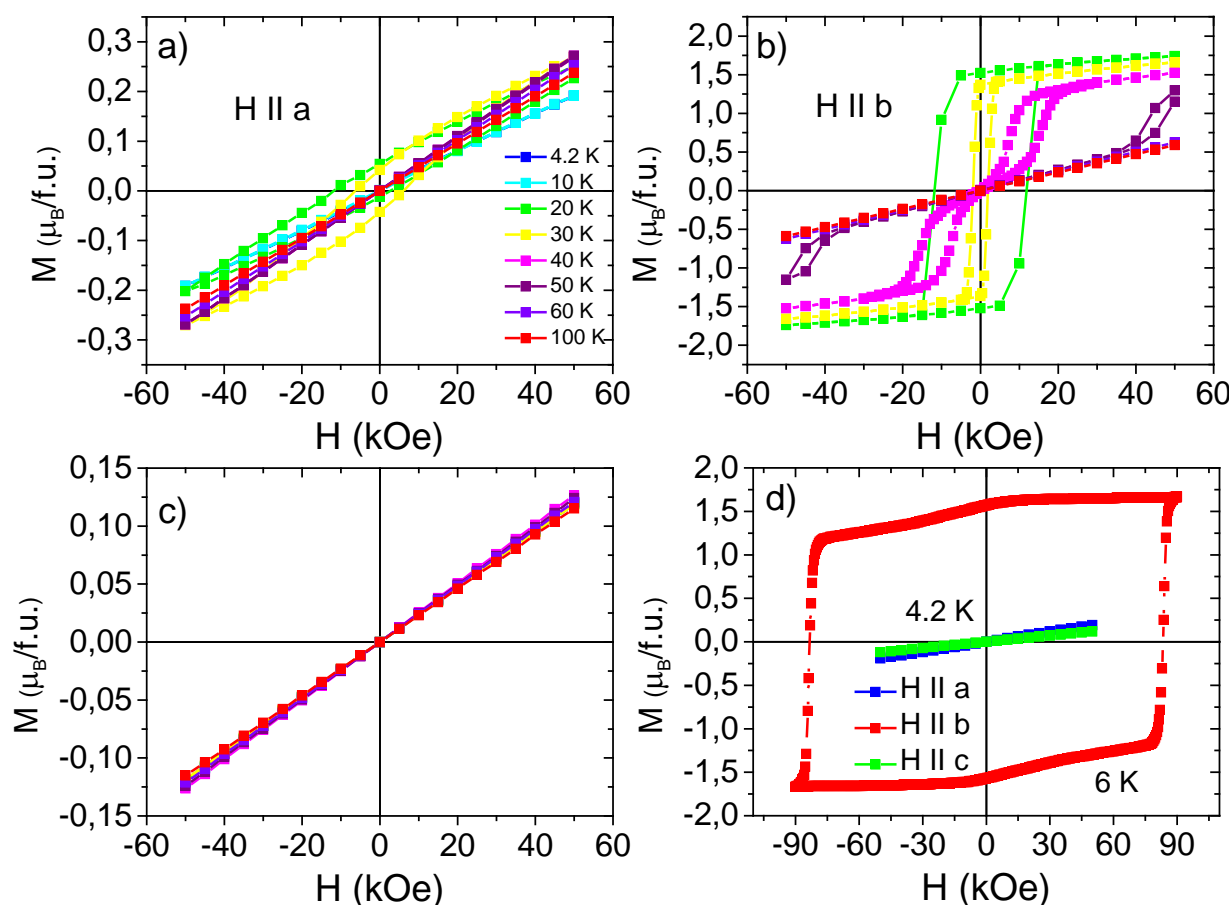


Рисунок 3.52 Изотермы намагниченности монокристалла  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ , измеренные вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  (a–c). d) Петли гистерезиса, измеренные при  $T = 4.2$  К (направления  $a$  и  $c$ ) и 6 К (направление  $b$ ).

Коэрцитивное поле  $H_C$  резко возрастает при понижении температуры. Наибольшее измеренное значение составило  $H_C = 83.6$  kOe при  $T = 6$  К. Сравнение кривых  $H_C(T)$  для  $Co_3VO_5$ ,  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$  и  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$  вдоль их EMD выявило явное увеличение  $H_C$  при замещении  $Co^{3+}$  (Рисунок 3.53). При  $T = 10$  К отношение  $H_C$  составляет  $\sim 30$  и  $\sim 60$  для  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$  и  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$ , соответственно. Можно предположить, что основной причиной увеличения коэрцитивного поля является увеличение количества дефектов в кристалле при замещении магнито-неактивного иона  $Co^{3+}$  активными  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

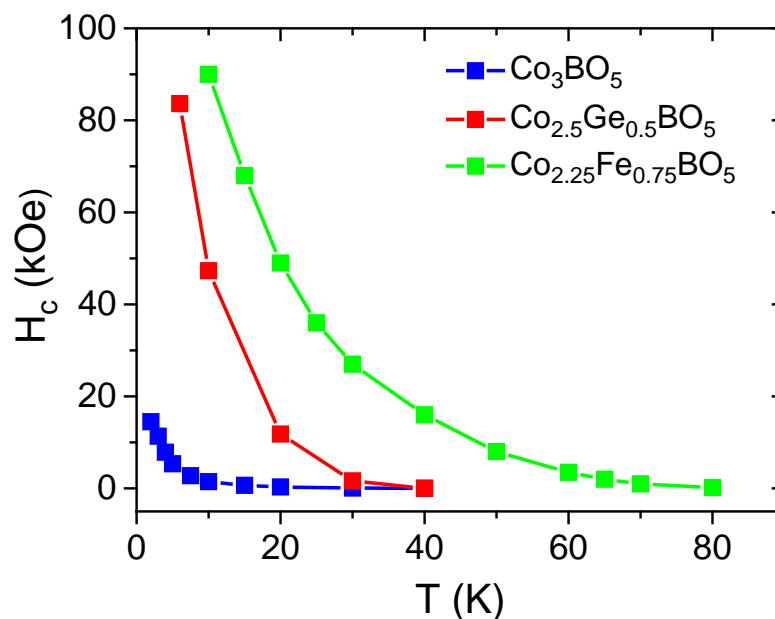


Рисунок 3.53 Температурная зависимость коэрцитивного поля Со-содержащих людвигитов.

Резюмируя представленные результаты, можно сказать, что  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  является сильноанизотропным магнетиком, основное состояние которого достигается посредством двух магнитных переходов при  $T_{N1} = 84$  К и  $T_2 = 36$  К. Первый переход связан с установлением антиферромагнитного порядка, второй имеет характер ферри- или спин-ориентационного перехода и сопровождается появлением большого нескомпенсированного магнитного момента вдоль  $b$ -оси [A30].

### 3.3.3. Теплоемкость

Для установления характера магнитных переходов в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  были проведены температурные и полевые измерения теплоемкости. Переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние дает выраженную аномалию  $\lambda$ -типа при  $T_{N1} = 83$  К, указывая на фазовый переход второго рода. В отсутствие магнитного поля переход при  $T_2 = 34$  К проявляется как фазовый переход первого рода (Рисунок 3.54а). При комнатной температуре экспериментально наблюдаемая теплоемкость составляет  $\sim 170$  J/(mol K), близка к таковой для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и ниже теоретического значения верхнего предела теплоемкости

Дюлонга-Пти для людвицитов  $3Rz=224$  J/(mol K), где  $z$  число атомов на формульную единицу,  $R = 8.314$  J/(mol K). Аппроксимация экспериментальных данных функцией Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30) позволила оценить температуру Дебая как  $\Theta_D=482 \pm 20$  K, которая близка к найденной величине для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $493 \pm 20$  K). Полученный таким образом вклад решетки представлен на Рисунке 3.54а сплошной линией. Видно, что в нулевом магнитном поле теоретическая кривая хорошо описывает экспериментальные данные при температурах выше 120 K. При низких температурах решеточный вклад в теплоемкость идет заметно ниже экспериментальных точек и при  $T < 12$  K пренебрежимо мал. Таким образом, теплоемкость, выделяющаяся при низких температурах в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  связана с формированием магнитоупорядоченного состояния.

Внешнее магнитное поле оказывает сильное влияние на оба магнитных перехода (Рисунок 3.54b). В поле 90 kOe низкотемпературная аномалия проявляется «всплесками» теплоемкости в интервале  $T = 50-60$  K. Это наблюдение коррелирует с увеличением  $T_2 = 51$  K в сильном магнитном поле, наблюдаемым по магнитным измерениям (Рисунок 3.51). Аномалия теплоемкости состоит из нескольких острых пиков, характерных для фазового перехода первого рода. Учитывая, что образец состоит из набора неориентированных кристаллов, каждый пик может соответствовать одному из кристаллов. Таким образом, разная температура пиков вызвана разным углом приложенного поля по отношению к EMD каждого из кристаллов. Наоборот, сильное магнитное поле вызывает прогрессивное сглаживание и сдвиг аномалии при  $T_{N1}$  в сторону более низких температур.

Магнитный фазовый переход при  $T_{N1}$  в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  существенно отличается от такового в  $\text{Co}_5\text{ZrB}_2\text{O}_{10}$  и  $\text{Co}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$  [196], где значительный сдвиг температуры перехода в высокотемпературную область и одновременное подавление величины аномалий исключает простое антиферромагнитное упорядочение в этих соединениях. Напротив, измерения теплоемкости  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  указывают на АФ-происхождение магнитного перехода при  $T_{N1}$ , в то

время как переход на  $T_2$  можно рассматривать как спин-ориентационный с резко возрастающими FM-корреляциями в сильном магнитном поле.

Основным состоянием иона  $\text{Co}^{2+}$  является крамерсовский дублет. Ниже  $T_{N1}$  обменное взаимодействие расщепляет основной дублет, и теоретическое значение магнитной энтропии  $S_{\text{mag}}$ , выделившейся при формировании магнитного порядка, определяется уравнением 2.31. Экспериментально определенный магнитный вклад в энтропию дает значение  $\Delta S_{\text{mag}} = 9.6 \text{ J}/(\text{mol K})$  (вставка к Рисунку 3.54b). Это значение можно сравнить с энтропией, выделяющейся при ферромагнитном переходе в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Отношение энтропий составляет  $\sim 0.81$  и хорошо согласуется с отношением термодинамических величин  $\frac{\Delta S_{\text{Co}_2\text{Co}}(T_N)}{\Delta S_{\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}}(T_{N1})} = 0.80$ , в предположении, что основным состоянием ионов  $\text{Co}^{2+}$  в обоих соединениях является крамерсовский дублет, а ионы  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  находятся в низкоспиновом состоянии. Этот вывод также свидетельствует в пользу того, что в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  все металлические позиции вовлечены в антиферромагнитный порядок и исключает разделение на магнитные подсистемы, как это сообщалось ранее для людвицитов  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_5$  [164, 150, 179].

В работах [194-196] резкое возрастание магнитного момента было приписано метамагнитному переходу. Известно, что это переход, индуцированный внешним магнитным полем, при котором происходит трансформация магнитного состояния. Возможны два вида трансформации: из парамагнитного состояния в слабых полях в магнито-поляризованное состояние в сильном поле и переход из антиферромагнитного состояния в спин-поляризованное ферромагнитное состояние.

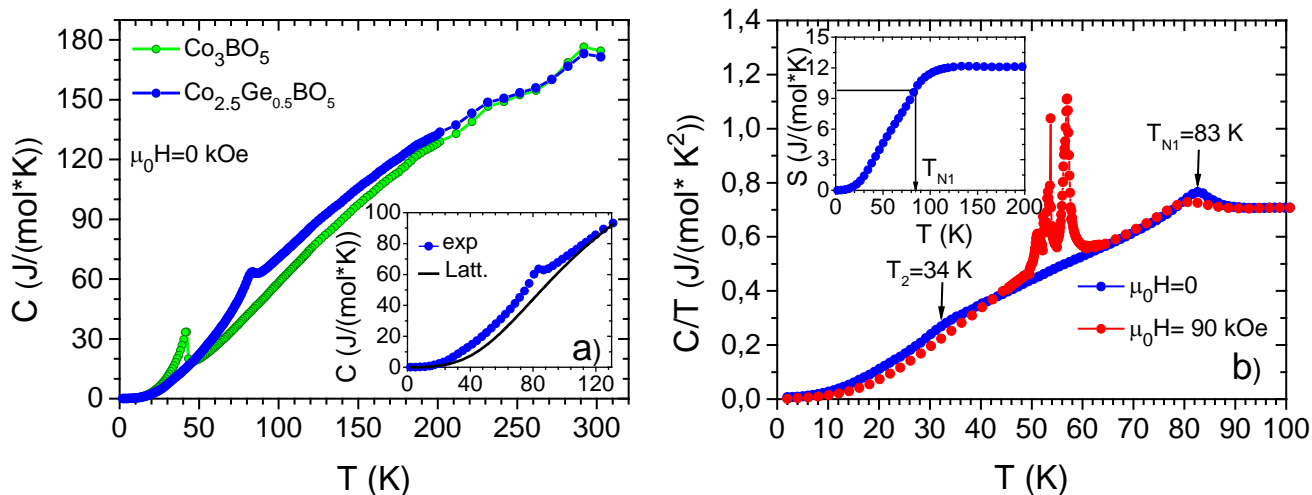


Рисунок 3.54 а) Температурная зависимость теплоемкости монокристаллов  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Решеточный вклад, рассчитанный согласно уравнению 2.30 показан сплошной линией (вставка). б) Теплоемкость  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  представленная в виде  $C_p/T$  как функция температуры в нулевом магнитном поле и поле 90 кОе. Верхняя вставка показывает зависимость энтропии от температуры. Стрелки показывают магнитные аномалии.

Для последнего скачок намагниченности является менее интенсивным по сравнению со скачком в антиферромагнитном состоянии. Возвращаясь к магнитным свойствам людовигита  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  видно, что при  $T = 60$  К, т.е. сразу после антиферромагнитного перехода при  $T_{N1}$ , имеет место линейный рост намагниченности во всем интервале магнитных полей (Рисунок 3.52б). С понижением температуры интервал линейности быстро сокращается и при  $T = 50$  К линейность наблюдается уже в полях до 30 кОе, а при  $T = 40$  К до 1 кОе. Выше этого критического поля происходит резкое увеличение намагниченности, сопровождающееся раскрытием петли гистерезиса. Такое поведение  $M(H)$  напоминает спин-ориентационный переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние и позволяет предположить, что переход при  $T_2$  является спин-ориентационным. Это предположение подтверждается выводом, сделанным из измерений теплоемкости  $C_p(T)$ , которая показывает четкую аномалию в отсутствие магнитного поля (фазовый переход первого рода). Трансформация магнитного состояния из антиферромагнитного в спин-



поляризованное ферромагнитное может быть вызвано спиновой переориентацией одной из магнитных подрешеток, которая испытывает слабое магнитное взаимодействие, такое что сильное внешнее поле полностью преодолевает. В людвигитах имеются четыре локальные спиновые подрешетки, связанные с кристаллографически неэквивалентными позициями. Вероятно, одна из этих подрешеток участвует в спин-ориентационном переходе, в результате которого формируется упорядоченное магнитное состояние с нескомпенсированным магнитным моментом вдоль оси  $b$ .

Магнитная фазовая диаграмма монокристалла  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ , полученная на основе данных намагниченности  $M(H, T)$  в поле, приложенном параллельно оси  $b$ , и данных теплоемкости  $C(T, H)$ , показана Рисунке 3.55. Видно, что внешнее поле действует как ручка настройки, позволяя управлять абсолютной величиной нескомпенсированного магнитного момента и смещением температуры метамагнитного перехода  $T_2$ .

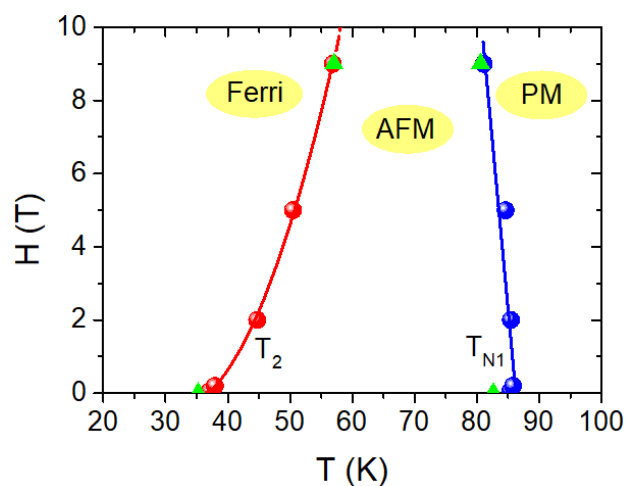


Рисунок 3.55 Магнитная фазовая диаграмма  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Границы фаз определены по данным намагниченности  $M(T, H)$   $dM/dT$  и теплоемкости  $C_p(T, H)$  (кружки и треугольники, соответственно). Парамагнитная, антиферромагнитная и ферримагнитная фазы обозначены PM, AFM и Ferri, соответственно.

В результате измерений теплоемкости  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  можно заключить, что с понижением температуры соединение испытывает два магнитных перехода. При

$T_{N1}$  формируется антиферромагнитный порядок моментов  $\text{Co}^{2+}$ , который далее нарушается температурой или внешним полем, вызывая появление нескосменсированного момента вдоль кристаллографической  $b$ -оси при температурах ниже  $T_2$ . Такая трансформация магнитной подсистемы отражает переход в температурно- или поле-индуцированное ферримагнитное состояние, а переход при  $T_2$  является спин-ориентационным [A30].

### 3.3.4. DFT расчет электронной структуры

Элементарная ячейка  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  содержит 4 формульных единицы и, следовательно, необходимо рассмотреть несколько вариантов распределения атомов Ge в ячейке. В результате, в минимизацию энергии вовлекается большое число параметров, таких как параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$ , их отношения  $a/b$ ,  $b/c$ ,  $c/a$ , а также несколько атомных позиций. Измерения рентгеновской дифракции показали избирательное заполнение позиции M4 атомами Ge. Поэтому в настоящей работе расчет электронной структуры  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  выполнен для упорядоченного распределения атомов Ge по позициям M4, согласно трем моделям распределения ORD-I, ORD-II и ORD-III, изображенных на Рисунке 7.1.

Ферромагнитное упорядочение было исключено из расчета, так как эта конфигурация приводит к значительно более высоким магнитным моментам, чем найдено экспериментально для  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Было рассмотрено ферримагнитное упорядочение, которое может быть результатом различных спиновых конфигураций с участием магнитных моментов кобальта как в слоях  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$ , так и в межслоевой позиции Co4. Предполагая, что комплекс Co3-Co1-Co3 является наиболее структурно, электронно и магнитостабильным (этот вывод сделан на основе анализа имеющихся многочисленных магнитных данных для Co-содержащих людвигитов (Таблица 1.18) и данных дифракции нейтронов для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [142]), были рассчитаны полные энергии трех спиновых конфигураций:  $\uparrow\downarrow\uparrow$  (AFM1),  $\uparrow\uparrow\downarrow$  (AFM2) и  $\uparrow\uparrow\downarrow$  (AFM3), где  $\uparrow$  обозначает спин вверх, а  $\downarrow$  — спин вниз, а порядок знаков соответствует нумерации атомов Co. Сохраняя антиферромагнитное упорядочение внутри триады Co3( $\downarrow$ )-Co1( $\uparrow$ )-Co3( $\downarrow$ ),

магнитные моменты на узлах Co2 и Co4 могут быть либо антиферромагнитно, либо ферромагнитно связаны друг с другом (конфигурации были получены в самосогласованном DFT+GGA расчете без каких-либо ограничений). Параметры решетки оптимизированных структур приведены в Таблице 3.21. Расчеты по обменно-корреляционной функциональной схеме PBE-GGA дают завышение постоянных решетки, однако наиболее близкие к эксперименту параметры найдено для AFM1 (ORD-I) и AFM3 (ORD-II).

Найдено, что антиферромагнитная спиновая конфигурация AFM2 имеет наибольшую полную энергию для всех моделей упорядочения атомов Ge и, следовательно, является наиболее неблагоприятной. Этой конфигурации соответствует состояние, когда все соседние ионы  $\text{Co}^{2+}$  в одном слое взаимодействуют друг с другом антиферромагнитно, а магнитный момент Co4 антиферромагнитно связан с моментом Co1 и ферромагнитно с моментом Co3. Далее обнаружено, что спиновая конфигурация AFM1 для ORD-I имеет самую низкую энергию и может быть рассмотрена как основное состояние системы. В этой конфигурации магнитный момент в узле Co4 ферромагнитно связан с Co1 и антиферромагнитно с Co2 и Co3. Полученная спиновая конфигурация повторяет экспериментально найденную для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  из низкотемпературных экспериментов по дифракции нейтронов [142], а также из *ab initio* расчетов для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (Раздел 3.1.1.9) и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  (Раздел 3.1.2.6), что позволяет предположить, что данная спиновая конфигурация является наиболее благоприятной для Co-содержащих людвигитов. Третий вывод заключается в том, что спиновая конфигурация AFM3 на 4.53 meV (ORD-II) и 36.33 meV (ORD-III) на ячейку выше по энергии, чем основное состояние. В данной конфигурации магнитный момент Co4 участвует в ферромагнитном взаимодействии с Co2 и антиферромагнитном взаимодействии с ионом Co3.

Таблица 3.21 Спиновые конфигурации, их энергии и параметры элементарной ячейки  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  для различных атомных упорядочений Ge.

Ge - ordering	Magnetic state	Spin config.	$E$ (meV)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
ORD-I	AFM1	↑↓↑↑	0	9.42	12.34	2.97	345.6
ORD-II	AFM3	↑↑↓↑	4.53	9.46	12.31	2.97	345.9
ORD-III	AFM3	↑↑↓↑	36.33	9.50	12.34	2.93	343.7

Таблица 3.22 Магнитные моменты ( $\mu_B$ ) ионов Co в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ , полученные из расчетов DFT+GGA.

	AFM1		AFM3	
	ORD-I	ORD-II	ORD-III	
	↑↓↑↑		↑↑↓↑	
Co1	2.40	2.35	2.34	
Co2	-2.34	2.36	2.34	
Co3	-2.45	-2.38	-2.40	
Co4	2.10	2.18	2.14	

Из представленного анализа следует, что в людовигите  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  магнитный момент в узле Co4 имеет тенденцию ориентироваться параллельно Co1 и антипараллельно Co3, тогда как направление магнитного момента Co2 зависит от структурного упорядочения атомов Ge. Ион Co2 имеет наибольшее число ближайших соседей ( $nn=12$ : два Co2, четыре Co3 и шесть Co4). Возможно, этим определяется высокая чувствительность магнитного момента Co2 к ближайшему окружению. В реальном кристалле маловероятно, чтобы возникло только одно атомное упорядочение, но скорее смесь различных вариантов упорядочений.

Важно, что все рассмотренные конфигурации дают ненулевой магнитный момент на формульную единицу (Таблица 3.22). Основное состояние

соответствует спиновой конфигурации  $M1(\uparrow)M2(\downarrow)M3(\downarrow)M4(\uparrow)$  с моментом  $m = 1.37 \mu_B/f.u.$ , который немного меньше экспериментального  $1.63 \mu_B$ , найденного при  $T=6$  К вдоль  $b$ -оси.

Электронная структура  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ , соответствующая основному состоянию, т.е. упорядоченной структуре AFM1 (ORD-I), представлена на Рисунке 3.56. Плотности электронных состояний (DOS) для других упорядоченных структур очень похожи и не приводятся. Самые нижние валентные зоны полной плотности состояний (ниже  $-19$  eV) образованы состояниями O ( $2s$ ) с примесью состояний B ( $2s, 2p$ ) и Ge ( $4s, 4p$ ). Валентные зоны в интервале от  $-10$  eV до  $-3$  eV образованы сильно гибридизованными O ( $2p$ ), B ( $2s, 2p$ ), отражая ковалентное взаимодействие между B-O. Отметим, что  $4s$ - и  $4p$ -состояния атомов Ge имеют такое же распределение по энергии, что и кислород, и интенсивность, подобную атомам B. Это указывает на сильную гибридизацию внутри связей Ge-O. Плотность состояний на уровне Ферми в основном сформирована состояниями Co ( $3d$ ). Зоны проводимости в основном состоит из B ( $2p$ ) и Ge ( $4s, 4p$ ) вкладов. Ненулевые значения DOS на уровне Ферми указывают на металлическое состояние  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ . Хорошо известно, что GGA количественно недооценивает ширину запрещенной зоны, особенно для диэлектриков, из-за неточного описания собственных значений электронных состояний.

Для корректного анализа химического характера связей каждого атома был проведен количественный расчет порядка связи (Таблица 7.2.19). Рассчитанные порядки связей B-O =  $0.86-1.10$   $e$  предполагают наличие сильных ковалентных связей внутри группы  $VO_3$  (так, порядок ковалентной связи обычно равен  $1.0$   $e$ ). Фактически эту группу можно рассматривать как анион большого радиуса  $(VO_3)^{3-}$ . Порядки связи Me-O лежат в пределах Co1= $0.26-0.48e$ , Co2= $0.20-0.49e$ , Co3= $0.28-0.44e$ , Co4= $0.28-0.47e$  и имеют преимущественно ионный характер. Порядок связи Ge - O равен  $0.45 - 0.53$   $e$  и заметно больше, чем для Co - O. Откуда можно заключить, что связь Ge - O более сильная и имеет более ковалентный характер.

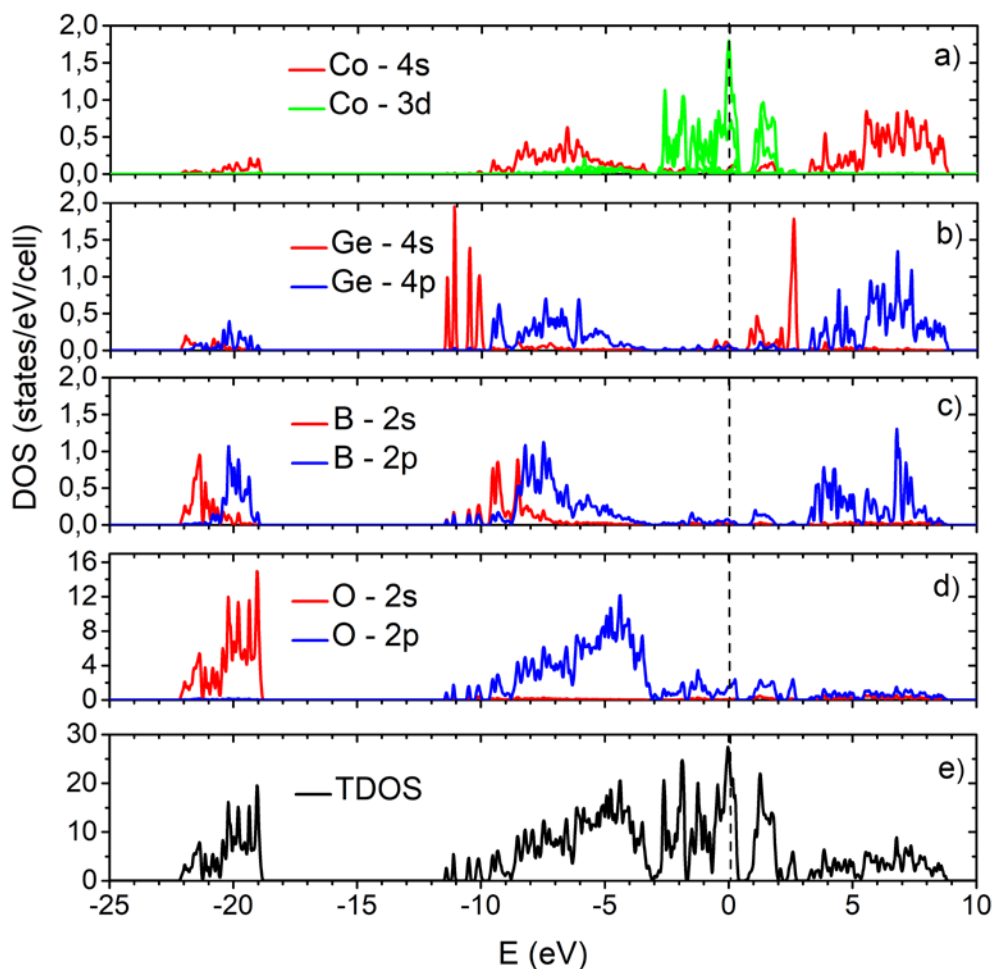


Рисунок 3.56 Парциальные плотности состояний Co (a), Ge (b), B (c) и O (d) и полная плотность состояний (e)  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  для спиновой конфигурации AFMI (ORD-I). Уровень Ферми показан пунктирной линией. Плотность состояний Co 3d состояний уменьшена на порядок для сравнения.

Этот вывод подкрепляется сравнением суммы порядков связей, содержащих вклады как ближайших, так и следующих за ближайшими соседей. Сумма порядков связей составляет 2.46, 2.52, 2.41, 2.62 и 3.34  $e$  для связей Co1-O, Co2-O, Co3-O, Co4-O и Ge4-O, соответственно. Для атома Ge это значение сопоставимы с таковым для атома B (3.16  $e$ ). Таким образом, в людвигитах, где межслоевые взаимодействия обеспечиваются ковалентным характером связей B-O внутри  $\text{VO}_3$  группы, ситуация становится более выраженной в присутствии атомов Ge, которые проявляют сильную  $\text{Ge}(4s,p)\text{-O}(2p)$  гибридизацию. Перенос заряда по связям Ge-O

в одной плоскости с  $\text{VO}_3$  может существенно влиять на химическую связь между слоями.

Что касается магнитной связи, то слои октаэдров  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  связаны друг с другом через промежуточные группы  $\text{M}_4\text{O}_6$  ( $J_{\text{Co}-\text{O}-\text{M}_4-\text{O}-\text{Co}}$ ) и  $\text{VO}_3$  ( $J_{\text{Co}^{2+}-\text{(VO}_3\text{)}^{3-}-\text{Co}^{2+}}$ ) (Рисунок 3.57). Первый путь косвенного обмена включает трехатомные мостики через независимые атомы кислорода (O1 и O4):  $\text{Co1-O1-Co4}$ ,  $\text{Co2-O4-Co4}$  и  $\text{Co3-(O1,O4)-Co4}$  и соответствует наибольшим порядкам связи  $\text{Co-O} \sim 0.44-0.49$  е (Таблица 7.2.19). Следовательно, эти пути должны представлять собой эффективные пути обмена, обеспечивающие трехмерную магнитную сеть. Магнитные связи через анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  включают несвободные (связанные) атомы кислорода O2, O3 и O5, входящие в состав бор-кислородного треугольника. Их порядки связей хоть и меньше, но сравнимы с таковыми через независимые кислородные атомы: 0.37 ( $\text{Co1-O3}$ ), 0.39 ( $\text{Co2-O5}$ ), 0.34 ( $\text{Co3-O2}$ ).

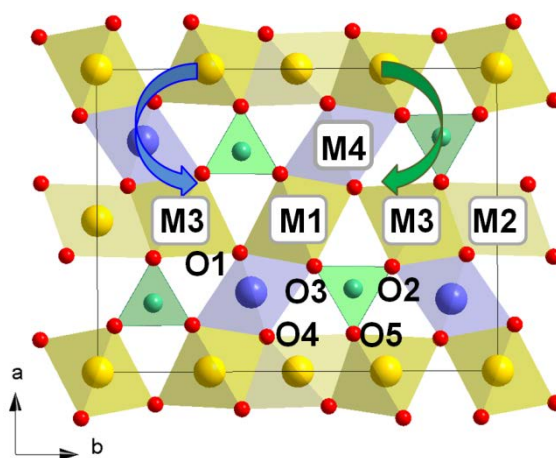


Рисунок 3.57 Кристаллическая структура  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  людвигита в проекции на  $ab$ -плоскость. Октаэдрические позиции M1, M2 и M3, занятые ионами  $\text{Co}^{2+}$  (показаны желтым цветом), образуют слои  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , разделенные треугольниками  $\text{VO}_3$  (зеленые) и октаэдрами  $\text{M}_4\text{O}_6$  (синие). Неэквивалентные по симметрии кислородные узлы показаны номерами. Схематическое изображение путей сверхсверхобмена между слоями, включающих трехатомные мостики  $J_{\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{M}_4-\text{O}-\text{Co}^{2+}}$  и  $J_{\text{Co}^{2+}-\text{(VO}_3\text{)}^{3-}-\text{Co}^{2+}}$ , показано синей и зеленой стрелками, соответственно.

Учитывая большую ковалентность внутри  $\text{VO}_3$ , можно ожидать, что обмен электронами через анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  может играть существенную роль в возникновении магнитного порядка. Наибольший эффект достигается в присутствии атомов Ge, которые проявляют высокую однородность порядков связи Ge-O.

Таблица 3.23 Атомный номер элемента (Z), электронная конфигурация, ионный радиус ( $r_i$ ) [267] и электроотрицательность (по Поллингу) четырехвалентных металлических ионов.

Z	Ion	electron configuration	$r_i$ (Å)	electronegativity	Ludwigite	Ref.
22	Ti <sup>4+</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0.605	1.54	Co <sub>5</sub> TiB <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	[194]
32	Ge <sup>4+</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	0.530	2.01	Co <sub>2.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> VO <sub>5</sub>	
40	Zr <sup>4+</sup>	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0.720	1.33	Co <sub>5</sub> ZrB <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	[196]
50	Sn <sup>4+</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	0.690	1.96	Co <sub>5</sub> SnB <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	[195]
72	Hf <sup>4+</sup>	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0.710	1.3	Co <sub>5</sub> HfB <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	[196]
82	Pb <sup>4+</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	0.775	1.8		
90	Th <sup>4+</sup>	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	0.940	1.3		

Очевидно, что замещение  $2 \cdot \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ge}^{4+}$  вызывает усиление антиферромагнитных взаимодействий, которое выражается прежде всего в резком возрастании температуры магнитного фазового перехода ( $T_{\text{N1}}=84$  К вместо 43 К для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ). Температура перехода в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  выше, чем в других тетравалентно-замещенных кобальтовых лудвигитах  $\text{Co}_5\text{ZrB}_2\text{O}_{10}$  и  $\text{Co}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$  и близка к таковой, найденной в  $\text{Co}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  (Таблица 3.20). Усиление магнитных взаимодействий и, соответственно, увеличение  $T_{\text{N1}}$  для Ge<sup>4+</sup>- и Sn<sup>4+</sup>-замещенных образцов, вероятно, связано с бóльшей электроотрицательностью этих ионов, по сравнению с ионами Zr<sup>4+</sup> и Hf<sup>4+</sup> (Таблица 3.23). Учитывая, что обмен между магнитными слоями  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  происходит через промежуточные группы  $(\text{VO}_3)$  и  $(\text{M}_4\text{O}_6)$ , электроотрицательность этих атомов определяет степень ковалентности с



кислородными орбиталями и, следовательно, силу химических и магнитных связей между слоями.

Подводя итог теоретическому исследованию  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  можно заключить, что основное магнитное состояние отвечает ферромагнитному упорядочению моментов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ ) с моментом  $m = 1.37 \mu_B/\text{f.u.}$ . Высокая электроотрицательность ионов Ge приводит к сильной гибридизации внутри Ge-O связей, которая наравне с ковалентной связью B(2p)-O(2p) может усилить химическую и магнитную связь между слоями  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  [A30].

### §3.4. Замещенные кобальтовые людвигиты $\text{Co}_3\text{VO}_5:\text{Me}$ (Me= Mn, Cu, Mg, Ga)

#### 3.4.1. Кристаллическая структура $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$

Для исследования эффектов магнитного замещения были получены монокристаллы людвигитов с частичным замещением на Mn и Cu. Структура была решена в деталях. Кристаллографические данные и параметры обработки приведены в Таблице 3.24. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений, а также основные межионные расстояния – в Таблицах 7.2.20-7.2.26. Оба соединения кристаллизуются в ромбической фазе (пр.гр.  $Pbam$ (№.55)).

Уточнение заселенностей позиций выполнено в предположении конкуренции атомов Co/Mn и Co/Cu в каждой из четырех кристаллографических позиций. Установлено, что частичное замещение ионов Co ионами Mn вызывает сильный катионный беспорядок. В результате, каждая из позиций 2a (M1), 2b (M2), 4g (M3) и 4h (M4) заполняется смесью атомов Co и Mn в соотношении:

$$\begin{aligned} \text{M1} &= 0.35 \cdot \text{Co} + 0.15 \cdot \text{Mn} \\ \text{M2} &= 0.35 \cdot \text{Co} + 0.15 \cdot \text{Mn} \\ \text{M3} &= 0.66 \cdot \text{Co} + 0.34 \cdot \text{Mn} \\ \text{M4} &= 0.35 \cdot \text{Co} + 0.65 \cdot \text{Mn}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Концентрация ионов Co составляет 70%, 70%, 66% и 35% для узлов M1, M2, M3 и M4, соответственно. Расчет BVS, приведенный в Таблице 7.2.23, дает следующие значения зарядовых состояний ионов Co: M1(+2.09), M2(+2.05),

M3(+2.12), указывая на распределение заряда унаследованное от  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Расчет для ионов Mn в позиции M4 дают величину +2.84, весьма близкую к ожидаемой +3. Формула кристалла после уточнения может быть записана как  $\text{Co}_{1.37}^{2+}\text{Mn}_{0.63}^{2+}\text{Co}_{0.35}^{3+}\text{Mn}_{0.65}^{3+}\text{VO}_5$ . Полученное распределение заряда сильно поддерживает гипотезу о слоистом зарядовом упорядочении в людвигитах.

Таблица 3.24 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения монокристаллов  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ .

	Crystal data	
	$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$	$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$
$M_r$	864.84	916.44
Space group	<i>Pbam</i> (55) – orthorhombic	
Z	2	2
T, K	296	296
$a$ (Å)	9.2605	9.2986(10)
$b$ (Å)	12.3278	11.9625(13)
$c$ (Å)	3.0341	2.9890(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	346.38	332.48(6)
$D_x$ , Mg/m <sup>3</sup>	4.146	4.577
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	12.28	16.69
	Data collection	
Wavelength	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073$ Å	
Measured reflections	554	534
Independent reflections	0	0
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	62	59
Absorption	Gaussian	

correction		
$R_{int}$		
$2\theta_{max}(^\circ)$	59.56	59.05
$H$	-12 → 12	-12 → 12
$K$	-16 → 16	-16 → 16
$L$	-4 → 4	-4 → 4
Refinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0243	0.0186
$wR(F^2)$	0.0589	0.0426
$S$	1.183	1.177
Weight	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0317P)^2 + 0.17P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0180P)^2 + 0.15P]$
Extinction		

Ионы Mn, обладая бóльшим ионным радиусом (Таблица 3.25), вызывают значительное увеличение длин связей в октаэдрах. При этом, замена иона  $Co^{3+}$  ( $d^6$ , LS) с симметричной электронной оболочкой на ян-теллеровский ион  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ , HS) приводит к резкому возрастанию локального искажения на октаэдрическом узле M4 (Таблица 3.26).

Таблица 3.25 Электронная конфигурация и ионные радиусы ионов Co, Mn, Cu [267].

	$Co^{2+}$	$Co^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Mn^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Cu^{3+}$
configuration	$d^7$	$d^6$	$d^5$	$d^4$	$d^9$	$d^8$
$r_i$ (Å)	0.745	0.545	0.830	0.645	0.730	0.540

Таблица 3.26 Средние межионные расстояния и величины локальных октаэдрических искажений на узлах решетки в  $Co_{1.7}Mn_{1.3}VO_5$ ,  $Co_{2.88}Cu_{0.12}VO_5$  в сравнении с  $Co_3VO_5$ .

	M1	M2	M3	M4
$\text{Co}_3\text{BO}_5$				
$\langle \text{Me-O} \rangle$ (Å)	2.0925	2.0533	2.0838	1.9768
$V_{zz}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.243	0.156	0.247	-0.021
$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$				
$\langle \text{Me-O} \rangle$ (Å)	2.0888	2.0934	2.0897	2.0565
$V_{zz}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.161	0.181	0.233	-0.052
$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$				
$\langle \text{Me-O} \rangle$ (Å)	2.0981	2.0590	2.0901	1.9774
$V_{zz}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.267	0.184	0.216	-0.021

В отличие от  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$  замещение части ионов кобальта на медь не вызывает структурного беспорядка. Ионы меди занимают только одну кристаллографическую позицию M4 и делят ее с ионами кобальта в соотношении  $\text{Co}:\text{Cu}=0.88:0.12$ . Найденное катионное распределение:

$$\begin{aligned}
 \text{M1} &= 0.5 \cdot \text{Co} \\
 \text{M2} &= 0.5 \cdot \text{Co} \\
 \text{M3} &= 1.0 \cdot \text{Co} \\
 \text{M4} &= 0.88 \cdot \text{Co} + 0.12 \cdot \text{Cu}
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

дает основание для уточнения формулы соединения, как  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$ . Зарядовые состояния ионов кобальта на узлах M1, M2, M3 и M4 равны +2.06, +2.27, +2.11, +2.81 (Таблица 7.2.23). Зарядовое состояние иона Cu на узле M4 +2.91. Тот факт, что экспериментально обнаруженное зарядовое состояние иона меди близко к +3, скорее указывает на сильную компрессию M4 узла, вызванную соседством с атомами бора. Ион  $\text{Cu}^{2+}$  обладает орбитально вырожденным состоянием в поле кубической симметрии и проявляет выраженный эффект Яна-Теллера, в результате которого возникают локальные искажения октаэдра. Искращения приводят к снятию вырождения  $d$ -уровня и уменьшению энергии катиона в кристаллическом поле. При достаточной концентрации ЯТ-ионов в

кристалле возникает кооперативное упорядочение искаженных октаэдров, которое вызывает понижение макроскопической симметрии кристалла. Так, в людовитах на основе меди  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$  [164,165] и  $\text{Cu}_2\text{GaVO}_5$  [157,165] происходит понижение симметрии до моноклинной ( $P2_1/c$ ). В случае  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ , концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  мала (4%) и недостаточна для возникновения коллективного эффекта ЯТ. Анализ длин связей  $\text{Co4|Cu4-O}$  показал их высокую однородность. Средняя длина связи  $\langle\text{Co4|Cu4-O}\rangle$ , также как величина  $V_{zz}(4)$  близки к найденным в незамещенном  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (Таблица 3.2.). Появление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции М4 должно вызвать вытеснение ионов  $\text{Co}^{3+}$  в другие позиции. По аналогии с  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$  [164,165] и  $\text{Cu}_2\text{GaVO}_5$  [157,165] можно предположить, что процесс перераспределения заряда затрагивает триаду М4-М2-М4.

В заключение, ионы замещения случайным образом занимают неэквивалентные позиции в  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ , создавая сильный катионный беспорядок, в то время как упорядоченное распределение ионов меди в  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  не вызывает структурного беспорядка. Анализ валентных состояний металлических ионов обнаруживает преимущественное заполнение ионами  $\text{Co}^{2+}$  позиций М1, М2 и М3 [А7, А13].

### 3.4.2. Магнитные свойства $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$

Измерения магнитных свойств монокристалла  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  выполнены при ориентации внешнего поля перпендикулярно оси иголки ( $H \perp c$ ). Результаты представлены на Рисунках 3.58 и 3.59. Температурная зависимость намагниченности измеренная в режимах охлаждения в поле и без поля, показывает, что ниже 43 К кривые расходятся. ZFC кривая проходит через максимум при  $T_{sg}=41$  К, тогда как FC намагниченность стремится к постоянной величине при низких температурах.

Обработка высокотемпературной области  $T = 120 - 200$  К по закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) позволила определить величину константы Кюри  $C = 8.74$  emu/mol К и температуру Кюри-Вейсса  $\theta = -100$  К. С понижением температуры ниже 100 К зависимость  $\chi(T)$  отклоняется вниз от линейного закона,

что свидетельствует о проявлении антиферромагнитных корреляций. Отрицательная температура  $\theta$  указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий в системе.

Экспериментально величина эффективного магнитного момента определенная согласно уравнению 2.21 равна  $\mu_{\text{eff}} = 8.36 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  или  $4.83 \mu_{\text{B}}/\text{ion}$  и слегка больше теоретической величины  $\mu_{\text{eff}} = 4.71 \mu_{\text{B}}/\text{ion}$  полученной в приближении спинового магнетизма и высокоспинового состояния ионов Co и Mn.

Интересно, что в большом магнитном поле (50 kOe) кривая  $\chi(T)$  сдвинута вниз по сравнению с измерениями в поле 1 kOe, хотя форма кривых сохраняется. Такое поведение магнитной восприимчивости можно отнести к проявлению обменного взаимодействия, которое подавляется в магнитном поле. Полевые зависимости намагниченности имеют вид, типичный для спин-стекольного состояния. Вероятно, причиной неупорядоченного магнитного состояния  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  является случайное распределение магнитных ионов, приводящее к замерзанию одной или нескольких позиций в решетки. В результате, размерность магнитной системы понижается, возрастает роль спиновых корреляций ближнего порядка, которые проявляются отклонением от закона Кюри-Вейсса. Отметим, что различие между ZFC и FC кривыми достаточно велико ( $\sim 63\%$  при  $T = 2 \text{ K}$ ), свидетельствуя о том, что спин-стекольные эффекты выражены сильно.

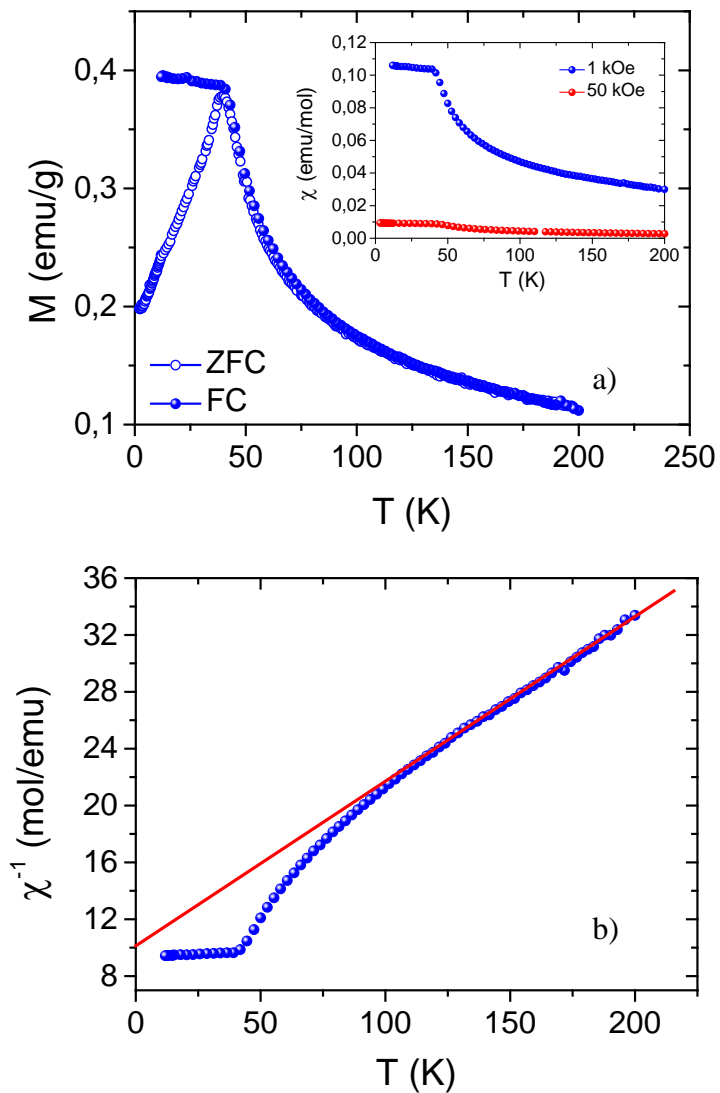


Рисунок 3.58 а) Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ , измеренная в режимах охлаждения без поля и поле 1 кОе. На вставке: магнитная осприимчивость, измеренная в полях 1 кОе и 50 кОе. б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости (1 кОе). Прямая зависимость – аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16).

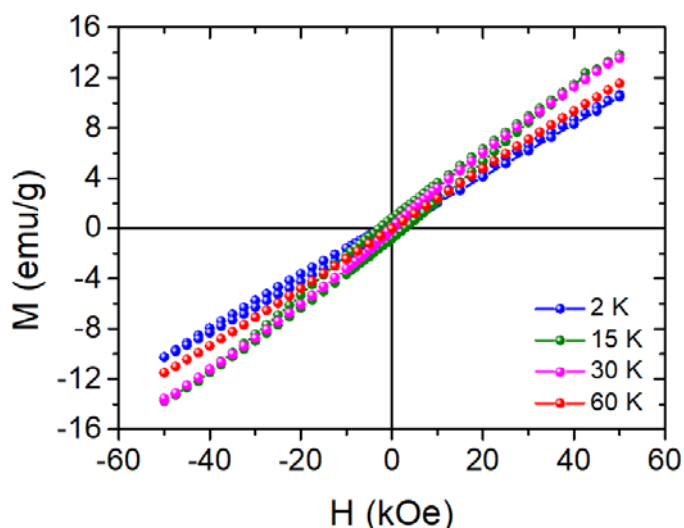


Рисунок 3.59 Полевые зависимости намагниченности  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ .

Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ , измеренная в поле  $H=600$  Oe в трех ортогональных направлениях, показана на Рисунке 3.60а. Вдоль  $b$ -оси плавное увеличение намагниченности с понижением температуры сопровождается резким скачком при  $T_N = 43$  K, указывая на присутствие ферромагнитной компоненты. Величина сигнала вдоль осей  $a$  и  $c$  на порядок меньше, чем вдоль  $b$ -оси, свидетельствуя о сильной магнитной анизотропии, свойственной  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Таким образом, замещение части ионов Co ионами Cu не вызывает кардинального изменения магнитных свойств: температура магнитного перехода, также как ферромагнитный порядок сохраняются. Форма кривой  $M(T)$  вдоль  $a$ -оси указывает на антиферромагнитное выравнивание магнитных моментов в этом направлении. Ниже  $T_N$  намагниченность показывает высокую чувствительность к протоколу измерений (FC и ZFC).

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  аппроксимируется законом Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) в интервале 150-300 K (Рисунок 3.60b). Умеренно низкое значение температуры Кюри-Вейсса  $\theta = -12.6$  K свидетельствует о конкуренции ферро-и антиферромагнитных взаимодействий с преобладанием последних. Отклонения от линейного закона возникают при температурах заметно выше  $T_N$ , указывая на развитие магнитных корреляций



ближнего порядка. Величина постоянной Кюри-Вейсса  $C = 5.50 \text{ emu/mol K}$  дает эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = 6.63 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  или  $3.83 \mu_{\text{B}}/\text{ion}$ . Полагая высокоспиновое состояние ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , спиновая компонента магнитного момента  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  равна  $7.25 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  или  $4.18 \mu_{\text{B}}/\text{ion}$ . Учитывая типичные значения  $g$ -фактора ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом окружении  $g=2.5$  [ ] и полагая, что замещение на медь не изменяет низкоспиновое состояние ионов  $\text{Co}^{3+}$ , эти же величины становятся равными  $6.87$  и  $3.96 \mu_{\text{B}}/\text{ion}$ , соответственно. Сравнение с экспериментом показывает, что экспериментальное значение  $\mu_{\text{eff}}$  находится гораздо ближе к нижнему пределу и может свидетельствовать о том, что введение меди в столь малой концентрации не вызывает кардинального изменения электронного и магнитного состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  и, соответственно, магнитного состояния системы.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные в интервале 2-30 К вдоль  $b$ -оси (EMD) имеют форму наклонных петель гистерезиса (Рисунок 3.60с). В поле 5 Т магнитный момент  $1.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  значительно меньше величины  $3.4 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , найденной в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Таким образом, замещение части ионов Co на Cu вызывает значительную компенсацию магнитных моментов вдоль кристаллографической  $b$ -оси. Усиление антиферромагнитных взаимодействий, выражающееся в отрицательной величине  $\theta$ , проявляется заметным наклоном кривых  $M(H)$  и отсутствием насыщения в больших полях. Величина антиферромагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{AFM}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$  при  $T = 2 \text{ K}$ . Коэрцитивное поле быстро возрастает при охлаждении и достигает величины  $H_C = 38.2 \text{ kOe}$  при наименьшей температуре измерений. Аппроксимация температурной зависимости  $H_C(T)$  экспонентой (уравнение 3.2) дает удовлетворительный результат с величиной  $H_C(0) = 61 \pm 6 \text{ kOe}$  (Рисунок 3.60d).

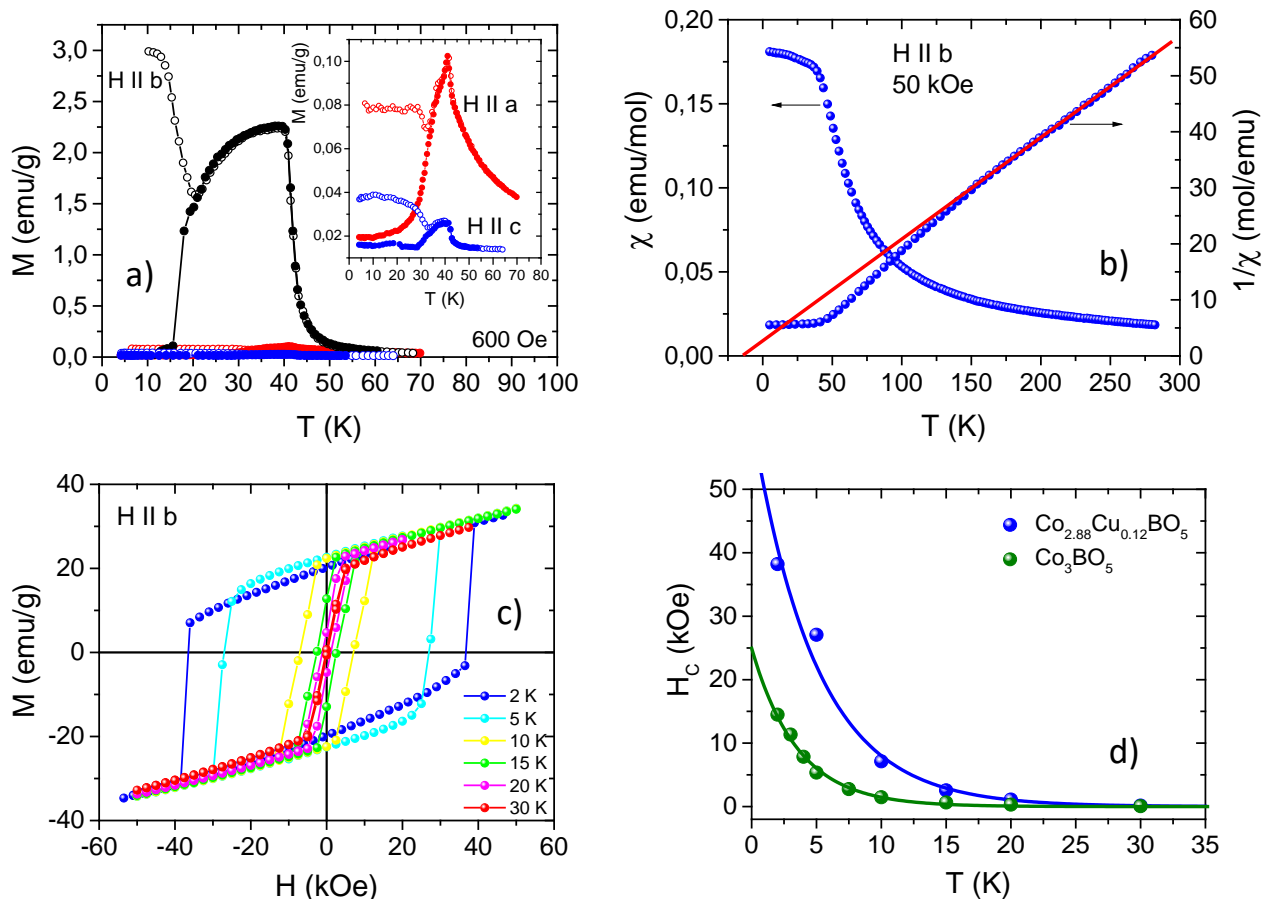


Рисунок 3.60 а) Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ , измеренная в поле  $H=600$  Oe вдоль  $a$ -,  $b$ -,  $c$ - осей. б) Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости в поле  $H=50$  kOe, направленном вдоль  $b$ -оси. в) Полевые зависимости намагниченности в интервале температур 2-30 К,  $H$  параллельно  $b$ -оси. г) Температурные зависимости коэрцитивного поля монокристаллов  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация экспоненциальной зависимостью 3.2.

Измерения магнитных свойств кристаллов  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  обнаруживают выраженные эффекты катионного беспорядка и зависимость магнитных свойств от локализации ионов замещения на узлах решетки. Сильный катионный беспорядок вероятно создает фрустрации обменных взаимодействий и приводит к подавлению дальнего магнитного порядка в  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ . В результате, соединение испытывает переход в состояние спинового стекла при  $T_{\text{sg}}$

= 41 К. Напротив, высокая степень структурного порядка не вызывает нарушения дальнедействующих магнитных корреляций в  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  и приводит к формированию магнитного порядка при  $T_N = 43$  К [A7, A13].

### 3.4.3. Кристаллическая структура $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ и $\text{CoMgGaVO}_5$

Измерения рентгеновской дифракции на монокристаллах  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  и  $\text{CoMgGaVO}_5$ , выполненные при комнатной температуре, обнаружили, что оба соединения кристаллизуются в ромбической фазе и изоструктурны минералу людвигит. Кристаллографические параметры приведены в Таблице 3.27. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений - в Таблицах 7.2.24-7.2.25. Уточнение заселенностей показали, что в  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  позиции M1 и M3 исключительно заняты атомами Co, тогда как остальные две позиции M2 и M4 заняты смесью Co:Ga. Катионное и зарядовое распределения носят следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{M1} &= 0.5 \cdot \text{Co}^{2+} \\ \text{M2} &= 0.42 \cdot \text{Co}^{2+} + 0.08 \cdot \text{Ga}^{3+} \\ \text{M3} &= 1.0 \cdot \text{Co}^{2+} \\ \text{M4} &= 0.08 \cdot \text{Co}^{2+} + 0.38 \cdot \text{Co}^{3+} + 0.54 \cdot \text{Ga}^{3+}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Полученное распределение находится в согласии с результатами BVS расчета, который предсказывает, что узлы решетки M1, M2 и M3 заняты ионами кобальта с зарядом +2.06, +2.17 и +2.09.

Уточнение заселенностей позиций в  $\text{CoMgGaVO}_5$  выявили гораздо более сильный эффект структурного беспорядка, который затрагивает все четыре кристаллографические позиции:

$$\begin{aligned} \text{M1} &= 0.09 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.06 \cdot \text{Ga}^{3+} + 0.35 \cdot \text{Co}^{2+} \\ \text{M2} &= 0.06 \cdot \text{Ga}^{3+} + 0.44 \cdot \text{Co}^{2+} \\ \text{M3} &= 0.20 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.20 \cdot \text{Ga}^{3+} + 0.60 \cdot \text{Co}^{2+} \\ \text{M4} &= 0.11 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.89 \cdot \text{Ga}^{3+}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

В результате уточнения формула людвигита  $\text{Co}_{1.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{VO}_5$ , которая далее в тексте будет использоваться как  $\text{CoMgGaVO}_5$ .

Таблица 3.27 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения монокристаллов  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$  и  $\text{CoMgGaBO}_5$ .

	Crystal data	
	$\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$	$\text{CoMgGaBO}_5$
$M_r$	337.32	404.30
Space group	<i>Pbam</i> (55) – orthorhombic	
$Z$	2	2
$T$ , K	296	296
$a$ (Å)	9.2962(5)	9.3032(4)
$b$ (Å)	12.1929(6)	12.2286(5)
$c$ (Å)	3.0275(2)	3.02810(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	343.16(3)	344.49(2)
$D_x$ , Mg/m <sup>3</sup>	3.265	3.898
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	10.956	10.284
	Data collection	
Wavelength	MoK $_{\alpha}$ , $\lambda=0.71073$ Å	
Measured reflections	3110	7294
Independent reflections	537	1071
Reflections with $I>2\sigma(I)$	527	965
Absorption correction	Multiscan	
$R_{int}$	0.0273	0.0553
$2\theta_{max}$ (°)	57.98	75.94
$H$	-12 → 12	-15 → 16
$K$	-16 → 16	-21 → 21
$L$	-4 → 4	-5 → 5

Refinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0138	0.0254
$wR(F^2)$	0.0294	0.0590
$S$	1.202	1.169
Weight	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0099P)^2 + 0.1587P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0256P)^2 + 0.2407P]$
Extinction	0.0603(15)	0.081(3)

Несмотря на наличие сильного структурного беспорядка, в обоих кристаллах позиция М4 преимущественно занята трехвалентными металлическими ионами: 92% ( $Co^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) в  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  и 89% ( $Ga^{3+}$ ) в  $CoMgGaVO_5$ , подтверждая гипотезу о том, что ионы  $Me^{3+}$  стремятся занять позицию, соседствующую с  $B^{3+}$ . Общая концентрация двухвалентных ионов на узлах М1, М2 и М3 достигает 96% в  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  и 84% в  $CoMgGaVO_5$ , явно указывая на формирование зарядово-упорядоченных плоскостей  $[Me^{2+}O_6]_{\infty}$  и  $[B^{3+}O_3/Me^{3+}O_6]_{\infty}$ .

Важный вывод, следующий из представленных результатов, заключается в том, что даже в многокомпонентных людвигитах, проявляющих склонность к структурному беспорядку, распределение металлических зарядов носит упорядоченный характер. В результате формируются плоскости ионов  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$ , чередующиеся вдоль  $a$ -оси [A8, A10].

#### 3.4.4. Магнитные свойства $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$ и $CoMgGaVO_5$

Измерения магнитных свойств  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  выполнены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша). Монокристалл был закреплен на держателе из оргстекла. Температурная зависимость намагниченности держателя была получена отдельно и затем вычиталась из интегрального сигнала. При проведении измерений в кристаллографическом направлении  $b$  был оценен эффект размагничивания, обусловленный формой образца. С учетом всех погрешностей, вносимых при

взвешивании, вычитании сигнала держателя и измерении, полная погрешность определения намагниченности образца не превышает 5%.

Температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  в полях 250 Oe и 50 kOe приведены на Рисунке 3.61a и b, соответственно. В слабом поле, магнитный переход проявляется аномалией на кривых ZFC и FC вблизи  $T_N = 37$  K. Ниже  $T_N$  FC намагниченность показывает резкий рост, тогда как ZFC демонстрирует максимум и последующее знакопеременное поведение. Малая величина намагниченности при низких температурах указывает на частичную компенсацию магнитных моментов и хорошо согласуется с представлением о ферримагнитном порядке. Заметим, что температура перехода в  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  на 6 K ниже таковой в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

Температурный ход обратной магнитной восприимчивости в парамагнитной области подчиняется закону Кюри–Вейсса (уравнение 1.3). Аппроксимация экспериментальных данных линейным законом представлена на Рисунке 3.61b. Постоянная Кюри  $C = 5.18$  emu/mol K соответствует эффективному магнитному моменту  $\mu_{\text{eff}} = 6.44 \mu_B/\text{f.u.}$ ,  $3.72 \mu_B/\text{ion}$  или  $4.16 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ . Положительная температура Кюри-Вейсса  $\theta = 14$  K указывает на преобладание ферромагнитных взаимодействий.

Хотя основное магнитное состояние, по-видимому, не изменяется, влияние замещения, как и в других образцах, обнаруживается в уменьшении остаточной намагниченности (Рисунок 3.61c). Ось *c*, по-прежнему, является направлением трудного намагничивания. Даже в сильных магнитных полях (~140 kOe) магнитное насыщение не достигается, показывая значительную магнитную восприимчивость  $\chi_{\text{AFM}} = 36.5 \cdot 10^{-3}$  emu/mol ( $T=1.8$  K). Остаточный магнитный момент составляет  $\sim 1.5 \mu_B/\text{f.u.}$

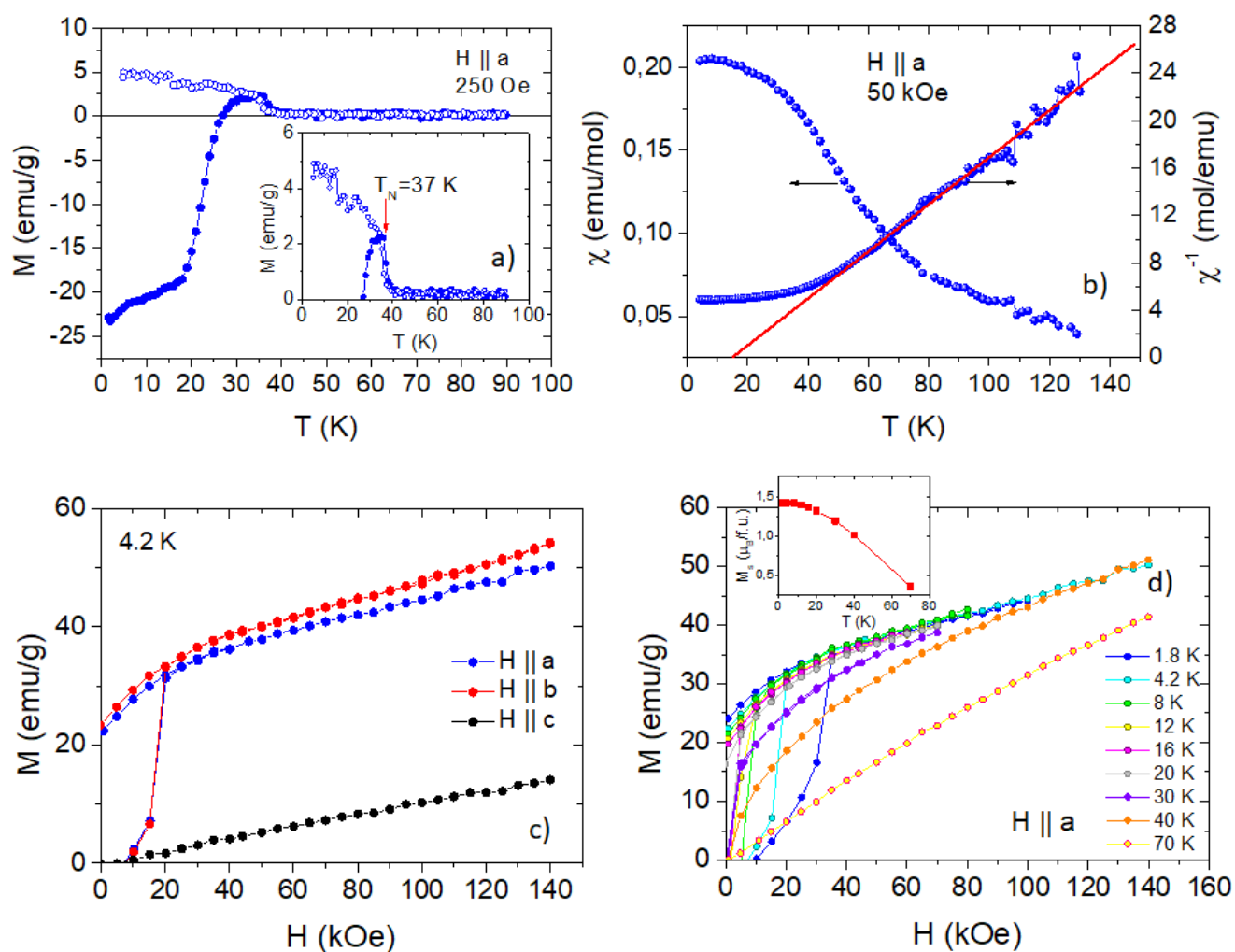


Рисунок 3.61 а) Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ , измеренная в поле  $H=250$  Oe, направленном вдоль  $a$ -оси. б) Температурная зависимость прямой и обратной магнитной восприимчивости в поле  $H=50$  kOe. Прямая линия – аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16). в) Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль кристаллографических осей,  $T=4.2$  K. д) Изотермы намагниченности, измеренные в поле параллельном  $a$ -оси. На вставке – температурная зависимость остаточной намагниченности.

Измерение магнитных свойств людовигита  $\text{CoMgGaVO}_5$  выполнено на порошке из монокристаллов ввиду экстремально малого размера последних. Общая масса образца составляла  $m=17.5$  mg. Изучение данного состава представляет интерес с точки зрения того, что магнитный ион  $\text{Co}^{3+}$  на узле M4 полностью замещен на  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ .

Температурные измерения намагниченности  $\text{CoMgGaVO}_5$ , выполненные в режимах FC и ZFC в поле 500 Oe обнаруживают интенсивный рост при  $T < 37$  K (Рисунок 3.62a). ZFC кривая проходит через максимум и стремится к нулю при низких температурах, в отличие от FC кривой, которая показывает слабую температурную зависимость. Температура магнитного перехода, определенная по производной  $dM_{\text{FC,ZFC}}/dT$  равна 26 K. Обработка высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса дает величину  $\theta = -260$  K и сильно завышенное значение эффективного момента  $\mu_{\text{eff}} = 12 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  вместо  $4.6 \mu_{\text{B}}$  в приближении спинового магнетизма ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Учет температурно-независимого вклада  $\chi_0 = 21 \cdot 10^{-3}$  emu/mol и аппроксимация экспериментальной восприимчивости модифицированным законом Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) дает физически более разумные значения магнитных параметров:  $\theta = 4$  K,  $C = 3.26$  emu/mol K и  $\mu_{\text{eff}} = 5.11 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  или  $4.32 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  (Рисунок 3.62b). Малая и положительная температура Кюри-Вейсса свидетельствует о компенсации обменных взаимодействий ферро- и антиферромагнитного характера.

Динамическая восприимчивость показывает резкое возрастание сигнала вблизи  $T_{\text{SG}} = 25$  K и зависимость от частоты внешнего поля (Рисунок 3.62c). Полученный набор экспериментальных данных позволяет предположить, что в  $\text{CoMgGaVO}_5$  при температурах ниже  $T_{\text{SG}}$  формируется состояние спинового стекла. Этот вывод поддерживается результатами измерения намагниченности как функции внешнего поля (Рисунок 3.62d). Кривая  $M(H)$ , измеренная при  $T = 2$  K, представляет собой наклонную петлю гистерезиса сильно смещенную по оси ординат. Кривая  $M(H)$ , измеренная при  $T = 15$  K, имеет такой же высокополевой предел, что и при  $T = 2$  K, указывая на то, что при  $T < T_{\text{SG}}$  магнитная система является спин-поляризованной. В низких температурах достаточно сильное обменное взаимодействие приводит к появлению ферромагнитной компоненты, проявляющейся в раскрытии петли гистерезиса. Наблюдаемое поведение согласуется со спин-стекольным состоянием и сильной конкуренцией ферро- и антиферромагнитных взаимодействий.



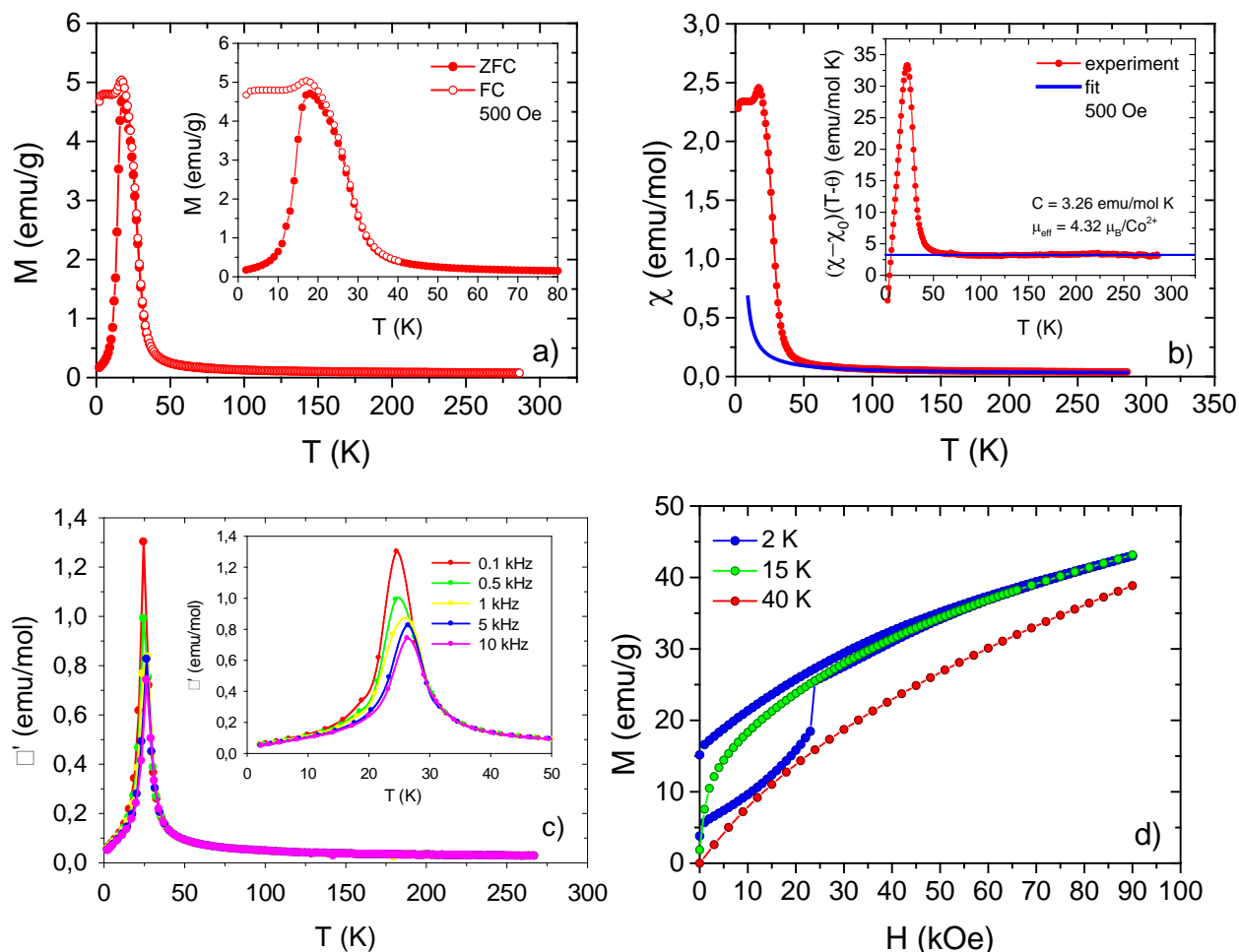


Рисунок 3.62 а) Температурная зависимость намагниченности  $\text{CoMgGaBO}_5$ , измеренная в режимах ZFC и FC в поле 500 Oe. На вставке: область магнитного перехода в увеличенном масштабе. б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в режиме FC в поле 500 Oe и обработка законом Кюри-Вейсса (на вставке: температурная зависимость функции  $(\chi - \chi_0)(T - \theta)$ ). в) Температурная зависимость реальной части  $ac$  восприимчивости, измеренной при разных частотах,  $H = 0$  Oe,  $h = 10$  Oe. На вставке: максимума восприимчивости в переменном поле. д) Полевые зависимости намагниченности.

Заметим, что в кобальтовых людвигитах присутствие магнито-активного иона в позиции M4 почти всегда приводит к установлению дальнего магнитного порядка через этот узел. В отсутствие такого иона, связь между магнитными плоскостями осуществляется через сильно гибридные состояния внутри  $\text{VO}_3$  группы. В рассмотренных оксиборатах  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$  и  $\text{CoMgGaBO}_5$

промежуточный узел  $M4O_6$  занят смесью  $Co^{3+}/Ga^{3+}$  в первом и  $Mg^{2+}/Ga^{3+}$  во втором случаях. Ионы  $Mg^{2+}$  и  $Ga^{3+}$  не обладают неспаренными электронами: электронные конфигурации  $2p^6$  и  $3d^{10}$ , соответственно, и являются диамагнитными. Тот факт, что  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  демонстрирует магнитное поведение, сильно схожее с  $Co_3VO_5$  (как в терминах температуры магнитного перехода, так и типа магнитного упорядочения) сильно поддерживает гипотезу о том, что в данном материале ионы  $Co^{3+}$  по-прежнему находятся в низкоспиновом состоянии. На это также указывает сравнение величин магнитных моментов, приходящихся на ион  $Co^{2+}$   $\mu = 4.16 \mu_B$  (Рисунок 3.7.). Эффект диамагнитного разбавления в магнитных плоскостях  $[Co^{2+}O_6]_{\infty}$  значительно усиливается в присутствии ионов  $Mg^{2+}$  в  $CoMgGaVO_5$ . Принимая во внимание, что двухвалентная магнитная подрешетка становится сильно разбавленной немагнитными ионами  $Mg^{2+}$  и  $Ga^{3+}$  (~30%), наблюдаемое подавление дальнедействующих магнитных корреляций можно связать с ослаблением обменных взаимодействий между ионами в узлах M1, M2 и M3.

