

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

На правах рукописи

Бельская Надежда Алексеевна

**Влияние катионного распределения на магнитные свойства
оксиборатов со структурой варвикита и людвигита**

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор хим. наук
Красилин Андрей Алексеевич
Научный консультант:
доктор физ. – мат. наук
Казак Наталья Валерьевна

Санкт-Петербург— 2025

Оглавление

Введение	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Общая характеристика боратов переходных металлов	11
1.2 Влияние структурных особенностей на формирование дальнего магнитного порядка и зарядового упорядочения в оксиборатах со структурой варвикита $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$	17
1.3 Влияние структурных особенностей на формирование дальнего магнитного порядка и зарядового упорядочения в оксиборатах со структурой людвигита $Me^{2+}_2Me^{3+}BO_5$	30
1.4 Полиморфизм и структурное разнообразие в многокомпонентной системе $MgO-MnO-Mn_2O_3-B_2O_3$	46
1.5 Выводы к Главе 1	51
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	53
2.1 Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава	53
2.2 Твердофазный метод получения образцов	56
2.3 Рентгеноструктурные исследования	57
2.4 Метод сумм валентных связей (BVS)	58
2.5 Метод расчета главной компоненты тензора ГЭП	59
2.6 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	59
2.7 Рентгено-флюоресцентный анализ	60
2.8 Дифференциальная сканирующая калориметрия	60
2.9 Методы магнитной характеристики	61
2.10 Методика измерения теплоемкости	63
2.11 Метод расчета косвенных обменных взаимодействий	64
2.12 Выводы к Главе 2	66

Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ОКСИБОРАТОВ	67
3.1 Выращивание монокристаллов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$ со структурой варвикита ($n = 1$) и со структурами ортопинакиолита и халсита ($n=2$)	67
3.2 Выращивание монокристаллов Cu_2MnVO_5	70
3.3 Выращивание монокристаллов Cu_2FeVO_5	72
3.4 Выращивание монокристаллов Cu_2CrVO_5	74
3.5 Синтез поликристаллических образцов Ni_2CrVO_5	76
3.6 Синтез поликристаллических образцов Mg_2MnVO_5	80
3.7 Выводы к Главе 3	81
Глава 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИБОРАТАХ $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ($n = 1$) и $x = 0.8, 0.9, 1.0$ ($n = 2$)	83
4.1 Особенности катионного распределения в изоморфном ряду твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $n=1$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) и его влияние на магнитные свойства системы.	83
4.2 Общие особенности кристаллических структур и катионного распределения в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $n=2$ ($x = 0.8, 0.9, 1.0$). Магнитные и термодинамические свойства.	98
4.3 Выводы к Главе 4	110
Глава 5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА Cu_2CrVO_5	113
5.1 Кристаллическая структура и катионное распределение в Cu_2CrVO_5	113
5.2 Влияние катионного распределения на магнитные свойства Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита	116
5.3 Выводы к Главе 5	121
Глава 6. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni_2CrVO_5	122

6.1	Особенности катионного распределения в Ni_2CrVO_5	122
6.2	Магнитные свойства Ni_2CrVO_5	125
6.3	Косвенные обменные взаимодействия в Ni_2CrVO_5	129
6.4	Выводы к Главе 6	134
Заключение		135
Список сокращений и условных обозначений		139
Список литературы		140
Приложение А. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ . . .		165
Приложение Б. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ		167

Введение

Поиск новых соединений с уникальными функциональными свойствами является важнейшим направлением в физике конденсированного состояния и, безусловно, необходим для развития науки и инновационных технологий. Новые магнитные материалы, способные конкурировать и превосходить современные аналоги, вызывают большой интерес благодаря своему потенциалу как для прикладного применения, так и с точки зрения фундаментальных исследований.

Оксибораты переходных металлов представляют собой богатый класс магнитных соединений, обладающих разнообразными, подчас уникальными физическими свойствами. Сильная взаимосвязь различных степеней свободы индуцирует появление коллективных эффектов: магнитное, орбитальное и зарядовое упорядочения и связанные с ними фазовые переходы. В некоторых случаях, особенности кристаллической структуры приводят к понижению размерности магнитной подсистемы, вплоть до появления фрустрированных топологий, когда формирование дальнего магнитного порядка оказывается невозможным.

В оксиборатах с общей формулой $Me_n^{2+}Me^{3+}BO_{3+n}$, где $n = 1$ и 2 , анионная подсистема представлена жестким каркасом изолированных бор-кислородных треугольников и «свободными» атомами кислорода, не принадлежащими этой группе. Катионная подсистема состоит из кислородных октаэдров соединенных общими ребрами, которые формируют ленты ($n = 1$) и стенки ($n = 2$) разной формы (прямые и зигзагообразные). Для $n = 1$ основным структурным типом является варвикит, тогда как для $n = 2$ наблюдается широкий ряд полиморфных фаз (ортопинакиолит, халсит, такеучиит, людвигит). Особенностью оксиборатов является высокая чувствительность магнитной подсистемы к распределению металлических ионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям. В ряду гетерометаллических систем ($Me^{2+} \neq Me^{3+}$) особое место, благодаря упорядоченному распределению катионов, отводится соединениям с дальним магнитным порядком. Задача исследования заключается в поиске таких соединений со структурами варвикита и людвигита.

Работа в этом направлении должна включать комплексный подход, основанный на применении множества экспериментальных и аналитических методов с целью выявления взаимосвязи между катионным распределением, ло-

кальной кристаллической структурой и магнитным поведением. Такой подход является ключом к пониманию механизмов формирования дальнего магнитного порядка, магнитной поляризации и других функционально важных характеристик. Это определяет **актуальность** настоящего исследования.

В работе показано, что одним из путей управления катионным распределением в оксиборатах со структурами варвикита и людвигита является введение в кристаллическую структуру ян-теллеровских ионов Mn^{3+} или Cu^{2+} . Упорядоченное распределение катионов в таком случае возникает по орбитальному механизму и приводит к установлению дальнего магнитного порядка при относительно высоких температурах.

Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между кристаллической структурой, катионным распределением и магнитными свойствами в новых соединениях семейства оксиборатов в структурном ряду варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Для достижения поставленной цели были поставлены **задачи**:

1. Методом спонтанной кристаллизации из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута синтезировать новые магнитные соединения в структурном ряду варвикит – ортопинакиолит - халсит $(Mn_{1-x}Mg_x)_nMnVO_{3+n}$ ($n = 1, 2$; $0.0 < x \leq 0.9$) и людвигит Cu_2CrVO_5 .

2. Методом твердофазной реакции получить поликристаллические однофазные образцы Ni_2CrVO_5 и Mg_2MnVO_5 со структурой людвигита.

3. Исследовать кристаллическую структуру, установить распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям и локальные искажения координационных октаэдров.

4. Определить параметры магнитной подсистемы в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля.

5. Установить температуры магнитных переходов.

Научная новизна: В настоящей работе впервые синтезированы кристаллы новых магнитных оксиборатов в структурном ряду варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Установлена взаимосвязь катионного каркаса в части распределения по неэквивалентным кристаллографическим позициям и локальных октаэдрических искажений с магнитным поведением.

1. Впервые изучены особенности кристаллообразования и определены условия устойчивого роста монокристаллов $Mn_{1-x}Mg_xMnVO_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$,

0.8), $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$) и Cu_2CrVO_5 в многокомпонентных растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута.

2. Впервые методом твердофазного синтеза с использованием боратных прекурсоров удалось получить поликристаллические образцы оксиборатов Ni_2CrVO_5 и Mg_2MnVO_5 с высокой однородностью по составу.

3. Впервые установлены корреляции катионного распределения и магнитных свойств твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) со структурой варвикита. Показано, что данная система является редким примером гетерометаллических варвикитов с дальним магнитным порядком. Определены параметры магнитной подсистемы, их концентрационная зависимость.

4. Впервые исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ со структурами ортопинакиолита ($x = 0.8$), халсита ($x = 0.9$) и людвигита ($x = 1.0$). Установлены общие особенности катионного каркаса, изучено влияние катионного распределения на симметрию координационных октаэдров. Определены параметры магнитных состояний, установлено влияние на них эффектов катионного упорядочения.

5. Исследование кристаллической структуры и магнитных свойств Cu_2CrVO_5 впервые выполнено на монокристалле. Установлено катионное распределение, проведен анализ локальных октаэдрических искажений. Подтверждено формирование дальнего магнитного порядка при $T_N = 118$ К. Впервые обнаружен спин-ориентационный переход, связанный с эволюцией антиферромагнитной подсистемы в сильных магнитных полях.

6. Впервые установлено, что в Ni_2CrVO_5 реализуется катионное распределение нетипичное для семейства гетерометаллических людвигитов. Специфика данного соединения заключается в избирательном заполнении октаэдрической позиции M2 ионами Cr^{3+} и связанным с ним искажением координационного октаэдра. Путем измерения магнитных и термодинамических свойств установлена температура перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_N = 140$ К, которая является рекордно большой среди известных оксиборатов со структурой людвигита. Впервые проведены оценки косвенных обменных взаимодействий и установлены корреляции знака обменных взаимодействий и фактора заполнения неэквивалентных позиций.

Практическая значимость: исследование боратов и оксиборатов переходных металлов представляет большой практический интерес и связано с

поиском новых магнитных материалов, а также материалов для нелинейной оптики и обладающих высокой электрохимической активностью. Улучшение функциональных характеристик таких соединений сводится к фундаментальной задаче понимания механизмов взаимосвязи трех основных подсистем вещества (фононной, магнитной и электронной). В этой связи, комплексный подход к исследованию кристаллической структуры и особенностей катионного каркаса и их влияния на магнитное состояние новых оксиборатов дает важную информацию об основных закономерностях формирования дальнего и ближнего магнитных порядков и влияния на них эффектов катионного распределения.

Информация об условиях кристаллообразования, характеристики магнитной и фононной подсистем, определенные в настоящем исследовании, могут быть использованы для прогнозирования и получения новых магнитных соединений. В ходе выполнения работы, данные о новых кристаллических структурах были депонированы в электронной базе данных неорганических кристаллических структур (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD). Полученные результаты могут найти практическое применение при создании приборов магнитной записи, квантовых компьютеров, магнитных сенсоров.

Методология и методы исследования. Для выполнения настоящего исследования был использован широкий спектр экспериментальных и аналитических методик. Для синтеза монокристаллов оксиборатов применялся метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Монокристаллы были выращены в Институте физики СО РАН (ФИЦ КНЦ СО РАН). Поликристаллические образцы были получены методом твердофазной реакции в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Кристаллическая структура и контроль качества образцов устанавливались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-8Н (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), дифрактометра DX-2700ВН HAOYUAN и автодифрактометра SMART APEX (ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН). Морфология и элементный состав новых соединений изучались методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа FEI Quanta 200 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Исследование температурной стабильности проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (TG/DSC) с использованием анализатора Jupiter STA 449С (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН). Термодинамические свойства материалов были изучены через измерение намагниченности и теплоемкости в широком интервале температур

и магнитных полей с помощью установки для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design), СКВИД магнетометра MPMS (Quantum Design) и вибрационного магнетометра (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН, ЦКП ФИ им. П.Н. Лебедева РАН).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В твердых растворах $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) со структурой варвикита упорядоченное распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям стабилизирует дальний магнитный порядок и вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием в присутствии ян-теллеровского иона Mn^{3+} . Антиферромагнитный порядок возникает при $T_N = 16, 14, 13$ К для $x = 0.5, 0.6, 0.7$, соответственно.
2. Основное магнитное состояние в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x = 0.8, 0.9, 1.0$) со структурами ортопинакиолита, халсита и людвигита реализуется через серию магнитных фазовых переходов и определяется общими особенностями катионного каркаса в части распределения катионов и локальных октаэдрических искажений.
3. В Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита упорядоченное распределение ян-теллеровских ионов Cu^{2+} по неэквивалентным октаэдрическим позициям индуцирует дальний антиферромагнитный порядок при $T_N = 118$ К.
4. В Ni_2CrVO_5 со структурой людвигита дальний магнитный порядок возникает при $T_N = 140$ К и вызван упорядоченным распределением ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} по неэквивалентным позициям.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом с применением широкого набора современных экспериментальных методов исследования и использованием сертифицированного научного оборудования мирового уровня. В частных случаях результаты находятся в согласии с результатами, полученными другими научными группами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях. В том числе: XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-2024) (Москва, Россия, 2024), 4th International Conference “Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023” (Казань, Россия, 2023), Евро-азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2022 (Казань, Россия, 2022), «International Conference “Functional

Materials», ICFM-2021» (Алушта, Крым, 2021), Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС (Екатеринбург, Россия, 2021), Конкурс-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия, 2021), Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII) (Красноярск, Россия, 2020), «Non-Ambient Diffraction And Nanomaterials, NADM-4» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), Евро-азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2019 (Екатеринбург, Россия, 2019), Конкурс-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия, 2019), Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, ВНКСФ-25 (Севастополь, Россия, 2019), XXIII Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах, НМММ XXIII (Москва, Россия, 2018).

Личный вклад. Синтез монокристаллов и поликристаллических образцов для исследования проведен лично автором или при его непосредственном участии. Комплекс исследований, выполненных лично соискателем, включает также обработку и анализ всего набора экспериментальных данных, а также интерпретацию результатов.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 5 из которых изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 8 — в тезисах докладов. На момент представления работы наукометрические показатели автора составляли: индекс Хирша 5, число цитирований 74, число опубликованных статей 25, тезисов докладов 13.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 2 приложений. Полный объём диссертации составляет 174 страницы, включая 67 рисунков и 42 таблицы. Список литературы содержит 243 наименований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика боратов переходных металлов

Бораты переходных металлов формируют обширный класс оксидов, отличающихся богатой кристаллохимией и разнообразным практическим применением. Большая часть боратных соединений имеет минеральные аналоги, что связано с формированием боратов на всех этапах геологических процессов. Это, в свою очередь, определяет интерес к данному классу с точки зрения геофизики и геохимии. Развитие современных методов синтеза позволяет получать синтетические аналоги боратных минералов, отличающиеся высокой однородностью фазового и элементного состава, а также в виде монокристаллов, обладающих высокой степенью кристаллического совершенства. Сегодня, синтетические бораты являются ключевыми компонентами в лазерной технике и оптоэлектронных устройствах [1–6].

Структурное разнообразие боратов обусловлено способностью бора быть трех- или четырех-координированным атомами кислорода, что приводит к формированию плоских анионов $(\text{BO}_3)^{3-}$ или тетраэдров $(\text{BO}_4)^{5-}$. Анионы могут выступать изолированно или объединяться в полианионные комплексы, формируя цепочки $(\text{B}_2\text{O}_4)^{2-}$, кольца $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, пирогруппы $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ и т.д. Основные структурные типы металлических боратов можно получить в условиях атмосферного давления в многокомпонентной системе $\text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (Рисунок 1.1). В зависимости от соотношения компонент и валентного состояния металлического иона, основные структурные типы представлены следующим рядом $\text{Me}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7$ (тетраборат) [6; 7], $\text{Me}^{2+}\text{B}_2\text{O}_4$ (диборат) [4; 8], $\text{Me}^{2+}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (пироборат) [9; 10], $\text{Me}^{2+}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (котоит) [11], а также $\text{Me}^{3+}\text{BO}_3$ (кальцит) [6], $\text{Me}^{3+}_3\text{BO}_6$ (норбергит) [12; 13].

Наиболее изученными являются бораты со структурой кальцита и производные на ее основе со структурами хантита ($\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$, Re – редкоземельный ион [14–18]) и доломита ($\text{LnMe}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ln}=\text{Y}$, Ho-Lu, $\text{Me}=\text{Sc}$, Cr [19; 20]). С момента открытия (1972 г.) борат железа FeBO_3 привлекает большое внимание, как пример уникального сочетания магнитных и магнитооптических свойств благодаря наличию спонтанного магнитного момента и одновременной

прозрачности в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре. «Чистый» эффект ядерной дифракции рентгеновского излучения, наблюдаемый в данном кристалле, приводит к тому, что сегодня борат железа используется в качестве естественного ядерного монохроматора в установках синхротронной спектроскопии [21; 22]. Оптическая схема такой установки реализована в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль). При высоком давлении FeBO_3 претерпевает кроссовер спиновых состояний, сопровождающийся электронным переходом изолятор-полупроводник с резким скачком края оптического поглощения [23; 24].

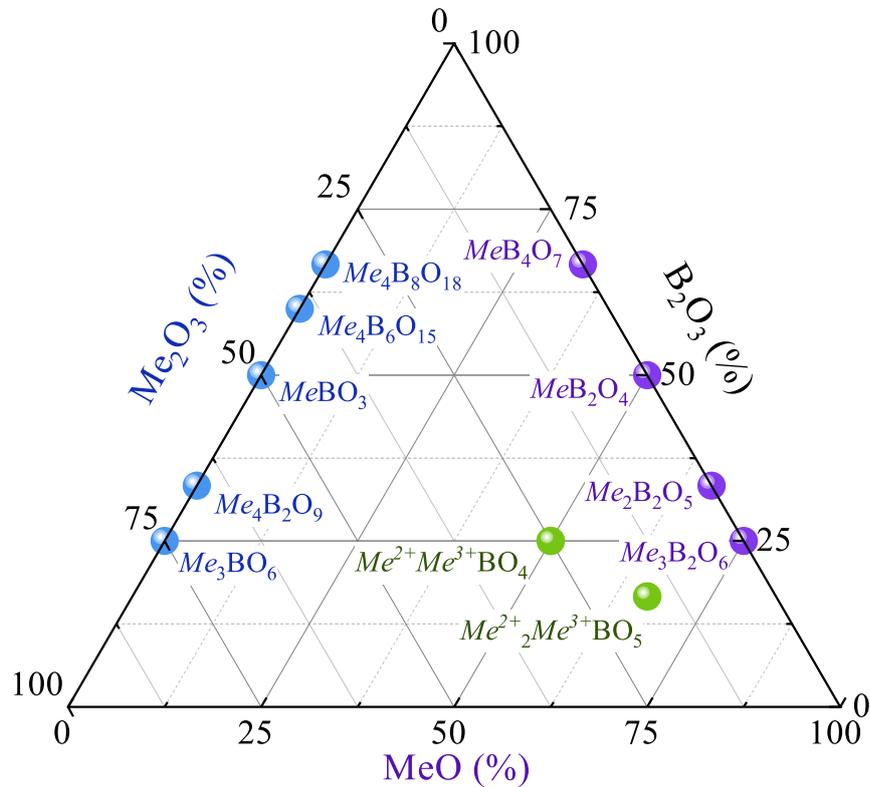


Рисунок 1.1 — Возможные соединения в тройной системе $\text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - 3d$ и $4f$ элементы). Фиолетовыми символами обозначены соединения содержащие Me^{2+} , голубым — Me^{3+} , зеленым — соединения содержащие одновременно Me^{2+} и Me^{3+} .

Среди ферроборатов со структурой хантита $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ отличается тем, что показывает большой магнитоэлектрический эффект [25; 26]. Это открывает перспективные возможности применения данных материалов для создания устройств спинтроники. Применение боратов в качестве анодов для литиевых и натриевых батарей направило вектор научных исследований в область электрохимической активности. Благодаря малой массе аниона $(\text{BO}_3)^{3-}$ по сравнению с сульфатами и фосфатами, бораты обладают высокой теоретической емкостью.

Так, при использовании пиробората $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов, обнаружено, что он демонстрирует высокую начальную емкость 466 мАч/г при плотности тока 100 мА/г [27].

Свойство боратных соединений поглощать нейтроны, благодаря большой величине эффективного поперечного сечения ядра ^{10}B , нашло применение в проектировании и производстве защитных радиационных экранов, а также в медицинской химии в дозиметрах тепловых нейтронов. Дозиметрические свойства тетрабората магния MgB_4O_7 активно применяются в лучевой терапии [28–31].

Центральное место на фазовой диаграмме, представленной на Рисунке 1.1, занимают соединения, содержащие как двух-, так и трехвалентные металлические ионы. От боратов их отличает наличие атомов кислорода, не принадлежащих бор-кислородному аниону. На основании этого, данные соединения выделяются в семейство оксиборатов с общей формулой $\text{Me}_n^{2+}\text{Me}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_n$, где $n = 1$ [32–34] или 2 [32–34]. Основными структурными типами оксиборатов являются варвикит ($n = 1$) и людвигит ($n = 2$). Подобно магнетиту Fe_3O_4 [35–38] и новым сверх-оксидам Fe_4O_5 [39; 40] и Fe_5O_6 , оксибораты склонны проявлять зарядовое упорядочение и демонстрировать связанные с этим фазовые переходы. Исследование оксиборатов представляет большой интерес с точки зрения фундаментальной науки и заключается в установлении механизмов взаимосвязи магнитной, зарядовой и фононной подсистем вещества.

Впервые соединения со структурой варвикита и людвигита в минеральной форме были описаны Shephard C.U. в 1838 г. [41] и Tschermak G. в 1874 г. [42]. Интерес к системам начал расти с середины прошлого века. Открытие явления зарядового упорядочения в железных оксиборатах Fe_2BO_4 и Fe_3BO_5 породило настоящий исследовательский бум (Рисунок 1.2). С конца девяностых годов количество публикаций, посвященных изучению оксиборатов со структурой варвикита и, особенно, людвигита, стремительно растет. Связано это как с открытием новых соединений, так и с применением новых методов к изучению таких фундаментально важных физических свойств, как атомная нестабильность, низкая размерность, фрустрации обменных взаимодействий, механизм димеризации спиновых лестниц, коллинеарные и неколлинеарные спиновые конфигурации и т.д [43; 44].