Таким образом, изучение магнитных состояний в замещенных кобальтовых людвигитах  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  и  $CoMgGaVO_5$  обнаружило сильную зависимость магнитных свойств от эффектов катионного упорядочения. В отсутствие магнито-активного иона в позиции M4, магнитные и анизотропные свойства кобальт-содержащих людвигитов определяются концентрацией ионов  $Co^{2+}$  в магнитных плоскостях. Диамагнитное разбавление этой магнитной подрешетки приводит к невозможности установления дальнего магнитного порядка [A8, A10].

### 3.4.5. Теплоемкость $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$

Температурная зависимость теплоемкости монокристаллов  $Co_{2.4}Ga_{0.6}VO_5$  показана на Рисунке 3.63.  $\lambda$ -пик при  $T_N = 36$  К указывает на фазовый переход второго рода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. Интенсивность наблюдаемой аномалии значительно меньше полученной в  $Co_3VO_5$ . Это может свидетельствовать о наличии магнитных корреляций ближнего порядка, которые приводят к выделению магнитной энтропии при

температурах выше  $T_N$  и являются следствием диамагнитного разбавления магнитной подрешетки  $\text{Co}^{2+}$ . Во внешнем магнитном поле 90 кОе аномалия сглаживается и смещается в область высоких температур, что может быть связано со стабилизацией ферромагнитных обменных взаимодействий в системе.

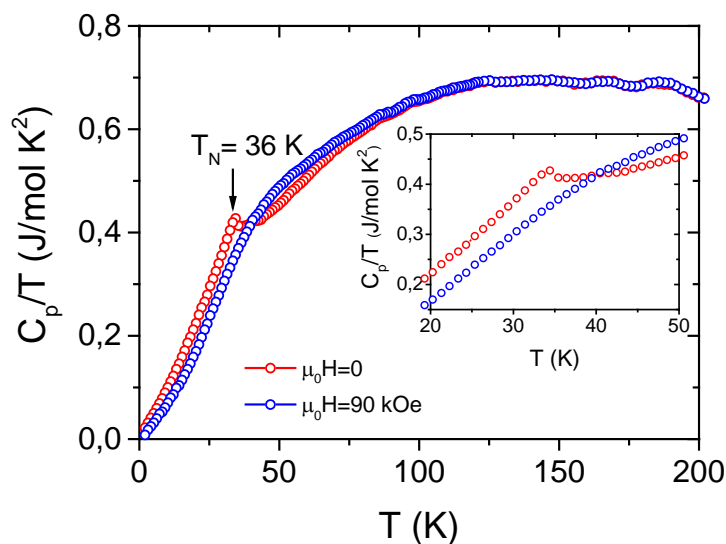


Рисунок 3.63 Температурная зависимость теплоемкости  $C_p/T$  монокристаллов  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ . Стрелкой показана температура магнитного фазового перехода. На вставке – область перехода в увеличенном масштабе.

### 3.4.6. Электросопротивление $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$

Электросопротивление монокристалла  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  при комнатной температуре высоко и составляет  $6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . С увеличением температуры сопротивление быстро уменьшается (Рисунок 3.64а) и при  $T = 380 \text{ K}$  достигает величины  $\sim 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Со стороны высоких температур зависимость  $\ln(\rho) \propto 1/T$  хорошо описывается законом Аррениуса, давая величину энергии активации  $E_a = 0.73 \pm 0.03 \text{ eV}$  (Рисунок 3.64б). Тот факт, что с ростом температуры электросопротивление  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  спадает медленнее, чем в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (вставка к Рисунку 3.64а), отражается на величине энергии термоактивационной проводимости, которая почти на  $\sim 0.1 \text{ eV}$  меньше, чем в незамещенном образце. При  $T < T_d = 355 \text{ K}$  возникает отклонение от линейной зависимости с

уменьшением угла наклона и, соответственно, энергии активации до 0.58 eV. Оценка диэлектрической щели в  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  дает величину  $E_g = 2 \cdot E_a \sim 1.2$  eV.

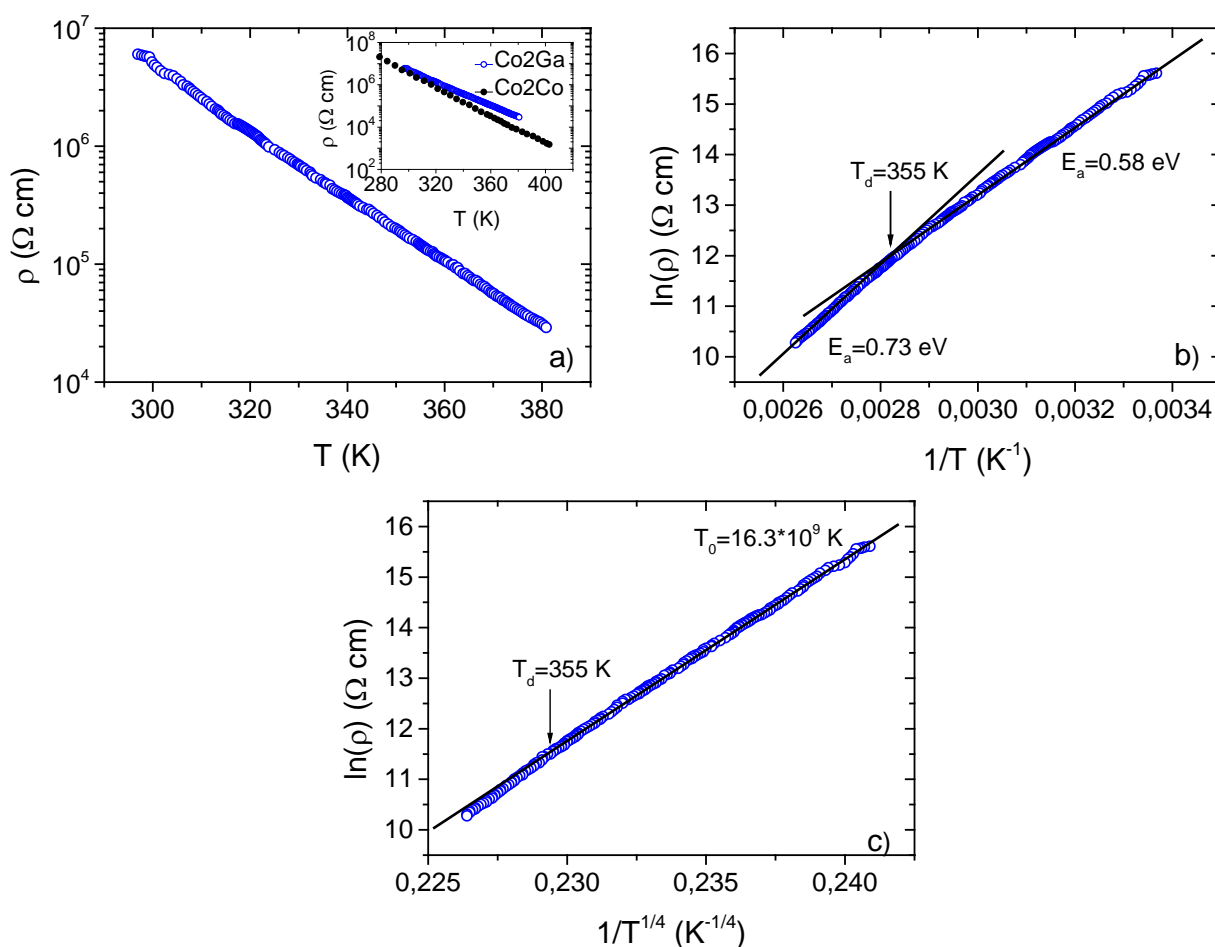


Рисунок 3.64 а) Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ . На вставке: сравнение данных для  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  ( $\text{Co}_2\text{Ga}$ ) и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $\text{Co}_2\text{Co}$ ). Сопротивление как функция обратной температуры  $1/T$  (b) и  $1/T^{1/4}$  (c) в полулогарфмическом масштабе. Прямые линии - аппроксимации линейными зависимостями, описывающими термоактивационную и прыжковую проводимости.

Представление экспериментальных данных в форме  $\ln(\rho) \propto 1/T^{1/4}$  приводит к заметному спрямлению зависимости и позволяет предположить, что при низких температурах в образце происходит переход от термоактивационной к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Этот вывод не является неожиданным, если предположить, что введение  $\text{Ga}^{3+}$  не вызывает изменения

спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  и не приводит к кардинальной перестройке электронной структуры вблизи уровня Ферми, где основной вклад в электронные состояния происходит от ионов кобальта.

Характеристическая температура  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$   $T_0 = (16.3 \pm 0.3) \cdot 10^9$  К одного порядка с той, что была найдена для незамещенного людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и согласуется с высокой степенью локализации носителей заряда. Параметры электронной структуры, связанные с прыжковой проводимостью равны:  $\xi = 5.2 \text{ \AA}$ ,  $N(\varepsilon_F) = 0.11 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $R_h = 167 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon = 0.46 \text{ eV}$ . Из чего можно заключить, что проводимость определяется прыжками носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ , плотность которых почти не зависит от замещения. Энергия прыжковой проводимости составляет  $\varepsilon = 0.46 \text{ eV}$ .

Можно отметить, что замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  не вызывает заметного изменения электронных свойств системы, которая сохраняет полупроводниковое состояние с величиной диэлектрической щели  $E_g = 1.2 \text{ eV}$ . При понижении температуры происходит изменение механизма электронной проводимости от термоактивационного к прыжковому с переменной длиной прыжка.

### §3.5. Диаграмма магнитных состояний Со-содержащих людвигитов

На сегодняшний день получено достаточное количество экспериментальных данных, касающихся магнитных и электронных свойств людвигитов переходных металлов. За последние годы синтезировано порядка 40 новых соединений на основе кобальта, никеля, меди и марганца. Среди них, конечно, наиболее изученными являются кобальт-содержащие людвигиты. Долгое время такая избирательность определялась попытками объяснить наблюдаемые кардинальные различия в физических свойствах изоструктурных соединений  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . С момента публикации работы по измерениям нейтронной дифракции [142] интерес к кобальтовым людвигитам только растет.

Большинство работ представляют собой самостоятельные исследования, связанные с характеристикой того или иного образца, которые, тем не менее, не

несут попыток систематизировать накопленные знания. Настоящее исследование призвано исправить данную ситуацию.

Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные результаты дают четкие свидетельства магнитных переходов в людвигитах и позволяют провести анализ магнитных состояний, реализующихся в этих материалах в зависимости от температуры и концентрации магнитных ионов. Надежно установлено, что высокотемпературный переход, будь-то ферромагнитный ( $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [141,142],  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  [A8],  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  [A13],  $\text{Co}_2\text{AlVO}_5$  [147,148] и  $\text{Co}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  [195]), или антиферромагнитный ( $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  [150, A5]  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  [A6] и  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  [A30]) всегда является фазовым переходом второго рода. С другой стороны, низкотемпературный переход ( $T_2$ ) является переходом первого рода. Различие в природе этих переходов не случайно и определяется иерархией обменных взаимодействий в структуре людвигита. Как отмечалось выше, ионы  $\text{Co}^{2+}$  в соседних слоях не связаны косвенным обменным взаимодействием, но взаимодействуют через промежуточные группы ( $\text{VO}_3$ ) и ( $\text{M}_4\text{O}_6$ ). Им соответствуют два пути обмена  $J_{\text{Co}^{2+}-(\text{VO}_3)^{3-}-\text{Co}^{2+}}$  и  $J_{\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{M}_4-\text{O}-\text{Co}^{2+}}$ , ответственные за установление 3D магнитного порядка (Рисунок 3.57).

Обменные взаимодействия через анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  могут играть важную роль наравне с обменом по пути  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{M}_4-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ . Экспериментальное подтверждение этого найдено при исследовании пироборатов  $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me}=\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) (Таблица 1.4, Глава 3.2), которые являются примерами, где дальний магнитный порядок устанавливается за счет взаимодействия по обменному пути  $J_{\text{Co}^{2+}-(\text{VO}_3)^{3-}-\text{Co}^{2+}}$ . Пироборат может быть получен из людвигита путем замены иона  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{B}^{3+}$ . Такое изовалентное замещение вызывает изменение структурного типа, но не изменяет концентрацию двух- и трехвалентных катионов на формульную единицу, т.е. параметр  $q$  сохраняется равным 1 (уравнение 3.1). Как отмечалось выше, этот параметр отвечает за способность системы образовывать катионные слои с различными зарядовыми состояниями. Кристаллическая структура обоих боратов состоит из слоев октаэдров  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$ ,

имеющих межреберное сочленение, которые пространственно разделены промежуточными группами:  $\text{VIO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  в пироборате и  $\text{VO}_3/\text{M}_4\text{O}_6$  в людвигите. В обоих соединениях основным внутрислоевым обменным взаимодействием является  $90^\circ$  косвенный обмен  $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$  ( $J_{\text{Co-O-Co}}$ ). Если узел M4 занят магнитно-неактивным ионом, например LS  $\text{Co}^{3+}$ , то в обоих боратах магнитные слои  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  разделены немагнитной прослойкой. В результате, дальний магнитный порядок обусловлен косвенным обменным взаимодействием через промежуточные  $\text{VO}_3$ -группы ( $J_{\text{Co}^{2+}-(\text{VO}_3)^{3-}-\text{Co}^{2+}}$ ). Межслоевое расстояние в значительной степени определяется геометрией тригональной группы  $\text{VO}_3$  и составляет для обоих боратов  $\sim 4.7$  Å. Таким образом, исходя из кристаллохимических соображений, можно ожидать, что  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  будут проявлять общие особенности магнитного поведения.

Действительно, в обоих боратах ионы  $\text{Co}^{2+}$  в соседних слоях испытывают магнитное упорядочение при весьма близких температурах (Таблица 3.28). Аналогичное сравнение для  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  дает такой же вывод, но только для магнитной подрешетки  $\text{Fe}^{2+}$ . В приближении, когда магнитные подрешетки связаны с неэквивалентными металлическими узлами, антиферромагнетизм пиробората и ферримагнетизм людвигита можно понимать как полную и частичную компенсацию магнитных моментов в этих узлах. В результате при низких температурах  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  показывает раскрытие петли гистерезиса, а  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  – спин-флоп переход. Из этого сравнения можно заключить, что магнитные обменные взаимодействия через промежуточный анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  играют важную роль в установлении дальнего магнитного порядка в боратах и подтверждает выводы, сделанные из анализа порядка связей в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  (Глава 3.3.4).

Следующим эффективным путем обменного взаимодействия является межслоевой обмен через узел M4 ( $J_{\text{Co-O-M4-O-Co}}$ ). Необходимым, но недостаточным условием возникновения дальнего магнитного порядка через этот путь - это наличие магнитоактивного иона в позиции M4.

Таблица 3.28 Температуры магнитных переходов для гомометаллических боратов  $3d=Co$ , Fe и Mn: *L*-людвигит, *W*-варвикит, *P*-пироборат. P.w.- настоящее исследование

	$T_{N1}$	$T_{N2}$ (K)	Str. type	Ref.'s
$Co_2^{2+}Co^{3+}BO_5$		43	<i>L</i>	
$Co_2^{2+}B_2O_5$		45	<i>P</i>	[A25, 82]
$Fe_2^{2+}Fe^{3+}BO_5$	110	70	<i>L</i>	[A6, 141]
$Fe_2^{2+}B_2O_5$		70	<i>P</i>	[82]
$Mn^{2+}Mn^{3+}BO_4$		26	<i>W</i>	[A14, 57, 228]
$Mn_2^{2+}B_2O_5$		26	<i>P</i>	[82]

Достаточным условием является концентрация этого иона ( $x$ ), при которой может возникнуть порядок. Очевидно, что существует перколяционный предел ( $x_c$ ), выше которого величина обменного взаимодействия достаточна для установления магнитного порядка по кристаллу. Начиная с этой концентрации, системе будет энергетически более выгодно формирование трехмерной магнитной структуры через данный обменный путь, чем через  $BO_3$  анион. Поскольку среднее межионное расстояние для связи  $Co^{2+}-O-M4-O-Co^{2+}$  намного меньше, чем для  $Co^{2+}-(BO_3)^{3-}-Co^{2+}$  ( $d_{Co-M4-Co} \approx 2.8 \text{ \AA}$  вместо  $d_{Co-(BO_3)^{3-}-Co} \approx 4.7 \text{ \AA}$ ), разумно ожидать, что магнитная связь через первый будет сильнее и дальний порядок будет возникать при более высоких температурах. Это объясняет повышение температуры магнитного фазового перехода для  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ ,  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$  и  $Co_2FeVO_5$  ( $T_{N1}=84$  и  $110 \text{ K}$ ) по сравнению с  $T_N=43 \text{ K}$  для  $Co_3VO_5$ .

Экспериментальное подтверждение данному предположению было получено из измерений спектров XMCD на монокристалле  $Co_2FeVO_5$  (Глава 3.1.4). Наблюдение сильной антиферромагнитной связи между Co и Fe можно интерпретировать следующим образом: магнитные слои  $Co^{2+}$  взаимодействуют друг с другом через промежуточный узел M4, заставляя магнитный момент ионов  $Fe^{3+}$  ориентироваться антипараллельно магнитному моменту Co.



Приведенный выше анализ возможных магнитных путей обмена в слоистой кристаллической структуре действительно дает сценарий, который совместим с экспериментальными результатами для большинства изученных Со-содержащих людвигитов. На Рисунке 3.65 показаны температуры магнитных фазовых переходов как функция концентрации магнитно-активного иона на узле М4. Температура, при которой устанавливается 3D магнитный порядок показывает линейную зависимость: чем больше  $x$ , тем выше температура перехода  $T_{N1}$ . Представление магнитных параметров в таком виде обнаруживает уникальную возможность управления магнитным состоянием и температурой 3D магнитного перехода за счет вариации содержания магнито-активного иона на узле М4, т.е. указывает на оригинальный способ управления межслоевым взаимодействием. При определенной концентрации возникает второй, низкотемпературный переход, который соответствует переходу системы из 3D магнитоупорядоченного состояния в индуцированное внешним полем и температурой ферромагнитное состояние, которое, вероятно, связано с усилением роли обменного пути через анионную группу  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Четкое разделение температурных интервалов доминирования различных путей межслоевого обмена свидетельствует об иерархии обменных взаимодействий в магнитной структуре.

Таким образом, если узел М4 занят немагнитным ионом, то магнитная связь через этот узел подавлена, и обменное взаимодействие через бор-кислородную группу будет играть важную роль. Следуя этому предположению, соединения  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{AlVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Sc}_{0.5}\text{VO}_5$  должны демонстрировать магнитное поведение близкое к  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Действительно ферромагнитный порядок в данных материалах возникает при температурах  $T_N = 37, 47$  и  $42$  К, соответственно, обнаруживая сильную магнитную анизотропию свойственную  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Появление магнитно-активного иона на узле М4 усиливает магнитное взаимодействие между слоями, приводя к увеличению температуры магнитного перехода для  $\text{Co}_5\text{MeB}_2\text{O}_{10}$  (Me=Sn [195], Zr [196], Hf [196] и Ge [A30]),  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ . Постепенное изменение температур двух дискретных переходов  $T_{N1}$  и  $T_2$ , вызванное увеличением концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в слое  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  в

твердых растворах  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$  ( $0.0 \leq x \leq 1.75$ ) [192], также укладывается в рамки данного предположения.

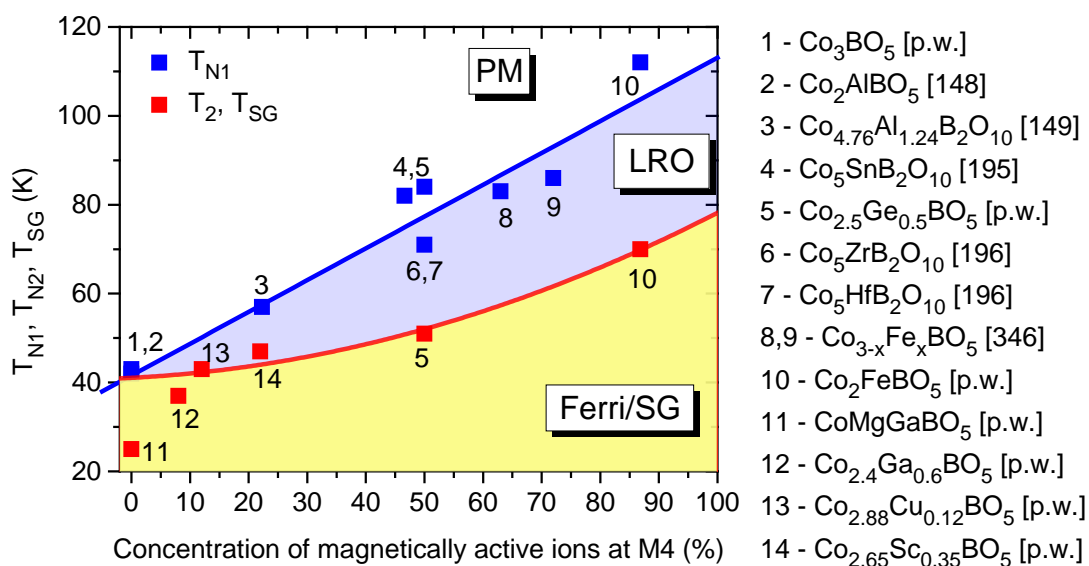


Рисунок 3.65 Диаграмма магнитных состояний в Co-замещенных людвигитов как функция концентрации магнитно-активного ион ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) на узле M4.

Суммируя экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов, можно заключить, что магнитные состояния людвигитов следует рассматривать в тесной связи с их кристаллической структурой, которая содержит бор-кислородные группы  $\text{BO}_3$  в качестве фундаментальных строительных блоков. Благодаря сильному ковалентному смешиванию внутри  $\text{BO}_3$  комплекса, она выступает как одиночный анион большого размера, участвующий в межслоевом магнитном и электронном обмене. Влияние анионной группы  $\text{BO}_3$  на магнитное упорядочение заключается в том, что она представляет эффективный путь обмена наравне с путем через металлический ион M4 [A31]. Учитывая важность бор-кислородных групп в кристаллической структуре, их роль в косвенных обменных взаимодействиях и, следовательно, влияние на магнетизм боратов представляют интерес в том числе для теоретического исследования.

## ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ И $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

### 4.1. Кобальтовый пироборат $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$

#### 4.1.1. Кристаллическая структура

Рентген-дифракционный анализ, выполненный на порошке из монокристаллов, показал, что кобальтовый пироборат  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  кристаллизуется в триклинной симметрии  $P\bar{1}$ . Параметры решетки  $a = 3.1666(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1543(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.2785(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.240(5)^\circ$ ,  $\beta = 90.841(14)^\circ$ ,  $\gamma = 92.064(16)^\circ$ ,  $V = 175.10(5) \text{ \AA}^3$  находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [42, 82].

Основная информация, полученная при уточнении структуры путем измерения монокристаллической дифракции представлена в Таблице 7.2.27. Координаты атомов и параметры изотропных и анизотропных смещений - в Таблицах 7.2.28 и 7.2.29, длины связей - в Таблице 7.2.30. Металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2 (позиции  $2i$  по Вайкоффу), находящиеся в центре кислородных октаэдров (Рисунок 4.1).

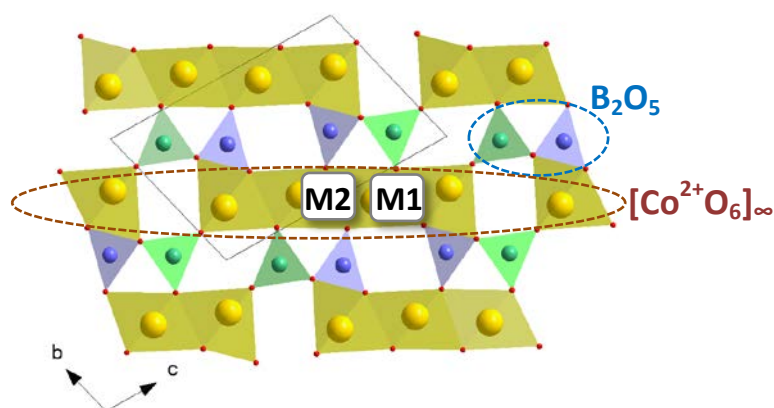


Рисунок 4.1 Кристаллическая структура пиробората  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  в проекции на  $bc$ -плоскость. Цифрами показаны симметрично неэквивалентные позиции кобальта. Зеленые и синие треугольники, объединенные в пирогруппу  $\text{V}_2\text{O}_5$  (показана синим пунктиром), соответствуют неэквивалентным позициям бора B1 и B2. Красным пунктиром показаны плоскости  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ .

Имеется две неэквивалентных позиции для бора В1, В2 и пять позиции для кислорода. Кислородные октаэдры, принадлежащие одной и той же позиции, соединяются общим ребром, формируя цепочки, распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления. Через общие ребра октаэдры объединяются в ленты, состоящие из рядов М1-М2-М2-М1. Каждый атом бора окружен плоским треугольником (Рисунок 4.2). Два треугольника  $\text{BO}_3$  связаны мостиковым атомом кислорода (O5), образуя полианионный комплекс  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ . Плоскость треугольника  $\text{B}_2\text{O}_5$  отклонена на угол  $\sim 15^\circ$  относительно плоскости треугольника  $\text{B}_1\text{O}_3$ , а также закручена примерно  $\sim 14^\circ$  относительно  $\text{B}_1\text{O}_3$ . Посредством тригональных групп  $\text{B}_1\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  ленты объединяются в трехмерный каркас. Пирогруппы параллельны плоскости  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

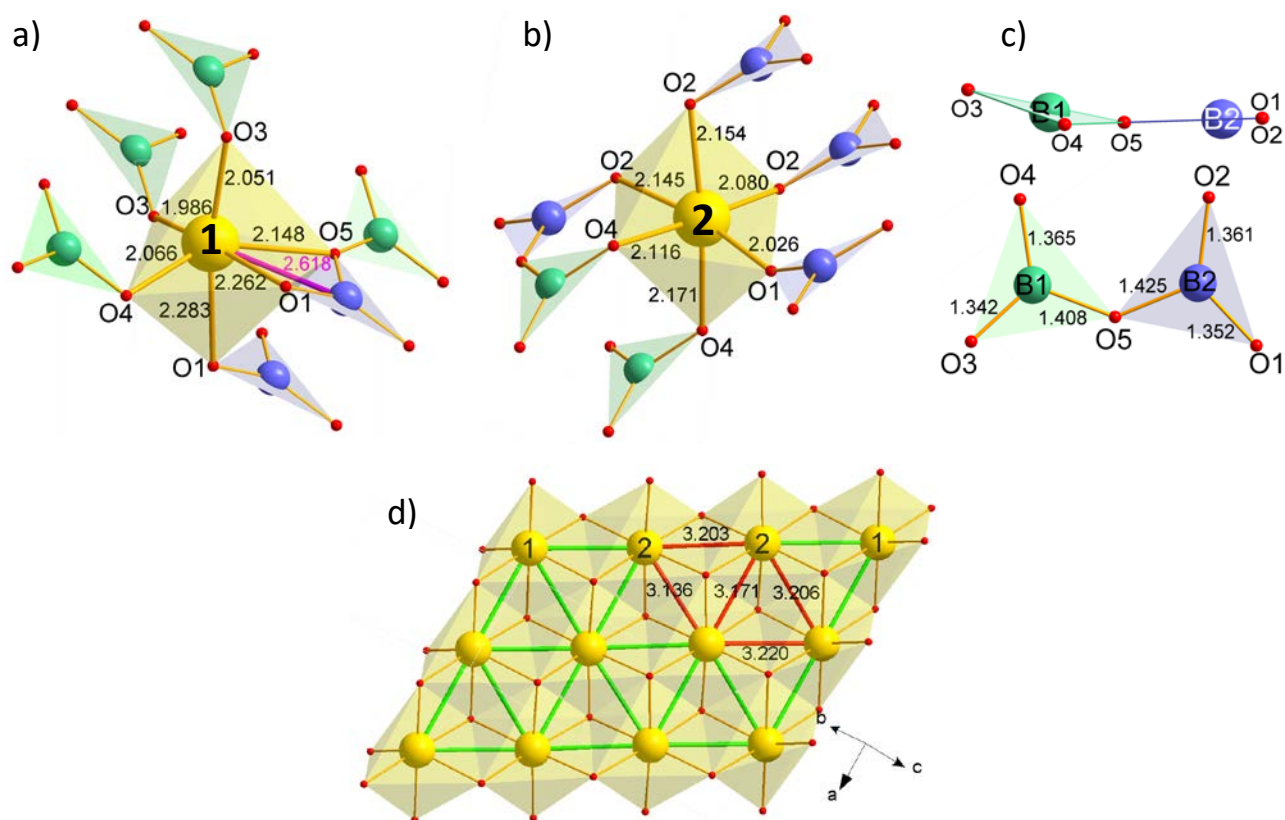


Рисунок 4.2 а), b) и с) - атомное окружение металлических ионов  $\text{Co}^{2+}$  в узлах М1, М2 и пирогруппа, соответственно. Сиреневым цветом показано межионное расстояние  $\text{Co1-B2}$ , возникающее как результат межреберного сочленения октаэдрической и треугольной структурных единиц. d) гексагональное упорядочение ионов  $\text{Co}^{2+}$  внутри ленты М1-М2-М2-М1.

Расчет валентных состояний методом BVS показывает значения +1.93 и +1.95 v.u. для позиций M1 и M2, соответственно, подтверждая стехиометрию образца. В отличие от людвигитов, в пироборатах все шесть атомов кислорода, окружающих металлические ионы, одновременно участвуют в координации атомов бора. В результате, локальная симметрия кислородных октаэдров понижается. Металлический ион в позиции Co1 соединен общим ребром с одной из тригональных групп, приводя к короткому межионному расстоянию  $\text{Co1-V2} \approx 2.62 \text{ \AA}$ . Такая связь с жесткой анионной группой вызывает уменьшение угла связи в экваториальной плоскости до  $\angle \text{O5-Co1-O1} = 62.5^\circ$ , а угол связи  $\angle \text{O4-Co1-O5}$  обнаруживает значительное отклонение от  $180^\circ$  ( $137.5^\circ$ ). Ввиду сильного искажения кислородных октаэдров, трудно выделить направления главных осей в  $\text{Co1O}_6$  и  $\text{Co2O}_6$  и, соответственно, приписать им величины главных компонент тензора градиента кристаллического поля ( $V_{zz}$ ) [A25].

#### 4.1.2. Магнитные свойства

Магнитные измерения были выполнены на монокристалле массой 0.43 mg. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T) = M(T)/H$  монокристалла  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ , измеренная в поле  $H = 500 \text{ Oe}$ , показана на Рисунке 4.3а. Внешнее магнитное поле направлено параллельно оси кристалла, который представлял собой иголку (Рисунок 4.3b). Кривые, полученные в режиме охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC), накладываются во всем интервале температур, показывая четкий максимум вблизи  $T_N = 46 \text{ K}$ . Найденная температура антиферромагнитного перехода близка к доложенной в работе [82]. Ниже температуры перехода намагниченность быстро уменьшается, приближаясь к значению, наблюдаемому при комнатной температуре. Подобное поведение присуще антиферромагнетизму в случае, когда внешнее поле направлено вдоль оси антиферромагнетизма ( $\chi_{\parallel}$ ). Магнитная восприимчивость  $\chi_{\parallel}(4.2 \text{ K}) = 0.04 \text{ emu/mol}$  для монокристалла в два раза меньше  $\chi_{\text{poly}}$ , найденной в поликристаллическом образце [82], что свидетельствует о наличии магнитной анизотропии в

исследуемом пироборате. В сильном магнитном поле (90 kOe) аномалия, связанная с магнитным переходом, по-прежнему хорошо определена, но смещена в низкие температуры  $\sim 40$  К. При переходе через  $T_N$  восприимчивость слегка уменьшается и затем медленно растет ниже  $T = 25$  К. Такое поведение  $\chi(T)$  отражает сильно нелинейную зависимость магнитного момента от поля. Резкое различие в поведении кривых  $\chi(T)$  в магнито-упорядоченной фазе, измеренных в сильном и слабом поле, типично для антиферромагнетика, испытывающего спин-ориентационный переход. Таким образом, в магнитном поле 90 kOe восприимчивость характерна для спин-флоп фазы ( $\chi_{\perp}$ ).

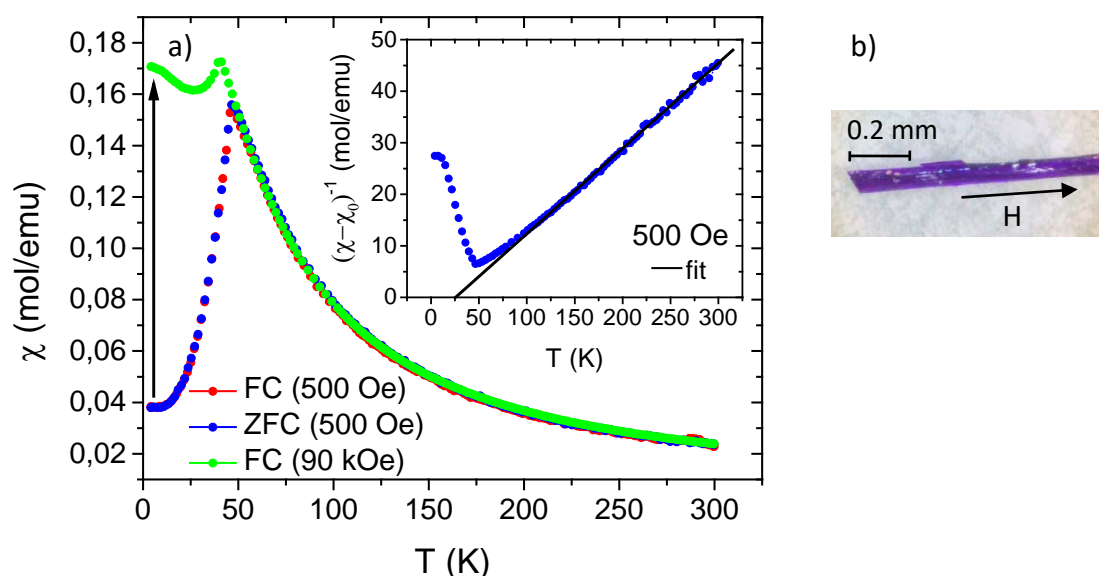


Рисунок 4.3 а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ , измеренная в магнитных полях 500 Oe и 90 kOe. Стрелка показывает возрастание магнитного момента в сильном магнитном поле. На вставке: зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры в поле 500 Oe (символы) и аппроксимация линейным вкладом Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) (сплошная линия). б) Фото монокристалла  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ . Внешнее поле направлено вдоль оси иголки.

Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур  $T = 150\text{-}300$  К законом Кюри-Вейсса (уравнение 2.16)

дает удовлетворительный результат с параметрами  $\chi_0 = 1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$  (emu/mol),  $C = 5.99 \pm 0.11$  (emu·K/mol),  $\theta = 27.9 \pm 1.6$  К. Величина магнитного момента, приходящегося на один ион  $\text{Co}^{2+}$   $\mu_{\text{eff}} = 4.9 \mu_{\text{B}}$ , предполагает высокоспиновое состояние с небольшим орбитальным вкладом.

Обработка экспериментальных данных магнитной восприимчивости без учета параметра  $\chi_0$  приводит к значениям  $\theta = 18 \pm 1$  К и  $C = 6.62 \pm 0.02$  emu/mol, что соответствует эффективному магнитному моменту  $\mu_{\text{eff}} = 5.15 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, магнитные параметры, полученные при измерениях на монокристалле, показывают небольшое увеличение по сравнению с теми, что определены ранее на поликристаллическом образце тем же путем:  $\theta = +7.7$  К и  $\mu_{\text{eff}} = 4.96 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  [82]. Причиной этого может быть магнитная анизотропия, присущая данным боратом, которая неизбежно вызывает зависимость магнитных параметров от ориентации внешнего поля относительно осей кристалла. Примером такого поведения является кобальтовый людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , в котором температура  $\theta$ , найденная при измерениях вдоль трех кристаллографических направлений, отличается как по абсолютной величине, так и по знаку.

Признаки спин-флоп перехода отчетливо обнаруживаются на полевых зависимостях намагниченности (Рисунок 4.4а). В полях ниже 30 кОе имеет место линейный вклад. Вблизи  $H_{\text{sf}} = 75$  кОе намагниченность испытывает резкий скачок и далее, выше 80 кОе, более медленный рост. Наблюдаемое магнитное поведение указывает на процесс переориентации магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{2+}$  и переход типа спин-флоп. На производной  $\partial M/\partial H$  данный переход проявляется в виде интенсивного максимума при  $H = H_{\text{sf}}$  (Рисунок 4.4б). Измерения обратного хода не выявили полевой гистерезис. Спин-флоп переход в  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  значительно растянут по полю по сравнению с  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и в полях  $\sim 90$  кОе процесс спиновой переориентации еще не завершен. С ростом температуры аномалия, связанная со спин-флоп переходом, размывается и смещается в область малых полей (вставка к Рисунку 4.4б).

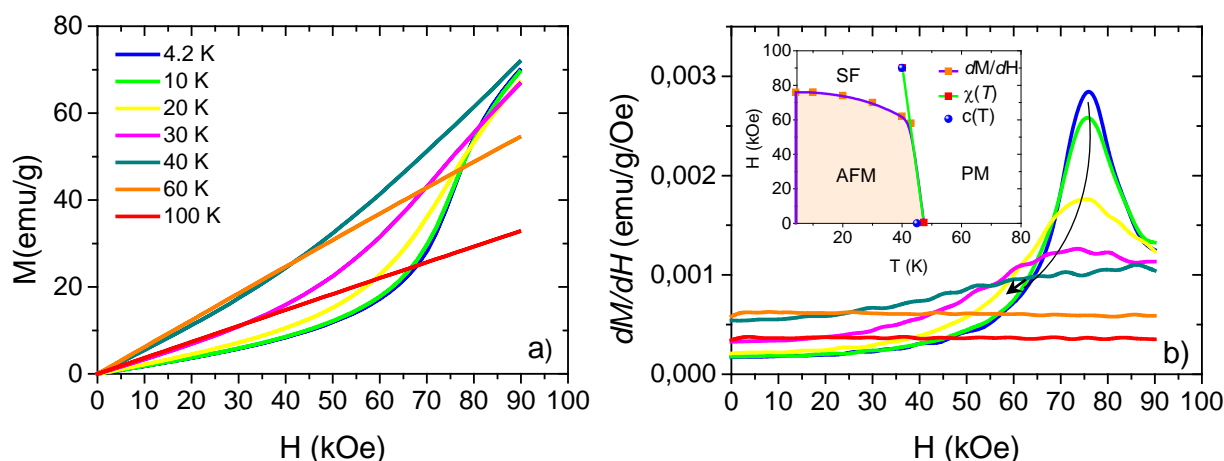


Рисунок 4.4 а) Изотермы намагниченности монокристалла  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ , измеренные в интервале 4.2-100 К. б) Полевая зависимость первой производной  $\partial M/\partial H$ . Стрелка показывает смещение спин-флоп перехода с увеличением температуры. На вставке: фазовая диаграмма  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ . Границы фазы определены из данных магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , производной  $\partial M/\partial H(H)$  и теплоемкости  $C(T)$ . AFM, SF и PM – антиферромагнитная, спин-флоп и парамагнитная фазы, соответственно.

### 4.1.3. Теплоемкость

Измерения теплоемкости выполнены на монокристаллических образцах общей массой  $\sim 2$  мг. Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  приведена на Рисунке 4.5. Основной особенностью, наблюдаемой в  $C_p(T)$  при  $\mu_0 H = 0$ , является аномалия  $\lambda$ -типа при  $T_N = 45$  К, указывающая на фазовый переход второго рода. В магнитном поле  $\lambda$ -аномалия размывается и смещается в сторону более низких температур так, что сингулярность при фазовом переходе в поле  $\mu_0 H = 90$  кОе идентифицируется при 40 К (нижняя вставка к Рисунку 4.5). При комнатной температуре удельная теплоемкость  $C_p$  не достигает термодинамического предела решеточного вклада в энтропию  $3Rz = 224.37$  J/mol К, где  $R$  - универсальная газовая постоянная, а  $z$ - количество атомов на формульную единицу. Для оценки аномального вклада в теплоемкость фоновый вклад  $C_{\text{latt}}$  был обработан, используя приближение Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30). Полученная температура Дебая  $\Theta_D = 428 \pm 20$  К.



Аномальная энтропия достигает насыщения при 100 К и составляет  $17.6 \pm 0.2$  J/mol K (верхняя вставка к Рисунку 4.5). Величина энтропии в точке магнитного перехода  $\Delta S_m(T_N) = 11.9 \pm 0.2$  J/mol K. В теории среднего поля величина аномальной энтропии, связанная с установлением дальнего порядка  $n_{Co^{2+}} = 2$  магнитных ионов  $Co^{2+}$ , основным состоянием которых является крамерсовский дублет ( $S=1/2$ ), определяется соотношением 2.31 и дает значение  $\Delta S_{ion}/R = 0.693$ , которое хорошо согласуется с экспериментально найденным  $\Delta S_{ion}/R = 0.719$ .

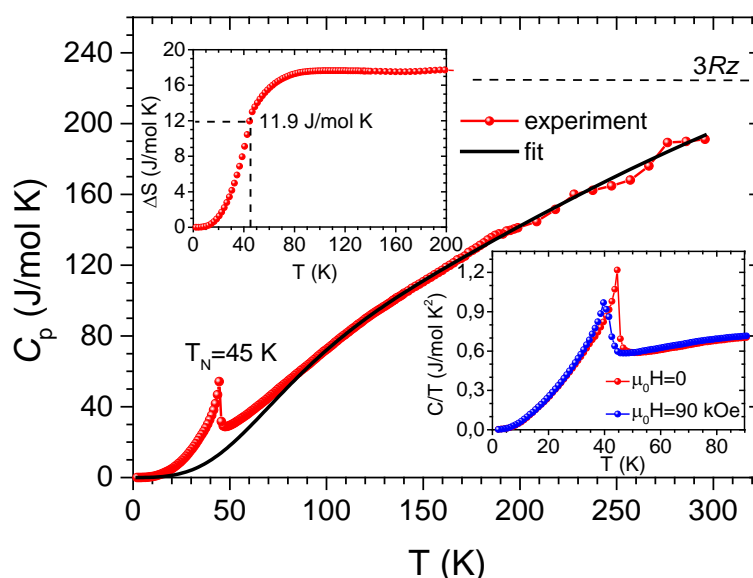


Рисунок 4.5 Температурная зависимость молярной теплоемкости  $Co_2V_2O_5$  (символы), измеренная в нулевом магнитном поле. Сплошная линия – фононный вклад, рассчитанный в приближении Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30). Верхняя вставка – энтропия как функция температуры. Пунктиром показана энтропия, выделяющаяся при магнитном переходе,  $\Delta S(T_{N1})$ . Нижняя вставка показывает смещение магнитной аномалии во внешнем магнитном поле.

В работе [51] проведена оценка энергий обменных взаимодействий  $|J| = 1.85 \cdot 10^{-16}$  erg/ion и магнито-кристаллической анизотропии  $D = 2.15 \cdot 10^{-17}$  erg/ion для марганцевого пиробората  $Mn_2V_2O_5$ . Подобные оценки для  $Co_2V_2O_5$ , используя выражения 1.6 - 1.10, дают значения  $|J| = 8.28 \cdot 10^{-16}$  erg/ион и  $D = 4.33 \cdot 10^{-17}$  erg/ион. Т.е. при замене иона  $Mn^{2+}$  ионом  $Co^{2+}$  происходит усиление как обменных, так и

анизотропных взаимодействий. Это согласуется с увеличением температуры магнитного перехода в  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  по сравнению с  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$ . Усиление магнито-кристаллической анизотропии в  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  является ожидаемым. Для иона  $\text{Mn}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^5$  угловой момент равен нулю ( $S=5/2$ ,  $L=0$ ) и это приводит к тому, что он обладает малой одно-ионной анизотропией. В то же время, основное состояние иона  $\text{Co}^{2+}$ , находящегося в искаженном октаэдрическом поле, с учетом спин-орбитального взаимодействия можно описать двумя крамерсовскими дублетами. При высоких температурах система ведет себя как эффективный спин  $S^*=3/2$  с небольшим орбитальным вкладом, который дает эффективный момент  $\sim 4.9 \mu_B$ . При низких температурах заселяется самый нижний крамерсовский дублет. Анализ локальных искажений на металлических узлах Co1 и Co2 в  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  показал, что ионы кобальта находятся в центре сильно искаженных кислородных октаэдров, поэтому ожидается, что орбитальный вклад от ближайшего уровня приводит к большой анизотропии в значении  $g$ -фактора.

Положительная величина парамагнитной температуры Кюри, найденная как в наших, так и в предыдущих исследованиях  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\theta = +36 \text{ K}$ ) [50,82] указывает на конкуренцию магнитных взаимодействий разного знака. В качестве примера антиферромагнитных материалов, обладающих положительной величиной  $\theta$ , можно привести безводные дибромиды, дихлориды ( $\text{Me}^{2+}\text{Br}_2$  и  $\text{Me}^{2+}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Me}^{2+}=\text{Fe}, \text{Co}$  [346, 347]), и ильмениты ( $\text{Me}^{2+}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Me}^{2+}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  [348]), в которых магнитные ионы формируют слои гексагонального типа, разделенные слоями немагнитных атомов (галогенидов или  $\text{Ti}^{4+}$ ). Соединения испытывают антиферромагнитный переход при низких температурах в структуры, в которых магнитные моменты в металлическом слое связаны ферромагнитно, тогда как между слоями связь антиферромагнитная. Такое представление магнитной структуры согласуется с теоретическим расчетом электронной плотности методом максимальной энтропии [83], выполненным для  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_5$  (Рисунок 1.12). Согласно расчету, магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{2+}$  связываются ферромагнитно в пределах одной ленты и ферромагнитно с соседними лентами, принадлежащими

одному слою. Связь между лентами, разделенными  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$  анионами – антиферромагнитна.

Поскольку прямые данные о магнитной структуре  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  отсутствуют, можно предположить, что моменты  $\text{Co}^{2+}$  формируют магнитные слои, которые разделены немагнитными анионами  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ . Дальний магнитный порядок по кристаллу, по-видимому, достигается за счет антиферромагнитной связи между слоями. Это согласуется с наблюдением  $\lambda$ -типа аномалии в измерениях молярной теплоемкости. В то же время, небольшая, но положительная величина  $\theta$  отражает доминирование ферромагнитных взаимодействий и может свидетельствовать о ферромагнитном упорядочении магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  внутри слоя. Такая картина обменных взаимодействий согласуется с гексагональным расположением магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  внутри ленты (Рисунок 4.2d), которые будучи антиферромагнитно связанными, должны вызвать сильную фрустрацию обменных взаимодействий в слое и, как следствие, нарушение дальнего магнитного порядка.

Можно предположить, что спин-флоп переход описывает трансформацию антиферромагнитной подсистемы, подрешетки которой принадлежат соседним слоям. Большое значение магнитного момента, наблюдаемое в спин-флоп фазе  $M \sim 2.76 \mu_B/\text{f.u.}$  ( $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $H = 90 \text{ kOe}$ ), которое составляет почти половину от ожидаемой величины насыщения  $M_s = n_{\text{Co}^{2+}} g S \mu_B$ , предполагает, что энергия внешнего магнитного поля становится соизмеримой с энергией магнитного межслоевого взаимодействия.

В заключение, измерения магнитных и термодинамических свойств кобальтового пиробората  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  показали, что при температуре  $T_N = 45 \text{ K}$  формируется дальний антиферромагнитный порядок. Антиферромагнитная подсистема испытывает спин-флоп переход во внешнем поле  $H_{sf} = 75 \text{ kOe}$ , отражая наличие сильной магнитной анизотропии [A25].

## 4.2. Кобальтовый котоит $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$

### 4.2.1. Кристаллическая структура

Кобальтовый котоит  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  кристаллизуется в ромбической структуре, пространственная группа  $R\bar{3}m$  (№58). Кристаллографические данные и параметры обработки приведены в Таблице 4.1. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений, а также основные межионные расстояния – в Таблицах 7.2.31-7.2.33. Фундаментальными строительными блоками являются изолированные бор-кислородные треугольники  $\text{VO}_3$  и кислородные октаэдры, внутри которых находятся металлические ионы. Имеется две кристаллографически неэквивалентных позиции по металлу 2a и 4f (по Вайкоффу), обозначенные как M1 и M2, соответственно, и одна позиция по бору (4g).

Для данного структурного типа параметр, показывающий отношение числа двух- и трехвалентных катионов в формульной единице  $q=1.5$  (уравнение 3.1). Это приводит к тому, что в структуре котоита невозможно построить катионные плоскости с чередующимся зарядом +2 и +3. В результате, структура представлена суперпозицией двух взаимопроникающих подрешеток, состоящих из октаэдров на симметрично различных металлических узлах M1 и M2 (Рисунок 4.6a-c). Подрешетка, построенная на узлах M1, состоит из единичных октаэдров, соединенных в бесконечные цепочки посредством треугольных групп  $\text{VO}_3$ . Эти цепочки распространяются в направлении  $a$  и отстоят друг от друга на расстоянии  $\sim 5.5 \text{ \AA}$  (вдоль  $c$ -оси). Атом кобальта в позиции M1 координирован шестью атомами кислорода, которые одновременно принадлежат четырем  $\text{VO}_3$  группам, две из которых находятся в экваториальной плоскости октаэдра и соединяются с ним общими ребрами (Рисунок 4.6d). Чтобы удовлетворить условиям межреберного сочленения с жесткими анионными комплексами  $\text{VO}_3$ , соответствующий угол связи в октаэдре O1-M1-O1 уменьшается до  $66.6^\circ$ . Два треугольника  $\text{VO}_3$  и октаэдр  $\text{CoO}_6$  формируют подструктуру  $\text{CoV}_2\text{O}_8$  типа «пропеллер». Ожидается, что такое расположение бор-кислородных групп может дать ненулевой вклад в нелинейно-оптический эффект. Известно, что в

редкоземельных оксиборатах  $\text{Nd}_6\text{Li}(\text{BO}_3)_3\text{O}_4\text{F}_2$  [349] такое расположение дает до  $\frac{3}{4}$  вклада группы  $\text{BO}_3$  во вторую гармонику. В результате, в котоите формируется развернутая на  $180^\circ$  цепочка из трех атомов В-Со1-В с межиионным катион-катионным расстоянием  $\text{Co1-B}=2.5 \text{ \AA}$ , которое является наименьшим в структуре котоита. Атомы кислорода в экваториальной плоскости сильно смещены в направлении бора, вызывая заметное удлинение длин связей. Оставшиеся две бор-кислородные группы имеют с октаэдром общие вершинные атомы. Совместное действие  $\text{BO}_3$  групп приводит к сильному растяжению в плоскости октаэдра  $\text{M1O}_6$ , что эффективно проявляется как тетрагональное сжатие с главной компонентой тензора ГЭП  $V_{zz}(\text{M1})=0.091 \text{ e/\AA}^3$ .

Таблица 4.1 Кристаллографические данные и основные параметры обработки  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ .

Crystal data	
$M_r$	315.23
Space group, Z	<i>Pnmm</i> (58), 1
Size, mm	0.37×0.22×0.03
T, K	296
$a$ (Å)	4.5287(6)
$b$ (Å)	5.4614(8)
$c$ (Å)	8.4391(12)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	208.72(5)
$D_x$ , Mg/m <sup>3</sup>	2.508
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	5.867
Data collection	
Wavelength	$\text{MoK}_\alpha$ , $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$
Measured reflections	1825
Independent	307

reflections	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	249
Absorption correction	Multiscan
$R_{int}$	0.0337
$2\theta_{max}$ (°)	58.78
$h$	-6 → 6
$k$	-7 → 7
$l$	-11 → 11
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0204
$wR(F^2)$	0.0449
$S$	1.039
Weight	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0235P)^2 + 0.0887P]$
Extinction	0.121(6)

Октаэдр  $M_2O_6$  имеет атомное окружение  $[(2+2)+2]$ , которое соответствует двум длинным (M2-O2) и двум коротким связям (M2-O1) в экваториальной плоскости, а также двум промежуточным аксиальным связям (M2-O1) (Таблица 7.2.33 и Рисунок 4.6e). Все шесть связей с бор-кислородными группами осуществляются через вершинные атомы кислорода. Поэтому  $M_2O_6$  показывает высокую регулярность и небольшое тетрагональное растяжение с величиной  $V_{zz}(M1) = -0.043 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

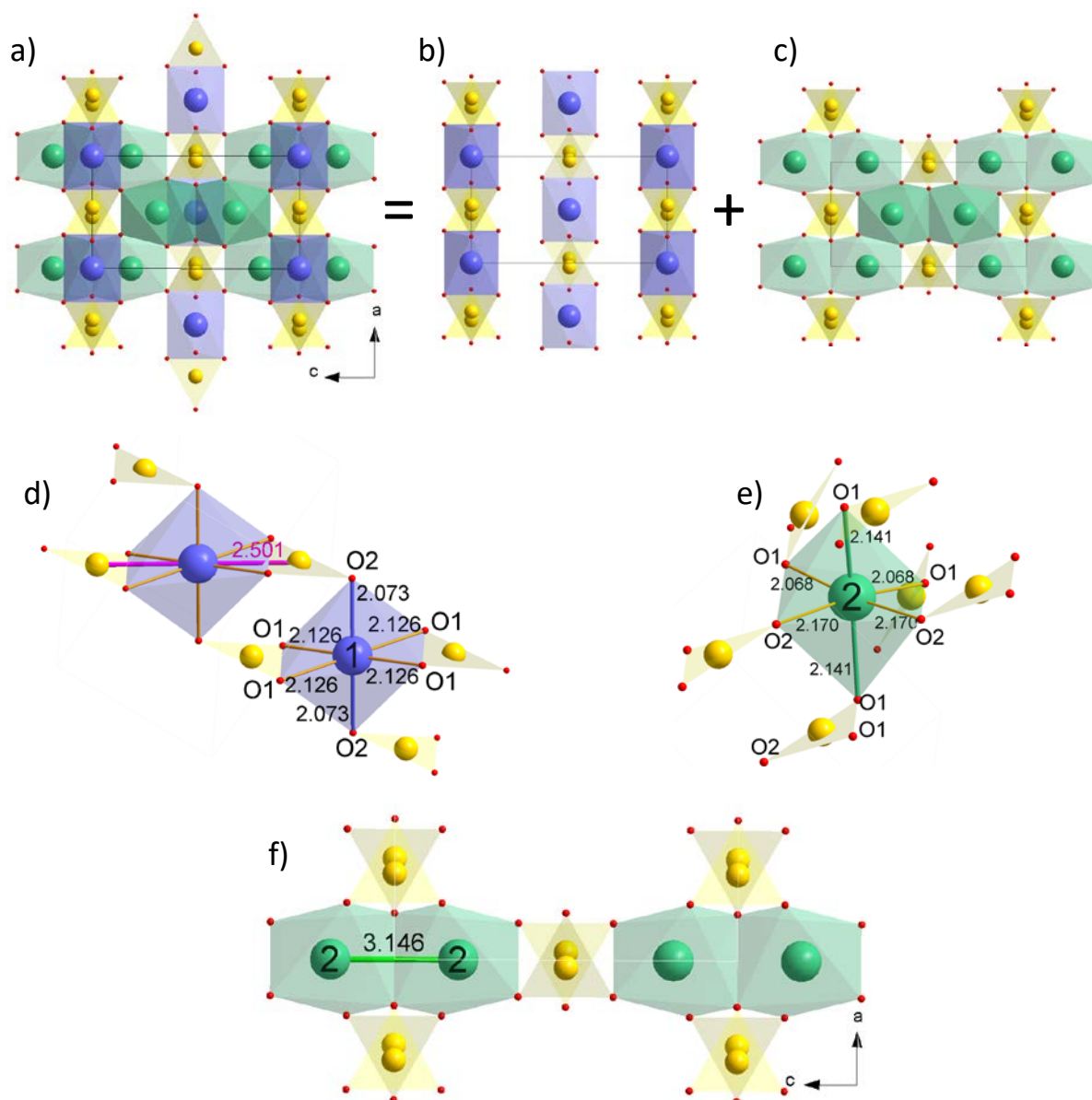


Рисунок 4.6 а) Кристаллическая структура котоита  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в проекции на  $ac$ -плоскость, состоящая из двух взаимопроникающих подрешеток, построенных на симметрично неэквивалентных узлах M1 (b) и M2 (c). d) Связь между единичными октаэдрами  $\text{M1O}_6$  через бор-кислородные группы (показаны желтым цветом) и атомное окружение атомов Co в позициях M1 и M2 (d) и (e). Сиреневым цветом выделена короткое межшнурное расстояние в триаде В-M1-В. Синим и зеленым цветом показаны главные оси октаэдров  $\text{M1O}_6$  и  $\text{M2O}_6$ , соответственно. Подрешетка, построенная из двойных октаэдров  $\text{M2O}_6$ , соединенных бор-кислородными треугольниками (f).

Структурная подрешетка, построенная на узлах M2, состоит из двух октаэдров  $M_2O_6$ , соединенных общим ребром, которые далее связываются друг с другом посредством двух боратных групп и общих атомов кислорода (Рисунки 4.6с,ф). Структурные подрешетки M1 и M2 объединяются в трехмерный каркас как через общие ребра (вдоль  $b$ -оси), так и через общие атомы кислорода (вдоль  $c$ -оси). Расчет валентных состояний ионов кобальта по методу BVS (Глава 2.4) дает значения +1.97 и +1.89 для M1 и M2, соответственно [A12].

#### 4.2.2. Магнитные свойства

Магнитные исследования  $Co_3V_2O_6$  выполнены на монокристалле во внешнем магнитном поле, направленном параллельно ( $H||a$ ) и перпендикулярно ( $H\perp a$ )  $a$  – оси кристалла. Для обоих направлений действительная компонента магнитной восприимчивости, измеренная в переменном магнитном поле ( $f = 0.5 - 10$  kHz), показывает четкий максимум при  $T_{N1} = 33$  К и небольшую аномалию при  $T_2 = 10$  К, которая обнаруживает слабую частотную зависимость (Рисунок 4.7). Температура  $T_{N1}$  связана с установлением антиферромагнитного порядка и находится в хорошем согласии с ранее опубликованными данными  $T_N = 30 - 37$  К [100,101]. Сильная магнитная анизотропия, присущая кобальтовым боратам, здесь в частности проявляется направлением EMD, которое совпадает с осью  $a$ .

Анизотропия намагниченности также видна на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости (вставка к Рисунку 4.7). В широком температурном интервале со стороны высоких температур восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса (уравнение 2.16) Без учета температурно независимого термина, константы Кюри  $C = 2.89$  emu/mol К для параллельной и  $3.10$  emu/mol К для перпендикулярной ориентаций внешнего поля относительно  $a$ -оси дают значения эффективного магнитного момента  $\mu_{eff||} = 4.81 \mu_B$  и  $\mu_{eff\perp} = 4.98 \mu_B$ , соответственно. Парамагнитные температуры Кюри-Вейсса  $\theta_{\perp} = -115$  К и  $\theta_{||} = -52$  К.



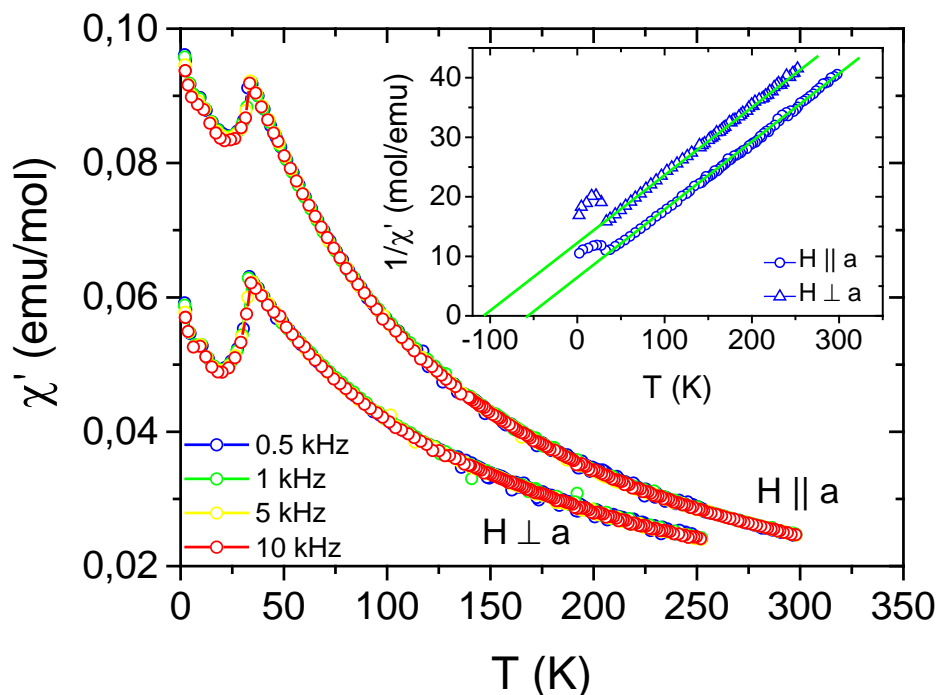


Рисунок 4.7 Действительная компонента намагниченности  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в переменном магнитном поле ( $H = 10$  Oe). На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $H = 500$  Oe. Прямая линия – аппроксимация по закону Кюри – Вейсса (уравнение 2.16).

В постоянном магнитном поле низкотемпературная аномалия при  $T_2$  заметно сглаживается и смещается в область низких температур (Рисунок 4.8), в то время как аномалия связанная с установлением дальнего антиферромагнитного порядка почти не зависит от напряженности магнитного поля. Температурная зависимость первой производной  $dM/dT(T)$  показывает поведение магнитных аномалий в постоянном магнитном поле и обнаруживает уменьшение  $T_2$  до 4 К в поле  $H = 24$  kOe (Рисунок 4.9).

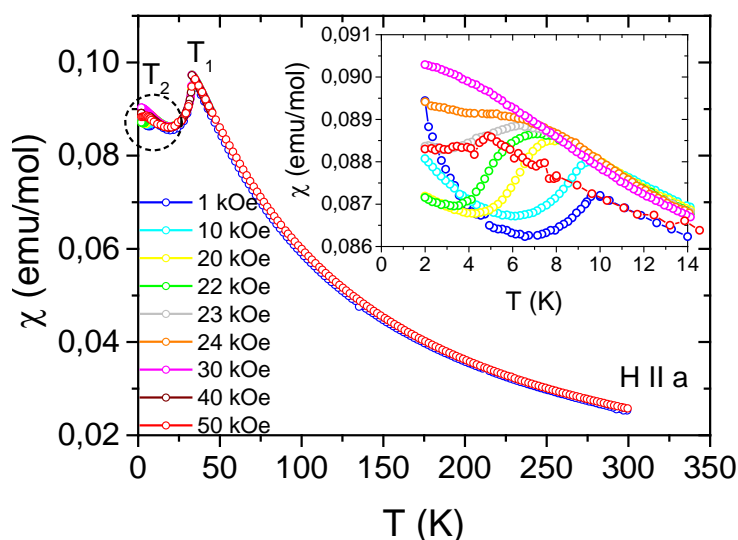


Рисунок 4.8 Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , измеренные в поле, параллельном  $a$ -оси. На вставке: область магнитной аномалии при  $T_2$  в увеличенном масштабе.

Обработка средней магнитной восприимчивости  $\chi_{av}=(\chi_{||}+2\cdot\chi_{\perp})/3$  законом Кюри-Вейсса с учетом температурно независимого терма (уравнение 2.16) дает значения параметров  $\chi_0=(1.8\pm 0.9)\cdot 10^{-3}$  emu/mol,  $C_{Av}=7.8\pm 0.5$  emu/mol K, что соответствует магнитному моменту  $\mu_{eff}=7.9\pm 0.2$   $\mu_B$ /f.u. или  $4.6\pm 0.1$   $\mu_B/\text{Co}^{2+}$ . Полученная величина находится в интервале значений, найденных для кобальтовых боратов. Отрицательная величина  $\theta_{Av} = -60.4\pm 8.3$  K свидетельствуют о доминировании антиферромагнитных спиновых корреляций и согласуется с типом магнитного упорядочения. Величина параметра  $\theta/T_N \approx 2$  указывает на умеренный уровень магнитных фрустраций, который допускает установление дальнего антиферромагнитного порядка в образце. Оценка величины обменного взаимодействия в рамках теории среднего поля (уравнение 1.9), где число ближайших соседей со спином  $S=3/2$  полагается равным  $z = 6$ , дает  $J/k_B = 4.03$  K.

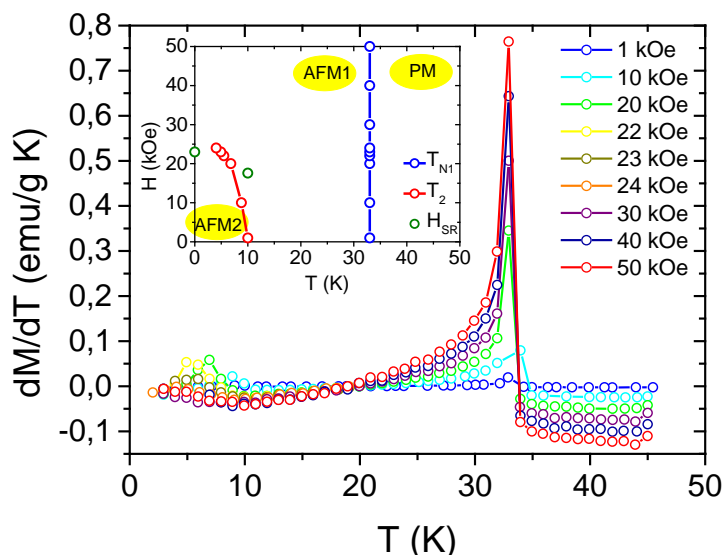


Рисунок 4.9 Температурные зависимости первой производной намагниченности  $dM/dT$  в полях  $H=1-50$  кОе. На вставке: магнитная фазовая диаграмма  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ .

Изотермы намагниченности монокристалла  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , измеренные при  $T = 2$  К в двух ортогональных направлениях ( $H$  параллельно и перпендикулярно  $a$ -оси), представлены на Рисунке 4.10. Обе кривые, выходя из начала координат, демонстрируют два линейных участка:  $0 < H < H_{SR}$  и  $H > H_{SR}$ . Первый интервал характеризуется полной компенсацией магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$ , указывая на антипараллельное выравнивание в малых полях. Вблизи  $H_{SR} = 23$  кОе наблюдается заметный скачок намагниченности, являющийся проявлением трансформации спиновой подсистемы, который интерпретируется как спин-ориентационный переход. При  $H > H_{SR}$  спиновая переориентация вызывает появление нескомпенсированного магнитного момента  $M_T$ .

В направлении  $a$ -оси величина намагниченности при  $H = 90$  кОе составляет 26 emu/g ( $\sim 1.37 \mu_B/\text{f.u.}$ ) и указывает на то, что система далека от насыщения. Экстраполируя линейный участок высокополевого намагниченности  $M(H)$  до намагниченности насыщения

$$M_{\text{sat}} = g \cdot S \cdot \mu_B = 9 \mu_B/\text{f.u.}, \quad (4.1)$$

полагая  $g = 2$ , оценка обменного поля дает величину  $H_{\text{ex}} \approx 612$  кОе.

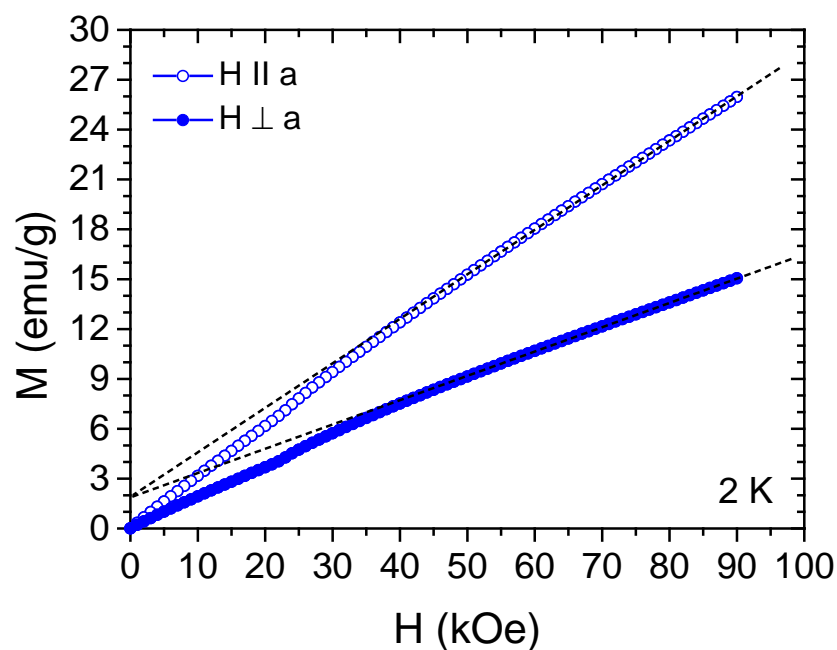


Рисунок 4.10 Изотермы намагниченности монокристалла  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при  $T=2$  К, магнитное поле направлено параллельно и перпендикулярно  $a$ -оси.

Магнитная фазовая диаграмма  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , построенная из анализа комплекса магнитных данных, показана на вставке к Рисунку 4.9. На диаграмме выделены три области: парамагнитная PM, антиферромагнитная AFM1 и антиферромагнитная AFM2. Состояние AFM1 характеризуется полной компенсацией магнитных моментов, в области AFM2 возникает индуцированный полем/температурой нескомпенсированный магнитный момент, указывая на то, что в полях  $H > H_{\text{SR}}$  система переходит в состояние, в котором возможен слабый ферромагнетизм.

Таким образом, в кобальтовом котоите  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  при  $T_N=33$  К возникает дальний антиферромагнитный порядок. Температурная и полевая трансформация магнитной подсистемы проявляется в спин-ориентационном переходе и низкотемпературной аномалии при  $T_2$  [A12].

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВАРВИКИТОВ

### §5.1. Кобальтовый варвикит $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$

#### 5.1.1. Кристаллическая структура

На сегодняшний день единственным боратом, содержащим ионы кобальта в трехвалентном состоянии, является людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (Глава 1). Наравне с ним следующие структурные типы предполагают вхождение ионов  $\text{Co}^{3+}$  – это кальцит ( $\text{Me}^{3+}\text{VO}_3$ ), варвикит ( $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$ ) и норбергит ( $\text{Me}^{3+}\text{VO}_6$ ). Поэтому поиск и исследование новых кобальт-содержащих боратов, кристаллизующихся в данных структурных типах, представляют особый интерес. Прямые попытки синтезировать кобальтовый варвикит  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  раствор-расплавным методом или твердофазной реакцией 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.

Учитывая явную склонность кобальтовых боратных систем образовывать кристаллические фазы с двухвалентными ионами  $\text{CoV}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CoV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , (Рисунок 1.5), было решено использовать гетеровалентное замещение, как источник «накачки» кристаллической системы ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Такой подход позволяет увеличить концентрацию ионов  $\text{Co}^{2+}$  до 75%, при замещении на четырехвалентные ионы (Рисунок 1.72). Ранее были получены соединения  $\text{Co}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{VO}_4$  и  $\text{Co}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{VO}_4$  [242]. Исследование магнитных и электронных свойств не проводилось.

В рамках представленной работы выполнен поиск новых кобальт-содержащих варвикитов. Используя гетеровалентное замещение  $3 \cdot \text{Co}^{3+} = 2 \cdot \text{Co}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$ , методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава были выращены монокристаллы нового оксибората со структурой варвикит  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ , в котором концентрация ионов кобальта на формульную единицу достигает 83%.

Материал кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа  $Pbnm$ . Подробные кристаллографические данные и параметры уточнения

структуры приведены в Таблице 5.1. Координаты атомов, параметры изотропных и анизотропных смещений приведены в Таблицах 7.2.34, 7.2.35. Металлические ионы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2. Имеется четыре симметрично различных узла для атомов кислорода и только один для атома бора. Металлические ионы координированы шестью атомами кислорода, бор имеет планарную треугольную координацию (Рисунок 5.1). Узел M2 занят исключительно ионами Co, тогда как узел M1 занят смесью атомов Co:Nb в соотношении 2:1. Таким образом, в новом соединении структурный беспорядок отсутствует и имеет место селективное заполнение атомами замещения одного из кристаллических узлов. Как будет показано ниже, это свойство системы играет ключевую роль в возникновении дальнего магнитного порядка.

Таблица 5.1 Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры монокристалла  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$ .

Crystal data	
$M_r$	113.32
Space group, Z	<i>Pbnm</i> (62), 8
Size, mm	0.27×0.07×0.05
T, K	296
$a$ (Å)	9.3336(7)
$b$ (Å)	9.4039(7)
$c$ (Å)	3.1793(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	279.05(3)
$D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> )	4.864
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	11.063
Data collection	
Wavelength	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Measured reflections	5484

Independent reflections	756
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	673
Absorption correction	Multiscan
$R_{int}$	0.0452
$2\theta_{max}$ (°)	71.92
$h$	-15 → 15
$k$	-15 → 15
$l$	-5 → 5
<hr/>	
Refinement	
<hr/>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0307
$wR(F^2)$	0.0738
$S$	1.139
Weight	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0314P)^2 + 0.71P]$
Extinction	0.065(4)
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.00
$\Delta\rho_{max}, e/\text{\AA}^3$	1.11
$\Delta\rho_{min}, e/\text{\AA}^3$	-2.78
<hr/>	

Пять из шести атомов кислорода, координирующих металлический ион в позиции M2, одновременно участвуют в координации бора (Рисунок 5.1d). Для узла M1 только три кислородных атома входят в состав бор-кислородной группы (Рисунок 5.1c). Следуя предположению, высказанному выше, можно ожидать, что  $M2O_6$  октаэдр будет иметь большую длину связи Me-O, что способствует заполнению данного узла ионами большего радиуса, т.е. ионами  $Co^{2+}$ , тогда как узел M1 склонен укрывать ионы меньшего радиуса и, соответственно, средняя

валентность на данном узле должна быть выше. Окруженные жесткими  $\text{VO}_3$  треугольниками октаэдры сильно деформированы. В результате возникают локальные искажения, степень которых зависит от числа и взаимного расположения  $\text{VO}_3$  групп относительно центра октаэдра.

Приведенные рассуждения в полной мере подтверждаются эмпирическими расчетами валентных состояний и октаэдрических искажений на узлах решетки. Степени окисления ионов Co, рассчитанные методом BVS, оказались равными +2.13 и +1.99 в позициях M1 и M2, соответственно. Тот же анализ для ионов Nb и V дает значения +3.80 и +2.95, соответственно. Учитывая факторы заполнения позиции M1, ее степень окисления равна +2.7, что близко к ожидаемой из общей формулы варвикита +3. Полученные оксидные состояния согласуются с величинами межионных расстояний  $\langle \text{M1-O} \rangle = 2.088(2) \text{ \AA}$  и  $\langle \text{M2-O} \rangle = 2.109(2) \text{ \AA}$  (Таблица 7.2.36). Анализ локального атомного окружения показал, что оба октаэдра сжаты вдоль главной оси, причем октаэдр  $\text{M1O}_6$  обнаруживает гораздо большее локальное искажение  $V_{zz}(1) = 0.16 \text{ e/\AA}^3$ , по сравнению с  $\text{M2O}_6$   $V_{zz}(2) = 0.08 \text{ e/\AA}^3$ .

В заключение, новый гетерометаллический кобальт-содержащий варвикит  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  обладает ромбической симметрией и характеризуется структурным порядком. Ионы  $\text{Nb}^{5+}$  конкурируют с ионами  $\text{Co}^{2+}$  в одной из двух кристаллографических позиций, приводя к эффективному валентному состоянию  $\sim +3$ , вторая позиция занята эксклюзивно ионами  $\text{Co}^{2+}$ . Упорядочение катионов вызывает упорядочение зарядовых состояний [A26].



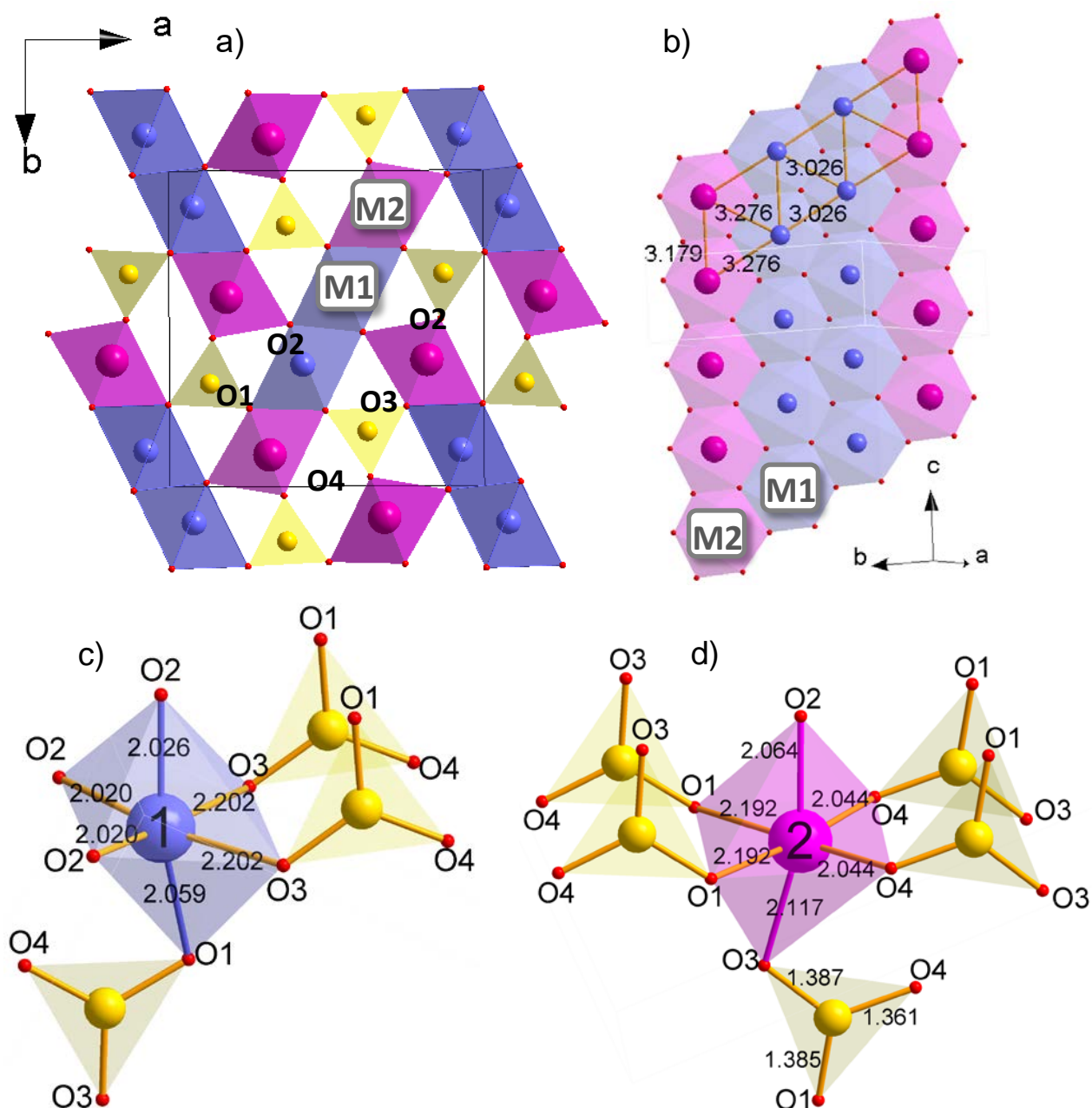


Рисунок 5.1 а) Кристаллическая структура варвикита  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  в проекции на  $ab$ -плоскость. Неэквивалентные позиции атомов показаны цифрами. б) Лента, построенная из октаэдров, соединенных общими ребрами. Атомы в ленте имеют почти гексагональное расположение. в) и д) Координация кислородом и бор-кислородными группами металлических ионов в позициях M1 и M2. Цветом показаны главные оси октаэдров.

### 5.1.2. Магнитные свойства

Для магнитных измерений был отобран один монокристалл регулярной формы массой 0.26 mg. Предварительно ориентированный с помощью монокристалльного дифрактометра образец крепился на держатель. Внешнее магнитное поле было направлено перпендикулярно ( $dir\_1$  и  $dir\_2$ ) и параллельно ( $dir\_3$ ) оси иголки, что соответствует измерениям в  $ab$ -плоскости и параллельно кристаллографической  $c$ -оси, соответственно.

Новый кобальтовый варвикит  $Co_{5/3}Nb_{1/3}VO_4$  обладает сильной магнитной анизотропией (Рисунок 5.2). Намагниченность вдоль  $c$ -оси на два порядка меньше, чем полученная в  $ab$ -плоскости, указывая на то, что ось  $c$  является направлением трудного намагничивания. Соединение испытывает два магнитных перехода. Малоинтенсивный максимум при  $T_{N1} = 27$  К свидетельствует о переходе в антиферромагнитное состояние. С понижением температуры происходит резкий рост намагниченности при  $T_2 = 14$  К, связанный с появлением ферро- или ферримагнитной составляющей. Ниже  $T_2$  кривые FC и ZFC дивергируют. В направлении  $dir\_1$  дополнительно были измерены температурные зависимости намагниченности в полях 50 Oe, 5 kOe и 50 kOe (Рисунок 5.3). В слабых полях обнаруживается дополнительная аномалия, имеющая вид широкого максимума при 20 К, который затем скрывается растущим магнитным моментом, индуцированным магнитным переходом при  $T_2$ . Переход при  $T_2$  настолько резкий, что в полях 5 kOe и выше эта аномалия уже не видна. Наблюдаемое температурное поведение  $M(H)$  отражает сложное ферримагнитное выравнивание нескольких  $Co^{2+}$  магнитных подрешеток, которые обладают неэквивалентными по величине и температурной зависимости намагниченностями.

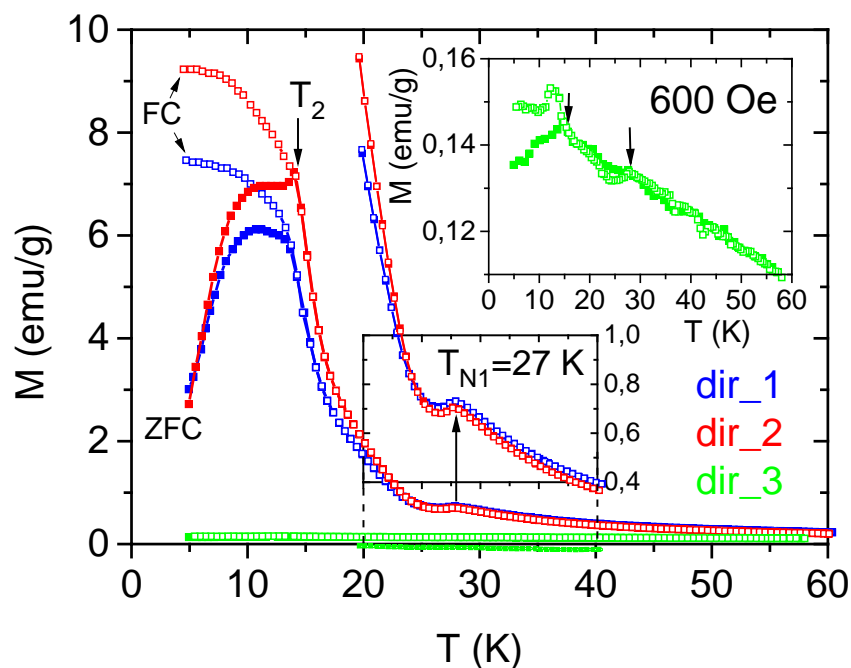


Рисунок 5.2 Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  в поле 600 Oe, приложенном в  $ab$ -плоскости (dir\_1, dir\_2) и вдоль  $c$ -оси (dir\_3). Заполненные и пустые символы обозначают режимы ZFC и FC, соответственно. На верхней и нижней вставках показаны области магнитных переходов вдоль  $c$ -оси и  $ab$ -плоскости в увеличенных масштабах, соответственно.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в поле 50 kOe, показана на Рисунке 5.4. Отметим, что при  $T \geq 100$  K зависимость  $M(H)$  является линейной вплоть до 50 kOe, поэтому восприимчивость может быть рассчитана как  $\chi = M(H)/H$ . При температурах  $T \geq 100$  K магнитная восприимчивость в трех направлениях и средняя восприимчивость  $\chi_{av}(T) = \frac{\chi_{dir_1} + \chi_{dir_2} + \chi_{dir_3}}{3}$  подчиняются модифицированному закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16). Параметры подгонки приведены в Таблице 5.2. Парамагнитная фаза характеризуется сильной анизотропией типа «легкая плоскость» ( $ab$ -плоскость). Отрицательная величина температуры Кюри  $\theta_{av} = -8.9$  K является свидетельством преобладания антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами  $\text{Co}^{2+}$ .

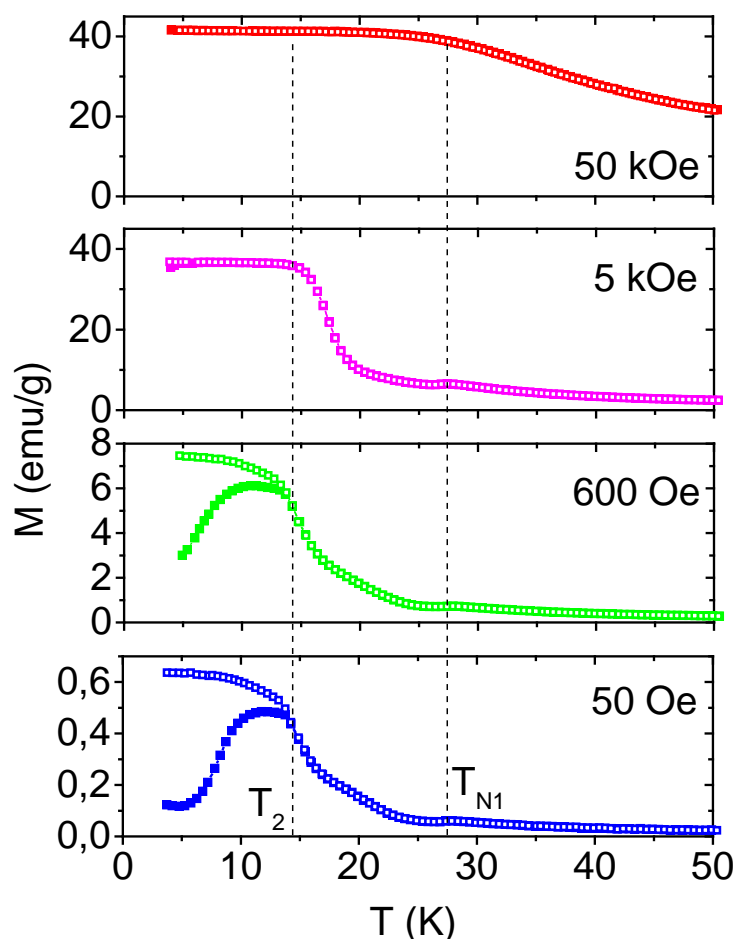


Рисунок 5.3 Температурные зависимости намагниченности монокристалла  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ , измеренные в направлении  $\text{dir}_1$  в поле, приложенном параллельно  $ab$ -плоскости.

Большинство изученных к настоящему времени гетерометаллических варвикитов имеют большие отрицательные температуры Кюри-Вейсса и довольно низкие температуры магнитных переходов (Таблица 1.24). Так, для  $\text{NiFeVO}_4$ ,  $\text{CoFeVO}_4$  и  $\text{MgFeVO}_4$  величины  $\theta$  равны  $-450$  К [251],  $-290$  К [251] и  $-278$  К [252], соответственно. В результате, гетерометаллические варвикиты характеризуются высоким уровнем магнитных фрустраций с параметром  $\eta = |\theta|/T_{\text{SG}}$ , который лежит в пределах от 8 до 37. Экстремально низкое значение параметра  $\eta = 0.33$  для  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  указывает на слабую фрустрацию его магнитной подсистемы и предполагает магнитоупорядоченное основное состояние, что вполне согласуется с экспериментальным наблюдением.

Установленная постоянная Кюри  $C_{av} = 3.81 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$  дает несколько большее значение эффективного магнитного момента  $4.28 \mu_B/\text{Co}^{2+}$  ( $\mu_{\text{eff}}=5.52 \mu_B/\text{f.u.}$ ) по сравнению со спиновым значением  $3.87 \mu_B$ . Из чего следует, что в  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии и имеют небольшой орбитальный вклад. Средняя магнитная восприимчивость в поле 50 кОе  $\chi_{av}(4.2 \text{ K}) = 1.29 \mu_B/\text{f.u.} = 62 \cdot 10^{-5} \text{ emu/gOe}$  на порядок выше, чем для поликристаллического  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  в аналогичных условиях ( $8.54 \cdot 10^{-5} \text{ emu/gOe}$ ) [210]. Такое поведение свидетельствует об усилении ферромагнетизма в  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ , вероятно, связанное с различием модулей и ориентаций подрешеток намагниченности.

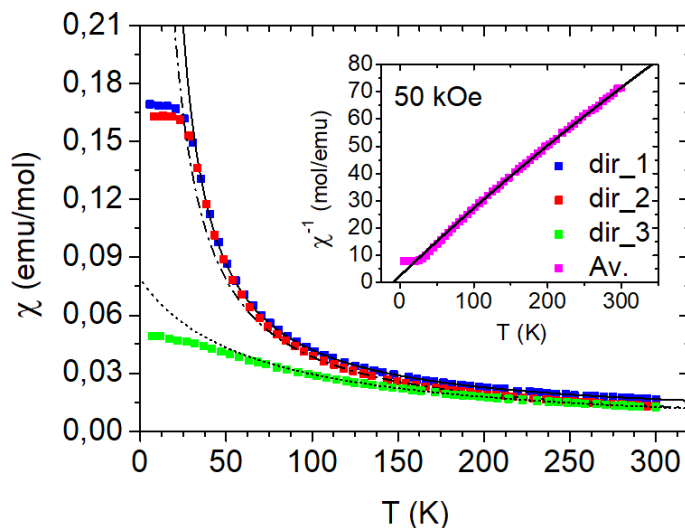


Рисунок 5.4 Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  в поле 50 кОе, направленном в  $ab$ -плоскости ( $\text{dir}_1$  и  $\text{dir}_2$ ) и вдоль  $c$ -оси ( $\text{dir}_3$ ). На вставке показана обратная величина средней магнитной восприимчивости  $\chi_{av}$  (Av.). Экспериментальные данные показаны символами, линиями показана высокотемпературная аппроксимация по закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16).

Таблица 5.2 Магнитные параметры  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ 

	$\chi_0$ (emu/mol)	C (emu·K/mol)	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ )
dir_1	$4.9 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$3.41 \pm 0.08$	$8.3 \pm 2.4$	$5.22 \pm 0.06$
dir_2	$0.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$3.73 \pm 0.08$	$2.3 \pm 2.2$	$5.46 \pm 0.06$
dir_3	$-1.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	$5.09 \pm 0.18$	$-63.4 \pm 4.9$	$6.38 \pm 0.11$
average	$1.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$	$3.81 \pm 0.08$	$-8.9 \pm 2.4$	$5.52 \pm 0.06$

Изотермы намагниченности, измеренные при  $T = 4.2$  К для трех ортогональных направлений внешнего магнитного поля, приведены на Рисунке 5.5а. Если внешнее поле направлено параллельно  $c$ -оси, кривая  $M(H)$  линейна по полю и проходит через начало координат, демонстрируя типичное для антиферромагнетика поведение. В случае когда внешнее поле направлено в  $ab$ -плоскости, намагниченность представляет собой наклонные петли гистерезиса с величиной коэрцитивного поля  $H_C(4.2 \text{ К}) = 1$  кОе, свидетельствуя о наличии ферромагнитной компоненты. Т.е. магнитная конфигурация  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  отвечает полной компенсации намагниченностей подрешеток  $\text{Co}^{2+}$  вдоль  $c$ -оси и значительному нескомпенсированному моменту в  $ab$ -плоскости. Сильная кристаллографическая анизотропия удерживает магнитные моменты в плоскости, делая ось  $c$  – направлением трудного намагничивания (HMD). Изотермы намагниченности, измеренные в  $ab$ -плоскости (dir\_1) в интервале  $T \leq 20$  К, стремятся к одному и тому же высокополевому пределу, указывая на присутствие «слабой» подрешетки, которая подвергается поляризации со стороны «сильной» и внешнего поля (Рисунок 5.6). Коэрцитивное поле резко уменьшается, петля схлапывается и видоизменяется ( $H_C=150$  Ое при 10 К и становится равным нулю при 20 К). В интервале температур  $T_2 < T < T_{\text{NI}}$  возникает так называемая «перетянутая» петля гистерезиса с нулевой остаточной намагниченностью. Эволюция кривых  $M(H)$  отражает трансформацию полевых зависимостей неэквивалентных парциальных функций намагничивания, связанных с

кристаллографически независимыми позициями для ионов  $\text{Co}^{2+}$ . При  $T > T_{N1}$  кривые  $M(H)$  отражают парамагнитное состояние.

При  $T = 4.2$  К магнитный момент насыщения достигает  $M_S = 1.27 \mu_B/\text{f.u.}$  ( $H=50$  kOe). Редуцированный по сравнению с ожидаемым  $\sim 5 \mu_B/\text{f.u.}$  момент  $M_S$  можно объяснить частичной компенсацией за счет антиферромагнитного упорядочения моментов подрешеток  $\text{Co}^{2+}$ . В самом простом приближении число магнитных подрешеток равно числу неэквивалентных позиций. Расчет магнитного момента на формульную единицу в рамках модели коллинеарного двухподрешеточного ферримагнетика (выражение 3.20) со спиновой конфигурацией  $\text{Co1}(\downarrow)$ ,  $\text{Co2}(\uparrow)$  дает магнитные моменты  $M1 = |-1.86|$  и  $M2 = 3.13 \mu_B$ . Предполагая, что  $M_{1,2} = n_{1,2} \cdot g \cdot S \cdot \mu_B$ ,  $S = 3/2$  спин иона  $\text{Co}^{2+}$ ,  $g = 2$ , полученные концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  на узлах  $M1$  и  $M2$  равны  $n_{1,2} = 0.62$  и  $1.04$ , соответственно, и находятся в хорошем согласии с факторами заполнения, найденными при уточнении кристаллической структуры рентгенодифракционным методом (Таблица 7.2.34).

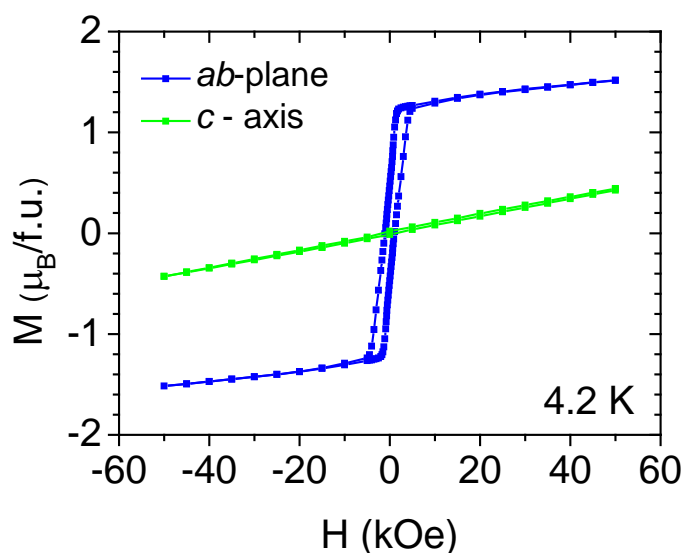


Рисунок 5.5 Циклы гистерезиса  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  при  $T=4.2$  К для поля приложенного вдоль  $ab$ -плоскости и  $c$ -оси.

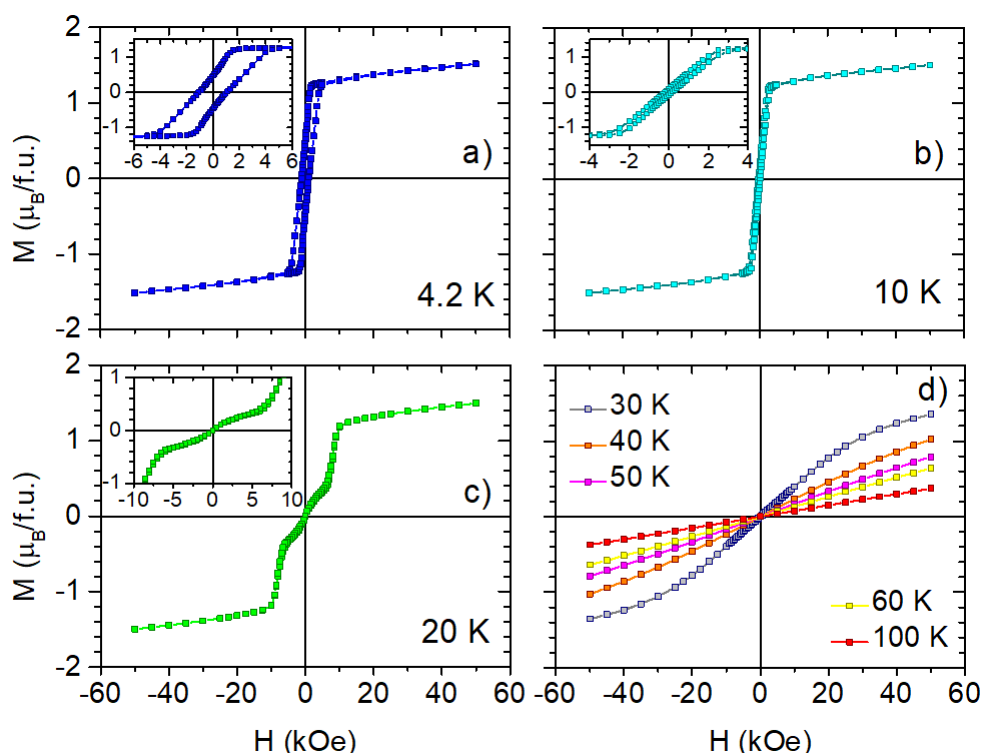


Рисунок 5.6 Полевые зависимости намагниченности  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ , измеренные в интервале температур 4.2-100 К ( $ab$ -плоскость). На вставках — низкополевые области, показывающие трансформацию петли гистерезиса при нагреве.

### 5.1.3. Теплоемкость

Измерения теплоемкости  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  выявили две четкие аномалии при  $T_{N1} = 27$  К и  $T_2 = 14$  К, положение которых находятся в согласии с магнитными данными (Рисунок 5.7а). Аномалия при  $T_{N1}$  свидетельствует о фазовом переходе второго рода. Аномалия при  $T_2$  проявляется широким максимумом на левом плече основного перехода. В магнитном поле обе аномалии размываются. При  $T = 200$  К удельная теплоемкость  $C_p = 100.7$  J/mol·К не достигает термодинамического предела  $3Rz = 174.5$  J/mol·К решеточного вклада, где  $R$  — газовая постоянная, а  $z$  — число атомов в элементарной ячейке. Аномальный вклад в теплоемкость  $\Delta C_p$  был оценен в приближении Дебая-Эйнштейн (уравнение 2.30). Полученная температура Дебая  $\Theta_D = 356 \pm 20$  К. Низкотемпературная часть полной энтропии  $\Delta S$  выходит на насыщение при 100 К, достигая  $\sim 10.1$  J/mol·К (Рисунок 5.7б). Это значение близко к величине обусловленной взаимодействием крамерсовских



дублетов иона  $\text{Co}^{2+}$   $\Delta S = R \cdot \frac{5}{3} \cdot \ln 2 = 9.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , вычисленным согласно выражению 2.31 (полагая, что следующий возбужденный дублет находится гораздо выше по энергии и термически не заселен при низких температурах).

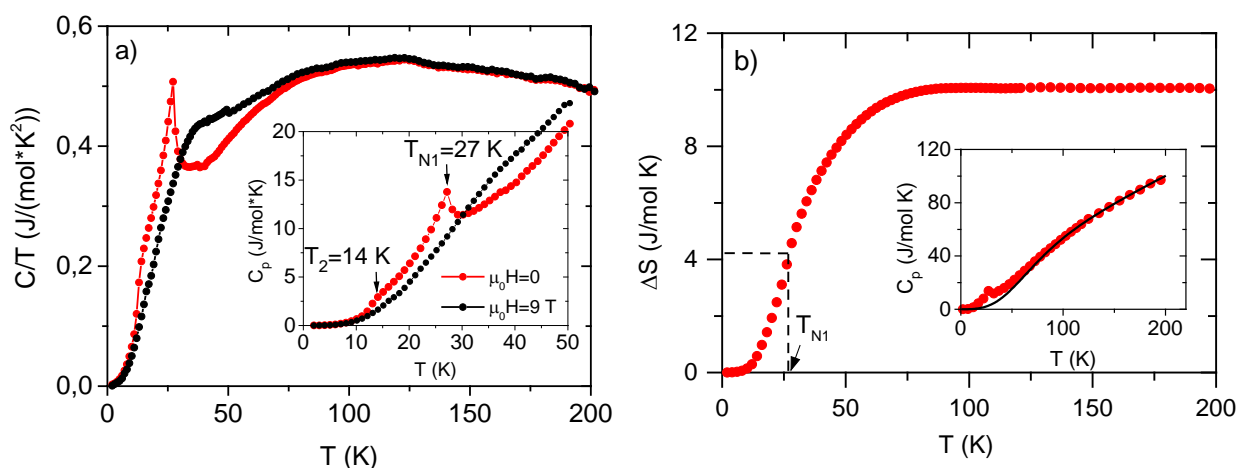


Рисунок 5.7 а) Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  в представлении  $C_p/T$ , измеренные в нулевом поле и 9 Т. Вставка: зависимость  $C_p(T)$  вблизи аномалий, связанных с магнитными переходами. б) Энтропия как функция температуры. Штриховые линии показывают энтропию, выделяющуюся при магнитном фазовом переходе  $T_{N1}$ . На вставке показана экспериментальная теплоемкость в широком температурном интервале (символы) и решеточный вклад (сплошная линия), полученный в приближении Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30).

Можно заключить, что магнитное поведение нового варвикита  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  кардинально отличается от ранее изученных представителей этого семейства. Впервые, в структурном типе варвикит имеет место сложная трансформация магнитного состояния. В целом, поведение намагниченности  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  напоминает поведение сильно анизотропных ферримагнетиков со структурой людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  с той разницей, что в  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  магнитные переходы сдвинуты в сторону низких температур. Данное наблюдение указывает на общие особенности формирования основного магнитного состояния в соединениях разных кристаллических фаз.

Магнитные и термодинамические характеристики свидетельствуют о формировании в  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  дальнего антиферромагнитного порядка при  $T_{\text{N1}} = 27$  К. Приложение магнитного поля или температуры вызывает трансформацию магнитной подсистемы, в результате система переходит в ферромагнитное состояние при  $T_2 = 14$  К. На примере  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  показано сосуществование дальнего структурного/зарядового порядка и дальнего магнитного порядка в варвикитах [A26].

## §5.2. Кобальтовые варвикиты $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )

### 5.2.1. Кристаллическая структура

Рентгеновская дифракция на монокристаллах показала, что образцы серии  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) кристаллизуются в ромбической симметрии, простраивенная группа *Pnma* (№62) и изоструктурны минералу варвикит. Стандартное представление параметров в данной группе:  $a \approx 9 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 9 \text{ \AA}$ . Поскольку варвикиты относятся к семейству боратов «обойного типа», в котором направление распространения структурных единиц (стенок, лент, цепочек) совпадает с параметром решетки  $\sim 3 \text{ \AA}$ , удобнее рассматривать представление нестандартного вида, где данный параметр стоит на последнем месте. Такому представлению соответствует пространственная группа *Pnam* (№62).

Кристаллографические данные суммированы в Таблице 5.3 и Таблицах 7.2.37 и 7.2.38. Изменение параметров решетки, связанное увеличением концентрации кобальта, носит монотонный характер (Рисунок 5.8). Замещение ионов Mg на Co вызывает сжатие кристаллической решетки в направлениях *a* и *b* и расширение вдоль *c*. Заметим, что растяжение происходит в направлении перпендикулярном ориентации  $\text{VO}_3$  треугольников.

Таблица 5.3 Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры монокристаллов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

	$\text{MgFeBO}_4$	$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$	$\text{CoFeBO}_4$
Formula weight ( $\text{g mol}^{-1}$ )	154.97	172.27	189.59
Crystal system		orthorhombic	
Space-group		$Pnam$ (62)	
Unit cell parameters			
$a$ (Å)	9.2795(10)	9.2449(13)	9.2144(10)
$b$ (Å)	9.4225(10)	9.3898(13)	9.3651(10)
$c$ (Å)	3.1146(3)	3.1185(4)	3.1202(3)
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	272.33(5)	270.71(6)	269.25(5)
Z		4	
Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ )	3.78	4.22	4.68
Radiation		MoK $\alpha$	
Wavelength $\lambda$ (Å)		0.71073	
Temperature (K)		296	
Crystal shape		Needle (along $c$ )	
Abs. coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.785	5.764	5.672
F(000)	150	204	180
$\theta$ range (deg)	3.08 - 29.44	3.09 - 29.74	3.10 - 29.75
Limiting indices		$-12 \leq h \leq 12$ $-4 \leq k \leq 4$ $-12 \leq l \leq 12$	
Extinction coefficient	0.123(6)	0.125(7)	0.256(14)
Data / restraints / parameters	437 / 0 / 44	439 / 0 / 46	437 / 0 / 44
Goodness-of-fit on $F^2$	1.187	1.133	1.223
Final R indices			

R1	0.0187	0.0228	0.0290
wR2	0.0459	0.0575	0.0759

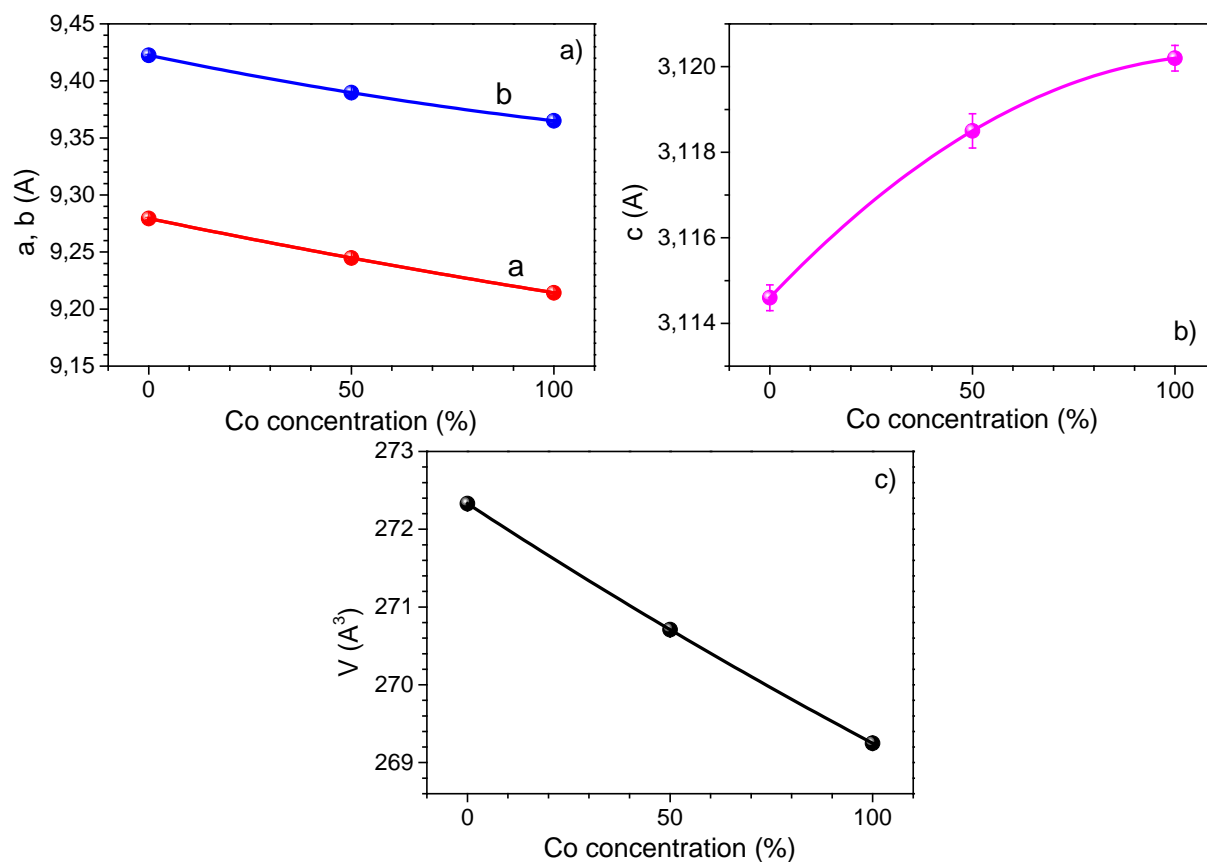


Рисунок 5.8 Концентрационная зависимость параметров решетки  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ). Символы – экспериментальные данные, сплошные линии проведены “на глаз”.

Две симметрично неэквивалентные позиции M1 и M2 (4с по Вайкофу) заняты смесью атомов в соотношении, приведенном в Таблице 5.4. Расчет зарядовых состояний металлических ионов методом BVS свидетельствует о том, что ионы Mg и Co входят в двухвалентном состоянии (Таблица 7.2.39). Т.е. можно заключить, что в твердых растворах  $\text{Mg}_{x1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  происходит замещение типа  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ .

Таблица 5.4 Факторы заполнения неэквивалентных позиций ионами Mg, Co и Fe, полученные из уточнения кристаллической структуры  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ .

	$\text{MgFeVO}_4$	$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$
M1	$0.28 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.72 \cdot \text{Fe}^{3+}$	$0.11 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.89 \cdot (\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$
M2	$0.72 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.28 \cdot \text{Fe}^{3+}$	$0.35 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.65 \cdot (\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$

Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  с явным предпочтением занимают позицию M2: 72% и 76% от общего содержания магния в  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ , соответственно. Такое распределение магния свидетельствует о склонности данного узла «укрывать» двухвалентные ионы. Можно предположить, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  также будут преимущественно локализоваться на этом узле. Введение  $\text{Co}^{2+}$  вызывает увеличение искажений координационных октаэдров, но наиболее этот эффект выражен для  $\text{M}_2\text{O}_6$  (Рисунок 5.9).

В поле кубической симметрии ион кобальта с конфигурацией  $3d^7$  в высокоспиновом состоянии имеет дырку  $t_{2g}$ -уровне (триплет), и согласно эффекту Яна-Теллера дырка должна быть стабилизирована снятием идеальной октаэдрической симметрии. Для  $t_{2g}$  –уровня существуют две ян-теллеровские активные колебательные моды,  $E_g$  и  $T_{2g}$ , причем первая ведет к тетрагональной, а вторая — к тригональной симметрии. Как показал расчет нормальных координат  $Q_\alpha$  (Таблицы 7.2.40 и 5.5) оба типа низкосимметричных искажений ( $Q_2$ - $Q_6$ ) преобладают для позиции M2 и увеличиваются с ростом концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Таким образом, ожидается, что искажения Яна-Теллера координационного октаэдра  $\text{M}_2\text{O}_6$  будут расти в ряду соединений  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ ,  $\text{CoFeVO}_4$ . С этим же узлом связано наибольшее изменение длин связей.

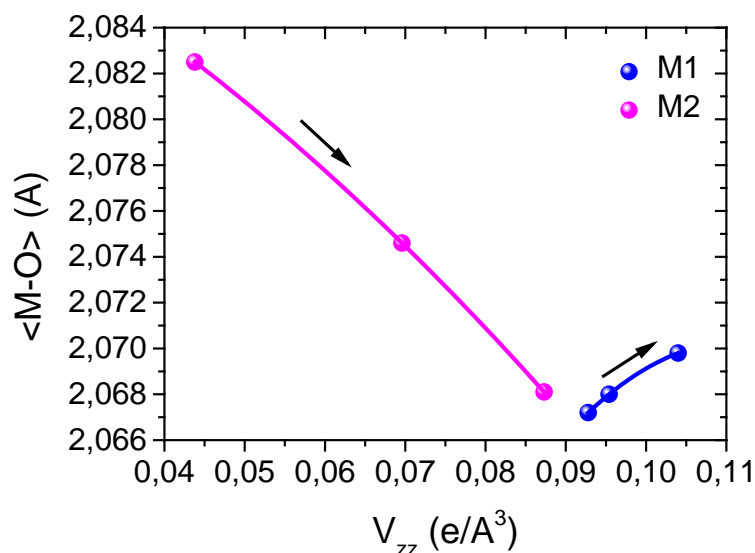


Рисунок 5.9 Зависимость средней длины связи от величины локального искажения на узлах M1 и M2 в  $Mg_{1-x}Co_xFeBO_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ). Стрелками показано направление возрастания содержания Co.

Таблица 5.5 Нормальные координаты (Å) металлических ионов в октаэдрических комплексах  $M1O_6$  и  $M2O_6$ .  $R_0$  - это расстояние Me-O в неискаженном октаэдре, которое принимается таким, чтобы обеспечить нулевое значение  $Q_1$ .

Normal coordinates	$MgFeBO_4$		$Mg_{0.5}Co_{0.5}FeBO_4$		$CoFeBO_4$	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
$R_0$	2.0487	2.0701	2.05015	2.0627	2.05235	2.05681
$Q_2$	0.002	0.0133	0.0201	0.0143	0.0193	0.0149
$Q_3$	-0.0131	-0.0088	-0.0169	-0.0319	-0.0249	-0.0496
$Q_4$	0.2414	0.1761	0.2405	0.1627	0.2388	0.1447
$Q_5$	0.2407	0.1725	0.2398	0.1594	0.2384	0.1416
$Q_6$	-0.2893	-0.2534	-0.2896	-0.2597	-0.2833	-0.2633
$Q_7$	0.0601	-0.0829	0.053	-0.0765	0.0508	-0.0718
$Q_8$	0.069	-0.0921	0.0608	-0.0854	0.0582	-0.0805
$Q_9$	-0.026	-0.0576	-0.0163	-0.0645	-0.0132	-0.0710
$Q_{10}$	0.0479	-0.024	0.0421	-0.0244	0.0384	-0.0238
$Q_{11}$	0.055	-0.0267	0.0484	-0.0272	0.0441	-0.0266

$Q_{I2}$	0.0459	-0.034	0.0421	-0.0327	0.0451	-0.0319
$Q_{I3}$	0.0077	0.0489	0.0066	0.042	0.0036	0.0382
$Q_{I3}$	-0.0089	-0.0543	-0.0076	-0.0469	-0.0041	-0.0428
$Q_{I5}$	0	0	0	0	0	0

В заключение, в твердых растворах  $Mg_{x1-x}Co_xFeVO_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) происходит замещение в двухвалентной подсистеме. Несмотря на явную склонность ионов  $Mg^{2+}$  и  $Co^{2+}$  занимать октаэдрическую позицию M2, система является катионно неупорядоченной. Замещение вызывает рост локальных октаэдрических искажений [A18].

### 5.2.2. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры  $MgFeVO_4$  и  $CoFeVO_4$ , измеренные при комнатной температуре, идентичны и состоят из интенсивного дублета и малоинтенсивной линии на правом крыле спектра (Рисунок 5.10). Линии основного дублета уширены и слегка асимметричны. Обработка спектров методом наименьших квадратов показала, что эта мессбауэровская компонента хорошо аппроксимируется двумя дублетами D1 и D2 с близкими значениями изомерных сдвигов  $IS = 0.37 - 0.40$  mm/s, но сильно разными значениями квадрупольных расщеплений  $QS = 0.93 - 0.59$  mm/s (Таблица 5.6). Полученные параметры характерны для высокоспиновых ионов железа  $Fe^{3+}$ . Линия низкой интенсивности принадлежит третьему квадрупольному дублету D3 с параметрами  $IS \approx 1.2$  mm/s и  $QS \approx 2.0$  mm/s, которые идентифицируют ионы  $Fe^{2+}$  в высокоспиновом парамагнитном состоянии. Площадь этой компоненты составляет  $A \approx 2\%$  от всего железа в образце, и эта линия может принадлежать либо примесным ионам  $Fe^{2+}$  в междоузлиях решетки варвикита, либо ионам  $Fe^{2+}$  в кислородных октаэдрах основной решетки.

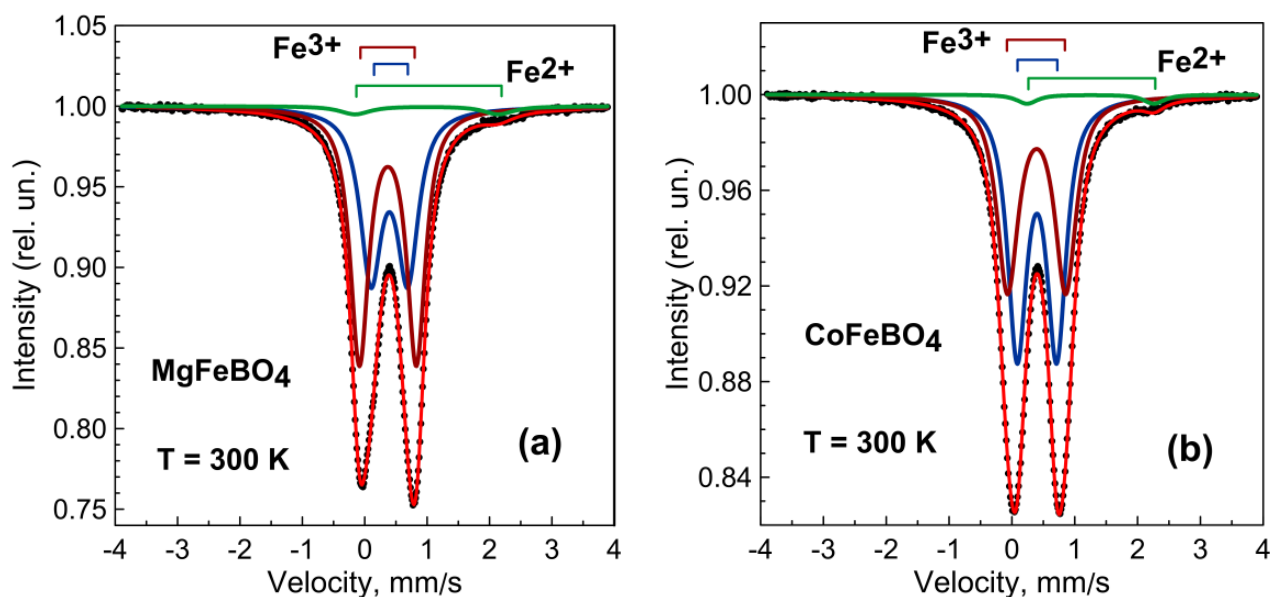


Рисунок 5.10 Мессбауэровские спектры  $\text{MgFeBO}_4$  (a) и  $\text{CoFeBO}_4$  (b), измеренные при комнатной температуре. Две основные сплошные линии — рассчитанные компоненты спектра, соответствующие позициям M1 и M2 ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Третья линия малой интенсивности соответствует ионам  $\text{Fe}^{2+}$ .

Отношение площадей основных дублетов D1:D2 (фактор заполнения железом) составляет 0.57:0.41 и 0.44:0.54 для  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$ , соответственно, и эти дублеты целесообразно отнести к кристаллографически неэквивалентным позициям M1 и M2 в структуре варвикита. Поскольку градиент электрического поля  $V_{zz}$  в позиции M1 выше, чем в позиции M2 как в  $\text{MgFeBO}_4$ , так и в  $\text{CoFeBO}_4$ , дублет D1 с большей величиной  $QS$  следует отнести к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в позициях M1. Это означает, что в  $\text{MgFeBO}_4$  заселенность позиций M1 ионами  $\text{Fe}^{3+}$  больше, чем позиций M2. Поскольку основная часть ионов  $\text{Mg}^{2+}$  (около 60 %) занимает позицию M2, можно предположить, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  также будут предпочитать позицию M2. На основании мессбауэровских данных распределение катионов в  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$  будет иметь вид, приведенный в Таблице 5.7. В этом случае средняя валентность катионов в позициях M1/M2 (т.е. средний формальный заряд в позициях M1 и M2) составляет 2.57/2.41 для  $\text{MgFeBO}_4$  и 2.44/2.54 для  $\text{CoFeBO}_4$ . Полученные значения хорошо согласуются с результатами BVS расчета (Таблица 7.2.39) и сильно отличаются от валентных



состояний +3/+2 ожидаемых для идеального катионного и зарядового порядка. Откуда можно заключить, что варвикитная система  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) является катионно неупорядоченной.

Таблица 5.6 Сверхтонкие параметры, полученные из мёссбауэровских спектров  $\text{CoFeBO}_4$  и  $\text{MgFeBO}_4$  при комнатной температуре.  $IS$  — изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\pm 0.01$  mm/s),  $QS$  — квадрупольное расщепление ( $\pm 0.01$  mm/s),  $\Gamma$  — ширина линии на полувысоте ( $\pm 0.01$  mm/s),  $S$  — площадь соответствующей компоненты ( $\pm 1.5\%$ ) (фактор заполнения железом).

	$IS$ , mm/s	$QS$ , mm/s	$\Gamma$ , mm/s	$S$ , %	Fe site	Fe valence	Formal charge
<b>MgFeBO<sub>4</sub></b>							
D1	0.37	0.91	0.36	57.2	M1	+3	2.57
D2	0.39	0.59	0.41	40.8	M2	+3	2.41
D3	1.18	2.08	0.42	2	M2	+2	2.0
<b>CoFeBO<sub>4</sub></b>							
D1	0.39	0.93	0.41	44	M1	+3	2.44
D2	0.40	0.63	0.37	54	M2	+3	2.54
D3	1.25	2.02	0.40	2	M2	+2	2.0

Таблица 5.7 Факторы заполнения неэквивалентных позиций ионами Mg, Co и Fe, полученные из анализа мессбауэровских спектров  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$ .

	<b>MgFeBO<sub>4</sub></b>	<b>CoFeBO<sub>4</sub></b>
M1	$0.43 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.57 \cdot \text{Fe}^{3+}$	$0.56 \cdot \text{Co}^{2+} + 0.44 \cdot \text{Fe}^{3+}$
M2	$0.57 \cdot \text{Mg}^{2+} + 0.02 \cdot \text{Fe}^{2+} + 0.41 \cdot \text{Fe}^{3+}$	$0.44 \cdot \text{Co}^{2+} + 0.02 \cdot \text{Fe}^{2+} + 0.54 \cdot \text{Fe}^{3+}$

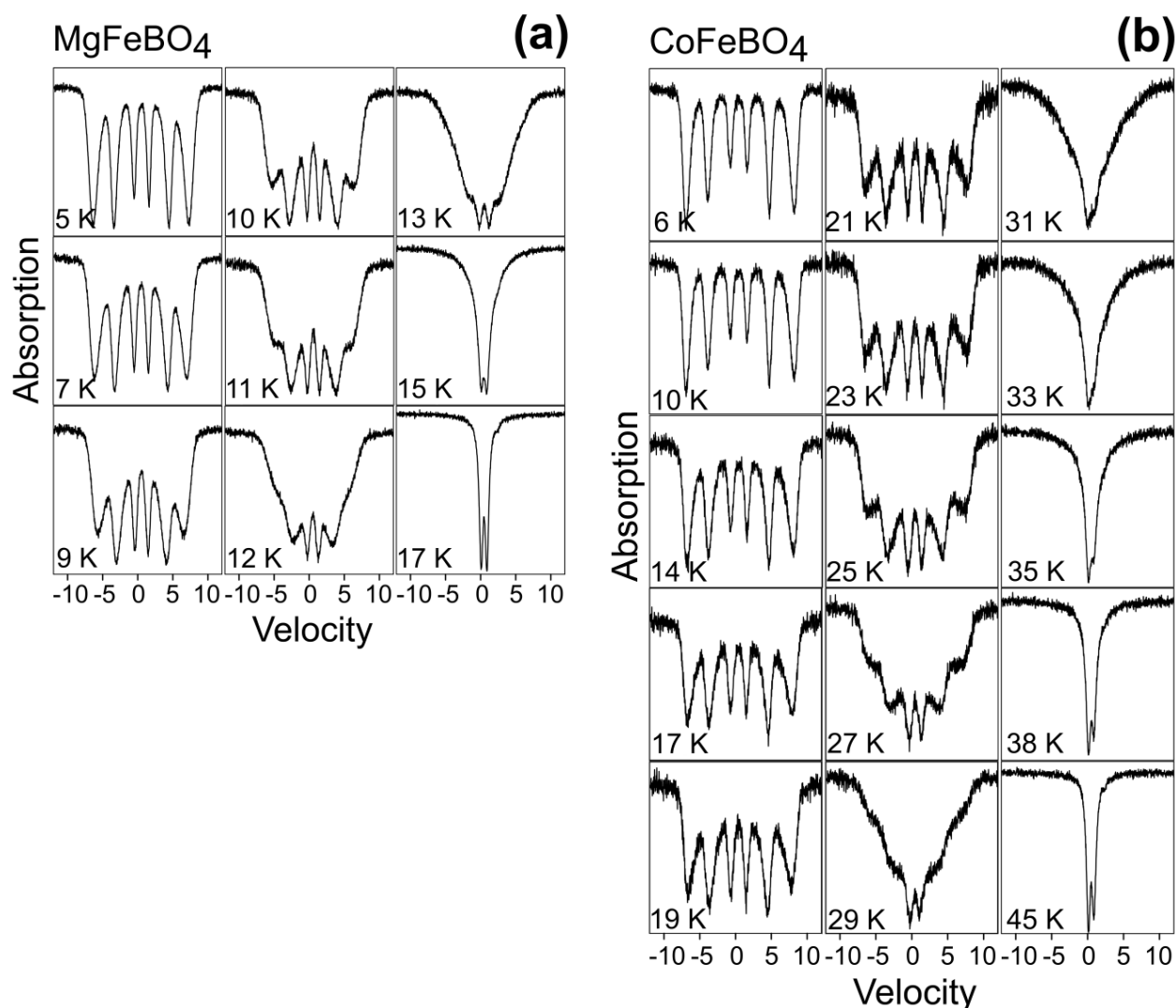


Рисунок 5.11 Мессбауэровские спектры варвикитов (a)  $\text{MgFeBO}_4$  и (b)  $\text{CoFeBO}_4$  в области температур магнитных переходов.

При понижении температуры мессбауэровские спектры обоих варвикитов расщепляются на шесть зеемановских компонент, указывая на магнитное упорядочение ионов железа (Рисунок 5.11). Интересно, что даже при самой низкой температуре, достигнутой в эксперименте (5 К), первая и шестая линии спектра обоих образцов заметно уширены во внутреннюю часть спектров, что свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии. Анализ различных подгоночных моделей показал, что спектры при 5 К могут быть достаточно хорошо аппроксимированы тремя секстетамы с близкими значениями изомерного сдвига  $IS$  и квадрупольного расщепления  $\epsilon$  ( $QS$ ), но разными значениями величины сверхтонкого поля  $H_{\text{hf}}$  на ядрах железа (Рисунок 5.12). Значение  $H_{\text{hf}}(5$

К) в  $\text{MgFeVO}_4$  на 3.0–3.4 Т ниже, чем в  $\text{CoFeVO}_4$  (Таблица 5.8). Широкие линии трех подогнанных секстетов указывают на значительное распределение поля в пределах 44.7 – 36.5 Т для Mg-образца и 47.6 – 40.0 Т для Co-образца. Площади компонент с максимальным значением поля  $H_{\text{hf}} = 44.7$  и 47.6 Т для Mg- и Co-образца, соответственно, оказываются равными заполнению позиций М2 ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , полученными из мёссбауэровских спектров в парамагнитной области (Таблица 5.6). Таким образом, сверхтонкое поле на узле М2 выше, чем на узле М1. Кроме того, распределение сверхтонкого поля на узле М1 шире, чем на М2. Все это говорит о том, что магнитная подрешетка М1 более слабая (с магнитной точки зрения), чем подрешетка М2.

Важно также отметить, что максимальные значения  $H_{\text{hf}}$  значительно меньше поля, характерного для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической позиции в оксидах ( $\sim 55.0$  Т), указывая на необычное магнитное состояние ионов железа. По-видимому, вектор намагниченности флуктуирует вблизи оси легкого намагничивания из-за фрустрации магнитных взаимодействий, что приводит к уменьшению  $H_{\text{hf}}$ .

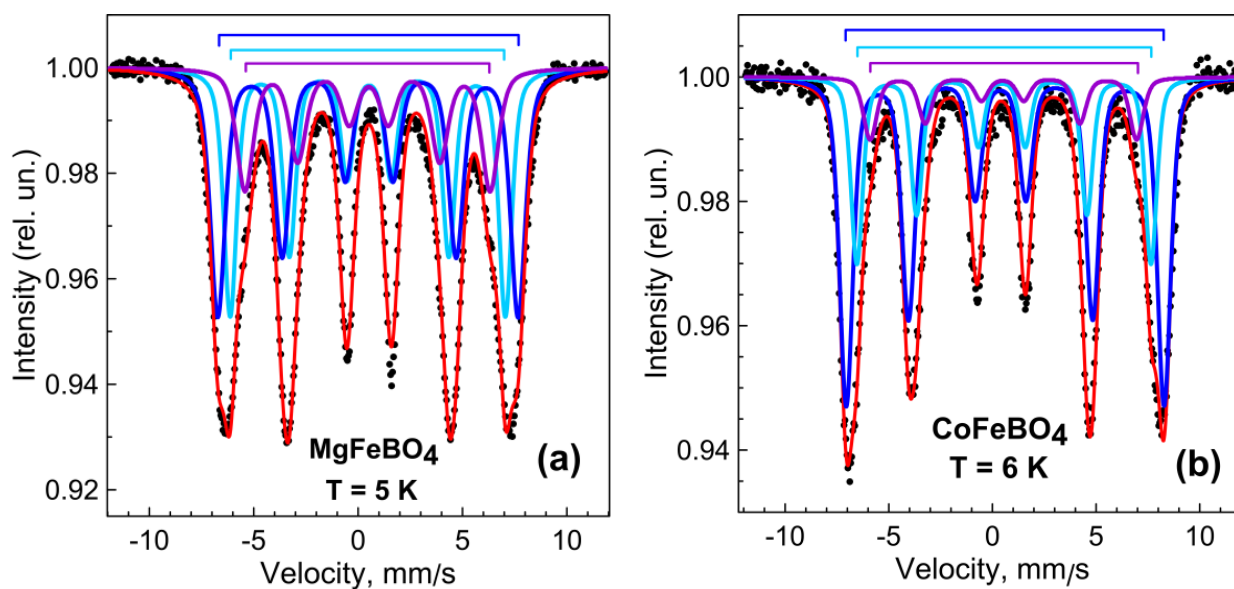


Рисунок 5.12. Низкотемпературные мессбауэровские спектры  $\text{MgFeVO}_4$  (a) и  $\text{CoFeVO}_4$  (b). Тримя сплошными линиями показаны рассчитанные спектральные компоненты, сверхтонкие параметры которых приведены в Таблице 5.8.

При повышении температуры в обоих боратах магнитное расщепление линий спектров постепенно уменьшается, внешние линии (1-я и 6-я линии) уширяются во внутреннюю часть спектров (Рисунок 5.12). При этом две внутренние линии (3-я и 4-я) почти не уширены. Например, в центре спектра  $\text{CoFeVO}_4$  при 29 К наблюдается типичный дублет, параметры которого отличаются от параметров парамагнитного дублета при 300 К. Этот факт указывает на магнитную природу центрального дублета при 29 К. Такое поведение Мессбауэровских спектров отличается от спектров суперпарамагнетизма и типичны для фрустрированного состояния магнитных моментов железа, характерного для спинового стекла [351, 352].

Таблица 5.8 Сверхтонкие параметры, полученные из низкотемпературных (5 К) мессбауэровских спектров  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$ .  $H_{\text{hf}}$  — магнитное сверхтонкое поле на ядрах Fe ( $\pm 0.05$  Т),  $IS$  — изомерный сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\pm 0.01$  mm/s),  $\varepsilon$  — квадрупольное расщепление ( $\pm 0.01$  mm/s),  $\Gamma$  — ширина линии на полувысоте ( $\pm 0.05$  mm/s),  $S$  - площадь соответствующей компоненты ( $\pm 1.5\%$ ).

	$H_{\text{hf}}$	$IS$	$\varepsilon$	$\Gamma$	$S$	Site/ valence
	(Т)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)	
<b>MgFeVO<sub>4</sub></b>						
S1	40.93	0.50	-0.06	0.75	35.7	M1/Fe <sup>3+</sup>
S2	36.47	0.48	-0.06	0.96	22.7	M1/Fe <sup>3+</sup>
S3	44.67	0.50	-0.06	0.86	41.6	M2/Fe <sup>3+</sup>
<b>CoFeVO<sub>4</sub></b>						
S1	44.01	0.50	0.10	0.68	29.5	M1/ Fe <sup>3+</sup>
S2	39.91	0.51	0.04	0.78	11.3	M1/ Fe <sup>3+</sup>
S3	47.61	0.50	0.22	0.78	59.2	M2/ Fe <sup>3+</sup>

Температуры «замораживания» спинов (переход в состояние спинового стекла), определенные по температурным зависимостям среднего сверхтонкого

поля  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$  (Рисунок 5.13) равны  $T_{\text{SG}} = 15.3$  К и 33.1 К для  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$ , соответственно. Эти значения получены путем экстраполяции  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$  к нулевому значению. Однако остаточное уширение линий магнитной природы наблюдается даже при 17 К в спектрах  $\text{MgFeBO}_4$  и при 35 К в спектрах  $\text{CoFeBO}_4$  (Рисунок 5.11). Это свидетельствует о наличии магнитных корреляций при температурах выше  $T_{\text{SG}}$ , в результате чего переход в парамагнитное состояние постепенно расширяется до более высоких температур.

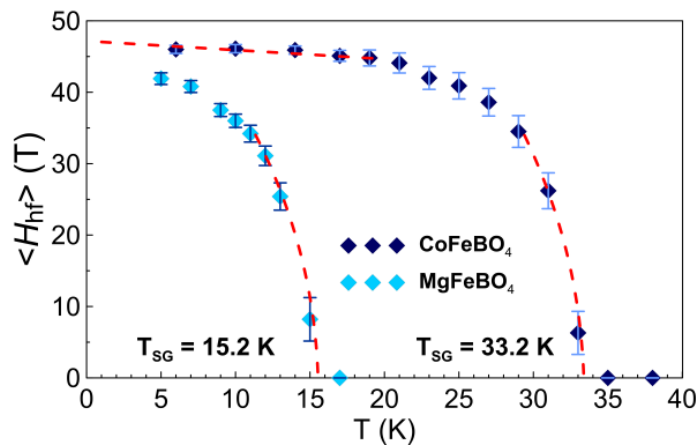


Рисунок 5.13 Температурная зависимость среднего значения магнитного сверхтонкого поля  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$  на ядрах железа, полученная из мёссбауэровских спектров  $\text{MgFeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$ . Штриховые линии вблизи  $T_{\text{SG}}$  представляют собой расчетные кривые, полученные по аппроксимации уравнения (3.22) и при низких температурах по уравнению (3.25).

Как видно из Рисунка 5.13, кривая  $\langle H_{\text{hf}} \rangle(T)$  для  $\text{MgFeBO}_4$  не выходит на насыщение при понижении температуры вплоть до самых низких температур, что свидетельствует о сохранении спиновых флуктуаций железа при 5 К. Это означает, что обменная анизотропия не достаточна для того, чтобы заморозить спиновые флуктуации. Напротив, в  $\text{CoFeBO}_4$  насыщение достигается уже при  $T < 15$  К, что свидетельствует о существенном подавлении флуктуаций направления

спина. Это можно объяснить дополнительным вкладом магнитокристаллической анизотропии, наводимой ионами  $\text{Co}^{2+}$ .

Согласно теории [352-355], состояние спинового стекла может возникать, когда обменные взаимодействия между спинами (атомами) в матрице колеблются по величине и знаку в зависимости от расстояния между взаимодействующими атомами. В этом случае в кристалле в среднем отсутствует ферро- или антиферромагнетизм, однако основное состояние допускает локальное выстраивание спинов в определенном направлении, хотя эти направления возникают хаотично.

В отличие от магнитных измерений, время которых сравнительно велико (1 – 100 s), характерное время в мессбауэровском эксперименте составляет около  $10^{-9}$  s, поэтому ядра  $^{57}\text{Fe}$  могут отслеживать более быстрые процессы магнитных флуктуаций, приводящие к нулевому усреднению намагниченности за более длительное время измерения.

Отметим, что значения  $T_{\text{SG}}$ , полученные из мессбауэровских исследований, заметно выше значений, полученных из измерений магнитной восприимчивости  $T_{\text{SG}} = 11$  К для  $\text{MgFeVO}_4$  и  $T_{\text{SG}} = 22$  К для  $\text{CoFeVO}_4$  (см. Глава 3.4.2.3). Завышенное значение «температуры мессбауэровского перехода» по отношению к  $T_{\text{SG}}$ , определенной по восприимчивости (почти на 30 %), объясняется отклонением времени релаксации спинового стекла  $\tau_{\text{M}}$  от парамагнитного значения ( $\approx 10^{-12}$ ) уже при  $T > T_{\text{SG}}$  [355]. В исследованиях магнитной релаксации с помощью теории динамического скейлинга частотная зависимость максимума восприимчивости  $T(\omega)$  аппроксимируется выражением 1.38. Для  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$  значения параметров  $T_{\text{C}} = 10$  и 22 К,  $f_0 = 2.1 \cdot 10^9$  и  $1.0 \cdot 10^{12}$  Гц и  $z\nu = 4$  и 14, соответственно, были получены из подгонки скейлинга [356]. При этих параметрах и на характерной частоте мессбауэровского эксперимента, т. е. для ларморовской частоты  $f = f_{\text{L}} = 2.2 \cdot 10^8$  Hz, рассчитанной для  $H_{\text{hf}} \approx 50$  Т, путем замены в уравнении 1.38, предсказанные значения составляют  $T(\omega_{\text{L}}) = 16.8$  и 34.0 К соответственно, что прекрасно согласуется с экспериментальными  $T_{\text{SG}} = 15.3$  и 33.1 К, полученными ниже из магнитных измерений. Таким образом, теория

динамического скейлинга подтверждает спин-стекольное состояние исследуемых боратов.

Влияние релаксационных процессов на мессбауэровские спектры в спиновом стекле напоминает процессы, наблюдаемые в суперпарамагнетиках [351, 352]. Энергия обменного взаимодействия атома железа в позиции  $i$  с ближайшими атомами в позиции  $j$  может быть описана выражением [351]

$$E_i = -\sum_{j=1}^z K_{ex}^{ij} m_i \cdot m_j \quad (5.1)$$

где  $m_i$  и  $m_j$  — магнитные моменты атомов в позициях  $i$  и  $j$ ,  $z$  — число атомов,

взаимодействующих с атомом  $i$ ,  $K_{ex}^{ij}$  — константа обменного взаимодействия между этими атомами. В рамках модели среднего поля, параметр  $K_{ex} = \sum_{j=1}^z K_{ex}^{ij}$  определяется как константа энергии обменной анизотропии. Из-за

флуктуаций в направлении магнитных моментов,  $K_{ex}$  можно описать через его среднее значение  $K_{ex}^0$ , и стандартное отклонение  $K_{ex}^d$ . В случае когда  $K_{ex}^d \geq$

$K_{ex}^0$ , т.е. когда его флуктуации порядка средней константы обменной анизотропии, наблюдается поведение спинового стекла. «Замороженный» магнитный момент  $q$  является параметром теории спинового стекла и связан с мессбауэровской величиной  $H_{hf}$  выражением:

$$q^{\frac{1}{2}}(T) = (\langle \langle m_i \rangle^2 \rangle_d)^{1/2} \quad (5.2)$$

где  $\langle \dots \rangle_d$  — среднее значение по всем магнитным моментам  $m_i$  и  $\langle \dots \rangle$  — значение момента, усредненное по времени, значительно превышающему время корреляции  $\tau$  флуктуаций направлений магнитных моментов [351]. Ниже  $T_{SG}$   $\langle m_i \rangle^2 \neq 0$ , а  $\langle \langle m_i \rangle \rangle_d = 0$ . Если  $\tau$  меньше мессбауэровского времени (т.е. времени ларморовской прецессии магнитного момента ядер  $^{57}\text{Fe}$  в поле  $H_{hf}$ ), среднее поле  $\langle H_{hf} \rangle_d$  пропорционально  $q^{1/2}(T)$ . Тогда температурная зависимость поля  $\langle H_{hf} \rangle_d$  должна быть качественно аналогичной  $q^{1/2}(T)$ . Таким образом, при  $T$  несколько ниже  $T_{SG}$  поле должно быть пропорционально

$$\langle \frac{H_{hf}}{H_0} \rangle_d \propto (T_{SG} - T)^\beta \quad (5.3)$$

с  $\beta=1/2$ . Более того, поле линейно зависит от  $T$  при  $T \ll T_{SG}$ . ( $H_0$  — значение  $H_{hf}$  при  $T = 0$ ). Критический показатель  $\beta=1/2$  характеристика спиновых стекол с корреляциями ближнего порядка, где основным механизмом генерации флуктуаций направления магнитного момента является фрустрация [356]. Обработка температурной зависимости  $H_{hf}(T)$  по уравнению 5.3 дает значения  $T_{SG} = 15.2$  и  $33.2$  К для  $MgFeVO_4$  и  $CoFeVO_4$ , соответственно. Эти значения практически совпадают со значениями, найденными выше из простой линейной экстраполяции при температурах чуть ниже  $T_{SG}$ .

Как следует из полученных результатов,  $MgFeVO_4$  проявляет свойства «идеального» спинового стекла, предполагая, что обменная анизотропия определяет свойства данного кристалла. В рамках описанной выше модели, при низких температурах предсказывается линейная зависимость  $H_{hf}$  от температуры [351]:

$$\langle \frac{H_{hf}}{H_0} \rangle \approx (1 - AT), \quad A = \frac{k_B}{\langle E_{anis} \rangle}. \quad (5.4)$$

Здесь  $E_{anis} = E_{ex} + E_{cryst}$ , где  $E_{ex}$  — энергия обменной анизотропии, описанная в уравнении 5.1., а  $E_{cryst}$  соответствует любым другим источникам анизотропии, например, магнитокристаллической анизотропии.

Если применить уравнение 5.4 к значению угла наклона для  $CoFeVO_4$  ниже 20 К получаем  $A = 2.67 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  и  $\langle E_{anis} \rangle / k_B = 370$  К. Напротив, тангенс угла наклона к кривой для  $MgFeVO_4$  имеет значение  $A \leq 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$  и, следовательно,  $\langle E_{anis} \rangle / k_B \geq 66$  К, где можно пренебречь любой магнитокристаллической анизотропией, поскольку это соединение изотропно. Используя выражение  $\langle E_{ex} \rangle = 2z \langle J_j \rangle (S(S + 1))$ , для  $S = 5/2$  и  $z = 2$   $\langle |J_j| \rangle / k_B = 1.7$  К.

Таким образом, различие в  $E_{anis}$  между  $MgFeVO_4$  и  $CoFeVO_4$  можно объяснить увеличением энергии обменной анизотропии в последнем из-за увеличения значения обменных констант  $J_j$  вследствие замещения на Co, и



значительной кристаллической анизотропии, индуцированной ионами  $\text{Co}^{2+}$ , которые, как известно, обладают сильным орбитальным моментом.

Если время корреляций флуктуаций направлений магнитных моментов мало по сравнению с мессбауэровским временем, то  $H_{\text{hf}}$  может принимать любые значения в диапазоне  $0 < H_{\text{hf}} < H_0$  в зависимости от температуры и величины обменной связи. Распределение констант обменной анизотропии  $K_{\text{ex}}$  может привести к широкому распределению  $H_{\text{hf}}$ . Такое распределение  $H_{\text{hf}}$  и отсутствие парамагнитных компонент в мессбауэровских спектрах при  $T < T_{\text{SG}}$  являются вескими аргументами, указывающими на преобладающую роль обменной анизотропии в свойствах кристаллов варвикита  $\text{MgFeVO}_4$  и относят его к «идеальным» спиновым стеклам. Напротив, в  $\text{CoFeVO}_4$  рост магнитокристаллической анизотропии вдоль оси  $b$ , наблюдаемый при измерении намагниченности (см. раздел 5.2.3.), подавляет флуктуации направления спина и, как следствие, полное замораживание спинов достигается при температурах ниже 15 К.

По результатам изучения эффекта Мессбауэра в варвикитах можно сказать, что  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$  испытывают переход в состояние спинового стекла при  $T_{\text{SG}} = 15.3$  К и 33.1 К, соответственно.  $\text{MgFeVO}_4$  проявляет свойства «идеального» спинового стекла, свойства которого определяются обменной анизотропией. Увеличение температуры магнитного перехода в  $\text{CoFeVO}_4$  по сравнению с  $\text{MgFeVO}_4$  объясняются увеличением энергии обменной и значительной кристаллической анизотропии, индуцированной ионами  $\text{Co}^{2+}$  [A16].

### 5.2.3. Магнитные свойства

Основными предметами данного исследования было изучение эффектов замещения на магнитное состояние системы  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ . ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). Измерения проводилось на монокристаллах, где особое внимание уделено изучению влияния анизотропии различных магнитных фаз.

Результаты измерения статической намагниченности в режимах FC и ZFC в зависимости от температуры в поле 0.5 кОе показаны на Рисунке 5.14.

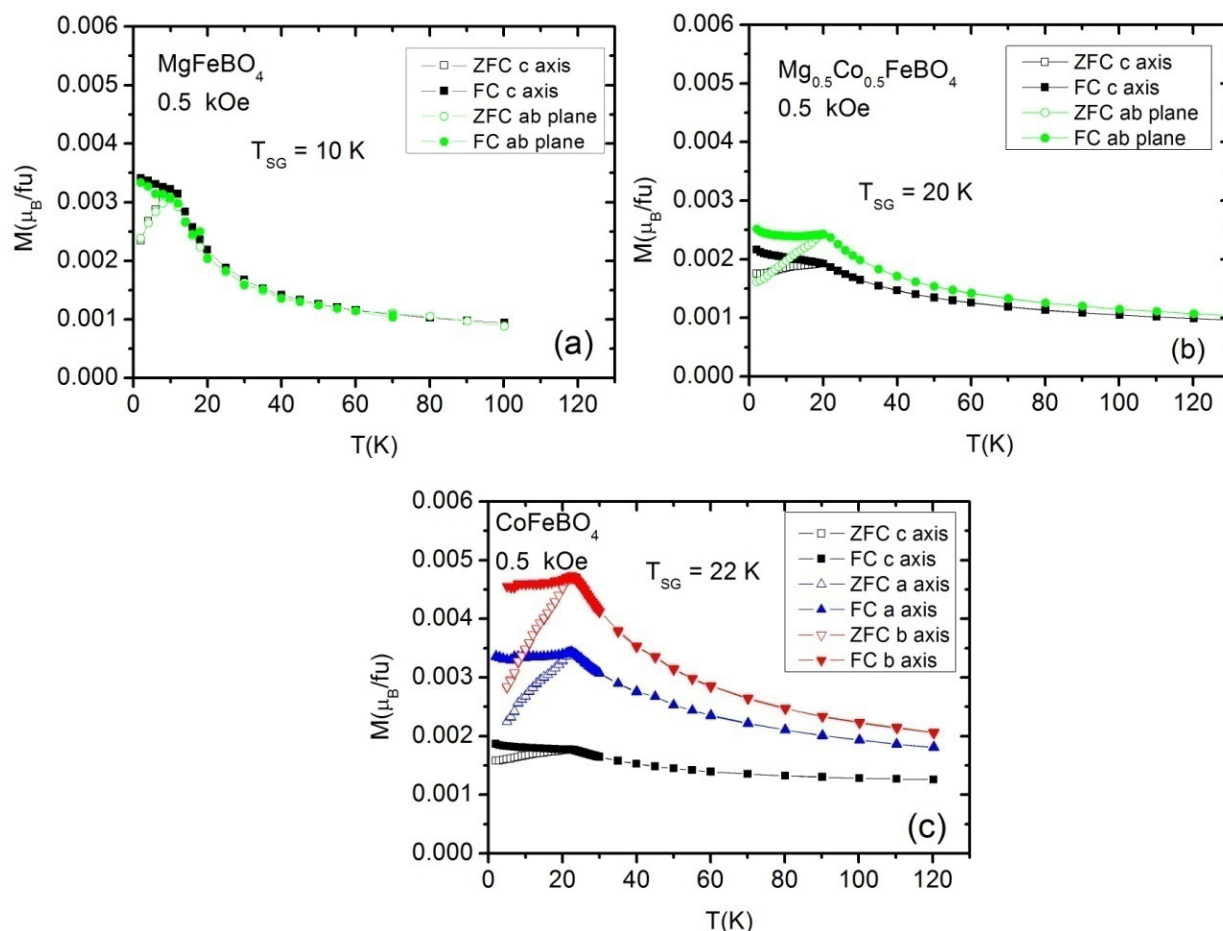


Рисунок 5.14 Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах FC и ZFC в поле 0.5 kOe для  $\text{MgFeBO}_4$  (a),  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$  (b),  $\text{CoFeBO}_4$  (c).

Пикообразный максимум, типичный для спинового стекла на кривой ZFC с сильной дивергенцией намагниченностей FC и ZFC при температурах ниже максимума, является характеристикой всех трех соединений. Температура перехода в состояние спинового стекла  $T_{\text{SG}} = 10, 20$  и  $22$  K в ряду Mg-Fe, Mg-Co-Fe и Co-Fe. Заметим, что  $T_{\text{SG}}$  удваивается при введении Co и является наибольшей среди других известных гетерометаллических варвикитов (раздел 1.5.3, Таблица 1.24).

Незначительная магнитная анизотропия для Mg-Fe начинает проявляться в Mg-Co-Fe и становится очевидной для Co-Fe варвикита, указывая на то, что ион  $\text{Co}^{2+}$  индуцирует анизотропию. Такое поведение, отчасти, является ожидаемым,

поскольку ион  $\text{Fe}^{3+}$  не имеет орбитального момента, тогда как  $\text{Co}^{2+}$  в низкосимметричной координации имеет орбитальный вклад, вызванный соответствующим спин-орбитальным взаимодействием, которое приводит к одноионной анизотропии.

В  $\text{CoFeVO}_4$  наблюдается трехкратное увеличение намагниченности при ориентации поля вдоль оси  $b$  по отношению к направлению  $c$  (Рисунок 5.14с). Ось  $c$  проявляет себя как направление трудного намагничивания (HMD). Для всех трех ориентаций максимум кривой ZFC находится при 22 К. Поведение при  $T < T_{\text{SG}}$  немного отличается, когда поле ориентировано вдоль HMD. Ниже  $T_{\text{SG}}$  кривые FC вдоль  $a$  и  $b$  выполаживаются, тогда как вдоль оси  $c$  намагниченность FC увеличивается.

Учитывая наблюдаемое анизотропное поведение, представляет интерес эксперименты по магнитометрии вращения.  $\text{CoFeVO}_4$  обладает наибольшей анизотропией (Рисунок 5.15). При вращении образца вокруг  $c$ -оси максимум в намагниченности выше  $T_{\text{SG}}$  имеет место для поля, параллельного  $b$ -оси. Тот же результат наблюдается при вращении вокруг  $a$ . Намагниченность максимальна, когда магнитное поле параллельно оси  $b$ , и минимальна при  $\theta=90^\circ$  с периодом  $180^\circ$ . Откуда можно надежно заключить, что направлением легкого намагничивания является ось  $b$ .