В семействе людвигитов на сегодняшний день проведено исследование кристаллической структуры и физических свойств широкого ряда соединений, содержащих в качестве $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ и $\text{Me}^{3+} = \text{Al}, \text{Co}, \text{V}, \text{Cr}$,

Mn, Fe (Таблица 1.1). Пожалуй, наиболее исследованным является ряд людвицитов на основе двухвалентного кобальта Co_2MeVO_5 , $\text{Me} = \text{Al, Ga, Co, Cr, Mn, Fe}$. Проблема спинового состояния иона Co^{3+} в гомометаллическом людвиците Co_2VO_5 глубоко освещалась в литературе [43–48]. С использованием синхротронных, рентгеновских и других экспериментальных методик, а также теоретическими расчетами было показано, что при температурах ниже комнатной ион Co^{3+} находится в немагнитном низкоспиновом (LS) состоянии. Кроссовер в высокоспиновое состояние (HS) происходит при $T_S = 500$ К и проявляется аномалиями теплового расширения, электросопротивления и теплоемкости. Замещение ионов Co^{3+} ионами Fe^{3+} , Mn^{3+} и т.п. приводит к экстраординарной магнитной жесткости и увеличению температур магнитных фазовых переходов [43–48].

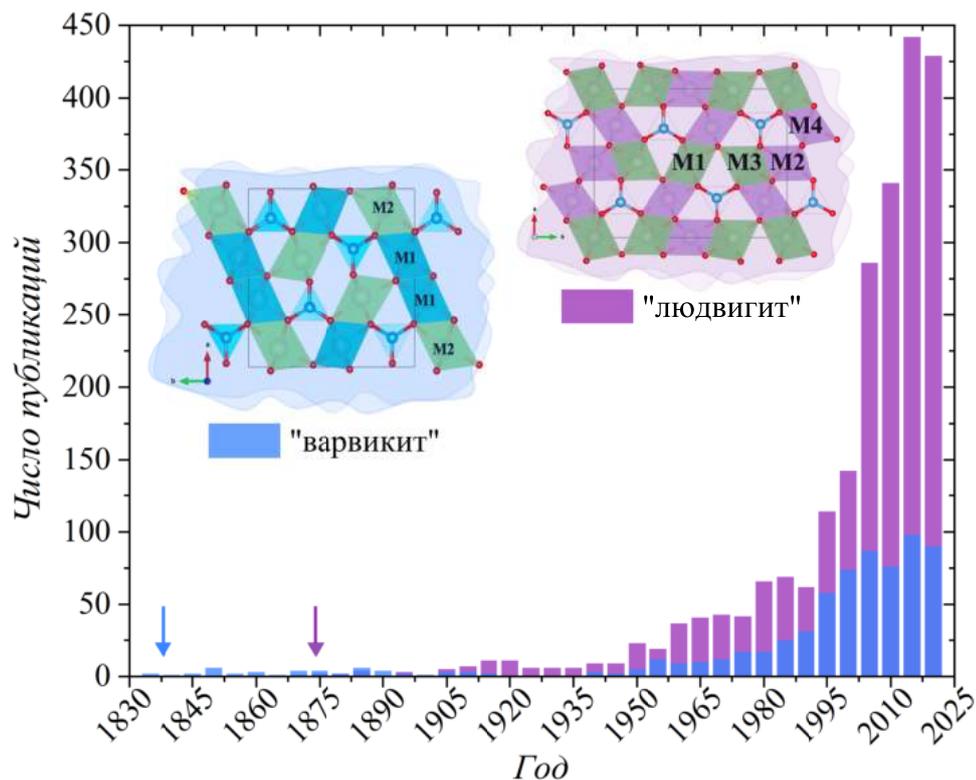


Рисунок 1.2 — Количество научных публикаций по оксиборатам со структурами варвикита и людвигита (показаны на вставке), начиная с момента открытия в форме природных минералов и по 2024 г. Приведены результаты поиска в базе данных научных публикаций Академия Google по ключевым словам (<https://scholar.google.com/>).

Напротив, оксибораты, в которых в качестве двухвалентного иона выступает Fe^{2+} являются наименее исследованными, что, очевидно, связано с необходимостью при синтезе использовать восстановительную атмосферу.

На примере пиробората $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$ показано, что стабилизация двухвалентного железа происходит в атмосфере аргона при температуре $T > 1000^\circ\text{C}$ [9]. Гомометаллический людвигит Fe_3VO_5 является единственным представителем данного ряда, который глубоко и всесторонне исследован [49–53]. Кроме установленного факта формирования ортогональной магнитной структуры, соединение демонстрирует зарядовое упорядочение по типу димеризации спиновой лестницы и, связанные с этим аномалии физических свойств. Кроме того, Fe_3VO_5 проявляет магнитодиэлектрические и мультиферроичные свойства [49] и исследован в качестве потенциального анода для литий-ионных батарей [50]. Последнее время бораты со структурой варвикита, людвигита и пиробората активно исследуются на предмет электрохимической активности [3; 27; 54; 55].

На сегодняшний день медь-содержащие оксибораты со структурой людвигита представлены следующими хорошо изученными соединениями: Cu_2AlVO_5 [56], Cu_2GaVO_5 [56], Cu_2MnVO_5 [57; 58] и Cu_2FeVO_5 [59]. В людвигите Cu_2MnVO_5 обнаружена аномальная зависимость магнитострикции [60] и магнитокалорический эффект [58]. Магнитные свойства Cu_2FeVO_5 демонстрируют высокую чувствительность к условиям синтеза, проявляющуюся в различном распределении катионов по неэквивалентным позициям и, как следствие, изменении последовательности фазовых переходов.

Магний-содержащие людвигиты выделяются экстремально малой степенью разработанности. Причина этого, вероятно, кроется в специфике получения данных соединений и, ввиду тугоплавкости оксида MgO , связана с необходимостью использования высоких температур (температура синтеза превышает 1000°C). В литературе имеются сведения о кристаллической структуре Mg_2MnVO_5 и Mg_2FeVO_5 [61; 62]. Магнитные свойства доложены только для последнего. Mg_2FeVO_5 является квазиодномерным магнетиком, основное состояние которого описывается в рамках приближения однородной антиферромагнитной гейзенберговской цепочки. Из-за межцепочечного взаимодействия при низких температурах происходит переход в трехмерное состояние спинового стекла.

Среди переходных металлов ион Cr^{3+} занимает особое место благодаря магнитоэлектрическим эффектам, обнаруженным в редкоземельных ортохромитах ReCrO_3 [63; 64] и недавно в Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита [65]. В последнем спонтанная поляризация при 5 К равна $35 \mu\text{C m}^{-2}$. Бораты хрома характеризуются довольно скудным структурным разнообразием. В литерату-

ре упоминаются только два бинарных соединения CrVO_3 и Cr_3VO_6 [13; 66]. Оба бората являются низкотемпературными магнетиками со спиновым порядком ниже $T_N = 15$ К (CrVO_3 [66–69]) и 4.5 К (Cr_3VO_6 [13; 70]). В последнем конкурирующие обменные взаимодействия, обусловленные сложными катионными мотивами, приводят к формированию экзотических фрустрированных магнитных квантовых основных состояний. Расчеты обменных взаимодействий методом теории функционала плотности показали сосуществование спиновых синглетов хрома с дальним антиферромагнитным порядком [13]. В двухкомпонентной системе $2 \cdot \text{MeO} + \text{CrVO}_3$ возможно получить оксибораты Cu_2CrVO_5 , Ni_2CrVO_5 и Co_2CrVO_5 . В литературе имеется крайне ограниченная информация касательно кристаллической структуры и физических свойств данных материалов. Тем не менее, кристаллохимические особенности дают основания полагать, что введение ионов Cr^{3+} стабилизирует катионный порядок путем формирования связанных пар Cr-Cr, разделенных малым межкатионным расстоянием.

Можно заключить, что бораты демонстрируют интересные, а в некоторых случаях, уникальные физические свойства. Это определяет растущий научный интерес к данным соединениям, которые находятся в центре внимания, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения прикладных технологий. По сравнению с оксидами, исследование оксиборатов является относительно молодым, но быстро развивающимся направлением физики конденсированного состояния. Ключ к пониманию свойств новых функциональных материалов лежит в установлении механизмов взаимосвязи различных подсистем, и оксибораты в силу своих кристаллохимических особенностей представляют материалы, в которых эта взаимосвязь особенно выражена.

Таблица 1.1 — Оксибораты со структурой людвигита. Зеленым цветом отмечены соединения, магнитные свойства которых изучены ранее. * - указывает соединения, изучаемые в данной работе.

$S = 0$	$S = 1/2$	$S = 1$	$S = 3/2$	$S = 2$
Mg_2AlVO_5	Cu_2AlVO_5	Ni_2AlVO_5	Co_2AlVO_5	Fe_2AlVO_5
Mg_2CoVO_5	Cu_2CoVO_5	Ni_2CoVO_5	Co_2CoVO_5	Fe_2CoVO_5
Mg_2VVO_5	Cu_2VVO_5	Ni_2VVO_5	Co_2VVO_5	Fe_2VVO_5
Mg_2CrVO_5	$\text{Cu}_2\text{CrVO}_5^*$	$\text{Ni}_2\text{CrVO}_5^*$	Co_2CrVO_5	Fe_2CrVO_5
$\text{Mg}_2\text{MnVO}_5^*$	Cu_2MnVO_5	Ni_2MnVO_5	Co_2MnVO_5	Fe_2MnVO_5
Mg_2FeVO_5	Cu_2FeVO_5	Ni_2FeVO_5	Co_2FeVO_5	Fe_2FeVO_5

1.2 Влияние структурных особенностей на формирование дальнего магнитного порядка и зарядового упорядочения в оксиборатах со структурой варвикита $Me^{2+}Me^{3+}VO_4$

Соединения с общей формулой $Me_n^{2+}Me^{3+}(VO_3)O_n$, где $n = 1$ изоструктурны минералу варвикит $(Mg,Fe)_{3/2}Ti_{1/2}VO_4$, который впервые был обнаружен в 1838 г. вблизи города Варвик (США). Соединения кристаллизуются в ромбической симметрии ($Pnma$ (62)), параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) близки к $a \approx 9 \text{ \AA}$, $b \approx 9 \text{ \AA}$ и $c \approx 3 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура содержит одну позицию бора, четыре неэквивалентные позиции кислорода и две октаэдрические металлические позиции M1 ($4e$ согласно классификации Вайкоффа) и M2 ($4e$) (Рисунок 1.3). Четыре октаэдра, в вершинах которых находится кислород, объединяясь общими ребрами, формируют ряд M2-M1-M1-M2. Ряды, объединяясь через общие ребра, формируют ленты, распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления $\approx 3 \text{ \AA}$. Ленты соединяются общими атомами кислорода и плоскими треугольными VO_3 -группами, чтобы сформировать трехмерный каркас (Рисунок 1.3 б)) (Рисунок 1.3 в)). Структурные особенности определяют габитус как минеральных, так и синтетических кристаллов, которые представляют собой призмы, сильно вытянутые вдоль короткого кристаллографического направления ($\sim 3 \text{ \AA}$).

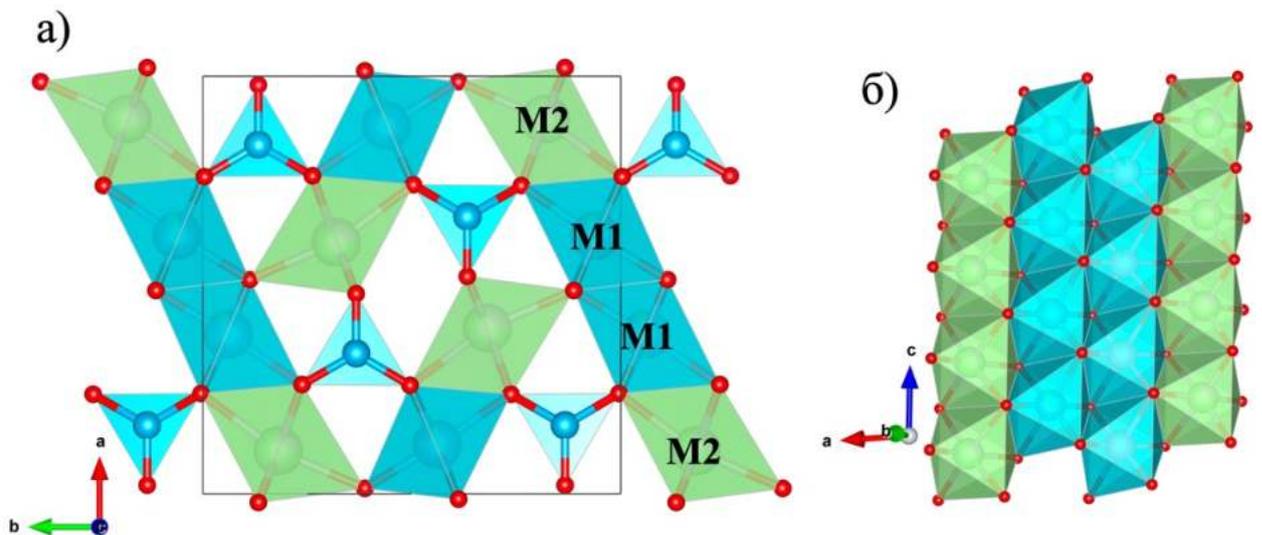


Рисунок 1.3 — а) Визуализация кристаллической структуры варвикита в проекции на плоскость ab . Неэквивалентные октаэдрические позиции обозначены как M1 и M2. б) Структурная единица «лента», распространяющаяся вдоль c -оси.

Неэквивалентность октаэдрических позиций определяется кристаллической структурой и заключается в различной координации атомами бора. Из шести атомов кислорода, координирующих металлический ион в позиции М2, пять одновременно принадлежат бор-кислородным группам BO_3 , тогда как в позиции М1 только три атома кислорода связаны с жестким анионным каркасом. Сильная sp^2 гибридизация внутри BO_3 треугольника приводит к тому, что атомы кислорода смещены в направлении атомов бора, тем самым удлиняя соответствующую связь металл-кислород. Результатом этого является увеличение средней длины связи октаэдра M_2O_6 и склонность данной кристаллографической позиции к заполнению ионами большего радиуса, например Me^{2+} . Способность «свободных» атомов кислорода смещаться, выражающаяся в заметно большем параметре атомного смещения (изотропного и анизотропного), приводит к тому, что октаэдр M_1O_6 в большей степени подвержен тетрагональным и тригональным искажениям, в результате демонстрируя более низкую локальную симметрию. Таким образом, число анионных групп $(\text{BO}_3)^{3-}$, координирующих металлический ион является фактором, предопределяющим склонность к заполнению ионами разного сорта и валентного состояния.

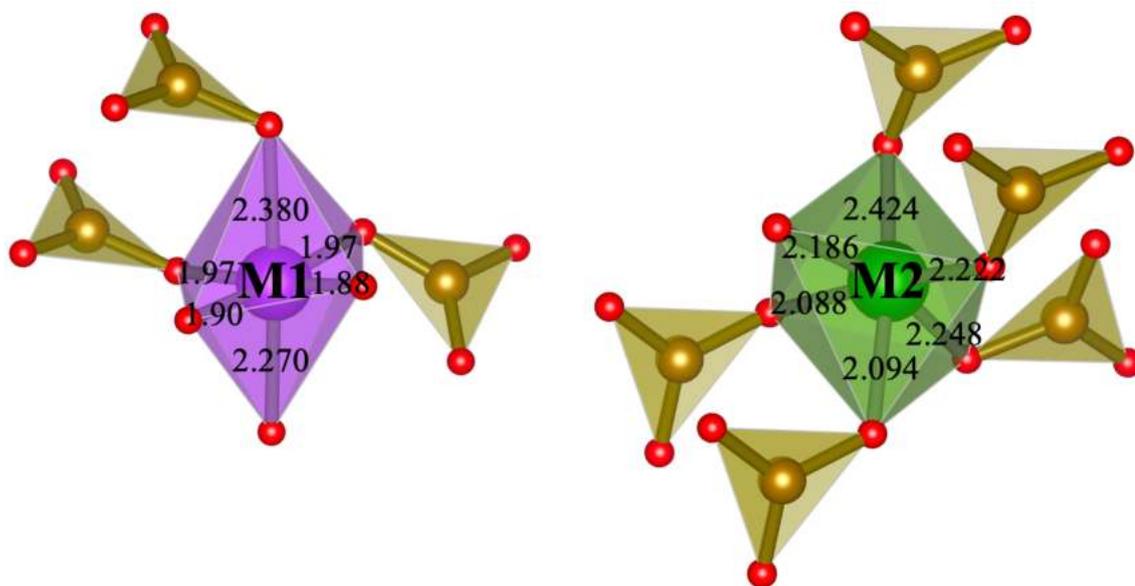


Рисунок 1.4 — Координация металлических ионов в неэквивалентных кристаллографических позициях $\text{M}_1(4e)$ и $\text{M}_2(4e)$ атомами кислорода и BO_3 -группами в структуре варвикита.

Варвикиты могут образовываться с большинством переходных металлов, что позволяет проводить систематические исследования их физических

свойств. Среди них особый интерес представляют гомометаллические соединения ($Me^{2+} = Me^{3+}$), как системы со смешанной валентностью, в которых наблюдаются зарядовое, орбитальное и магнитное упорядочения. На сегодняшний день получены только три гомометаллических оксибората: Fe_2VO_4 [71; 72], Mn_2VO_4 [73], V_2VO_4 [33], из которых первые два наиболее изученные.

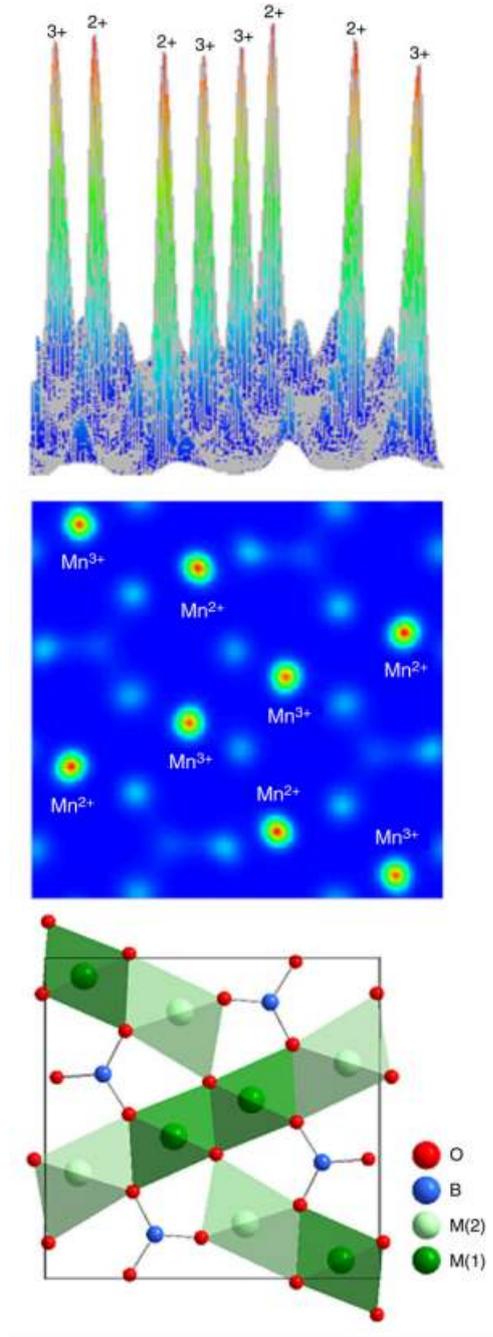


Рисунок 1.5 — 2D распределение электронной плотности Mn_2VO_4 в плоскости (001). Контурные линии проведены от 0.0 до $6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ с интервалом $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ [74].

Марганцевый варвикит Mn_2VO_4 один из немногих материалов, в котором экспериментально подтверждено зарядовое упорядочение до 1000 К [73]. Методами рентгеновской дифракции, синхротронными методами, а также

теоретическими расчетами электронной плотности методом максимальной энтропии (MEM) [74] установлено, что в структуре Mn_2VO_4 происходит пространственное разделение заряда таким образом, что позиция M1 занята ионами Mn^{3+} , позиция M2- ионами Mn^{2+} (Рисунок 1.5) [73—76]. Расчет валентных состояний ионов марганца методом BVS дает значения +3.08 и +1.93 для M1 и M2 позиций, соответственно. Зарядовая разница $\sim 1e$ сохраняется при высоких температурах ($T < 1000$ К) и предполагает, что Mn_2VO_4 является примером ионной модели зарядового упорядочения, вызванного упорядочением орбиталей d_{z^2} . Поскольку Mn^{3+} является ян-теллеровским ионом, вырождение e_g -орбиталей снимается, вызывая искажение координационного октаэдра Mn^{3+}O_6 в позиции M1. Полагается, что удлинение связи M1-O напрямую связано с d_{z^2} орбиталью, ориентированной вдоль нее. Минимизация энергии деформации вызывает орбитальное упорядочение путем выстраивания длинных осей октаэдров M1O_6 в двойные цепочки, и сопровождая зарядовое упорядочение. Такое упорядочение деформаций приводит к понижению симметрии до моноклинной (пр.гр. $P2_1/n(14)$). Двойные цепочки формируют периодическое пространственное распределение заряда, что отвечает минимуму потенциальной энергии системы, связанной с электрон-фононным и электрон-электронным взаимодействиями. Поскольку перекрытие с p -орбиталями кислорода гораздо больше в случае d_{z^2} -орбиталей, чем t_{2g} -орбиталей, такое упорядочение заряда сохраняется при температурах намного выше упорядочения магнитных моментов ($T_N = 26$ К) [73]. Ниже $T_N = 26$ К материал испытывает переход в антиферромагнитное состояние [73], что подтверждено исследованиями удельной теплоемкости (Рисунок 1.7 в) и г)) и измерениями дифракции нейтронов [77]. Стоит отметить, что частичное замещение медью кардинально не меняет магнитное поведение $\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{VO}_4$ по сравнению с исходным. Анизотропия намагниченности в парамагнитной фазе сохраняется, так же как сохраняется антиферромагнитный тип упорядочения с температурой перехода $T_N = 23$ К [233].

В t_{2g} -системах, прототипом которых является варвикит Fe_2VO_4 , ян-теллеровское расщепление и расщепление кристаллического поля слабее и установление магнитного и зарядового упорядочений происходит при температурах одного порядка величины: $T_N = 150$ и $T_{CO} = 340$ К [32; 51; 53; 79—82]. Методами синхротронной рентгеновской дифракции, нейтронной дифракции, мессбауэровской спектроскопии, с помощью измерений электропроводности [78;

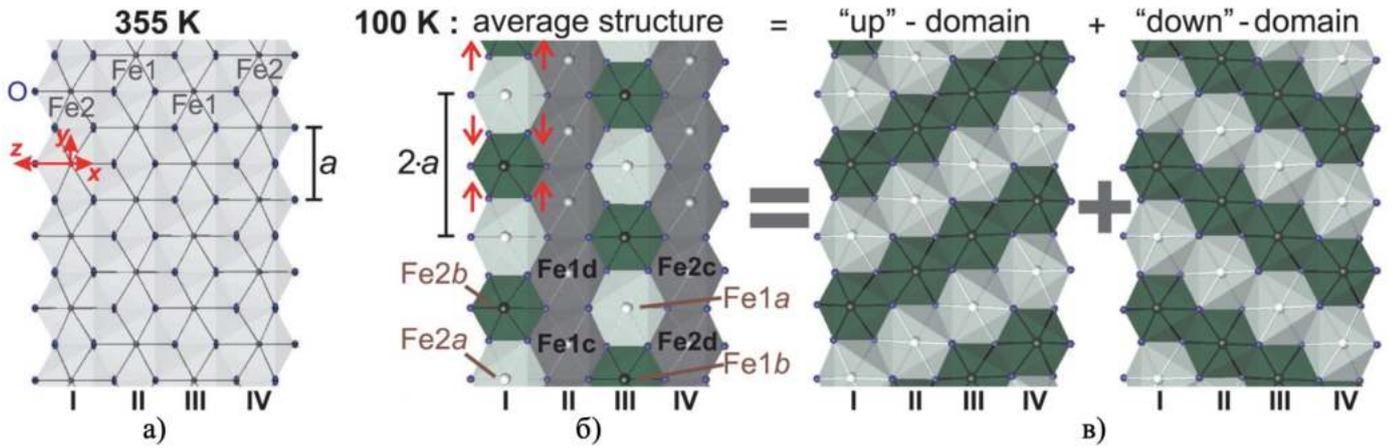


Рисунок 1.6 — Зарядовое упорядочение в лентах в Fe_2VO_4 а) при $T = 355\text{ K}$ (все зарядовые состояния усреднены). б), в) при $T = 100\text{ K}$. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ обозначены зеленым и белым цветом, соответственно. Дальний порядок заряда возникает из усреднения доменов с различным диагональным порядком [78].

83; 84], магнитоэлектрических свойств [85], теплоемкости [72], изучены структурные, электронные, зарядовые и магнитные состояния Fe_2VO_4 [72; 78; 81; 82; 86–90]. Установлено, что Fe_2VO_4 кристаллизуется в ромбической симметрии $Pm\bar{c}n$ (62) и демонстрирует зарядовое упорядочение при температуре ниже $T_{CO}=340\text{ K}$ ($\text{Fe}^{2.5+}-\text{Fe}^{2.5+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$), которое сопровождается структурным переходом со сменой пространственной группы $P1c1(7)$ с удвоением элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси a , (ПЭЯ $a = 6.3333\text{ \AA}$, $b = 9.3803\text{ \AA}$, $c = 9.2469\text{ \AA}$, $V = 549.34\text{ \AA}^3$) [78]. На протяжении долгого времени модель зарядового упорядочения ниже T_{CO} была объектом жарких дискуссий [72; 78; 81; 88; 90]. На данный момент предполагается, что модель упорядочения представляет собой сверхструктуру с диагональной конфигурацией заряда (Рисунке 1.6). В результате, ионы железа в цепочках II и IV имеют смешанную валентность, в цепочках I и III целочисленную и чередующуюся валентность. Теоретические расчеты электронной структуры показали диагональную конфигурацию даже при фиксированных положениях атомов. С помощью мессбауровской спектроскопии установлено, что при $T > 340\text{ K}$ двух- и трёхвалентные ионы по двум кристаллографическим позициям распределены равновероятно, при $T < 340\text{ K}$ экспериментальный спектр является суммой локализованных и делокализованных электронных состояний.

При $T_N = 150\text{ K}$ Fe_2VO_4 испытывает переход в ферримагнитное состояние, что сопровождается аномалией λ -типа на температурных зависимостях

удельной теплоемкости (Рисунок 1.7 а) и б)). Температурное поведение кривых намагничивания характерно для ферримагнетика L-типа.

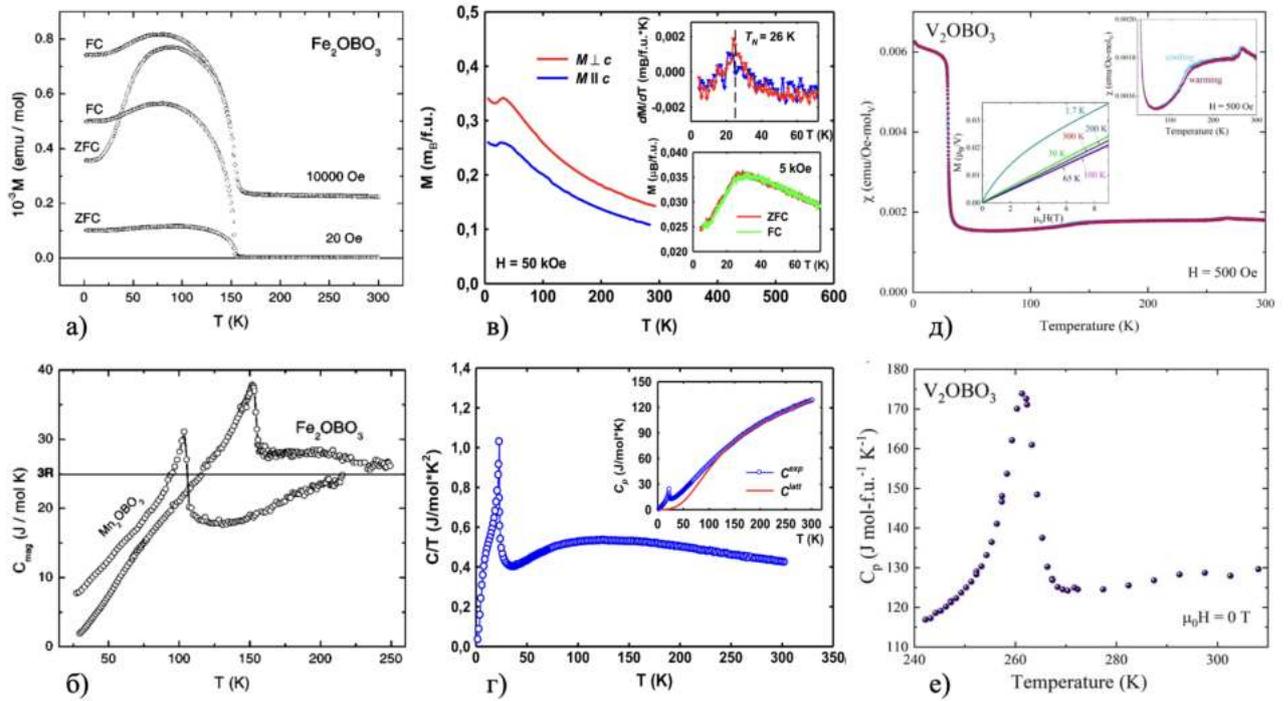


Рисунок 1.7 — Температурные зависимости намагниченности (а) и молярной теплоемкости с вычетом решеточного вклада (б) для Fe_2OBO_3 со структурой варвикита [72]. в) Температурные зависимости намагниченности монокристалла Mn_2VO_4 , измеренные перпендикулярно и параллельно оси c в поле 50 кЭ [73]. г) Температурная зависимость удельной теплоемкости Mn_2VO_4 показанная как зависимость C/T от T . На вставке: экспериментальная удельная теплоемкость (синие символы) и решеточный вклад в удельную теплоемкость, полученный путем обработки по закону Дебая-Эйнштейна [73]. д) Температурная зависимость магнитной восприимчивости для V_2OBO_3 в магнитном поле 500 Э. На правой вставке показаны данные $\chi(T)$ при высоких температурах. На левой вставке показана намагниченность в зависимости от поля при различных температурах с разверткой поля от 0 Т до 9 Т [33]. е) Данные теплоемкости V_2OBO_3 , измеренные в нулевом приложенном магнитном поле [33].

Наименее изученным является недавно синтезированный V_2VO_4 [33]. Соединение кристаллизуется в ромбической симметрии $Pnma(62)$ (ПЭЯ $a = 9.2317(1) \text{ \AA}$, $b = 3.1172(1) \text{ \AA}$, $c = 9.5313(1) \text{ \AA}$, $V = 274.28 \text{ \AA}^3$) [33]. Методом BVS установлено, что при комнатной температуре каждый из узлов занят ионами ванадия со смешанной валентностью ($\text{V}^{2.5+}$). Таким образом,

признаки зарядового упорядочения отсутствуют. Исследования методом синхротронной рентгеновской дифракции высокого разрешения указывают на серию структурных деформаций [33] в интервале температур от 295 К до 90 К, при которых наблюдается перекрытие нескольких дифракционных рефлексов при $2\theta = 9^\circ$, что можно связать с изменением симметрии. Авторы высказывают предположение о сложной модели зарядового упорядочения, характеризуемой температурно-зависимым вектором распространения, реализующейся в данном интервале температур. Требуются дополнительные исследования для уточнения параметров данной модели. При $T_N = 35$ К на зависимостях магнитной восприимчивости наблюдается аномалия, интерпретируемая как переход в ферримагнитное состояние. Около 150 и 260 К обнаружены слабоинтенсивные аномалии магнитной восприимчивости, которые, на основании данных температурных зависимостей теплоемкости, могут быть отнесены к фазовым переходам второго рода.

Таблица 1.2 — Коэффициенты заселенности для гетерометаллических варвикитов $Me^{2+}Me^{3+}BO_4$

Соединение	M1(4e)	M2(4e)	Ссылка
MgScBO ₄	0.24Mg+0.76Sc	0.76Mg+0.24Sc	[72; 91]
MgTiBO ₄	0.5Mg+0.5Ti	Mg	[92]
MgVBO ₄	0.21Mg+0.79V	0.79Mg+0.21V	[93]
MgMnBO ₄	0.24Mg+0.76Mn	0.76Mg+0.24Mn	[91]
MgFeBO ₄	0.43Mg+0.57Fe	0.59Mg+0.41Fe	[94]
MgFeBO ₄	0.4Mg+0.6Fe	0.58Mg+0.42Fe	[95]
(Mg,Co)FeBO ₄	0.43(Mg,Co)	0.55(Mg,Co)	[95]
MgGaBO ₄	0.22Mg+0.78Ga	0.78Mg+0.22Ga	[96]
MgInBO ₄	0.22Mg+0.78In	0.78Mg+0.22In	[48]
Mn _{1.7} Fe _{0.3} BO ₄	0.84Mn+0.14Fe	0.86Mn+0.16Fe	
Mn _{1.5} Fe _{0.5} BO ₄	0.75Mn+0.25Fe	0.75Mn+0.25Fe	[97]
Mn _{1.3} Fe _{0.7} BO ₄	0.65Mn+0.35Fe	0.65Mn+0.35Fe	
Fe _{1.9} V _{0.1} BO ₄	0.87Fe+0.13V	0.88Fe+0.12V	[98]
FeVBO ₄	0.55Fe+0.45V	0.45Fe+0.55V	[99]
CoFeBO ₄	0.56Co+0.44Fe	0.46Co+0.54Fe	[94]
CoFeBO ₄	0.62Co+0.38Fe	0.36Co+0.64Fe	[95]
Co _{1.5} Ti _{0.5} BO ₄	0.50Co+0.50Ti	Co	[100]
Co _{1.5} Zr _{0.5} BO ₄	0.50Co+0.50Zr	Co	[100]
Co _{5/3} Nb _{1/3} BO ₄	0.66Co+0.344Nb	Co	[101]

Подводя итог краткого обзора физических свойств гомометаллических варвикитов, можно заключить, что данные оксибораты демонстрируют зарядовое упорядочение, которое сопровождается понижением симметрии. Магнитная структура характеризуется трехмерным порядком спинов, который возникает при низких температурах.

Ряд гетерометаллических ($Me^{2+} \neq Me^{3+}$) варвикитов насчитывает несколько десятков представителей, в состав которых входят как магнитные, так и немагнитные металлические ионы. Структурные и магнитные свойства соединений со структурой варвикита изучены методами рентгеновской дифракции, нейтронной дифракции [102; 103], методами ЭПР-спектроскопии [104] и мессбауровской спектроскопии [105], а также с помощью измерения электропроводности [106], магнитоэлектрических свойств [96], теплоемкости [101]. В отличие от гомометаллических соединений, гетерометаллические варвикиты содержащие магнитные ионы, при низких температурах дальним магнитным порядком не обладают и характеризуются состоянием спинового стекла [107; 108].

Таблица 1.3 — Значения полной энергии на элементарную ячейку для $MgTiBO_4$ в зависимости от распределения катионов Mg и Ti в ленте M2-M1-M1-M2

	Mg-Ti-Ti-Mg	Mg-Mg-Ti-Ti	Mg-Ti-Mg-Ti	Ti-Mg-Mg-Ti
E_{total}	0	0.73	1.11	1.10
$d_{(Ti-Ti)}$	2.73	3.14	5.02	7.91

Чтобы разобраться в механизмах такого поведения, необходимо обратить внимание на структурные особенности данных соединений. Методами рентгеновской дифракции установлено, что в структуре гетерометаллических варвикитов заполнение позиции M2 ионами Me^{2+} находится на уровне 70 - 80%, тогда как позиция M1 в большей степени заполняется ионами малого радиуса, а следовательно, большей валентности (Me^{3+} или Me^{4+}) (Таблица 1.2). Соединения являются катионно-разупорядоченными, так как каждая позиция занята смесью металлических ионов. Здесь и далее под катионным упорядочением понимается предпочтительное заполнение определённых кристаллографических позиций в элементарной ячейке атомами одного сорта, при этом фактор заполнения “катионно-упорядоченных позиций” составляет 90% или более. Например, по отношению к кристаллической структуре варвикита идеализированный эффект катионного упорядочения заключается в однозначном заполнении позиций M1 и M2 атомами разного сорта. В работе [109],

используя расширенный метод Хюккеля, DFT- метод и расчеты плотности состояний DOS, была исследована электронная структура MgTiVO_4 и изучено влияние распределения катионов Mg и Ti в ленте M2-M1-M1-M2 на полную энергию. Были рассмотрены четыре различные конфигурации: Mg-Ti-Ti-Mg, Mg-Mg-Ti-Ti, Ti-Mg-Ti-Mg и Ti-Mg-Mg-Ti. Значения полной энергии на элементарную ячейку для каждого случая приведены в Таблице 1.3. Установлено, что наиболее стабильной является конфигурация Mg-Ti-Ti-Mg, при которой ионы Ti разделены минимальным межионным расстоянием ($d = 2.73 \text{ \AA}$), за которой следует конфигурация Mg-Mg-Ti-Ti с расстоянием $d = 3.14 \text{ \AA}$. Наименее выгодными являются конфигурации, при которых ионы Ti разделены межионным расстоянием более 5 \AA . Авторы высказывают предположение о том, что взаимодействие Ti-Ti, связанное с прямым перекрытием орбиталей, является фактором, влияющим на катионное распределение.

Отсутствие приоритета заполнения приводит к невозможности реализации магнитоупорядоченного состояния в данных соединениях. Эффекты магнитных фрустраций, возникающие из-за катионного беспорядка и особенностей кристаллической структуры, проявляются в чрезвычайно высоком параметре $|\theta/T| \gg 10$ (Таблица 1.4) [108; 110]. Действительно, при низких температурах для большинства гетерометаллических варвикитов MgMeVO_4 (где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$) и ScMeVO_4 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Ni}$) экспериментально наблюдается спинстеклоное состояние (Таблица 1.4).

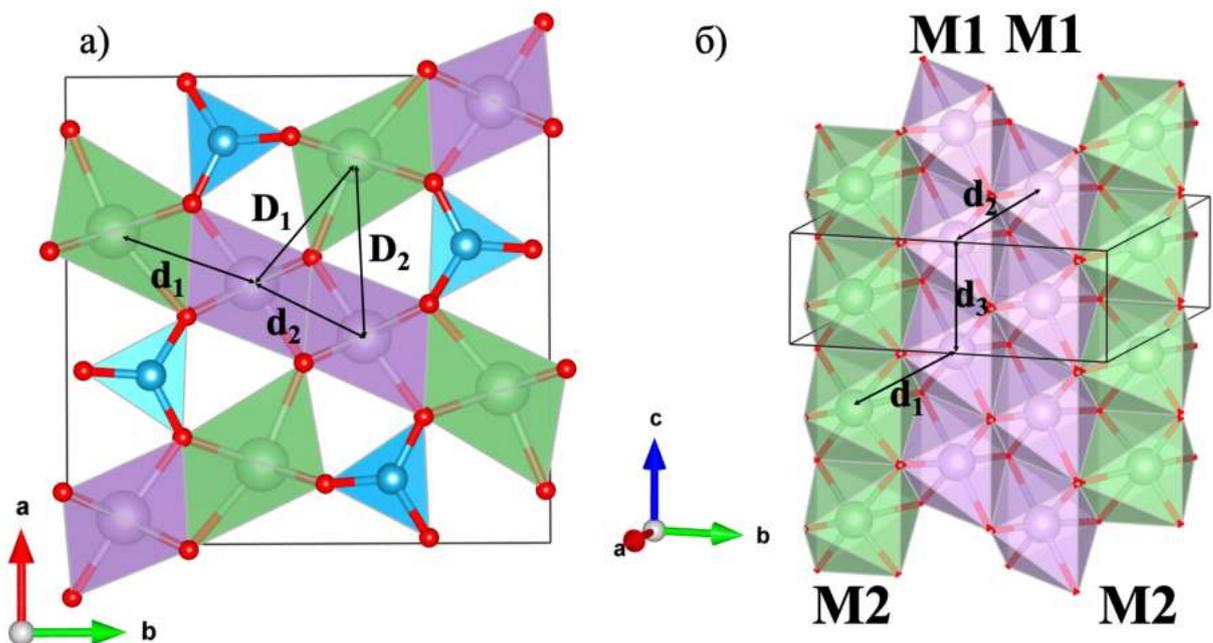


Рисунок 1.8 — Межионные расстояния внутри и между лентами в структуре варвикита [108]

На Рисунке 1.8 показаны основные межионные расстояния внутри ленты M2-M1-M1-M2 (d_1 , d_2 , d_3) и между ними (D1 и D2). Октаэдры внутри ленты соединены общими ребрами, что обеспечивает угол связи $Me-O-Me \approx 90^\circ$ и доминирующим обменным взаимодействием будет косвенный обмен, вовлекающий e_g орбитали, особенно $d_{x^2-y^2}$ [111–113], расположенные в экваториальной плоскости октаэдров. Магнитные ионы внутри ленты расположены в узлах искаженной треугольной решетки и в присутствии антиферромагнитных взаимодействий такая двумерная решетка будет сильно фрустрированной. В результате, магнитная подсистема будет испытывать трудности при формировании дальнего магнитного порядка. Соседние ленты связываются друг с другом через общий атом кислорода с углом связи M1-O-M2 $\sim 120^\circ$ Рисунок 1.8. Расстояние между катионами в этом случае составляет $\sim 3.5-3.7 \text{ \AA}$, что значительно больше, чем для внутриленточных связей. Кроме этого, согласно правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона [114] при такой геометрии связи, косвенное обменное взаимодействие слабее, чем в случае 90° . Экспериментально это проявляется в том, что структурные единицы – ленты выступают в качестве магнитных единиц – квазиодномерных цепочек, которые связываются в трехмерный каркас при низких температурах. В результате катионного беспорядка и треугольного расположения катионов, обменное взаимодействие между лентами ожидается фрустрированным и магнитный порядок не достигается, происходит переход в состояние спинового стекла.