В относительно низком магнитном поле  $H = 0.5$  kOe при  $T=1.8$  К намагниченность максимальна при начальной ориентации кристалла после охлаждения в поле от  $T > T_{\text{SG}}$ , достигая минимума при  $180^\circ$ , независимо от ориентации кристалла. Такое поведение указывает на то, что намагниченность заморожена и не вращается вместе с внешним магнитным полем, поэтому измерение просто отражает проекцию инвариантной термоостаточной намагниченности. Наблюдаемое изменение угла поворота  $\theta$  можно подогнать под функцию косинуса для  $\theta > 100^\circ$  (Рисунок 5.15а). Следовательно, в состоянии спинового стекла намагниченность не следует ориентации поля при вращении образца. Вместо этого намагниченность остается закрепленной вдоль направления FC.

В случае, когда приложено сильное внешнее поле 50 кОе, при низких температурах возникает несколько иное поведение, хотя оно полностью совместимо со спин-стекольным характером материала. При  $T < 10$  К во время вращения наблюдается гистерезис. Намагниченность следует направлению поля, но имеет место угловой сдвиг, который увеличивается с уменьшением  $T$ . Полученное значение при  $\theta = 0$  после завершения полного поворота от  $\theta = 0$  до  $360^\circ$  и обратно до  $\theta = 0$  значительно ниже исходного значения (Рисунок 5.15b). Некоторая анизотропия сохраняется даже при 100 К. Ниже этой температуры по мере уменьшения  $T$  намагниченность увеличивается до максимального значения при  $T_{SG} = 22$  К. Для более низких температур начальная намагниченность при  $\theta = 0$  совпадает со значением при  $T_{SG}$ , являясь одной из характеристик спиновых стекол.

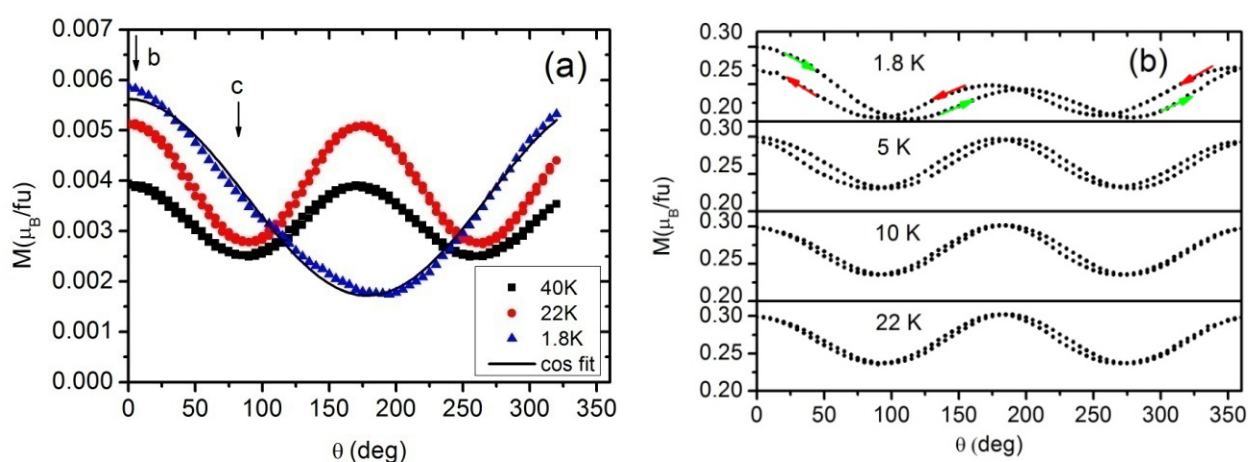


Рисунок 5.15 Угловые зависимости намагниченности  $\text{CoFeVO}_4$  при вращении а) вокруг оси  $a$  при  $H = 0.5$  кОе. Также показана подгонка функции косинуса для  $T = 1.8$  К, где  $M = 0.0036 + 0.0019 \cdot \cos\theta$  ( $\mu_B/\text{f.u.}$ ). б) вокруг оси  $c$  при  $H = 50$  кОе. Стрелки показывают сканирование вращения при 1.8 К, от  $\theta = 0^\circ$  до  $\theta = 360^\circ$  (зеленые стрелки), и обратно от  $\theta = 360^\circ$  до  $\theta = 0^\circ$  (красные стрелки).

При вращении кристалла  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  вокруг оси  $c$  обнаруживается, что намагниченность имеет максимум вдоль оси  $a$  (Рисунок 5.16), в отличие от  $\text{CoFeVO}_4$ , хотя ниже  $T_{SG}$  наблюдается второй максимум намагниченности вдоль

ось  $b$ . Анизотропия, пусть и слабая, заметна вплоть до высоких температур  $T > T_{SG}$  и следует той же тенденции, что и в соединении  $\text{CoFeVO}_4$ . При  $T = 1.8$  К картина  $M(\theta)$  довольно сложна из-за высокой магнитной вязкости при низких температурах и, возможно, из-за конкурирующей анизотропии.

Сравнение анизотропии в зависимости от температуры для этих двух соединений показано на Рисунке 5.17, где представлены максимальное и минимальное значения намагниченности при вращении вокруг оси  $c$ .

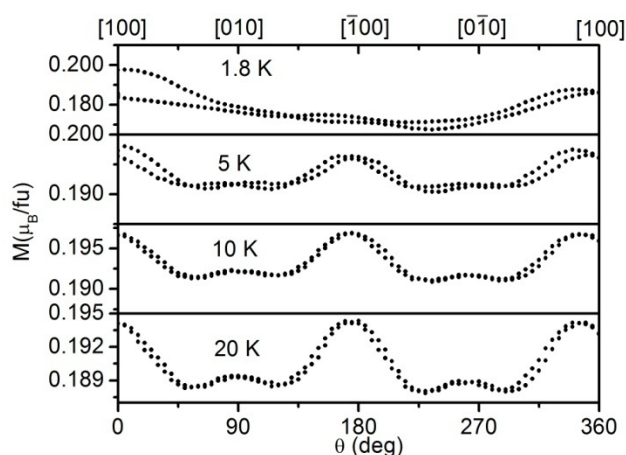


Рисунок 5.16 Намагниченность  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  при вращении вокруг оси  $c$  для  $H = 50$  кОе.

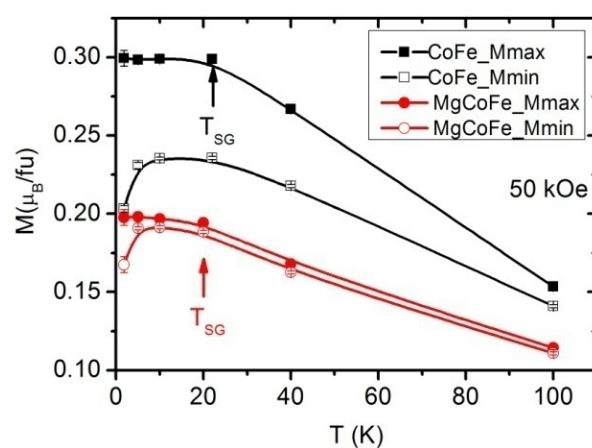


Рисунок 5.17 Экстремальные значения намагниченности монокристаллов  $\text{CoFeVO}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  в зависимости от температуры при вращении вокруг оси  $c$ ,  $H = 50$  кОе.

Низкотемпературные петли гистерезиса также демонстрируют анизотропное поведение. Остаточная намагниченность и коэрцитивное поле меняются в зависимости от ориентации, являясь наибольшими для легкой оси. Для всех ориентаций наблюдается смещенная петля гистерезиса, что является признаком состояния спинового стекла. Цикл гистерезиса, записанный после режима FC 50 кОе от  $T > T_{SG}$ , индуцирует термоостаточную намагниченность (TRM), хорошо заметную при  $H = 0$  в плоскости  $ab$  (Рисунок 5.18). При

измерении до 140 кОе вдоль легкой оси (ось  $b$ ) петля гистерезиса симметрична. Насыщение не достигается даже в таком большом поле. Аналогичные результаты получены для двух других соединений, хотя и с более низкими значениями TRM и коэрцитивной силы.

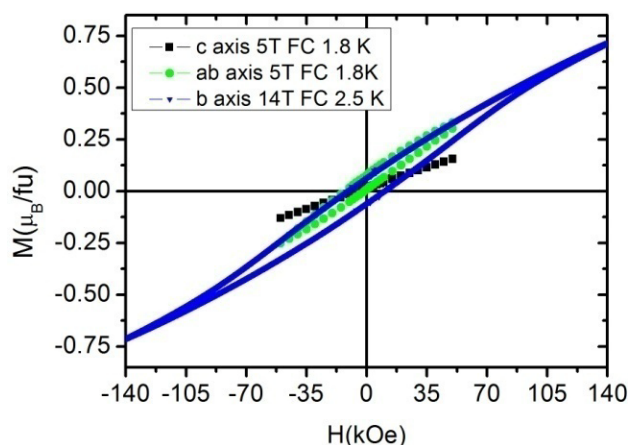


Рисунок 5.18 Петли гистерезиса для монокристалла  $\text{CoFeVO}_4$  при 1.8 К после FC 50 кОе для поля, параллельного (ось  $c$ ) и перпендикулярного оси иголки (плоскость  $ab$ ), и после FC 140 кОе при 2.5 К для поля, параллельного легкой оси ( $b$ -ось).

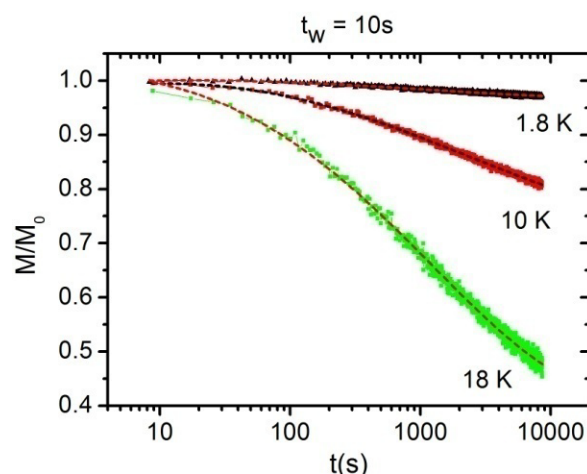


Рисунок 5.19 Магнитная релаксация в  $\text{CoFeVO}_4$ : нормализованное TRM (FC при 0.5 кОе) для различных температур в двойном логарифмическом масштабе. Кривые подгонки показаны сплошными линиями.

Эксперименты по магнитной релаксации при низких температурах были проведены для  $\text{CoFeVO}_4$ , чтобы охарактеризовать поведение спинового стекла. Были измерены кривые низкотемпературной FC намагниченности или термоостаточной намагниченности (TRM). В эксперименте по TRM образец охлаждается в слабом поле от высоких  $T$  до  $T < T_{SG}$ . Затем, после времени ожидания  $t_w$ , поле устанавливалось равным нулю и регистрировалась релаксация намагниченности как функция времени  $M(t)$ . TRM монокристалла измерялся при

$T=1.8, 10$  и  $18$  К, после FC при  $500$  Ое от  $T = 50$  К.  $M(t)$  измерялось через  $t_w = 10$  с. Результаты представлены на Рисунке 5.19.

Полученные данные  $M(t)$  были подогнаны к сумме экспоненциального и логарифмического затухания:

$$M(t) = M_0 \cdot \exp(-(t/t_p)^{1-n}) + SH \cdot \ln(t) \quad (5.5)$$

где  $M_0$  и  $t_p$  зависят от  $T$  и  $t_w$ ,  $1-n$  является экспоненциальной степенью, которая идет от  $n = 0$ , где имеется дебаевская экспоненциальная релаксация, до  $n = 1$ , где  $M(t)$  постоянная (кроме логарифмического члена). Значение  $n$  регулирует скорость релаксации от очень сильной до нулевой.  $SH$  — константа скорости релаксации в динамическом равновесии, слабо зависящая от времени и времени ожидания. Затухание во времени является логарифмическим для  $t \ll t_w$  и  $t \gg t_w$ . Параметры подгонки приведены в Таблице 5.9.

Из экспериментов по релаксации видно тенденцию экспоненциальной степени  $1-n$  к уменьшению по мере уменьшения  $T$ . Т.е. релаксация замедляется при низких температурах. Магнитная релаксация и эффекты памяти в  $\text{CoFeVO}_4$  убедительно свидетельствуют о спин-стекольных динамических свойствах, связанных с магнитным беспорядком и фрустрацией.

Таблица 5.9 Параметры подгонки, полученные для  $M(t)$  как функции  $T$  в  $\text{CoFeVO}_4$ .

	1.8 К	10 К	18 К
$M_0$	$1.54 \pm 0.03$	$1.14 \pm 0.01$	$1.10 \pm 0.01$
$t_p$	$1292 \pm 122$	$2332 \pm 113$	$1252 \pm 30$
$1-n$	$0.113 \pm 0.005$	$0.236 \pm 0.004$	$0.348 \pm 0.007$
$SH$	$0.058 \pm 0.002$	$0.057 \pm 0.001$	$0.036 \pm 0.001$

Переход в состояние спинового стекла отчетливо наблюдается на температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной на переменном токе во всех трех соединениях. Для этих измерений использовался коллективный сигнал от нескольких образцов, ориентированных в  $ab$ -плоскости для того чтобы получить хорошее отношение сигнал/шум. В качестве примера



температурное поведение реальной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  компонент магнитной восприимчивости варвикита  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  показано на Рисунке 5.20, где на низкой частоте наблюдается пикообразный максимум около 20 К. По мере увеличения частоты максимум слегка, но отчетливо, смещается в сторону более высоких температур, уменьшаясь по интенсивности. Температурный сдвиг относительно невелик для изменения частоты на четыре порядка. Увеличение максимальной интенсивности на низких частотах составляет около 5% от пикового значения. Аналогичное увеличение обнаружено для варвикита Co-Fe и 6% в случае соединения Mg-Fe. Сигнал  $\chi''$  изображен только для частоты 10 Hz, показывая ступенчатый переход на  $T_{SG}$ .

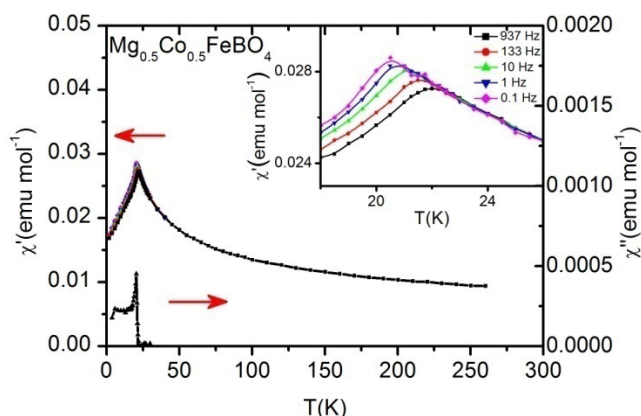


Рисунок 5.20 Реальная  $\chi'$  и мнимая  $\chi''$  компоненты магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и частоты для  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ . Вставка: увеличенная шкала температур, показывающая максимальную частотную зависимость.

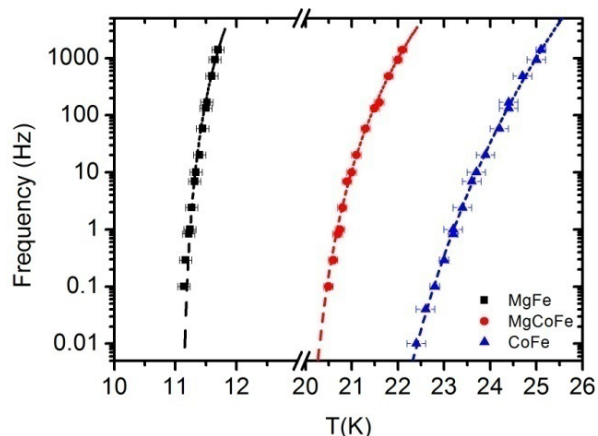


Рисунок 5.21 Изменение температуры спин-стекольного перехода в зависимости от частоты. Линии соответствуют закону критического замедления (уравнение 5.6).

Способ оценки частотной чувствительности температуры максимума  $\chi_{ac}$  заключается в вычислении коэффициента  $p$ , определяемого как

$$p = \Delta T_p / [T_p \Delta(\log f)] \quad (5.6)$$



Это значение составляет около 0.025 для  $\text{CoFeVO}_4$ , 0.021 для  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и 0.014 для  $\text{MgFeVO}_4$ , что близко к значениям, обнаруженным в канонических спиновых стеклах, где  $p$  варьируется от 0.005 до 0.018 [356]. Теория динамического скейлинга вблизи фазового перехода  $T_c$  дает результаты обработки в Таблице 5.10. Температура перехода, определенная из подгонки частотной зависимости  $\chi_{ac}$  к уравнению 1.38, соответствует экспериментально полученному  $T_{SG}$  (Рисунок 5.21). Динамический критический показатель  $z\nu$  хорошо согласуется с показателями для спиновых стекол, находясь между 4 и 12 [356]. Значения  $z\nu$  и  $f_0$  увеличиваются с увеличением содержания Co, что указывает на более быструю динамику процесса замерзания в варвиките  $\text{CoFeVO}_4$ . Этот результат находится в соответствии с тенденцией, полученной для среднего значения  $p$ , рассчитанного для этих соединений, откуда можно заключить, что при замещении немагнитного Mg магнитным Co имеет место уменьшение степени магнитных фрустраций.

Таблица 5.10 Параметры подгонки максимума частотной зависимости  $\chi_{ac}$  для варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )

	$T_{SG}(K)$	$T_c(K)$	$f_0 (Hz)$	$z\nu$
$\text{MgFeVO}_4$	10	$11.1 \pm 0.1$	$3.0 \pm 0.1 \cdot 10^9$	$5 \pm 1$
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$	20	$19.9 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.1 \cdot 10^9$	$7 \pm 1$
$\text{CoFeVO}_4$	22	$20.4 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1 \cdot 10^{12}$	$14 \pm 1$

В промежуточном диапазоне температур, между переходом в спин-стекольное состояние и парамагнитным поведением, имеет место флуктуационный режим, где  $\chi \propto T^{-\alpha}$  (характеристика РЕНАС). Такая зависимость наблюдалась для всех трех соединений на графике логарифмической зависимости  $\chi(T)$ . Показатель степени для  $\text{MgFeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$   $\alpha = 0.62$  и  $0.63$ , соответственно, и немного ниже 0.45 для  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ . В работе [252] авторы докладывают значение  $\alpha = 0.54$  для варвикита Mg-Fe, хотя это значение зависит от установленного диапазона

температур. Аналогичные значения  $\alpha$  были обнаружены в варвиките  $S=1/2$   $\text{MgTiVO}_4$  [254].

В диапазоне температур, где формируются случайные магнитные цепочки, магнитная восприимчивость может использоваться как макроскопическое свидетельство запутанности. Как показано в работе [89], при выполнении условия  $\chi < N \cdot S / 3 \cdot k_B T$ , где  $\chi$  — средняя восприимчивость в нулевом поле,  $S$  — спин системы,  $N$  — число спинов на моль, система содержит запутанность между отдельными спинами. Запутанность можно измерить величиной  $E$ , определяемой выражением 1.20. Согласно этому определению, система запутана, когда  $E > 0$ . Этот параметр количественно определяет запутанность, которая максимальна ( $E=1$ ), для предельного случая синглетного состояния  $N$  спинов, где  $\chi_x + \chi_y + \chi_z = 0$ .

Количественная оценка запутанности в трех исследованных варвикитах выполнена, приняв измерение магнитной восприимчивости нескольких случайно ориентированных кристаллов как среднее значение  $\chi_x + \chi_y + \chi_z$ . Следуя расчету магнитной восприимчивости как функции суммы отдельных спинов [89], вклад ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S_1=5/2$ ) и  $\text{Co}^{2+}$  ( $S_2=3/2$ ) рассматривался как аддитивный. Следовательно, для системы с двумя наборами спинов запутанность может быть определена количественно как:

$$E(T) = 1 - k_B T \left( \frac{3\chi_{ac}(T)}{\mu_B^2 (g_1^2 N_1 S_1 + g_2^2 N_2 S_2)} \right). \quad (5.7)$$

Результаты представлены на Рисунке 5.22, откуда ясно видно, что запутанность присутствует в этих системах вплоть до температур  $T_E \sim 130$  К, выше которых ожидается парамагнитное поведение Кюри-Вейсса.

С другой стороны, анализ температурной зависимости показателя  $\alpha$  дает представление о фазовой диаграмме случайных магнитных цепочек [88]. Мы имеем дело с системами  $S \geq 1/2$ , с РЕНАС со спином  $S=5/2$  для соединения  $\text{Mg-Fe}$  и РЕНАС с  $S=3/2$  и  $S=5/2$  для варвикитов  $\text{Co-Fe}$  и  $\text{Mg-Co-Fe}$ . Эти системы с сильным беспорядком склонны к образованию случайной синглетной фазы (RSP), где образуются синглетные пары произвольно удаленных спинов [86]. Для RSP

экспериментальная магнитная восприимчивость может быть описана с помощью выражения [87]:

$$\chi \propto \frac{1}{T \ln^2(\Omega_0/T)} \quad (5.8)$$

что эквивалентно функции  $T^\alpha(T)$  с медленно меняющимся показателем  $\alpha(T) = 1 - 2/\ln(\Omega_0/T)$ . Данные магнитной восприимчивости были обработаны согласно уравнению 5.8 для интервала  $T_{SG} < T < T_E$  (Рисунок 5.23). Температурную зависимость показателя степени  $\alpha(T)$  можно получить, учитывая, что  $\alpha(T) = -d(\ln(\chi))/d(\ln(T))$  (вставка к Рисунку 5.23). Зависимость  $\alpha(T)$  свидетельствует о том, что три соединения находятся в случайной синглетной фазе в области промежуточных температур [87]. Таким образом, можно заключить, что восприимчивость в фазе РЕНАС характеризуется поведением случайной синглетной фазы.

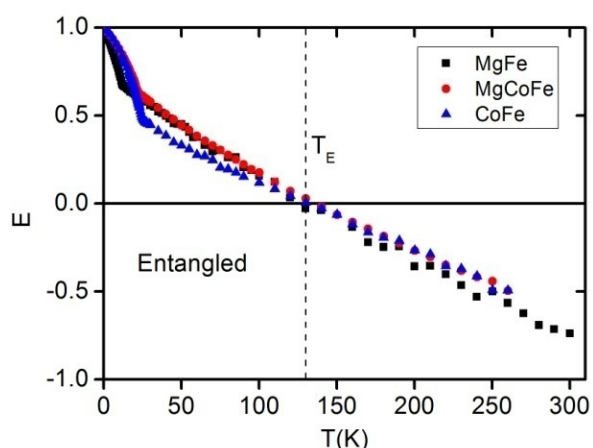


Рисунок 5.22 Расчет  $E(T)$  для трех соединений  $MgFeVO_4$ ,  $Mg_{0.5}Co_{0.5}FeVO_4$ ,  $CoFeVO_4$ , используя уравнение 1.20. Запутанность ( $E > 0$ ) наблюдается при температурах ниже 130 К.

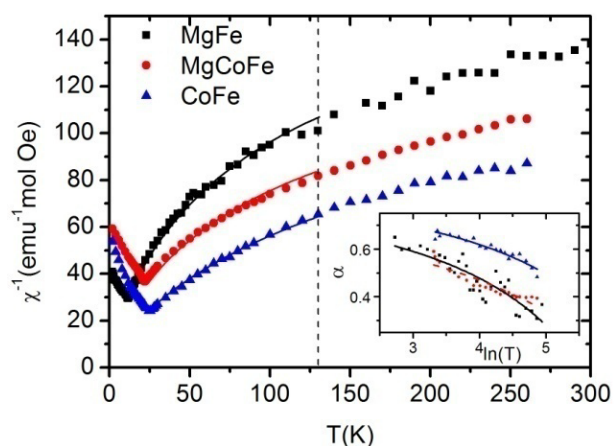


Рисунок 5.23 Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для  $MgFeVO_4$ ,  $Mg_{0.5}Co_{0.5}FeVO_4$ ,  $CoFeVO_4$ , демонстрирующая соответствие случайной синглетной фазы. Вставка: Температурная зависимость  $\alpha(T)$ .

Наконец, выше  $T_E$  запутанность исчезает и спиновые волновые функции становятся факторизуемыми, а магнитная восприимчивость демонстрирует парамагнитное поведение Кюри-Вейсса с существенным температурно-независимым парамагнитным вкладом (TIP)  $\chi_0$  (уравнение 2.16). Этот вклад можно объяснить ван-флековской компонентой ионов  $\text{Co}^{2+}$  (уравнение 2.18). Из аппроксимации кривой  $\chi^{-1}$  можно получить параметры Кюри-Вейсса, собранные в Таблице 5.11. В процессе подгонки учитывались типичные значения  $\chi_0=2 \cdot 10^{-4}$  emu/mol для  $\text{Co}^{2+}$ , полученные в литературе [72]. Имеет место тенденция к увеличению значения постоянной  $C$  по мере увеличения содержания Co, как и следует ожидать для невзаимодействующих парамагнитных ионов. Значение  $\theta$  отрицательно во всех случаях и одного порядка, что указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. Величина  $\theta$  слегка увеличивается при наличии магнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Таблица 5.11 Параметры подгонки к закону Кюри-Вейсса для  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

	$\chi_0$ (emu mol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (K)	$C$ (emu K mol <sup>-1</sup> )	$\mu_{\text{eff}}$ $\mu_B/\text{f.u.}$	$\mu_S$ $(\mu_B/\text{f.u.})$
$\text{MgFeVO}_4$	0	283±30	4.0±0.4	5.6±0.3	5.92
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$	$2 \cdot 10^{-4}$	302±30	5.1±0.4	5.4±0.2	6.52
$\text{CoFeVO}_4$	$2 \cdot 10^{-4}$	315±30	6.5±0.4	7.2±0.2	7.07

Используя данные BVS расчетов и мессбауэровской спектроскопии и полагая, что  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ионы находятся в высокоспиновом состоянии, вычисленные согласно уравнению 2.1, значения магнитных моментов находятся в хорошем согласии с полученными из экспериментальной подгонки. Учитывая аддитивный вклад каждого иона и используя экспериментально определенное значение  $\mu_{\text{eff}}$  для  $\text{Fe}^{3+}$ , можно оценить магнитный момент иона  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$ , который равен  $4.4 \pm 0.2 \mu_B$ . Полученная величина

согласуется с высокоспиновым состоянием иона и предполагает наличие значительного орбитального вклада.

Трансформация магнитного состояния варвикитов схематически представлена на Рисунке 5.24. При  $T > T_E$  наблюдается парамагнитное поведение, описываемое законом Кюри-Вейсса и характерное для невзаимодействующих спинов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . При охлаждении возникает флуктуационный режим, связанный с формированием случайных магнитных цепочек (REHAC). Эти цепочки отличаются сильным беспорядком и склонны к образованию случайной синглетной фазы (RSP). Наконец, при дальнейшем понижении температуры усиление магнитных связей по всему объему приводит к замораживанию спинов в произвольных направлениях. В результате, устанавливается 3D состояние спинового стекла.

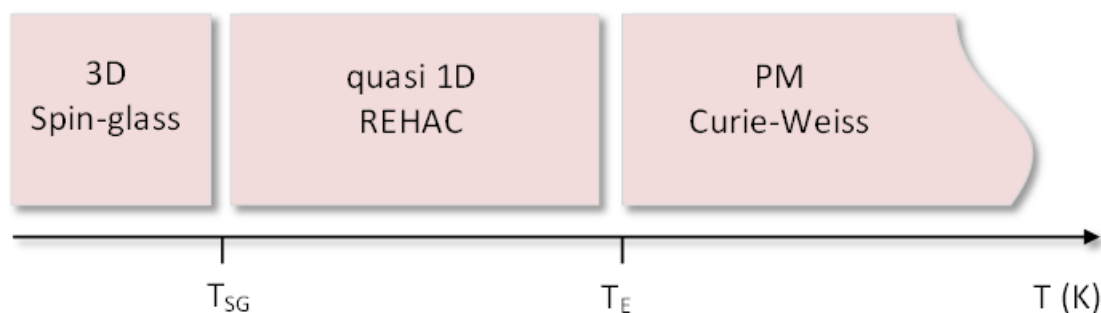


Рисунок 5.24 Схема температурной эволюции магнитного состояния варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

Подводя итог магнитным исследованиям системы  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ), можно заключить, что введение магнитных ионов Co имеет следующие эффекты: i) увеличение температуры спин-стекольного перехода, ii) увеличение магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, iii) индуцирование одноосной анизотропии, которая четко обозначивается для  $\text{CoFeVO}_4$   $b$ -осью, как направлением легкого намагничивания и  $c$ -осью — направлением трудного намагничивания. Эта анизотропия проявляется уже в парамагнитном состоянии, увеличивается по мере охлаждения и максимальна в режиме спинового стекла,

что связано с одноионной анизотропией иона  $\text{Co}^{2+}$ , которая обычно индуцирует магнитную анизотропию из-за незамороженного орбитального вклада основного состояния [A15].

#### 5.2.4. Расчет косвенных обменных взаимодействий

В структуре варвикита имеется несколько неэквивалентных путей обмена через углы связи  $\angle \text{Me-O-Me}$ , которые описываются обменными интегралами  $J_1$ - $J_9$  (Рисунок 5.25). Взаимодействие между ионами, принадлежащими одной и той же кристаллографической позиции (M1 и M2) описываются интегралами  $J_4$  и  $J_6$ , соответственно, и носят ферромагнитный характер для цепочек магнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$  и антиферромагнитный для  $\text{Fe}^{3+}$ , а также цепочек смешанного состава (Таблица 5.12). Четыре октаэдрические цепочки связываются общими ребрами ( $90^\circ$  косвенный обмен), чтобы сформировать ленту M2-M1-M1-M2, взаимодействуя через пути обменов  $J_1$ ,  $J_3$  (M1-M2) и  $J_2$ ,  $J_5$  (M1-M1). Трехмерная сеть обменных связей возникает за счет связывания соседних лент посредством обменных путей  $J_7$ ,  $J_8$ ,  $J_9$  (M1-M2). Для любой пары ионов это взаимодействие носит антиферромагнитный характер.

Таблица 5.12 Средний угол косвенной обменной связи Me-O-Me, интегралы парных обменных взаимодействий (K) в варвикитах  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$ .

	pair	$\angle \text{Me-O-Me}$	$\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$
$J_1$	1-2	$99^\circ$	-1.56	-4.23	-3.23	-5.23
$J_2$	1-1	$95^\circ$	-1.56	-4.23	-3.23	-5.27
$J_3$	1-2	$99^\circ$	-1.56	-4.23	-3.23	-5.23
$J_4$	1-1	$98^\circ$	4.89	-2.3	-2.3	-5.25

<i>J5</i>	1-1	95°	4.89	-2.3	-2.3	-5.27
<i>J6</i>	2-2	98°	4.89	-2.3	-2.3	-5.25
<i>J7</i>	1-2	118°	-2.96	-2.15	-2.15	-1.73
<i>J8</i>	1-2	118°	-2.39	-1.77	-1.77	-1.73
<i>J9</i>	1-2	125°	-3.61	-2.63	-2.63	-2.18

Известно, что поведение спинового стекла является результатом случайных по величине и знаку обменных взаимодействий и может быть вызвано структурным беспорядком или магнитными фрустрациями. Первое наглядно следует из сравнения величин обменных интегралов пар ионов  $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  (Таблица 5.12). Второе, в свою очередь, обнаруживается при эффективных антиферромагнитных взаимодействиях между спинами на треугольной решетке. Структурный анализ и мессбауэровская спектроскопия ясно указывают на существование атомного беспорядка во всех трех варвикитах, а это значит, что всегда имеется конечная вероятность встретить пары Co-Co, Co-Fe, Fe-Co. В результате, потенциальный рельеф обменных взаимодействий приобретает случайный характер как по знаку, так и по величине. Наличие геометрических фрустраций вытекает из топологии отдельных треугольников, составленных из октаэдров  $\text{MeO}_6$ , соединенных по ребру (связи внутри ленты *J1-J3-J6*, *J2-J4-J5* и *J1-J3-J4*) и через вершинные кислороды (связи между лентами *J4-J7-J8*, *J2-J8-J9* и *J5-J7-J9*) (Рисунок 5.25). В такой ситуации, при антиферромагнитном обменном взаимодействии можно было бы ожидать формирования неколлинеарных магнитных структур для подавления фрустрации обменного взаимодействия. В условиях случайно меняющихся обменных связей, магнитные моменты в различных узлах решетки становятся наклонными по отношению к оси легкого намагничивания. Угол наклона может меняться от узла к узлу, также принимая случайное значение. Экспериментально это проявляется эффектами спиновой релаксации и переходом в неупорядоченное магнитное состояние (спиновое стекло).

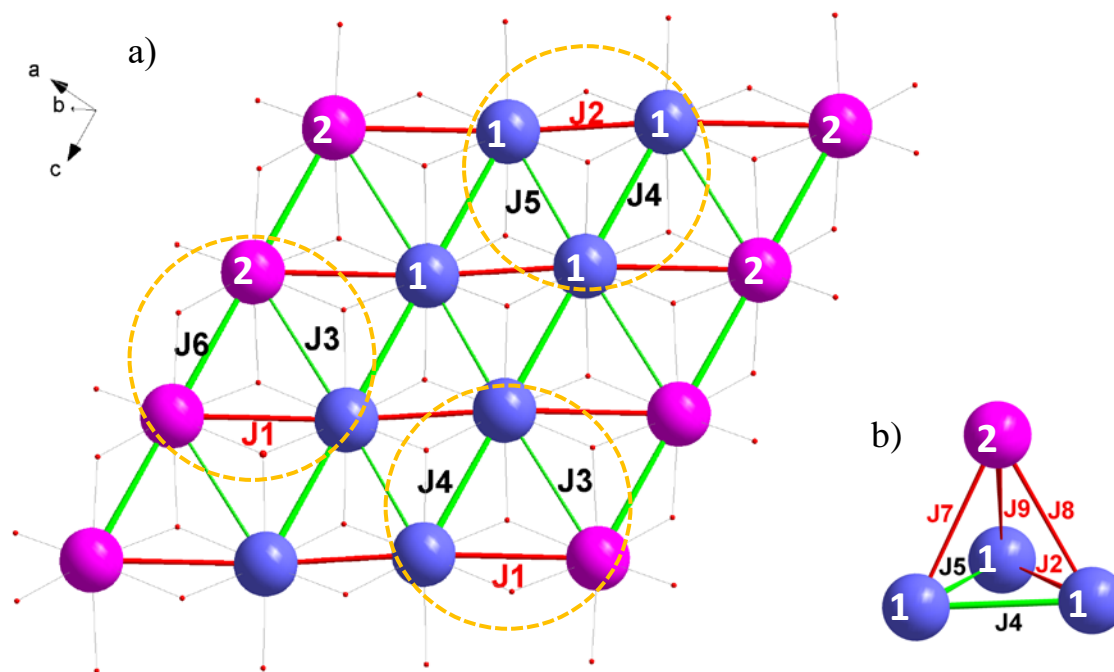


Рисунок 5.25 Косвенные обменные взаимодействия внутри ленты (а) и между лентами (б) в варвикитах. Цифры показывают принадлежность к кристаллографической позиции. Треугольные мотивы показаны желтыми прерывистыми линиями.

Все гетерометаллические варвикиты демонстрируют высокую отрицательную температуру  $\theta$  и относительно низкую температуру магнитного перехода  $T_{SG}$  (Таблица 1.24). Первое указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий, второе на их значительное подавление. Таким образом, в варвикитах, где масштаб обменных взаимодействий соизмерим с комнатными температурами, формирование дальнего магнитного порядка не происходит. Причиной, очевидно, являются сильные магнитные фрустрации. Эмпирически уровень фрустраций можно оценить с помощью выражения 1.8. Например, для ферромагнитных материалов  $|\theta|/T_C \sim 1$ , для антиферромагнитных систем  $|\theta|/T_N \sim 2-5$ . Считается, что высокая степень фрустрации имеет место когда  $|\theta|/T_{cr} > 10$ . Для большинства варвикитов значение  $|\theta|/T_{SG}$  находится в диапазоне от 8 до 37, что согласуется с утверждением, что данные системы являются сильно фрустрированными. Интересно, что в  $MnScVO_4$ , где  $\theta = -60$  К и  $T_{SG} = 2.7$  К значительно ниже, чем в других варвикитах, коэффициент фрустрации по-



прежнему велик 22.2 (Таблица 1.24). Для  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$  значения  $|\theta|/T_{\text{SG}}$  оказались равными 28.3, 15.5 и 14, соответственно. Откуда можно заключить, что у исследованных варвикитов присутствует высокий уровень магнитных фрустраций.

Магнитная структура  $\text{MgFeVO}_4$  может быть представлена антиферромагнитными цепочками  $\text{Fe}^{3+}$ , вдоль оси  $c$ . Эта особенность приводит к эффективной магнитной квазиодномерной структуре  $\text{MgFeVO}_4$ . Антиферромагнитные спиновые цепочки вдоль  $c$ -оси и фрустрированные межцепочечные связи сильно подавляют температуру магнитного перехода ( $T_{\text{SG}} = 10$  К) и благоприятствуют состоянию спинового стекла.

При замещении диамагнитного  $\text{Mg}^{2+}$  магнитным  $\text{Co}^{2+}$   $T_{\text{SG}}$  возрастает. Хотя межионные расстояния в треугольниках практически не изменяются, добавление  $\text{Co}^{2+}$  меняет знаки обменной связи и приводит к изменению значения обменных интегралов (Таблица 5.12). Антиферромагнитные взаимодействия  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$  в значительной степени компенсируются ферромагнитными взаимодействиями, вызванными перекрытием однократно заполненных  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей и двукратно заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей, а также однократно и двукратно заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей. В результате сила обменных взаимодействий возрастает. Замена  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) диамагнитным  $\text{Mg}^{2+}$  значительно снижает средний спин  $\langle S \rangle$  на узел в  $\text{MgFeVO}_4$ . Наоборот, в  $\text{CoFeVO}_4$  обе позиции заняты магнитными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ), что вызывает увеличение среднего спина. И обменный интеграл  $J$ , и спин  $\langle S \rangle$ , фактически определяют обменную энергию и могут приводить к приращению в  $T_{\text{SG}}$ . Уровень магнитной фрустрации в  $\text{CoFeVO}_4$  остается высоким ( $|\theta|/T_{\text{SG}} = 14$ ), но значительно меньше, чем в  $\text{MgFeVO}_4$ .

Таким образом, в рамках модели косвенной обменной связи магнитные системы  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$  следует рассматривать как слабо взаимодействующие цепочки. Данный вывод вполне согласуется с результатами магнитных измерений, где флуктуационный РЕНАС режим, связанный с формированием спиновых цепочек, установлен для всех трех соединений.

Переход в состояние спинового стекла – это результат конкурирующих обменных взаимодействий между ближайшими соседями [A15].

### 5.2.5. Теплоемкость

В некоторых случаях канонических спиновых стекол обнаруживается широкий максимум, когда температура перехода спинового стекла низкая [356]. Теплоемкость твердых растворов  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) была измерена, чтобы проверить, наблюдается ли какой-либо вклад от постулируемого спин-стеклового перехода (Рисунок 5.26а). При температуре 250 К (максимальная температура в эксперименте) теплоемкость достигает величин 108, 116 и 131 J/mol K для MgFe, MgCoFe и CoFe варвикитов, соответственно, что значительно ниже термодинамического предела  $3zR=174.6$  J/mol K. Во всех трех соединениях теплоемкость не подчиняется закону  $T^3$  даже при самых низких температурах. Вместо этого, экспериментальная теплоемкость описывается степенным законом  $\sim T^2$  в интервале промежуточных температур 10 – 90 К. Фононный вклад был вычтен для получения аномального вклада, показанного на Рисунке 5.26б. Для соединения  $CoFeVO_4$  не наблюдается заметного магнитного вклада в теплоемкость. Напротив, для соединения  $MgFeVO_4$  отчетливо наблюдается широкий максимум вблизи  $T = 1.3 \cdot T_{SG}$ , что характерно для спиновых стекол [356]. Магнитный вклад  $Mg_{0.5}Co_{0.5}FeVO_4$  распространяется в область более высоких температур и характеризуется гораздо менее выраженным максимумом. Приложение магнитного поля почти не влияет на магнитный вклад  $MgFeVO_4$ , тогда как поле отчетливо гасит магнитный вклад соединения  $Mg_{0.5}Co_{0.5}FeVO_4$  выше  $T_{SG}$ .

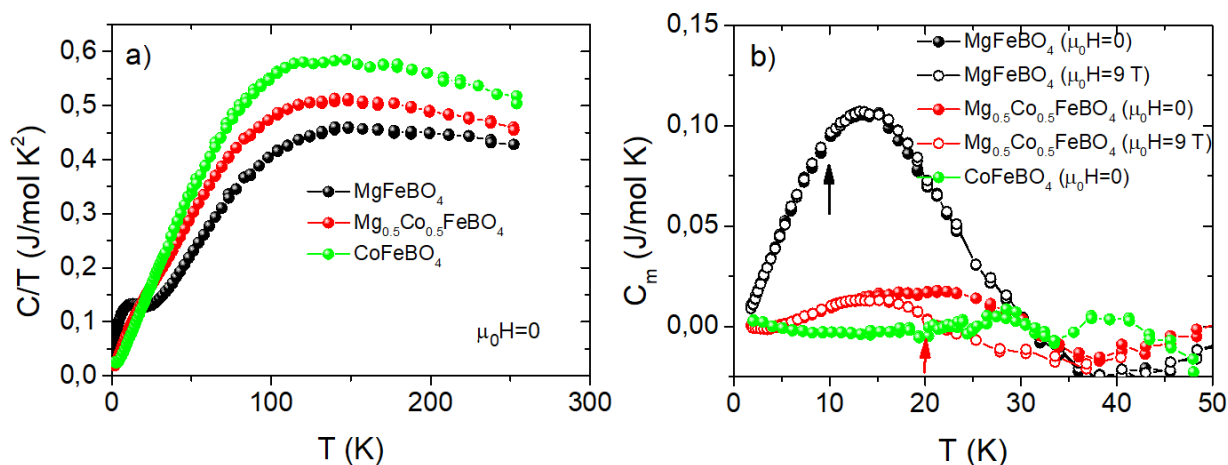


Рисунок 5.26 а) Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ), представленная в виде  $C_p/T$ . б) Магнитный вклад в теплоемкость, полученный при 0 (сплошные символы) и 90 Т (пустые символы) от 2 до 45 К. Стрелками показаны температуры переходов, определенные измерений намагниченности.

## 5.2.6. Электросопротивление

Случайное распределение атомов металла по неэквивалентным позициям создает беспорядок, и низкотемпературные электронные свойства варвикитов можно рассматривать как близкие к свойствам неупорядоченных полупроводников, где существенную роль играют локализация электронов и прыжковая проводимость. Как следствие, в разных температурных интервалах могут преобладать разные механизмы проводимости.

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  монокристаллов  $\text{MgFeBO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$  и  $\text{CoFeBO}_4$  очень похожи, демонстрируя монотонное уменьшение с ростом температуры (Рисунок 5.27). Удельное сопротивление всех образцов менялось примерно на четыре порядка при повышении температуры от 200 до 400 К. В высокотемпературной фазе все кривые отчетливо демонстрируют линейное поведение на графике  $\log \rho_a$  от  $1/T$  (Рисунок 5.28). Однако, при понижении температуры возникают сильные отклонения от линейности, свидетельствующие об изменении механизма проводимости. Для выявления

механизма переноса заряда в различных температурных интервалах был проведен самосогласованный анализа параметров электронной проводимости.

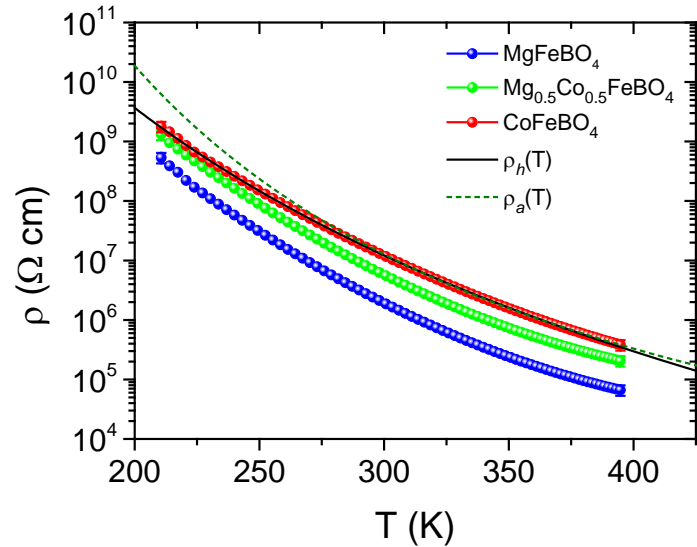


Рисунок 5.27 Температурные зависимости удельного сопротивления  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).  $\rho_a(T)$  и  $\rho_h(T)$  — высоко- и низкотемпературный вклады в проводимость, соответственно, рассчитанные с использованием подгоночных параметров (Таблица 5.13).

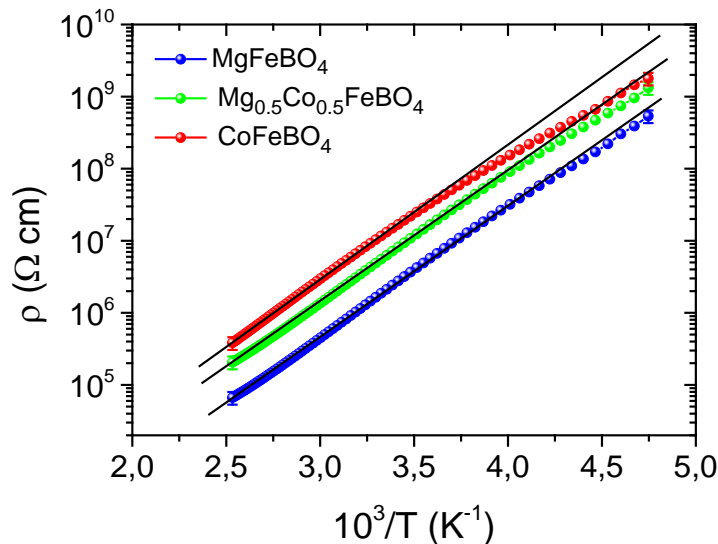


Рисунок 5.28 Электросопротивление  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) как функция обратной температуры. Прямые линии показывают интервал термоактивационной проводимости.

Общее выражение для прыжковой проводимости имеет вид

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp[(T_0/T)^p], \quad (5.9)$$

где предэкспоненциальный множительно зависит от температуры как  $\rho_0(T) = AT^m$ ,  $T_0$  — характеристическая температура,  $A$  — постоянная. Показатели степени  $p$  и  $m$  зависят от прыжкового механизма переноса заряда и взаимосвязаны. Значения  $p=1/4$  и  $p=1/2$  описывают трехмерную прыжковую (VRH) проводимость моттовского типа и типа Эфроса-Шкловского (ES), соответственно [314, 319]. Ожидается, что для материалов, в которых плотность состояний на уровне Ферми ( $\epsilon_F$ ) подавлена кулоновскими электрон-электронными взаимодействиями, VRH будет следовать модели ES. В противном случае, если такие корреляции несущественны, проводимость подчиняется закону Мотта VRH. Прыжки на ближайший соседний узел (NNH) возникают при  $m = p = 1$ .

Показатели степени  $p$  и  $m$  были определены самоогласовано, используя энергию активации:

$$w = -\frac{d \ln \rho(T)}{d \ln T} = -m + p \left(\frac{T_0}{T}\right)^p. \quad (5.10)$$

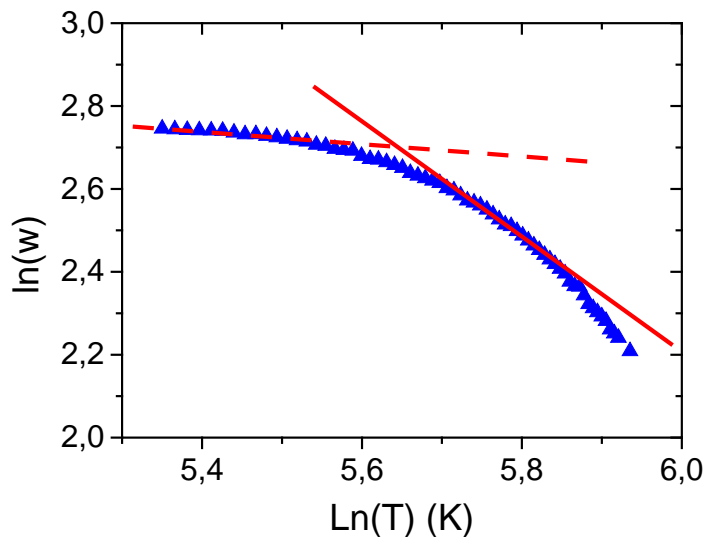


Рисунок 5.29 Температурная зависимость энергии активации  $w$  в двойном логарифмическом масштабе. Прямые линии соответствуют низкотемпературному и высокотемпературному интервалам с  $p = 0.23 \pm 0.01$  и  $1.01 \pm 0.03$ , соответственно. Результаты приведены для  $\text{MgFeVO}_4$ .

В качестве примера, на Рисунке 5.29 показана зависимость  $w$  от  $T$  в двойном логарифмическом масштабе для  $\text{MgFeVO}_4$ . Кривая  $\ln w$  демонстрирует монотонный спад с температурой. Угол наклона меняется, что указывает на изменение механизма проводимости.

Данные кривой можно разделить на два температурных диапазона с разными углами наклона:  $\sim 210$ - $270$  К (низкие температуры, LT) и  $280$ - $400$  К (высокие температуры, HT). Подгонка LT фазы методом наименьших квадратов дает следующую оценку:  $p = 0.23 \pm 0.01$ ,  $0.24 \pm 0.02$ ,  $0.21 \pm 0.02$  для  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $\text{CoFeVO}_4$ , соответственно, при  $m = 0$ . Полученные значения близки к  $0.25$ , ожидаемому для 3D Моттовской VRH проводимости. Аналогичный анализ был применен к высокотемпературной фазе  $\rho(T)$ , и полученные значения  $p$  составляют:  $p = 1.01 \pm 0.03$ ,  $0.99 \pm 0.03$ ,  $0.97 \pm 0.02$  для  $x = 0.0$ ,  $0.5$  и  $1.0$ , соответственно. Таким образом, значения  $p$  в HT фазе близки к  $1.0$ , что указывает на то, что при высоких температурах проводимость носит термоактивационный характер.

Последовательный подход к анализу проводимости VRH должен учитывать температурную зависимость предэкспоненциального множителя  $\rho_0(T)$ . Переписав уравнение 5.10 в виде

$$\ln(w + m) = \ln p + p \ln \frac{T_0}{T} \quad (5.11)$$

можно найти линейную зависимость  $\ln(w+m)$  от  $\ln T$ . Угол наклона такой зависимости дает значение показателя степени  $p$  при фиксированном  $m$ . Результаты самосогласованного анализа для двух диапазонов температур показаны на Рисунке 5.30 и собраны в Таблице 5.13.

Функции  $p(m)$ , полученные в LT интервале, дают пары параметров  $p = 0.25$ ,  $m = -0.99 \pm 0.30$  для  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $p = 0.25$ ,  $m = -1.23 \pm 0.37$  для  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$  и  $p = 0.25$ ,  $m = -1.38 \pm 0.41$  для  $\text{CoFeVO}_4$ , что подтверждает применимость модели VRH. Что касается интервала HT, очевидно, что данные хорошо аппроксимируются парой  $m = 0.0$ ,  $1.0$  и  $p = 0.9 - 1.0$ , из чего следует, что либо простая термоактивационная, либо проводимость NNN могут объяснить

экспериментальные данные. Были рассчитаны теоретические кривые для каждой из этих моделей. Тем не менее, лучший коэффициент линейной корреляции получен для термоактивационной проводимости ( $m = 0, p = 1$ ) с  $R = 0.99991$ , чем для прыжков по ближайшим соседям ( $m = p = 1$ ) с  $R = 0.99943$  (значения приведены для  $\text{MgFeBO}_4$ ). Проведенный анализ позволяет заключить, что электрическая проводимость варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) определяется суперпозицией двух механизмов: LT-моттовского VRH  $\rho_h(T)$  и HT-термоактивационного  $\rho_a(T)$ .

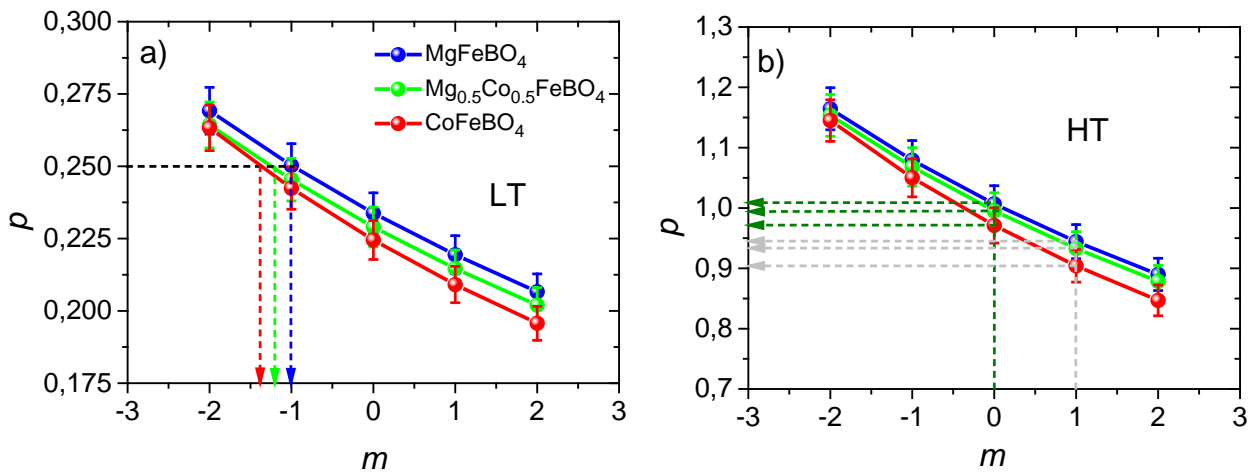


Рисунок 5.30 Функции  $p(m)$ , полученные самосогласованно для двух диапазонов температур: а)  $LT$ -фаза при  $p = 0.25$ , соответствующем моттовской проводимости VRH; б)  $HT$ -фаза при  $m = 0.0$  и  $1.0$ , которые описывают термоактивационную проводимость и прыжковую на ближайшего соседа, соответственно.

Таблица 5.13 Параметры подгонки для прыжковой и активационной проводимостей, полученные самосогласованно в различных температурных интервалах.

	Mott VRH			
	$p$	$m$	$A_{\text{VRH}} (\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-m})$	$T_0 \cdot 10^9 (\text{K})$
$\text{MgFeBO}_4$	0.25	$-0.99 \pm 0.30$	$(1.26 \pm 0.38) \cdot 10^{-16}$	$3.11 \pm 0.08$
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$	0.25	$-1.23 \pm 0.37$	$(3.57 \pm 0.83) \cdot 10^{-14}$	$2.47 \pm 0.04$
$\text{CoFeBO}_4$	0.25	$-1.38 \pm 0.41$	$(3.54 \pm 0.57) \cdot 10^{-11}$	$1.62 \pm 0.02$

Activation conductivity				
	$p$	$m$	$A_{\text{act}} (\Omega \cdot \text{cm})$	$E_a (\text{eV})$
$\text{MgFeBO}_4$	1	0	$1.23 \pm 0.05$	$0.368 \pm 0.002$
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$	1	0	$4.42 \pm 0.14$	$0.364 \pm 0.002$
$\text{CoFeBO}_4$	1	0	$7.37 \pm 0.23$	$0.369 \pm 0.002$

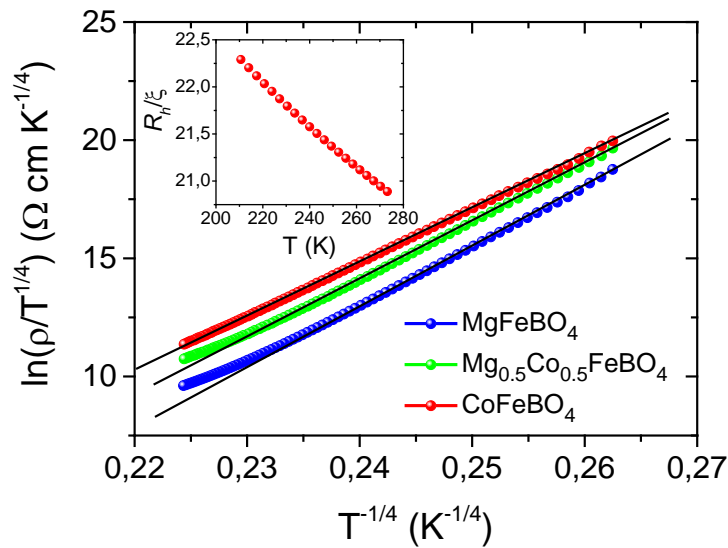


Рисунок 5.31 Температурная зависимость модифицированного удельного сопротивления  $\rho/T^m$  в диапазоне VRH. Сплошные линии — линейная аппроксимация. Верхняя вставка — отношение длины прыжка  $R_h$  к длине локализации  $\xi$  как функция температуры для  $\text{CoFeBO}_4$ .

Моттовский тип прыжковой проводимости определяется подгонкой линейной зависимости к данным, представленным в виде  $\ln(\rho_h/T^m)$  от  $T^{-p}$ , где  $p$  и  $m$  — подгоночные параметры. Наилучшие результаты подгонки показаны на Рисунке 5.31, а подгоночные параметры для  $p$ ,  $m$ ,  $A$  и  $T_0$  приведены в Таблице 5.13. Характеристическая температура  $T_0$  для моттовской проводимости определяется известным выражением 3.11. Полагая, что носители заряда перемещаются с минимальным изменением энергии  $\varepsilon$ , энергетический интервал вокруг уровня Ферми  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_F \pm \varepsilon$ , соответствующий локализованным состояниям, участвующим в прыжковой проводимости, должен сужаться при



охлаждении и средняя длина прыжков  $R_h$  должна возрастать (вставка к Рисунку 5.31).

Монотонная зависимость  $R_h$  от  $T$  свидетельствует о том, что зарядовое состояние центров локализации неизменно, а потенциальный рельеф является монотонно изменяющейся функцией. В присутствии электрического поля носители заряда двигаются в пределах прыжкового диапазона  $R_h$ , почти в 20 раз превышающего радиус локализации  $\xi$ .

Параметры моттовской проводимости, такие как  $N(\varepsilon_F)$ ,  $\varepsilon$ ,  $R_h$  и  $\xi$ , определенные с использованием уравнений 3.10-3.12 при 260 и 210 К приведены в Таблице 5.14. Плотность состояний  $N(\varepsilon_F)$ , полученная для трех варвикитов, порядка  $10^{18}$  и близка к найденной для оксиборатов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  (разделы 3.1.6, 3.2.5, 3.4.6). Энергия прыжка  $\varepsilon$  уменьшается с понижением температуры. В диапазоне VRH  $\varepsilon$  должно зависеть от температуры как  $T^{3/4}$ . На Рисунке 5.32 показана линейризация  $\varepsilon$  в координатах  $\frac{d(\ln \rho(T))}{d(k_B T)^{-1}}$  в зависимости от  $T^{3/4}$ . Как и ожидалось, наилучшая линейризация получается в ЛТ-интервале. Энергия  $\varepsilon$ , рассчитанная по уравнению 3.12 (Таблица 5.14), хорошо согласуется с экспериментальным значением, представленным на Рисунке 5.32.

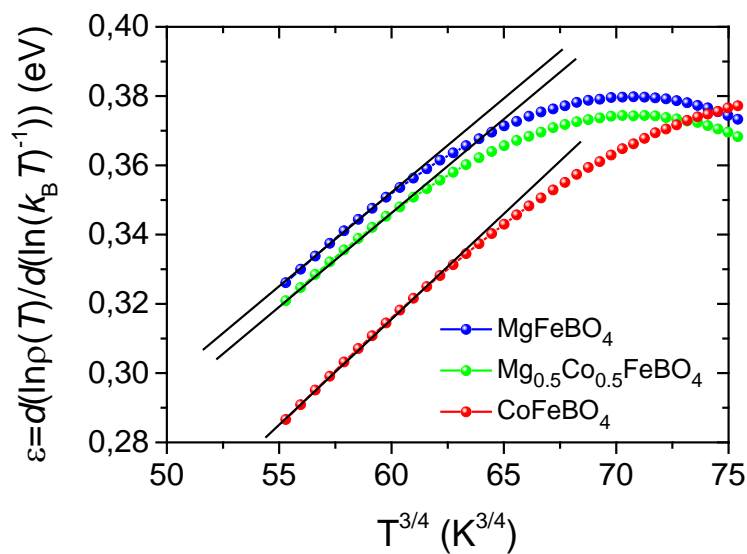


Рисунок 5.32 Энергия активации VRH проводимости  $\varepsilon$  в зависимости от  $T^{3/4}$ . Сплошные линии показывают область применимости линейной подгонки.

С повышением температуры меняется энергетическая шкала и преобладающим становится термоактивационный механизм проводимости. Подгоночные параметры для интервала НТ собраны в Таблице 5.14. Видно, что энергия активации  $E_a \approx 0.37$  eV одинакова для всех образцов.

Можно заключить, что электросопротивление  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  при данной температуре представляет собой суперпозицию двух вкладов  $\rho(T) = \rho_h(T) + \rho_a(T)$ . Первый член соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH), а второй имеет термоактивационный характер. Температура кроссовера между обоими каналами оказалась одинаковой для всех образцов  $T_{\text{cross}} \sim 280$  К. Тот факт, что макроскопические параметры не зависят от концентрации Co, указывает на то, что для всех исследованных образцов электронная структура вблизи уровня Ферми является общей.

Таблица 5.14 Параметры прыжковой проводимости VRH для варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

$T$ (К)	$N(\varepsilon_F) \cdot 10^{18}$ ( $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\varepsilon$ (eV)	$\xi \cdot 10^{-8}$ (cm)	$R_h \cdot 10^{-8}$ (cm)	$R_h/\xi$
260					
$\text{MgFeVO}_4$	1.98	0.331	3.24	71.4	22.0
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$	2.51	0.313	3.23	67.2	20.8
$\text{CoFeVO}_4$	3.82	0.282	3.23	60.5	18.7
210					
$\text{MgFeVO}_4$	1.98	0.283	3.24	75.3	23.2
$\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$	2.51	0.267	3.23	70.9	21.9
$\text{CoFeVO}_4$	3.82	0.241	3.23	63.8	19.7

Чтобы понять свойства электронного транспорта в варвикитах  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ), необходимо принять во внимание существование двух

основных факторов: структурный беспорядок и сильные электронные корреляции. Последние, как известно, определяют основное состояние  $3d$ -систем. Немногочисленные теоретические исследования зонной структуры боратов переходных металлов были проведены с использованием LSDA, GGA ( $U = 0$ ), LSDA+ $U$ , GGA+ $U$  и *ab initio* расчетов молекулярных орбиталей [224, 213, 357]. Данные одноэлектронных расчетов дают электронные состояния вблизи  $\varepsilon_F$ , состоящие из  $3d$ -орбиталей металла, что приводит к металлическому основному состоянию. Этот вывод противоречит экспериментальным данным, например по  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [209, 213] который демонстрирует диэлектрические свойства при низких температурах. Учет сильного кулоновского взаимодействия приводит к изоляторному решению с открытием щели на  $\varepsilon_F$ .

В оксиборатах со структурой варвикита эффект беспорядка проявляется в VRH поведении проводимости при низких температурах. Собственный атомный беспорядок, присущий исследуемым соединениям, приводит к возникновению случайного возмущающего потенциала. Уровень Ферми находится в области локализованных состояний, что приводит к появлению псевдощели с краями подвижности,  $\varepsilon_{c1}$  на дне зоны проводимости и  $\varepsilon_{c2}$  на потолке валентной зоны. При высоких температурах проводимость определяется возбужденными на край подвижности носителями и  $\rho(T) \sim \exp(E_a/T)$ , где  $E_a = \varepsilon_c - \varepsilon_F$ . Энергия активации  $E_a$ , полученная из подгонки высокотемпературных данных, составляет  $\sim 0.37$  eV и определяет значение края подвижности  $\varepsilon_c$  для всех изученных варвикитов. Это значение хорошо согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными ( $E_a = 0.35$  eV) и теоретическими расчетами ( $\varepsilon_g = 0.39$  eV) для  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [209, 213]. Последнее получено при расчете методом LSDA+ $U$  с учетом Fe  $3d$  электронных корреляций. Для получения хорошего согласия расчетной щели  $\varepsilon_g$  с экспериментальным значением  $E_a$  кулоновский параметр был взят равным  $U = 5.5$  eV. Это соответствовало открытию щели между занятыми и пустыми  $t_{2g}$ -состояниями ионов железа в позиции M1 со спином  $\downarrow$  и в позиции M2 для спина  $\uparrow$ . В отсутствие прямых расчетов электронной структуры  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) и учитывая схожее поведение электрической проводимости с  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , можно

ожидать, что вблизи уровня Ферми электронная структура исследуемой замещенной системы имеет особенности, общие с  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , и локализованные электронные состояния формируются под действием сильного кулоновского взаимодействия.

При понижении температуры происходит отклонение от линейности в зависимости  $\ln\rho$  от  $1/T$ , и доминирующую роль играет энергия беспорядка. Здесь, проводимость определяется перескоками носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ . Характеристическая температура  $T_0$  порядка  $10^9$  К достаточно велика по сравнению с полученными для оксидных полупроводников и тонких пленок, которые варьируются от  $10^6$  до  $10^7$  К [316-318]. Это свидетельствует о высокой энергии локализации носителей заряда в исследуемых системах. При замене Mg на Co,  $T_0$  находясь одного порядка, тем не менее заметно понижается, что приводит к увеличению плотности состояний  $N(\varepsilon_F)$  и может свидетельствовать об ослаблении локализации. Последнее означает уменьшение прыжковой энергии  $\varepsilon$ , необходимой для переноса носителей (0.33 и 0.28 eV для  $x = 0.0$  и 1.0, соответственно) и сокращение  $R_h$  — среднего расстояния между двумя локализованными состояниями, участвующими в прыжковой проводимости. Таким образом, замена Co облегчает перенос заряда между двумя локализованными состояниями. С понижением температуры прыжки на большие расстояния  $R_h$  становится энергетически выгодным.

Измерения электросопротивления катионно неупорядоченных варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) позволяет заключить, что основное электронное состояние является диэлектрическим. Свойства системы определяются электронными корреляциями в  $3d$  зонах. Сильное кулоновское отталкивание на узле приводит к локализации носителей и появлению псевдощелевых состояний. При высоких температурах проводимость определяется возбуждениями на край подвижности  $\varepsilon_{c2}$ . Ширина щели  $E_g = 2 \cdot (\varepsilon_c - \varepsilon_F) \approx 0.7$  eV. Эффекты катионного беспорядка приводят к тому, что при низких температурах доминируют перескоки на ближайший по энергии, но случайно удаленный в пространстве

узел. В результате, проводимость приобретает характер прыжковой с переменной длиной прыжка (моттовский тип проводимости VRH) [A18].

### §5.3. Зарядовое упорядочение и антиферромагнитный порядок в $\text{Mn}_2\text{VO}_4$

Результаты измерения монокристалльной дифракции показали, что при комнатной температуре  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  обладает моноклинной симметрией, пространственная группа  $P2_1/n$ . Кристаллографические данные и основные параметры уточнения приведены в Таблице 5.15. Параметры решетки находятся в согласии с ранее опубликованными данными [57, 212, 215]. Координаты атомов, параметры изотропных и анизотропных смещений, а также длины и углы связей собраны в Таблицах 7.2.41 - 7.2.43.

Таблица 5.15 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения монокристалла  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ .

Empirical formula	$\text{Mn}_2\text{VO}_4$
Formula weight ( $\text{g mol}^{-1}$ )	184.69
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell parameters	
$a$ (Å)	9.2934(5)
$b$ (Å)	9.5413(5)
$c$ (Å)	3.2475(2)
$\beta$ (grad)	90.7510(10)
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	287.93(3)
Z	4
Calculated density ( $\text{g cm}^3$ )	4.26023
Radiation	MoK $\alpha$
Wavelength, $\lambda$ (Å)	0.71073

Temperature (K)	296
Crystal shape	Needle (along <i>c</i> )
Abs. coefficient (mm <sup>-1</sup> )	8.581
F(000)	348
$\Theta$ range (deg)	3.06 - 34.00
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-5 \leq l \leq 4$
Reflections collected	4701
Reflections independent	1157
Data / restraints / parameters	1157 / 0 / 65
Extinction coefficient	0.200(4)
Goof	1.173
Final <i>R</i> indices	
<i>R</i> 1	0.0184
<i>wR</i> 2	0.0422
<i>R</i> indices (all data)	
<i>R</i> 1	0.0199
<i>wR</i> 2	0.0428

Как видно из Рисунка 5.33 локальное окружение ионов марганца в позициях M1 и M2 сильно отличается. Октаэдр Mn1O<sub>6</sub> значительно меньше Mn2O<sub>6</sub> (средняя длина связи  $\langle \text{Mn1-O} \rangle = 2.065 \text{ \AA}$  против  $\langle \text{Mn2-O} \rangle = 2.210 \text{ \AA}$ ). Расчет валентных состояний методом BVS дает значения 3.20/2.95 (Mn1) и 2.01/1.85 (Mn2) для Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, соответственно. Таким образом, в Mn<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> распределение металлических ионов имеет признаки идеального зарядового упорядочения: узел M1 занят ионом Mn<sup>3+</sup>, узел M2 – Mn<sup>2+</sup>. В отличие от кобальт-содержащих

варвикитов  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeVO}_4$ ,  $\text{CoFeVO}_4$  кислородные октаэдры  $\text{M1O}_6$  и  $\text{M2O}_6$  показывают кардинально разный характер локальных искажений: октаэдр  $\text{Mn1O}_6$  имеет сильное аксиальное удлинение и характеризуется величиной  $V_{zz}(1) = -0.42 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , тогда как  $\text{Mn2O}_6$  сжат и более регулярный ( $V_{zz}(2) = 0.11 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ).

Зарядовое упорядочение в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , очевидно, связано с орбитальным упорядочением иона  $\text{Mn}^{3+}$ , обладающим в октаэдрическом окружении двумя вырожденными  $e_g$  орбиталями, на которых расположен один электрон. Вырождение снимается эффектом Яна-Теллера, когда электрон занимает наиболее низко расположенную по энергии орбиталь  $d_z^2$ . Действительно, расчет нормальных координат показал, что низкосимметричные координаты октаэдра  $\text{Mn1O}_6$  ( $Q_2 = -0.3937 \text{ \AA}$ ,  $Q_3 = -0.2122 \text{ \AA}$ ) значительно превышают таковые для  $\text{Mn2O}_6$  ( $Q_2 = 0.0330 \text{ \AA}$ ,  $Q_3 = 0.0828 \text{ \AA}$ ), свидетельствуя о выраженных тетрагональных искажениях первого вследствие эффекта Яна-Теллера (Таблица 7.2.44).

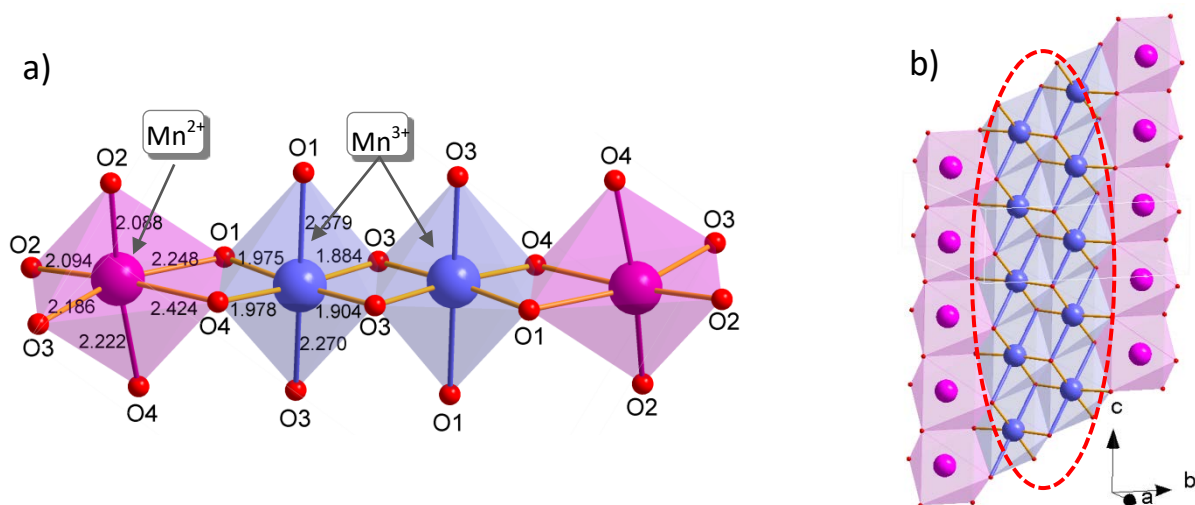


Рисунок 5.33 а) Локальное окружение атомов марганца в ряду  $\text{Mn2-Mn1-Mn1-Mn2}$ . Синим и фиолетовым цветом показаны октаэдры, занятые ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , соответственно. Главные оси октаэдров выделены цветом. б) Укладывание длинных осей октаэдров  $\text{Mn1O}_6$  в двойные цепочки, приводящее к упорядочению октаэдрических искажений. Направления аксиального удлинения октаэдров показаны синим цветом. Двойные цепочки выделены красным пунктиром.

Упорядочение локальных искажений происходит посредством укладывания длинных осей октаэдров  $Mn1O_6$  в двойные цепочки (Рисунок 5.33b). Такой коллективный эффект вызывает понижение симметрии решетки (угол  $\beta = 90.751^\circ$ ). Двойные цепочки ионов  $Mn^{3+}$ , окруженные туннельными анионами  $(VO_3)^{3-}$ , образуют структуру, по-видимому, совместимую с дальним зарядовым порядком.

Чтобы определить температурный интервал существования зарядового упорядочения в  $Mn_2VO_4$  были выполнены измерения рентгеновской диффракции на порошке из монокристаллов в интервале температур 298 – 1000 К. Температурная эволюция параметров решетки и объема элементарной ячейки приведена на Рисунке 5.34. Симметрия решетки сохраняется во всем  $T$ -диапазоне. Аномальное тепловое расширение обнаруживается вблизи  $T^* = 473$  К. Ниже этой температуры происходит сжатие решетки вдоль  $a$ -оси (Рисунок 5.34a). Температурная зависимость угла моноклинности обнаруживает излом при этой температуре (Рисунок 5.34d). Относительное изменение объема составляет  $\sim 2\%$ .

Уточнение структуры, выполненное по данным порошковой дифракции в температурных точках  $T = 298, 523$  и  $773$  К не обнаружило кардинальных изменений локальной структуры (параметры уточнения, координаты атомов, изотропные и анизотропные смещения, а также длины и углы связей приведены в Таблицах 7.2.45-7.2.48). Профили дифрактограмм показаны на Рисунке 5.35. Координационный октаэдр вокруг иона  $Mn^{3+}$  сохраняет аксиальное удлинение до самых высоких температур в эксперименте (Таблица 5.16). Распределение зарядов  $M1(Mn^{3+}) - M2(Mn^{2+})$  не меняется, как это следует из расчета валентных состояний методом BVS.



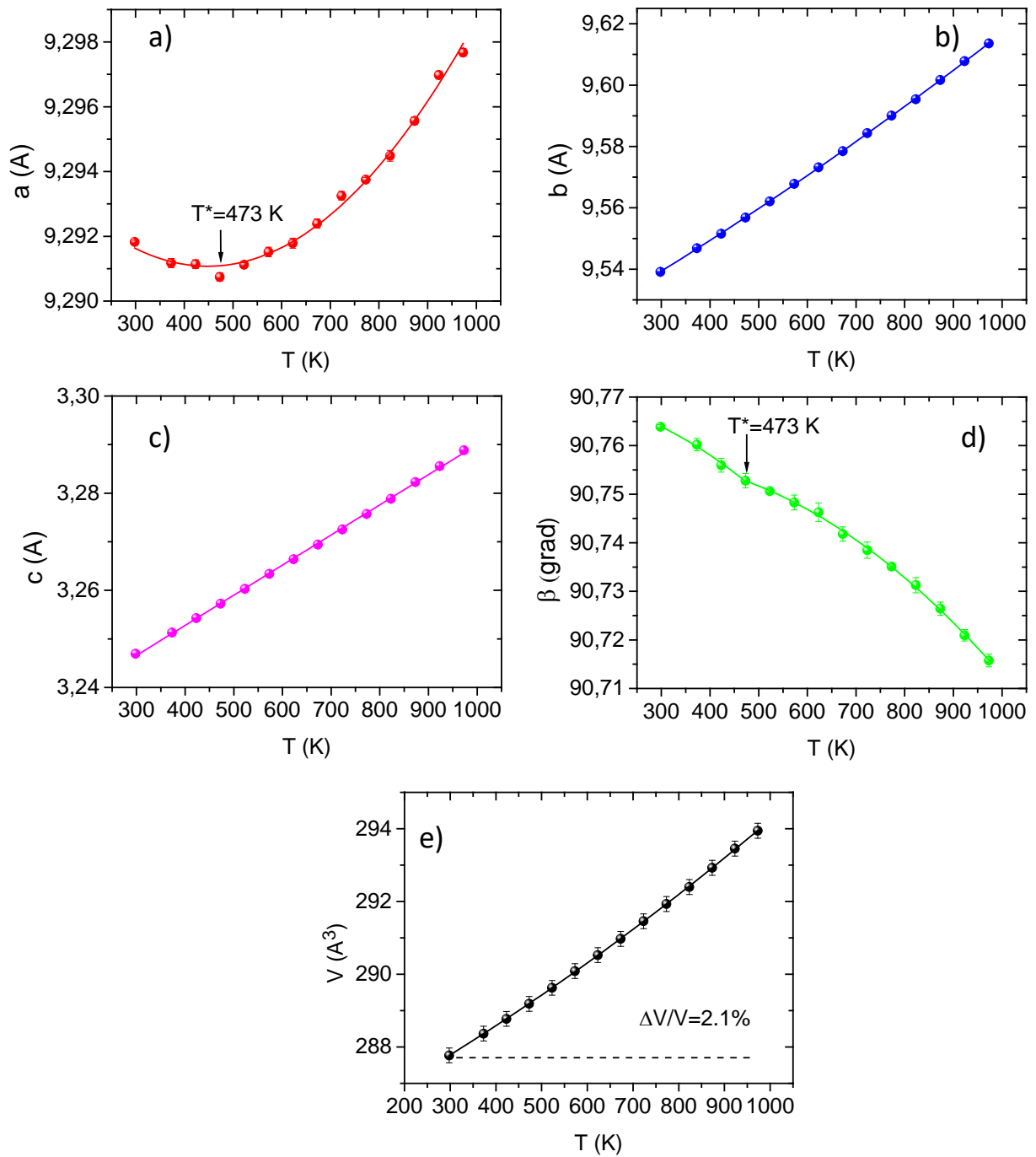


Рисунок 5.34 Температурное изменение параметров решетки (a)-(d) и объема элементарной ячейки (e)  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$ .

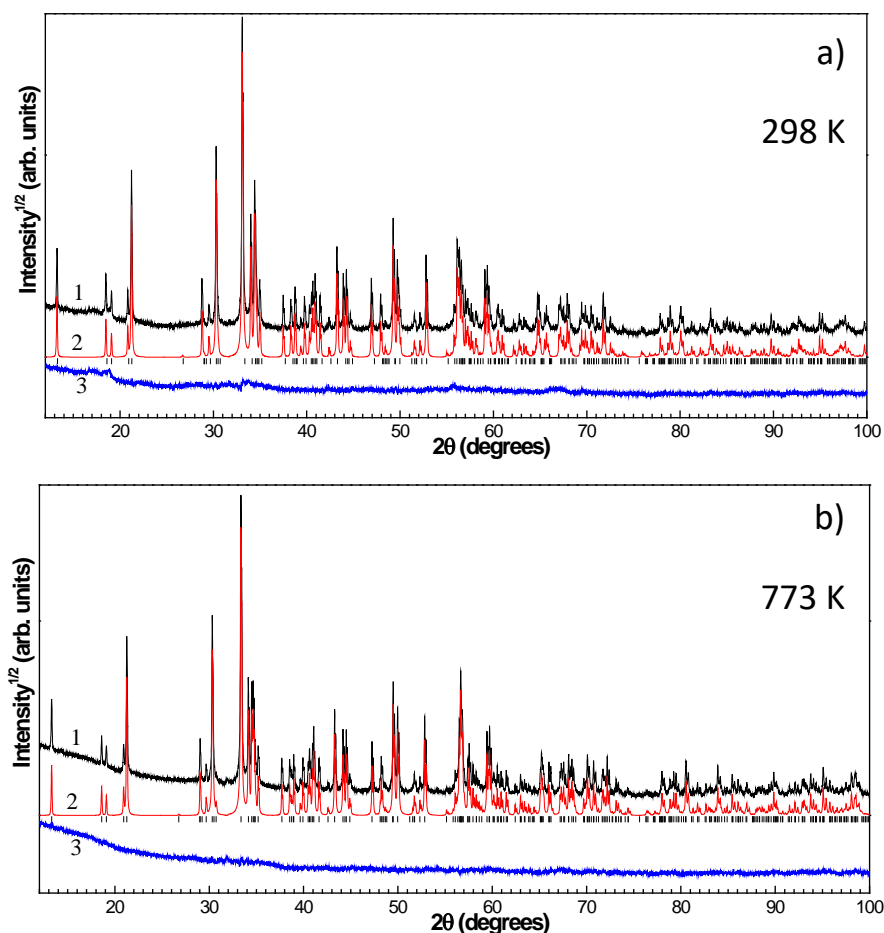


Рисунок 5.35 Дифрактограммы, полученные в результате рентгеновской дифракции на порошке (XRPD) при температурах 298 (a) и 773 К (b), соответственно. Черная, красная и синяя— наблюдаемая, рассчитанная и разностная кривые, соответственно.

Отсутствие фазовых переходов в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  подтверждается термогравиметрическими исследованиями (Рисунок 5.36), которые показывают отсутствие экзо/эндо эффектов, а также подчеркивают температурную стабильность соединения в исследованном интервале температур.

Можно заключить, что электрон-фононная связь в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  настолько сильная, что сохраняется до температур  $\sim 1000$  К. С энергетической точки зрения имеется большой выигрыш в электростатической энергии, если все электронные состояния ионов Mn остаются локализованными, т.е. электронная подрешетка  $\text{Mn}^{3+}$  закрепляется на кристаллической (пининг электронных состояний). Экспериментально сильная электронная локализация проявляется в экстремально

высоком электрическом сопротивлении образца, которое становится измеримым только при температурах  $T > 500$  К. Локализация электронных состояний приводит к сегрегации заряда и формированию слоев  $[\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{2+}\text{-B}^{3+}]_{\infty}$  в *ac*-плоскости.

Таблица 5.16 Структурные параметры  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  при  $T = 298, 523, 773$  К: средние длины связей  $\langle \text{Mn-O} \rangle$  в октаэдрах  $\text{Mn1O}_6$  и  $\text{Mn2O}_6$ ; главная компонента тензора ГЭП  $V_{zz}$ ; зарядовые состояния металлических ионов, определенные методом BVS при использовании параметров  $R_0$  для  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ .

T (K)		$\langle \text{Mn-O} \rangle$ (Å)	$V_{zz}$ ( $e/\text{Å}^3$ )	BVS (v.u.)	
				$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$
298	Mn1	2.059	-0.427	3.26	3.01
	Mn2	2.218	0.096	1.96	1.81
523	Mn1	2.068	-0.441	3.21	2.96
	Mn2	2.222	0.106	1.94	1.79
773	Mn1	2.076	-0.435	3.14	2.90
	Mn2	2.230	0.127	1.93	1.78

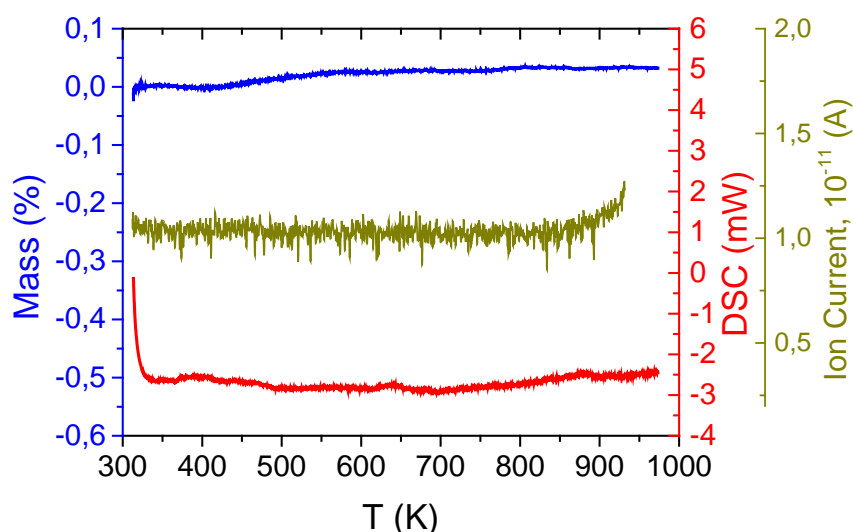


Рисунок 5.36 Результаты термического анализа  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ : кривые потери массы (синяя), ДСК (красная) и ионный ток (коричневая)  $m/z=32$  ( $\text{O}^{2+}$ ) как функции температуры. Поток аргона,  $\beta=10$  град/мин.

Зарядовый порядок, в свою очередь, индуцирует магнитный порядок. Основное магнитное состояние  $Mn_2VO_4$  долгое время оставалось объектом дискуссий [57, 212, 215, 228]. Измерения удельной теплоемкости и намагниченности показали антиферромагнитный переход при  $T_N = 105$  К и слабое ферромагнитное поведение ниже 70 К [212]. В поддержку этого вывода следуют результаты измерений электронного спинового резонанса и статической намагниченности в разных режимах [215]. Тем не менее, результаты более поздних исследований магнитной структуры с помощью дифракции нейтронов [228] показали, что антиферромагнитный порядок устанавливается ниже  $T_N = 26$  К, а все другие магнитные аномалии являются проявлением примесных фаз. Признаки этого АФМ перехода обнаруживаются в виде едва-заметного изменения угла наклона ZFC намагниченности [228].

В настоящем исследовании проблема основного состояния  $Mn_2VO_4$  была решена путем использования монокристаллов высокого качества (Раздел 2.1.4). В измерениях температурных и полевых зависимостей намагниченности установлен факт формирования антиферромагнитного порядка ниже  $T_N = 26$  К (Рисунок 5.37a). Соединение обладает магнитной анизотропией. В сильных магнитных полях высокотемпературная часть магнитной восприимчивости (Рисунок 5.37b) подчиняется закону Кюри-Вейсса (уравнение 2.16) с параметрами, приведенными в Таблице 5.17.

Таблица 5.17 Параметры магнитной системы  $Mn_2VO_4$ .

	$T_N$ (К)	$\theta$ (К)	$C$ (emu/mol К)	$\mu_{eff}^{exp}$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$\mu_{eff}^{th}$ ( $\mu_B/f.u.$ )
<i>c</i> -axis	26	-118	4.88	6.25	7.48
<i>ab</i> -plane		-134	6.04	6.95	

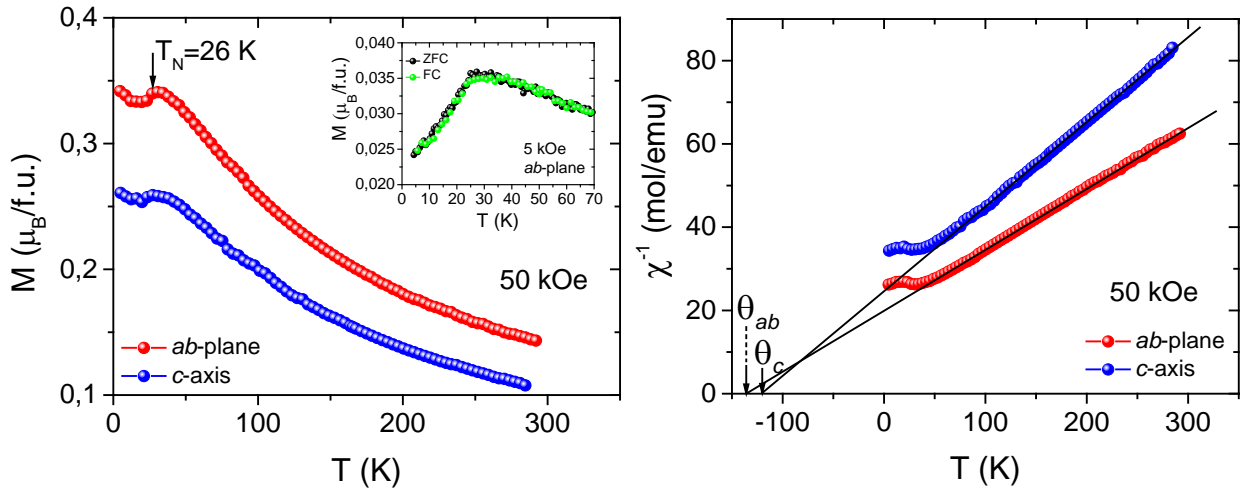


Рисунок 5.37 Температурные зависимости намагниченности (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) монокристалла  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  вдоль  $c$ -оси и в плоскости  $ab$  в поле  $H=50$  кОе. Прямые линии – аппроксимация законом Кюри-Вейсса (уравнение 2.16). На вставке показаны температурные зависимости намагниченности в  $ab$ -плоскости, измеренные в режимах ZFC и FC в поле  $H=5$  кОе.

Наравне с кобальт-содержащими боратами, в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  магнитные моменты ионов Mn удерживаются в плоскости бор-кислородной группы ( $ab$ -плоскость). Приложение внешнего поля в этой плоскости вызывает спин-флоп переход при  $H_{\text{SF}} = 23$  кОе, связанный с переориентацией антиферромагнитной подсистемы (Рисунок 5.38). В рамках теории среднего поля поле спин-флоп перехода определяется через поле магнитокристаллической анизотропии  $H_a$  и обменное поле  $H_{ex}$  (поле насыщения), используя выражение 1.5. Оценки эффективного поля анизотропии и обменного поля в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  дают значения  $H_a = 165$  Ое и 766 кОе. Применяя к анализу магнитного поведения упрощенную модель двухподрешеточного антиферромагнетика параметр обменного взаимодействия, определяемый в приближении молекулярного поля уравнением 1.9, равен  $zJ/k_B = 5.33$  К.

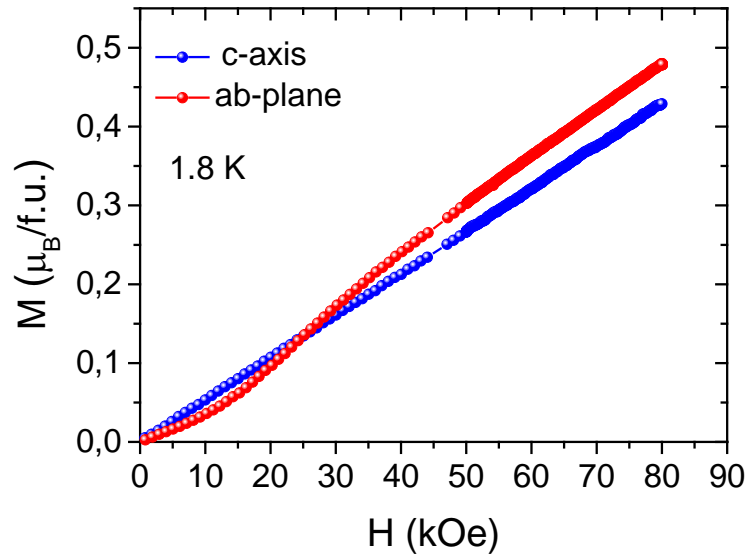


Рисунок 5.38 Полевые зависимости намагниченности  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  для двух ортогональных направлений внешнего поля.

Фазовый характер магнитного перехода подтверждается измерением теплоемкости, которая показывает выраженную аномалию  $\lambda$ -типа при  $T_N$  (Рисунок 5.39). Измерения при высоких температурах не выявили других фазовых переходов кроме магнитного, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа и рентгеноструктурных исследований (вставка к Рисунку 5.39). Магнитный вклад в теплоемкость получен при вычитании решеточного вклада  $C_{\text{latt}}$  в приближении модели Дебая-Эйнштейна (уравнение 2.30). Магнитный вклад в энтропию в точке фазового перехода составил  $S_{\text{mag}}(T_N) = 10.06 \text{ J/mol K}$  и значительно ниже теоретического значения  $28.28 \text{ J/mol K}$  (уравнение 2.31) с учетом  $S=5/2$  и 2 для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , соответственно. Насыщение магнитной энтропии происходит вблизи 100 K с величиной насыщения  $S_{\text{mag}} = 25.6 \text{ J/mol K}$ . Таким образом, при температурах значительно выше  $T_N$  магнитная энтропия связана с сохранением ближнего магнитного порядка в спиновой системе. Температура Дебая  $\Theta_D = 299 \text{ K}$ .

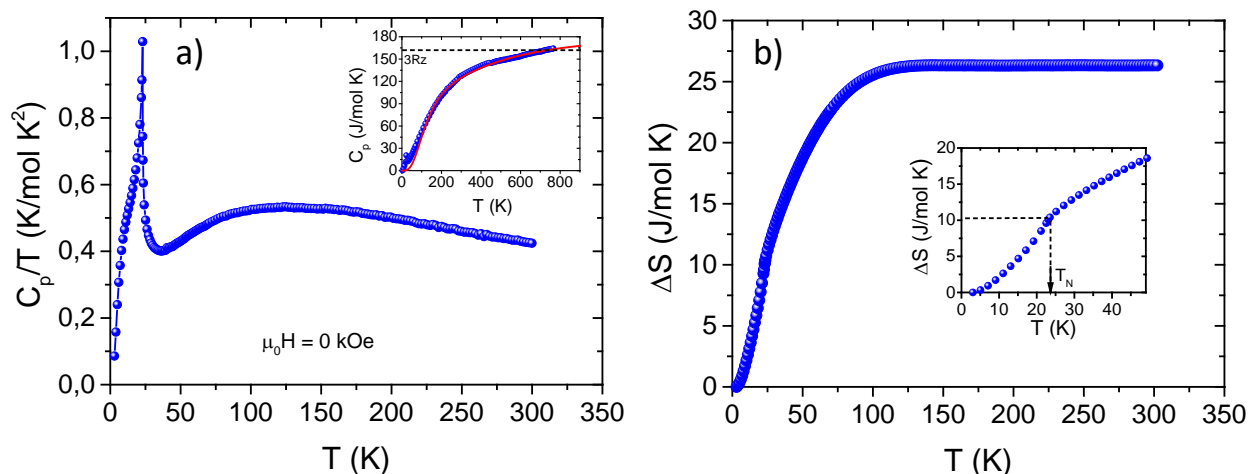


Рисунок 5.39 а) Температурная зависимость приведенной теплоемкости  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ . На вставке показана теплоемкость в широком температурном интервале. Штриховая линия - верхний предел теплоемкости Дюлонга-Пти  $3Rz=174.6 \text{ J/mol K}$ . Решеточная теплоемкость, рассчитанная по формуле 2.30, показана сплошной красной линией. б) Температурная зависимость магнитной энтропии. На вставке: энтропия вблизи магнитного перехода.

Можно заключить, что в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  при  $T_N=26 \text{ K}$  происходит формирование дальнего магнитного порядка. Соединение обладает выраженной магнитокристаллической анизотропией, кристаллографическая  $c$ -ось является направлением трудного намагничивания. Дальний магнитный порядок сосуществует с дальним зарядовым порядком. Зарядовое упорядочение связано с деформациями, возникающими из-за сильного электрон-решеточного взаимодействия, обусловленного присутствием ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$  и сохраняется до температур  $\sim 1000 \text{ K}$  [A14].

## ГЛАВА 6. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ В БОРАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Суммируя представленные экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов магнитных и электронных структур Со-содержащих боратов, можно сделать ряд важных выводов. Во-первых, все исследованные соединения, кристаллизующиеся в структурных типах варвикит, людвигит, пироборат и котоит, являются сильно-анизотропными низкотемпературными магнетиками. Использование монокристаллических образцов высокого качества позволило установить направления легкого и трудного намагничивания. Магнитная анизотропия настолько велика, что проявляется уже в парамагнитном состоянии, увеличивается по мере охлаждения и максимальна в магнитоупорядоченной фазе.

Ключ к пониманию анизотропии магнитных свойств лежит в ионах  $\text{Co}^{2+}$ , как источниках одноионной анизотропии. Особенностью изучаемых соединений являются сильные локальные искажения кислородных октаэдров, координирующих ионы  $\text{Co}^{2+}$ . В свою очередь локальные искажения являются следствием общих структурных особенностей, присущих всем рассмотренным боратам. Прежде всего, речь идет о жестком анионном каркасе  $\text{BO}_3$  треугольников, которые являются главными строительными блоками. Приспосабливаясь к этому каркасу, кислородные октаэдры  $\text{Co}^{2+}\text{O}_6$  вынуждены деформироваться, что вызывает понижение симметрии кристаллического поля в месте расположения иона  $\text{Co}^{2+}$ . Расчитанные величины главной компоненты тензора ГЭП, создаваемого окружающими лигандами в месте нахождения иона  $\text{Co}^{2+}$  указывают на высокую степень искажения координационных октаэдров в исследуемых боратах. В низкосимметричной координации ион  $\text{Co}^{2+}$  будет иметь орбитальный вклад, обусловленный спин-орбитальной связью.

Как следует из измерений транспортных свойств, основным состоянием изучаемых боратов является изолятор, поэтому при низких температурах электронные состояния  $\text{Co}^{2+}$  определяются взаимодействием кристаллического



поля и обменными взаимодействиями Co-Co. Кристаллическое поле расщепляет уровни  $3d^7$  и в искаженном октаэдрическом поле основное состояние иона  $\text{Co}^{2+}$  – это крамерсовский дублет с величиной щели  $\Delta \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. с энергией возбужденного уровня на несколько сотен кельвин выше [358, 359]. Ниже температуры магнитного перехода обменное взаимодействие расщепляет основной дублет. Орбитальный вклад от ближайшего уровня приводит к большой анизотропии значения  $g$ . Полагая, что основное состояние характеризуется эффективным спином  $S=1/2$ , критическая энтропия, приходящаяся на ион  $\text{Co}^{2+}$ , ожидается равной  $S_{\text{mag}}(\text{Co}^{2+})/R=0.693$  (выражение 2.31). Действительно, экспериментально определенный магнитный вклад в энтропию при температуре магнитного перехода дает сопоставимые значения: 0.469 ( $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ), 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 ( $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ ). Насыщение энтропии происходит при температурах порядка 100 К, указывая на сохранение ближних магнитных корреляционных взаимодействий и находясь в полном соответствии с отклонением от закона Кюри-Вейсса (уравнение 2.16), наблюдаемым в магнитных исследованиях.

Экспериментально найденные значения температур Дебая ( $\Theta_D = 400\text{-}500 \text{ K}$ ) являются разумно высокими и отражают наличие жесткого каркаса связей, который, очевидно, определяется присутствием бор-кислородных треугольников. Расчеты электронных структур людвигитов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  в рамках DTF+U и DFT+GGA подходов обнаружили сильную гибридизацию O ( $2p$ ) и B ( $2s$ ,  $2p$ ) состояний, отражающую ковалентный характер связи B-O. Химическая стабильность подтверждается измерениями термogrавиметрии и высокотемпературной дифракции, выполненными для оксиборатов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , которые показали экстремально высокую стабильность ( $\sim 1000 \text{ K}$ ). Высокая химическая и температурная стабильность является отличительной чертой боратов вообще и исследуемых материалов в частности. Так, соединения со структурой котоит проявляют температурную стабильность вплоть до  $1200^\circ \text{ C}$  ( $\text{CoNi}_2\text{B}_2\text{O}_6$ ) и  $1400^\circ \text{ C}$  ( $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ) [98, 99], что может найти потенциальное применение в качестве добавок при изготовлении огнестойких композитов.

При высоких температурах «кramerсовский»  $3d^7$  ион  $\text{Co}^{2+}$  ведет себя как спин  $S = 3/2$  с остаточным орбитальным вкладом. Экспериментально это проявляется в кюри-вейсовском поведении магнитной восприимчивости с эффективным магнитным моментом, значительно большим спинового значения  $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_B$ . Экспериментальные значения магнитного момента  $\mu_{eff}$  иона  $\text{Co}^{2+}$  в исследованных боратах показаны на Рисунке 6.1.

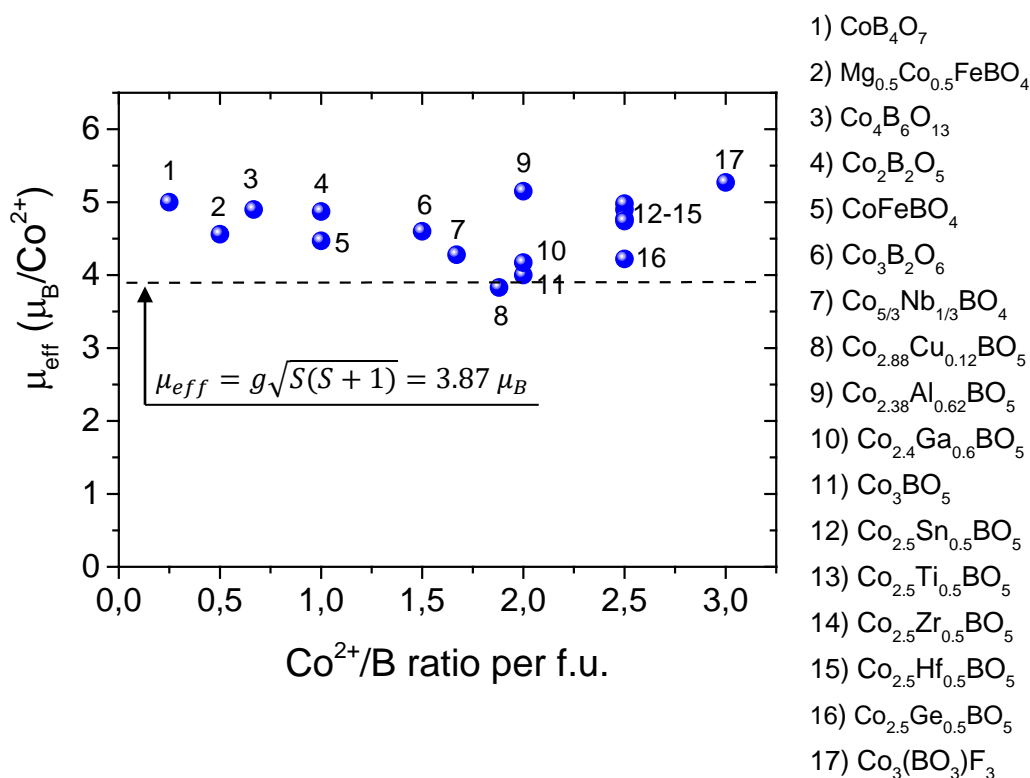


Рисунок 6.1 Экспериментальные значения магнитного момента иона  $\text{Co}^{2+}$  в боратах (символы) и ожидаемая величина в приближении спинового магнетизма (пунктир), построенные как функция отношения числа катионов  $\text{Co}^{2+}/\text{B}^{3+}$  на формульную единицу.

Там же для сравнения приведены данные по другим кобальтовым боратам. Пунктиром обозначена величина момента без учета спин-орбитальной связи (спиновый магнетизм). Видно, что все Co-содержащие бораты демонстрируют завышенную величину  $\mu_{eff}$ , свидетельствующую о значительной спин-орбитальной компоненте. В поддержку данного экспериментального вывода

могут выступать первопринципные теоретические расчеты магнитной структуры (DFT+GGA), выполненные для кобальт-содержащего оксидбората  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ , которые показали значительный незамороженный орбитальный момент ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $m_l = 0.15-0.30 \mu_B$ .


Следующим экспериментальным наблюдением является то, что сильная магнитная анизотропия, так же как и тепловое расширение решетки кобальтовых боратов «навязана» пространственным расположением  $\text{BO}_3$  треугольников (Таблица 6.1). Преимущественная ориентация магнитных моментов ионов  $\text{Co}^{2+}$ , в конечном счете определяющая направление легкого намагничивания, всегда совпадает с плоскостью бор-кислородных треугольников  $\text{BO}_3$ , тогда как направление трудного намагничивания перпендикулярно плоскости этих групп.

Влияние планарных  $\text{BO}_3$  групп на анизотропию магнитных свойств не ограничивается боратами, но также находит подтверждение при исследовании фторидоборатов. Ключевыми особенностями кристаллического строения этих материалов являются бор-кислородные треугольники. Магнитная структура трифторидобората  $\text{Co}_3\text{VO}_3\text{F}_3$  была решена методом нейтронной дифракции при  $T = 1.7 \text{ K}$  [360]. Установлено, что антиферромагнитный порядок формируется при  $T_N = 17 \text{ K}$ . Сильная магнитная анизотропия удерживает магнитные моменты трех подрешеток  $\text{Co}^{2+}$  в плоскости (001) под углом  $120^\circ$  по отношению друг к другу. Каждая подрешетка является ферромагнитной. Под действием внешнего магнитного поля антиферромагнитная подсистема испытывает трансформацию, проявляющуюся в последовательности спин-флоп переходов при  $H_{sf} = 4$  и  $7.5 \text{ T}$ . Наравне с другими боратами ориентация магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  в фторидоборате  $\text{Co}_3\text{VO}_3\text{F}_3$  совпадает с расположением  $\text{BO}_3$  групп (001) (Таблица 6.1).

В этой связи, значительный интерес представляют теоретические исследования роли бор-кислородных групп в формировании магнитной анизотропии боратов и фторидоборатов. Сочетание магнитных и анизотропных свойств делает такие материалы многофункциональными и открывает ряд возможностей. Например, управление пространственной ориентацией бор-

кислородных треугольников может позволить управление анизотропией магнитных свойств и теплового расширения.

Таблица 6.1 Плоскость ориентации бор-кислородных групп и направления легкого (EMD) и трудного (HMD) намагничивания в боратах. *L*, *P*, *K*, *W*, *Nc* означают людвигит, пироборат, котоит, варвикит и ноцерит, соответственно.

			EMD	HMD
<i>L</i>	Co <sub>3</sub> BO <sub>5</sub>	(001)	[010]	[001]
<i>L</i>	Co <sub>2.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> BO <sub>5</sub>	(001)	[010]	[001]
<i>L</i>	Co <sub>2</sub> FeBO <sub>5</sub>	(001)	[010]	[001]
<i>P</i>	Co <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	( $\bar{1}\bar{1}1$ )		[100]
<i>K</i>	Co <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(010)	[100]	[010]
<i>W</i>	Co <sub>5/3</sub> Nb <sub>1/3</sub> BO <sub>4</sub>	(001)	(001)	[001]
<i>W</i>	Mg <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> FeBO <sub>4</sub>	(001)	[100]	[001]
<i>W</i>	CoFeBO <sub>4</sub>	(001)	[010]	[001]
<i>Nc</i>	Co <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	(001)	(001)	

Второй вывод заключается в том, что анионная группа BO<sub>3</sub> оказывает прямое влияние на распределение металлических зарядов в боратах. Оттягивая на себя атомы кислорода, эти группы 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. Обнаружить эту особенность удалось благодаря исследованию оксидоборатов со структурами варвикит и людвигит, которые представляют лишь небольшой класс в обширном семействе боратных соединений.

Кристаллическая структура оксидоборатов содержит кислород как в связанном виде, т.е. принадлежащий BO<sub>3</sub> группе, так и в свободном (несвязанном) виде. Чем больше атомов кислорода одновременно участвует в координации бора, тем больше средняя длина связи в октаэдре и тем меньше эффективное

электростатическое поле, действующее на металлический ион. В людвигитах этим условиям отвечают неэквивалентные позиции M1 и M3 (4 из 6 атомов кислорода одновременно участвуют в координации бора). В результате, эти узлы заполняются ионами меньшей валентности. Представленные рассуждения полностью согласуются с реальными зарядовыми состояниями на металлических узлах, экспериментально наблюдаемыми в людвигитах с  $Me^{2+} = Co, Fe, Mn, Cu, Ni, Mg$  и  $Me^{3+} = Co, Fe, Mn, Ga, Al$  и др. (Таблица 1.16 и результаты настоящего исследования). Согласно BVS расчетам валентное состояние металлических ионов на этих узлах близко к идеальному +2.

В варвикитах позиция M2 обладает наибольшим количеством кислородных связей с бором (5 из 6 атомов кислорода принадлежат  $BO_3$ ) и также демонстрирует явное предпочтение для заполнения двухвалентными ионами (Таблица 1.23). Расчеты BVS для  $MgFeBO_4$ ,  $Co_{5/3}Nb_{1/3}BO_4$ , выполненные в настоящей работе, полностью подтверждают эти выводы.

С целью выявления роли бор-кислородных групп в локальном окружении металлических ионов полезно провести сравнительный анализ структур фторидоборатов [361-363]. Данные соединения можно рассматривать как производные от боратов, возникающие при анионном замещении типа  $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3 \cdot F^-$  или  $O^{2-} \leftrightarrow 2 \cdot F^-$ . Впервые анионный изоморфизм описан для соединений ряда  $\alpha-Mg_2(BO_3)_{1+x}F_{1-3x}$  [364]. Исходное соединение является синтетическим аналогом минерала перцевит  $\beta-Mg_2BO_3F$  (*pertsevite*) [365]. Кристаллическая структура перцевита обнаруживает крайнюю схожесть со структурой варвикита (Рисунок 6.2а). Свободные атомы кислорода в варвиките, не входящие в бор-кислородный треугольник, замещены атомами фтора в перцевите. Недостаток возникающих при этом отрицательных зарядов компенсируется уменьшением положительного заряда октаэдрических катионов: варвикит  $Me^{2+}Me^{3+}(BO_3)O \rightarrow$  перцевит  $Me^{2+}_2(BO_3)F$ . Формульная единица по-прежнему содержит два металлических иона и общее число атомов сохраняется. Аналогично варвикиту перцевит кристаллизуется в ромбической симметрии (пр.гр. *Pnam*), параметры решетки  $a = 9.33(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.39(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.098(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 271.41 \text{ \AA}^3$ . Важно то, что размеры

октаэдров вокруг Mg1 и Mg2 существенно отличаются в зависимости от числа атомов фтора в ближайшем окружении (Рисунок 6.2b). Средняя длина связи в октаэдре Mg1O<sub>3</sub>F<sub>3</sub> значительно меньше, чем в Mg2O<sub>5</sub>F, 2.061 Å против 2.082 Å, соответственно [366]. Заметное удлинение последней является следствием смещения атомов кислорода в направлении бора.

Таким образом, гибридизация  $2p$  орбиталей кислорода и ( $sp$ ) орбиталей бора определяет поле лигандов в октаэдрах не только в окси-, но и в фторидоборатах. И хотя в перцевите кристалллообразующими являются ионы  $Me^{2+}$ , разность величин электростатических полей, например, на узлах Mg1 и Mg2, будет способствовать увеличению эффективного заряда на первом. Этот вывод коррелирует с расчетами валентностей в варвикитах MgFeBO<sub>4</sub>, MgMnBO<sub>4</sub> [234], Co<sub>5/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>BO<sub>4</sub> (Таблица 1.23). Из рассмотрения следует, что в основе зарядовой диспропорции в обеих структурах лежит бор-кислородное окружение металлического иона.

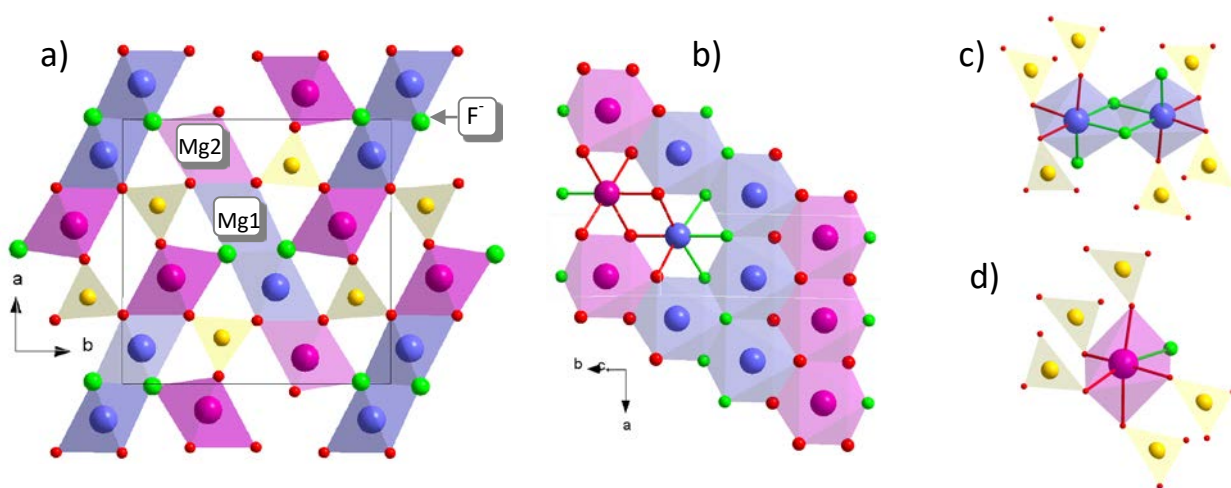


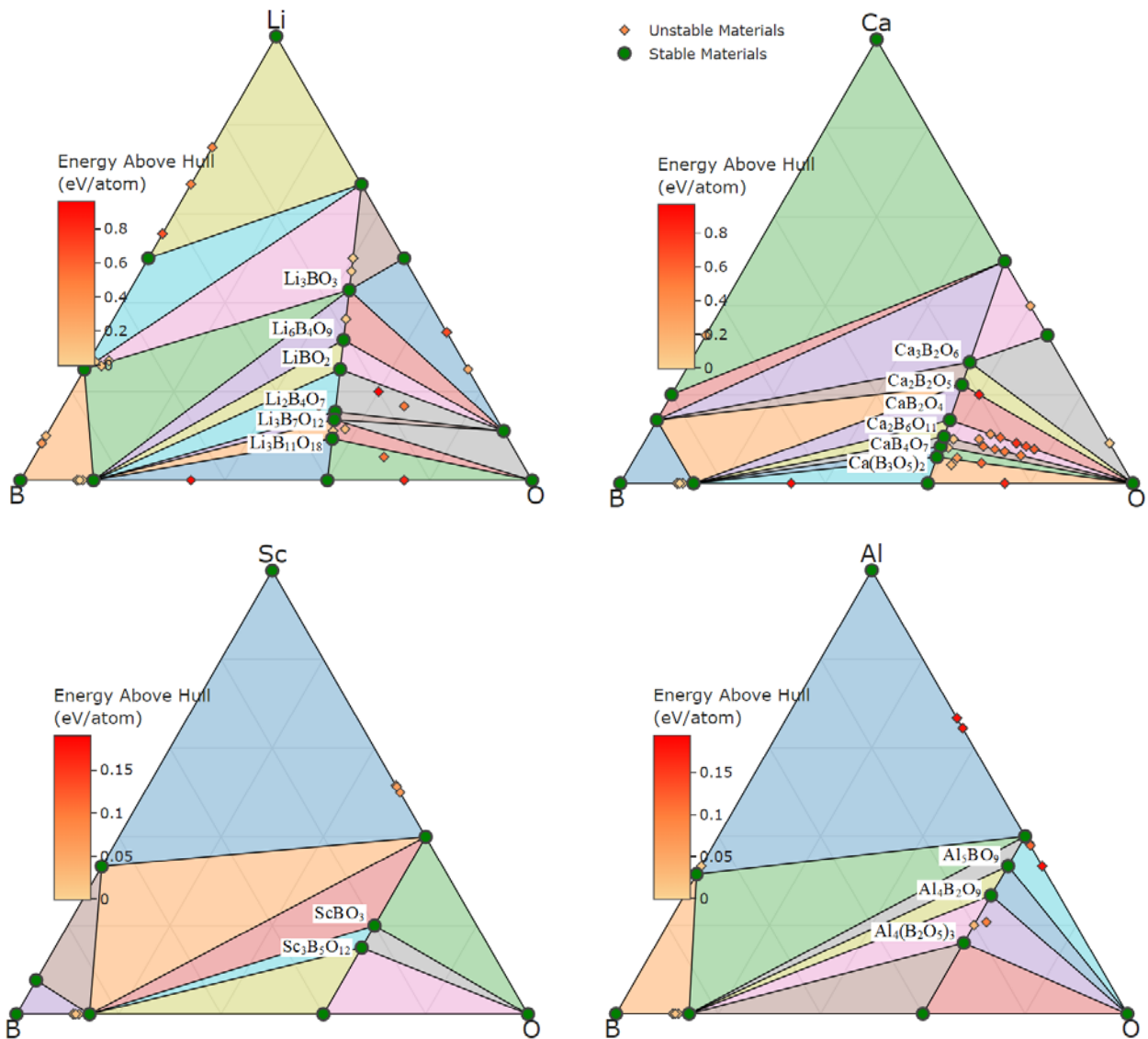
Рисунок 6.2 а) Кристаллическая структура фторидобората магния  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>F (перцевит). Атомы кислорода и фтора показаны красными и зелеными сферами, соответственно. BO<sub>3</sub> группы обозначены желтыми треугольниками. б) лента, состоящая из четырех октаэдрических цепочек, соединенных общими ребрами в ряд Mg2-Mg1-Mg1-M2. Окружение атомов Mg1 (с) и Mg2 (d) бор-кислородными треугольниками.

Отсутствие в структуре свободных атомов кислорода предполагает, что все атомы, окружающие металлический ион, одновременно участвуют в связи с бором. Такое распределение связей эффективно приводит к «растяжению» кислородного полиэдра и способствует заполнению данного узла ионами большего радиуса, облегчая вхождение одно- и двухвалентных металлических ионов. На Рисунке 6.3 приведены фазовые диаграммы металлических боратов в тройных системах Me-B-O. Наибольшее разнообразие фаз представлено для ионов  $Me^{1+} = Li, Na, K, Rb, Cs$  и  $Me^{2+} = Ca, Sr, Ba, Mg$  (для примера показаны диаграммы ионов Li и Ca.) Кроме стабильных, имеется множество метастабильных структур, подтвержденных экспериментально [67]. Например, бораты Ca насчитывают до 20 возможных структурных модификаций. В противоположность этому, металлические ионы  $Me^{3+} = Ga, Sc, Al$  формируют значительно более скудный набор фаз, обнаруживая неустойчивость кристаллических структур в присутствии трехвалентных ионов. Анализ фазовых диаграмм металлических ионов, склонных принимать состояния окисления как  $2+$ , так и  $4+$  (например,  $Me = Sn$  и  $Pb$ ), показывают, что стабильные кристаллические фазы формируются в присутствии двухвалентных ионов, усиливая сделанный выше вывод.

Интересно, что  $3d$  ионы с переменной валентностью, такие как  $Me = Fe, Mn, Co$  также показывают явную склонность к формированию боратных фаз в присутствии двухвалентных ионов. Так, железные бораты, содержащие ионы  $Fe^{2+}$  кристаллизуются в фазах людвигит, варвикит, пироборат, ортоборат, тетраборат и только две кристаллические фазы (кальцит и норбергит) формируются в присутствии  $Fe^{3+}$ . Из сравнения кобальт-содержащих боратов становится очевидным высокое предпочтение ионов  $Co^{2+}$  формировать кристаллические фазы (Рисунки 1.5, 6.3). Этот вывод в полной мере подтверждается проведенными исследованиями кобальтовых варвикитов  $Mg_{1-x}Co_xFeBO_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), в которых ионы кобальта изовалентно и изоморфно замещают ионы  $Mg^{2+}$ .

Как отмечалось выше, на сегодняшний день единственным экспериментально подтвержденным боратом, содержащим трехвалентный

кобальт, является людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Отсутствие на фазовой диаграмме кобальтового варвикита со смешанной валентностью  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  подразумевает нестабильность данной фазы в присутствии иона  $\text{Co}^{3+}$ . В то же время, замена иона  $\text{Co}^{3+}$  смесью  $\text{Co}^{2+}/\text{Me}^{z+}$ , где  $z = +4, +5, +6$  и т.д., должна приводить к стабилизации данной структуры. Этот вывод успешно подтверждается экспериментальным наблюдением боратов  $\text{Co}_{3/2}\text{Zr}_{1/2}\text{VO}_4$  и  $\text{Co}_{3/2}\text{Ti}_{1/2}\text{VO}_4$  [242], а также  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ , впервые полученного в рамках данного исследования.





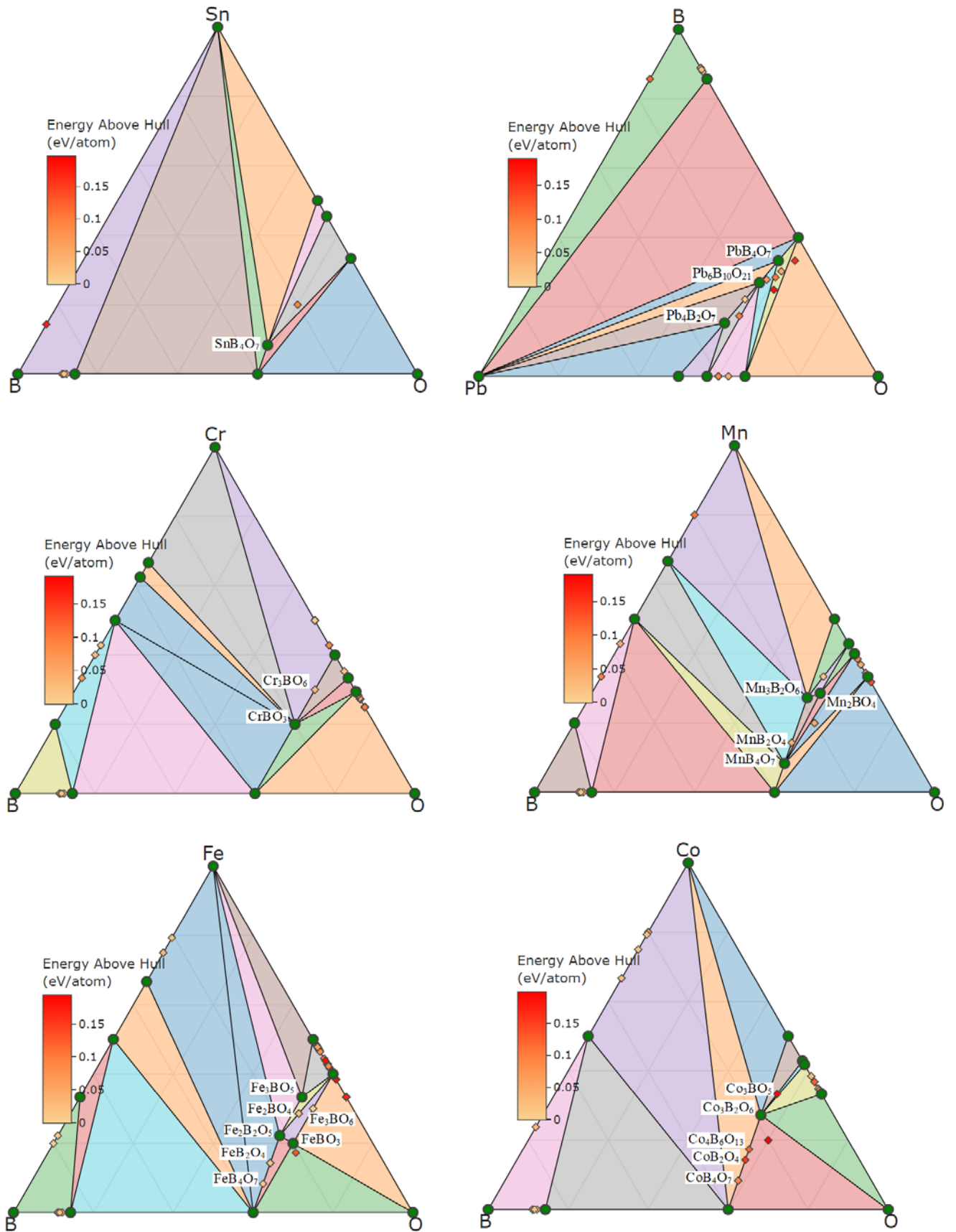


Рисунок 6.3 Фазовые диаграммы в тройных системах Me-B-O, построенные с применением базы данных Materials Project [67].

Третий вывод состоит в том, что эффекты катионного (структурного) упорядочения оказывают прямое и критическое влияние на основное магнитное состояние и температуру магнитного перехода всех исследуемых боратов. Системы, обладающие высокой степенью структурного порядка, демонстрируют дальний магнитный порядок (например,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{GeVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{1.67}\text{Nb}_{0.33}\text{VO}_4$ ). Напротив, структурный беспорядок всегда приводит к подавлению дальнедействующих спиновых корреляций и невозможности установления магнитного порядка. В результате, при низких температурах происходит формирование неупорядоченного спин-стекольного состояния ( $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ ,  $\text{CoMgGaVO}_5$ ,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$   $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

В литературе постулируется утверждение о том, что варвикиты являются природными разупорядоченными объектами (*naturally disorderd system*). При этом, причины катионного беспорядка не обсуждаются. В данном исследовании была предпринята попытка систематизировать имеющиеся и получить новые данные о влиянии атомного катионного порядка на параметры магнитной и электронной структуры варвикитов. Действительно, в подавляющем большинстве гетерометаллических варвикитов при низких температурах происходит переход в трехмерное состояние спинового стекла, являющееся следствием атомного беспорядка. Причина катионного беспорядка в варвикитах, вероятно кроется в кристаллохимических особенностях данного структурного типа и может быть понята в тесной связи с родственными магнитоупорядоченными боратами, такими как людвигиты, пиробораты, халситы и ортопинакиолиты. Все эти структуры принадлежат к семейству боратов «обойного» типа (*wall-paper structure*), особенностью которых заключается распространение структурных мотивов («стенок» или «лент») вдоль короткого кристаллографического направления  $\sim 3 \text{ \AA}$ .

Здесь уместно упомянуть о недавних экспериментах по изучению температурной стабильности людвигита  $\text{Cu}_2\text{FeVO}_5$ , которые показали, что плоскости, сформированные  $\text{V}^{3+}\text{O}_3$  треугольниками и  $\text{Me}^{3+}\text{O}_6$  октаэдрами, проявляют высочайшую температурную стабильность, тогда как плоскости, сформированные двухвалентными катионами ( $\text{Cu}^{2+}$ ), испытывают деградацию

уже при  $T=450^\circ\text{C}$  [161]. При этой температуре происходит отслоение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и перекристаллизация типа  $3\cdot\text{Cu}_2\text{FeVO}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{FeVO}_5 + 6\cdot\text{Cu} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3.5\cdot\text{O}_2\uparrow$  с катионной заменой, когда на месте локализации  $\text{Cu}^{2+}$  индуцируются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , таким образом заполняя пространство между плоскостями трехвалентных катионов. В процессе перекристаллизации структура людвита сохраняется. Из этого экспериментального факта следует крайне важный вывод: плоскости, сформированные трехвалентными катионами  $[\text{V}^{3+}/\text{Me}^{3+}]_\infty$  являются основными структурными мотивами в людвигитах. Аналогичный вывод был сделан в рамках представленной работы в ходе исследования теплового расширения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  (Раздел 3.1.8), которое показало большой положительный эффект в плоскости  $\text{Co}^{2+}\text{O}_6$  октаэдрических слоев (*bc*-плоскость), и аномальное тепловое расширение перпендикулярно им, что связано с жесткостью  $\text{VO}_3$  треугольников.

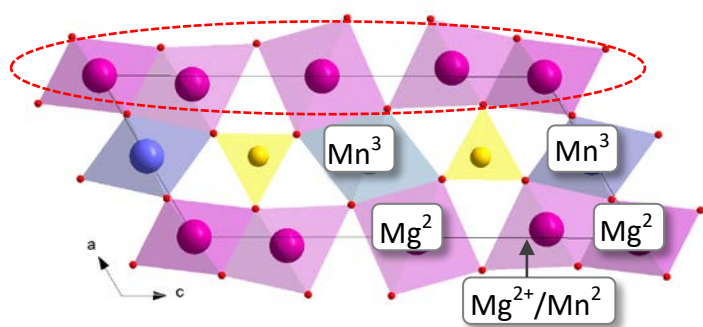
Таким образом, кристаллическую структуру людвитов необходимо рассматривать как квазидвумерную, состоящую из слоев  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]$ , обладающих высокой степенью растяжения, и относительно жестких слоев  $[\text{V}^{3+}\text{O}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]_\infty$ . Этот вывод сильно противоречит общепринятым представлениям о кристаллической структуре боратов «обойного» типа, где полагается что основными структурными мотивами в людвигитах являются «зиг-заговые стенки» (Рисунок 1.26).

Можно ожидать, что в других родственных боратах (варвикитах, пироборатах, халситах и ортопинакиолитах) разделение на плоскости будет также играть определяющую роль в силу того, что наравне с людвигитами бор-кислородные треугольники являются фундаментальными строительными блоками в этих структурах. В процессе синтеза, именно эти анионные группы, их концентрация и температура синтеза, которая влияет на появление полианионных комплексов, определяют свойства будущего кристалла. Таким образом, формируется сильно-связанный анионный каркас, тогда как значительно более мягкие кислородные октаэдры вынуждены «подстраиваться» под него.

Наименьшее расстояние в структурах безводных боратов всегда соответствует  $\text{VO}_3$  группе. Чем меньше ионный радиус металлического иона, т.е.

чем выше его валентное состояние, тем более предпочтительнее для него локализоваться в пространстве между жесткими и маленькими треугольниками, тем самым формируя слои  $[B^{3+}O_3/Me^{3+}O_6]_{\infty}$ . Из этих кристаллохимических соображений следует, что металлические ионы в высшем валентном состоянии ( $Me^{3+}=Co, Fe, Ga, Me^{4+}=Hf, Zr, Sn, Ti, Ge$  и  $Me^{5+}=Nb, Ta$ ) имеют бóльшую вероятность сформировать такие слои. Этот вывод полностью подтверждается успешным синтезом новых синтетических людвигитов  $Co_2FeVO_5$ ,  $Co_{2.5}Me_{0.5}VO_5$  ( $Me=Hf, Zr, Sn, Ti, Ge$ ) [194, 195, 196, A1],  $Cu_2CrVO_5$  [167],  $Ni_5GeB_2O_{10}$  [203], халситов  $Ni_{5.33}Sb_{0.67}B_2O_{10}$  [367],  $Ni_{5.15}Sn_{0.85}B_2O_{10}$  [368],  $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$  [369],  $Mn_{1.81}Mg_{0.19}VO_5$  [302], пинакиолита  $Mg_{1.9}Mn_{1.1}VO_5$  [110],  $Mg_{1.5}Mn_{1.5}VO_5$  [106] и такеучита  $Mg_{1.71}Mn_{1.29}VO_5$  [111] (Рисунки 1.26 и 6.4).

Низкоспиновое состояние ионов  $Co^{3+}$  в  $Co_3VO_5$ , вероятно, также является следствием данных кристаллохимических особенностей. Кислородный октаэдр  $Co^{3+}O_6$ , пытаясь «подстроиться» под жесткие условия, навязанные бор-кислородной группой, вынужден уменьшить свой размер, что соответствует переходу иона  $Co^{3+}$  в состояние с меньшим ионным радиусом (LS состояние).



*Пинакиолит (P)*

[106]

$Mg_{1.5}Mn_{1.5}VO_5$

*Пр.гр.*  $P2_1/m$  (11)

МОНОКЛИН.

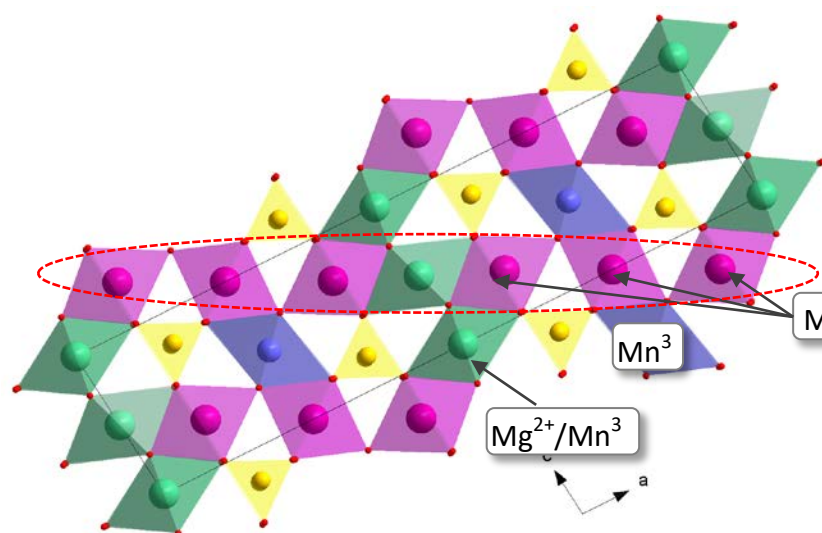
$a = 5.36(5) \text{ \AA}$

$b = 5.98(2) \text{ \AA}$

$c = 12.73(4) \text{ \AA}$

$\beta = 120.5700^\circ$

$V = 351.32(365) \text{ \AA}^3$



Халсит (H) [302]

$Mg_{1.81}Mn_{0.19}BO_5$

$C2/m$

Моноклин.

$a = 21.79(1) \text{ \AA}$

$b = 5.977(5) \text{ \AA}$

$c = 5.341(5) \text{ \AA}$

$\beta = 95.83(5)^\circ$

$V = 692.01(93) \text{ \AA}^3$

Халсит (H) [367]

$Ni_{5.15}Sn_{0.85}B_2O_{10}$

$P2/m$

Моноклин.

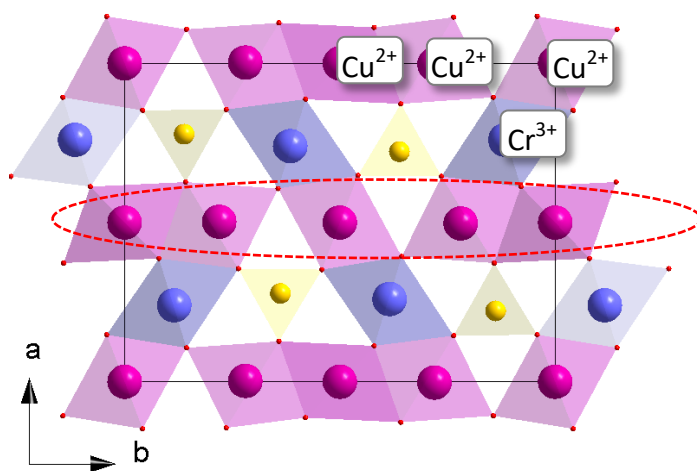
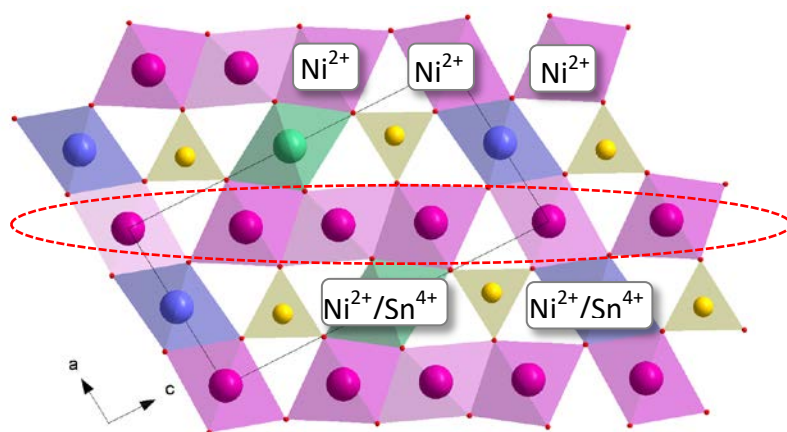
$a = 5.4185 \text{ \AA}$

$b = 3.0504 \text{ \AA}$

$c = 10.6122 \text{ \AA}$

$\beta = 94.7070^\circ$

$V = 174.81 \text{ \AA}^3$



Людвигит (L) [167]

$Cu_2CrBO_5$

Моноклин.

$P2_1/c$

$a = 3.05433(3) \text{ \AA}$

$b = 12.1788(1) \text{ \AA}$

$c = 9.4129(1) \text{ \AA}$

$\beta = 94.5605(6)^\circ$

$V = 349.032(6) \text{ \AA}^3$

Рисунок 6.4 Кристаллические структуры пинакиолита  $Mg_{1.5}Mn_{1.5}BO_5$  (a),

халситов  $\text{Mg}_{1.81}\text{Mn}_{0.19}\text{VO}_5$  (b) и  $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.85}\text{B}_2\text{O}_{10}$  (c), людвигита  $\text{Cu}_2\text{CrVO}_5$  (d). Фиолетовым и синим цветами показаны позиции, результирующая валентность которых  $2+$  и  $3+$ , соответственно. Зеленым цветом показаны позиции, заполнение которых чередуется вдоль  $b$ -оси ( $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ) или занятые смесью ионов ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ). Октаэдрические плоскости  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]$  выделены красной штриховой линией. Слева приведены кристаллографические данные представленных боратов.

Исследование новых многокомпонентных людвигитов  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  и  $\text{CoMgGaVO}_5$  показало, что даже в соединениях, демонстрирующих структурный беспорядок, распределение катионного заряда всегда носит упорядоченный характер. Согласно BVS расчетам, средняя валентность на узлах почти совпадает с ожидаемой:  $\text{M1}(\text{Me}^{2+}) - \text{M2}(\text{Me}^{2+}) - \text{M3}(\text{Me}^{2+}) - \text{M4}(\text{Me}^{3+})$ . В результате формируются октаэдрические слои  $[\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  в  $bc$ -плоскости, чередующиеся со слоями  $(\text{V}^{3+}\text{O}_3)/(\text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}\text{O}_6)$ . Эта тенденция хорошо прослеживается в замещенных оксиборатах  $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{VO}_4$  и  $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x\text{VO}_5$  при переходе от варвикитной к людвигитной фазе через промежуточные структуры ортопинакиолита и халсита [302].

Введение эмпирического параметра  $q$  (уравнение 3.1) позволило объяснить зарядовое распределение в исследуемых боратах. Для людвигита, так же как для пиробората, халсита и ортопинакиолита эмпирический параметр  $q=1$ . Именно равная концентрация двух и трехвалентных катионов допускает формирование плоскостей с пространственно разделенным зарядом. В поддержку этого эмпирического вывода следует отнести анализ матриц заполнения  $3d$  состояний ионов кобальта в кристалле  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , выполненный в рамках DFT+U теоретического расчета, где было показано, что зарядовое упорядочение типа  $\text{Co1}(3d^7)\text{-Co2}(3d^7)\text{-Co3}(3d^7)\text{-Co4}(3d^6)$  не зависит от спинового состояния иона  $\text{Co}^{3+}$  и магнитного состояния системы (ферро или ферримагнитная спиновая конфигурация). Зарядовая диспропорция определяется особенностями

кристаллической структуры. *Ab-initio* расчет полной энергии системы  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  сделанный с использованием теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента (DFT+GGA) обнаружил, что при замещении иона  $\text{Co}^{3+}$  ионом  $\text{Fe}^{3+}$  по-прежнему наименьшей энергии соответствует упорядоченная модель катионного и зарядового распределения  $\text{Co1}(3d^7)\text{-Co2}(3d^7)\text{-Co}(3d^7)\text{-Fe4}(3d^5)$ . Откуда можно заключить, что зарядовое упорядочение в людовгитах «навязано» кристаллической решеткой.

Эта ситуация сильно отличается от варвикита, где параметр  $q=1/2 \neq 1$ , не позволяя сконструировать подобные плоскости. Тем не менее, стремление трехвалентных металлических ионов локализоваться вблизи бор-кислородных треугольников и, тем самым, упорядочить локальные и пространственные искажения приводит к сильной конкуренции разновалентных катионов на одном и том же узле. В результате, средняя валентность на узлах становится почти одинаковой: например  $\text{M1:M2}=\text{Me}^{2.57+}:\text{Me}^{2.41+}$  ( $\text{MgFeVO}_4$ ) и  $\text{Me}^{2.44+}:\text{Me}^{2.54+}$  ( $\text{CoFeVO}_4$ ),  $\text{Me}^{2.44+}:\text{Me}^{2.54+}$  ( $\text{MnFeVO}_4$ ) [A21, A22]. Формируются смешанно-катионные плоскости, возникает катионный беспорядок.

Упорядоченное распределение заряда и, соответственно, катионный порядок в варвикитах могут возникнуть если энергия одного из октаэдрических узлов будет значительно отличаться от другого, например, за счет понижения локальной симметрии. Согласно теореме Яна-Теллера, симметричное окружение иона в кристалле с вырожденным основным состоянием не обладает минимумом энергии, всегда существуют искажения, которые снимают это вырождение и уменьшают полную энергию. Для ионов, обладающих невырожденным  $e_g$  или  $t_{2g}$  уровнем эффекты беспорядка ожидаются наибольшими ( $\text{CoFeVO}_4$ ,  $\text{MnFeVO}_4$  [A18, A21, A22],  $\text{ZnFeVO}_4$  [241]).

Наоборот, наиболее сильная электрон-фононная связь ожидается в присутствии активных  $t_{2g}$  и  $e_g$  орбиталей, которыми обладают высокоспиновые ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  (экстра электрон на  $t_{2g}$ - орбитали) и  $\text{Mn}^{3+}$  (на  $e_g$  – орбитали) и  $\text{V}^{3+}$  (дырка на  $e_g$  – орбитали) (Таблица 6.2). В случае дважды вырожденного уровня с одним электроном или дыркой на нем (например высокоспиновые  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ ),

который расщепляется одним типом искажения, например, тетрагональным, энергия записывается в виде

$$E_{JT} = \pm g|\delta| + \frac{B\delta^2}{2}, \quad (6.1)$$

где первый член описывает расщепление  $e_g$  уровней с искажением  $\delta$  (подобно зеемановскому расщеплению в случае магнитного поля) и второй член соответствует упругой энергии. Ян-теллеровское искажение в одном узле вызывает деформацию в кристалле, которая является дальнедействующей (затухающей пропорционально  $\sim 1/r^3$ ) и может иметь разные знаки в зависимости от направления ( $\delta$ ). Такое локальное напряжение будет ощущаться другими ян-теллеровскими ионами и если концентрация таких центров будет велика, например, благодаря замещению или температуре, то электрон-фононный механизм взаимодействия приведет к коллективному искажению решетки и понижению симметрии кристалла.

То есть, орбитальное упорядочение является одновременно упорядочением искажений решетки и должно сопровождаться структурным фазовым переходом. Кооперативный ян-теллеровский переход и соответствующий ему структурный фазовый переход не могут существовать друг без друга. Примерами этого являются гомометаллические варвикиты  $Mn_2VO_4$  и  $Fe_2VO_4$  и, возможно  $V_2VO_4$ , который обнаруживает признаки структурных переходов, типы которых до конца не изучены [56].

Активные  $e_g$ -орбитали сильно связаны с решеткой и орбитальное упорядочение, сопровождаемое ян-теллеровским искажением координационного октаэдра, возникает при температурах гораздо более высоких, чем магнитное упорядочение. Как показано в настоящей работе, орбитальное упорядочение ионов  $Mn^{3+}$  и кооперативный эффект Яна-Теллера, приводящий к понижению кристаллической симметрии  $Mn_2VO_4$  присутствует до температур  $\sim 1000$  К, тогда как магнитный переход происходит при  $T_N = 26$  К (§5.3). Для  $t_{2g}$  – систем, в которых ян-теллеровское расщепление и расщепление кристаллического поля слабее, чем в соединениях с  $e_g$ -орбиталями, зарядовый и магнитный порядки



могут устанавливаться в пределах одного температурного интервала ( $T_{CO} \approx T_N$ ). Прототипами таких систем являются варвикиты  $Fe_2VO_4$  [216,217] и  $V_2VO_4$  [56], показывающие магнитные и структурные переходы в интервале температур 100-300 К.

Низкоспиновое состояние иона  $Co^{3+}$  предотвращает упорядочение за счет орбитального механизма. Вероятно, это именно тот случай, с которым мы сталкиваемся при изучении кобальтового людвигита  $Co_3VO_5$  (Раздел 3.1.8). Кроссовер спиновых состояний происходит при достаточно высоких температурах ( $T_S = 500$  К), и хотя орбитальное упорядочение связано со смещениями решетки, квантовые эффекты существующие для спинового случая, могут быть подавлены «тяжелой» решеткой для орбитального. Тем не менее, для систем на основе  $Co^{2+}$  орбитальный угловой момент не полностью заморожен для  $t_{2g}$ -электронов, что приводит к эффектам, связанным со спин-орбитальной связью (сильная магнитная анизотропия). Таким образом, заполнение и упорядочение различных орбиталей ионов переходных металлов в значительной степени определяет физические свойства варвикитов и людвигитов и является источником важных различий в электронном и магнитном поведении.

Таблица 6.2 Электронная конфигурация и спиновый момент ионов переходных металлов.

	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Mn^{3+}$	$V^{2+}$	$V^{3+}$	$Co^{2+}$	$Co^{3+}_{HS}$	$Co^{3+}_{LS}$
эл.	$d^6$	$d^5$	$d^5$	$d^4$	$d^3$	$d^2$	$d^7$	$d^6$	$d^6$
конфиг.	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^0$
$S$	2	5/2	5/2	2	3/2	1	3/2	2	0

Помимо электрон-фононного (или ян-теллеровского) механизма межузельного взаимодействия существует и электронный механизм, также приводящий к зарядовому упорядочению. В  $Fe_2VO_4$  зарядовое упорядочение типа  $2 \cdot Fe^{2.5+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{3+}$  преимущественно связано с электростатическим

отталкиванием на узле. Уменьшение полной энергии системы за счет выигрыша в электростатической энергии, который возникает в результате наличия как можно меньшего числа ближайших соседей, обладающих одинаковым зарядом, требует строгого чередования зарядов вдоль  $a$ -оси внутри каждой цепочки и появления «упорядоченных цепочек» в качестве основной единицы зарядового порядка, что согласуется с корреляциями в флуктуационном режиме [216, 217]. Фрустрации электростатического взаимодействия между любыми двумя цепочками, не принадлежащими одной и той же подрешетке, снимаются. Невозможность создать пространственно разделенные плоскости с целочисленным зарядом, как в людвигитах, приводит к тому, что в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  возникает уникальное для оксиборатов перераспределение зарядовых состояний. Структурный мотив M2-M1-M1-M2 разбивается на две подрешетки, смещенные друг от друга на  $a/2$  (1.6 Å): одна подрешетка состоит из цепочек ионов Fe1, Fe3, Fe5, Fe7 с локализованным зарядом ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), а другая из цепочек Fe2, Fe4, Fe6, Fe8 с делокализованным зарядом  $\text{Fe}^{2.5+}$  (Рисунок 6.5). В результате зарядового перераспределения формируются чередующиеся плоскости с металлическими ионами в локализованных и делокализованных электронных состояниях, т.е. плоскости, где каждый из узлов решетки занят ионами  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2.5+}$ , соответственно. Экспериментальное подтверждение такого зарядового упорядочения получено в работах по синхротронной дифракции и мессбауэровской спектроскопии [210, 211, 216, 217, 225].

Упорядочение сопровождается структурным переходом из ромбической в моноклинную фазу при  $T_{\text{CO}}=340$  К и проявляется в аномалиях электросопротивления и изменении энергии активации (раздел 1.5.2 [216, 217]).

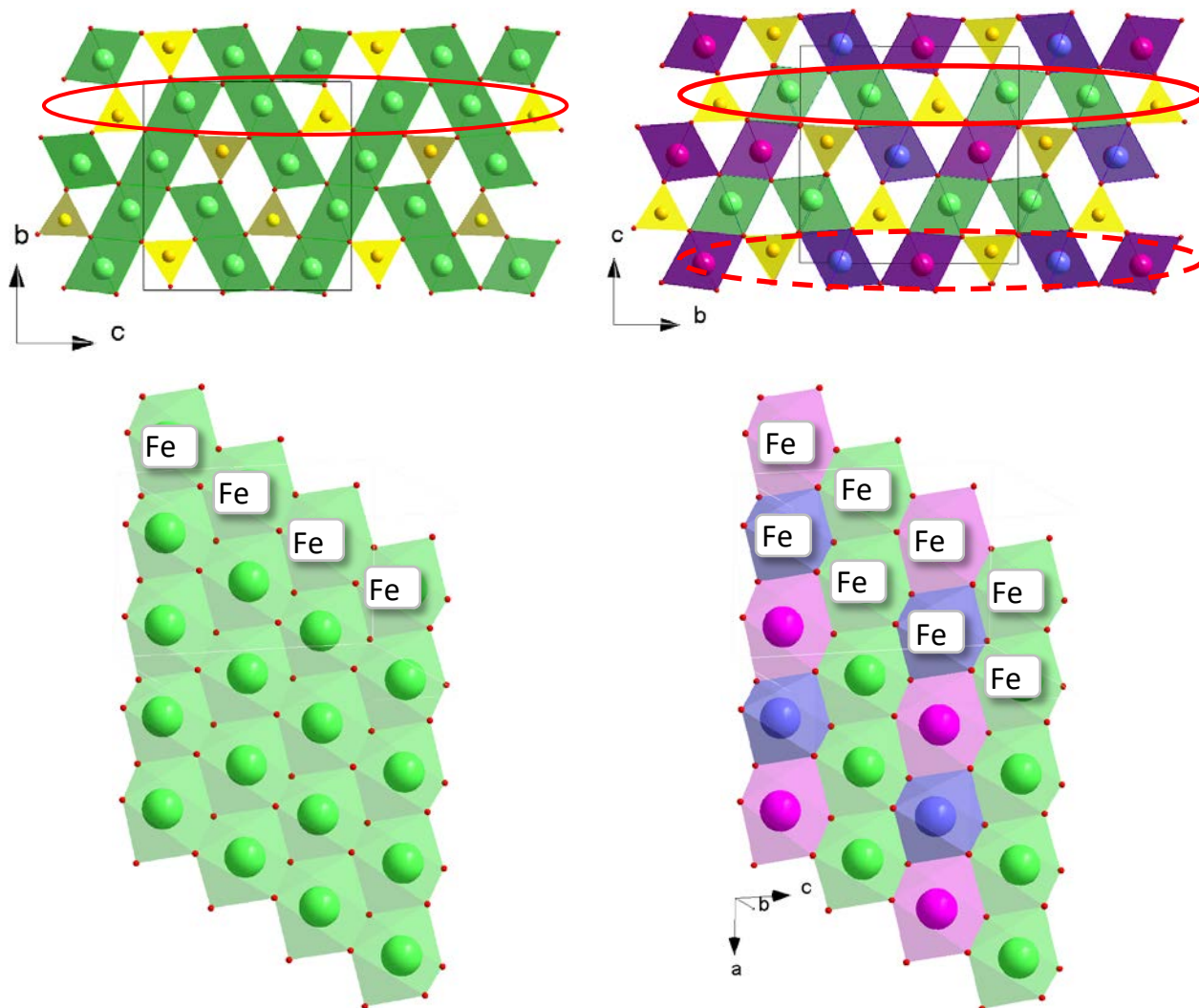


Рисунок 6.5. Распределение заряда по неэквивалентным позициям в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  при  $T > T_{\text{CO}}$  (слева) и при  $T < T_{\text{CO}}$  (справа) [216]. Октаэдрические позиции заняты ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2.5+}$  показаны фиолетовым, синим и зеленым цветами, соответственно. Плоскости с целочисленным валентным состоянием и смешанной валентностью Fe обозначены пунктирной и сплошной линиями, соответственно.