При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с антиферромагнитным обменным взаимодействием между ближайшими соседями (Таблица 1.4). Экспериментальные исследования показали, что с понижением температуры магнитная восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса, указывая на прогрессивное развитие антиферромагнитных корреляций. В промежуточном температурном интервале восприимчивость подчиняется степенному закону $\chi \propto T^{-\alpha}$ ($\alpha < 1$), свидетельствуя о том, что происходит формирование квазиодномерных магнитных цепочек, поведение которых описывается в рамках модели гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со случайным обменом [115–124]. Измерения удельной теплоемкости $MgTiOVO_3$ (Ti $3d^1$ со спином $S=1/2$ [120]) показали, что вплоть до самой низкой температуры (до 0.2 K) этот материал также ведет себя в рамках модели гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со случайным обменом [122]. Вклад в удельную теплоемкость от низкоэнергетических магнитных возбужде-

Таблица 1.4 — Магнитные свойства оксибортов со структурой варвикита

Соединение	T_{ord} , К	T_{SG} , К	θ	$ \theta/T $	ссылка
Mn_2BO_4	26		-126	4.85	[73]
Fe_2BO_4	155				[72]
V_2BO_4	35				[33]
$\text{Fe}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{BO}_4$	130				[98]
$\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{BO}_4$	23		-109	4.74	[233]
$\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$	14, 27		-8.9	0.3	[101]
MgFeBO_4		6	-270	45	[107]
CuFeBO_4		12	-200	2.7	[107]
NiFeBO_4		12	-450	37.5	[107]
CoFeBO_4		30	-290	9.7	[107]
MgTiBO_4	0.2		-73		[108]
MgFeBO_4		11	-278	25.3	[108]
MgVBO_4		6	-50	8.3	[108]
MgCrBO_4		6.5	-20	3.1	[108]
ScMnBO_4		2.7	-60	22.2	[108]
ScNiBO_4		6	-16	2.7	[108]

ний, связанных со случайной синглетной фазой, можно наблюдать напрямую (Рисунок 1.9) и описать зависимостью $C_p \propto T^{1-\alpha}$, где α - экспонента, описывающая расходимость низкотемпературной восприимчивости, $\chi \propto T^{-\alpha}$ [118–122]. При последующем понижении температуры происходит переход в трехмерное состояние спинового стекла ($T=T_{\text{SG}}$).

Таким образом, особенности кристаллической структуры и катионного распределения приводят к тому, что гетерометаллические варвикиты являются магнито-неупорядоченными системами, претерпевая переход в состояние спинового стекла через промежуточное магнитное состояние, связанное с формированием антиферромагнитных цепочек со случайным обменом [94; 108; 110; 125] или случайной синглетной фазы [126].

Стабилизировать катионный порядок и, следовательно, дальний магнитный порядок, возможно путем гетеровалентного замещения на ионы большей валентности, такие как Ge^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} и т.д. [101]. Используя пятивалентное замещение, был получен $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$ со структурой варвикита, в котором ионы Nb^{5+} занимают только одну позицию (M1) и делят ее с ионами кобальта в соотношении $\text{Co}:\text{Nb} = 2:1$ (Таблица 1.2). Измерения магнитной восприимчивости обнаружили два магнитных перехода при $T_{\text{N1}} = 27$ К и $T_{\text{N2}} = 14$ К

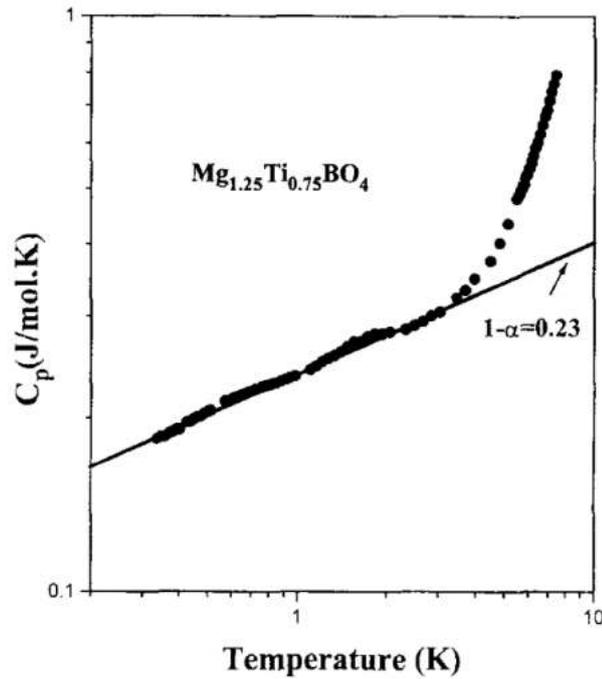


Рисунок 1.9 — Удельная теплоемкость как функция температуры в логарифмическом масштабе. Вклад от случайных синглетных фазовых возбуждений, описываемых $C_p \propto T^{0.23}$, доминирует примерно до 4 К. [122]

(Рисунок 1.10a)), из которых первый является фазовым переходом второго рода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу и сопровождается λ -аномалией на температурных зависимостях теплоемкости. Среди известных гетерометаллических варвикитов, $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ является первым, который демонстрирует катионный и магнитный порядок.

Другой путь стабилизации катионного порядка в гетерометаллических варвикитах может быть реализован через присутствие ян-теллеровских ионов в кристаллической структуре. Чтобы проверить эту гипотезу, в качестве исходного объекта был выбран Mn_2VO_4 . Гетерометаллические варвикиты в ряду твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7) были всесторонне изучены с помощью рентгеновской дифракции, рентгеновского поглощения (XANES/EXAFS), мессбауэровской спектроскопии, теплоемкости и магнитных измерений [97; 117]. Соединения кристаллизуются в ромбической симметрии, пространственная группа ($Pnam$). Неожиданно, замещение ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} с близкими ионными радиусами, $r_i(\text{Mn}^{3+}) = r_i(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ [127], привело к нарушению дальнего магнитного порядка и усилению роли антиферромагнитных корреляций ближнего порядка. В результате, переход в состояние спинового стекла происходит при $T_{\text{SG}} = 11\text{-}17 \text{ K}$ в зависимости от концентрации Fe. Измерения эффекта Мессбауэра показали, что ионы Fe^{3+} статистически рас-

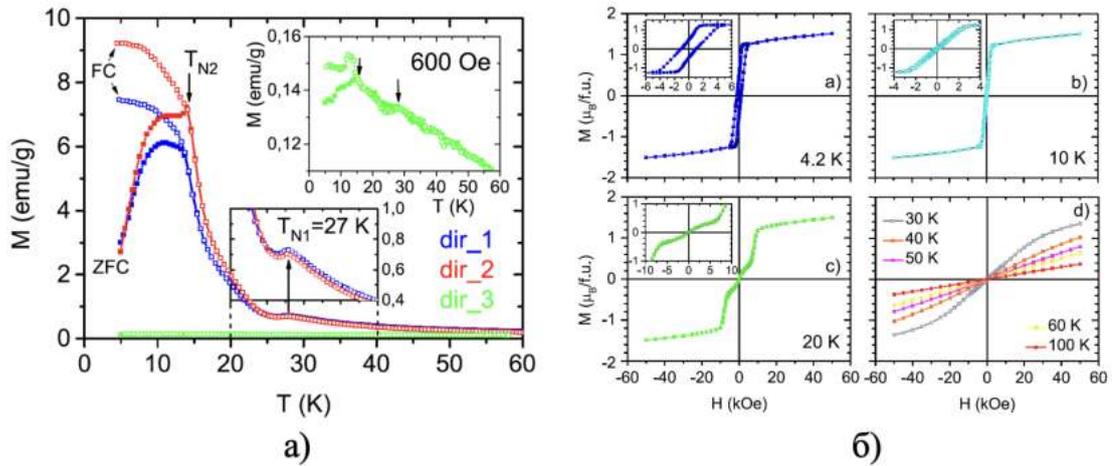


Рисунок 1.10 — а) Зависимость намагниченности от температуры для монокристалла $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{VO}_4$ в поле 600 Э, приложенном в ab -плоскости (dir_1, dir_2) и вдоль оси c (dir_3). Заполненные и пустые символы обозначают режимы ZFC и FC. На верхней вставке показан магнитный момент вдоль оси c в увеличенном масштабе. Нижняя вставка - увеличенный график $M(T)$ вблизи магнитного перехода в T_{N1} . Стрелками показано начало магнитных переходов [101]. б) Полевые зависимости намагниченности, измеренные в интервале температур 4.2-100 K [101].

пределены по неэквивалентным металлическим позициям, тем самым создавая катионный беспорядок.

Следующим этапом в данном исследовании является изучение кристаллической структуры, катионного распределения и магнитных свойств твердых растворов на основе $(\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x)\text{Mn}^{3+}\text{VO}_4$ с замещением в двухвалентной подсистеме и одновременным сохранением сильной спин-орбитальной связи в присутствии иона Mn^{3+} . Диамагнитное замещение $\text{Mn}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ позволяет исключить из совокупности обменных взаимодействий одну из подсистем и выявить роль трехвалентной подсистемы. Эта идея была реализована на примере оксиборатов MgTiVO_4 [108], MgVVO_4 [108], MgCrVO_4 [108], MgFeVO_4 [108]. Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости показали, что независимо от сорта трехвалентного иона имеет место случайное распределение катионов по позициям. В результате, данные оксибораты являются низкотемпературными неупорядоченными магнетиками, испытывающими переход в состояние спинового стекла при низких температурах (Рисунок 1.11). Температура магнитного перехода растет с увеличением значения спина магнитного иона. Стоит отметить, что оксиборат $\text{Mg}_{0.76}\text{Mn}_{1.24}\text{VO}_4$ ранее был получен Норрестамом [91] и

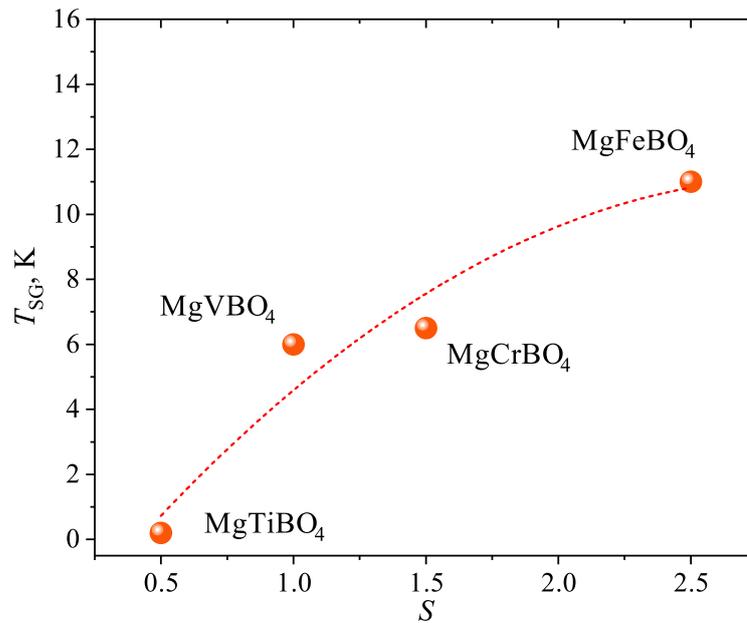


Рисунок 1.11 — Температуры перехода в состояние спинового стекла в зависимости от величины спина магнитного иона (S) в оксиборатах $MgMeBO_4$ ($Me = Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$ или Fe^{3+}).

его кристаллическая структура решена в деталях, но магнитные свойства так и остались не изученными.

1.3 Влияние структурных особенностей на формирование дальнего магнитного порядка и зарядового упорядочения в оксиборатах со структурой людовигита $Me^{2+}_2Me^{3+}BO_5$

Природный минерал состава Mg_2FeBO_5 получил свое название в честь профессора Эрнста Людвига. Кристаллическая структура соединения впервые была описана в 1874 г. [42]. Общая формула оксиборатов семейства людовигита имеет вид $Me_n^{2+}Me^{3+}(BO_3)_nO_n$, где $n=2$. Обычно, соединения кристаллизуются в ромбической симметрии, но есть редкие примеры моноклинных модификаций. Кристаллическая структура содержит пять позиций кислорода, одну бора и четыре неэквивалентные позиции металла: M1(2a), M2(2d), M3(4g) и M4(4h). Металлические ионы находятся в центре кислородных октаэдров, которые соединяясь общими ребрами формируют зигзагообразные стенки (Рисунок 1.12), распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического

направления $\sim 3 \text{ \AA}$. На основании этого, оксидораты со структурой людвигита относятся к семейству боратов обоевого типа (wall-paper structure $\sim 3 \text{ \AA}$) [128]. Стенки связываются через треугольные VO_3 группы и общий атом кислорода. В структуре людвигита выделяются два октаэдрических комплекса с разными межкатионными расстояниями. Металлические ионы в триаде М3-М1-М3 разделены наибольшим межкатионным расстоянием ($d_{\text{Me}1-\text{Me}3} > 3 \text{ \AA}$), тогда как ионы в триаде М4-М2-М4 - наименьшим расстоянием ($d_{\text{Me}2-\text{Me}4} < 3 \text{ \AA}$). Данные комплексы кардинально различны, как с точки зрения катионного заполнения и локальных октаэдрических искажений, так и реализуемых обменных взаимодействий. Комплексы выступают в качестве магнитных подструктур и получили название трехногих спиновых лестниц (3LL).

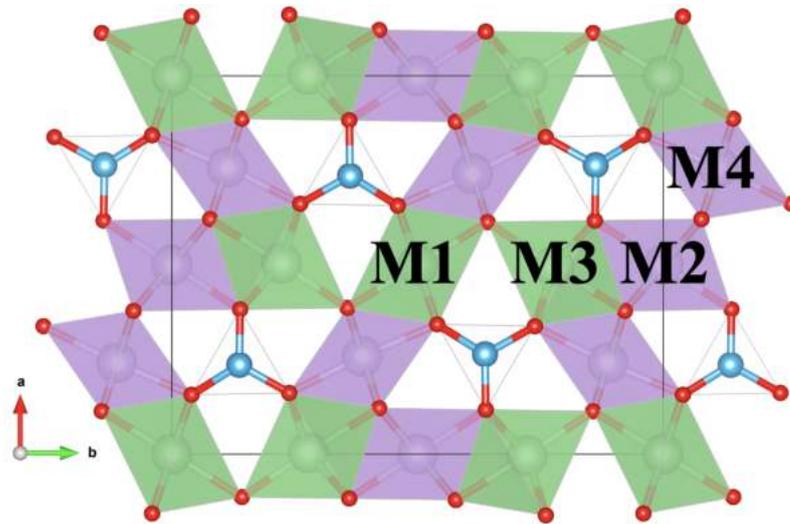


Рисунок 1.12 — Визуализация кристаллической структуры людвигита. Неэквивалентные кристаллографические позиции обозначены, как: М1(2а), М2(2d), М3(4g) и М4(4h).

Химическая формула людвигита предполагает вхождение металлических ионов одного сорта в соотношении $\text{Me}^{2+}:\text{Me}^{3+} = 2:1$, что открывает возможности наблюдения коллективных явлений, таких как зарядовое, орбитальное и магнитное упорядочения. Кристаллическая структура, магнитные и электронные свойства Fe_3VO_5 были подробно изучены методами рентгеновской дифракции [130], нейтронной дифракции [51; 131], рамановской [132] и мёсбауэровской [52; 133–136] спектроскопий, с помощью измерения транспортных свойств [137], намагниченности и теплоемкости [52; 133; 138]. Установлено, что при комнатной температуре соединение обладает ромбической симметрией, пространственная группа $Pbam(55)$ ($a = 9.465 \text{ \AA}$, $b = 12.310 \text{ \AA}$, и $c = 3.077 \text{ \AA}$,

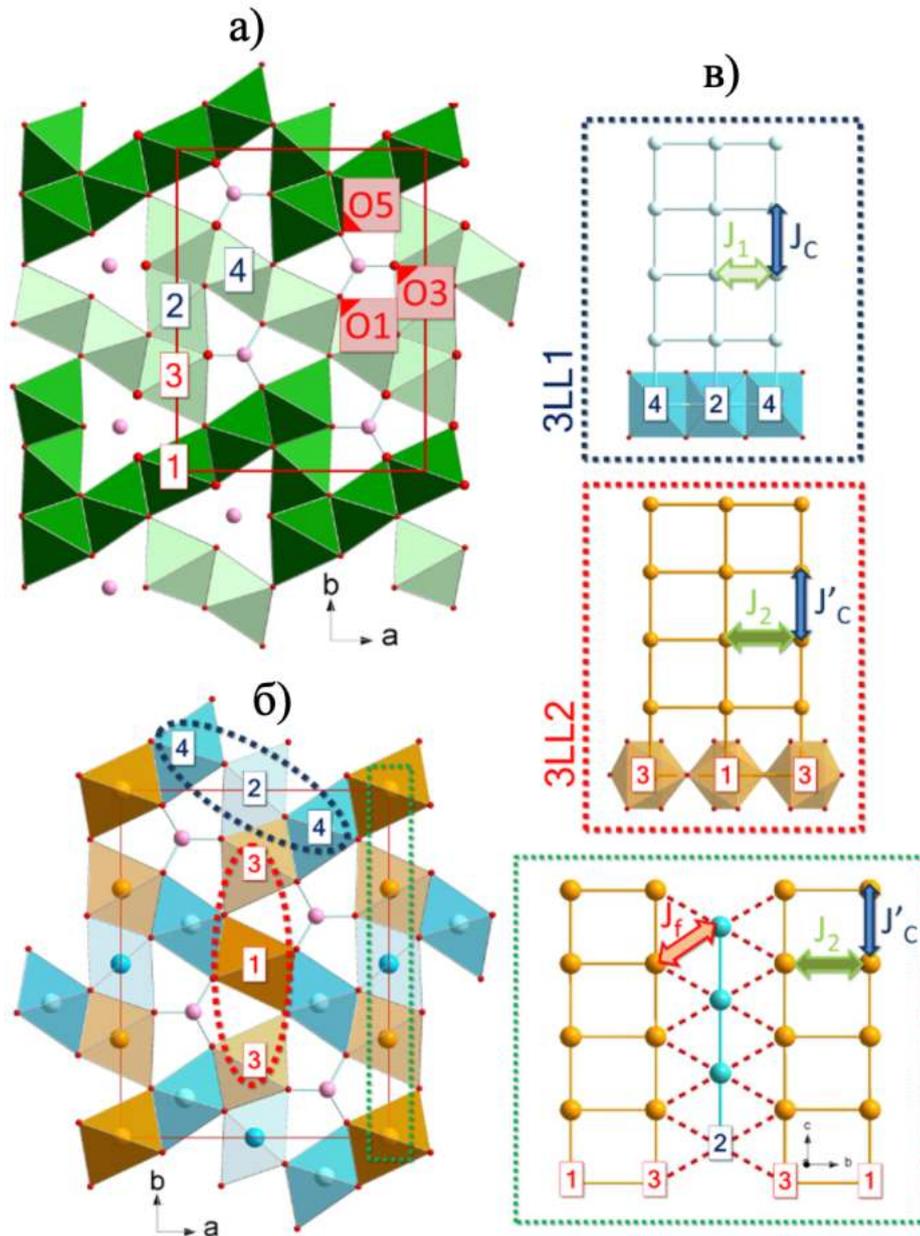


Рисунок 1.13 — а) Изображение структуры Fe_3VO_5 (вдоль направления c), (б) Та же проекция структуры, выделяющая два типа трехногих лестниц $\text{Fe}_4\text{-Fe}_2\text{-Fe}_4$ (3LL1, синим) и $\text{Fe}_3\text{-Fe}_1\text{-Fe}_3$ (3LL2, оранжевым). (в) Лестницы 3LL1 и 3LL2 с соответствующими путями магнитного обмена между ближайшими соседями (J_c вдоль ножек, J_1 и J_2 вдоль перекладин 3LL1 и 3LL2, соответственно) и треугольная связи J_f между 3LL1 и 3LL2 [129]

$V = 358.51 \text{ \AA}^3$, $z=4$). Металлические ионы в триаде $\text{Fe}_4\text{-Fe}_2\text{-Fe}_4$ разделены эквивалентным расстоянием $d_{\text{Fe}_2\text{-Fe}_4} = 2.79 \text{ \AA}$. При температуре $T_{\text{CO}} = 283 \text{ K}$ происходит изоструктурный фазовый переход с изменением пространственной группы $Pbnm(62)$ ($a = 9.465 \text{ \AA}$, $b = 12.310 \text{ \AA}$, и $c = 6.154 \text{ \AA}$, $V = 717.03 \text{ \AA}^3$, $z=8$) и удвоением параметра решетки c (Рисунок 1.13). Структурная трансформация

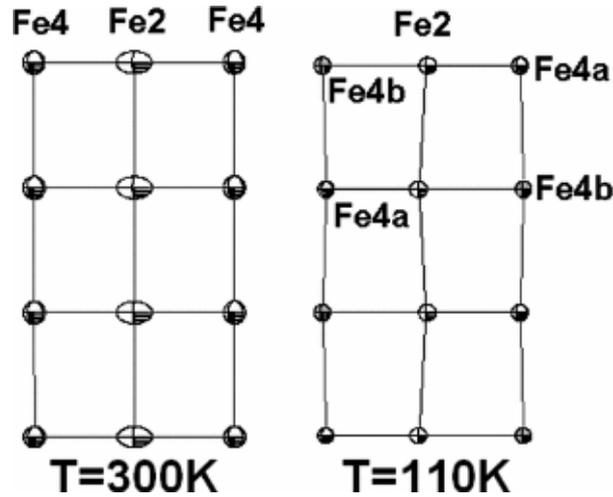


Рисунок 1.14 — Структурное расположение лестниц Fe4-Fe2-Fe4 вдоль c -оси выше и ниже структурного фазового перехода в Fe_3VO_5 [51].