При температурах  $T > T_{\text{CO}}$  позиции M1 и M2, занятые ионами  $\text{Fe}^{2.5+}$ , характеризуются локальными октаэдрическими искажениями одного порядка величины в терминах главной компоненты тензора ГЭП  $V_{zz}(1) \approx V_{zz}(2) = 0.12 \pm 0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Деформация координационных октаэдров определяется удлинением вдоль  $a$ -оси. Большие сдвиги кислородных атомов вдоль  $a$ -оси ( $\delta > 0.2 \text{ \AA}$ ), сопровождающие зарядовое упорядочение, влияют на искажения

координационных октаэдров. В зарядово-упорядоченном состоянии это искажение уменьшается для позиций, занятых ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , но увеличивается для позиций  $\text{Fe}^{2+}$ , что согласуется с дополнительным электроном, занимающим  $d_{xy}$ -орбиталь с лепестками ||  $a$ -оси. При  $T < T_{\text{CO}}$  возникает заметное различие между узлами решетки:  $V_{zz} = 0.02 \pm 0.01$  и  $0.20 \pm 0.01 \text{e}/\text{\AA}^3$ , для узлов занятых ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно. Поскольку такое искажение снимает вырождение  $t_{2g}$ -орбиталей, выигрыш в энергии, связанный с эффектом Яна-Теллера, вероятно, способствует общему выигрышу в энергии зарядовой локализации. Таким образом, зарядовое упорядочение в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  не полностью определяется электростатическими взаимодействиями между носителями, хотя одного последнего, по-видимому, достаточно для установления CO, как показывают расчеты GGA+U с фиксированными положениями атомов [216]. Это иллюстрирует актуальность эффектов электрон-фононной связи в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , которые, вероятно, распространяются на варвикитное семейство в целом.

Наличие делокализованных электронных состояний в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  приводит к появлению электронной проводимости при конечной температуре. Соединение является полупроводником с диэлектрической щелью  $E_g = 2E_a = 0.7 \text{eV}$  [209]. Тогда как  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  проявляет диэлектрические свойства даже при высоких температурах ( $T > 300 \text{K}$ ).

В отличие от «классических» варвикитов  $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$ , соединения с гетеровалентным замещением типа  $\text{Me}_{1.5}^{2+}\text{Me}_{0.5}^{4+}\text{VO}_4$  или  $\text{Me}_{1.67}^{2+}\text{Me}_{0.33}^{5+}\text{VO}_4$  обладают потенциалом для катионного упорядочения за счет разницы в степени окисления между ионами  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Me}^{4+}/\text{Me}^{5+}$  (Таблица 1.23). Эти соединения изначально демонстрируют разницу в величинах октаэдрических искажений на узлах, занятых разновалентными ионами. Например, для  $\text{Co}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{VO}_4$   $V_{zz}(\text{Co}/\text{Zr}) = 0.06 \text{e}/\text{\AA}^3$  и  $V_{zz}(\text{Co}) = 0.13 \text{e}/\text{\AA}^3$  [242], для  $\text{Mg}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$   $V_{zz}(\text{Nb}) = 0.08 \text{e}/\text{\AA}^3$  и  $V_{zz}(\text{Mg}) = 0.14 \text{e}/\text{\AA}^3$  [244]. Следуя сделанному выше предположению о том, что магнитный порядок является следствием зарядового порядка, и, следовательно, катионного, можно ожидать существования дальнего магнитного порядка в гетерометаллических варвикитах, содержащих четырех- и пятивалентные ионы.

Полученный нами новый гетерометаллический варвикит  $\text{Co}_{1.67}\text{Nb}_{0.33}\text{VO}_4$  в полной мере подтверждает это. Ферромагнитное основное состояние достигается через последовательность магнитных переходов из парамагнитного в антиферромагнитное при  $T_{N1}=27$  К и далее при  $T_2=14$  К через спин-ориентационный переход. Экспериментально формирование антиферромагнитного состояния проявляется в термодинамических свойствах в виде характерной аномалии  $\lambda$ -типа на температурной зависимости теплоемкости  $C_p$ . Заметим, что главной характеристикой материала является структурный порядок, когда ионы замещения локализуются в одной из двух кристаллографических позиций (M1). Таким образом, экспериментально доказано, что наравне с людвигитами в варвикитах структурный порядок индуцирует магнитный.

Изучение людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  сыграло важную роль в понимании магнетизма кобальтовых боратов. Каркасный характер кристаллической структуры этого материала правильно отражает не только анизотропию теплового расширения, но и объясняет особенности магнитного поведения. Так, представление  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в виде квази-двумерной структуры, состоящей из магнитных слоев  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , разделенных прослойкой  $[\text{V}^{3+}\text{O}_3, \text{Co}^{3+}\text{O}_6]_\infty$ , предполагает, что в присутствии немагнитного иона LS  $\text{Co}^{3+}$  ( $J_{\text{Co-O-M4-O-Co}}$ ) дальний магнитный порядок при конечных температурах может быть достигнут через  $\text{VO}_3$ -группы ( $J_{\text{Co-(VO}_3\text{)}^{3-}\text{-Co}}$ ). Предложенная магнитная структура поддерживается экспериментальными данными по нейтронной дифракции при низких температурах [142]. Заметим, что совокупность магнитных взаимодействий в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  принципиально не отличается от пиробората  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ , в котором те же магнитные слои  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  разделены треугольниками  $\text{VO}_3$ , конденсированными в пиро группы  $[\text{V}_2\text{O}_5]$ . В результате, в обоих соединениях происходит антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов  $\text{Co}^{2+}$  вблизи одной и той же температуры  $T_N=45$  К в  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $T_N=43$  К в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  с той разницей, что в первом происходит полная компенсация, а во втором – частичная компенсация магнитных моментов. (Аналогичный вывод можно сделать из сравнения магнитного поведения пиробората  $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$  ( $T_N=70$  К) [50] и людвигита  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  ( $T_{N1}=112$  К,  $T_{N2}=70$  К) [113]). Установление дальнего

магнитного порядка проявляется  $\lambda$ -аномалией на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  в обоих случаях. Сильная магнитная анизотропия, присущая этим боратам, приводит к тому, что при низких температурах магнитная подсистема  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$  испытывает спин-флоп превращение в достаточно сильном магнитном поле ( $H_{sf}=75$  kOe). В  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ферромагнитный порядок, поддерживаемый магнитокристаллической анизотропией, вызывает ориентацию магнитных моментов вдоль  $b$ -оси и открытие петли гистерезиса при  $T < T_N$ .

Магнитное поведение кобальтовых боратов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , принадлежащих различным структурным типам, но обладающими общими кристаллохимическими особенностями, приводит к выводу о том, что  $\text{VO}_3$ -группа является эффективным путем обмена наравне с металлическим узлом. Формирование дальнего магнитного порядка происходит даже в присутствии изолированных ионов  $\text{Co}^{2+}$  (тетраборате  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  [71]) или изолированных кластеров  $\text{Co}_4\text{O}_{13}$  (метаборат  $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  [74]), в которых взаимодействие осуществляется через разреженную сеть бор-кислородных треугольников или тетрадров. Теоретическая поддержка этого результата получена через *ab-initio* расчет электронной структуры и порядков связи в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . В людвигитах межслоевые взаимодействия обеспечиваются ковалентным характером связей В-О (расчитанный порядок связи 0.86–1.10  $e$ ). Магнитные связи через анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  (0.34-0.39  $e$ ) имеют порядки связей, сравнимые с таковыми через независимые кислородные атомы (0.44-0.49  $e$ ). Поэтому, обмен электронами через  $(\text{VO}_3)^{3-}$  следует рассматривать как эффективный путь в установлении дальнего магнитного порядка в боратах. Кроме того, электроотрицательность металлического иона в позиции М4 может существенно влиять на химическую связь между слоями, открывая возможность управления этой связью путем замены иона на этом узле. Так, на примере  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  показано, что межслоевые взаимодействия усиливаются в присутствии атомов Ge, которые проявляют сильную  $\text{Ge}(4s,p)\text{-O}(2p)$  гибридизацию.

При замещении магнито инертного иона LS  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ,  $0.0 < x \leq 1.0$ ) и  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co}_{2.5}\text{Me}_{0.5}\text{VO}_5$  Me =  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) происходит

перестройка немагнитного слоя таким образом, что октаэдрический узел M4 становится магнито-активным и участвует в организации основного обменного взаимодействия. Межслоевой обмен через узел M4 ( $J_{Co-O-M4-O-Co}$ ) гораздо сильнее, чем через  $(VO_3)^{3-}$  анион ( $J_{Co-(VO_3)^{3-}-Co}$ ) и 3D магнитный порядок устанавливается при более высоких температурах. Это объясняет повышение температуры магнитного фазового перехода в  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$  (антиферромагнитный,  $T_{N1} = 84$  К),  $Co_{2.25}Fe_{0.75}VO_5$  и  $Co_2FeVO_5$  (антиферромагнитный,  $T_{N1} = 110$  К) по сравнению с  $Co_3VO_5$  (ферримагнитный,  $T_N = 43$  К). Различие в температурах двух магнитных переходов  $T_{N1}$  и  $T_2$  в замещенных людовгитах отражает иерархию обменных взаимодействий.

Форма и направление элементарно-селективных петель гистерезиса, полученных при измерении спектров XMCD на  $K$ -краях Co и Fe в монокристалле  $Co_2FeVO_5$ , укладываются в представление о квази двумерной магнитной структуре людовгитов. XMCD петли гистерезиса сохраняют разнонаправленный характер в широком температурном интервале  $T < T_{N1}$  и отражают сильную антиферромагнитную связь между подсистемами  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , которая устанавливается сразу после магнитного перехода и сохраняется до температуры жидкого гелия. При отсутствии прямых данных о магнитной структуре  $Co_2FeVO_5$  происхождение этой связи можно установить, опираясь на структурные и кристалло-химические соображения. Полученный экспериментальный факт может быть интерпретирован следующим образом: магнитные слои  $Co^{2+}$  связываются ферромагнитно посредством антиферромагнитной связи через промежуточный ион  $Fe^{3+}$  (узел M4), заставляя магнитные моменты последнего ориентироваться антипараллельно магнитному моменту подрешетки  $Co^{2+}$ . В ранних исследованиях  $Co_2FeVO_5$  магнитный переход при  $T_{N1}$  был приписан антиферромагнитному упорядочению ионов  $Fe^{3+}$  [150]. В интервале  $70 < T < T_{N1}$  магнитная подрешетка  $Co^{2+}$  предполагалась парамагнитной и спин-поляризованной. Низкотемпературный переход вблизи 70 К связывался с замораживанием моментов  $Co^{2+}$  и переходом системы в состояние спинового стекла.

Полученные нами результаты синхротронных исследований указывают на участие магнитной подрешетки  $\text{Co}^{2+}$  в антиферромагнитном взаимодействии в всем температурном интервале  $T < T_{N1}$  и требуют пересмотра представлений о магнитных взаимодействиях в людвигитах. Переход при  $T_{N1}$  необходимо трактовать как формирование 3D антиферромагнитного порядка, что подтверждается исследованиями термодинамических свойств [150].

Заметим, что представление магнитной структуры людвигитов в виде магнитных слоев  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$ , взаимодействующих через промежуточные группы ( $\text{B}^{3+}\text{O}_3$ ) и ( $\text{M4}^+\text{O}_6$ ), отличается от представлений спиновых лестниц, которое ранее активно использовалось в литературе [141, 142, 150, 179]. Предложенный нами подход дает сценарий магнитных взаимодействий, хорошо совместимый с экспериментально наблюдаемым магнитным поведением кобальтовых людвигитов. Это позволило впервые систематизировать имеющиеся магнитные данные и построить магнитную фазовую диаграмму людвигитов (Рисунок 3.65). В рамках предложенного подхода удалось объяснить наблюдаемые магнитные превращения и обнаружить уникальную возможность управления магнитным состоянием и температурой магнитного фазового перехода за счет вариации содержания магнито-активного иона на узле M4.

Очевидно, что общими структурными особенностями в исследуемых кобальтовых боратах являются бор-кислородные треугольники и кислородные октаэдры, окружающие ионы  $\text{Co}^{2+}$ . В варвикитах, людвигитах и пироборатах октаэдры (в пределах одной кристаллографической позиции) соединяются по ребру, формируя магнитные цепочки вдоль короткого кристаллографического направления  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Таким образом, возникает условие для появления  $90^\circ$  косвенного обмена между ближайшими соседями  $J_{\text{Co-O-Co}}$ . Расчеты обменных взаимодействий в людвигитах и варвикитах показали, что интегралы обмена  $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{O}^{2+}$  -  $\text{Co}^{2+}$  являются величинами одного порядка  $J_{\text{Co-O-Co}} \approx +4 \text{ K}$  и носят ферромагнитный характер (ферромагнитная цепочка). В результате, основным мотивом магнитных структур изученных боратов является магнитная цепочка, построенная из октаэдров, соединенных по ребру (Рисунок 6.6а).



Из анализа ближайшего атомного окружения варвикитов следует большое предпочтение для узла М1 быть заполненным ионами  $Me^{3+}$  (Таблица 1.24, раздел 5.2.1.). Это подтверждается расчетом валентных состояний методом BVS в  $Co_{1.67}Nb_{0.33}VO_4$  и  $MgFeVO_4$  и измерением мессбауэровских спектров в последнем. Эффективный заряд на узле М1 равен +2.7 и имеет зарядовое сродство с бором  $B^{3+}$ . Такой же вывод был сделан в работе [370] при расчете полной энергии системы  $MgTiVO_4$  для различных моделей заполнения металлических узлов ионами  $Mg^{2+}$  и  $Ti^{3+}$ . В расчете применен расширенный метод Хюккеля. В варвиките  $MgTiVO_4$  магнитоактивные ионы титана  $Ti^{3+}$  в октаэдрическом окружении обладают двумя вырожденными  $t_{2g}$  орбиталями. Один электрон на этих орбиталях обеспечивает магнитное взаимодействие вдоль цепочки. Были рассмотрены следующие модели заполнения ряда М2-М1-М1-М2: Mg-Ti-Ti-Mg, Ti-Ti-Mg-Mg, Ti-Mg-Ti-Mg, Ti-Mg-Mg-Ti, Mg-Mg-Ti-Mg. Установлено, что во-первых, наиболее энергетически выгодным является катионное распределение Mg-Ti-Ti-Mg с ионами  $Me^{3+}$ , занимающими позицию М1 и ионами  $Me^{2+}$  позицию М2. Во-вторых, существует корреляция полной энергии системы и межионного расстояния Ti-Ti: наименьшей энергии соответствует минимальное межионное расстояние  $Me^{3+}-Me^{3+}$ . Следующим по энергии идет распределение Ti-Ti-Mg-Mg, т.е. стабилизируется прямое взаимодействие Ti-Ti.

Отсюда следуют важные выводы касательно катионного беспорядка в варвикитах. Факторы заполнения неэквивалентных узлов в гетерометаллических варвикитах показывают инверсию на узле на уровне 20-30% (таблица 1.24), что соответствует статистическому распределению двух и трехвалентных ионов по энергетическим состояниям, определенным выше. Согласно расчетам, в варвикитной структуре узел М1 всегда будет преимущественно занят ионами  $Me^{3+}$  и, следовательно, является эквивалентом узла М4 в людвигитах.

Возвращаясь к топологии магнитных взаимодействий в боратах, заметим, что переход от одномерного к трехмерному магнетизму происходит через обменные взаимодействия следующие за ближайшими. В людвигитах и пироборатах цепочки объединяются в плоскости  $[Co^{2+}O_6]_{\infty}$ , формируя квази-

двумерные структуры связанные друг с другом через бор-кислородную группу ( $J_{Co-(BO_3)^{3-}-Co}$ ) и промежуточный металлический узел ( $J_{Co-O-M_4-O-Co}$ ). В варвикитах, отсутствие плоскостей приводит к тому, что магнитные цепочки  $M_2O_6$ , соединяются в трехмерный каркас посредством супер-суперобменных взаимодействий через  $BO_3$  группу ( $J_{M_2-(BO_3)^{3-}-M_2}$ ) и промежуточный узел  $M1$  ( $J_{M_2-O-M_1-O-M_2}$ ). В этом заключается фундаментальное различие магнитных структур рассмотренных боратов, в которых магнитоактивные ионы формируют каркасы разной размерности: цепочки в варвикитах и двумерные плоскости в людвигитах/пироборатах (Рисунок 6.6(b)-(d)).

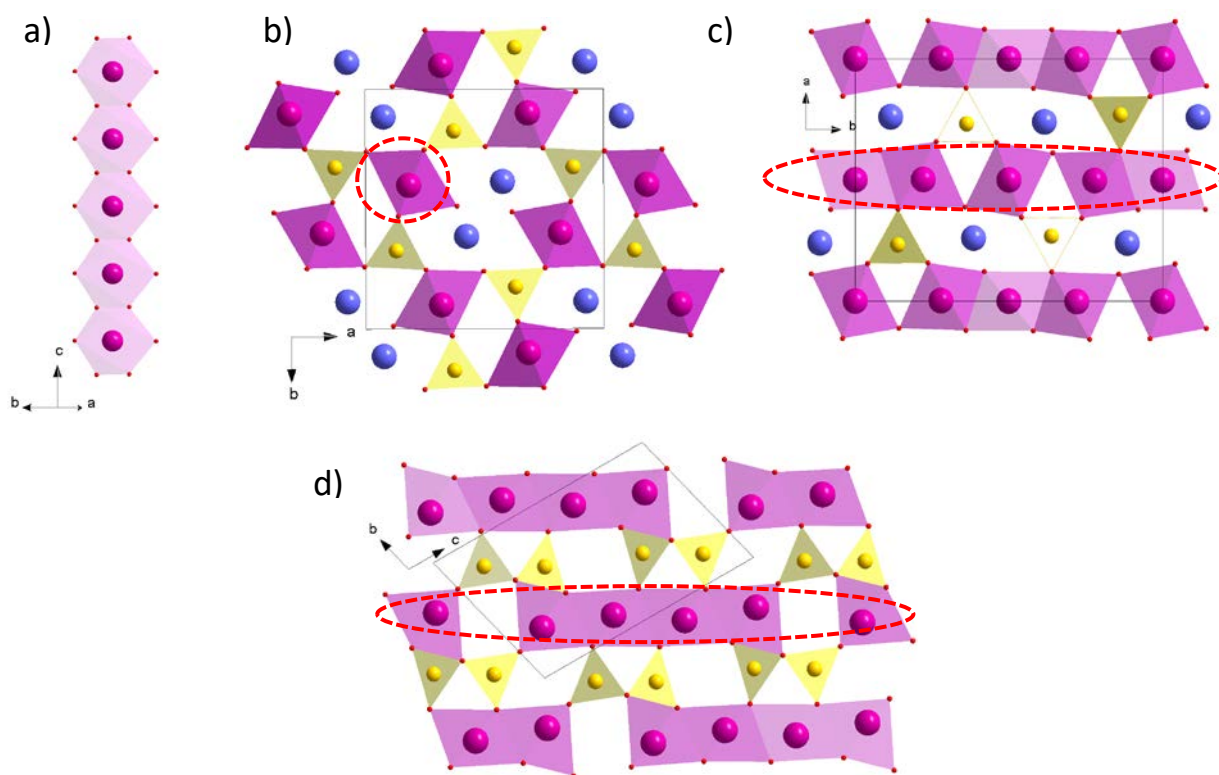


Рисунок 6.6 Магнитная цепочка, построенная из октаэдров соединенных по ребру как основной мотив магнитных структур боратов (a). Каркасы разной размерности, формирующие магнитные структуры в варвикитах (b), людвигитах (c) и пироборатах (d) показаны штриховой линией. Фиолетовым обозначены узлы локализации двухвалентных металлических ионов. Связь между подструктурами осуществляется через  $BO_3$  группы (желтые треугольники) и металлические узлы (синие сферы).

Проводя аналогию между людвигитами и варвикитами, можно заметить, что в отсутствие взаимодействий через узел M1 (например, если этот узел занят магнито неактивным или немагнитным ионом) магнитная структура представлена изолированными цепочками октаэдров  $M_2O_6$ , связанными через  $VO_3$  группы вершинными атомами кислорода. Кратчайшее расстояние между магнитными ионами в соседних цепочках составляет  $\sim 4.8 \text{ \AA}$  и близко к таковому в людвигитах и пироборатах. Появление магнитоактивного иона на узле M1 создает гораздо более эффективный путь обменного магнитного взаимодействия и приведет к установлению магнитного порядка при более высоких температурах.

В идеальном кристалле варвикита, обладающем катионным и зарядовым упорядочением, узел M2 занят двухвалентным ионом и взаимодействие  $J_{M_2-O-M_1-O-M_2}$ , отвечающее за установление дальнего магнитного порядка, включает перекрытие орбиталей ионов  $Co^{2+}$  с орбиталями  $O^{2-}$ , давая наиболее сильную  $125^\circ$  связь M2-O-M1, которая по правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона антиферромагнитна. Таким образом, в варвикитах магнитные цепочки  $Co^{2+}O_6$  в позиции M2 играют ту же роль в формировании магнитного порядка, что и плоскости  $[Co^{2+}O_6]_\infty$  в людвигитах.

Эти общие особенности формирования основного магнитного состояния прослеживаются при сравнении магнитного поведения варвикита  $Co_{1.67}Nb_{0.33}VO_4$  и людвигитов  $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$  и  $Co_2FeVO_5$ , характеристикой которых является структурный порядок. Основное магнитное состояние этих боратов достигается через магнитные трансформации: по мере охлаждения формируется дальний антиферромагнитный порядок  $T_{N1}$ , который проявляется на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  аномалией  $\lambda$ -типа, но практически неразличим на кривых намагничивания. Слабоинтенсивный максимум «прячется» на фоне растущего ферромагнитного вклада и лучше виден при измерениях в направлении трудной оси. Спин-ориентационный переход в ферромагнитное состояние сопровождается резким скачком магнитного момента вблизи  $T_2$  и сдвинут относительно первого перехода в область низких температур. Полагая, что температура магнитного перехода отражает масштаб обменных взаимодействий,

разность в температурах перехода указывает на иерархию магнитных взаимодействий в людвигитах  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  и варвиките  $\text{Co}_{1.67}\text{Nb}_{0.33}\text{VO}_4$ . Примечательно, что величина сдвига в обоих структурных типах одинакова и составляет  $T_2/T_{N1} \sim 0.6$  в поле  $H = 50$  кОе.

Таким образом, в двух родственных боратах обнаруживается глубинная общность механизмов формирования основного магнитного состояния, которая заключается в наличии зарядового и катионного упорядочений, а также общих структурных особенностях, заключающихся в присутствии  $(\text{VO}_3)^{3-}$  анионов, участвующих в электронном обмене между магнитными подсистемами  $\text{Co}^{2+}$ . В подтверждение высказанных предположений, требуется измерение магнитной структуры  $\text{Co}_{1.67}\text{Nb}_{0.33}\text{VO}_4$  нейтронными методами, а также теоретический расчет зонной структуры данного материала.

Следуя сделанному выше предположению, концентрация магнитных ионов в цепочках  $\text{M}_2\text{O}_6$  в варвикитах и плоскостях  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  в людвигитах и пироборатах должна играть ключевую роль в формировании магнитного порядка. Заполнение узла M2 немагнитным  $\text{Mg}^{2+}$  в смешанных варвикитах  $\text{MgFeVO}_4$ ,  $\text{MgVVO}_4$ ,  $\text{MgCrVO}_4$  должно вызывать подавление дальнедействующих магнитных корреляций и в предельном случае невозможность формирования упорядоченного магнитного состояния, например в  $\text{MgTiVO}_4$ , который не обнаруживает магнитного перехода вплоть до температур  $\sim 1.4$  К [254]. Аналогичное сосуществование магнитного разбавления и отсутствия дальнего магнитного порядка наблюдается в катионно неупорядоченных пироборате  $\text{MgMnV}_2\text{O}_5$  [51] и людвигите  $\text{CoMgGaVO}_5$  [A11], в которых концентрация немагнитных ионов в плоскости  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  достигает 50 % и 30 %, соответственно. В результате, первый остается магнито неупорядоченным до 1.8 К [51], второй показывает переход в состояние спинового стекла при температуре  $T_{SG}=25$  К, которая является наименьшей среди изученных кобальтовых людвигитов.

Как было установлено выше, упорядочение катионов по неэквивалентным узлам решетки оказывает критическое влияние на основное магнитное состояние боратов. Катионный беспорядок почти всегда подавляет дальний магнитный

порядок, но открывает путь к наблюдению низкоразмерного магнетизма. Имея в своей основе цепочки магнитных атомов, исследуемые бораты проявляют свойства квази 1D магнетиков при температурах, соизмеримых с масштабом межцепочечных взаимодействий.

Низкоразмерный магнетизм проявляется в присутствии магнитных фрустраций, которые, в свою очередь, могут быть следствием как катионного беспорядка, когда потенциальный рельеф обменных взаимодействий приобретает случайный характер по знаку и по величине, так и геометрического расположения магнитных ионов, связанных антиферромагнитным взаимодействием. Обе причины магнитных фрустраций имеют место в неупорядоченных боратах.

Наиболее ярко квази 1D магнетизм обнаруживается в структурно неупорядоченных варвикитах, где магнитные цепочки формируют каркас магнитной структуры. Примерами могут служить изученные в данной работе варвикиты  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), а также  $Mn_{2-x}Fe_xVO_4$  ( $0.0 \leq x < 1.0$ ) [A21, A22],  $MgTiVO_4$  [254],  $MgVVO_4$  [252],  $MgCrVO_4$  [252],  $NiScVO_4$  [252],  $NiFeVO_4$  [251],  $CuFeVO_4$  [251]. Как следует из расчетов интегралов косвенного обмена, внутрицепочечный обмен  $Co^{2+}-O-Co^{2+}$  является ферромагнитным и меняет свой знак на противоположный в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  (Таблица 7.2.42). Связь между ближайшими цепочками происходит по ребру октаэдров и отвечает  $90^\circ$  - антиферромагнитному обмену в любой из пар взаимодействующих ионов  $Co^{2+}-O-Co^{2+}$ ,  $Co^{2+}-O-Fe^{3+}$ . Этот обмен дополнительно ослаблен фрустрацией из-за треугольного расположения ионов.

Совокупность обменных взаимодействий в структурно неупорядоченных варвикитах предполагает, что их магнитные подсистемы можно рассматривать как слабо взаимодействующие магнитные цепочки. В области высоких температур магнитная восприимчивость таких систем подчиняется закону Кюри-Вейсса с большой по модулю, но отрицательной по знаку температурой Кюри-Вейсса, которая свидетельствует о преобладании антиферромагнитных корреляций при высоких температурах. При понижении температуры экспериментальная восприимчивость эффективно отклоняется вниз от линейного

тренда, что качественно указывает на проявление антиферромагнитных корреляций ближнего порядка. Этот процесс сопровождается выделением значительной части магнитной энтропии вплоть до температур  $T_d=100\div 150$  К, при которых возникают отклонения от закона Кюри-Вейсса (уравнение 2.16). В интервале промежуточных температур ( $T_{SG}<T<T_d$ ) термодинамические свойства таких цепочек теоретически описываются в рамках РЕНАС подхода и рассматриваются как антиферромагнитные цепочки со случайным обменом. Экспериментально квази одномерное поведение обнаруживается в степенных зависимостях магнитной восприимчивости от температуры  $\chi\sim T^\alpha$  и намагниченности от приложенного поля в сильных полях  $M\sim H^\beta$ , где  $\beta=1-\alpha$ . Показатель степени  $\alpha$  находится в интервале 0.50-0.66 для варвикитов  $MgFeVO_4$ ,  $MgVVO_4$ ,  $MgCrVO_4$ ,  $NiScVO_4$ ,  $MnScVO_4$  [252] и  $\alpha=0.55$  для пиробората  $MgMnB_2O_5$  [51, 85].

С понижением температуры магнитная восприимчивость проходит через максимум ( $T_{SG}$ ) и обнаруживает сильную зависимость от условий охлаждения. Динамическая восприимчивость сильно зависит от частоты приложенного переменного поля, показывая эффекты спиновой релаксации. Переход в магнито неупорядоченное состояние является следствием замораживания магнитных моментов под действием конкурирующих обменных взаимодействий и магнитокристаллической анизотропии. Температура перехода  $T_{SG}$  порядка 10-20 К отражает масштаб обменных взаимодействий, ответственных за связывание магнитных цепочек в трехмерный каркас. В условиях случайно меняющихся обменных связей, магнитные моменты в различных узлах решетки становятся наклонными по отношению к оси легкого намагничивания. Присутствие ионов  $Co^{2+}$  приводит к усилению магнитной анизотропии и уменьшению теплового конуса. Экспериментально это проявляется более быстрой динамикой процесса замерзания в варвиките  $CoFeVO_4$  по сравнению с  $MgFeVO_4$ .

В силу того, что кобальтовый котоит  $Co_3V_2O_6$  не принадлежит к семейству боратов «обойного типа  $3 \text{ \AA}$ », особенности его кристаллической и магнитной структуры в некоторой степени отличаются от рассмотренных выше боратов. По

аналогии с варвикитами, людвигитами и пироборатами ионы кобальта в позиции  $\text{Co}_2$ , находясь в аксиально удлинённых октаэдрах, соединяются по общему ребру и соответствующая обменная связь  $\text{Co}_2\text{-O-Co}_2$  имеет  $\sim 90^\circ$ -ый характер. Но, в отличие от рассмотренных боратов, эти ионы не формируют цепочки, а соединяются в двухатомный комплекс  $(\text{Co}_2\text{O}_6)_2$  (Рисунок 6.7). Дальний антиферромагнитный порядок может быть достигнут через путь обмена между соседними двойными комплексами с углом связи  $\text{Co}_2\text{-O-Co}_2$  равным  $123^\circ$ . Следующая отличительная особенность котоита заключается в формировании цепочек единичных октаэдров  $\text{Co}_1\text{O}_6$ , соединённых посредством  $\text{VO}_3$  групп. Трёхатомная подструктура  $\text{V-Co}_1\text{-V}$  имеет малое межионное расстояние  $\text{Co}_1\text{-V} \sim 2.5 \text{ \AA}$ , делая возможным организацию дополнительной химической связи внутри. Для такой подструктуры магнитное состояние кобальта связано с  $e_g$  орбиталью с симметрией  $x^2-y^2$ , которая направлена на лигандные атомы кислорода. Это позволяет предположить наличие гибридизации  $2p$  орбиталей O и  $3d$  орбиталей  $\text{Co}_1$  и обмену. Связь через гибридизованные состояния.

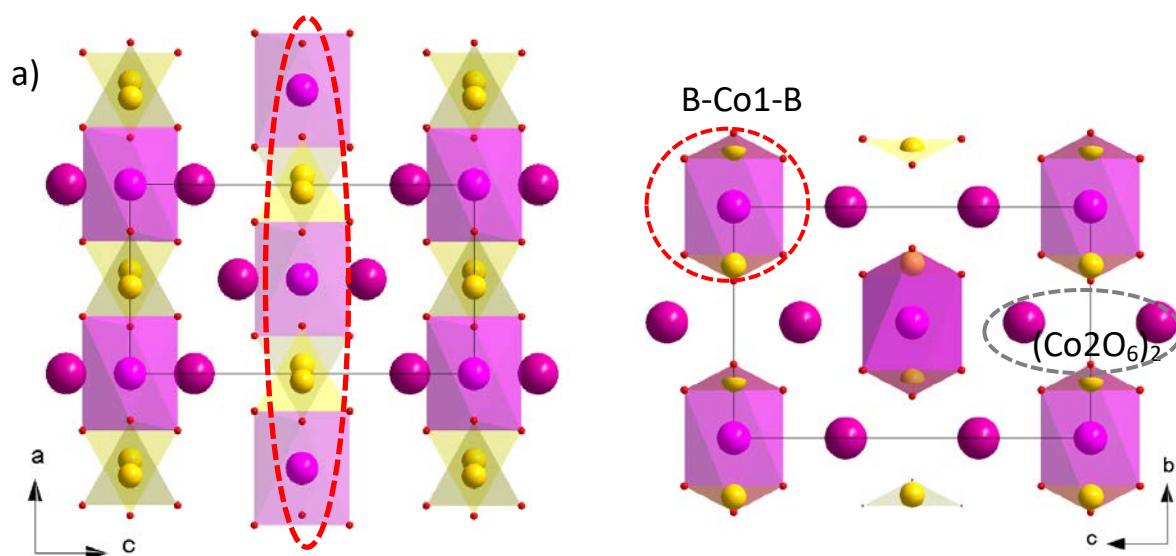


Рисунок 6.7 а) и б) Кристаллическая структура котоита  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  в проекциях на  $ac$ - и  $bc$ -плоскости, соответственно. Цепочки единичных октаэдров  $\text{Co}_1\text{O}_6$  соединённые  $\text{VO}_3$  группами показаны красным пунктиром. Двухатомная подструктура  $(\text{Co}_2\text{O}_6)_2$  обозначена серым пунктиром.

В отличие от варвикитов и людвигитов, магнитная восприимчивость котоита подчиняется закону Кюри-Вейсса вплоть до температур магнитного перехода, не обнаруживая влияние ближнего магнитного порядка. Наравне с другими кобальтовыми боратами, котоит демонстрирует наличие магнитокристаллической анизотропии, оказывающей влияние на антиферромагнитную спиновую подсистему, вызывая спин-ориентационный переход в поле  $H_{SR}=23$  kOe.

Общей особенностью электронных свойств боратов безусловно является их изолирующее основное состояние. Удельное электросопротивление при комнатной температуре составляет  $\rho \sim 10^6$   $\Omega \cdot \text{cm}$  и быстро растет при охлаждении, так что при  $T=200$  K величина  $\rho$  достигает  $\sim 10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  (например, людвигит  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и варвикиты  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ ,  $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). При высоких температурах имеет место термоактивационная проводимость. Экспериментальное значение энергии активации  $E_a \sim 0.8$  eV в кобальтовых людвигитах и  $\sim 0.4$  eV в варвикитах  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ . С понижением температуры происходит постепенное изменение механизма зарядового транспорта и при  $T < 300$  K проводимость описывается прыжками носителей с переменной длиной прыжка (моттовская проводимость VRH типа). Температура  $T_0$ , являющаяся энергетической характеристикой прыжковой проводимости, составляет  $\sim 10^{10}$  K в кобальтовых людвигитах и на порядок выше найденной в варвикитах.

Главными факторами, формирующими основное электронное состояние исследуемых боратов, являются сильные корреляции в узких  $3d$  зонах и структурный беспорядок. В то время, как первый определяет диэлектрические свойства боратов, второй отвечает за механизм проводимости при низких температурах.

Эффекты катионного беспорядка приводят к появлению случайного возмущающего потенциала. Уровень Ферми попадает в область псевдощели с краями подвижности,  $\varepsilon_{c1}$  на дне зоны проводимости и  $\varepsilon_{c2}$  на потолке валентной зоны. Внутрищелевые состояния локализованы. При высоких температурах происходит возбуждение носителей на край подвижности с энергией активации



$E_a = \varepsilon_{c2} - \varepsilon_F$ . При понижении температуры проводимость определяется перескоками носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ . Наблюдаемое в варвикитах увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми по сравнению с людвигитами ( $N(\varepsilon_F) \sim 1.0 \cdot 10^{18}$  и  $0.1 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ , соответственно) отражается на энергетическом масштабе прыжковой проводимости. Энергия, которая требуется носителям для совершения прыжка в варвиките гораздо ниже, чем в людвигитах ( $\varepsilon \approx 0.3 \text{ eV}$  и  $0.5 \text{ eV}$ , соответственно). Очевидно, факторы связанные с особенностями кристаллической структуры вносят существенный вклад в формирование электронной структуры вблизи уровня Ферми, тем самым облегчая электронный перенос в варвикитах.

Эффекты электронной локализации, проявляющиеся в высокой температуре  $T_0$  и энергии активации  $E_a$ , связаны с сильным кулоновским взаимодействием и являются признаками сильно-коррелированных электронных систем. На сегодняшний день расчеты электронных структур людвигитов выполнены для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Проведенные в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA) расчеты показали, что сильно гибридизованные состояния В(2s, 2p) и О(2p) формируют валентные зоны ниже уровня Ферми. Дно зоны проводимости почти полностью состоит из В(2p) вкладов с примесью Ge(4s, 4p). В этом широком диапазоне энергий лежат 3d состояния переходных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Без учета корреляционных эффектов уровень Ферми попадает в область d-состояний, приводя к металлическому основному состоянию. Учет многоэлектронных эффектов приводит к сдвигу уровня Ферми в область диэлектрической щели. Так, принимая во внимание локальное кулоновское отталкивание и используя значения кулоновского параметра  $U = 7 \text{ eV}$  и хундовского обмена  $J_H = 0.9 \text{ eV}$ , при расчете электронной структуры  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  в приближении GGA+U было получено диэлектрическое основное состояние с величиной щели  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  близкой к экспериментальной. Учет сильных электронных корреляций позволяет корректно описать электронную структуру варвикита  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , рассчитанную методом LSDA+U [213]. Для получения хорошего согласия расчетной щели  $\varepsilon_g$  с

экспериментальным значением  $E_a$  кулоновский параметр был взят равным  $U=5.5$  eV. Это соответствовало открытию щели между занятыми и пустыми  $t_{2g}$ -состояниями ионов железа в позиции M1 со спином  $\downarrow$  и в позиции M2 для спина  $\uparrow$ .

Таким образом, общие особенности электронной структуры исследуемых боратов заключаются в том, что локализованные электронные состояния формируются под действием сильного кулоновского взаимодействия. Электронная структура вблизи уровня Ферми крайне чувствительна к эффектам катионного беспорядка, приводя к открыванию псевдощели и появлению прыжковой проводимости.

## ГЛАВА 7. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### §7.1. Список сокращений и условных обозначений

- AFM (antiferromagnet) – антиферромагнитный
- BVS (bond valence sum) – метод сумм валентных связей
- C.N.(coordination number) – координационное число
- DFT (density functional theory) – теория функционала плотности
- DSC (differential scanning calorimetry) - дифференциальная сканирующая калориметрия
- EDX (energy-dispersive X-ray) - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- EMD (easy magnetization direction) – легкое направление намагничивания
- FM (ferromagnet) – ферромагнетик
- Ferri (ferrimagnet) – ферримагнетик
- ГЭП – градиент электрического поля
- HS (high spin) – высокий спин
- HP (high pressure) – высокое давление
- HMD (hard magnetization direction) – трудное направление намагничивания
- LRO (long range order) – дальний магнитный порядок
- LS (low spin) – низкий спин
- NNH (nearest-neighbor hopping) – прыжки на ближайший соседний узел
- PM (paramagnet) – парамагнетик
- РЕНАС (random exchange heisenberg antiferromagnetic chain) – гейзенберговские антиферромагнитные цепочки со случайным обменом
- RSP (random singlet phase) – случайная синглетна фаза
- SRO (short range order) – ближний магнитный порядок
- SE (super exchange) - косвенный обмен через атом кислорода Me-O-Me
- SEM (scanning electron microscopy) - сканирующая электронная микроскопия
- TG (thermogravimetric analysis) – термогравиметрия
- TIP (temperature independent paramagnetism) - температурно-независимый парамагнетизм

TRM (thermo remanent magnetization) - термоостаточная намагниченность

VRH (variable range hopping) – прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка

## §7.2. Дополнительная информация

Таблица 7.2.1 Координаты атомов, параметры изотропного смещения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
T = 294 K				
Co1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00617(17)
Co2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00566(17)
Co3	1.00388(5)	0.27701(5)	0.0000	0.00618(15)
Co4	0.75858(5)	0.11235(4)	0.5000	0.00437(15)
V	0.7358(5)	0.3627(4)	0.5000	0.0064(7)
O1	0.8866(3)	0.1426(2)	0.0000	0.0078(5)
O2	0.6618(3)	0.2612(3)	0.5000	0.0085(5)
O3	0.8431(3)	-0.0402(3)	0.5000	0.0081(5)
O4	0.6213(3)	0.0780(3)	0.0000	0.0106(5)
O5	0.8827(3)	0.3610(2)	-0.5000	0.0083(5)
T = 403 K				
Co1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00882(16)
Co2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00804(16)
Co3	1.00335(5)	0.27729(4)	0.0000	0.00859(14)
Co4	0.75891(5)	0.11264(4)	0.5000	0.00638(13)
V	0.7348(5)	0.3625(4)	0.5000	0.0082(7)
O1	0.8872(3)	0.1424(2)	0.0000	0.0113(5)
O2	0.6604(3)	0.2613(2)	0.5000	0.0105(5)
O3	0.8440(3)	-0.0404(2)	0.5000	0.0108(5)
O4	0.6195(3)	0.0775(2)	0.0000	0.0139(6)
O5	0.8818(3)	0.3616(2)	-0.5000	0.0111(5)

T = 503 K				
Co1	1.0000	0.0000	0.0000	0.01102(18)
Co2	0.5000	0.0000	0.5000	0.01021(18)
Co3	1.00186(6)	0.27805(5)	0.0000	0.01108(15)
Co4	0.75945(5)	0.11360(4)	0.5000	0.00899(15)
B	0.7318(5)	0.3630(4)	0.5000	0.0096(7)
O1	0.8896(4)	0.1432(2)	0.0000	0.0147(6)
O2	0.6574(3)	0.2621(3)	0.5000	0.0146(6)
O3	0.8467(3)	-0.0407(3)	0.5000	0.0150(6)
O4	0.6152(3)	0.0770(3)	0.0000	0.0191(6)
O5	0.8794(3)	0.3614(2)	-0.5000	0.0144(6)
T = 603 K				
Co1	1.0000	0.0000	0.0000	0.0144(2)
Co2	0.5000	0.0000	0.5000	0.0137(2)
Co3	1.00010(6)	0.27845(5)	0.0000	0.01404(16)
Co4	0.75956(6)	0.11448(5)	0.5000	0.01223(16)
B	0.7288(5)	0.3632(4)	0.5000	0.0116(8)
O1	0.8917(4)	0.1435(3)	0.0000	0.0196(7)
O2	0.6544(4)	0.2632(3)	0.5000	0.0177(6)
O3	0.8483(4)	-0.0414(3)	0.5000	0.0168(6)
O4	0.6137(4)	0.0783(3)	0.0000	0.0210(7)
O5	0.8776(4)	0.3605(3)	-0.5000	0.0170(7)
T = 703 K				
Co1	1.0000	0.0000	0.0000	0.0175(2)
Co2	0.5000	0.0000	0.5000	0.0174(2)
Co3	0.99877(7)	0.27866(6)	0.0000	0.01771(19)
Co4	0.75953(7)	0.11503(5)	0.5000	0.01599(19)
B	0.7278(6)	0.3629(4)	0.5000	0.0150(9)
O1	0.8928(4)	0.1436(3)	0.0000	0.0214(8)

O2	0.6521(4)	0.2642(3)	0.5000	0.0222(8)
O3	0.8493(4)	-0.0416(3)	0.5000	0.0202(7)
O4	0.6126(4)	0.0788(3)	0.0000	0.0246(8)
O5	0.8751(4)	0.3596(3)	-0.5000	0.0212(8)

Таблица 7.2.2 Параметры анизотропного атомного смещения ( $\text{\AA}^2$ )  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
T = 294 K						
Co1	0.0038 (3)	0.0050 (3)	0.0097 (3)	0.0005 (2)	0.000	0.000
Co2	0.0036 (3)	0.0042 (3)	0.0092 (3)	-0.0002 (2)	0.000	0.000
Co3	0.0043 (2)	0.0051 (3)	0.0092 (3)	-0.00055 (14)	0.000	0.000
Co4	0.0022 (2)	0.0037 (2)	0.0073 (2)	0.00043 (15)	0.000	0.000
B	0.0033 (15)	0.0075 (18)	0.0083 (17)	0.0020 (11)	0.000	0.000
O1	0.0037 (11)	0.0046 (12)	0.0152 (14)	-0.0006 (8)	0.000	0.000
O2	0.0080 (12)	0.0060 (12)	0.0114 (13)	-0.0009 (9)	0.000	0.000
O3	0.0064 (11)	0.0069 (12)	0.0110 (12)	-0.0028 (9)	0.000	0.000
O4	0.0053 (11)	0.0080 (12)	0.0185 (15)	0.0003 (9)	0.000	0.000
O5	0.0045 (11)	0.0088 (13)	0.0115 (13)	0.0004 (8)	0.000	0.000
T = 403 K						
Co1	0.0060 (3)	0.0080 (3)	0.0124 (4)	0.0013 (2)	0.000	0.000
Co2	0.0065 (3)	0.0056 (3)	0.0120 (4)	-0.0003 (2)	0.000	0.000
Co3	0.0067 (2)	0.0065 (2)	0.0125 (3)	-0.00100 (15)	0.000	0.000
Co4	0.0045 (2)	0.0050 (2)	0.0096 (2)	0.00047 (16)	0.000	0.000
B	0.0057 (16)	0.0123 (18)	0.0067 (16)	0.0008 (12)	0.000	0.000
O1	0.0082 (13)	0.0082 (12)	0.0175 (14)	-0.0007 (9)	0.000	0.000
O2	0.0104 (13)	0.0064 (11)	0.0148 (14)	-0.0010 (9)	0.000	0.000
O3	0.0092 (12)	0.0083 (12)	0.0148 (13)	-0.0031 (9)	0.000	0.000
O4	0.0081 (13)	0.0095 (13)	0.0242 (16)	0.0010 (9)	0.000	0.000
O5	0.0064 (12)	0.0099 (13)	0.0170 (14)	0.0003 (8)	0.000	0.000

T = 503 K						
Co1	0.0089 (3)	0.0096 (4)	0.0146 (4)	0.0013 (2)	0.000	0.000
Co2	0.0098 (4)	0.0071 (3)	0.0137 (4)	-0.0002 (2)	0.000	0.000
Co3	0.0098 (3)	0.0088 (3)	0.0146 (3)	-0.00134 (17)	0.000	0.000
Co4	0.0072 (2)	0.0078 (2)	0.0120 (3)	0.00113 (18)	0.000	0.000
B	0.0072 (18)	0.0149 (19)	0.0067 (16)	0.0019 (13)	0.000	0.000
O1	0.0136 (15)	0.0079 (13)	0.0225 (16)	-0.0013 (9)	0.000	0.000
O2	0.0133 (14)	0.0126 (13)	0.0180 (15)	-0.0025 (10)	0.000	0.000
O3	0.0145 (14)	0.0107 (13)	0.0198 (14)	-0.0024 (10)	0.000	0.000
O4	0.0115 (14)	0.0122 (14)	0.0335 (18)	0.0005 (10)	0.000	0.000
O5	0.0095 (14)	0.0130 (14)	0.0206 (16)	0.0005 (9)	0.000	0.000
T = 603 K						
Co1	0.0117 (4)	0.0128 (4)	0.0186 (4)	0.0013 (3)	0.000	0.000
Co2	0.0137 (4)	0.0101 (4)	0.0173 (4)	-0.0002 (3)	0.000	0.000
Co3	0.0128 (3)	0.0110 (3)	0.0184 (3)	-0.00128 (19)	0.000	0.000
Co4	0.0106 (3)	0.0111 (3)	0.0150 (3)	0.0013 (2)	0.000	0.000
B	0.0068 (19)	0.0129 (19)	0.015 (2)	0.0031 (13)	0.000	0.000
O1	0.0180 (17)	0.0129 (15)	0.0279 (19)	-0.0023 (11)	0.000	0.000
O2	0.0140 (15)	0.0144 (14)	0.0248 (18)	-0.0020 (11)	0.000	0.000
O3	0.0153 (15)	0.0139 (15)	0.0213 (16)	-0.0039 (11)	0.000	0.000
O4	0.0154 (16)	0.0134 (15)	0.034 (2)	-0.0026 (11)	0.000	0.000
O5	0.0106 (15)	0.0168 (16)	0.0237 (17)	-0.0006 (10)	0.000	0.000
T = 703 K						
Co1	0.0149 (4)	0.0165 (5)	0.0210 (5)	0.0016 (3)	0.000	0.000
Co2	0.0178 (5)	0.0129 (4)	0.0216 (5)	-0.0007 (3)	0.000	0.000
Co3	0.0162 (3)	0.0143 (3)	0.0226 (4)	-0.0021 (2)	0.000	0.000
Co4	0.0142 (3)	0.0147 (3)	0.0190 (3)	0.0013 (2)	0.000	0.000
B	0.008 (2)	0.021 (2)	0.016 (2)	0.0036 (16)	0.000	0.000
O1	0.0201 (19)	0.0158 (17)	0.028 (2)	-0.0028 (13)	0.000	0.000

O2	0.0199 (18)	0.0149 (16)	0.032 (2)	-0.0029 (13)	0.000	0.000
O3	0.0172 (17)	0.0162 (17)	0.0272 (19)	-0.0020 (13)	0.000	0.000
O4	0.0206 (18)	0.0178 (18)	0.035 (2)	-0.0009 (13)	0.000	0.000
O5	0.0145 (17)	0.0217 (19)	0.027 (2)	-0.0008 (12)	0.000	0.000

Таблица 7.2.3 Основные длины связей Me-O (Å) в  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ .

	294 К	403 К	503 К	603 К	703 К
Co1-O1	2x2.0036(25)	2x2.0021(25)	2x2.0082(28)	2x2.0131(37)	2x2.0199(37)
Co1-O3	4x2.1370(21)	4x2.1358(20)	4x2.128(2)	4x2.1259(26)	4x2.1286(26)
Co2-O5	2x1.9866(25)	2x1.9885(25)	2x2.0114(25)	2x2.0404(37)	2x2.0728(37)
Co2-O4	4x2.0866(22)	4x2.0800(18)	4x2.0677(22)	4x2.0763(25)	4x2.0835(25)
Co3-O1	1.9408(26)	1.9429(26)	1.9313(29)	1.9240(37)	1.9237(38)
Co3-O4	2.0475(34)	2.0471(26)	2.0403(35)	2.0353(37)	2.0397(38)
Co3-O5	2x2.1190(19)	2x2.1277(19)	2x2.1381(19)	2x2.1396(26)	2x2.1487(27)
Co3-O2	2x2.1382(21)	2x2.1376(20)	2x2.1403(21)	2x2.1426(27)	2x2.1483(27)
Co4-O2	1.9936(35)	2.0027(25)	2.0265(35)	2.0546(37)	2.0806(37)
Co4-O3	1.9856(35)	1.9973(25)	2.0305(35)	2.0668(37)	2.0909(37)
Co4-O1	2x1.9387(18)	2x1.9435(18)	2x1.9629(23)	2x1.9788(24)	2x1.9921(24)
Co4-O4	2x2.0020(19)	2x2.0207(19)	2x2.0619(20)	2x2.0763(26)	2x2.0909(26)
B-O2	1.3944(58)	1.3957(54)	1.3993(59)	1.398(6)	1.3976(63)
B-O3	1.3725(58)	1.3744(54)	1.3710(59)	1.3624(60)	1.3706(63)
B-O5	1.3625(54)	1.3626(54)	1.3657(54)	1.3766(59)	1.3657(67)

Таблица 7.2.4 Зарядовые состояния ионов кобальта, кислорода и бора в  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ , рассчитанные по методу BVS ( $T=294$  К). Детали расчета даны в Главе 2.4.



Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup>	
Co1	2.06(3)/2.10(8)
Co2	2.27(8)/2.32(8)
Co3	2.12(2)/2.16(9)
Co4	2.78(6)/2.84(7)
B	2.95(7)
O1	1.99(0)
O2	1.98(9)
O3	2.05(8)
O4	1.95(5)
O5	2.10(5)

Таблица 7.2.5 Собственные векторы для всех неприводимых представлений Co<sub>3</sub>VO<sub>5</sub>, пространственная группа *Pbam* (№55).

Ion	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5$	$\tau_6$	$\tau_7$	$\tau_8$	Pos.
1	0 0 +z	+x +y 0	+x +y 0	0 0 +z	+x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	+x +y 0	4g
2	0 0 +z	-x -y 0	+x +y 0	0 0 -z	+x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	-x -y 0	
3	0 0 -z	-x +y 0	+x -y 0	0 0 +z	-x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	+x -y 0	
4	0 0 -z	+x -y 0	+x -y 0	0 0 -z	-x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	-x +y 0	
5	0 0 +z	0 0 0	+x + 0	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	2a
6	0 0 -z	0 0 0	+x -y 0	0 0 0	-x +y 0	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	
7	0 0 +z	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	2d
8	0 0 -z	0 0 0	+x -y 0	0 0 0	-x +y 0	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	
9	0 0 +z	+x +y 0	+x +y 0	0 0 +z	+x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	+x +y 0	4h
10	0 0 +z	-x -y 0	+x +y 0	0 0 -z	+x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	-x -y 0	
11	0 0 -z	-x +y 0	+x -y 0	0 0 +z	-x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	+x -y 0	
12	0 0 -z	+x -y 0	+x -y 0	0 0 -z	-x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	-x +y 0	

Таблица 7.2.6 Параметры решетки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ 

T (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
300	9.3063(4)	11.9487(3)	2.96590(14)	329.80(2)
350	9.3044(3)	11.9548(4)	2.96925(13)	330.28(2)
400	9.2997(4)	11.9639(4)	2.97473(14)	330.97(2)
450	9.2851(5)	11.9846(6)	2.98665(14)	332.35(3)
500	9.2676(3)	12.0141(4)	3.00240(12)	334.29(2)
550	9.2535(3)	12.0479(5)	3.01890(7)	336.56(2)
600	9.2515(2)	12.0860(2)	3.02512(8)	338.25(1)
650	9.2529(2)	12.1291(2)	3.03012(7)	340.07(1)
700	9.2556(2)	12.1706(3)	3.03517(14)	341.90(2)
750	9.2595(2)	12.2065(2)	3.04035(6)	343.64(1)
800	9.2632(2)	12.2337(2)	3.04502(7)	345.07(1)
850	9.2679(3)	12.2545(2)	3.04900(14)	346.29(2)
900	9.2728(2)	12.2706(2)	3.05255(7)	347.33(1)
950	9.2780(2)	12.2850(3)	3.05606(8)	348.33(1)
1000	9.2834(2)	12.2966(2)	3.05938(5)	349.24(1)

Таблица 7.2.7 Подгоночные параметры полиномов второго порядка  $y=b_0+b_1\cdot T+b_2\cdot T^2$  аппроксимации температурных зависимостей параметров решетки  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

	$T=296-550$ К	$T=550-1000$ К
$a$ (Å)	9.244±0.034 (4.474±1.66)·10 <sup>-4</sup> (-7.878±1.927)·10 <sup>-7</sup>	9.264±0.005 (-8.417±1.346)·10 <sup>-5</sup> (1.035±0.084)·10 <sup>-7</sup>
$b$ (Å)	12.089±0.017 (-9.359±0.863)·10 <sup>-4</sup> (1.568±0.102)·10 <sup>-6</sup>	11.176±0.034 (2.12±0.08)·10 <sup>-3</sup> (-1.002±0.053)·10 <sup>-6</sup>

$c$ (Å)	$3.023 \pm 0.013$	$2.932 \pm 0.002$
	$(-4.101 \pm 0.595) \cdot 10^{-4}$	$(1.957 \pm 0.047) \cdot 10^{-4}$
	$(7.339 \pm 0.677) \cdot 10^{-7}$	$(-6.839 \pm 0.299) \cdot 10^{-8}$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	$338.05 \pm 0.95$	$303.85 \pm 1.27$
	$-0.057 \pm 0.005$	$0.076 \pm 0.003$
	$(9.882 \pm 0.535) \cdot 10^{-5}$	$(-3.026 \pm 0.204) \cdot 10^{-5}$

Таблица 7.2.8 Координаты атомов, параметры изотропного смещения твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
$x = 0.0125$				
M1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00612(10)
M2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00561(10)
M3	1.00288(3)	0.27760(2)	0.0000	0.00597(9)
M4	0.75968(3)	0.11323(2)	0.5000	0.00512(9)
B	0.7325(2)	0.36175(17)	0.5000	0.0079(3)
O1	0.88839(18)	0.14273(11)	0.0000	0.0103(3)
O2	0.65968(16)	0.26152(13)	0.5000	0.0099(2)
O3	0.84487(16)	-0.04069(13)	0.5000	0.0098(2)
O4	0.61803(17)	0.07669(13)	0.0000	0.0136(3)
O5	0.88074(17)	0.36131(11)	-0.5000	0.0089(3)
$x = 0.025$				
M1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00601(11)
M2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00555(11)
M3	1.00258(3)	0.27782(2)	0.0000	0.00592(10)
M4	0.75991(3)	0.11346(2)	0.5000	0.00509(9)
B	0.7322(2)	0.36185(17)	0.5000	0.0075(3)

O1	0.88914(18)	0.14285(11)	0.0000	0.0104(3)
O2	0.65898(16)	0.26176(13)	0.5000	0.0098(2)
O3	0.84531(17)	-0.04098(13)	0.5000	0.0098(2)
O4	0.61722(17)	0.07643(13)	0.0000	0.0132(3)
O5	0.88020(17)	0.36115(11)	-0.5000	0.0088(3)
$x = 0.05$				
M1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00707(12)
M2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00675(12)
M3	1.00184(3)	0.27836(3)	0.0000	0.00697(11)
M4	0.76062(3)	0.11404(3)	0.5000	0.00646(10)
B	0.7305(3)	0.3615(2)	0.5000	0.0093(4)
O1	0.8904(2)	0.14308(13)	0.0000	0.0112(3)
O2	0.65709(19)	0.26197(15)	0.5000	0.0110(3)
O3	0.84646(19)	-0.04135(15)	0.5000	0.0109(3)
O4	0.6162(2)	0.07665(16)	0.0000	0.0138(3)
O5	0.87860(19)	0.36086(13)	-0.5000	0.0101(3)
$x = 0.1$				
M1	1.0000	0.0000	0.0000	0.00523(13)
M2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00541(13)
M3	1.00111(3)	0.27887(3)	0.0000	0.00519(12)
M4	0.76129(4)	0.11487(3)	0.5000	0.00675(12)
B	0.7283(3)	0.3609(2)	0.5000	0.0070(4)
O1	0.8924(2)	0.14321(14)	0.0000	0.0087(3)
O2	0.6552(2)	0.26279(16)	0.5000	0.0082(3)
O3	0.8472(2)	-0.04171(16)	0.5000	0.0081(3)
O4	0.6151(2)	0.07699(16)	0.0000	0.0102(3)
O5	0.8769(2)	0.36021(14)	-0.5000	0.0081(3)
$x = 1.0$				
M1	0.0000	0.0000	0.0000	0.00649(16)

M2	0.5000	0.0000	0.5000	0.00661(18)
M3	0.00069(3)	0.27947(3)	0.0000	0.00650(14)
M4	0.76214(3)	0.11556(2)	0.5000	0.00606(14)
B	0.7275(3)	0.36104(19)	0.5000	0.0065(5)
O1	0.89270(18)	0.14339(11)	0.0000	0.0080(3)
O2	0.65486(15)	0.26319(12)	0.5000	0.0080(3)
O3	0.84745(16)	-0.04229(12)	0.5000	0.0081(3)
O4	0.61520(17)	0.07708(13)	0.0000	0.0094(3)
O5	0.87611(19)	0.36016(11)	0.5000	0.0076(3)

Таблица 7.2.9 Параметры анизотропного атомного смещения ( $\text{\AA}^2$ ) твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ .

Ato m	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
$x = 0.0125$						
M1	0.00466(17)	0.00522(17)	0.00849(18)	0.000	0.000	0.00069(9)
M2	0.00530(18)	0.00338(16)	0.00816(17)	0.000	0.000	0.00003(9)
M3	0.00517(14)	0.00414(14)	0.00860(14)	0.000	0.000	-0.00067(6)
M4	0.00391(12)	0.00385(13)	0.00758(13)	0.000	0.000	0.00048(7)
B	0.0067(8)	0.0079(9)	0.0092(8)	0.000	0.000	0.0000(5)
O1	0.0079(6)	0.0060(5)	0.0168(7)	0.000	0.000	-0.0003(4)
O2	0.0093(5)	0.0087(5)	0.0118(6)	0.000	0.000	-0.0023(4)
O3	0.0078(5)	0.0093(5)	0.0123(6)	0.000	0.000	-0.0026(4)
O4	0.0086(6)	0.0077(5)	0.0244(8)	0.000	0.000	0.0010(4)
O5	0.0068(5)	0.0077(5)	0.0124(6)	0.000	0.000	0.0007(4)
$x = 0.025$						
M1	0.00441(18)	0.00488(18)	0.00876(18)	0.000	0.000	0.00064(9)
M2	0.00499(18)	0.00324(17)	0.00842(17)	0.000	0.000	0.00007(9)
M3	0.00484(14)	0.00393(15)	0.00898(14)	0.000	0.000	-0.00072(6)

M4	0.00365(13)	0.00377(14)	0.00785(14)	0.000	0.000	0.00057(7)
B	0.0057(7)	0.0065(9)	0.0103(9)	0.000	0.000	-0.0001(5)
O1	0.0077(6)	0.0058(6)	0.0176(7)	0.000	0.000	-0.0004(4)
O2	0.0092(5)	0.0084(6)	0.0117(6)	0.000	0.000	-0.0022(4)
O3	0.0082(5)	0.0091(6)	0.0122(6)	0.000	0.000	-0.0025(4)
O4	0.0082(6)	0.0072(6)	0.0242(8)	0.000	0.000	0.0008(4)
O5	0.0064(5)	0.0077(6)	0.0121(6)	0.000	0.000	0.0005(4)

---

$x = 0.05$

M1	0.00615(19)	0.0056(2)	0.0095(2)	0.000	0.000	0.00065(11)
M2	0.0074(2)	0.00372(18)	0.0092(2)	0.000	0.000	0.00006(11)
M3	0.00661(16)	0.00441(16)	0.00989(17)	0.000	0.000	-0.00063(8)
M4	0.00580(14)	0.00473(16)	0.00885(16)	0.000	0.000	0.00078(9)
B	0.0098(9)	0.0083(10)	0.0099(10)	0.000	0.000	0.0004(6)
O1	0.0110(7)	0.0052(6)	0.0173(8)	0.000	0.000	0.0000(5)
O2	0.0113(6)	0.0090(7)	0.0127(7)	0.000	0.000	-0.0027(5)
O3	0.0094(6)	0.0098(7)	0.0135(7)	0.000	0.000	-0.0027(5)
O4	0.0102(6)	0.0079(6)	0.0232(9)	0.000	0.000	0.0007(5)
O5	0.0084(6)	0.0085(7)	0.0134(7)	0.000	0.000	0.0005(5)

---

$x = 0.1$

M1	0.0050(2)	0.0036(2)	0.0070(2)	0.000	0.000	0.00066(12)
M2	0.0066(2)	0.0026(2)	0.0070(2)	0.000	0.000	0.00000(12)
M3	0.00530(18)	0.00294(18)	0.00732(18)	0.000	0.000	-0.00081(8)
M4	0.00650(17)	0.00545(18)	0.00829(18)	0.000	0.000	0.00098(10)
B	0.0078(10)	0.0043(10)	0.0089(11)	0.000	0.000	-0.0003(7)
O1	0.0086(7)	0.0045(7)	0.0129(8)	0.000	0.000	0.0002(5)
O2	0.0085(7)	0.0055(7)	0.0106(7)	0.000	0.000	-0.0013(5)
O3	0.0076(7)	0.0059(6)	0.0108(7)	0.000	0.000	-0.0014(5)
O4	0.0077(7)	0.0059(6)	0.0170(8)	0.000	0.000	0.0004(6)
O5	0.0069(7)	0.0060(7)	0.0114(8)	0.000	0.000	0.0007(5)

---

---

$x = 1.0$						
M1	0.0057(3)	0.0058(2)	0.0080(3)	0.000	0.000	0.00076(12)
M2	0.0073(3)	0.0051(3)	0.0074(3)	0.000	0.000	-0.00012(12)
M3	0.0061(2)	0.0052(2)	0.0082(2)	0.000	0.000	-0.00089(8)
M4	0.0055(2)	0.0057(2)	0.0070(2)	0.000	0.000	0.00106(11)
B	0.0076(11)	0.0058(11)	0.0061(11)	0.000	0.000	0.0011(7)
O1	0.0072(8)	0.0065(7)	0.0104(8)	0.000	0.000	0.0000(5)
O2	0.0083(7)	0.0052(7)	0.0105(7)	0.000	0.000	-0.0006(5)
O3	0.0088(8)	0.0058(7)	0.0097(7)	0.000	0.000	-0.0009(5)
O4	0.0088(7)	0.0061(7)	0.0134(7)	0.000	0.000	0.0000(6)
O5	0.0069(7)	0.0061(7)	0.0099(8)	0.000	0.000	0.0001(5)

---

Таблица 7.2.10 Основные длины связей Me-O (Å) и средние длины связей в октаэдрах в твердых растворах  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ .

	$x=0.0$	$x=0.0125$	$x=0.025$	$x=0.05$	$x=0.1$	$x=1.0$
Co1-O1	2x2.0036	2x2.0090(14)	2x2.0100(14)	2x2.0154(17)	2x2.0172(18)	2x2.0299(14)
Co1-O3	4x2.1370	4x2.1404(11)	4x2.1407(11)	4x2.1417(13)	4x2.1422(13)	4x2.1516(11)
<Co1-O>	2.0925	2.0966	2.0971	2.0996	2.1005	2.1110
Co2-O5	2x1.9866	2x2.0058(14)	2x2.0134(14)	2x2.0332(16)	2x2.0578(18)	2x2.0745(15)
Co2-O4	4x2.0866	4x2.0788(11)	4x2.0764(11)	4x2.0807(13)	4x2.0832(13)	4x2.0937(11)
<Co2-O>	2.0533	2.0545	2.0554	2.0649	2.0747	2.0873
Co3-O1	1.9408	1.9430(15)	1.9418(15)	1.9433(17)	1.9430(18)	1.9555(15)
Co3-O4	2.0475	2.0568(16)	2.0582(16)	2.0580(2)	2.0572(20)	2.0647(16)
Co3-O5	2x2.1190	2x2.1379(11)	2x2.1399(11)	2x2.1478(12)	2x2.1521(13)	2x2.1602(12)
Co3-O2	2x2.1382	2x2.1466(11)	2x2.1475(11)	2x2.1495(13)	2x2.1501(13)	2x2.1628(10)
<Co3-O>	2.0838	2.0948	2.0958	2.0993	2.1008	2.1110
Co4 Fe4-O2	1.9856	2.0148(16)	2.0225(16)	2.0391(18)	2.0606(20)	2.0753(15)
Co4 Fe4-O3	1.9936	2.0175(16)	2.0279(16)	2.0499(19)	2.0747(20)	2.0999(15)
Co4 Fe4-O1	2x1.9387	2x1.9546(11)	2x1.9595(11)	2x1.9688(12)	2x1.9787(12)	2x1.9827(11)
Co4 Fe4-O4	2x2.0020	2x2.0469(11)	2x2.0566(11)	2x2.0750(13)	2x2.0910(13)	2x2.1061(11)
<Co4 Fe4-O>	1.9768	2.0059	2.0138	2.0294	2.0458	2.0588



Таблица 7.2.11 Зарядовые состояния ионов Co и Fe в кристаллографически неэквивалентных узлах решетки в твердых растворах  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ .

		M1	M2	M3	M4
$x$		$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$
S1	0.0125	2.04/2.08/2.44	2.26/2.31/2.71	2.07/2.11/2.48	2.58/2.64/3.09
S2	0.025	2.04/2.08/2.44	2.25/2.30/2.70	2.06/2.11/2.47	2.53/2.58/3.03
S3	0.05	2.02/2.06/2.42	2.19/2.24/2.63	2.04/2.09/2.45	2.43/2.48/2.91
S4	0.1	2.02/2.06/2.42	2.13/2.18/2.56	2.04/2.08/2.44	2.33/2.38/2.79
S5	1.0	1.96/2.00/2.35	2.06/2.11/2.47	1.98/2.02/2.37	2.25/2.30/2.70

Таблица 7.2.12 Полиномы первой и второй степени для аппроксимации концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ , где  $x = \langle \text{M4-O} \rangle$ ,  $R$  – коэффициент корреляции.

	Полином	$R$
$a$ (Å)	$54.74 - 45.89 \cdot x + 11.58 \cdot x^2$	0.932
$b$ (Å)	$78.59 - 70.06 \cdot x + 18.39 \cdot x^2$	0.999
$c$ (Å)	$-13.08 - 15.13 \cdot x - 3.55 \cdot x^2$	0.996
$V$ (Å <sup>3</sup> )	$-146.37 + 240.96 \cdot x$	0.990

Таблица 7.2.13 Параметры сверхтонкой структуры монокристалла  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  при промежуточных температурах.  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{Fe}$  ( $\pm 0.01$  mm/s).  $H_{\text{hf}}$  – сверхтонкое поле ( $\pm 10$  kOe).  $QS, 2\varepsilon$  – квадрупольное расщепление в парамагнитной и магнитной фазах, соответственно ( $\pm 0.02$  mm/s).  $W$  — ширина линии на полувывсоте ( $\pm 0.06$  mm/s).  $dH_{\text{hf}}$  - разброс величины сверхтонкого поля, модулирующий ширину линии.  $A$  — площадь соответствующей компоненты (фактор заполнения железом) ( $\pm 0.03$  a.u.).

$T$	$IS$	$H_{\text{hf}}$	$QS, 2\varepsilon$	$W$	$dH$	$A$
(K)	(mm/s)	(kOe)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(a.u.)
147 D1	0.49		1.91	0.34		0.10

	D2	0.46		1.14	0.37		0.51
	D3	0.48		0.92	0.26		0.25
	D4	0.48		0.66	0.27		0.14
120	D1	0.50		1.89	0.39		0.12
	D2	0.48		1.16	0.36		0.49
	D3	0.48		0.92	0.26		0.24
	D4	0.48		0.63	0.29		0.15
60	S1	0.52	493	1.60	0.44	0.08	0.17
	S2	0.48	495	0.20	0.53	0.13	0.26
	S3	0.47	446	0.67	0.52	0.68	0.25
	S4	0.49	402	-0.44	0.81	2.15	0.32
20	S1	0.53	517	1.86	0.28	0.15	0.20
	S2	0.53	527	0.27	0.40	0.00	0.27
	S3	0.48	513	0.54	0.41	0.00	0.36
	S4	0.51	462	-1.16	1.17	0.00	0.18

Таблица 7.2.14 Расчитанные параметры решетки и объем элементарной ячейки  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ , оптимизированных структур для моделей «Fe4(HS)», «Fe4(HS,LS)» и «Fe4-Fe2-Fe4» при  $T=0$  К и полученные из эксперимента по монокристалльной рентгеновской дифракции при  $T=296$  К.

	“Fe4(HS)”	“Fe4(HS,LS)”	“Fe4-Fe2-Fe4”	Experiment
Space group	<i>Pbam</i> (55)	<i>Pbam</i> (55)	<i>Pbam</i> (55)	<i>Pbam</i> (55)
$a$ (Å)	9.3224	9.2547	9.1956	9.3818
$b$ (Å)	12.259	12.2266	12.1626	12.3445

$c$ (Å)	3.0095	2.9721	3.0106	3.0578
$V$ (Å <sup>3</sup> )	343.94	336.31	336.72	354.13

Таблица 7.2.15 Числа заполнения и анизотропия  $\Delta n_d$   $3d$ -оболочки иона  $\text{Fe}^{3+}$  для спина вверх и вниз, для различных моделей структурного упрядочения в  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ .

Model	Fe site		$n_{xz}$	$n_{yz}$	$n_{xy}$	$n_{x^2-y^2}$	$n_{z^2}$	$\Delta n_d$
“Fe4(HS)”	Fe4(HS)	spin-up	0.27	0.21	0.21	0.27	0.19	0.050
		spin-down	0.95	0.93	0.95	0.95	0.95	0.010
“Fe4(HS,LS)”	Fe4(HS)	spin-up	0.27	0.21	0.21	0.26	0.21	0.020
		spin-down	0.94	0.95	0.93	0.95	0.95	-0.015
	Fe4(LS)	spin-up	0.43	0.66	0.54	0.60	0.48	0.115
		spin-down	0.47	0.84	0.72	0.67	0.71	0.025
“Fe4-Fe2-Fe4”	Fe4(HS)	spin-up	0.27	0.21	0.21	0.26	0.20	0.030
		spin-down	0.94	0.93	0.95	0.95	0.95	0.015
	Fe2(LS)	spin-up	0.43	0.87	0.54	0.79	0.84	-0.160
		spin-down	0.66	0.52	0.41	0.94	0.45	0.310

Таблица 7.2.16 Координаты атомов, заселенность и параметры изотропного смещения  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ .

	x	y	z	Ueq	S.O.F.
Co1	0.000000	0.000000	0.500000	0.00346(12)	

Co2	0.500000	0.000000	0.000000	0.00742	
Co3	0.49828(3)	0.22118(3)	0.500000	0.00354(10)	
Co4	0.23997(3)	0.11520(3)	0.000000	0.00302(10)	0.5
Ge4	0.23997(3)	0.11520(3)	0.000000	0.00302(10)	0.5
B	0.2686(3)	0.3619(2)	0.000000	0.0047(5)	
O1	0.1119(3)	0.14265(17)	0.500000	0.0102(4)	
O2	0.3420(2)	0.26323(17)	0.000000	0.0058(3)	
O3	0.3451(2)	0.45920(17)	0.000000	0.0064(3)	
O4	0.3778(2)	0.0795(2)	0.500000	0.0128(4)	
O5	0.1212(2)	0.36048(15)	0.000000	0.0067(4)	

Таблица 7.2.17 Параметры анизотропного атомного смещения ( $\text{\AA}^2$ ) в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Co1	0.0026(2)	0.0012(2)	0.0067(2)	0.000	0.000	-0.00082(13)
Co2	0.0138(3)	0.0011(2)	0.0073(2)	0.000	0.000	0.00038(15)
Co3	0.00258(17)	0.00083(17)	0.00722(18)	0.000	0.000	-0.00075(9)
Co4	0.00221(14)	0.00179(16)	0.00507(16)	0.000	0.000	-0.00065(9)
Ge4	0.00221(14)	0.00179(16)	0.00507(16)	0.000	0.000	-0.00065(9)
B	0.0057(8)	0.0034(8)	0.0051(8)	0.000	0.000	-0.0015(6)
O1	0.0069(7)	0.0060(7)	0.0178(8)	0.000	0.000	-0.0003(5)
O2	0.0079(8)	0.0022(7)	0.0072(8)	0.000	0.000	0.0009(6)
O3	0.0086(8)	0.0025(8)	0.0081(8)	0.000	0.000	-0.0022(6)
O4	0.0078(7)	0.0078(7)	0.0228(8)	0.000	0.000	0.0001(6)
O5	0.0073(8)	0.0032(8)	0.0095(9)	0.000	0.000	-0.0011(6)

Таблица 7.2.18 Основные длины связей Me-O ( $\text{\AA}$ ) и средние длины связей в октаэдрах в твердых растворах  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ .

Co1-O3	4x2.1522(13)
--------	--------------

Co1-O1	2x2.0264(23)
Co2-O4	4x2.1298(15)
Co2-O5	2x2.0404(18)
Co3-O2	2x2.1644(14)
Co3-O5	2x2.1455(13)
Co3-O1	1.9677(23)
Co3-O4	2.0587(23)
Co4 Ge4-O4	2x2.0347(13)
Co4 Ge4-O1	2x1.9590(17)
Co4 Ge4-O2	2.0384(21)
Co4 Ge4-O3	2.0589(21)

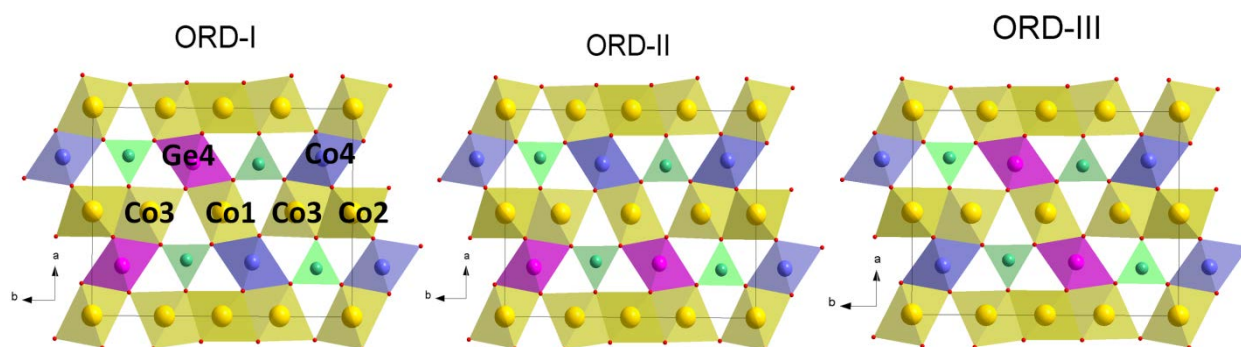


Рисунок 7.1 Модели структурного упорядочения атомов Ge по четырем позициям M4 в элементарной ячейке  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Атомы Co, образующие слои  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_{\infty}$  в  $bc$ -плоскости показаны желтым цветом, октаэдры  $\text{Co}_4\text{O}_6$  и  $\text{Ge}_4\text{O}_6$  выделены синим и сиреневым цветом, соответственно. Группы  $\text{VO}_3$  — зеленые треугольники.

Таблица 7.2.19 Рассчитанные порядки связи  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ . Связи в направлении  $\text{VO}_3$ -группы выделены жирным шрифтом.

Bond	Bond length	Bond order	Sum of bond orders	Bond	Bond length	Bond order	Sum of bond orders
<b>Co1-O</b>	<b>2x2.22</b>	<b>0.26</b>	2.46	Co4-O	2x1.97	0.47	2.62
<b>Co1-O</b>	<b>2x2.07</b>	<b>0.37</b>		Co4-O	2x2.07	0.36	

Co1-O	2.11	0.35		<b>Co4-O</b>	<b>2.22</b>	<b>0.25</b>	
Co1-O	1.98	0.48		<b>Co4-O</b>	<b>2.18</b>	<b>0.28</b>	
Co2-O	2x1.96	0.49	2.52	Ge4-O	2x1.95	0.53	3.34
Co2-O	2x2.34	0.2		Ge4-O	2x1.97	0.51	
<b>Co2-O</b>	<b>2.07</b>	<b>0.39</b>		<b>Ge4-O</b>	<b>1.95</b>	<b>0.53</b>	
<b>Co2-O</b>	<b>2.11</b>	<b>0.34</b>		<b>Ge4-O</b>	<b>2.0</b>	<b>0.45</b>	
<b>Co3-O</b>	<b>2x2.11</b>	<b>0.34</b>	2.41	B-O	1.38	1.10	3.16
<b>Co3-O</b>	<b>2x2.19</b>	<b>0.28</b>		B-O	1.37	1.00	
Co3-O	2.05	0.44		B-O	1.41	0.86	
Co3-O	2.09	0.35					

Таблица 7.2.20 Координаты атомов, параметры изотропного смещения и фактор заполнения в  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$	S.O.F.
$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$					
Co1	0.50000	0.50000	0.00000	0.00613	0.17416
Mn1	0.50000	0.50000	0.00000	0.00613	0.07584
Co2	0.00000	0.50000	0.50000	0.00662	0.17379
Mn2	0.00000	0.50000	0.50000	0.00662	0.07621
Co3	-0.00182	0.27888	0.00000	0.00630	0.33253
Mn3	-0.00182	0.27888	0.00000	0.00630	0.16747
Co4	0.26016	0.38426	0.50000	0.00566	0.17557
Mn4	0.26016	0.38426	0.50000	0.00566	0.32443
B	0.22468	0.13861	0.50000	0.00855	0.50000
O1	-0.10731	0.14281	0.00000	0.01253	0.50000
O2	0.12586	0.64094	0.50000	0.00992	0.50000
O3	0.34996	0.54236	0.50000	0.01044	0.50000

O4	0.14948	0.23574	0.50000	0.01147	0.50000
O5	0.11387	0.42005	0.00000	0.01489	0.50000
$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$					
Co1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00593	0.25000
Co2	0.50000	0.00000	0.50000	0.00577	0.25000
Co3	-0.00444	0.27680	0.00000	0.00565	0.50000
Co4	0.24089	0.11307	0.50000	0.00470	0.43930
Cu4	0.24089	0.11307	0.50000	0.00470	0.06070
B	0.26417	0.36226	0.50000	0.00374	0.50000
O1	0.11292	0.14216	0.00000	0.00852	0.50000
O2	-0.12177	0.42118	0.00000	0.01183	0.50000
O3	-0.16286	0.23883	0.50000	0.00907	0.50000
O4	0.15797	-0.03939	0.50000	0.01106	0.50000
O5	0.11674	0.36164	0.50000	0.01279	0.50000

Таблица 7.2.21 Параметры анизотропного атомного смещения  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Ato m	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$						
Co1	0.00563	0.00417	0.00860	-0.00080	0.00000	0.00000
Mn1	0.00563	0.00417	0.00860	-0.00080	0.00000	0.00000
Co2	0.00821	0.00265	0.00900	0.00019	0.00000	0.00000
Mn2	0.00821	0.00265	0.00900	0.00019	0.00000	0.00000
Co3	0.00630	0.00323	0.00936	-0.00068	0.00000	0.00000
Mn3	0.00630	0.00323	0.00936	-0.00068	0.00000	0.00000
Co4	0.00570	0.00389	0.00739	-0.00080	0.00000	0.00000
Mn4	0.00570	0.00389	0.00739	-0.00080	0.00000	0.00000
B	0.01020	0.00752	0.00793	-0.00104	0.00000	0.00000

O1	0.01132	0.00554	0.02072	-0.00023	0.00000	0.00000
O2	0.00752	0.00816	0.01407	0.00056	0.00000	0.00000
O3	0.01136	0.00777	0.01221	0.00223	0.00000	0.00000
O4	0.01106	0.00945	0.01390	0.00236	0.00000	0.00000
O5	0.01180	0.00812	0.02474	0.00121	0.00000	0.00000
$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$						
Co1	0.00525	0.00393	0.00861	0.00000	0.00000	-0.00078
Co2	0.00622	0.00254	0.00855	0.00000	0.00000	-0.00001
Co3	0.00528	0.00314	0.00851	0.00000	0.00000	0.00078
Co4	0.00439	0.00265	0.00707	0.00000	0.00000	-0.00036
Cu4	0.00439	0.00265	0.00707	0.00000	0.00000	-0.00036
B	0.00925	0.00590	0.00374	0.00000	0.00000	-0.00060
O1	0.00690	0.00535	0.01330	0.00000	0.00000	0.00056
O2	0.00950	0.00748	0.01850	0.00000	0.00000	0.00052
O3	0.00668	0.00618	0.00907	0.00000	0.00000	-0.00076
O4	0.00768	0.00566	0.01106	0.00000	0.00000	0.00062
O5	0.00585	0.00436	0.01279	0.00000	0.00000	-0.00025

Таблица 7.2.22 Основные длины связей Me-O (Å) и средние длины связей в октаэдрах в  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$ .

$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$		$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$	
Co1 Mn1-O1	2x2.0216(1)	Co1-O1	2x1.9986(2)
Co1 Mn1-O3	4x2.1224(1)	Co1-O4	4x2.1478(2)
< Co1 Mn1-O >	2.0888	< Co1-O >	2.0981
Co2 Mn2-O2	2x2.0922(1)	Co2-O5	2x1.9794(2)
Co2 Mn2-O5	4x2.0940(1)	Co2-O2	4x2.0988(1)
< Co2 Mn2-O >	2.0934	< Co2-O >	2.0590



Co3 Mn3-O1	1.9412(1)	Co3-O1	1.9456(2)
Co3 Mn3-O5	2.0436(1)	Co3-O2	2.0428(2)
Co3 Mn3-O4	2x2.1324(1)	Co3-O5	2x2.1291(1)
Co3 Mn3-O2	2x2.1443(1)	Co3-O3	2x2.1470(2)
< Co3 Mn3-O >	2.0897	< Co3-O >	2.0901
Co4 Mn4-O4	2.0982(1)	Co4 Cu4-O4	1.9800(2)
Co4 Mn4-O3	2.1191(2)	Co4 Cu4-O3	1.9849(2)
Co4 Mn4-O1	2x1.9796(1)	Co4 Cu4-O1	2x1.9418(1)
Co4 Mn4-O5	2x2.0812(1)	Co4 Cu4-O2	2x2.0080(1)
< Co4 Mn4-O >	2.0565	< Co4 Cu4-O >	1.9774

Таблица 7.2.23 Зарядовые состояния ионов Co, Mn и Cu в кристаллографически неэквивалентных узлах решетки в  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ .

	$\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$	$\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$
	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$
M1	2.07/2.11/2.70/2.49	2.04/2.08/
M2	2.03/2.07/2.64/2.44	2.25/2.30/
M3	2.09/2.14/2.73/2.52	2.09/2.14/
M4	2.27/2.32/2.95/2.72	2.78/2.84/2.69/3.12

Таблица 7.2.24 Координаты атомов, параметры изотропного смещения и фактор заполнения в  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$  и  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{Co}_{1.4}\text{VO}_5$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$	S.O.F.
$\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{VO}_5$					
Co1	0.0000	0.5000	0.5000	0.00658(12)	
Co2	0.5000	0.5000	0.0000	0.00667(15)	0.423(13)
Ga2	0.5000	0.5000	0.0000	0.00667(15)	0.078(13)

Co3	0.49891(2)	0.72080(2)	0.5000	0.00630(11)	
Co4	0.23761(2)	0.616396(19)	0.0000	0.00602(12)	0.456(12)
Ga4	0.23761(2)	0.616396(19)	0.0000	0.00602(12)	0.544(12)
B	0.7712(3)	0.63849(18)	0.0000	0.0082(4)	
O1	0.34462(14)	0.76297(12)	0.0000	0.0097(3)	
O2	0.10805(16)	0.64306(11)	0.5000	0.0103(3)	
O3	0.62321(16)	0.63941(11)	0.0000	0.0100(3)	
O4	0.15312(14)	0.45852(11)	0.0000	0.0101(3)	
O5	0.38478(15)	0.57811(12)	0.5000	0.0139(3)	
$\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{Co}_{1.4}\text{BO}_5$					
Mg1	0.5000	0.0000	0.5000	0.00502(16)	0.18(2)
Ga1	0.5000	0.0000	0.5000	0.00502(16)	0.12(3)
Co1	0.5000	0.0000	0.5000	0.00502(16)	0.70(4)
Ga2	0.5000	0.5000	0.0000	0.00569(13)	0.12(3)
Co2	0.5000	0.5000	0.0000	0.00569(13)	0.88(3)
Mg3	0.49923(3)	0.27937(3)	0.5000	0.00486(12)	0.20(2)
Ga3	0.49923(3)	0.27937(3)	0.5000	0.00486(12)	0.20(2)
Co3	0.49923(3)	0.27937(3)	0.5000	0.00486(12)	0.60(3)
Mg4	0.73746(3)	0.11641(2)	0.0000	0.00476(10)	0.11(7)
Ga4	0.73746(3)	0.11641(2)	0.0000	0.00476(10)	0.89(7)
B	0.7283(3)	-0.1384(2)	0.0000	0.0053(4)	
O1	0.3844(2)	0.42239(15)	0.5000	0.0110(4)	
O2	0.84521(18)	0.26283(14)	0.0000	0.0069(3)	
O3	0.65223(18)	-0.04164(14)	0.0000	0.0070(3)	
O4	0.3765(2)	0.64009(13)	0.0000	0.0074(3)	
O5	0.6081(2)	0.14315(13)	0.5000	0.0071(3)	

Таблица 7.2.25 Параметры анизотропного атомного смещения  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$  и  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{Co}_{1.4}\text{BO}_5$  ( $\text{\AA}^2$ ).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
$\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$						
Co1	0.0051(2)	0.0051(2)	0.0095(2)	0.000	0.000	-0.00081(11)
Co2	0.0067(2)	0.0042(2)	0.0091(2)	0.000	0.000	0.00013(11)
Ga2	0.0067(2)	0.0042(2)	0.0091(2)	0.000	0.000	0.00013(11)
Co3	0.00512(16)	0.00422(17)	0.00956(18)	0.000	0.000	-0.00091(8)
Co4	0.00451(15)	0.00571(15)	0.00785(16)	0.000	0.000	-0.00075(8)
Ga4	0.00451(15)	0.00571(15)	0.00785(16)	0.000	0.000	-0.00075(8)
B	0.0089(10)	0.0078(11)	0.0080(11)	0.000	0.000	0.0005(7)
O1	0.0098(7)	0.0061(7)	0.0131(7)	0.000	0.000	0.0006(5)
O2	0.0076(7)	0.0082(7)	0.0150(8)	0.000	0.000	0.0000(5)
O3	0.0081(6)	0.0079(7)	0.0140(8)	0.000	0.000	0.0002(5)
O4	0.0099(7)	0.0069(7)	0.0135(7)	0.000	0.000	0.0011(5)
O5	0.0087(7)	0.0073(7)	0.0258(8)	0.000	0.000	-0.0001(5)
$\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{Co}_{1.4}\text{BO}_5$						
Mg1	0.0043(2)	0.0032(2)	0.0076(2)	0.000	0.000	-0.00084(13)
Co1	0.0043(2)	0.0032(2)	0.0076(2)	0.000	0.000	-0.00084(13)
Ga2	0.0064(2)	0.00297(19)	0.0077(2)	0.000	0.000	-0.00001(12)
Co2	0.0064(2)	0.00297(19)	0.0077(2)	0.000	0.000	-0.00001(12)
Mg3	0.00447(18)	0.00248(17)	0.00763(18)	0.000	0.000	0.00102(9)
Ga3	0.00447(18)	0.00248(17)	0.00763(18)	0.000	0.000	0.00102(9)
Co3	0.00447(18)	0.00248(17)	0.00763(18)	0.000	0.000	0.00102(9)
Mg4	0.00370(14)	0.00412(14)	0.00645(15)	0.000	0.000	-0.00065(8)
Ga4	0.0043(2)	0.0032(2)	0.0076(2)	0.000	0.000	-0.00084(13)
Co4	0.00370(14)	0.00412(14)	0.00645(15)	0.000	0.000	-0.00065(8)
B	0.0041(9)	0.0053(10)	0.0064(10)	0.000	0.000	0.0014(7)

O1	0.0059(7)	0.0050(7)	0.0220(9)	0.000	0.000	0.0007(6)
O2	0.0055(7)	0.0042(6)	0.0110(7)	0.000	0.000	0.0005(5)
O3	0.0067(7)	0.0046(7)	0.0096(7)	0.000	0.000	0.0015(5)
O4	0.0052(7)	0.0060(7)	0.0110(8)	0.000	0.000	-0.0003(5)
O5	0.0070(7)	0.0032(7)	0.0112(8)	0.000	0.000	0.0000(5)

Таблица 7.2.26 Основные длины связей Me-O (Å) и средние длины связей в октаэдрах в  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$  и  $\text{CoMgGaBO}_5$ .

	$\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$		$\text{Mg}_{0.4}\text{Ga}_{1.2}\text{Co}_{1.4}\text{BO}_5$
Co1-O2	2x2.0129(14)	Co1 Mg1 Ga1-O5	2x2.0188(17)
Co1-O4	4x2.1386(9)	Co1 Mg1 Ga1-O3	4x2.1348(12)
<Co1-O>	2.0967	< Co1 Mg1 Ga1-O>	2.0961
Co2 Ga2-O3	2x2.0497(14)	Co2 Ga2-O4	2x2.0627(17)
Co2 Ga2-O5	4x2.0846(10)	Co2 Ga2-O1	4x2.0856(13)
<Co2-O>	2.0729	< Co2 Ga2-O>	2.0779
Co3-O2	1.9455(14)	Co3 Mg3 Ga3-O5	1.9495(17)
Co3-O5	2.0378(15)	Co3 Mg3 Ga3-O1	2.0494(19)
Co3-O3	2x2.1474(10)	Co3 Mg3 Ga3-O4	2x2.1445(13)
Co3-O1	2x2.1478(10)	Co3 Mg3 Ga3-O2	2x2.1475(12)
<Co3-O>	2.0956	< Co3 Mg3 Ga3-O>	2.0972
Co4 Ga4-O1	2.0454(14)	Ga4 Mg4-O2	2.0520(17)
Co4 Ga4-O4	2.0790(14)	Ga4 Mg4-O3	2.0891(17)
Co4 Ga4-O2	2x1.9616(10)	Ga4 Mg4-O5	2x1.9615(12)
Co4 Ga4-O5	2x2.0931(10)	Ga4 Mg4-O1	2x2.0943(13)
<Co4 Ga4-O>	2.0389	< Ga4 Mg4-O>	2.0421

Таблица 7.2.27 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения монокристалла  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

$M_r$	178.65
Space group	P -1 – triclinic
Z	2
T, K	296
$a$ (Å)	3.1713(5)
$b$ (Å)	6.1549(10)
$c$ (Å)	9.2773(15)
$\alpha$ (grad)	104.257(3)
$\beta$ (grad)	90.831(3)
$\gamma$ (grad)	92.081(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	175.34(5)
$D_x$ , Mg/m <sup>3</sup>	3.384
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	7.733
Data collection	
Wavelength	MoK $\alpha$ , $\lambda=0.71073$ Å
Measured reflections	3130
Independent reflections	1740
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	1662
Absorption correction	Multiscan
$R_{int}$	0.0569
$2\theta_{max}$ (°)	77.92
$h$	-5 → 5
$k$	-10 → 10

$l$	-16 $\rightarrow$ 16
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.1345
$wR(F^2)$	0.3278
$S$	2.465
Weight	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2]$
Extinction	3.4(3)

Таблица 7.2.28 Координаты атомов и параметры изотропного смещения в  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Co1	0.2300(2)	0.71236(11)	0.85898(7)	0.0083(4)
Co2	0.73474(19)	0.87154(11)	0.60168(7)	0.0077(4)
O1	0.7188(13)	0.5934(7)	0.6816(5)	0.0098(7)
O2	0.2391(14)	0.8044(7)	0.4458(4)	0.0086(7)
O3	0.7272(14)	0.7750(8)	0.9977(5)	0.0109(7)
O4	0.2371(14)	0.9773(7)	0.7588(4)	0.0088(7)
O5	0.0587(12)	0.3603(6)	0.7987(3)	0.0113(7)
B1	0.8030(14)	0.8180(8)	1.1449(5)	0.0070(7)
B2	0.1682(15)	0.6200(7)	0.3309(5)	0.0075(7)

Таблица 7.2.29 Параметры анизотропного атомного смещения в  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{\AA}^2$ )

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Co1	0.0104 (5)	0.0099(5)	0.0052(5)	0.0028(3)	-0.0025(3)	0.0014(3)
Co2	0.0096(5)	0.0093(5)	0.0049(5)	0.0032(3)	-0.0020(3)	0.0018(3)
O1	0.0151(16)	0.0079(15)	0.0069(14)	0.0023(11)	0.0001(11)	0.0045(12)
O2	0.0138(15)	0.0076(14)	0.0041(12)	0.0009(10)	-0.0020(10)	0.0020(11)
O3	0.0125(15)	0.0160(17)	0.0048(13)	0.0035(11)	-0.0026(11)	0.0028(12)

O4	0.0142(16)	0.0075(14)	0.0044(12)	0.0008(10)	-0.0019(11)	0.0025(11)
O5	0.0207(16)	0.0080(12)	0.0055(12)	0.0021(10)	-0.0061(11)	0.0035(11)
B1	0.0095(16)	0.0074(16)	0.0045(16)	0.0018(12)	-0.0022(13)	0.0028(13)
B2	0.0108(17)	0.0079(16)	0.0039(14)	0.0015(12)	0.0008(13)	0.0014(13)

Таблица 7.2.30 Основные длины связей Me-O (Å) и средние длины связей в октаэдрах в  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

Co1-O4	2.0659(46)	Co2-O1	2.0256(49)
Co1-O5	2.1476(36)	Co2-O2	2.0797(41)
Co1-O1	2.2617(42)	Co2-O2	2.1450(46)
Co1-O1	2.2825(43)	Co2-O2	2.1543(42)
Co1-O3	1.9859(45)	Co2-O4	2.1158(40)
Co1-O3	2.0511(45)	Co2-O4	2.1710(41)
<Co1-O>	2.1325	<Co2-O>	2.1152

Таблица 7.2.31 Координаты атомов и параметры изотропного смещения в  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Co1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0077(3)
Co2	0.0000	0.5000	0.18642(5)	0.0076(2)
O1	0.3019(4)	0.2076(3)	0.1384(2)	0.0112(5)
O2	0.2476(5)	-0.3192(4)	0.0000	0.0106(6)
B1	-0.4593(9)	0.7457(7)	0.0000	0.0102(9)

Таблица 7.2.32 Параметры анизотропного атомного смещения в  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (Å<sup>2</sup>).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Co1	0.0079(4)	0.0056(4)	0.0097(4)	0.000	0.000	-0.0003(3)
Co2	0.0091(3)	0.0071(3)	0.0066(3)	0.000	0.000	-0.00026(17)

O1	0.0111(8)	0.0122(9)	0.0102(8)	0.0010(7)	0.0005(7)	-0.0004(7)
O2	0.0101(13)	0.0103(13)	0.0114(11)	0.000	0.000	0.0001(10)
B	0.012(2)	0.0054(19)	0.0132(19)	0.000	0.000	0.0018(14)

Таблица 7.2.33 Длины связей (Å) в октаэдрах  $M_1O_6$ ,  $M_2O_6$  и  $BO_3$  группе в  $Co_3B_2O_6$ .

Co1-O2	2x2.0728(22)	Co2-O1	2x2.0678(17)	B-O1	1.3919(28)
Co1-O1	4x2.1258(17)	Co2-O1	2x2.1409(17)	B-O1	1.3919(28)
		Co2-O2	2x2.1696(16)	B-O2	1.3739(46)
<Co1-O>	2.1081	<Co2-O>	2.1261	<B-O>	1.3859

Таблица 7.2.34 Координаты атомов и параметры изотропного смещения в  $Co_{5/3}Nb_{1/3}BO_4$ 

	x	y	z	U <sub>eq</sub>	S.O.F.
Co1	0.07608(5)	0.11423(5)	0.2500	0.01571(14)	0.656(9)
Nb1	0.07608(5)	0.11422(5)	0.2500	0.01571(14)	0.344(9)
Co2	0.18185(5)	0.40016(4)	0.7500	0.01041(13)	
O1	0.2466(2)	0.2531(2)	0.2500	0.0107(4)	
O2	0.3847(3)	0.4875(3)	0.7500	0.0122(4)	
O3	0.0044(3)	0.2599(2)	0.7500	0.0129(4)	
O4	0.3626(4)	0.0295(3)	0.2500	0.0205(6)	
B	0.3718(4)	0.1739(4)	0.2500	0.0090(5)	

Таблица 7.2.35 Параметры анизотропного атомного смещения в  $Co_{5/3}Nb_{1/3}BO_4$  (Å<sup>2</sup>).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Co1	0.0142(2)	0.0248(3)	0.0083(2)	0.000	0.000	-0.01058(14)
Nb1	0.0142(2)	0.0248(3)	0.0083(2)	0.000	0.000	-0.01058(14)
Co2	0.0117(2)	0.0083(2)	0.0114(2)	0.000	0.000	-0.00235(12)
O1	0.0072(9)	0.0112(9)	0.0138(10)	0.000	0.000	-0.0015(7)



O2	0.0119(10)	0.0149(10)	0.0099(9)	0.000	0.000	-0.0057(7)
O3	0.0071(9)	0.0085(9)	0.0234(12)	0.000	0.000	0.0004(7)
O4	0.0394(17)	0.0100(10)	0.0122(11)	0.000	0.000	-0.0098(10)
B	0.0101(13)	0.0079(12)	0.0092(12)	0.000	0.000	-0.0003(9)

Таблица 7.2.36 Длины связей (Å) и средние длины связей в октаэдрах  $M1O_6$ ,  $M2O_6$  и  $BO_3$  в  $Co_{5/3}Nb_{1/3}BO_4$ .

Co1 Nb1—O2 <sup>i</sup>	2.0201(15)	Co2—O4 <sup>viii</sup>	2.0440(17)	B—O3 <sup>xi</sup>	1.386(4)
Co1 Nb1—O2 <sup>ii</sup>	2.0201(15)	Co2—O4 <sup>ix</sup>	2.0440(17)	B—O4	1.361(4)
Co1 Nb1—O2 <sup>iii</sup>	2.027(3)	Co2—O2	2.064(2)	B—O1	1.386(4)
Co1 Nb1—O1	2.059(2)	Co2—O3	2.117(2)	<B-O>	1.378
Co1 Nb1—O3 <sup>iv</sup>	2.2021(16)	Co2—O1	2.1917(16)		
Co1 Nb1—O3	2.2022(16)	Co2—O1 <sup>vii</sup>	2.1917(16)		
<Co1 Nb1-O>	2.0884	<Co2-O>	2.1087		

Таблица 7.2.37 Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и параметры анизотропного смещения в  $Co_{1-x}Mg_xFeBO_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
<b>MgFeBO<sub>4</sub></b>							
M1	3849.3(4)	5696.5(3)	2500	54(2)	78(2)	63(2)	11(1)
M2	3976.9(5)	1915.5(5)	2500	49(3)	87(3)	72(2)	-2(2)
B	3337(3)	8753(2)	2500	75(10)	91(10)	60(9)	3(7)
O1	4797.5(16)	8681.4(15)	2500	63(7)	124(7)	106(6)	6(5)
O2	2536.4(14)	7487.3(15)	2500	75(6)	79(6)	122(6)	-3(5)
O3	2634.6(15)	57.8(15)	2500	67(7)	90(6)	142(7)	12(5)
O4	4899.1(16)	3832.7(14)	2500	79(7)	85(7)	93(6)	-8(5)

**Mg<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>FeBO<sub>4</sub>**

M1	3837.4(4)	5690.6(4)	2500	58(3)	81(3)	77(3)	12(1)
M2	3968.2(5)	1928.4(5)	2500	41(3)	82(3)	73(3)	-4(2)
B	3348(4)	8765(3)	2500	101(16)	88(13)	69(12)	4(9)
O1	4809(2)	8688(2)	2500	82(11)	117(9)	130(1)	6(6)
O2	2542(2)	7503(2)	2500	71(9)	89(8)	172(10)	-1(7)
O3	2647(2)	73(2)	2500	77(10)	86(8)	185(10)	6(7)
O4	4893(2)	3825(2)	2500	100(11)	87(9)	120(1)	-16(6)
CoFeBO <sub>4</sub>							
M1	3832.8(6)	5687.7(6)	2500	41(4)	66(4)	53(4)	11(2)
M2	3960.6(6)	1938.1(6)	2500	52(4)	91(4)	78(4)	-5(2)
B	3349(6)	8769(4)	2500	80(2)	80(2)	60(2)	-8(16)
O1	4820(4)	8700(3)	2500	56(15)	91(15)	123(16)	16(10)
O2	2545(3)	7516(3)	2500	39(13)	65(13)	147(15)	5(10)
O3	2659(3)	80(3)	2500	45(13)	73(14)	155(15)	4(10)
O4	4881(4)	3820(3)	2500	96(16)	65(14)	73(15)	-13(10)

Таблица 7.2.38 Длины связей (Å) и углы связей (deg) в октаэдрах M1O<sub>6</sub>, M2O<sub>6</sub> и бор-кислородной группе BO<sub>3</sub> в Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>FeBO<sub>4</sub> (x=0.0, 0.5, 1.0).

	Mg-Fe	Mg-Co-Fe	Co-Fe
M1 – O2	2.0811(14)	2.081(2)	2.083(3)
O4	2.0083(14)	2.005(2)	1.998(3)
O3 <sup>iii</sup>	2.164(1)	2.1566(14)	2.156(2)
O3 <sup>iv</sup>	2.164(1)	2.1566(14)	2.156(2)
O4 <sup>i</sup>	1.993(1)	2.004(1)	2.013(2)
O4 <sup>ii</sup>	1.993(1)	2.004(1)	2.013(2)
⟨M1 – O⟩	2.0672	2.0680	2.0698
M2 – O3	2.1484(15)	2.128(2)	2.114(3)

O4	1.9989(14)	1.975(2)	1.956(3)
O2 <sup>vii</sup>	2.165(1)	2.1612(14)	2.156(2)
O2 <sup>viii</sup>	2.165(1)	2.1612(14)	2.156(2)
O1 <sup>i</sup>	2.009(1)	2.011(1)	2.013(2)
O1 <sup>ii</sup>	2.009(1)	2.011(1)	2.013(2)
$\langle M2 - O \rangle$	2.0825	2.0746	2.0681
O2 – M1 – O4 <sup>i</sup>	99.25(5)	98.70(6)	98.5(1)
O2 – M1 – O4 <sup>ii</sup>	99.25(5)	98.70(6)	98.5(1)
O2 – M1 – O3 <sup>iii</sup>	81.55(5)	81.60(6)	81.59(9)
O2 – M1 – O3 <sup>iv</sup>	81.55(5)	81.60(6)	81.59(9)
O4 – M1 – O4 <sup>i</sup>	84.95(5)	85.03(6)	85.2(1)
O4 – M1 – O4 <sup>ii</sup>	84.95(5)	85.03(6)	85.2(1)
O4 – M1 – O3 <sup>iii</sup>	93.75(5)	94.28(6)	94.4(1)
O4 – M1 – O3 <sup>iii</sup>	93.75(5)	94.28(6)	94.4(1)
O2 – M1 – O4	173.19(6)	173.98(6)	174.2(1)
O4 <sup>i</sup> – M1 – O3 <sup>iii</sup>	174.34(5)	175.08(6)	175.5(1)
O4 <sup>ii</sup> – M1 – O3 <sup>iv</sup>	174.34(5)	175.08(6)	175.5(1)
O3 – M2 – O2 <sup>vii</sup>	80.02(5)	80.42(6)	80.89(9)
O3 – M2 – O2 <sup>viii</sup>	80.02(5)	80.42(6)	80.89(9)
O3 – M2 – O1 <sup>i</sup>	95.75(5)	94.98(6)	94.1(1)
O3 – M2 – O1 <sup>ii</sup>	95.75(5)	94.98(6)	94.1(1)
O4 – M2 – O2 <sup>vii</sup>	93.02(5)	93.13(6)	93.0(1)
O4 – M2 – O2 <sup>viii</sup>	93.02(5)	93.13(6)	93.0(1)
O4 – M2 – O1 <sup>i</sup>	90.61(5)	90.93(6)	91.5(1)
O4 – M2 – O1 <sup>ii</sup>	90.61(5)	90.93(6)	91.5(1)
O3 – M2 – O4	169.91(6)	170.62(6)	171.1(1)
O2 <sup>viii</sup> – M2 – O1 <sup>ii</sup>	174.01(5)	173.88(6)	173.7(1)

O2<sup>vii</sup> – M2 – O1<sup>i</sup>                      174.01(5)    173.88(6)    173.7(1)

Boron coordination

B – O1                                      1.357(3)    1.353(4)    1.356(6)

B – O2                                      1.405(2)    1.400(3)    1.388(5)

B – O3<sup>ix</sup>                                    1.391(2)    1.388(3)    1.383(5)

⟨B – O⟩                                    1.384        1.380        1.376

O1 – B – O2                              119.1(2)    119.1(2)    119.6(4)

O2 – B – O3<sup>ix</sup>                            120.2(2)    120.0(3)    120.3(4)

O3<sup>ix</sup> – B – O1                            120.8(2)    120.9(2)    120.1(4)

⟨O – B – O⟩                              120         120         120

Upper indexes are symmetry codes: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, -z; (iii) 0.5-x, 0.5+y, -z; (iv) 0.5-x, 0.5+y, 1-z; (v) x, y, 1+z; (vi) x, y, -1+z; (vii) 0.5-x, -0.5+y, -z; (viii) 0.5-x, -0.5+y, 1-z; (ix) x, 1+y, z; (x) x, -1+y, z; (xi) 1-x, 1-y, 0.5+z; (xii) 1-x, 1-y, -0.5+z.

Таблица 7.2.39 Зарядовые состояния ионов Mg, Co и Fe в кристаллографически неэквивалентных узлах решетки в Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>FeBO<sub>4</sub> (x=0.0, 0.5, 1.0).

	MgFeBO <sub>4</sub>		Mg <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> FeBO <sub>4</sub>		CoFeBO <sub>4</sub>	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Mg <sup>2+</sup>	2.23	2.14	2.21	2.19		
Co <sup>2+</sup>			2.21	2.18	2.19	2.22
Co <sup>3+</sup>			1.90	1.88	1.89	1.91
Fe <sup>2+</sup>	2.49	2.39	2.47	2.44	2.46	2.49
Fe <sup>3+</sup>	2.66	2.56	2.65	2.61	2.63	2.66
B <sup>3+</sup>	2.89		2.93		2.96	

Таблица 7.2.40 Нормальные координаты октаэдрического комплекса  $MO_6$ , выраженные в декартовых сдвигах. Нормальные координаты  $Q_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, 3N - 3$ ;  $N$  – число лигандов) представляют собой линейные комбинации декартовых координат кислорода и классифицируются по неприводимым представлениям симметрии координационного комплекса, в терминах группы симметрии  $O_h$ . Координата  $Q_1$  описывает высокосимметричные искажения. Остальные нормальные координаты соответствуют искажениям низкой симметрии, таким как ромбические (или  $JT$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ ) и тригональные ( $Q_4, Q_5, Q_6$ ). Координата  $Q_3$  представляет собой тетрагональное октаэдрическое искажение по оси  $z$ , а координата  $Q_2$  соответствует искажениям с ромбической симметрией.

Normal coordinates	Type of Symmetry	Expression through the Cartesian displacement
$Q_1$	$A_{1g}$	$(x_2 - x_5 + y_3 - y_6 + z_1 - z_4)/\sqrt{6}$
$Q_2$	$E_g$	$(x_2 - x_5 - y_3 + y_6)/2$
$Q_3$	$E_g$	$(2z_1 - 2z_4 - x_2 + x_5 - y_3 + y_6)/2\sqrt{3}$
$Q_4$	$T_{2g}$	$(z_3 - z_6 + y_1 - y_4)/2$
$Q_5$	$T_{2g}$	$(x_1 - x_4 + z_2 - z_5)/2$
$Q_6$	$T_{2g}$	$(y_2 - y_5 + x_3 - x_6)/2$
$Q_7$	$T'_{1u}$	$(x_1 + x_3 + x_4 + x_6)/2$
$Q_8$	$T'_{1u}$	$(y_1 + y_2 + y_4 + y_5)/2$
$Q_9$	$T'_{1u}$	$(z_2 + z_3 + z_5 + z_6)/2$
$Q_{10}$	$T''_{1u}$	$(x_2 + x_5)/\sqrt{2}$
$Q_{11}$	$T''_{1u}$	$(y_3 + y_6)/\sqrt{2}$
$Q_{12}$	$T''_{1u}$	$(z_1 + z_4)/\sqrt{2}$
$Q_{13}$	$T''_{2u}$	$(x_3 + x_6 - x_1 - x_4)/2$
$Q_{14}$	$T''_{2u}$	$(y_1 + y_4 - y_2 - y_5)/2$
$Q_{15}$	$T''_{2u}$	$(z_2 + z_5 - z_3 - z_6)/2$

Таблица 7.2.41 Координаты атомов и параметры изотропного смещения в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$   
( $T = 300 \text{ K}$ )

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Mn1	0.94267(2)	0.11633(2)	0.00551(7)	0.00551(7)
Mn2	0.83000(2)	0.40284(2)	0.72059(7)	0.00745(7)
O1	1.01212(11)	0.25107(11)	0.6338(3)	0.00779(18)
O2	0.87194(11)	0.53473(11)	0.2233(3)	0.00888(19)
O3	1.11288(11)	0.00904(11)	0.2150(3)	0.00678(18)
O4	0.77130(10)	0.23874(11)	0.1740(3)	0.00796(18)
B	1.13845(15)	0.32726(16)	0.6938(4)	0.0057(2)

Таблица 7.2.42. Параметры анизотропного атомного смещения в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mn1	0.00507(10)	0.00514(10)	0.00628(11)	0.00083(6)	-0.00099(7)	-0.00116(6)
Mn2	0.00918(11)	0.00618(10)	0.00700(11)	0.00142(7)	0.00024(7)	0.00032(6)
O1	0.0059(4)	0.0071(4)	0.0104(4)	-0.0009(3)	-0.0002(3)	-0.0023(3)
O2	0.0124(5)	0.0060(4)	0.0082(4)	-0.0002(3)	0.0004(3)	-0.0007(3)
O3	0.0059(4)	0.0066(4)	0.0079(4)	0.0008(3)	-0.0009(3)	-0.0012(3)
O4	0.0052(4)	0.0076(4)	0.0111(5)	0.0002(3)	0.0000(3)	0.0005(3)
V	0.0057(6)	0.0060(6)	0.0055(6)	-0.0001(4)	-0.0002(5)	0.0003(4)

Таблица 7.2.43 Длины связей (Å), средние длины связей и углы связей в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ 

Mn1—O3	1.8842(10)	Mn2—O2	2.0881(10)
Mn1—O3 <sup>i</sup>	1.9043(10)	Mn2—O2 <sup>iv</sup>	2.0939(10)
Mn1—O1	1.9745(10)	Mn2—O3 <sup>v</sup>	2.1858(10)
Mn1—O4	1.978(1)	Mn2—O4 <sup>iv</sup>	2.2222(10)
Mn1—O3 <sup>ii</sup>	2.2699(10)	Mn2—O1	2.2479(10)
Mn1—O1 <sup>iii</sup>	2.379(1)	Mn2—O4	2.4236(11)
<M1-O>	2.0650	<M2-O>	2.2102
O1—Mn1—O1 <sup>iii</sup>	96.04(4)	O2—Mn2—O2 <sup>iv</sup>	101.89(4)
O3—Mn1—O1	94.96(4)	O2 <sup>iv</sup> —Mn2—O1	110.62(4)
O1—Mn1—O3 <sup>ii</sup>	81.75(4)	O2 <sup>iv</sup> —Mn2—O4 <sup>iv</sup>	87.23(4)
O1—Mn1—O4	85.25(4)	O2 <sup>iv</sup> —Mn2—O3 <sup>v</sup>	86.43(4)
O4—Mn1—O1 <sup>iii</sup>	81.64(4)	O2—Mn2—O4	82.27(4)
O3—Mn1—O1 <sup>iii</sup>	93.30(4)	O1—Mn2—O4	69.80(4)
O3—Mn1—O3 <sup>ii</sup>	85.01(4)	O4 <sup>iv</sup> —Mn2—O4	88.59(4)
O4—Mn1—O3 <sup>ii</sup>	100.03(4)	O3 <sup>v</sup> —Mn2—O4	92.49(4)
O3 <sup>i</sup> —Mn1—O1 <sup>iii</sup>	80.33(4)	O2—Mn2—O1	98.21(4)
O3—Mn1—O3 <sup>i</sup>	83.03(5)	O4 <sup>iv</sup> —Mn2—O1	79.69(4)
O3 <sup>i</sup> —Mn1—O3 <sup>ii</sup>	101.80(4)	O3 <sup>v</sup> —Mn2—O4 <sup>iv</sup>	92.40(4)
O3 <sup>i</sup> —Mn1—O4	96.42(4)	O2—Mn2—O3 <sup>v</sup>	86.76(4)
O3 <sup>i</sup> —Mn1—O1	175.71(4)	O2—Mn2—O4 <sup>iv</sup>	170.76(4)
O3—Mn1—O4	174.92(4)	O3 <sup>v</sup> —Mn2—O1	160.60(4)
O3 <sup>ii</sup> —Mn1—O1 <sup>iii</sup>	177.08(3)	O2 <sup>iv</sup> —Mn2—O4	175.63(4)
Mn1—Mn1 <sup>i</sup>	2.8368(4)	Mn2—Mn2 <sup>iii</sup>	3.2475(4)
Mn1—Mn1 <sup>ii</sup>	3.0734(4)	Mn2—Mn1	3.3636(3)
Mn1—Mn1 <sup>iii</sup>	3.2475(3)	Mn2—Mn1 <sup>iv</sup>	3.3317(3)
Mn1—Mn1 <sup>iv</sup>	3.2475(3)	Mn2—Mn2 <sup>iv</sup>	3.2475(4)



Mn1—Mn2	3.3636(3)	Mn2 – Mn1 <sup>x</sup>	3.5320(3)
Mn1—Mn2 <sup>iii</sup>	3.3317(3)	Mn2 – Mn1 <sup>xii</sup>	3.7491(3)
Mn1—Mn2 <sup>x</sup>	3.5320(3)	Mn2 – Mn1 <sup>v</sup>	3.6041(3)
Mn1—Mn2 <sup>xii</sup>	3.7491(3)		
Mn1—Mn2 <sup>vii</sup>	3.6041(3)		
<hr/>			
B - O1	1.3924(17)	O2 <sup>vi</sup> —B—O4 <sup>ix</sup>	121.24(12)
B - O2 <sup>vi</sup>	1.3478(19)	O2 <sup>vi</sup> —B—O1	118.39(12)
B - O4 <sup>ix</sup>	1.3882(18)	O4 <sup>ix</sup> —B—O1	120.36(13)
<B - O>	1.3761(3)	<O-B-O>	119.99(6)

Upper indexes are symmetry codes: (i) 2-x, -y, -z; (ii) 2-x, -y, 1-z; (iii) x, y, -1+z; (iv) x, y, 1+z; (v) -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (vi) 2-x, 1-y, 1-z; (vii) 0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (viii) -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; (ix) 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; (x) 1.5-x, -0.5+y, 0.5-z; (xi) 2-x, -y, 2-z; (xii) 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z; (xiii) x, y, -2+z; (xiv) x, y, -3+z.

Таблица 7.2.44 Нормальные координаты и смещение лиганда (Å) для ионов металлов в октаэдрических комплексах Mn1O<sub>6</sub> и Mn2O<sub>6</sub> в Mn<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. R<sub>0</sub> - расстояние М-О в неискаженном октаэдре, которое принимается таким, чтобы обеспечить нулевое значение Q<sub>1</sub>. R<sub>0</sub> составляет 2.054 и 2.092 Å для Mn1 и Mn2, соответственно. Выражения нормальных координат в декартовых сдвигах приведены в Таблице 7.2.40.

Normal coordinates	Mn1		Mn2	
	coordinate	displacement	coordinate	displacement
Q <sub>2</sub>	-0.3937	-0.1968	0.0330	0.0165
Q <sub>3</sub>	-0.2122	-0.0919	0.0828	0.0358
Q <sub>4</sub>	-0.3347	-0.1674	-0.2095	-0.1048
Q <sub>5</sub>	-0.2045	-0.1023	-0.4691	-0.2345
Q <sub>6</sub>	-0.2612	-0.1306	-0.2403	-0.1201
Q <sub>7</sub>	0.0828	0.0414	-0.0703	-0.0351

$Q_8$	0.1464	0.0732	-0.4739	-0.2369
$Q_9$	-0.0688	-0.0344	-0.2562	-0.1281
$Q_{10}$	-0.0485	-0.0343	-0.0556	-0.0393
$Q_{11}$	0.0835	0.0590	-0.2871	-0.2030
$Q_{12}$	-0.0225	-0.0159	-0.0565	-0.0399
$Q_{13}$	0	0	0	0
$Q_{14}$	-0.0284	-0.0142	0.0679	0.0339
$Q_{15}$	-0.0371	-0.0185	-0.1763	-0.0881

Таблица 7.2.45 Кристаллографические данные и основные параметры уточнения  $Mn_2BO_4$ , полученные из измерений рентгеновской дифракции на порошке

Chemical formula	$Mn_2BO_4$		
Formula weight, $M_r$ (g/mol)	184.68		
Radiation wavelength, $\lambda$ (Å)	1.5418		
Temperature, $T$ (K)	298	523	773
Crystal system	monoclinic		
Space group	$P2_1/n$		
Unit cell dimensions (Å)			
$a$	9.29182(6)	9.29112(6)	9.29367(8)
$b$	9.53912(6)	9.56207(7)	9.58996(9)
$c$	3.24693(2)	3.26028(3)	3.27571(3)
$\beta$ (deg)	90.7639(4)	90.7506(5)	90.7356(7)
Unit cell volume, $V$ (Å <sup>3</sup> )	287.769(3)	289.626(4)	291.927(4)
$Z$	4		
Calculated density, (Mg/m <sup>3</sup> )	4.2643	4.2369	4.2035
$\theta$ range for data collection	12 -100		

(°)			
$R_{DDM}$	0.055	0.057	0.058
$R_{Bragg}$	0.023	0.023	0.021

Таблица 7.2.46 Координаты атомов и параметры изотропного смещения в  $Mn_2BO_4$  при  $T = 298, 523$  и  $773$  К

T (K)		x	y	z	Uiso
298	Mn1	0.94263(14)	0.11655(12)	0.21539(47)	0.0079
	Mn2	0.83007(14)	0.40283(12)	0.71998(42)	0.0119
	O1	1.0099(6)	0.25173(40)	0.6325(16)	0.0098(17)
	O2	0.8724(5)	0.53799(45)	0.2220(15)	0.0170(19)
	O3	1.1111(5)	0.00987(45)	0.2162(16)	0.0132(17)
	O4	0.7717(6)	0.23736(46)	0.1781(15)	0.0149(20)
	B	1.1382(14)	0.3262(9)	0.6864(35)	0.0095(27)
523	Mn1	0.94282(14)	0.11655(15)	0.21509(49)	0.0135
	Mn2	0.83128(15)	0.40329(15)	0.72082(45)	0.0182
	O1	1.0105(6)	0.25104(43)	0.6283(23)	0.0151(18)
	O2	0.8711(6)	0.5381(5)	0.2222(19)	0.0238(20)
	O3	1.1126(5)	0.01109(43)	0.2136(15)	0.0184(20)
	O4	0.7720(6)	0.23738(41)	0.1801(18)	0.0201(22)
	B	1.1368(14)	0.3267(11)	0.6905(37)	0.0144(28)
773	Mn1	0.94223(19)	0.11589(20)	0.2133(6)	0.0148
	Mn2	0.83190(21)	0.40401(20)	0.7222(7)	0.0258
	O1	1.0095(9)	0.2524(7)	0.6237(22)	0.0232(23)
	O2	0.8694(8)	0.5392(6)	0.2232(23)	0.0295(24)
	O3	1.1126(7)	0.0119(6)	0.2198(20)	0.0237(23)
	O4	0.7720(9)	0.2365(6)	0.1768(23)	0.0268(29)
	B	1.1397(21)	0.3255(14)	0.690(6)	0.0230(40)

Таблица 7.2.47 Параметры анизотропного атомного смещения в  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  при  $T=298, 523$  и  $773$  К

T (K)		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
298	Mn1	0.0065(12)	0.0082(12)	0.0091(13)	0.0019(10)	0.0000(10)	-0.0037(10)
	Mn2	0.0156(15)	0.0103(12)	0.0098(15)	0.0033(10)	0.0030(10)	0.0004(9)
523	Mn1	0.0121(13)	0.0126(12)	0.0158(17)	0.0013(11)	0.0012(10)	-0.0042(11)
	Mn2	0.0230(18)	0.0166(12)	0.0153(15)	0.0031(11)	0.0031(11)	0.0010(11)
773	Mn1	0.0151(19)	0.0118(17)	0.0175(19)	0.0051(13)	-0.0016(15)	-0.0035(14)
	Mn2	0.0281(23)	0.0229(17)	0.0265(23)	0.0102(15)	0.0036(16)	-0.0017(15)

Таблица 7.2.48 Отдельные длины связей (Å) и углы связей для  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  при  $T=298, 523$  и  $773$  К

	298 К	523 К	773 К
Mn1 - O3	1.8672(49)	1.8723(49)	1.872(7)
Mn1 - O3 <sup>ii</sup>	1.910(5)	1.9207(48)	1.938(6)
Mn1 - O4	1.964(5)	1.965(5)	1.962(8)
Mn1 - O1	1.9660(48)	1.960(6)	1.972(7)
Mn1 - O3 <sup>iii</sup>	2.266(5)	2.291(5)	2.288(7)
Mn1 - O1 <sup>i</sup>	2.381(5)	2.396(7)	2.422(7)
<Mn1 - O>	2.0590	2.0675	2.0757
Mn2 - O2	2.1093(48)	2.111(6)	2.119(7)
Mn2 - O2 <sup>iv</sup>	2.1110(48)	2.110(6)	2.117(7)
Mn2 - O3 <sup>v</sup>	2.198(5)	2.190(5)	2.192(7)
Mn2 - O1	2.2278(48)	2.235(5)	2.226(8)
Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	2.2405(49)	2.255(5)	2.265(7)
Mn2 - O4	2.4197(49)	2.430(5)	2.461(7)
<Mn2 - O>	2.2177	2.2218	2.2418
O1 <sup>i</sup> - Mn1 - O1	96.20(17)	96.40(19)	95.84(27)
O1 <sup>i</sup> - Mn1 - O3	93.86(20)	93.28(20)	94.03(28)
O1 <sup>i</sup> - Mn1 - O3 <sup>ii</sup>	80.07(19)	80.26(20)	79.98(25)
O1 <sup>i</sup> - Mn1 - O3 <sup>iii</sup>	177.30(19)	177.69(19)	177.82(27)
O1 <sup>i</sup> - Mn1 - O4	81.60(19)	81.85(21)	81.30(29)
O1 - Mn1 - O3	95.60(21)	95.31(21)	94.90(31)
O1 - Mn1 - O3 <sup>ii</sup>	175.61(23)	176.00(25)	175.37(31)
O1 - Mn1 - O3 <sup>iii</sup>	81.92(19)	82.19(22)	82.79(26)
O1 - Mn1 - O4	84.66(20)	84.59(22)	84.17(31)
O3 - Mn1 - O3 <sup>ii</sup>	82.42(23)	82.75(23)	83.46(31)

O3 - Mn1 - O3 <sup>iii</sup>	84.42(22)	85.04(21)	84.42(29)
O3 - Mn1 - O4	175.45(23)	175.08(23)	175.10(30)
O3 <sup>ii</sup> - Mn1 - O3 <sup>iii</sup>	101.72(20)	101.08(19)	101.33(25)
O3 <sup>ii</sup> - Mn1 - O4	97.00(21)	97.05(22)	97.10(29)
O3 <sup>iii</sup> - Mn1 - O4	100.11(20)	99.81(21)	100.21(28)
O1 - Mn2 - O2	98.61(19)	98.95(23)	99.09(28)
O1 - Mn2 - O2 <sup>iv</sup>	111.17(19)	112.27(23)	113.40(29)
O1 - Mn2 - O3 <sup>v</sup>	160.07(18)	159.15(19)	158.60(26)
O1 - Mn2 - O4	69.29(18)	68.84(21)	68.27(27)
O1 - Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	79.48(18)	79.64(21)	79.69(27)
O2 - Mn2 - O2 <sup>iv</sup>	100.59(19)	101.13(21)	101.33(28)
O2 - Mn2 - O3 <sup>v</sup>	86.92(19)	86.29(20)	86.24(27)
O2 - Mn2 - O4	83.32(17)	83.12(19)	82.94(26)
O2 - Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	171.46(19)	171.02(21)	170.26(28)
O2 <sup>iv</sup> - Mn2 - O3 <sup>v</sup>	86.33(19)	86.17(20)	85.48(27)
O2 <sup>iv</sup> - Mn2 - O4	175.86(19)	175.23(21)	174.91(29)
O2 <sup>iv</sup> - Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	87.82(18)	87.54(20)	87.93(27)
O3 <sup>v</sup> - Mn2 - O4	92.56(18)	91.99(18)	92.08(25)
O3 <sup>v</sup> - Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	92.21(19)	92.03(19)	91.56(26)
O4 - Mn2 - O4 <sup>iv</sup>	88.24(16)	88.13(15)	87.67(22)
B - O1	1.397(13)	1.392(13)	1.413(20)
B - O2 <sup>vi</sup>	1.333(9)	1.327(12)	1.331(15)
B - O4 <sup>vii</sup>	1.381(13)	1.398(13)	1.367(20)
<B - O>	1.3703	1.372	1.3703
O1 - B - O2 <sup>vi</sup>	117.2(9)	119.3(9)	117.4(14)
O1 - B - O4 <sup>vii</sup>	122.7(7)	121.7(8)	123.2(11)
O2 <sup>vi</sup> - B - O4 <sup>vii</sup>	120.0(9)	119.0(9)	119.4(14)
<O - B - O>	119.6	120.00	120.0

---

(i)  $x, y, -1+z$ ; (ii)  $2-x, -y, -z$ ; (iii)  $2-x, -y, 1-z$ ; (iv)  $x, y, 1+z$ ;  
 (v)  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (vi)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $0.5+x, 0.5-$   
 $y, 0.5+z$ .

---

**§7.3. Номера файлов кристаллографической информации соединений,  
 депонированных в международных базах данных**

	Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)
$\text{Co}_3\text{BO}_5$	2063621(296 K)
	2063622(403 K)
	2063623(503 K)
	2063624(603 K)
	2063625(703 K)
$\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$	2164574
$\text{Co}_{5.3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$	2038293

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые систематически исследованы структурные, магнитные и электронные свойства кобальтовых боратов в ряду варвикит – людвигит – пироборат - котоит. Спецификой работы является использование монокристаллов высокого качества, что позволило получить ряд пионерских результатов, касающихся зарядового упорядочения, магнитных фазовых переходов, спин-ориентационных переходов, магнитной анизотропии, электрической проводимости. Применение монокристалльных методов исследования дало возможность установить критическую роль катионного упорядочения в формировании дальнего магнитного порядка. В наиболее интересных случаях первичная магнитная и термодинамическая характеристика, выполненная путем измерения статической намагниченности, динамической магнитной восприимчивости и теплоемкости, была дополнена магнитометрией вращения, а также измерениями в сильных магнитных полях (до 140 кОе). Для получения достоверных результатов использован широкий спектр взаимодополняющих экспериментальных методик, включающих рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию (SEM), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX), дифференциальную сканирующую калориметрию (TG/DSC). Электронные и магнитные состояния ионов железа изучены методом мессбауэровской спектроскопии. В результате найдены общие закономерности формирования электронных состояний и установлены корреляции параметров сверхтонкой структуры и катионного распределения в железо-содержащих людвигитах и варвикитах.

Оригинальный XANES эксперимент по выделению вклада разновалентных подсистем кобальта позволил экспериментально установить присутствие ионов  $\text{Co}^{3+}$  в людвигите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и показать, что данный борат является единственным на сегодняшний день соединением, содержащим кобальт в высшем валентном состоянии. Применение методики рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) для решения проблемы спинового состояния дало



возможность установить магнитный вклад  $\text{Co}^{2+}$  подсистемы как основной и связать уменьшение магнитной поляризации  $\text{Co}(4p)$  состояний иона  $\text{Co}^{3+}$ , возникающей как результат внутриаомного обменного взаимодействия с  $\text{Co}(3d)$ - $(4p)$ , с низкоспиновым состоянием последнего.

Наиболее интересные результаты найдены при исследовании электронных и магнитных состояний людвигов  $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{VO}_5$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Mg}, \text{Ge}$ ). Для некоторых из них получено экспериментальное подтверждение явлений, предсказанных теоретически. Так, теоретический расчет электронного спектра  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , проведенный в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с учетом сильных корреляций (DFT+U), предсказывает диэлектрическое ферромагнитное основное состояние, что полностью подтверждено низкотемпературными измерениями транспортных, термодинамических и магнитных свойств, а также прямыми измерениями магнитной структуры методом нейтронной дифракции [142]. Теоретический вывод о зарядовом упорядочении и электронном переходе, связанном с нарушением этого порядка, нашел подтверждение в экспериментах по монокристалльной рентгеновской дифракции, электросопротивлению и теплоемкости при высоких температурах. Электронный переход полупроводник-полупроводник с понижением энергии активации без изменения симметрии решетки предполагает постепенную делокализацию зарядовых состояний ионов  $\text{Co}$  и находится в согласии с теоретическими расчетом матриц заполнения  $3d$  состояний в низкотемпературной и высокотемпературной фазах. Наиболее ярким примером согласия теории и эксперимента, можно назвать экспериментальное наблюдение спинового кроссовера, предсказанного в рамках теоретического расчета электронного спектра и нашедшего подтверждение в измерениях магнитной восприимчивости.

Изучение людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  сыграло важную роль в понимании магнетизма кобальтовых боратов. Установление фундаментальных причин столь разного электронного и магнитного поведения изоструктурных людвигов  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  стимулировало синтез и исследование целого ряда новых

гетерометаллических людвицитов:  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  [A6, A7, 150],  $\text{Co}_{2.5}\text{Me}_{0.5}\text{BO}_5$  ( $\text{Me}=\text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$ ) [A3, 194-196]  $\text{Co}_2\text{CrBO}_5$  [152],  $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  [369],  $\text{Co}_{3-x}\text{In}_x\text{BO}_5$  [155],  $\text{Co}_2\text{AlBO}_5$  [148],  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$  [153, 154, A24],  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$  [A8],  $\text{CoMgGaBO}_5$  [A10],  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$  [A13] и др.. Не менее многочисленными являются семейства людвицитов на основе Ni и Cu ( $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$  [179],  $\text{Ni}_2\text{CrBO}_5$  [176],  $\text{Ni}_2\text{MnBO}_5$  [183],  $\text{Ni}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$  [203],  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  [165],  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  [165],  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  [159] – некоторые из них). Решение этой проблемы привлекло внимание множества экспериментальных и теоретических научных групп по всему миру и сопровождалось публикациями в ведущих научных журналах по физике конденсированного состояния и химии твердого тела. Людвициты перестали рассматриваться как частный случай магнитных боратов, а превратились в самостоятельную область исследования, которая ранее находилась вне поля зрения ученых. Стремление понять внутренние аспекты таких кооперативных явлений, как зарядовое порядочение и магнетизм, приводит к тому, что к изучению данных соединений все чаще привлекаются современные нейтронные и синхротронные методы [A9, A27, 145, 159, 170, 216, 217 и т.д.]. Этим определяется высокий современный уровень получаемых научных результатов.

Понимание природы магнитного фазового перехода, стабильности структурной и электронной подсистем в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  подтолкнуло к исследованию родственных кобальтовых боратов, таких как  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  [A25],  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_6$  [A12], кобальт- и марганец-содержащих варвикитов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeBO}_4$  [A15-A18],  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  [A20, A21], и  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  [26]. Оказалось, что только комплексный подход к исследованию свойств приводит к прогрессу в понимании физических особенностей данных материалов и позволяет установить фундаментальную общность в соединениях, принадлежащих различным структурным типам. Подробный анализ кристаллических структур, магнитных и термодинамических свойств обнаружил общие структурные мотивы и связанные с ними особенности магнитной подсистемы.

Поиск электронных переходов, вызванных трансформацией спиновой и электронной подсистем в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , стимулировал исследование физических свойств людвицитов при высоких температурах. Оказалось, что такие явления как магнетизм и тепловое расширение решетки обнаруживают общие черты, а именно сильную анизотропию, которая вызвана пространственной ориентацией фундаментальных строительных блоков -  $\text{VO}_3$  треугольников. Долгое время эти два явления рассматривались как самостоятельные.

В настоящей работе впервые показано, что высокая структурная стабильность и анизотропия теплового расширения людвицитов являются следствием слоистой кристаллической структуры, состоящей из чередующихся слоев  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  и  $[\text{V}^{3+}\text{O}_3/\text{Me}^{3+}\text{O}_6]_\infty$ . Такой взгляд на кристаллическую структуру меняет представление о доминирующих химических, структурных и магнитных связях в людвигитах и идет в разрез с принятой ранее концепцией «зиг-заговых» стенок как основных структурных мотивов. Именно особенности, присущие слоистому структурному каркасу лежат в основе анизотропии теплового расширения и объективно правильно описывают экспериментальное поведение структурных параметров.

Обнаружение магнитной анизотропии и низкоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , занимающих межслоевое пространство наравне с ионами  $\text{V}^{3+}$ , приводит к представлению о пониженной размерности магнитной подсистемы  $\text{Co}^{2+}$ . В такой ситуации трехмерный магнитный порядок устанавливается через сильно гибридизованные бор-кислородные состояния  $\text{O}^{2-} - \text{V}^{3+} - \text{O}^{2-}$ , меняя взгляд на роль  $\text{VO}_3$  группы в магнитном обменном взаимодействии. Теоретический расчет порядка связей в  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$  поддерживает этот вывод, показывая что связи через анион  $(\text{VO}_3)^{3-}$  (0.34-0.39 e) имеют величины, сравнимые с таковыми через независимые кислородные атомы (0.44-0.49 e). Известно, что в некоторых случаях магнитные взаимодействия через промежуточные группы  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{NO}_3)^-$  могут играть более важную роль в установлении магнитного порядка, чем косвенный обмен Me-O-Me, например в  $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$  [371],  $\text{NaCu}_4\text{AsO}_4$  [372] и  $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$  [373].

Замещение магнито-неактивного иона LS  $\text{Co}^{3+}$  активным  $3d$  ионом открывает путь к формированию эффективного межплоскостного обмена и делает возможным управление магнитной связью. Таким образом, впервые показано, что наряду с магнитной подсистемой (взаимодействие через металлический ион), важная роль в формировании магнитного состояния принадлежит немагнитным  $\text{VO}_3$  треугольникам, т.е. структурной подсистеме. Этот вывод в полной мере подтверждается анализом имеющихся магнитных данных по кобальтовым людвигитам.

Сильная взаимосвязь фононной и электронной подсистем проявилась в едином температурном поведении диэлектрической щели и объемного теплового расширения  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . В результате, физика людвигитов объединилась в единую картину, в которой «частные» вопросы свойств магнитной, электронной и фононной подсистем имеют общие аспекты, вытекающие из особенностей кристаллической структуры. Результатом настоящего исследования стало построение магнитной фазовой диаграммы, которая устанавливает корреляцию трехмерного магнитного состояния и концентрации магнито активного иона на промежуточном узле M4.

Идея разделения магнитных вкладов в многокомпонентных магнетиках всегда представлялась эффективным путем для понимания сложного магнитного поведения. Именно к таким системам относятся смешанные людвигиты, в которых металлические ионы разного сорта занимают кристаллографически неэквивалентные узлы решетки, тем самым формируя широкий спектр электронных и магнитных состояний. Применение элементарно-селективной методики рентгеновского поглощения позволило впервые разделить вклады разных магнитных подсистем в интегральную намагниченность людвигитов. Эксперимент по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму (XMCD), проведенный на  $K$ -краях Co и Fe в  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , позволил записать петли гистерезиса каждой из подсистем. Разнонаправленные петли гистерезиса указывают на участие магнитной подсистемы  $\text{Co}^{2+}$  в антиферромагнитном взаимодействии с  $\text{Fe}^{3+}$  подсистемой во всем температурном интервале  $T < T_{N1}$ .

Переход при  $T_{N1}$  необходимо трактовать как формирование 3D антиферромагнитного порядка, который устанавливается благодаря связыванию плоскостей  $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  в единую трехмерную систему посредством антиферромагнитного обмена через промежуточный узел  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$ . Фазовый характер перехода  $T_{N1}$  подтвержден термодинамическими исследованиями других научных групп [150].

Модель магнитной структуры людвигитов в виде магнитных слоев  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$  взаимодействующих через промежуточные группы  $(\text{B}^{3+}\text{O}_3)$  и  $(\text{Me}^{3+}\text{O}_6)$  отличается от представления спиновых лестниц, которое ранее активно использовалось в литературе [141, 142, 150, 152]. Тем не менее, предложенная модель позволяет полностью объяснить наблюдаемое магнитное поведение и совместима результатами прямых измерений магнитной структуры, выполненных для кобальтового людвигита [142]. Истинная картина обменных магнитных взаимодействий является отдельной задачей, при решении которой необходимо применять более подробный анализ магнитных данных, нейтронные методы исследования и теоретические расчеты из первых принципов. В связи с этим, предложенная модель магнитной структуры требует дальнейшей экспериментальной и теоретической проверки.

Настоящее комплексное исследование оксиборатов со структурой варвикита и людвигита привело к заключению, что большую роль в формировании катионного и зарядового распределения играет окружение металлического иона бор-кислородными треугольниками. Именно сравнение локального атомного окружения симметрично различных металлических узлов и анализ их валентных состояний показал, что количество атомов кислорода, одновременно участвующих в координации бора, является фактором стабилизирующим заполнение данного узла ионами большого радиуса. Введение эмпирического параметра  $q$  позволило объяснить пространственное распределение металлических зарядов, которое соизмеримо со слоистой кристаллической структурой. Это экспериментальное наблюдение нашло подтверждение в синтезе новых гетерометаллических людвигитов  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ ,  $\text{CoMgGaBO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$ , в

которых распределение металлических ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  с одной стороны, и  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  с другой носит характер пространственно разделенных слоев. Аналогичный вывод был сделан из расчета полной энергии системы  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ , выполненного в теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT+GGA). Были рассмотрены различные схемы распределения иона  $\text{Fe}^{3+}$  и показано, что наименьшей энергии соответствует распределение, при котором ионы железа занимают позицию соседствующую с бором, т.е. формируют слои  $[\text{BO}_3/\text{FeO}_6]_\infty$ .

В литературе долгое время постулировалось утверждение о том, что гетерометаллические варвикиты  $\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{VO}_4$  ( $\text{Me}^{2+} \neq \text{Me}^{3+}$ ) являются природными разупорядоченными объектами (*intrinsically disorderd system*). Квазиодномерный характер магнитного поведения этих материалов давно и активно обсуждается в литературе [88, 245-249, 254, 255]. Вместе с тем, причины катионного и, следовательно, зарядового беспорядка, так же как механизмы формирования 1D магнитного состояния не получили достаточного внимания. Так, экспериментально установлено, что в интервале промежуточных температур в таких системах происходит формирование антиферромагнитных цепочек со случайным обменом (REHAC), характеризующихся случайной синглетной фазой (RSP). При понижении температуры связывание магнитных цепочек в трехмерную сеть достигается путем обменных связей случайных по знаку и величине. Таким образом, спин-стекольное основное магнитное состояние является следствием сильного катионного беспорядка.

Показано, что магнитные и электронные состояния в кобальт-содержащих варвикитах и людвигитах имеют общие черты. Установлены фундаментальные общности и структурные аналогии между этими двумя структурными типами. Сформулированы главные различия структурных аспектов, играющие ключевую роль в формировании магнитных состояний. Общим структурным мотивом являются магнитные цепочки октаэдров, соединенных по ребру. В людвигитах цепочки объединяются в плоскости  $[\text{Me}^{2+}\text{O}_6]_\infty$ , тогда как в варвикитах одномерный характер магнитной структуры сохраняется. В обоих случаях

трехмерная магнитная решетка возникает посредством магнитной связи через промежуточные группы  $\text{VO}_3$  и  $\text{Me}^{3+}\text{O}_6$ .

Важным шагом к пониманию физики варвикитов стал переход от катионно разупорядоченной к упорядоченной системе. Так, вопреки ожиданиям перехода в спин-стекольное состояние для гетерометаллической системы, новый варвикит  $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$  демонстрирует дальний магнитный порядок и обнаруживает магнитное поведение общее с катионно упорядоченными кобальтовыми людвигитами. Полученная крайне важная информация свидетельствует о том, что катионным, а следовательно и магнитным порядком в варвикитах можно управлять. Ключ к управлению лежит в сильном электрон-фононном взаимодействии и стремлении электронной (катионной) подрешетки закрепиться на кристаллической. В результате, даже в гетерометаллической системе возникает катионный порядок, который индуцирует дальний магнитный порядок. Примером сильной электрон-фононной связи является марганцевый варвикит  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$ , в котором зарядовое упорядочение происходит за счет орбитального механизма. Орбитальное упорядочение сохраняется до температур  $\sim 1000$  К. Данное соединение впервые получено в виде монокристаллов высокого качества, что позволило изучить магнитные и термодинамические свойства, установить тип магнитного упорядочения.

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 людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  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  $\text{Co}^{2+}$ . Редуцирование вклада трехвалентной подсистемы вызвано немагнитным состоянием ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в октаэдрическом окружении.

2. Рентгеноструктурными методами обнаружено, что  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  не испытывает структурных фазовых переходов до 1000 К и обладает сильной анизотропией теплового расширения решетки, связанной с ориентацией  $\text{VO}_3$  групп. Нагревание вызывает тепловое расширение решетки и кроссовер спиновых состояний иона  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$  ( $\text{CoMgGaVO}_5$ ) имеет место катионный беспорядок, который приводит к подавлению дальнедействующих магнитных корреляций и установлению спин-стеклового 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 ферромагнитное состояние посредством спин-ориентационного перехода.

4. Методом XMCD на *K*-краях Co и Fe в людвигите  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  измерена элементарно-селективная намагниченность. Обнаружена разнонаправленность петель, которая свидетельствует о сильной антиферромагнитной связи подсистем  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Форма XMCD петель гистерезиса отражает ферромагнитное и ферромагнитное упорядочение магнитных моментов подрешеток  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , соответственно. Знак XMCD сигнала на Co *K*-крае указывает на то, что подсистема  $\text{Co}^{2+}$  определяет поведение интегральной намагниченности системы.

5. В людвигитах распределение катионного заряда характеризуется упорядочением типа  $\text{M1}(\text{Me}^{2+})\text{-M2}(\text{Me}^{2+})\text{-M3}(\text{Me}^{2+})\text{-M4}(\text{Me}^{3+})$ , что подтверждается результатами теоретических расчетов электронных структур  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ , 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 косвенные обменные взаимодействия  $\text{Co}^{2+}\text{-(VO}_3\text{)}^{3-}\text{-Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}\text{-O-M4-O-Co}^{2+}$ . 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  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Nb}^{5+}$  занимают только одну кристаллографическую позицию, стабилизируя катионный порядок. С понижением температуры происходит последовательность магнитных фазовых переходов: при  $T_{N1}=27$  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  $T_{N1}=31$  К и  $T_2=10$  К, первая из которых связана с установлением дальнего антиферромагнитного порядка, вторая связана с эволюцией АФМ подсистемы во внешнем поле.

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

10. В монокристаллах марганцевого варвикита  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  при  $T_N=26$  К возникает дальний АФМ порядок, подтвержденный магнитными ориентационными исследованиями и измерениями термодинамических свойств. 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  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  упорядочены по двум кристаллографически неэквивалентным узлам решетки, упорядочение вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

**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 кобальтитах // 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 людвицитов  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  и  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  ( $x \approx 0.14$ ) // 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  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$  and  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  oxyborates // Solid State Phenomena. – 2009. – V. 152-153. – P. 104-107.
- [A4] **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Bayukov O.A., Ovchinnikov 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 людвигите  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{VO}_3$  // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140. – С. 1160 - 1172.
- [A6] Bartolomé J., Arauso 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.**, Platunov 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 людвигите  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3:\text{Ga}$  // 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  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  посредством XMCD – спектроскопии // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – С. 723 – 727.
- [A10] Ivanova N.B., Platunov 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 людвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{VO}_3$  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 намагниченности 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., Platunov 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.**, Platunov 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  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  single crystal // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – V. 393. – P. 316–324.
- [A15] A. Arauzo, **Kazak N.V.**, Ivanova N.B., Platunov 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  $\text{MgFeBO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$ , and  $\text{CoFeBO}_4$  // *J. Magn. Mater.* – 2015. – V. 392. – P. 114–125.
- [A16] Lyubutin I.S., Korotkov N.Yu., Frolov K.V., **Kazak N.V.**, Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Arauzo A., Bartolome J. Spin-glass behavior of warwickite  $\text{MgFeBO}_4$  and  $\text{CoFeBO}_4$  crystals observed by Mossbauer spectroscopy // *J. Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 642. – P. 204 – 209.
- [A17] Knyazev Yu.V., **Kazak N.V.**, Platunov M.S., Ivanova N.B., Bezmaternykh L.N., Arauzo A., Bartolome J., Ovchinnikov S.G. Disorder- and correlation-induced charge carriers localization in oxyborate  $\text{MgFeBO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$ ,  $\text{CoFeBO}_4$  single crystals // *J. Alloys and Compounds* – 2015. – V. 642. – P. 232 – 237.
- [A18] **Kazak N.V.**, Platunov 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  $\text{MgFeBO}_4$ ,  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$ , and  $\text{CoFeBO}_4$ : Effects of Co substitution // *Phys. Status Solidi B.* – 2015. – V. 252. – P. 2245 – 2258.
- [A19] Князев Ю.В., **Казак Н.В.**, Баюков О.А., Платунов М.С., Великанов Д.А., Безматерных Л.Н., Иванова Н.Б., Овчинников С.Г. Магнитные свойства монокристаллов  $\text{Co}^{2+}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{BO}_5$  ( $x = 0.10$ ) // *ЖЭТФ.* – 2017. – Т. 151. – С. 730 - 735.
- [A20] Platunov 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.**, Platunov 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  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  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  $\text{Mn}_2\text{BO}_4$  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  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$  // *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  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$  // *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., Molokeevev 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  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  // *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  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$  // *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  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  // 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.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ**

- [1] Inorganic Crystal Structure Data Base - ICSD. - Fachinformations zentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe. – 2018. – URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>
- [2] Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A. Crystal Chemistry of High-Temperature Borates // *Molecules* -2020. – V. 25. – P. 2450 (2 - 26).
- [3] Mutailipu M., Poppelmeier K.R., Pan Sh. Borates: A Rich Source for Optical Materials // *Chem. Rev.* – 2021. – V. 121. P. 1130 - 1202.
- [4] Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и оросиликатов. – СПб.: Наука, 2008. – 760 с.
- [5] Chen C.T., Sasaki T., Li R.K., Wu Y.C., Lin Z.S., Mori Y., Hu Z.G., Wang J.Y., Uda S., Yoshimura M., Kaneda Y. *Nonlinear Optical Borate Crystals: Principles and Applications*. John Wiley & Sons: Weinheim. 2012. - 406 p.
- [6] Chen C.T, Wu Y.C, Li R.K. The Anionic Group Theory of the Non-linear Optical Effect and its Applications in the Development of New High-quality NLO Crystals in the Borate Series // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1989. – V. 8. – P. 65 – 91.
- [7] Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M. A New Ultraviolet SHG Crystal  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Sci. Sin., Ser. B* -1985. – V. 18. – P. 235 – 243.
- [8] Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D., Wu B.C., You G.M., Li R.K., Lin S.J. New Nonlinear-optical Crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> // *J. Opt. Soc. Am. B* – 1989. – V. 6. – P. 616 – 621.
- [9] Murai R., Fukuhara T., Ando Go, Tanaka Y., Takahashi Y., Matsumoto K., Adachi H., Maruyama M., Imanishi M., Kato K., Nakajima M., Mori Y., Yoshimura M. Growth of large and high quality CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystals from self-flux solutions for high resistance against UV laser-induced degradation // *Appl. Phys. Express* – 2019. – V. 12. – P. 075501.
- [10] Becker P., Liebertz J., Bohatý L. Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> // *J. Crystal Growth* – 199. – V. 203. – P. 149 - 155.



- [11] Wu Y.C., Liu J.G., Fu P.Z., Wang J.X., Zhou H.Y., Wang G.F., Chen T.C. A New Lanthanum and Calcium Borate  $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$  // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 753 - 755.
- [12] Zhao S.G., Gong P.F., Bai L., Xu X., Zhang S.Q., Sun Z.H., Lin Z.S., Hong M.C., Chen C.T., Luo J.H. Beryllium-free  $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$  for Deep-ultraviolet Nonlinear Optical Applications // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 4019 (1 – 7)
- [13] Gaffuri P., Salaün M., Gautier-Luneau I., Chadeyron G., Potdevin A., Rapenne L., Appert E., Consonni V., Ibanez A. Rare-earth-free zinc aluminium borate white phosphors for LED lighting // *J. Mater. Chem. C* – 2020. – V. 8. – P. 11839-11849.
- [14] Verma Sh., Verma K., Kumar D., Chaudhary B., Som S., Sharma V., Kumar V., Swart H.C. Recent advances in rare earth doped alkali-alkaline earth borates for solid state lighting applications // *Physica B: Condensed Matter* – 2018. – V. 535. – P. 106 – 113.
- [15] Xie W., Li J., Ni H., Zhang Q. A novel  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ScCaO}(\text{BO}_3)$  red phosphor for tricolor-composited high color rendering white light // *Optical Materials* – 2021. – V. 118. – P. 111240.
- [16] Bo S.H., Grey C.P., Khalifah P.G. Defect-tolerant diffusion channels for  $\text{Mg}^{2+}$  ions in ribbon-type borates: structural insights into potential battery cathodes  $\text{MgVBO}_4$  and  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$  // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 4630 – 4639.
- [17] Glass H.F.J., Liu Z., Bayley P.M., Suard E., Bo S.H., Khalifah P.G., Grey C.P., Dutton S.E.  $\text{Mg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$  Pyroborates ( $2/3 \leq x \leq 4/3$ ): High Capacity and High Rate Cathodes for Li-ion batteries // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 3118 – 3125.
- [18] Pralong V., Le Roux B., Malo S., Guesdon A., Lainé F., Colin J.F., Martin C. Electrochemical activity in oxyborates toward lithium // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 255. – P. 167 - 171.