сопровождается резким уменьшением параметра анизотропного смещения U_{11} для атомной позиции Fe2. Атом Fe2 смещается в направлении одного из атомов Fe4a, формируя связанные состояния Fe2-Fe4b с экстремально коротким межионным расстоянием $d_{\text{Fe2-Fe4b}} = 2.61 \text{ \AA}$, с соответственным увеличением расстояния $d_{\text{Fe2-Fe4a}} = 2.95 \text{ \AA}$. Пары связанных ионов формируют димеры на перекладинах спиновой лестницы M4-M2-M4, смещенные в зигзагообразном порядке (Рисунок 1.14) вдоль направляющей лестницы (c -оси). Расчеты валентных состояний показали, что имеет место делокализованные электронные состояния внутри димера ($\text{Fe}^{2.5+}$) и локализованное состояние в позиции Fe4b (Fe^{3+}) [52; 139].

С помощью мессбауэровской спектроскопий было установлено, что при $T > T_{\text{CO}}$ экспериментальный спектр является суммой дублетов со сверхтонкими параметрами, характерными для ионов Fe^{2+} ($S = 2$) в октаэдрических позициях M1 и M3 (3LL2) и ионов $\text{Fe}^{(2+\sigma)+}$ и $\text{Fe}^{(3-\sigma)+}$ в позициях M2 и M4 (3LL1), соответственно (Рисунок 1.13) [52]. При $T < T_{\text{CO}}$ спектральный профиль компонент меняется и спектр описывается суммой дублетов для локализованных Fe^{2+} состояний позициях M1 и M3, Fe^{3+} в позиции Fe4b и смешанных валентных состояний $\text{Fe}^{2.5+}$ в позициях Fe2, Fe4a [52; 139]. Таким образом, в Fe_3VO_5 происходит зарядовое упорядочение по типу димеризации спиновой лестницы M4-M2-M4. Механизм димеризации активно обсуждался в литературе [51]. Физические характеристики претерпевают изменения в точке структурного перехода. При измерении транспортных свойств обнаружен электронный переход

типа полупроводник-полупроводник, сопровождающийся большим изменением энергии активации 60 К ($T > T_{CO}$) и 1300 К ($T < T_{CO}$) [130].

Не менее интригующим оказалось магнитное поведение этого оксибората. Кроме структурного перехода, измерения теплоемкости выявили магнитные фазовые переходы, соответствующие независимому упорядочению спиновых лестниц 3LL1 ($T_{N1} = 112$ К) и 3LL2 ($T_{N2} = 70$ К) (Рисунок 1.15). В низкотемпературной области зависимости $C/T(T)$ появляется плечо около $T = 40$ К, которое связывается с присутствием слабого ферромагнетизма и сопровождается появлением петли гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности [133].

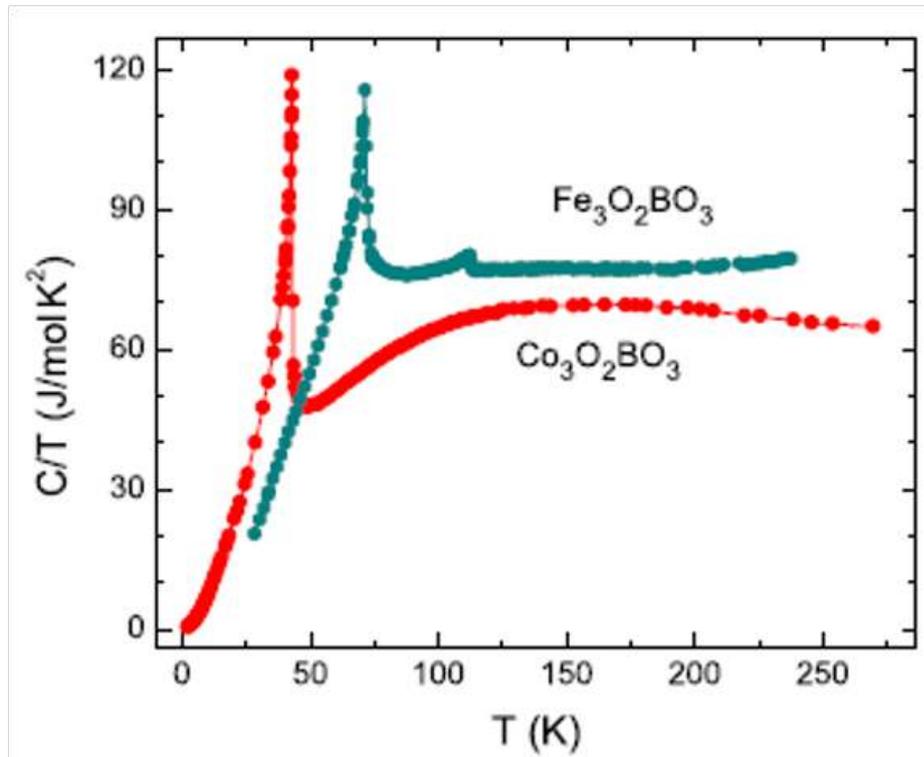


Рисунок 1.15 — Удельная теплоемкость, представленная как зависимость $C/T(T)$, для $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [79; 140], $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [141; 142].

В Fe_3VO_5 ферромагнитные взаимодействия в 3LL1 объясняются косвенным обменным взаимодействием (КОВ) d^5 - d^6 с короткими расстояниями $\text{Fe}2$ - $\text{Fe}4 \approx 2.78 \text{ \AA}$ — J_1 (Рисунок 1.13 в)). Вдоль c -оси октаэдры $\text{Fe}2\text{O}_6$ - $\text{Fe}2\text{O}_6$ и $\text{Fe}4\text{O}_6$ - $\text{Fe}4\text{O}_6$ также связаны общими ребрами, но расстояние Fe - Fe больше ($\approx 3.08 \text{ \AA}$). При угле Fe - O - Fe около 94° слабая d^5 - d^6 обменная связь J_C фактически поддерживает наблюдаемую антиферромагнитную конфигурацию. Связь между элементами 3LL1 опосредована более сложным путем, включающими обмен через бор треугольные группы BO_3 . Внутри блоков 3LL2, поскольку присутствуют только d^6 - d^6 взаимодействия, наиболее сильные взаимодействия

должны соответствовать антиферромагнитному КОВ J_2 внутри триады (октаэдры делят угол) и ферромагнитному КОВ вдоль c , соответствующему J'_C (Рисунок 1.13 в)). Расстояние Fe-Fe вдоль c такое же, как и в 3LL1 ($\approx 3.08 \text{ \AA}$), но угол Fe-O-Fe фактически менее искажен $>90^\circ$ в 3LL1 и $<90^\circ$ в 3LL2, что объясняет, почему взаимодействия d^5 - d^6 имеют разные знаки в зависимости от лестницы, и, следовательно, различие между J_C и J'_C . Связь между лестницами 3LL1 и 3LL2 имеет треугольную топологию. Соответствующий обменный путь J_f (Рисунок 1.13 в)) проходит к более слабому обменному взаимодействию, чем внутри лестницы.

Кристаллическая структура Co_3VO_5 исследовалась при разных температурах в работах [61; 140; 142; 143], людвицит кристаллизуется в ромбической симметрии $Pbam(55)$ (ПЭЯ $a = 9.302 \text{ \AA}$, $b = 11.957 \text{ \AA}$, и $c = 2.972 \text{ \AA}$, $V = 330.58 \text{ \AA}^3$, $z=4$) [142]. Вопреки ожиданиям, при охлаждении Co_3VO_5 не испытывает структурных или электронных переходов в диапазоне температур от 2 до 300 К. На основе данных, полученных после уточнения магнитной структуры методами нейтронной дифракции [143], отсутствие димеризации заряда связывается с низкоспиновыми состояниями иона Co^{3+} в позиции М4 (LS, $S = 0$), магнитный момент в этой позиции равен $M(\text{Co}) = 0.5 \mu_B$ и на порядок меньше, чем в позициях М1 ($M(\text{Co}) = 3.6 \mu_B$), М2 ($M(\text{Co}) = 3.1 \mu_B$) и М3 ($M(\text{Co}) = 3.8 \mu_B$), которые заполнены ионами Co^{2+} в высокоспиновом состоянии (HS, $S = 3/2$). Магнитные свойства Co_3VO_5 также кардинально отличаются от Fe_3VO_5 . В результате измерения статистической намагниченности и теплоемкости было установлено, что Co_3VO_5 испытывает только один фазовый магнитный переход при $T_N = 43 \text{ К}$ (Рисунок 1.15). Эффективный магнитный момент равный $5.7 \mu_B/\text{f.u.}$ согласуется с величиной, ожидаемой для двух ионов Co^{2+} (HS, $S = 3/2$) и одного иона Co^{3+} (LS, $S = 0$) [43; 144]. Эксперименты по нейтронной дифракции подтверждают ферромагнитное основное состояние, когда магнитные моменты ориентируются преимущественно вдоль b -оси со спиновой конфигурацией $\text{Co1}(\downarrow) - \text{Co2}(\uparrow) - \text{Co3}(\uparrow) - \text{Co4}(0)$ с нескомпенсированным магнитным моментом $\sim 3.11 \mu_B/\text{f.u}$ [143]. Отсутствие поэтапного упорядочения согласуется с отсутствием структурных переходов и димеризации заряда.

Гетерометаллические соединения ($Me^{2+} = \text{Mg, Ni, Cu}$; $Me^{3+} = \text{Fe, Mn, Cr}$), как правило, кристаллизуются в ромбической симметрии ($Pbam$), за исключением медьсодержащих людвицитов, в которых моноклинная симметрия вызвана присутствием ионов Яна-Теллера Cu^{2+} [3; 56; 65; 153–157]. Как уже

Таблица 1.5 — Концентрация (%) двухвалентных металлических ионов Me^{2+} ($Me = Mg, Ni, Cu, Co$) кристаллографических позициях M1, M2, M3, M4 в оксиборатах со структурой людвигита.

	M1(2a)	M2(2d)	M3(4g)	M4(4h)
Mg_2MnBO_5 [61]	86	65	90	27
Mg_2FeBO_5				
Co_2CrBO_5 [145]	100	100	100	0
Ni_2AlBO_5 [146]	78	57	81	30
Ni_2VBO_5 [147]	72	90	94	25
Ni_2FeBO_5 [148]	100	100	100	0
Ni_2MnBO_5 [149]	65	58	65	36
Ni_2CrBO_5 [147]	100	89	94	11
Ni_2GaBO_5 [148]	100	100	100	0
Ni_2SnBO_5 [150; 151]	100	100	100	0
Cu_2AlBO_5 [146]	93	41	96	37
Cu_2FeBO_5 [152]	100	50	93	33
Cu_2MnBO_5 [57]	91	93	90	12
Cu_2GaBO_5 [56]	100	40	100	30

отмечалось выше, магнитные и электронные состояния смешанных оксиборатов во многом определяются катионным распределением по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Позиции M1 и M3 в большей степени заполнены двухвалентными ионами, концентрация которых в триаде M3-M1-M3 достигает 90-100% (Таблица 1.5). Позиция M2 имеет склонность к заполнению двухвалентными ионами и присутствию ионов замещения. Позиция M4, напротив, занята преимущественно ионами с большей валентности.

Основные магнитные параметры гетерометаллических людвигитов приведены в Таблице 1.6. Для всех изученных оксиборатов характерно преобладание антиферромагнитных взаимодействий, что выражается в отрицательной температуре Вейсса. В зависимости от состава дальний магнитный порядок может формироваться как при относительно высоких температурах (~ 100 K), так и при самых низких температурах, например Cu_2AlBO_5 [56] и Cu_2GaBO_5 [56] упорядочиваются при 2.4 K и 4.1 K, соответственно. Некоторые соединения демонстрируют каскад магнитных трансформаций, например Ni_2FeBO_5 [141], $Ni_5SnB_2O_{10}$ [151], Fe_2MnBO_5 [65]). Для других дальний магнитный порядок не достигается вовсе (Mg_2FeBO_5). Механизмы формирования того или иного магнитного состояния до конца не изучены.

Таблица 1.6 — Магнитные параметры гетерометаллических людвигитов.

	T_{ord}, K	T_{SG}, K	θ, K	$ \theta /T$
Mg_2MnBO_5				
Mg_2FeBO_5 [62]		9.5	-170	17
Co_2CrBO_5 [145]	76		-65	0.86
Co_2MnBO_5 [158]		41	-8.84	0.21
Co_2FeBO_5 [141]	117,70		-82	0.72
Ni_2AlBO_5 [159]	38		-9.1	0.24
Ni_2VBO_5				
Ni_2FeBO_5 [148]	105,42		-442	4.21
Ni_2MnBO_5 [149]	85		-157	1.85
Ni_2CrBO_5				
Ni_2GaBO_5				
Ni_2SnBO_5 [151]	80,50		-83	1.04
Cu_2AlBO_5 [56]	2.4		-47	19.6
Cu_2FeBO_5 [160]	32		-384	12
Cu_2FeBO_5 [152]		35		
Cu_2FeBO_5 [156]		63	-178	2.8
Cu_2MnBO_5 [57]	92			
Cu_2GaBO_5 [56]	4.1		-69	16.8

С точки зрения исследования взаимосвязи магнитной и кристаллической структур, ряд магний-содержащих оксидов является наименее исследованным (Таблице 1.6) и ограничен только Mg_2FeBO_5 [62]. Измерения магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии показали, что при температуре $T_{\text{SG}} = 9.5 \text{ K}$ [62] происходит замерзание магнитных моментов и переход в состояние спинового стекла. В работе отсутствуют данные о кристаллической структуре, упоминается лишь фактор инверсии 13%, которая затрагивает кристаллографические позиции M2 и M4. Этот факт используется при интерпретации поведения магнитной восприимчивости в области промежуточных температур, где предполагается формирование квазиодномерных магнитных цепочек, а магнитную восприимчивость можно описать согласно уравнению:

$$\chi(T) = \frac{N_L \mu_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \times \left((1 - \text{Inv}) \frac{1 + (1 - \text{Inv})u}{1 - (1 - \text{Inv})u} + \text{Inv} \right), \quad (1.1)$$

где $u = \coth(K) - 1/K$, $K = 2JS(S+1)/k_B T$, а Inv - степень инверсии. Первый член суммы в случае Mg_2FeBO_5 описывает восприимчивость цепочки Fe^{3+} в позициях, занятых преимущественно Fe. Второй член относится к парамаг-

нитному вкладу спинов Fe^{3+} в позициях в основном занятых Mg. (Для $\text{Inv}=0$ выражение сводится к результату Фишера для чистых квазиодномерных магнитных цепочек [161]). Авторы [62] получили удовлетворительную подгонку экспериментальных данных (Рисунок 1.18) с параметром инверсии $\text{Inv} = 0.127$.

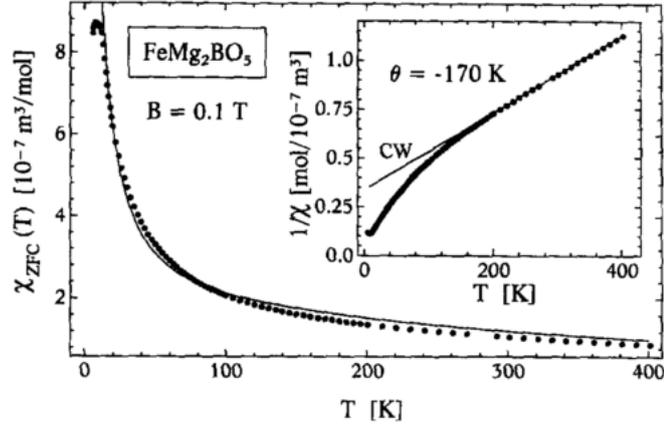


Рисунок 1.16 — Магнитная восприимчивость, измеренная в поле 0.1 Т, для Mg_2FeVO_5 . Сплошная кривая представляет собой подгонку по уравнению 1.1.

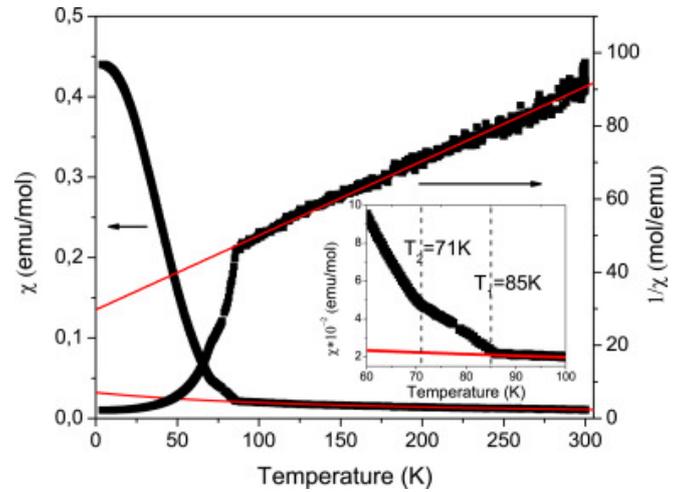
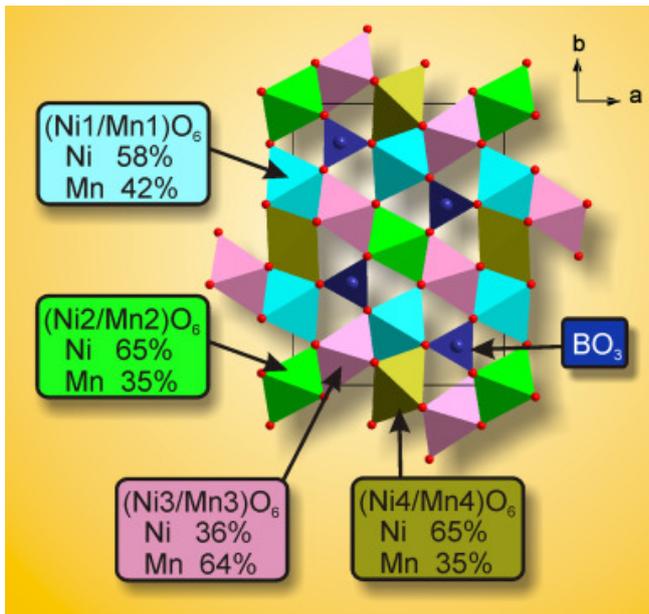
На вставке показана обратная магнитная восприимчивость [62].

Напротив, кристаллическая структура Mg_2MnVO_5 была уточнена ранее [61], однако его магнитные свойства остались не изученными. Mg_2MnVO_5 кристаллизуется в ромбической симметрии ($Pbam(55)$), ПЭЯ — $a = 9.202 \text{ \AA}$; $b = 12.532 \text{ \AA}$; $c = 2.993 \text{ \AA}$. По результатам уточнения заселенностей неэквивалентных кристаллографических позиций, М1 и М3 преимущественно заняты ионами магния 0.86 и 0.90, соответственно. Позиции М2 и М4 являются сильно разупорядоченными, коэффициенты заполнения Mg:Mn=0.65:0.35 и 0.27:0.73, соответственно (Таблица 1.5). Заметим, что фазовая диаграмма $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MgO-V}_2\text{O}_5$ богата различными структурными типами оксиборатов [162], систематическое исследование которых позволит установить корреляции катионного распределения и формирования дальнего или ближнего магнитного порядков в условиях сильной спин-орбитальной связи, вызванной присутствием ян-теллеровского иона. Недавно была обнаружена минеральная форма оксибората Mg_2CrVO_5 (савельеваит, 2024) [163]. Экспериментальных подтверждений существования синтетического Mg_2CrVO_5 в литературе нет.

В отличие от магний-содержащих оксиборатов со структурой людвигита, соединения, двухвалентная подсистема которых представлена катионом Ni^{2+} , весьма многочисленны и хорошо изучены с точки зрения кристаллической структуры: $\text{Ni}_2\text{M}^{3+}\text{VO}_5$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ [131; 141; 164–166], Al [159], Ga [167])

и $\text{Ni}_5\text{M}^{4+}\text{B}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{4+} = \text{Ti}$ [168], Mn [169], Ge [170], Zr , Sn [171], Hf [150], V [172]). Одним из наиболее изученных никельсодержащих людвигитов является Ni_2FeVO_5 , однако, информация, касающаяся магнитных переходов и их фазовой природы противоречива [131; 141; 164–166]. По данным [164], в Ni_2FeVO_5 испытывает два магнитных фазовых перехода: при температуре $T_1 = 38$ К происходит упорядочение магнитных моментов двухвалентных ионов, при $T_1 = 10$ К - упорядочение железной подсистемы. Согласно работе [141], в этом соединении реализуется лишь один магнитный фазовый переход при температуре $T_C = 105$ К (Рисунок 1.15), при котором упорядочиваются магнитные моменты ионов Fe^{3+} в одной из спиновых лестниц, магнитные моменты остальных ионов «замерзают» при низких температурах. В работе [166] докладывается о трех магнитных фазовых переходах: при $T = 106$ К упорядочивается подсистема Fe^{3+} , при $T = 46$ К - двухвалентная подсистема Ni^{2+} , и при $T = 15$ К магнитные подсистемы становятся связанными. Такие сильные противоречия в результатах магнитных измерений, полученных разными научными группами, могут быть связаны как с фазовой чистотой поликристаллических образцов, используемых в исследованиях, так и с очевидно сложной магнитной структурой, реализуемой в Ni_2FeVO_5 .

Методами магнитометрии [149; 169] установлено, что магнитные свойства людвигитов $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ чувствительны к составу, возможно, из-за изменения валентных состояний катионов марганца. Наличие четырехвалентных катионов может существенно влиять на структурные, магнитные и электрические свойства соединения. Кристаллическая структура и факторы заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций ионами Mn и Ni показана на Рисунке 1.17 а). В соответствии с результатами EXAFS ионы Ni занимают позиции M1, M2, M3; ионы Mn занимают единственную позицию – M4 [169]. Впервые магнитные характеристики $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{VO}_5$ были изучены для $x = 0.5$, 1.5 , 1.8 в работе [169]. Температурные и полевые зависимости намагниченности демонстрируют сильную анизотропию и изменение направления «легкой» оси. Для $\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_5$ установлено, что при температурах $T_C = 85$ К и 71 К происходит магнитное упорядочение нескольких магнитных подсистем. В результате, при низких температурах формируется ферромагнитный порядок спинов (Рисунок 1.17 б)). Расчеты обменных интегралов в рамках модели косвенной связи, выполненные с учетом заселенностей, показали, что магнитная структура определяется наиболее сильными антиферромагнитными (АФМ) и



а)

б)

Рисунок 1.17 — а) Кристаллическая структура $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$ ($x = 1.5$) с факторами заполнения Ni/Mn в каждой позиции M1(4g), M2 (2a), M3(4h), M4(2d) [149]; б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренной при ориентации внешнего поля перпендикулярно кристаллографической c -оси, $H = 1$ кЭ [149].

ферромагнитными (ФМ) взаимодействиями между ионами внутри зигзагообразных стенок, в то время как антиферромагнитные взаимодействия между стенками слабы и фрустрированы.

В литературе имеется информация, в основном кристаллографическая, о никель-содержащих оксиборатах со структурой людовигита, в которых исключение трехвалентного иона происходит посредством гетеровалентного замещения $2 \cdot \text{Me}^{3+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Me}^{4+}$ ($\text{Me}^{4+} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$). Отличительной особенностью соединений $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$ [170], $\text{Ni}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ [171], $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$ [168] является избирательное заполнение позиции M4 ионами Me^{4+} . Теоретические расчеты в рамках модели косвенной связи, выполненные для $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$ показали, что такое упорядоченное катионное распределение приводит к усилению обменных взаимодействий и уменьшению степени магнитных фрустраций, что экспериментально выражается в увеличении температуры магнитного перехода $T_N = 87$ К [170].

На момент исследования, в литературе имелись две работы, посвящённые исследованию Ni_2CrBO_5 [147; 173]. Сообщалось, что соединение кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа $Pbam$ (ПЭЯ

Таблица 1.7 — Катионное заполнение четырех неэквивалентных позиции в Ni_2CrVO_5 [147; 173]

	M1	M2	M3	M4
[147]	Ni	0.89Ni + 0.11Cr	0.94Ni + 0.06Cr	0.12Ni + 0.88Cr
[173]	Ni	0.89Ni + 0.11Cr	0.94Ni + 0.06Cr	0.18Ni + 0.82Cr

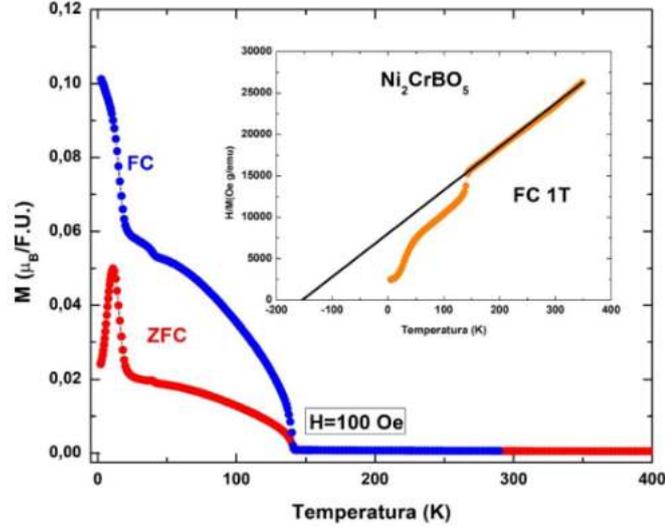


Рисунок 1.18 — Температурная зависимость намагниченности Ni_2CrVO_5 , измеренная в режимах FC и ZFC, $H = 100$ Э. Вставка – температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости [173].

$a = 9.209(1)$ Å, $b = 12.121(1)$ Å, $c = 2.9877(3)$ Å, $V = 333.49(6)$ Å³) [147]. Распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям приведено в Таблице 1.7. По данным работы [173], Ni_2CrVO_5 испытывает серию магнитных переходов в интервале $T = 140 - 4.2$ К (Рисунок 1.18). Ниже температуры 140 К величина намагниченности увеличивается, далее обнаруживается слабоинтенсивная аномалия вблизи ~ 40 К, и, наконец, второе увеличение намагниченности наблюдается при температуре 23 К. Подгонка обратной магнитной восприимчивости с использованием закона Кюри-Вейсса дала постоянную Кюри $C = 19.74 \times 10^{-3}$ Гс·см³/Э, а также температуру Кюри-Вейсса $\theta = -162$ К, которая указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. Поведение полевых зависимостей намагниченности указывает на перестройку магнитной подсистемы в диапазоне температур от 50 до 100 К и ферромагнитное основное состояние Ni_2CrVO_5 . Измерения удельной теплоемкости обнаруживают фазовый магнитный переход при 138 К в виде ярко выраженного максимума на зависимостях $C_p(T)$. При этом, низкотемператур-

ные аномалии при $T \approx 40$ К и 23 К не обнаружены. К недостатком данных работ следует отнести присутствие вторичной магнитной фазы NiO, о которой упоминают авторы [173]. В связи с этим, имеется большая необходимость в получении фазово-чистого соединения Ni_2CrVO_5 и последующего исследования его магнитных свойств в зависимости от температуры и магнитного поля.

Оксибораты с общей формулой Cu_2MeVO_5 ($\text{Me} = \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) являются, пожалуй, наиболее разработанными [57; 58; 129; 149; 160; 174–176]. Исследование магнитных свойств Cu_2FeVO_5 установило сильную зависимость магнитного поведения в целом и температур магнитных фазовых переходов, в частности, от распределения атомов меди и железа по неэквивалентным позициям [152]. Соединение обладает моноклинно модифицированной кристаллической структурой людвигита, пространственная группа ($P2_1/c(14)$) [152]. Параметры элементарной ячейки: $a = 3.1217(3)$ Å, $b = 12.0292(13)$ Å, $c = 9.4813(10)$ Å, $\beta = 97.042(2)$ Å [152]. В работах [152; 156; 160] были даны противоречивые данные о катионном распределении и магнитном поведении Cu_2FeVO_5 (Таблица 1.8). Результаты мессбауэровских измерений свидетельствуют о том, что железо в разной мере входит во все четыре кристаллографические позиции людвигита [156; 160]. В работе [152], напротив, в позициях M2 и M4 наблюдается катионный беспорядок, когда позиции M1 и M3 заняты преимущественно ионами Cu (Таблица 1.8). Измерения статической восприимчивости выявили две температурные особенности при $T_1 = 35$ К и $T_2 = 20$ К [152], однако, зависимости $C_p(T)$ не обнаружили аномалий, связанных с магнитными переходами. Магнитные измерения и анализ обменных взаимодействий, представленные в работе [160], свидетельствуют о том, что Cu_2FeVO_5 является антиферромагнетиком с температурой Нееля 32 (Таблица 1.8). Эти два экспериментальных результата [152; 160] координально отличается от данных, опубликованных в более ранней работе 1999 г. [156], где были обнаружены три особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости при 20, 38 и 63 К. Очевидно, тип упорядочения и, соответственно, температуры магнитных фазовых переходов в Cu_2FeVO_5 достаточно сильно зависят от катионного распределения по неэквивалентным кристаллографическим позициям.

Cu_2MnVO_5 [57] впервые синтезирован в форме монокристаллов. Соединение имеет моноклинно искаженную структуру людвигита, пространственная группа $P2_1/c$ [57]. Оси элементарной ячейки описания $Pbam$ преобразуются согласно $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$ и $c \rightarrow a$ при переходе к $P2_1/c$. Позиции Вайкоффа для

Таблица 1.8 — Коэффициенты заполнения кристаллографических позиций атомами Fe (%) и магнитные параметры Cu_2FeBO_5 [152; 156; 160].

	M1	M2	M3	M4	T_{ord}, K	T_{SG}, K
Cu_2FeBO_5 [156]	20	70	10	70		63,38,20
Cu_2FeBO_5 [160]	25	48	1	98	32	
Cu_2FeBO_5 [152]	0	50	7	67		35

катионов изменяются от 2a(M1), 2d(M2), 4g(M3) и 4h(M4) в $Pbam$ до 2a(M1), 2d(M2), 4e(M3) и 4e(M4) в $P2_1/c$. ПЭЯ Cu_2MnBO_5 [57] – $a = 3.138\ 51(4) \text{ \AA}$, $b = 9.4002(1) \text{ \AA}$, $c = 12.0204(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.267(1)^\circ$. Все кристаллографические позиции разделены смесью ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} . Факторы заполнения позиций ионами Cu^{2+} : M1 – 0.91Cu^{2+} , M2 – 0.93Cu^{2+} , M3 – 0.90Cu^{2+} , M4 – 0.12Cu^{2+} (Таблица 1.5). Температурные зависимости намагниченности демонстрируют несколько аномалий: ферримагнитный фазовый переход при $T_N = 92 \text{ K}$ (Рисунок 1.19 а)), который сопровождается гистерезисом намагниченности (величина гистерезиса существенно зависит от величины магнитного поля).

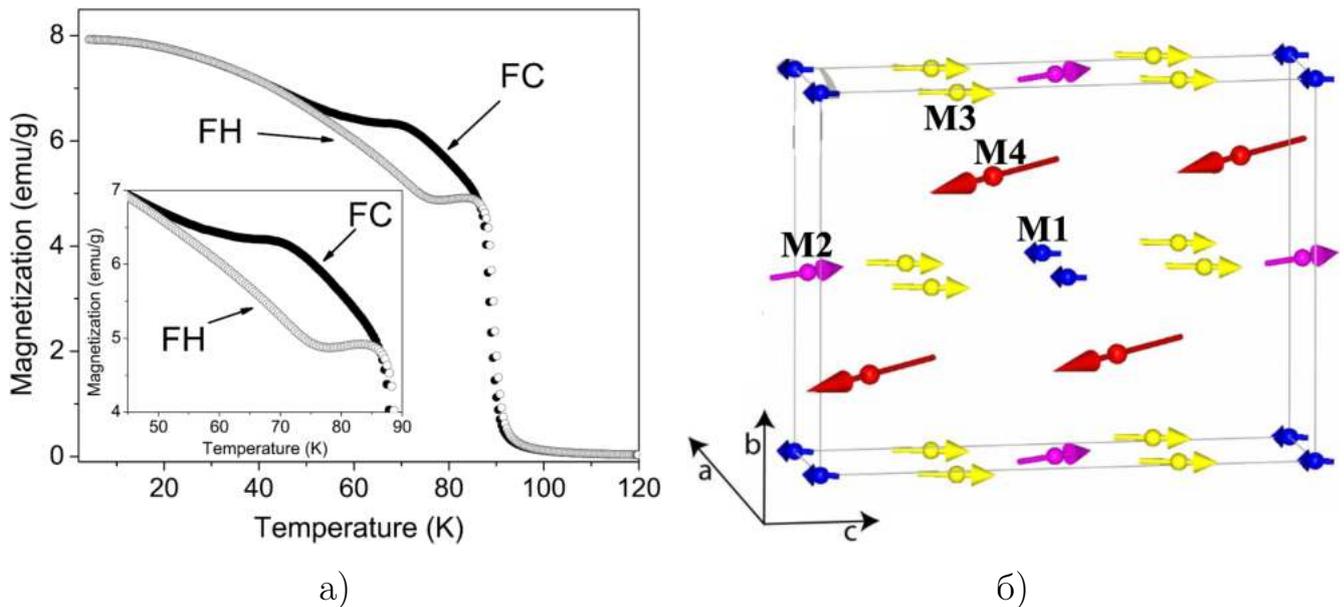


Рисунок 1.19 — а) Температурные зависимости намагниченности, полученные в режимах FC (охлаждение при $H = 200 \text{ Э}$) и FH (нагрев образца в поле $H = 200 \text{ Э}$ после предварительного охлаждения при $H = 200 \text{ Э}$) ($H \parallel a$); б) Магнитная структура $\text{Cu}_{1.94}\text{Mn}_{1.06}\text{BO}_5$ при 2 К; цифры соответствуют различным кристаллографическим позициям: M4 (4e) в основном занята Mn, а позиции M3 (4e), M2 (2d) и M1 (2a) преимущественно заняты Cu [57]

Cu_2MnVO_5 является первым гетерометаллическим людвигитом, чья магнитная структура была исследована экспериментально с помощью дифракции нейтронов [57] (Рисунок 1.19 б)). Неколлинеарная магнитная структура формируется в результате антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов в позициях М1-М3 и М2-М4. В отличие от Fe_3VO_5 , в котором магнитные моменты в триаде М4-М2-М4 направлены вдоль c -оси, а в триаде М3-М1-М3 – вдоль оси b , и ориентированы друг относительно друга под углом 90° , магнитные моменты Cu_2MnVO_5 подсистем М3-М1-М3 и М4-М2-М4 не совпадают с главными кристаллографическими направлениями кристалла (лежат в плоскости ac) и скошены относительно друг друга под углом 60° (Рисунок 1.19). Оценки обменных взаимодействий показали, что в отличие от Fe_3VO_5 , в Cu_2MnVO_5 искажения кристаллической решетки, вызванные коллективным эффектом Яна-Теллера, приводят к изменению направления главных осей октаэдров и, соответственно, изменению перекрытия взаимодействующих орбиталей 3d-ионов [174]. В результате, в Cu_2MnVO_5 формируется наклонная неколлинеарная магнитная структура с преимущественной ориентацией магнитных моментов вдоль a -оси. Также, установлено, что Cu_2MnVO_5 обладает аномальной зависимостью магнитострикции. При $T = 4.2$ К и в полях до 5 Т в условиях продольной магнитострикции кристалл сжимается вдоль c -оси с последующим расширением [175]. Ввиду сильной магнитокристаллической анизотропии, в людвигите Cu_2MnVO_5 наблюдается вращательный магнитокалорический эффект [58].

На примере кобальтсодержащих людвигитов в работах [142; 145] показано, что частичное замещение трехвалентных ионов Со на ионы Сг вызывает увеличение температуры магнитного перехода с 42 К для гомометаллического соединения до 76 К для $\text{Co}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{VO}_5$. Поликристаллы Cu_2CrVO_5 , полученные методом твердофазного синтеза, обладают моноклинной симметрией $P2_1/c(14)$. ПЭЯ – $a = 3.05489(2)$ Å, $b = 12.18070(8)$ Å, $c = 9.41432(7)$ Å, $\beta = 94.5602(4)^\circ$. Кристаллическая структура Cu_2CrVO_5 стабильна при понижении температуры до 10 К, параметры решетки уменьшаются менее чем на 0.1% в интервале от 275 К до 10 К [65]. Температурные зависимости намагниченности были измерены на поликристаллах в широком температурном интервале до 400 К (Рисунок 1.20 а)). Вплоть до самых высоких температур ($T < 400$ К) восприимчивость не подчиняется закону Кюри-Вейсса (вставка Рисунку 1.20 а)), что связывается с сохранением магнитных корреляций ближнего порядка. Небольшой максимум,

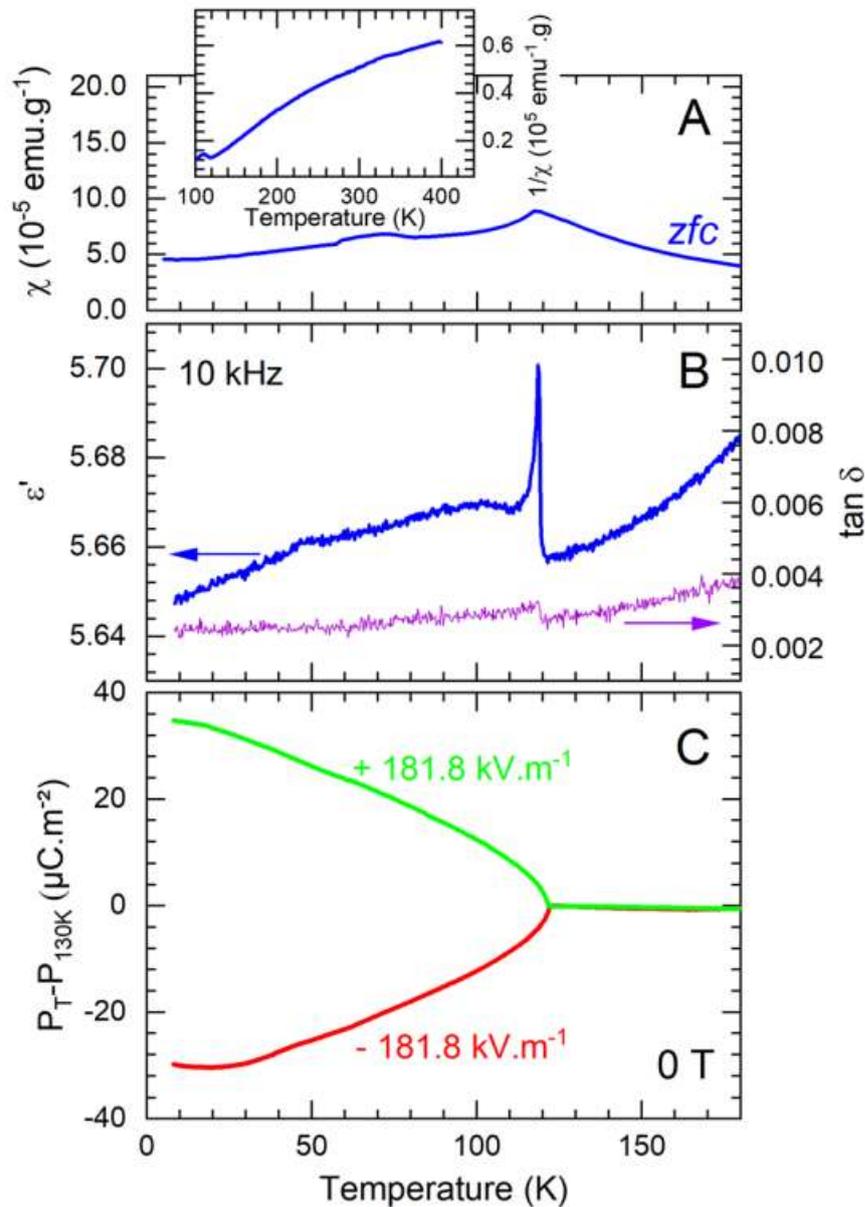


Рисунок 1.20 — а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости Cu_2CrVO_5 , на вставке показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. б) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_0 ($H = 0 \text{ T}$, 10 kHz) и в) спонтанной поляризации ΔP ($\pm 181.8 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$) [65].

наблюдаемый в районе 70 К, имеет неизвестное происхождение. Полевые зависимости для Cu_2CrVO_5 измеренные при $T = 5 \text{ K}$, указывают на трансформацию магнитной подрешетки во внешнем магнитном поле. При 119 К, одновременно с магнитным переходом наблюдается λ -пик на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (Рисунок 1.20 б)) и возникает спонтанная поляризация, равная $35 \mu\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ при 5 К (Рисунок 1.20 в)).

Из приведенного выше обзора следует, что несмотря на многолетние исследования обширного семейства людвигитов, существует ряд аспектов, которые слабо освещены или не изучены вовсе. Все более привлекательными становятся исследования, направленные на понимание влияния распределения катионов на магнитные и магнитоэлектрические свойства этих соединений. В частности, интерес представляет изучение механизмов, приводящих к повышению температуры магнитного упорядочения.

1.4 Полиморфизм и структурное разнообразие в многокомпонентной системе $\text{MgO-MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$

В работе [162] было показано, что в многокомпонентной системе $\text{MgO-MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ при температуре 1000°C могут быть получены кристаллические фазы людвигита, такеучиита и ортопинакиолита, которые принадлежат к семейству минерала пинакиолита с общей формулой $(\text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+})_3\text{O}_2\text{VO}_3$ (Рисунок 1.21). Кристаллические структуры характеризуются общими кристаллографическими мотивами, состоящими из соединенных по ребру октаэдров, формирующих зигзагообразные стенки (Рисунок 1.22). Взаимосвязь кристаллических структур обсуждалась в работах [177; 178] и [179] в терминах катионного распределения, в особенности ионов Mg^{2+} и Mn^{3+} , и двойникования [180–182]. Основными факторами являются изменение стехиометрии и образование новых мест для катионов.