- [19] Shi X., Liu X., Yuan L. The electrochemical property of cobalt borate as a novel anode material for lithium-ion battery // *Advanced Materials Research* – 2011. – V. 236-238. – P. 876 - 879.
- [20] Al-Ghamdi H., Sayyed M.I., Kumar A., Yasmin S., Elbashir B.O., Almuqrin A.H. Effect of PbO and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Physical, Structural, and Radiation Shielding Properties of PbO-TeO<sub>2</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses // *Sustainability* – 2022. – V. 14. – P. 9695.
- [21] Annalakshmi O., Jose M.T., Madhusoodanan U., Venkatraman B., Amarendra G. Synthesis and thermoluminescence characterization of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Gd,Li // *Radiation Measurements* – 2013. – V. 59. – P. 15 – 22.
- [22] Oliveira L.S.S., Souza L.F., Donald G.G., Emidio M.F.S., Novais A.L.F., Souza D.N. Challenges in personal and clinical dosimetry using Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> as TLD and OSLD // *Brazilian Journal of Radiation Sciences* – 2022. – V. 10. – P. 2A.
- [23] Smirnov G.V., Van Bürck U., Chumakov A.I., Baron A.Q.R., Ruffer R. Synchrotron Mössbauer source // *Phys. Rev. B* – 1997. – V. 55. – P. 5811 - 5815.
- [24] Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Y., Snegirev N., Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Eliovich Y.A., Frolov K.V., Ogarkova Y.L., Lyubutin I.S. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO<sub>3</sub> Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – V. 18. – P. 7435 - 7440.
- [25] Овчинников С.Г., Руденко В.В., Казак Н.В., Эдельман И.С., Гавричков В.А. Слабый ферромагнетик борат железа FeBO<sub>3</sub>. Классический объект для магнетизма и современное состояние исследований // *ЖЭТФ* – 2020. – Т. 158. – С. 184 – 197.
- [26] Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Celse J.P., Ruffer R., McCammon C., Dubrovinsky L. The <sup>57</sup>Fe synchrotron Mössbauer source at the ESRF // *J. Synchrotron Radiat.* – 2012. – V. 19. – P. 559 - 569.

- [27] Christ C.L., Clark J.R. A Crystal-chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates // *Phys. Chem. Miner.* – 1977. – V. 2. – P. 59 – 87.
- [28] Diehl R. Crystal structure refinement of ferric borate,  $\text{FeBO}_3$  // *Solid State Comm.* – 1975. – V. 17. – P. 743 - 745.
- [29] Diehl R., Brandt G. Refinement of the crystal structure of  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  // *Acta Cryst. B* – 1975. – V. 31. – P. 1662 - 1665.
- [30] Guo G.-C., Cheng W.-D., Chen J.-T., Huang J.-S., Zhang Q.-E. Triclinic  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  // *Acta Cryst. C* – 1995. – V. 51. – P. 351 - 353.
- [31] Zachariasen W.H. The Crystal Structure of Potassium Metaborate,  $\text{K}_3(\text{B}_3\text{O}_6)$  // *J. Chem. Phys.* – 1937. – V. 5. P. 919.
- [32] Nelmes R.J., Thornley F.R. Structural studies of boracites. The cubic phase of chromium chlorine boracite,  $\text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1974. – V. 7. – P. 3855.
- [33] Krogh-Moe J. The crystal structure of potassium diborate,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  // *Acta Cryst. B* – 1972. – V. 28. P. 3089 - 3093.
- [34] Neumair St.C., Knyrim J.S., Glaum R., Huppertz H. High-Pressure Syntheses, Crystal Structures, and Properties of the Transition Metal Borates  $\beta\text{-MB}_4\text{O}_7$  (M = Fe, Co) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 2002 - 2008.
- [35] Wu Y., Yao J.-Y., Zhang J.-X., Fu P.-Z., Wu Y.-C. Potassium zinc borate,  $\text{KZnB}_3\text{O}_6$  // *Acta Cryst. E* – 2010. – V. 66. – P. i45.
- [36] Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. – 215 с.
- [37] Hazen R.M. Temperature, pressure, composition: structurally analogous variables // *Phys. Chem. Miner.* - 1977. – V. 1 - . P. 83 - 94.
- [38] Trachenko K., Brazhkin V.V., Ferlat G., Dove M.T., Artacho E. First-principles calculations of structural changes in  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass under pressure // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78. – P. 172102.

- [39] Lee S.K., Kim Y.-H., Chow P., Xiao Y., Ji Ch., Shen G. Amorphous boron oxide at megabar pressures via inelastic X-ray scattering // PNAS. – 2018. – V. 115. – P. 5855 - 5860.
- [40] Santamaría-Pérez D., Errandonea D., Gomis O., Sans J.A., Pereira A.L.J., Manjón F.J., Popescu C., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A. Crystal Structure of Sinhalite  $\text{MgAlBO}_4$  under High Pressure // J. Phys. Chem. C – 2015. – V. 119. – P. 6777 - 6784.
- [41] Capponi J.J., Chenavas J., Joubert J.C. Synthèse hydrothermale a tres haute pression de deux borates de type olivine,  $\text{AlMgBO}_4$  et  $\text{NiFeBO}_4$  // Mat. Res. Bull. – 1973. – V. 8. – P. 275 – 282.
- [42] Rowsell J.L.C., Taylor N.J., Nazar L.F. Crystallographic investigation of the Co–B–O system // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 174. – P. 189 - 197.
- [43] Abrahams S.C., Bernstein J.L., Gibart P., Robbins M., Sherwood R.C. Manganese diborate: Crystal structure, magnetization, and thermal extinction dependence // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 60. – P. 1899 - 1905.
- [44] Knyrim J.S., Dipl Chem. Synthetic Investigations into Main Group and Transition Metal Borates at Extreme Conditions. Ludwig-Maximilians-Universität München. – München, 2008. – 244 p.
- [45] Neumair S.C., Kaindl R., Huppertz H. Synthesis and Crystal Structure of the High-pressure Cobalt Borate HP- $\text{CoB}_2\text{O}_4$  // Z. Naturforsch. – 2010. – V. 65b. – P. 1311 – 1317.
- [46] Knyrim J.S., Roßner F., Jakob S., Johrendt D., Kinski I., Glaum R., Huppertz H. Formation of Edge-Sharing  $\text{BO}_4$  Tetrahedra in the High-Pressure Borate HP- $\text{NiB}_2\text{O}_4$  // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – P. 9097 - 9100.
- [47] Knyrim J.S., Huppertz H. Synthesis and crystal structure of the high-pressure iron borate  $\alpha\text{-FeB}_2\text{O}_4$  // J. Solid State Chem. – 2008. – V. 181. – P. 2092 - 2098.
- [48] Neumair S.C., Perfler L., Huppertz H. Synthesis and Characterization of the Manganese Borate  $\alpha\text{-MnB}_2\text{O}_4$  // Z. Naturforsch. – 2011. – V. 66b. – P. 882 - 888.
- [49] Jiang X., Molokeev M.S., Gong P., Yang Y., Wang W., Wang S., Wu S., Wang Y., Huang R., Li L., Wu Y., Xing X., Lin Z. Near-Zero Thermal Expansion and

- High Ultraviolet transparency in a Borate Crystal of  $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 7936 – 7940.
- [50] Kawano T., Morito H., Yamada T., Onuma T., Chichibu S.F., Yamane H. Synthesis, crystal structure and characterization of iron pyroborate ( $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) single crystals // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – P. 2004 – 2009.
- [51] Fernandes J.C., Sarrat F.S., Guimaraes R.B., Freitas R.S., Continentino M.A., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P., Ellena J., Castellano E.E., Tholence J-L., Dumas J., Ghivelder L. Structure and magnetism of  $\text{MnMgB}_2\text{O}_5$  and  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  // *Phys. Rev. B* – 2003. – V. 67. – P. 104413.
- [52] Berger S.V. The Crystal Structure of the Isomorphous Orthoborates of Cobalt and Magnesium // *Acta. Chem. Scand.* – 1949. – V. 3. – P. 660 - 675.
- [53] Effenberger H., Pertlik F. Verfeinerung der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen  $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$  (Strukturtyp: Kotoit) // *Z. für Kristallogr.* – 1984. – V. 166. – P. 129 - 140.
- [54] Pardo J., Martinez – Ripoll M., Garcia – Blanco S. The Crystal Structure of Nickel Orthoborate,  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  // *Acta Cryst. B* – 1974. – V. 30. – P. 37 - 40.
- [55] Attfield J.P., Bell A.M.T., Rodriguez-Martinez L.M., Greneche J.M., Retoux R., Leblanc M., Cernik R.J., Clarke J.F., Perkins D.A. Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate,  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – P. 205 – 209.
- [56] Carnicom E.M., Górnicka K., Klimczuk T., Cava R.J. The homometallic warwickite  $\text{V}_2\text{OBO}_3$  // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 265. – P. 319 - 325.
- [57] Norrestam R., Kritikos M., Sjödin A. Manganese (II,III) oxyborate,  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ : a distorted homometallic warwickite – synthesis, crystal structure, band calculations, and magnetic susceptibility // *J. Solid State Chem.* -1995. – V. 114. P. 311 - 316.
- [58] Bigi S., Brigatti M.F, Capedri S. Crystal chemistry of Fe- and Cr-rich warwickites // *American Mineralogist.* – 1991. – V.76. – P. 1380-1388.

- [59] Öztürk Ö.F., Zümreoglu-Karan B., Can M.M., Ozcan S. Synthetic, Structural and Magnetic Studies on Chromium Orthoborate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634. – P. 1127 - 1132.
- [60] Huber M., Deiseroth H.J. Crystal structure of titanium(III) borate,  $\text{TiBO}_3$  // *Zeitschrift für Kristallographie* – 1995. – V. 210. – P. 685.
- [61] Haberer A., Huppertz H. High-pressure Synthesis and Crystal Structure of the Vanadium Orthoborate  $\text{VBO}_3$  // *Z. Naturforsch.* – 2008. – V. 63b. – P. 713 - 717.
- [62] Rowsell J.L.C., Nazar L.F. Synthesis, structure, and solid-state electrochemical properties of  $\text{Cr}_3\text{BO}_6$ : a new chromium(III) borate with the norbergite structure // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 3228 – 3233.
- [63] Афанасьев М.Л., Балаев А.Д., Васильев А.Д., Великанов Д.А., Овчинников С.Г., Петраковский Г.А., Руденко В.В. Новый магнитоупорядоченный кристалл  $\text{CoVO}_3$  // *Письма в ЖЭТФ* – 2001. – Т. 74. – С. 86 - 87.
- [64] Verwey E.J.W. Electronic Conduction of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and its Transition Point at Low Temperatures // *Nature* – 1939. V. 144. – P. 327 - 328.
- [65] Walz F. The Verwey transition - a topical review // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. R285.
- [66] Wright J.P., Attfield J.P., Radaelli P.G. Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 266401.
- [67] База данных открытого доступа [сайт]. URL: <https://materialsproject.org>
- [68] Knyrim J.S., Huppertz H. High-pressure synthesis, crystal structure, and properties of the first ternary hafniumborate  $\beta\text{-HfB}_2\text{O}_5$  // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 742 - 748.
- [69] Knyrim J.S., Huppertz H. High-pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of the First Ternary Zirconium Borate  $\beta\text{-ZrB}_2\text{O}_5$  // *Z. Naturforsch. B* – 2008. – V. 63. – P. 707 - 712.
- [70] Knyrim J.S., Friedrichs J., Neumair S., Roeßner F., Floredo Y., Jakob S., Johrendt D., Glaum R., Huppertz H. High-pressure syntheses and characterization

- of the transition metal borates  $\beta$ - $\text{MB}_4\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) // *Solid state Sci.* - 2008. – V. 10. – P. 168 - 176.
- [71] Yang T., Wang Y., Yang D., Li G., Lin J. Field-induced spin-flop-like metamagnetism in  $\alpha$ - $\text{CoB}_4\text{O}_7$  // *Solid State Sciences* – 2013. – V. 19. – P. 32 - 35.
- [72] Р. Карлин *Магнетохимия* // Москва, “Мир”, 1989. – 399 С.
- [73] Шинкоренко А.С., Зиненко В.И., Павловский М.С. Магнитные, электронные и оптические свойства тетраборатов  $\text{NiB}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  в трех структурных модификациях // *ФТТ* – 2021. – Т. 63. – С. 376 - 384 .
- [74] Hagiwara H., Sato H. Quantum magnetism of perfect spin tetrahedra in  $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$  // *Phys. Rev. B* – 2009. – V. 80. – P. 014424.
- [75] Becker P. A contribution to borate crystal chemistry: Rules for the occurrence of polyborate anion types // *Z. Kristallogr.* – 2001. – V. 216. – P. 523 - 533.
- [76] Berger S.V. The crystal structure of cobaltpyroborate // *Acta Chemica Scand.* – 1950. – V. 4. – P. 1054 - 1065.
- [77] Hauck V.D., Müller F. Thermochemie des Systems  $\text{CoO} - \text{B}_2\text{O}_3$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1980. – V. 466. – P. 163 - 170.
- [78] Utzolino A., Bluhm K. Synthesis and Crystal Structure of Manganese Containing Pyroborates:  $\text{MnCo}(\text{B}_2\text{O}_5)$  and  $\text{MnMg}(\text{B}_2\text{O}_5)$  // *Z. Naturforsch.* – 1996. – V. 51b. – P. 912 - 916.
- [79] Kang J., Jing Q., Yang Y., Pan S., Yang Z.  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$  and  $\alpha$ - $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{O}_6$ : Comparison of the Structures and Properties // *Materials Focus* – 2015. – V. 4. – P. 50 – 57.
- [80] Block S., Burley G., Perloff A., Mason R. Refinement of the crystal structure of triclinic magnesium pyroborate // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1959. – V. 62. – P. 95 - 100.
- [81] Neumair S.C., Huppertz H. Synthesis and Crystal Structure of the Iron Borate  $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$  // *Z. Naturforsch.* – 2009. – V. 64b. – P. 491 - 498.
- [82] Kawano T., Morito H., Yamane H. Synthesis and characterization of manganese and cobalt pyroborates:  $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ ) // *Solid State Sciences* – 2010. – V. 12. – P. 1419 - 1421.

- [83] 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.
- [84] Булаевский Л.Н., Зварыкина А.В., Каримов Ю.С., Любовский Р.Б., Щеголев И.Ф., Магнитные свойства линейных проводящих цепочек // *ЖЭТФ* – 1972. – Т. 62. – С. 725 – 736.
- [85] Fernandes J.C., Guimaraes R.B., Continentino M.A., Rapp R., Tholence J-L., Dumas J., Blancquaert Y., Yates S., Paulsen C. Low-temperature properties and ESR in the quasi-one-dimensional random compound  $\text{MnMgB}_2\text{O}_5$  // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 69. – P. 054418.
- [86] Fisher D.S. Random antiferromagnetic quantum spin chains // *Phys. Rev. B* – 1994. – V. 50. – P. 3799.
- [87] Hirsch J.E. Low-temperature thermodynamic properties of a random anisotropic antiferromagnetic chain // *Phys. Rev. B* – 1980. V. 22. – P. 5355.
- [88] Rappoport T.G., Ghivelder L., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Experimental observation of quantum entanglement in low-dimensional spin systems // *Phys. Rev. B* – 2007. – V. 75. – P. 054422.
- [89] Wiesniak M., Vedral V., Brukner C. Magnetic susceptibility as a macroscopic entanglement witness // *New J. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 258.
- [90] Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1954. – V. 9. – P. 766 - 779.
- [91] Kubelka P., Munk F. An Article on Optics of Paint Layers // *Z. Tech. Phys.* 1931. – V. 12. – P. 593 - 601.
- [92] Güler H., Tekin B. Synthesis and Crystal Structure  $\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2$  // *Inorganic Materials* – 2009. – V. 45. – P. 538 - 542.
- [93] Tekin B., Güler H. Synthesis and crystal structure of dicobalt nickel orthoborate,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  // *Materials Chemistry and Physics* – 2008. – V. 108. – P. 88 - 91.
- [94] Xu B., Liu Y., Tian J., Ma X., Ping Q., Wang B., Xia Y.  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  as anode material with high capacity and excellent rate performance for sodium-ion batteries // *Chemical Engineering Journal* – 2019. – V. 363. – P. 285 - 291.



- [95] Yi H., Xu P., Shi G., Xiong Z., Wang R., Shen J., Wang B. The manganese oxyborate  $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$  as a high-performance anode for lithium-ion batteries // *Solid State Ionics* – 2022. – V. 380. – P. 115935.
- [96] Stewart D.A. New Type of Magnetic Tunnel Junction Based on Spin Filtering through a Reduced Symmetry Oxide:  $\text{FeCo}|\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6|\text{FeCo}$  // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 263 – 267.
- [97] Khoo K.H., Wu G., Jhon M.H., Tran M., Ernult F., Eason K., Choi H.J., Gan C.K. First-principles study of perpendicular magnetic anisotropy in  $\text{CoFe}/\text{MgO}$  and  $\text{CoFe}/\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  interfaces // *Phys. Rev. B* – 2013. – V. 87. P. 174403.
- [98] Morkan A., Gul E., Morkan I., Kahveci G. Effect of magnesium source on the fabrication of kotoite  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$  ceramic // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2018. – V.00. – P. 1 – 10.
- [99] Tekin B.. Bazı metal içeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu. Yayınlanmamış doktora tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. - 2007. – 227 p.
- [100] 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.
- [101] Newnham R.E., Redman M.J., Santoro R.P. Neutron-diffraction study of  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  // *Zeitschrift für Kristallographie Bd.* – 1965. – V. 121. – P. 418 - 424.
- [102] Bezmaternykh L.N., Sofronova S.N., Volkov N.V., Eremin E.V., Bayukov O.A., Nazarenko I.I., Velikanov D.A. Magnetic properties of  $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$  and  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$  single crystal // *Phys. Status Solidi B* – 2012. – V.249.8. – P. 1628 – 1623.
- [103] Sivakumar G., Natarajan S. Structural evolution of transition metal orthoborates ( $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$  -  $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ) with the Kotoite mineral structure: Synthesis, structure and properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2022. - e202200017.
- [104] Molchanova A.D., Prosnikov M.A., Petrov V.P., Dubrovin R.M., Nefedov S.G., Chernyshov D., Smirnov A.N., Davydov V.Yu., Boldyrev K.N., Chernyshev V.A., Pisarev R.V., Popova M.N. Lattice dynamics of cobalt orthoborate  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  with kotoite structure // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 865. – P. 158797.

- [105] Pisarev R.V., Prosnikov M.A., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Roginskii E.M., Boldyrev K.N., Molchanova A.D., Popova M.N., Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. Lattice dynamics and a magnetic-structural phase transition in the nickel orthoborate  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  // *Phys. Rev. B* – 2016. – V. 93. – P. 134306.
- [106] Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The Crystal Structures of Warwickite, Ludwigite and Pinakiolite // *Acta Cryst.* – 1950. – V. 3. – P. 98 - 107.
- [107] Cooper J.J., Tilley R.J.D. Direct Observation of the Transformation of Ludwigite to Orthopinakiolite // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 58. – P. 375 - 382.
- [108] Cooper J.J., Tilley R.J.D. New Oxyborates in the Mg-Mn-B-O System // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 63. – P. 129 - 138.
- [109] Tancic P., Dimirijevic R., Poznanovic M., Pacevski A., Sudar S. Crystal structure and chemical composition of ludwigite from Vranovac Ore deposit // *Acta Geologica Sinica* – 2012. – V. 86. – P. 1524 - 1538.
- [110] Moore P.B., Araki T. Pinakiolite,  $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2[\text{BO}_3]$ ; warwickite,  $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}[\text{BO}_3]$ ; Wightmanite,  $\text{Mg}_5(\text{O})(\text{OH})_5[\text{BO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Crystal chemistry of complex 3 Å Wallpaper Structures // *American Mineralogist.* – 1974. – V. 59. – P. 985 - 1004.
- [111] Norrestam R., Bovin J.O. The crystal structure of takeuchiite,  $\text{Mg}_{1.71}\text{Mn}_{1.29}\text{BO}_5$ . A combined single crystal x-ray and HRTEM study // *Zeitschrift für Kristallographie* – 1987. – V. 181. – P. 135 - 149.
- [112] Utzolino A., Bluhm K. New Insights into the Stabilization of the Hulsite Structure During Crystal Structure Determination of  $\text{MnII}_2\text{MnIII}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  and  $\text{MnIISrMnIII}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  // *Z. Naturforsch.* – 1996. – V. 51b. P. 1433 - 1438.
- [113] Guimaraes R.B., Mir M., Fernandes J.C., Continentino M.A., Borges H.A., Cernicchiaro G., Fontes M.B., Candela D.R.S., Baggio-Saitovitch E. Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  // *Phys. Rev B* – 1999. – V. 60. – P. 6617 – 6621.
- [114] Leite C.A.F., Guimaraes R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Paschoal C.W.A., Ayala A.P., Guedes I. Temperature-dependent Raman scattering study of  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigite // *Journal of Raman spectroscopy.* – 2001. – V. 33. P. 1–5.

- [115] Fernandes J.C., Guimaraes R.B., Mir M., Continentino M.A., Borges H.A., Cernicchiaro G., Fontes M.B., Baggio-Saitovitch E.M. Magnetic behaviour of ludwigites // *Physica B* – 2000. – V. 281 - 282. – P. 694 - 695.
- [116] Larrea J.A., SaHnchez D.R., Baggio-Saitovitch E.M., Fernandes J.C., Guimaraes R.B., Continentino M.A., Litterst F.J. Magnetism and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{OBO}_3$  ludwigite // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 226-230. – P. 1079 - 1080.
- [117] Douvalis A.P., Moukarika A., Bakas T., Kallias G., Papaefthymiou V. Mössbauer and magnetization studies of  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2002. – V. 14. P. 3303 - 3320.
- [118] Larrea J.J., Sánchez D.R., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E.M., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A. Magnetism and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 70. – P. 174452.
- [119] Larrea J.J., Sánchez D.R., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E.M., Influence of Electron Delocalization on the Magnetic Properties of Iron Ludwigite  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  // *Hyperfine Interactions* – 2005. – V. 161. – P. 237 - 246.
- [120] Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y.P. X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K // *J. Appl. Cryst.* – 2006. – V. 39. – P. 42 – 45.
- [121] Mir M., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P., Ellena J., Castellano E.E., Freitas R.S., Ghivelder L. Structural Transition and Pair Formation in  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 147201.
- [122] Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Ziemath E.C., Walmsley L., Monteverde M., Núñez-Regueiro M., Tholence J.-L., Dumas J. Transport properties of the transverse charge-density-wave system  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  // *Phys. Rev. B* -2005. – V. 72. – P. 075133.

- [123] Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Freitas R.S. Specific heat of  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ : Evidence for a Wigner glass phase // *Phys. Rev. B* – 2000. – P. R850.
- [124] Attfield J.P., Clarke J.F., Perkins D.A. Magnetic and crystal structures of iron borates // *Physica B* – 1992. – V. 180-181. – P. 581 - 584.
- [125] Bordet P., Suard E. Magnetic structure and charge ordering in  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study // *Phys. Rev. B* 2009. – V. 79. – P. 144408.
- [126] Matos M., Anda E.V., Fernandes J.C., Guimaraes R.B. Geometrical and Fe-Fe interaction effects on the charge distribution of the  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigite // *J. Molecular Structure (Theochem)* – 2001. – V. 539. - P. 181 - 190.
- [127] Matos M. Octahedral distortions in the homometallic Fe ludwigite // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4605 - 4615.
- [128] Whangbo M.-H., Koo H.-J., Dumas J., Continentino M.A. Theoretical Investigation of the Spin Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Homometallic Ludwigite  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 2193 - 2201.
- [129] Latgé A., Continentino M.A. Transverse charge density waves in ladder systems // *Phys. Rev. B* – 2002. – V. 66. – P. 094113.
- [130] Vallejo E., Avignon M. Spin and Charge Ordering in Three-Leg Ladders in Oxyborates // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. - P. 217203.
- [131] Vallejo E., Avignon M. Charge and magnetic ordering in a ladder system: the Fe-Ludwigite // *Revista Mexicana de Física S* – 2007. – V. 53. – P. 1 - 6.
- [132] Vallejo E., Avignon M. Spin ordering in three-leg ladders in Ludwigite systems // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310. – P. 1130 - 1132.
- [133] Vallejo E. Lattice distortion in the one-dimensional double and super-exchange model // *Microelectronics Journal* – 2008. – V. 39. – P. 1266 - 1267.
- [134] Vallejo E. Magnetoelastic effect in an exchange model // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – V. 321. – P. 640 - 643.

- [135] Vallejo E., Calderon G. Structural distortion in ludwigites // *Modern Physics Letters B* – 2013. – V. 27. – P. 1350131.
- [136] Matos M., Terra J., Ellis D.E., Pimentel A.S. First principles calculation of magnetic order in a low-temperature phase of the iron ludwigite // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 374. – P. 148 – 152.
- [137] Vallejo E., Avignon M. New metastable phases in an oxyborate compound obtained by an evolutionary algorithm and Density Functional Theory // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 435. – P. 33 - 39.
- [138] Norrestam R., Nielsen K., Setofte I., Thorup N. Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites,  $Mg_{1.93(2)}Mn_{1.07(2)}O_2BO_3$  and  $Co_3O_2BO_3$  // *Zeitschrift für Kristallographie* – 1989. – V. 189. – P. 33 - 41.
- [139] Zhang H., Cheng W., Huang Z. Synthesis and crystal structure of borate oxide  $Co_3BO_5$  // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2001. – V. 2. – P. 97 – 99.
- [140] Иванова Н.Б., Васильев А.Д., Великанов Д.В., Казак Н.В., Овчинников С.Г., Петраковский Г.А., Руденко В.В. Магнитные и электрические свойства оксибората  $Co_3BO_5$  // *ФТТ.* – 2007. – Т.49. - С. 618-620.
- [141] Freitas DC., Continentino M.A., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Ellena J., Ghivelder L. Structure and magnetism of homometallic ludwigites:  $Co_3O_2BO_3$  versus  $Fe_3O_2BO_3$  // *Phys. Rev. B* 2008. – V. 77. – P. 184422.
- [142] Freitas D.C., Medrano C.P.C., Sanchez D.R., Núñez Ragueiro M., Rodríguez-Velamazán J.A., Continentino M.A. Magnetism and charge order in the ladder compound  $Co_3O_2BO_3$  // *Phys. Rev. B* – 2016. – V. 94. – P. 174409.
- [143] Matos M.O.M., Terra J., Ellis D. Low Lying Magnetic States of the Mixed Valence Cobalt Ludwigite // *Phys. Status Solidi B* 2020. – V. 257. – P. 1900298.
- [144] Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C., Tartaglia R., Rigitano D., Oliveira J.F., Mendonça A.A., Ghivelder L., Continentino M.A., Sanchez D.R., Granado E. Magnetic, electronic, structural, and thermal properties of the  $Co_3O_2BO_3$  ludwigite in the paramagnetic state // *Phys. Rev. B* – 2019. V. 100. – P. 165138.

- [145] Galdino C.W., Freitas D.C., Medrano C.P.C., Sanchez D.R., Tartaglia R., Rabello L.P., Mendonça A.A., Ghivelder L., Continentino M.A., Zapata M.J.M., Pinheiro C.B., Azevedo G.M., Rodríguez-Velamazán J.A., Garbarino G., Núñez-Regueiro M., Granado E. Structural and spectroscopic investigation of the charge-ordered, short-range ordered, and disordered phases of the  $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ludwigite // *Phys. Rev. B* – 2021. – V. 104. – P. 195151.
- [146] Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. Spin State Transition in  $\text{LaCoO}_3$  Studied Using Soft x-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. - V. 97. – P. 176405.
- [147] Hriljac J.A., Brown R.D., Cheetham A.K. The Synthesis and Crystal Structures of the Related Series of Aluminoborates:  $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$ ,  $\text{Ni}_2\text{AlBO}_5$ , and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  // *Journal of Solid State Chem.* – 1990. – V. 84. – P. 289 - 298.
- [148] Kumar J., Panja S.N., Mukkattukavil D.J., Bhattacharyya A., Nigam A.K., Nair S. Reentrant superspin glass state and magnetization steps in the oxyborate  $\text{Co}_2\text{AlBO}_5$  // *Phys. Rev. B* – 2017. - V. 95. – P. 144409.
- [149] Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Pinheiro C.B., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite  $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  // *Phys. Rev. B* 2017. – V. 95. – P. 214419.
- [150] Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Oliveira E.P., Santelli R.E., Ellena J., Eslava G.G., Ghivelder L. Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2009. – V. 79. – P. 134437.
- [151] dosSantos E.C., Freitas D.C., Fier I., Fernandes J.C., Continentino M.A., de Oliveira A.J.A., Walmsley L. Current controlled negative differential resistance behavior in  $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  single crystals // *J. Phys. Chem. Solids* – 2016. – V. 90. – P. 65 – 68.

- [152] Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Passamani E.C., Sanchez D.R. Dimensional crossover in Cr-doped  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  // *Phys. Rev. B* – 2020. – V. 102. – P. 064424.
- [153] Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. Spin-glass behavior in  $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  ludwigite with weak disorder // *Phys. Rev. Mat.* – 2020. – V. 4. – P. 064412.
- [154] Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M. Magnetic properties of ludwigite  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  // *J. Phys. Chem. Solids* – 2021. – V. 148. – P. 109695.
- [155] Cai G.M., Wang L., Su L.M., Liu H.S., Jin Z.P. Subsolidus phase relations in  $\text{CoO-In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  system and crystal structure of  $\text{Co}_{3-x}\text{In}_x\text{BO}_5$  solid solution for  $0 < x < 1$  // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 615. – P. 809 – 816.
- [156] Еремина Р.М., Мошкина Е.М., Гаврилова Т.П., Гилмутдинов И.Ф., Софронова С.Н., Киамов А.Г., Исследование магнитных свойств людвицитов // *Известия Российской академии наук, серия физическая.* – 2019. – Т. 83. – С. 999 - 1002.
- [157] Eremina R.M., Gavrilova T.P., Moshkina E.M., Gilmutdinov I.F., Batulin R.G., Gurzhiy V.V., Grinenko V., Inosov D.S. Structure, magnetic and thermodynamic properties of heterometallic ludwigites:  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 515. – P. 167262.
- [158] Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Kiiamov A.G., Eremina R.M. Flux crystal growth of  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  // *J. Crystal Growth* – 2020. – V. 545. – P. 125723.
- [159] Kulbakov A.A., Sarkar R., Janson O., Dengre S., Weinhold T., Moshkina E.M., Portnichenko P.Y., Luetkens H., Yokaichiya F., Sukhanov A.S., Eremina R.M., Schlender Ph., Schneidewind A., Klauss H.-H., Inosov D.S. Destruction of long-range magnetic order in an external magnetic field and the associated spin dynamics in  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  ludwigites // *Phys. Rev. B* – 2021. – V. 103. – P. 024447.

- [160] Schaefer J., Bluhm K. The Crystal Structure of  $\text{Cu}_2\text{M}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – V. 621. – P. 571 - 575.
- [161] Martin Ch., Maignan A., Guesdon A., Lainé F., Lebedev O.I. Topochemical Approach for Transition-Metal Exchange Assisted by Copper Extrusion: from  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  to  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 2375 - 2378.
- [162] Pralong V., Le Roux B., Malo S., Guesdon A., Lainé F., Colin J.F., Martin C. Electrochemical activity in oxyborates toward lithium // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 255. – P. 167 - 171.
- [163] Sottmann J., Nataf L., Chaix L., Pralong V., Martin Ch. Playing with the Redox Potentials in Ludwigite Oxyborates:  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cr}$ ) // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – V. 122. – P. 17042 - 17048.
- [164] Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimaraes R.B., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J-L., Siqueira J.L., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. Magnetic interactions in the monoclinic ludwigite  $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  // *Eur. Phys. J. B* – 1999. – V. 9. – P. 613 - 618.
- [165] Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Великанов Д.А., Воротынов А.М., Баяков О.А., Шнейдер М. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) // *ФТТ* – 2009. – Т. 51. – С. 1958 - 1964.
- [166] Назаренко И.И., Софронова С.Н., Мошкина Е.М. Зависимость магнитного упорядочения от распределения ионов железа в людвигите  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  // *ЖЭТФ* – 2018. – Т. 153. – С. 809 - 819.
- [167] Damay F., Sottmann J., Fauth F., Suard E., Maignan A., Martin Ch. High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate  $\text{Cu}_2\text{CrBO}_5$  // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – V. 118. – P. 192903.
- [168] Sofronova S., Moshkina E., Nazarenko I., Seryotkin Yu., Nepijko S.A., Ksenofontov V., Medjanik K., Veligzhanin A., Bezmaternykh L. Crystal growth, structure, magnetic properties and theoretical exchange interaction calculations of  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 420. – P. 309 - 316.



- [169] Дубровский А.А., Рауцкий М.В., Мошкина Е.М., Яцык И.В., Еремина Р.М. Анизотропия  $g$ -фактора, определенная методом ЭПР, и магнитострикция монокристалла  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  со структурой людвигита // Письма в ЖЭТФ – 2017. – Т. 106. – С. 685 - 688.
- [170] Moshkina E., Ritter C., Eremin E., Sofronova S., Kartashev A., Dubrovskiy A., Bezmaternykh L. Magnetic structure of  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study // J. Phys.: Condens. Matter – 2017. – V. 29. – P. 245801.
- [171] Moshkina E.M., Platunov M.S., Seryotkin Yu.V., Bovina A.F., Eremina E.V., Sofronova S.N., Bezmaternykh L.N. Transformation of structure and magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  under partial  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  substitution // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – V. 464. – P. 1 - 10.
- [172] Moshkina E.M., Eremin E.V., Velikanov D.A. Magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  ludwigite in weak magnetic fields // Journal of Physics: Conference Series 2019. – V. 1389. – P. 012130.
- [173] Gamzatov A.G., Koshkid'ko Y.S., Freitas D.C., Moshkina E., Bezmaternykh L., Aliev A.M., Yu S.-C., Phan M.H. Anisotropic magnetocaloric properties of the ludwigite single crystal  $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5$  // Appl. Phys. Lett. – 2020. – V. 116. – P. 232403.
- [174] Kartashev A., Eremin E., Moshkina E., Molokeev M., Sofronova S. Influence of Jahn-Teller  $\text{Cu}^{2+}$  doping on the structural and magnetic properties of quasi-two-dimensional oxyborate  $(\text{Ni,Cu})_2\text{MnBO}_5$  // J. Magn. Magn. Mater. – 2022. – V. 545. – P. 168747.
- [175] Moshkina E., Eremin E., Velikanov D., Bovina A., Molokeev M., Seryotkin Y., Cherosov M., Batulin R., Nemtsev I., Bezmaternykh L. Structural and magnetic alteration of  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  forced by  $\text{Mn}^{3+}$  doping // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 902. – P. 163822.
- [176] Bluhm K., Muller-Buschbaum H.K. A Contribution about Oxometallates Containing Trigonal Planar  $\text{BO}_3$ -Polyhedra.  $\text{Ni}_2\text{MBO}_5$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$ ) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1990. – V. 582. – P. 15 - 20.

- [177] Kumar J., Mukkattukavil D.J., Bhattacharyya A., Nair S. Investigations of the heterometallic Ludwigite  $\text{Ni}_2\text{AlBO}_5$  // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2019. – V. 32. – P. 065601.
- [178] Perkins D.A., Attfield J.P. Resonant Powder X-Ray Determination of the Cation Distribution in  $\text{FeNi}_2\text{BO}_5$  // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – V. 4. – P. 229 – 231.
- [179] Fernandes J.C., Guimaraes R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. Magnetic interactions in the ludwigite  $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 58. – P. 287 - 292.
- [180] Sawicki J.A. Hydrothermal synthesis of  $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$  in near-supercritical PWR coolant and possible effects of neutron-induced  $^{10}\text{B}$  fission in fuel crud // *J. Nucl. Mater.* – 2011. – V. 415. – P. 179 - 188.
- [181] Norrestam R., Kritikos M., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. Structural Characterizations of two synthetic Ni-ludwigites, and some semiempirical EHTB calculations on the ludwigite structure type // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 111. – P. 217 - 223.
- [182] Li Y., Ouyang T., Wang X., Li S., Mao J., Cheng X. Effect of boron on enhancing infrared emissivity of Ni-Cr system coating // *Infrared Phys. Technol.* – 2018. – V. 89. – P. 20 - 26.
- [183] Moshkina E., Sofronova S., Veligzhanin A., Molokeev M., Nazarenko I., Eremin E., Bezmaternykh L. Magnetism and structure of  $\text{Ni}_2\text{MnBO}_5$  ludwigite // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 402. – P. 69 - 75.
- [184] Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E., Molokeev M., Volkov N., Seryotkin Y. Spin-lattice coupling and peculiarities of magnetic behavior of ferrimagnetic ludwigites  $\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{M}_{0.5}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{BO}_5$  (M=Cu, Ni) // *Solid State Phenomena* – 2015. – V. 233 – 234. – P. 133 - 136.
- [185] Bloise A., Barrese E., Apollaro C., Miriello D. Synthesis of ludwigite along the  $\text{Mg}_2\text{FeBO}_5 - \text{Mg}_2\text{AlBO}_5$  join // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2010. – V. 187. – P. 217 - 223.

- [186] Neuendorf H., GunBer W. Transition from quasi-one-dimensional to spin-glass behavior in insulating  $\text{FeMg}_2\text{BO}_5$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – V. 173. – P. 117 - 125.
- [187] Mitov I., Cherkezova-Zheleva Z., Mitrov V., Kunev B. Mechanochemical synthesis of ferroferriborate (vonsenite,  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ ) and magnesium ferroferriborate (ludwigite,  $\text{Fe}_2\text{MgBO}_5$ ) // *J. Alloys Compd.* – 1999. – V. 289. P. 55 - 65.
- [188] Bloise A., Barrese E. Synthesis of isomorphic vonsenite-ludwigite series // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2009. – V. 186. – P. 345 - 350.
- [189] Inorganic Crystal Structure Data Base, database code ICSD-70102. - Fachinformations zentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe. – 2018. – URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de>
- [190] Li H.K., Wang L., Cai G.M., Fan J.J., Fan X., Jin Z.P. Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate:  $\text{Mg}_2\text{InBO}_5$  // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 575. – P. 104 – 108.
- [191] Maignan A., Lainé F., Guesdon A., Malo S., Damay F., Martin C. Charge ordering and multiferroicity in  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Fe}_2\text{MnBO}_5$  oxyborates // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 246. – P. 209 - 213.
- [192] Damay F., Sottmann J., Lainé F., Chaix L., Poienar M., Beran P., Elkaim E., Fauth F., Nataf L., Guesdon A., Maignan A., Martin C. Magnetic phase diagram for  $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$  // *Phys. Rev. B* – 2020. – V. 101. – P. 094418.
- [193] Bezmaternykh L.N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V., Sofronova S.N., Volkov N.V., Molokeev M.S. Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 364. – P. 55 - 59.
- [194] Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L. Structural and magnetic properties of the oxyborate  $\text{Co}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 81. – P. 024432.
- [195] Contreras Medrano C.P., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A. Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite  $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  // *Phys. Rev. B* – 2015. – V. 91. – P. 054402.

- [196] Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Andrade V.M., Saitovitch E.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Passamani E.C., Sánchez D.R. Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites  $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  (A=Zr and Hf) // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 890. – P. 161717.
- [197] Stenger C.G.F., Verschoor G.C., IJdo D.J.W. The crystal structure of  $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$  // *Mat. Res. Bull.* – 1973. – V. 8. – P. 1285 - 1292.
- [198] Armbruster Th. Structure of Pentanickel Titanium Diboron Oxide,  $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$  // *Acta Cryst. C* – 1985. – V. 41. – P. 1400 - 1402.
- [199] Bluhm K., Müller-Buschbaum H. A New Compound of the  $\text{M}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ -Type with Ordered Metal Distribution:  $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  // *Monatshefte für Chemie* – 1989. – V. 120. – P. 85 - 89.
- [200] Medrano C.P.C., Sadrollahi E., Da Fonseca R.G.M., Passamani E.C., Freitas D.C., Continentino M.A., Sanchez D.R., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E. Magnetic properties of  $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  ludwigite // *Phys. Rev. B* - 2021. – V. 103. – P. 064430.
- [201] Bluhm K., Müller-Buschbaum HK.,  $\text{Ni}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$  with ordered metal distribution // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – V. 675. – P. 26 - 30.
- [202] Bluhm K., Müller-Buschbaum HK. // Oxometallate mit inselformigen bor-einlagerungen  $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$  // *Journal of the Less-Common Metals* - 1989. – V. 147. – P. 133 - 139.
- [203] Sofronova S.N., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Nazarenko I.I., Volkov N.V., Kartashev A.V., Moshkina E.M. The superexchange interactions and magnetic ordering in low-dimensional ludwigite  $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 401. – P. 217 - 222.
- [204] K. Bluhm, Müller-Buschbaum HK. About the Stabilization of the Oxidation State MIV in the  $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ -Type (M= $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – V. 579. – P. 111 - 115.
- [205] Kawano T., Yamane H.  $\text{Mg}_5\text{TiO}_4(\text{BO}_3)_2$  // *Acta Cryst. C* – 2010. – V. 66. – P. i92 - i94.

- [206] Kawano T., Yamane H. Synthesis, Crystal Structure Analysis, and Photoluminescence of  $\text{Ti}^{4+}$ -Doped  $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$  // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 5937 - 5944.
- [207] Enss C., Hunklinger S. Low-Temperature Physics. – Berlin: Springer, 2005. - 587 p.
- [208] Mathieu R., De Toro J.A., Salazar D., Lee S.S., Cheong J.L., Nordblad P. Phase transition in a super superspin glass // Europhys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 67002.
- [209] Attfield J.P., Bell A.M.T., Rodriguez-Martinez L.M., Greneche J.M., Cernik R.J., Clarke J.F., Perkins D.A. Electrostatically driven charge-ordering in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // Nature – 1998. – V. 396. – P. 655 - 658.
- [210] Douvalis A.P., Papaefthymiou V., Moukarika A., Bakas T. Electronic and magnetic properties of the iron borate  $\text{Fe}_2\text{BO}_4$  // Hyperfine Interact. – 2000. – V. 126. – P. 319 - 327.
- [211] Douvalis A.P., Papaefthymiou V., Moukarika A., Bakas T., Kallias G. Mössbauer and magnetization studies of  $\text{Fe}_2\text{BO}_4$  // J. Phys.: Condens. Matter – 2000. – V. 12. – P. 177 - 188.
- [212] 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  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$ , and  $\text{MgScOBO}_3$  // Phys. Rev. B – 2001. – V. 64. – P. 014406.
- [213] Leonov I., Yaresko A.N., Antonov V.N., Attfield J.P., Anisimov V.I. Charge order in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ : An LSDA+U study // Phys. Rev. B – 2005. – V. 72. – P. 014407.
- [214] Matos M., Oliveira R.B. A theoretical investigation of electron–lattice interaction on Fe warwickites // J. Phys.: Condens. Matter – 2006. – V. 18. – P. 8267 - 8280.
- [215] Rivas-Murias B., Rivadulla F., Sanchez-Andujar M., Castro-Couceiro A., Senaris-Rodriguez M.A., Rivas J. Role of  $t_{2g}$  versus  $e_g$  Interactions in the Physical Properties of  $\text{A}_2\text{OBO}_3$  (A= Mn, Fe) // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 4547 - 4552.

- [216] 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  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 086403.
- [217] Angst M., Hermann R.P., Schweika W., Kim J.-W., Khalifah P., Xiang H.J., Whangbo M.-H., Kim D.-H., Sales B.C., Mandrus D. Incommensurate Charge Order Phase in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  due to Geometrical Frustration // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 256402.
- [218] S´anchez-And´ujar M., Castro-Couceiro A., Senaris-Rodríguez M.A. Characterization of the charge ordering state by maximum entropy method // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 141. – P. 615 - 619.
- [219] Song Y.J., Yang H.X., Tian H.F., Ma C., Qin Y.B., Zeng L.J., Shi H.L., Lu J.B., Li J.Q. Charge-ordering transition and incommensurate antiphase structure of  $\text{Fe}_2\text{BO}_4$  as seen via transmission electron microscopy // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 81. – P. 020101(R).
- [220] Akrap A., Angst M., Khalifah P., Mandrus D., Sales B.C., Forró L. Electrical transport in charge-ordered  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ : Resistive switching and pressure effects // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 82. P. 165106.
- [221] Yáñez-Vilar S., Sánchez-Andújar M., Mira J., Castro-García S., Rivas J., Señarís-Rodríguez M.A. Magnetodielectric response in the charge ordered oxyborate  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 074115.
- [222] Bland S.R., Angst M., Adiga S., Scagnoli V., Johnson R.D., Herrero-Martín J., Hatton P.D. Symmetry and charge order in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  studied through polarized resonant x-ray diffraction // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 82. – P. 115110.
- [223] Yang H.X., Tian H.F., Song Y.J., Qin Y.B., Zhao Y.G., Ma C., Li J.Q. Polar Nanodomains and Giant Converse Magnetoelectric Effect in Charge-Ordered  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 106. – P. 016406.
- [224] Chen Z., Ma C., Song Y.J., Yang H.X., Tian H.F., Li J.Q. Charge ordered state and structural distortions in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 86. - P. 045111.

- [225] Hearne G.R., Sibanda W.N., Carleschi E., Pischedda V., Attfield J.P. Pressure-induced suppression of charge order and nanosecond valence dynamics in  $\text{Fe}_2\text{OBO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2012. – V. 86. – P. 195134.
- [226] Suda N., Konh K., Nakamura S. Dielectric and Magnetic Properties of a Mixed Valence Oxide  $\text{Fe}_2\text{BO}_4$  // *Ferroelectrics* – 2003. – V. 286. – P. 155 - 165.
- [227] Shimomura S., Nakamura S., Ikeda N., Kaneko E., Kato K., Kohn K. Structural properties of a mixed valence compound  $\text{Fe}_2\text{BO}_4$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310. – P. 793 - 795.
- [228] Goff R.J., Williams A.J., Attfield J.P. Spin, charge, and orbital order in  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 70. – P. 014426.
- [229] Matos M., Oliveira R.B. One-Electron Approach to Describe Charge and Orbital Order in  $\text{Mn}_2\text{OBO}_3$  // *Int. J. Quantum Chem.* – 2006. – V. 106. – P. 2737 - 2746.
- [230] Icten O., Ozgenc G., Ozer D., Kose D.A., Elmaci G., Ertekin Z., Pekmez K., Zumreoglu-Karan B. Synthetic routes to manganese oxoborate and correlations between experimental parameters and properties // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – P. 17353 - 17360.
- [231] Бибенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Устинов В.В. Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением // *УФН* – 2018. – Т. 188. – С. 801 – 820.
- [232] Salamon M.B., Jaime M., The physics of manganites: Structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – V. 73. – P. 583.
- [233] Khomskii D.I., Streltsov S.V. Orbital Effects in Solids: Basics, Recent Progress, and Opportunities // *Chem. Rev.* – 2021. – V. 121. – P. 2992 - 3030.
- [234] Norrestam R. Structural investigation of two synthetic warwickites: Undistorted orthorhombic  $\text{MgScOBO}_3$  and distorted monoclinic  $\text{Mg}_{0.76}\text{Mn}_{1.24}\text{OBO}_3$  // *Zeitschrift für Kristallographie* - 1989 - V. 189. - P. 1 - 11.
- [235] Yang Z., Chen X.L., Liang J.K., Lan Y.C., Xu T. Phase relations in the  $\text{MgO} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  system and the crystal structure of  $\text{MgGaBO}_4$  // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V. 319. – P. 247 - 252.

- [236] Wiedenmann A., Burlet P., Chevalier R. Mössbauer study of imperfect one dimensional magnetic systems  $\text{FeMgBO}_4$  and  $\text{FeMg}_2\text{BO}_5$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1980. – V. 15-18. – P. 216 - 218.
- [237] Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T., Xu Y.P. Phase relations in the system  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V. 327. – P. 132 - 135.
- [238] Li H.K., Cai G.M., Fan J.J., Jin Z.P. Subsolidus phase relations in  $\text{CaO}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  system and crystal structure of  $\text{CaInBO}_4$  // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 516. – P. 107 - 112.
- [239] Ma R., Xu D., Yang Y., Su X., Lei B., Yang Z., Pan S.  $\text{ScMO}(\text{BO}_3)$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}$ ): New Sc-based oxyborates featuring interesting edge-sharing sandwich-like chains and UV cut-off edges // *Dalton Transactions* – 2017. – V. 46. – P. 14839 - 14846.
- [240] Dong M., Kuang Q., Zeng X., Chen L., Zhu J., Fan Q., Dong Y., Zhao Y. Mixed-metal borate  $\text{FeVBO}_4$  of tunnel structure: Synthesis and electrochemical properties in lithium and sodium ion batteries // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 812. – P. 152165.
- [241] Busche S., Bluhm K. Synthesis and Crystal Structure of Zinc Borate Oxides Containing Isolated Trigonal Planar  $\text{BO}_3$  Units:  $\text{Zn}_5\text{Mn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}(\text{BO}_3)\text{O}$  // *Z. Naturforsch.* – 1995. – V. 50b. – P. 1450 - 1454.
- [242] Utzolino A., Bluhm K. Synthesis and Crystal Structure of Cobalt Containing Borate Oxides:  $\text{Co}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}(\text{BO}_3)\text{O}$  and  $\text{Co}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{BO}_3)\text{O}$  // *Z. Naturforsch.* – 1995. – V. 50b. – P. 1653 - 1657.
- [243] Kawano T., Yamane H. Redetermination of synthetic warwickite,  $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$  // *Acta Cryst.* – 2011. – V. E67. – P. i18 - i19.
- [244] Kawano T., Yamane H. Synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of new oxyborates,  $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Mg}_5\text{TaO}_3(\text{BO}_3)_3$ , with novel warwickite-type superstructures // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 2466 - 2471.



- [245] Wiedenmann A., Burlet P. Magnetic behavior of imperfect quasi one dimensional insulators  $\text{FeMgBO}_4$  and  $\text{FeMg}_2\text{BO}_5$ : spin glass systems // *J. Phys. Colloques* – 1978. – V. 39. – P. C6-720-C6-722.
- [246] Wiedenmann A., Burlet P., Scheuer H., Gunsser W. Spin dynamics in the quasi-1 dimensional spin-glass  $\text{FeMgBO}_4$  // *Solid State Commun.* – 1981. – V. 39. – P. 801 - 805.
- [247] Wiedenmann A., Burlet P., Scheuer H., Convert P. Spin correlation in the quasi-1D spin glass  $\text{FeMgBO}_4$  // *Solid State Commun.* – 1981. – V. 38. – P. 129 - 133.
- [248] Wiedenmann A., Gunsser W., Burlet P., Mezei F. Spin dynamics and spin glass transition in the quasi-1D system  $\text{FeMgBO}_4$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 31 – 34. – P. 1395 - 1396.
- [249] Wiedenmann A., Mezei F. Edwards-Anderson type relaxation in the frustrated quasi-1D spin glass  $\text{FeMgBO}_4$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – V. 54 – 57. – P. 103 - 104.
- [250] Capponi J.J., Chenavas J., Joubert J.C. Sur de Nouveaux Borates Mixtes des Metaux de Transition Isotypes de la Warwickite // *J. Solid State Chem.* – 1973. – V. 7. – P. 49 – 54.
- [251] Apostolov A., Mikhov M., Tcholakov P. Magnetic Properties of Boron Ferrites  $\text{FeBMeO}_4$  // *Status Solidi A* – 1979. – V. 56. P. K33 - K36.
- [252] Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Borges H.A., Moura C.S., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. Dimensional crossover in magnetic warwickites // *Phys. Rev. B* – 1997. – V. 56. – P. 292 - 299.
- [253] Continentino M.A., Fernandes J.C., Guimarães R.B., Boechat B., Saguia A. Magnetism in Highly Anisotropic Borates: Experiment and Theory. *Frontiers in Magnetic Materials.* - Berlin, Heidelberg.: Springer, 2005. – P. 385 - 413.
- [254] Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Valarelli J.V., Lacerda A. Titanium-III warwickites: A family of one-dimensional disordered magnetic systems // *Phys. Rev. B* – 1994. – V. 50. - P. 16754.

- [255] Mermin N.D., Wagner H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models // *Phys. Rev. Lett.* - 1966. - V. 17. - P. 1133 - 1136.
- [256] Iglói F., Monthus C. Strong disorder RG approach of random systems // *Phys. Rep.* - 2005. - V. 412. - P. 277 - 431.
- [257] Saguia A., Boechat B., Continentino M.A. Phase Diagram of the Random Heisenberg Antiferromagnetic Spin-1 Chain // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - V. 89. - P. 117202.
- [258] Garcí'a J., Subi'as G. The Verwey transition - a new perspective // *J. Phys. Condens. Matter* - 2004. - V. 16. - P. R145.
- [259] Horibe Y., Shingu M., Kurushima K., Ishibashi H., Ikeda N., Kato K., Motome Y., Furukawa N., Mori S., Katsufuji T. Spontaneous formation of vanadium "molecules" in a geometrically frustrated crystal:  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - V. 96. - P. 086406.
- [260] Friese K., Kanke Y., Fitch A.N., Grzechnik A., Isosymmetrical phase transition and charge ordering in the mixed valence vanadate  $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$  // *Chem. Mater.* - 2007. - V. 19. - P. 4882 - 4889.
- [261] Itoh M., Yamauchi I., Kozuka T., Suzuki T., Yamauchi T., Yamaura J.-I., Ueda Y. Charge disproportionation and metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ : Na NMR study of a single crystal // *Phys. Rev. B* - 2006. V. 74. - P. 054434.
- [262] Seo H., Fukuyama H. Charge ordering and spin gap in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1998. - V. 67. - P. 2602 - 2605.
- [263] Browne A.J., Kimber S.A.J., Attfield J.P. Persistent three- and four-atom orbital molecules in the spinel  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  // *Phys. Rev. Mater.* - 2017. - V. 1. - P. 052003(R).
- [264] Browne A.J., Lithgow C., Kimber S.A.J., Attfield J.P. Orbital molecules in the new spinel  $\text{GaV}_2\text{O}_4$  // *Inorg. Chem.* - 2018. - V. 57. - P. 2815 - 2822.

- [265] Pachoud E., Cumby J., Lithgow C.T., Attfield J.P. Charge order and negative thermal expansion in  $V_2OPO_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – P. 636 - 641.
- [266] Тимофеева В.А. Рост кристаллов из раствор-расплавов, М.: Наука, 1978. - 268 с.
- [267] 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.
- [268] Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 2008. – V. 64. – P. 112 - 122.
- [269] Sheldrick G.M., SHELXS and SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement (University of Göttingen, Germany, 1997).
- [270] Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – V. 36. – P. 7-13.
- [271] Günter B., Berndt M., Brandenburg K. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* – 1996. – V. 101. – P. 221.
- [272] Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Cryst.* – 1969. – V. 2. – P. 65 - 71.
- [273] Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *J. Appl. Cryst.* – 2004. – V. 37. – P. 743 - 749.
- [274] Wood R.M., Palenik G.J. Bond valence sums in coordination chemistry. A simple method for calculating the oxidation state of cobalt in complexes containing only Co-O bonds // *Inorganic chemistry.* – 1998. – V. 37. – P. 4149 - 4151.
- [275] Palenik G.J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry Using Oxidation State Independent  $R_0$  Values. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Manganese in Complexes Containing Only Mn-O Bonds // *Inorg. Chem.* - 1997. – V. 36. – P. 4888 - 4890.

- [276] Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Acta Cryst. B* – 1985. – V. 41. – P. 244 - 247.
- [277] Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* – 2008. – V. 85. – P. 532 - 536.
- [278] Van Vleck J.H. Quantum mechanics the key to understanding magnetism // *Rev. Modern Phys.* – 1978. – V. 50. - P. 181 - 189.
- [279] Hoffmann M., Dey K., Werner J., Bag R., Kaiser J., Wadepohl H., Skourski Y., Abdel-Hafiez M., Singh S., Klingeler R. Magnetic phase diagram, magnetoelastic coupling, and Grüneisen scaling in  $\text{CoTiO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2021. – V. 104. – P. 014429.
- [280] Susuki T., Kurita N., Tanaka T., Nojiri H., Matsuo A., Kindo K., Tanaka H. Magnetization Process and Collective Excitations in the  $S = 1/2$  Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. - P. 267201.
- [281] Burkov A.T., Heinrich A., Konstantinov P.P., Nakama T., Yagasaki K. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100–1300 K // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – V. 12. – P. 264 - 272.
- [282] Goodenough J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – P. 564 – 573.
- [283] Anderson P.W. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors // *Solid State Phys.* – 1963. – V. 14. – P. 99 - 214.
- [284] Van Gorkom G.G.P., Henning J.C.M., Stapele R.F. Optical spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  pairs in the spinel  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  // *Phys. Rev. B* – 1974. – V. 8. – P. 955 – 973.
- [285] Weakliem H.A. Optical spectra of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in tetrahedral sites in crystals // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36. – P. 2117 - 2140.
- [286] Ерёмин М.В. Теория обменного взаимодействия магнитных ионов в диэлектриках // *Сб. Спектроскопия кристаллов.* – 1985. - Л.: Наука. – С. 150 – 171.

- [287] Баюков О.А., Савицкий А.Ф. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен // ФТТ - 1994. - Т. 36. – С. 1923 – 1938.
- [288] Bayukov O.A., Savitskii A.F. The Prognostication Possibility of Some Magnetic Properties for Dielectrics on the Basis of Covalency Parameters of Ligand-Cation Bonds // Physica Status Solidi (b) - 1989. – V. 155. – P. 249 - 255.
- [289] Жураковский Е.А. Электронные состояния в ферримагнетиках / Е.А. Жураковский, П.П. Киричок. – Киев.: Наукова Думка, 1985. – 280 с.
- [290] Fujimori A., Mimomi F. Valence-bond photoemission and optical absorption in nickel compounds // Phys. Rev. B - 1984. – V. 30. – P. 957 – 971.
- [291] Ерёмин М.В. Межконфигурационные переходы в примесных центрах кристаллов // Сб. Спектроскопия кристаллов. –Л.: Наука, 1978. – С. 39-45.
- [292] Tippins H.H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum // Phys. Rev. B. - 1970. – V. 1. – P. 126 - 135.
- [293] Blazey K.W. Wavelength-modulated spectra of some Fe<sup>3+</sup> oxides // J. Appl. Phys. - 1974. – V. 45. – P. 2273 - 2280.
- [294] Kahn F.J., Pershan P.S., Remeika J.P. Ultraviolet magneto-optical properties of single crystal orthoferrites, garnets, and ferric oxides compounds // Phys. Rev. - 1969. – V. 186. – P. 891 – 918.
- [295] Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B – 1996. – V. 54. – P. 11169.
- [296] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865.
- [297] Liechtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaanen J. Density functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators // Phys. Rev. B – 1995. – V. 52. P. R5467.
- [298] Markina M.M., Mill B.V., Zvereva E.A., Ushakov A.V., Streltsov S.V., Vasiliev A.N. Magnetic phase diagram and firstprinciples study of Pb<sub>3</sub>TeCo<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>14</sub> // Phys. Rev. B – 2014. – V. 89. – P. 104409.

- [299] Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouinzone integrations // *Phys. Rev. B: Solid State* – 1976. – V. 13. – P. 5188 - 5192.
- [300] Petrilli H.M., Blöchl P.E., Blaha P., Schwarz K. Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 57. – P. 14690.
- [301] Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 115. – P. 036402.
- [302] Kazak N.V., Moshkina E.M., Sofronova S.N., Vasiliev A.O., Bezmaternykh L.N., Dubrovski'A.A., Gavrilkin S.Yu., Belskaya N.A. Structure and magnetic properties of the  $Mn_{3-x}Mg_xBO_5$  ( $x = 1.6, 1.8$ ) single crystals // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» September 08-13. - Ekaterinburg, 2019. - P. 582.
- [303] Kondorsky E. On the nature of coercive force and irreversible changes in magnetisation // *Phys. Z. Sowjet Union* – 1937. - V. 11. – P. 597.
- [304] Onn D.G., Meyer H., Remeika J.P. Calorimetric study of several rare-earth gallium garnets // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 56. – P. 663 - 670.
- [305] Platunov M., Kazak N., Dudnikov V., Temerov V., Gudim I., Knyazev Yu., Gavrilkin S., Dyadkin V., Dovgaliuk Iu., Chernyshov D., Hen A., Wilhelm F., Rogalev A., Ovchinnikov S. Element selective magnetism in  $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$  single crystal probed with hard X-ray magnetic circular dichroism // *J. Magn. Magn. Magn.* – 2019. – V. 479. – P. 312 - 316.
- [306] Mangin S., Bellouard C., Andrieu S., Montaigne F., Ohresser P., Brookes N.B., Barbara B. Magnetization reversal in exchange-coupled GdFe/TbFe studied by x-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 70. – P. 014401.
- [307] Radu I., Stamm C., Eschenlohr A., Radu F., Abrudan R., Vahaplar K., Kachel T., Pontius N., Mitzner R., Holldack K., Fohlsch A., Ostler T.A., Mentink J.H., Evans R.F.L., Chantrell R.W., Tsukamoto A., Itoh A., Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th. Ultrafast and Distinct Spin Dynamics in Magnetic Alloys // *SPIN* – 2015. – V. 5. – P. 1550004.

- [308] Iacocca E., Liu T.-M., Reid A.H., Fu Z., Ruta S., Granitzka P.W., Jal E., Bonetti S., Gray A.X., Graves C.E., Kukreja R., Chen Z., Higley D.J., Chase T., Le Guyader L., Hirsch K., Ohldag H., Schlotter W.F., Dakovski G.L., Coslovich G., Hoffmann M.C., Carron S., Tsukamoto A., Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th., Stöhr J., Evans R.F.L., Ostler T., Chantrell R.W., Hofer M.A., Silva T.J., Dürr H.A. Spin-current-mediated rapid magnon localisation and coalescence after ultrafast optical pumping of ferrimagnetic alloys // *Nature Commun.* – 2019. – V. 10. – P. - 1756.
- [309] Thornton G., Owen I.W., Diakun G.P. The two-band model of the  $\text{LaCoO}_3$  semiconductor-metal transition: a spectroscopic evaluation // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1991. – V. 3. – P. 417 - 422.
- [310] Haas O., Struis R.P.W.J., McBreen J.M. Synchrotron x-ray absorption of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 1000 - 1010.
- [311] Дудников В.А., Казак Н.В., Орлов Ю.С., Верецагин С.Н., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю., Горев М.В., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Троянчук И.О., Овчинников С.Г. Структурные, магнитные и термодинамические свойства упорядоченного и разупорядоченного кобальтитов  $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$  // *ЖЭТФ* – 2019. – Т. 155. – вып. 4. – С.737 – 749.
- [312] Henne B., Ney V., Ollefs K., Wilhelm F., Rogalev A., Ney A. Magnetic interactions in the Zn-Co-O system: Tuning local structure, valence and carrier type from extremely Co doped ZnO to  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 16863.
- [313] Kim M.G., Im Y.S., Oh E.J., Kim K.H., Yo C.H. The substitution effect of  $\text{Ca}^{2+}$  ion on the physical properties in nonstoichiometric  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-y}$  system // *Physica B* – 1997. – V. 229. – P. 338 - 346.
- [314] Mott N.F. *Metal-insulator transitions.* – London: Taylor and Francis, 1974. – 296 p.
- [315] Viret M., Ranno L., Coey J.M.D. Magnetic localization in mixed-valence manganites, *Phys. Rev. B* – 1997. – V. 55. – P. 8067 - 8070.

- [316] Gonzalez J.C., Ribeiro G.M., Viana E.R., Fernandes P.A., Salome P.M.P., Gutierrez K., Abelenda A., Matinaga F.M., Leitao J.P., da Cunha A.F. Hopping conduction and persistent photoconductivity in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 155107.
- [317] Singh A.K., Dhillon A., Senguttuvan T.D., Siddiqui A.M. Synthesis, Characterization and DC Conduction Mechanism in Inverse Spinel Compound ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ) // *Int. J. Curr. Eng. Technol.* – 2014. – V. 4. – P. 399 - 404.
- [318] Kozlovskii A.A., Khirnyi V.F., Semenov A.V., Puzikov V.M. Effect of the spin and valence states of cobalt ions on the kinetic properties of  $\text{Ho}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  compounds // *Phys. Solid State* – 2011. – V. 53. – P. 707 - 716.
- [319] Shklovskii B.I., Efros A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors.* – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 395 P.
- [320] Goodenough J.B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$  // *J. Phys. Chem. Solids* – 1958. – V. 6. – P. 287.
- [321] Radaelli P.G., Cheong S.-W. Structural phenomena associated with the spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$  // *Phys. Rev. B* – 2002. – V. 66. – P. 094408.
- [322] Yan J.-Q., Zhou J.-S., Goodenough J.B. Bond-length fluctuations and the spin-state transition in  $\text{LCoO}_3$  (L=La, Pr, and Nd) // *Phys. Rev. B* – 2004. – V. 69. – P. 134409.
- [323] Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I. Spin-State Transition in  $\text{LaCoO}_3$ : Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. - V. 97. – P. 247208.
- [324] Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  // *Science* – 1996. – V. 272. – P. 90 - 92.
- [325] Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., Зинатуллин А.Л., Бубнова Р.С. Термическое расширение антиферромагнетиков  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  вблизи температуры Нееля // *ЖСХ* – 2018. – Т. 59. – вып. 8. – С. 2060 – 2067.



- [326] Biryukov Ya.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing  $[\text{OM}_4]^{n+}$  and  $[\text{OM}_5]^{n+}$  oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mössbauer spectroscopy. X-ray diffraction and thermal analysis // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2020. – V. 76. – P. 543 - 553.
- [327] Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гончаров А.Г. Синтез и термическое поведение оксобората  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$  // *Физика и Химии Стекла* – 2016. – Т. 42. – вып. 2. – С. 284 - 290.
- [328] Goodwin A.L., Calleja M., Conterio M.J., Dove M.T., Evans J.S.O., Keen D.A., Peters L., Tucker M.G. Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in the Framework Material  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  // *Science* – 2008. – V. 319. – P. 794 - 797.
- [329] Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry, *Z. Kristallogr.* 228, 395 (2013).
- [330] Lommens P., De Meyer C., Bruneel E., De Buysser K., Van Driessche I., Hoste S. Synthesis and thermal expansion of  $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$  composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 25. – P. 3605 - 3610.
- [331] Dove M.T., Fang H. Negative thermal expansion and associated anomalous physical properties: review of the lattice dynamics theoretical foundation // *Rep. Prog. Phys.* – 2016. – V. 79. – P. 066503.
- [332] Tucker M.G., Goodwin A.L., Dove M.T., Keen D.A., Wells S.A., Evans J.S.O. Negative Thermal Expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : Mechanisms, Rigid Unit Modes, and Neutron Total Scattering // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. V. 95. – P. 255501.
- [333] Shi N., Gao Q., Sanson A., Li Q., Fan L., Ren Y., Olivi L., Chen J., Xing X. Negative Thermal Expansion in Cubic  $\text{FeFe}(\text{CN})_6$  Prussian Blue Analogues // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 3658.
- [334] Orlov Yu.S., Solovyov L.A., Dudnikov V.A., Fedorov A.S., Kuzubov A.A., Kazak N.V., Voronov V.N., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Perov N.S., Lamonova K.V., Babkin R.Yu, Pashkevich Yu.G., Anshits A.G., Ovchinnikov

- S.G. Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in  $\text{GdCoO}_3$ : experiment and theory // *Phys. Rev. B* – 2013. – V. 88. – P. 235105.
- [335] Tachibana M., Yoshida T., Kawaji H., Atake T., Takayama-Muromachi E. Evolution of electronic states in  $\text{RCoO}_3$  (R = rare earth): heat capacity measurements // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 77. – P. 094402.
- [336] Knizek K., Jirak Z., Hejtmanek J., Veverka M., Marysko M., Maris G., Palstra T.T.M. Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in  $\text{LnCoO}_3$  // *Eur. Phys. J. B* – 2005. - V. 47. – P. 213 - 220.
- [337] Raveau B., Seikh Md.M. Cobalt Oxides. From Crystal Chemistry to Physics. - Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – 344 P.
- [338] Ghosh S., Joshi D.Ch., Pramanik P., Jena S.K., Pittala S., Sarkar T., Seehra M.S., Thota S. Antiferromagnetism, spin-glass state, H–T phase diagram, and inverse magnetocaloric effect in  $\text{Co}_2\text{RuO}_4$  // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2020. – V. 32. – P. 485806.
- [339] Grodzicki M., Heuss-Assbichler S., Amthauer G. Mössbauer investigations and molecular orbital calculations on epidote // *Phys. Chem. Miner.* – 2001. – V. 28. – P. 675 - 681.
- [340] Eibschütz M., Pfeiffer L., Nielsen J.W. Critical-Point Behavior of  $\text{FeBO}_3$  Single Crystals by Mössbauer Effect // *J. Appl. Phys.* – 1970. – V. 41. – P. 1276 - 1277.
- [341] Neel L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism, *Phys. Chem. Earth Sciences* – 1984. – V. 31. – P.18.
- [342] Вонсовский С.Н. Магнетизм. - М.: Наука, 1971. - 1032 с.
- [343] Chikazumi S. *Physics of Magnetism*. - New York: John Wiley & Sons, 1964. – 451 p.
- [344] Mathon O., Baudalet F., Itié J.-P., Pasternak S., Polian A., Pascarelli S. XMCD under pressure at the Fe K edge on the energy-dispersive beamline of the ESRF // *J. Synchrotron Rad.* – 2004. – V. 11. – P. 423 - 427.
- [345] Matsumoto K., Saito F., Toyoda T., Ohkubo K., Yamawaki K., Mori T., Hirano K., Tanaka M., Sasaki S. Site-Specific Studies on X-Ray Magnetic Circular

- Dichroism at Fe K Edge for Transition-Metal Ferrites // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39. – P. 6089 – 6093.
- [346] McGuire M.A. Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides // *Crystals* – 2017. – V. 7. – P. 121 (1-25).
- [347] Jiang S., Wang G., Deng H., Liu K., Yang Q., Zhao E., Zhu L., Guo W., Yang J., Zhang C., Wang H., Zhang X., Dai J.-F., Luo G., Zhao Y., Lin J. General Synthesis of 2D Magnetic Transition Metal Dihalides via Trihalide Reduction // *ACS Nano* – 2023. – V. 17. – P. 363 – 371.
- [348] Watanabe H., Yamauchi H., Takei H. Magnetic anisotropies in  $MTiO_3$  (M= Co, Ni) // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1980. – V. 15. – P. 549 - 550.
- [349] Xia M.J., Li R.K.  $Nd_6Li(BO_3)_3O_4F_2$ : A novel neodymium oxyborate fluoride containing two-dimensional Nd layers // *Solid state Science* – 2010. – V. 12. – P. 73 - 75.
- [350] Kazak N.V., Belskaya N.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Vasiliev A.D., Sofronova S.N., Eremina R.M., Eremin E.V., Muftakhutdinov A.R., Cherosov M.A., Ovchinnikov S.G. Antiferromagnetism of the cation-ordered warwickite system  $Mn_{2-x}Mg_xBO_4$  ( $x = 0.5, 0.6$  and  $0.7$ ) // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 507. – P. 166820 (1-11).
- [351] Mørup S. Magnetic hyperfine splitting in Mössbauer spectra of microcrystals // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 37. – P. 39 - 50.
- [352] Mørup S., Madsen M.B., Franck J., Villadsen J., Koch C.J.W. A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite: “Superferromagnetism” or “super-spin-glass” behaviour? // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. - V. 40. – P. 163 - 174.
- [353] Edwards S.F., Anderson P.W. Theory of spin glasses // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1975. – V. 5. – P. 965.
- [354] Sherrington D., Kirkpatrick S. Solvable model of a spin-glass // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – V. 35. – P. 1792.
- [355] Thouless D.J., Anderson P.W., Palmer R.G. Solution of solvable model of a spin glass' // *Phil. Mag.* – 1977. – V. 35. – P. 593.

- [356] Mydosh J.A. Spin Glasses: An Experimental Introduction. - London-Washington: Taylor & Francis, 1993. – 268 p.
- [357] Parlinski K. Structural phase transition in FeBO<sub>3</sub> under pressure // Eur. Phys. J. B – 2002. – V. 27. – P.283 - 285.
- [358] Piwowarska D., Gnutek P., Rudowicz Cz. Origin of the ground Kramers doublets for Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) ions with the effective spin 3/2 versus the fictitious ‘spin’ ½ // Appl. Magn. Reson. – 2019. – V. 50. - P. 797 - 808 .
- [359] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972. – 651 с.
- [360] Corbel G., Suard E., Voiron J., Leblanc M. Hydrothermal synthesis and magnetic studies of transition metal nocerites M<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)F<sub>3</sub> (M=Fe, Co, Ni) // J. Magn. Magn. Mater. – 2001. – V. 234. – P. 423 - 430.
- [361] Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Shevchenko V.S., Kokh A.E., Stonoga S.Yu. New Fluoride Borate Solid–Solution Series Ba<sub>4-x</sub>Sr<sub>3+x</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4-y</sub>F<sub>2+3y</sub> // Cryst. Growth Des. – 2012. – V. 12. – P. 2955 - 2960.
- [362] Bekker T.B., Rashchenko S.V., Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Fedorov P.P., Kokha A.E., Stonoga S.Yu. Phase formation in the BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–BaF<sub>2</sub>–BaO system and new non-centrosymmetric solid-solution series Ba<sub>7</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4-x</sub>F<sub>2+3x</sub> // Cryst. Eng. Comm. – 2012. – V. 14. – P. 6910 - 6915.
- [363] Antic-Fidancev E., Corbel G., Mercier N., Leblanc M. Evidence of Anionic Disorder in Fluoride Borate Eu<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> from Eu<sup>3+</sup> Luminescence: Comparison with Fluoride Carbonate Ba<sub>2</sub>Eu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 153. – P. 270 – 274.
- [364] Бровкин А.А., Никишова Л.В., Кристаллическая структура α-Mg<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F и возможность изоморфного замещения в ней (3F)<sup>3-</sup> обратимого (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> // Кристаллография – 1975. – Т. 20. – вып. 4. – С. 740 – 745.
- [365] Schreyer W., Armbruster T., Bernhardt H.-J., Medenbach O. Pertsevite, a new silician magnesioborate mineral with an end-member composition Mg<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F, in kotoite marble from east of Verkhoyansk, Sakha-Yakutia, Russia // Eur. J. Mineral. – 2003. – V. 15. – P. 1007.

- [366] Никишова Л.В., Бровкин А.А., Кузьмин Э.А., Пяткин С.Л., Кристаллическая структура  $\beta$ - $\text{MgBO}_3\text{F}$  // ЖСХ – 1971. – Т.12. – вып. 1. – С. 183 – 184.
- [367] Bluhm K., Muller-Buschbaum Hk. Eine synthetische variante des hulsit-typs:  $\text{Ni}_{5.33}\text{Sb}_{0.67}\text{B}_2\text{O}_{10}$  // J. Less-Common Metals – 1990. – V. 158. – P. 339 - 345.
- [368] Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Resende J.A.L.C., Alzamora M., Granado E., Galdino C.W., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. Magnetic frustration in low-dimensional substructures of hulsite  $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.85}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  // Phys. Rev. B – 2018. – V. 98. – P. 054435.
- [369] Freitas D.C., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Pinheiro C.B., Resende J.A.L.C., Eslava G.G., Ghivelder L. Planar magnetic interactions in the hulsite-type oxyborate  $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  // Phys. Rev. B – 2010. – V. 81. – P. 174403.
- [370] Matos M., Hoffmann R., Latgé A., Anda E.V. Warwickites: Electronic Structure and Bonding // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – P. 2324 - 2330.
- [371] Belik A., Azuma M., Matsuo A., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Kikuchi J., Kaji T., Okubo S., Ohta H., Kindo K., Takano M. Investigation of the crystal structure and magnetic properties of  $\text{SrCu}_2(\text{PO}_4)_2$  // Inorg. Chem. - 2005. – V. 44. - P. 6632 - 6640.
- [372] Kartin U., Hwu S.-J., Clayhold J.A., Nagler S.E., Wangbo M.-H., Voigt A. Origin of the Spin Gap in the New Magnetic Compound,  $\text{NaCu}_4\text{AsO}_4$  // American Physical Society Meeting March 18-22.-2002. abstract #U16.010.
- [373] Volkova O., Morozov I., Shutov V., Lapsheva E., Sindzingre P., Cépas O., Yehia M., Kataev V., Klingeler R., Büchner B., Vasiliev A. Realization of the Nersesyan –Tsvetlik model in  $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$  // Phys. Rev. B. - 2010. – V. 82. - P. 054413(1-6).