Кристаллическая структура родительской фазы пинакиолита (Рисунок 1.23 а)) является ромбическим аналогом структуры халсита (Рисунок 1.22 а)) и содержит два типа октаэдрических комплексов. Первый состоит из соединенных по ребру октаэдров, которые образуют бесконечную плоскую стенку (позиции М1 и М5 на Рисунке 1.22 а)). Второй комплекс содержит октаэдры, соединенные общим ребром в форме зигзагообразной стенки (позиции М3, М2, М4 на Рисунке 1.22 а)). Между собой эти комплексы соединяются общими атомами кислорода и планарными VO_3 – группами. Применяв к родительской фазе операции скольжения и поворота (двойникования), описанные ниже, можно получить кристаллические мотивы такеучиита, ортопинакиолита и людвигита, которые, в свою очередь, отличаются друг от друга различными расстояниями

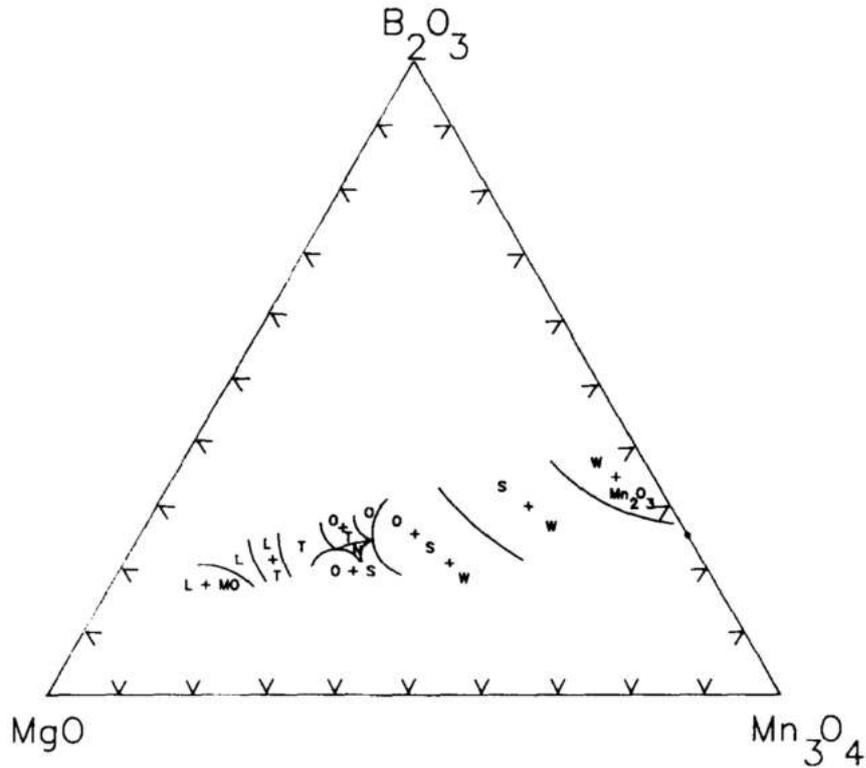


Рисунок 1.21 — Области существования фаз, обнаруженных при 1000°C, в тройной системе Mn_3O_4 - B_2O_3 . L - людвигит; T - такеучиит; O - ортопинакиолит; S - шпинель, M_3O_4 , W - варвикит M_2BO_4 , N - новые материалы [162].

повторения плоскостей двойников. В порядке возрастания плотности двойниковых плоскостей структурные ряды можно записать как пинакиолит(халсит), такеучит, ортопинакиолит и людвигит [178].

Чтобы объяснить процессы формирования структур такеучиита, ортопинакиолита и людвигита из родительской кристаллической фазы пинакиолита вводятся несколько операций преобразования - скольжения и поворота [180]. Структура людвигита может быть сформирована преобразованием структуры пинакиолита, путем периодического повторения операции скольжения перпендикулярно кристаллографическому направлению [201], как показано на Рисунке 1.23 [180]. Однако простое скольжение создает нереалистичное разделение граней октаэдров в плоскости скольжения, поэтому механизм скольжения должен сопровождаться дополнительным поворотом. Связь между структурами пинакиолита (халсита) и людвигита показана на Рисунке 1.4, где цветной пунктирной линией выделаны участки, отличающиеся октаэдрами (обозначены зеленым цветом), которые участвуют в механизме скольжения. На Рисунке 1.4 б) плоскости скольжения отмечены прерывистыми стрелками в проекции (001).

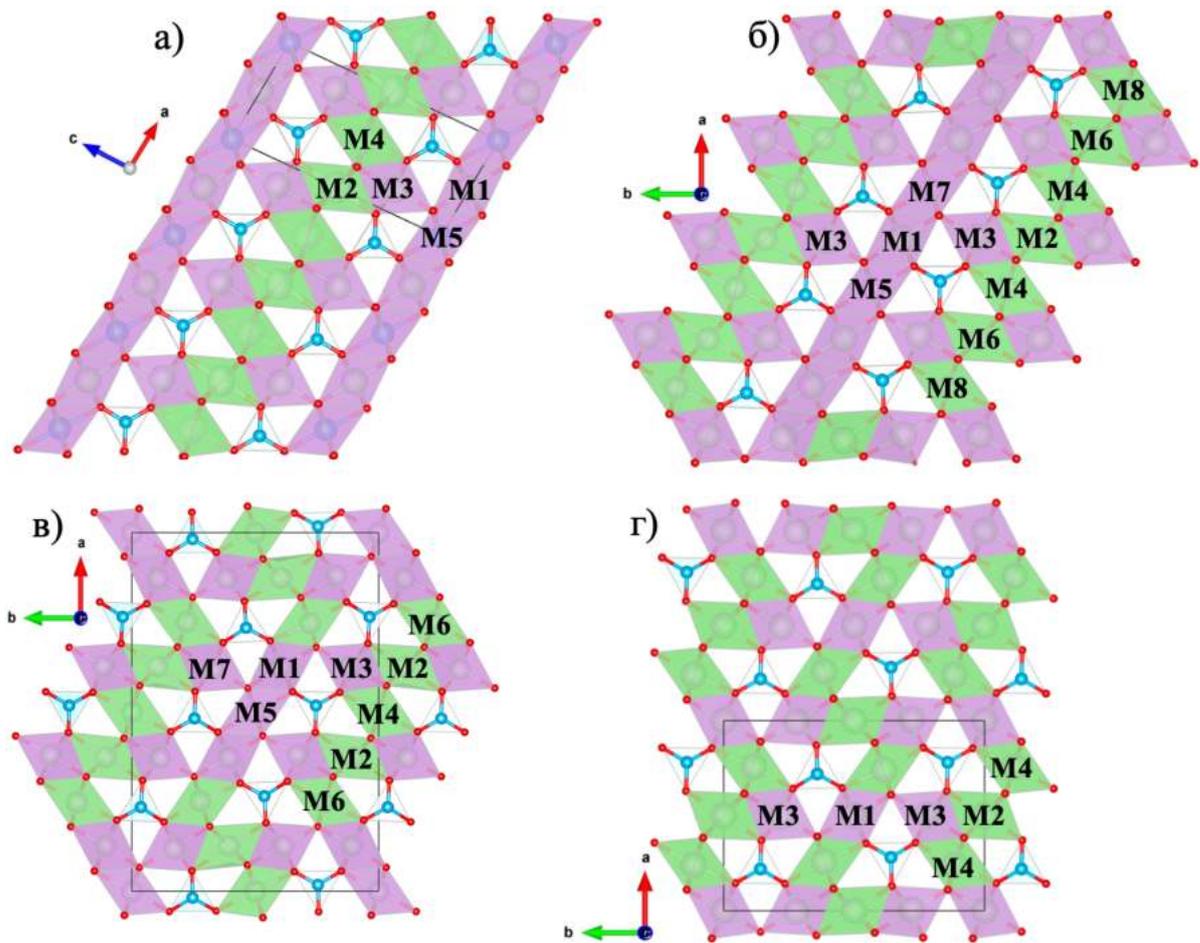


Рисунок 1.22 — Кристаллические структуры а) халсита, б) такеучиита, в) ортопинакиолита и г) людвигита. Нумерация неэквивалентных октаэдрических позиций приведена согласно предложенной ранее для людвигитов.

В то время как структура людвигита может быть сформирована по механизму скольжения, структуры ортопинакиолита и такеучиита не могут быть получены по такому же механизму. Структуры ортопинакиолита и такеучиита можно связать со структурой пинакиолита (халсита) применив механизм химического двойникования [183], другими словами, применив операцию вращения, ось которой перпендикулярна плоскости 001 и проходит через центр бор-кислородного треугольника. Если операцию вращения проводить периодически, с повторением двух октаэдрических слоев, то получается структура людвигита. Таким образом, из структуры пинакиолита (халсита) структура людвигита может быть сформирована двумя механизмами [180]. Повтор из четырех октаэдрических слоев приведет к образованию структуры ортопинакиолита (Рисунок 1.4 в)). Повтор из шести октаэдрических слоев – к структуре такеучиита (Рисунок 1.4 г)). До 1985 года оставался открытым вопрос о возможности трансформации кристаллических структур при внешних воздействиях.

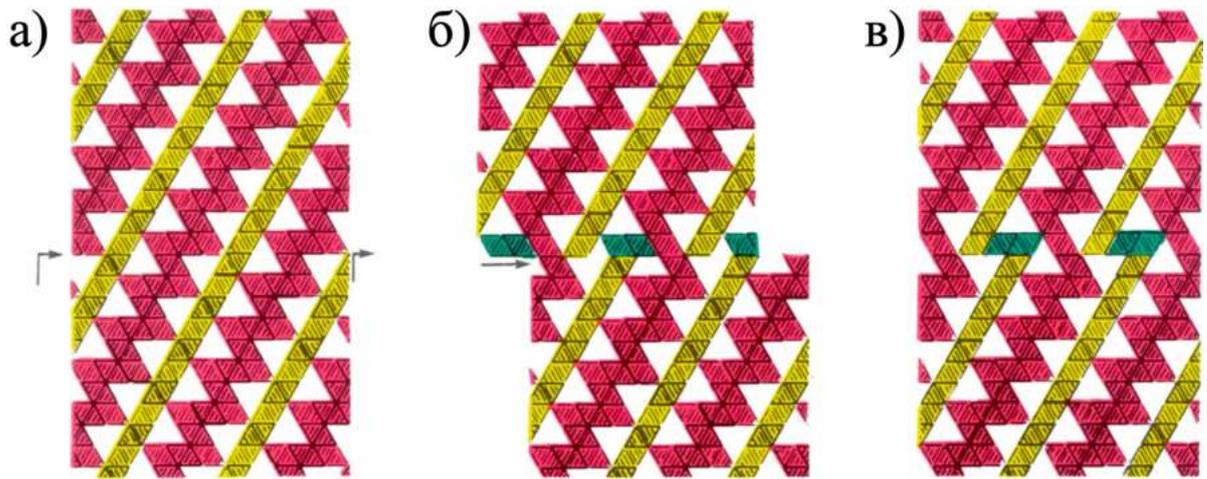


Рисунок 1.23 — Возможный механизм образования родственных кристаллических структур из родительской кристаллической фазы пинакиолита (а) согласно статье [180].

В работе [184] впервые удалось пронаблюдать прямую трансформацию кристаллической структуры людвигита в фазу ортопинакиолита под воздействием электронного пучка и вызванного им локального нагрева.

В отличие от людвигитов, оксибораты со структурами халсита, ортопинакиолита и такеучиита остаются практически неисследованными. На сегодняшний день получено два синтетических халсита $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [185] и $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.87}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [167; 186]. В $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ немагнитный ион Sb^{5+} занимает только одну октаэдрическую позицию и делит ее с ионом Co . В отличие от ранее изученных оксиборатов, этот материал характеризуется наличием плоскостей в своей структуре, что придает магнитной структуре выраженный двумерный характер. Значения удельной теплоемкости $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ намного выше, чем у гомометаллического людвигита Co_3VO_5 , и обе кривые имеют пик около 42 К, что указывает на магнитное упорядочение ниже этой температуры (Рисунок 1.25). Обработка температурной зависимости теплоемкости демонстрирует поведение T^2 в диапазоне низких температур с величиной щели 0.75 К для приложенного магнитного поля 9 Тл, указывая на двумерные магноны с остаточным моментом $0.124 \mu_B$. Предполагается, что магнитные возбуждения возникают в плоскостях, содержащих позиции М2-М4 (нумерация позиций согласно Рисунку 1.22 а)).

Результаты исследования магнитных свойств $\text{Ni}_{5.15}\text{Sb}_{0.87}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [186] указывают на наличие двух магнитных подрешеток, упорядочивающихся при разных температурах. Предполагается, что при $T_N = 180$ К происходит упорядо-

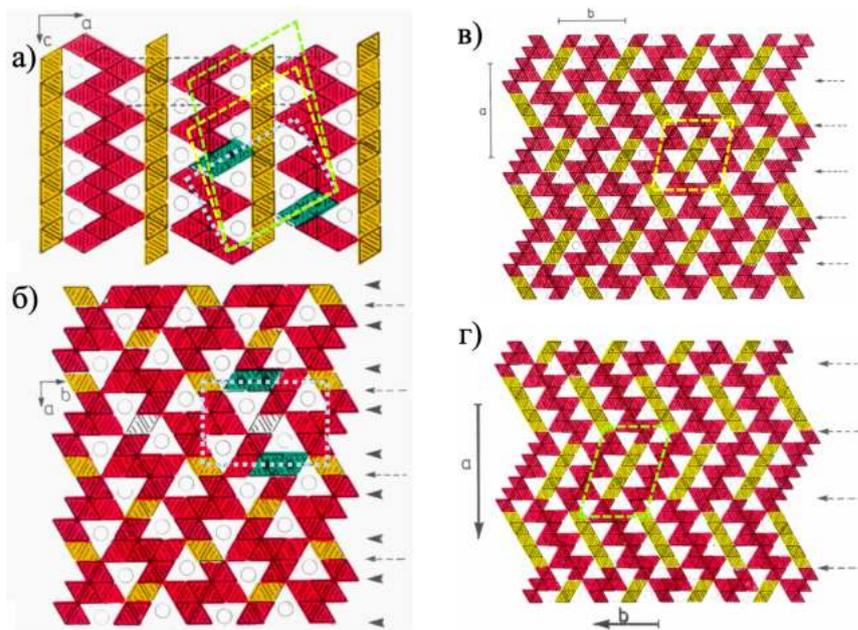


Рисунок 1.24: а) Структура пинакиолита в проекции на ac -плоскость. Зеленым цветом показаны октаэдры, которые должны быть перестроены для получения структуры людвигита. Выделенные прямоугольники белого, желтого и зеленого цвета – области для построения структур людвигита, ортопинакиолита и такеучиита, соответственно. б) Структура людвигита, в) ортопинакиолита и г) такеучиита в проекции на ab -плоскость. Пунктирные стрелки отмечают плоскость операции скольжения, которые формирует структуру, отличную от структуры пинакиолита. Наконечники стрелок отмечают плоскости операций двойникования $[180]$.

чение магнитных моментов, находящихся в узлах квадратной решетки. Другая подсистема, образованная ионами Ni, расположенными в узлах треугольной решетки, не упорядочивается. Экспериментальные результаты позволяют предположить спин-жидкостное поведение этой подсистемы [186]. Взаимодействие между магнитными моментами, принадлежащими разным подсистемам сильно фрустрированы. В результате, две магнитные подсистемы сосуществуют независимо вплоть до температур 3 К.

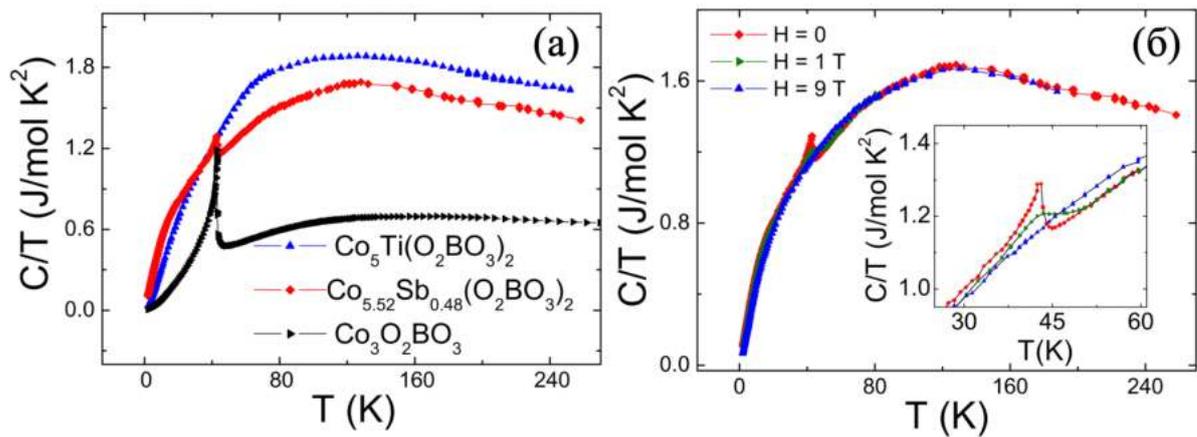


Рисунок 1.25 — а) Температурная зависимость удельной теплоемкости как функция C/T от T для $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}\text{O}_2\text{VO}_3$ и людвицитов $\text{Co}_3\text{O}_2\text{VO}_3$ и $\text{Co}_5\text{TiO}_2\text{VO}_3$ б) Кривые удельной теплоемкости в поле $H = 0$ Тл, 1 Тл и 9 Тл для $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}\text{O}_2\text{VO}_3$ со структурой халсита, на вставке – область вблизи 42 К [185]

1.5 Выводы к Главе 1

Анализ литературных данных по исследованию кристаллических структур и магнитных свойств оксидов переходных металлов показал, что эти соединения проявляют спектр интересных физических свойств, благодаря чему активно используются при разработке новых типов устройств современной электроники. Оксиды со структурой людвига и варвикита представляют собой большое семейство соединений с разнообразными катионными комбинациями, как с точки зрения сорта катиона, так и с точки зрения валентных состояний. Разнообразие свойств обусловлено геометрией кристаллической структуры и в сильной степени зависят от катионного каркаса. В частности, магнитные свойства чувствительны к катионному распределению по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Имеющиеся знания о магнитной структуре людвицитов и варвикитов позволяют выделить общие аспекты, возникающие вследствие геометрии, такие как разбиение магнитной структуры на подсистемы, выделение диад, триад и т.д.

Особый интерес представляет задача получения гетерометаллического оксидового соединения со структурой варвикита, обладающего дальним магнитным порядком. Решение этой задачи позволит выявить механизмы формирования основного магнитного состояния в неупорядоченных магнетиках. Примером такой

системы могут стать твердые растворы на основе $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{VO}_4$ с изовалентным замещением в двухвалентной подсистеме с сохранением ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . Предполагается, что такой подход позволит изменять и регулировать характеристики материала, в том числе магнитные. Нужно отметить, что магний-содержащие оксибораты являются наименее разработанными и, соответственно, мало изученными. Учитывая полиморфизм многокомпонентной системы $\text{MgO-MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [162], такой подход открывает возможности последовательного и глубокого исследования взаимосвязи кристаллической структуры и магнитных свойств. Катионное и зарядовое упорядочение предполагает сосуществование позиций с целочисленными и смешанно-валентными состояниями. Ожидается, что система $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_{3+n}$ ($n = 1, 2; 0.0 < x < 1$) будет хорошей моделью для изучения влияния кристаллической структуры и катионного распределения на возможность формирования дальнего магнитного порядка.

Другим объектом изучения взаимосвязи кристаллической структуры и магнитных свойств являются хром-содержащие оксибораты со структурой людвигита, которые демонстрируют перспективные физические свойства, в частности, магнитоэлектрический эффект и рекордно высокие температуры магнитных фазовых переходов в ряду изоструктурных соединений. Особую актуальность представляет задача установления механизмов реализации магнитоупорядоченного и катионно-упорядоченного состояний в боратах со структурой людвигита Ni_2CrVO_5 , Cu_2CrVO_5 и Mg_2MnVO_5 .

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава

Метод синтеза монокристаллов из раствора-расплава основан на растворении кристаллообразующих окислов в растворителе (флюсе). Основы данного метода подробно описаны в работе В.А. Тимофеевой [187]. В качестве растворителя могут выступать расплавы легкоплавких окислов (PbO , MoO_3 , V_2O_3 , Bi_2O_3 , и др.) или солей (KF , PbF_2 , CaF_2 и др.). Как правило, синтез происходит в платиновых тиглях при высоких температурах ($\sim 1000^\circ\text{C}$) в лабораторных печах с высокой однородностью и стабилизацией по температуре с целью достижения низкого градиента теплового поля. Данный метод обладает рядом преимуществ, главное из которых – достаточно широкий интервал рабочих температур ($T = 700 - 1500^\circ\text{C}$), определяемый составом и свойствами компонент растворителя. Второе неоспоримое преимущество – это возможность изучения (зондирования) раствор-расплавной системы в короткий промежуток времени (от нескольких часов до нескольких суток), что особенно актуально при поисковых исследованиях новых материалов. Использование малого объема раствора-расплава на первых этапах исследования позволяет значительно сократить расходы на дорогостоящие компоненты системы (например, оксиды, обогащенные изотопами, оксиды редкоземельных элементов и др.). Раствор-расплавный метод хорошо зарекомендовал себя при синтезе боратов и оксиборатов многокомпонентных систем [66; 188–191].

Монокристаллы из раствора-расплава могут быть получены как спонтанной, так и управляемой кристаллизацией. В первом случае рост кристаллов происходит путем зародышеобразования, во втором – с использованием кристаллической затравки. В настоящей работе монокристаллы исследуемых оксиборатов были получены методом спонтанной кристаллизации. Оксид бора B_2O_3 , являясь одним из самых распространенных растворителей, обладает низкой температурой плавления ($T_{\text{пл}}=450^\circ\text{C}$ [192]) и характеризуется высокой способностью растворения оксидов. В ранних работах по исследованию оксиборатов в качестве растворителя использовался оксид бора B_2O_3 [193] или

бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [146; 156], которые характеризуются высокой вязкостью, что не позволяло получить монокристаллы больших размеров. В представленном исследовании был использован комплексный растворитель на основе тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, имеющего низкую температуру плавления ($T_{\text{пл}}=643$ °С [192]) и характеризующегося низкой вязкостью при рабочих температурах $T = 850 - 1100$ °С. Ионный радиус висмута в октаэдрическом окружении, $r_i(\text{Bi}^{3+})=1.03$ Å, значительно превышает радиусы металлических ионов (Таблица 2.1), предотвращая вхождение данного иона в решетку целевых соединений. Добавка таких компонентов, как NaCO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, способствует лучшему перемешиванию раствора-расплава за счет улучшения конвекции и понижает вязкость системы.

Таблица 2.1 — Эффективные ионные радиусы ионов переходных металлов с координационным числом К.Ч. = 6 [127]

	$r_i, \text{Å}$
Mg^{2+}	0.72
V^{2+}	0.79
Cr^{2+}	0.8
Mn^{2+}	0.83
Fe^{2+}	0.78
Ni^{2+}	0.69
Cu^{2+}	0.73
V^{3+}	0.64
Cr^{3+}	0.615
Mn^{3+}	0.645
Fe^{3+}	0.645

Общий вид раствор-расплавной системы:

$$(100 - n) \text{ mass.}\%(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + q\text{Na}_2\text{O} + p\text{B}_2\text{O}_3) + n \text{ mass.}\%(\text{KOO}), \quad (2.1)$$

где q, p – весовые коэффициенты, n – массовый процент кристаллообразующих окислов (KOO).

Методика раствор-расплавного синтеза включает в себя следующие стадии:

- приготовление раствор-расплава на основе тримолибдата висмута путем последовательного сплавления компонентов растворителя и растворяемого (KOO) в заданном стехиометрическом соотношении при $T=1000-1100$ °С (варьируется в зависимости от раствора-расплава);

- гомогенизация раствор-расплава при $T = 1000 - 1100$ °С в течение нескольких часов (варьируется);
- Определение температуры насыщения ($T_{\text{нас}}$);
- Перегревание раствора-расплава с последующим быстрым охлаждением до $T = T_{\text{нас}}$;
- Медленное охлаждение раствора-расплава от $T = T_{\text{нас}}$ с заданной скоростью $dT/dt = 1-4$ °С/сутки (варьируется);
- Отделение кристаллов от раствора-расплава;
- Очищение кристаллов от остатков раствора-расплава путем травления в 20% водном растворе азотной кислоты.

Для синтеза монокристаллов использовались высокотемпературные печи со специально разработанными источниками питания на основе ШИМ (ШИМ-Широтно-импульсная модуляция, англ. pulse-width modulation (PWM)) преобразователей суммарной мощностью до 4 кВт. Стенки печи выполнены из плотных огнеупорных плит толщиной 30 мм (Рисунок 2.1). Теплоизоляционный слой печи выполнен из ультралегковесного кирпича, ее корпус из листового алюминия. Габариты печи вместе с опорными стойками: высота - 510 мм, ширина - 410 мм, глубина - 370 мм. Размеры рабочей камеры 160 x 160 x 190 мм³. Трехсторонний нагрев осуществляется за счет открытых вертикально расположенных карбидокремниевых нагревателей (по 3 с каждой стороны), что позволяет достичь рабочих температур ~ 1300 °С. Диаметр нагревательной части стержней 8 мм, длина 180 мм. Все нагреватели включены параллельно. Потребляемая мощность печи при температуре 1300 °С - 2.4 кВт, при температурах 1200-1100 °С 2.2-2.0 кВт, соответственно.



Рисунок 2.1 — Высокотемпературная печь для синтеза монокристаллов

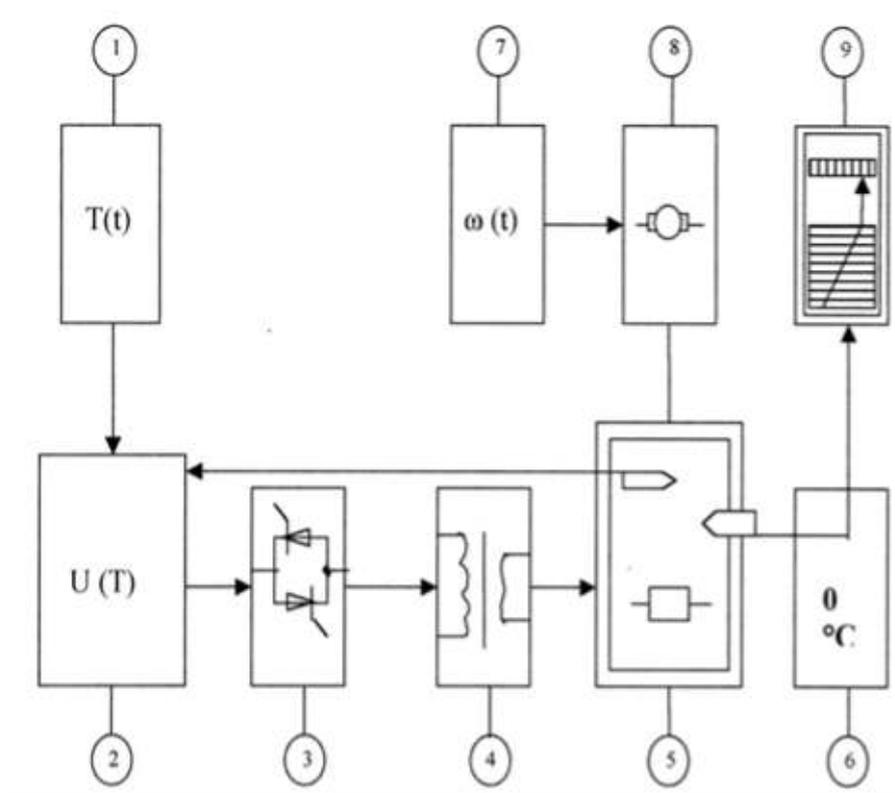


Рисунок 2.2 — Схема высокотемпературной печи для синтеза монокристаллов

Схема экспериментальной установки приведена на Рисунке 2.2. Нагреватели печи (5) питаются от тиристорного регулятора мощности (3) через понижающий трансформатор (4). Датчиком температуры в рабочей камере служит Pt-PtRh термопара. Напряжение от термопары подается на регулятор температуры (2). Там оно сравнивается с напряжением от задающего устройства (1). Усиленная разность напряжений управляет мощностью, поступающей на нагреватели печи. Точность поддержания температуры вблизи датчика $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Цифровое задающее устройство обеспечивает снижение температуры с постоянной скоростью от 1 до 24°C в сутки при дискретности 0.1°C (1мкВ). Переключение режима понижения температуры (и скорость охлаждения) происходит вручную.

2.2 Твердофазный метод получения образцов

Традиционный метод получения поликристаллических образцов, в том числе боратов, основан на высокотемпературной твердофазной реакции, которая происходит путем диффузии компонентов смеси. Не являются исключением

и оксидобораты со структурой варвикита и людвигита, синтез которых ранее был доложен в ряде работ [34; 48; 53; 61; 147; 194–196]. Основным недостатком этого метода при получении образцов сложного состава является использование многокомпонентных твердофазных систем (ТФС). Ввиду ограниченной гомогенизации смеси и неравномерного взаимодействия ТФС, процесс получения свободных от примесных фаз образцов осложнен. Зачастую, при синтезе боратов встречается проблема появления в качестве побочных фаз непрореагировавших оксидов металлов [147; 195] или сложных (двойных) оксидов по типу шпинели [196]. Для минимизации возникновения таких фаз, прибегают к так называемому методу флюсования борной кислотой, когда смеси оксидов двух и трех валентных металлов, смешанных в необходимой пропорции с оксидом бора B_2O_3 или борной кислотой H_3BO_3 , с большим избытком буры $Na_2B_4O_7$ перегревают при высокой температуре (обычно $T_1 \in (990; 1200)$), а затем медленно охлаждают до критической температуры T_2 (обычно $T_2 \in [600; 990)$). [141; 151; 158; 159; 197; 198].

Альтернативным путем минимизации появления конкурирующих фаз может быть использование боратных прекурсоров, как сокращение компонент ТФС. В настоящей работе проблема фазовой однородности конечного продукта решалась путем использования двухкомпонентной системы, представляющей собой смесь боратного прекурсора с оксидом металла.

Для синтеза поликристаллических образцов использовалась высокотемпературная муфельная печь SNOI-6.7/1300 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург). Максимальная температура нагрева 1300 °С. Объем рабочей камеры 6.7 л. Печь оборудована программируемым терморегулятором-измерителем ВАРТА (модель ТП703). Габариты рабочей камеры: высота - 135 мм, ширина - 145 мм, глубина - 310 мм. Четырехсторонний нагрев осуществляется за счет закрытых вертикально расположенных карбидокремниевых нагревателей. Номинальная мощность 2.4 кВт.

2.3 Рентгеноструктурные исследования

Измерения рентгеновской дифракции на монокристаллах Cu_2CrVO_5 , $(Mn_{1-x}Mg_x)Mn^{3+}VO_4$ ($x = 0.5-0.8$) и $(Mn_{1-x}Mg_x)_2Mn^{3+}VO_5$ ($x = 0.8-1$)

были выполнены с использованием рентгеновского монокристалльного автодифрактометра SMART APEX_{II}, Mo-K_α-излучение, CCD-детектор. Измерения выполнены при комнатной температуре (T= 296 K) с использованием оборудования ИФ СО РАН (г.Красноярск). Сканирование проводилось по углу $2\theta=5.4-80^\circ$. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ SHELXL-97 [199]. Кристаллическая структура решена в деталях.

Контроль фазового состава и изучение кристаллической структуры поликристаллических образцов Ni₂CrVO₅ и Mg₂MnVO₅ выполнены с помощью рентгенофазового и рентгендифракционного анализа. Измерения рентгеновской дифракции проводились с использованием порошкового дифрактометра ДРОН 8Н (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург) в геометрии Брэгга-Брентано (Cu-K_α излучение, $\lambda=1.54186 \text{ \AA}$, Ni K_β фильтр, 40 кВ, 20 мА) в диапазоне углов $2\theta = 10-130$ с шагом 0.0142, а также дифрактометра DX-2700ВН НАОУУАН (ИФ СО РАН, г. Красноярск), Cu-K_α излучение, 40 кВ, 40 мА. Фазы идентифицировали с использованием открытой базы данных Crystallography Open Database.

2.4 Метод сумм валентных связей (BVS)

Для анализа валентных (зарядовых) состояний катионов на узлах кристаллической решетки использовался эмпирический метод сумм валентных связей (BVS), который основан на втором правиле Поллинга: сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионе, должна быть численно равна валентности аниона. Согласно методу, валентное состояние металлического иона в октаэдрическом окружении определяется суммой валентных усилий с ближайшими анионами [200]

$$r = \sum_{i=1}^6 \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{b_r}\right) \quad (2.2)$$

где $b_r = 0.37$, R_i - длина связи $Me - O$, R_0 - параметр, который зависит от природы конкретного иона (Таблица 2.2) [200].

Таблица 2.2 — Табличные параметры R_0 для металлических ионов [200]

R_0	Mg ²⁺ 1.693	V ²⁺ 1.7	V ³⁺ 1.743	V ⁴⁺ 1.784	Cr ²⁺ 1.73	Cr ³⁺ 1.724	Mn ²⁺ 1.79
R_0	Mn ³⁺ 1.76	Fe ²⁺ 1.734	Fe ³⁺ 1.759	Ni ²⁺ 1.654	Ni ³⁺ 1.75	Cu ²⁺ 1.679	Cu ³⁺ 1.735

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 настоящей работе анализ локальных искажений координационного октаэдра был выполнен путем расчета главной компоненты тензора ГЭП в приближении точечных зарядов:

$$V_{zz} = 2e \sum_i \frac{3\cos^2\varphi_i - 1}{r_i^3}, \quad (2.3)$$

где φ_i - угол между главной осью октаэдра и направлением на i -ый атом кислорода, r_i – соответствующее межионное расстояние катион-анион, e - элементарный заряд.

2.6 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Морфология и элементный состав поликристаллических образцов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием рентгеновского Si(Li)

микроанализатора EDAX на приборе FEI Quanta 200 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург).

2.7 Рентгено-флюоресцентный анализ

Стехиометрия монокристаллов определялась методом микрофлуоресцентного анализа с использованием флуоресцентного спектрометра Bruker M4 Tornado (НИЦ Курчатовский институт, г. Москва). Режим работы спектрометра: анод Rh; ускоряющее напряжение 50 кВ; ток 300 мкА; фокусировка поликапиллярной линзой, формирующей пятно засветки диаметром 25 мкм. Проводились как интегральные измерения флуоресцентных спектров с картированием всей поверхности образца с шагом 35 мкм и временем накопления в точке 80 мс с последующим усреднением, так и в одной точке образца со временем накопления 150 с. Для получения количественных данных усредненные по поверхности образца и измеренные в одной точке спектры анализировались с использованием программного обеспечения Tornado M4. С учетом предварительной калибровки спектрометра погрешность определения содержания основных элементов составляет около 0.5 %, состав примесей с содержанием меньше 0.5 % определяется качественно.

2.8 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Одновременный TG/DSC термический анализ был выполнен на анализаторе Jupiter STA 449C (NETZSCH, Германия), оснащенный квадрупольным массспектрометром Aoolos QMS 403C (NETZSCH, Германия) в Pt-Rh тиглях. Для анализа использовался порошкообразный образец Ni_2CrVO_5 . Измерения изменения массы (TG) и теплового потока (DSC) проводили в режиме последовательного нагрева и охлаждения со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур 200 – 1200 К, подавая различные газовые смеси (20% O_2 в Ar и Ar 99.9995%) и 0.05% O_2 , соответственно. Для каждой газовой смеси проводили два последовательных цикла нагрева-охлаждения. Первый цикл нагрев-охла-

ждение использовали для кондиционирования образца, а второй цикл — для обработки данных.

2.9 Методы магнитной характеристики

Для всех исследуемых образцов были выполнены измерения статической намагниченности в постоянном магнитном поле (dc) в режимах ZFC (zero field cooled) и FC (field cooled), что соответствует измерениям в нулевом и конечном магнитном поле. В режиме ZFC образец нагревался до температуры выше температуры магнитного перехода, а затем охлаждался в нулевом поле до температуры жидкого гелия, 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.

Измерения магнитных свойств следующих соединений Cu_2CrVO_5 , Ni_2CrVO_5 ($\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x$) $\text{Mn}^{3+}\text{VO}_4$ ($x = 0.5 - 0.7$) и ($\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x$) $_2\text{Mn}^{3+}\text{VO}_5$ ($x = 0.8 - 1$), выполнены с использованием коммерческой платформы PPMS-9 (Quantum Design), которая позволяет проводить измерения в диапазоне температур 1.9-400 К в постоянном магнитном поле напряженностью до 9 Тл. При изучении анизотропии магнитных свойств монокристаллов были выполнены ориентационные исследования намагниченности. Для этого монокристалл, предварительно ориентированный с помощью рентгеновского дифрактометра SMART APEXII, помещался на держатель образца, фиксировался таким образом, чтобы внешнее магнитное поле было параллельно выбранной кристаллографической оси. Сигнал, создаваемый держателем, вычитался из интегрального сигнала.

Для измерения магнитных свойств поликристаллического образца Ni_2CrVO_5 1.6 мг порошка смешивали с парафином и прессовали в виде таблетки. Измерения намагниченности поликристаллического образца Mg_2MnVO_5 выполнены с помощью SQUID магнитометра [201] в температурном интервале 4.2-80 К в полях 10 и 600 Э. Перед проведением магнитных измерений было проведено точное взвешивание образцов с помощью микровесов DV 215 CD. Основные магнитные характеристики исследуемых кристаллов были получены

путем анализа температурных и полевых зависимостей намагниченности в магнитоупорядоченной и парамагнитной фазах.

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

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.4)$$

где χ_0 – температурно независимый терм, являющийся суммой диамагнитного вклада (χ_{dia} связан с внутренними электронными оболочками) и парамагнитного вклада Ван-Флека (χ_{vF} связан 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 [202] и может быть определен через сумму констант Паскаля. Константу Кюри C в формуле 2.4 можно определить так $C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B}$, где N_A -число Авагадро, k_B - постоянная Больцмана, μ_{eff} - эффективный магнитный момент. θ – температура Кюри-Вейсса, которая определяется суммой всех обменных магнитных взаимодействий J [202] - $\theta = \sum_{i=1} \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_B}$.

В некоторых случаях удобно пользоваться линейной модификацией закона Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}. \quad (2.5)$$

Эффективный магнитный момент для сложных магнетиков, когда формульная единица содержит магнитные ионы разного сорта, определяется формулой:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\sum_{i=1}^n Z_i g^2 S(S+1) \mu_B^2}, \quad (2.6)$$

Z_i - число магнитных ионов на формульную единицу, g -фактор, S – спиновый магнитный момент.

В результате анализа парамагнитной области магнитной восприимчивости получены, следующие параметры магнитной подсистемы χ_0 , θ , C , μ_{eff} . Анализ полевых зависимостей намагниченности в магнитоупорядоченной области позволил сделать оценки намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивного поля.

2.10 Методика измерения теплоемкости

Измерения теплоемкости выполнены в интервале температур 2 – 300 К в нулевом поле и поле 90 кЭ, используя коммерческую платформу PPMS (Quantum Design) (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва). Массы образцов 1.1 и 7.0 мг для $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$, соответственно.

Измерение транспортных свойств оксидов показали, что соединения со структурами варвикита и людвигита являются диэлектриками, в связи с этим электронным вкладом в теплоемкость можно пренебречь, тогда теплоемкость можно записать в следующем виде:

$$C_p(T) = C_l + C_m, \quad (2.7)$$

где первое слагаемое описывает фонноную(решеточную) теплоемкость, второе - магнетонный вклад.

В настоящей работе решеточный вклад в теплоемкость был описан в рамках классической модели Дебая - 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). 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

$$\frac{C}{R} = K_D D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + K_E E\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \quad (2.8a)$$

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{9}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)} \frac{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4 \exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 1\right)^2} d\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (2.8б)$$

$$E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = 3 \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} \quad (2.8в)$$

$$\theta_{E(D)} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (2.8г)$$

где K_D и K_E – весовые коэффициенты, θ_D и θ_E , характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, соответственно, \hbar – постоянная Планка, ω – частота колебаний кр. решетки. Обработка экспериментальных данных проводилась в интервале температур вдали от структурных и магнитных аномалий. Термодинамический предел решеточного вклада в теплоемкость оценивался согласно закону Дюлонга – Пти:

$$C_p = 3Rz, \quad (2.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, z -число атомов в формульной единице.

Энтропия, возникающая при установлении магнитного порядка, определяется следующей формулой:

$$\delta S_{mag} = nR \ln(2S + 1), \quad (2.10)$$

где n – число магнитных ионов на формульную единицу. 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:

$$S_{mag} = \int_0^T \frac{C_m}{T} dT, \quad (2.11)$$

где C_m – магнитный вклад в теплоемкость, В трехмерных ферромагнетиках и антиферромагнетиках магнитный вклад C_m пропорционален $T^{3/2}$ и T^3 , соответственно.

2.11 Метод расчета косвенных обменных взаимодействий

Расчет обменных взаимодействий для Ni_2CrVO_5 выполнен в рамках модели косвенной связи [203]. Согласно модели величина обменного интеграла между двумя магнитными катионами определяется выражением:

$$J_{ij} = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{d=1}^5 \sum_{p=1}^3 b_i^2 b_j^2 J_{ВН}, \quad (2.12)$$

где b_i, b_j - коэффициенты примешивания волновой функции электрона лиганда к катиону (параметры электронного переноса). Квадрат этих коэффициентов представляет собой вероятность электронного переноса лиганд-катион. В зависимости от типа химической связи (π - или σ -связь) интеграл примешивания волновой функции электрона лиганда к катиону разделяют на b_π и b_σ . В расчетах удобно использовать квадраты этих величин: $b=b_\sigma^2=0.02$, $c=b_\pi^2=0.01$. Значения этих параметров были определены с помощью метода наименьших квадратов аргументов функции Бриллюэна, вычисленных по экспериментальным намагниченностям при конкретной температуре для ферритов шпинелей [204; 205]. Исследования показали слабую зависимость этих параметров от сорта катиона [204].

Второй множитель в уравнении 2.12 определяется межэлектронным взаимодействием в многоэлектронных атомах и носит название эффективного внутриатомного обмена – $J_{ВН}$. Внутриатомное взаимодействие приводит к расщеплению термов и может быть зарегистрировано в оптических спектрах (в УФ-области) и/или в рентгеновских эмиссионных спектрах. Межэлектронные взаимодействия описываются параметрами Слэтера-Кондона или Рака [206], которые определяются экспериментально. Зная данные параметры, можно оценить интегралы эффективного внутриатомного обмена ионов из расщепления термов, различающихся направлением спина одного из электронов в $3d$ -оболочке. Знак взаимодействий подчиняется правилам Гуденафа-Канамори [207]:

- 1) взаимодействие однократно занятых $3d$ -орбиталей антиферромагнитно (отрицательный интеграл обмена);
- 2) взаимодействие однократно занятой орбитали с пустой или двукратно занятой – ферромагнитное, что также следует из самого процесса возбуждения электрона с лиганда на катион.

Строго говоря, механизм обменного взаимодействия описывает процесс возбуждения электронов с лиганда на катион, а не обмен электронами между катионами с привлечением орбиталей лиганда.

В качестве базисных параметров для расчета косвенных обменных взаимодействий для Ni_2CrVO_5 принимались параметры ковалентной связи ($b=0.02$, $c=0.01$), интеграл внутриатомного обмена ($J_{ВН}$) и энергия электронного возбуждения лиганд-катион (U), определённые ранее экспериментально для оксидов

3d-металлов. Параметры модели для Ni^{2+} – $J^{\text{Ni}}=1.64$ эВ $U^{\text{Ni}}=2.3$ эВ и для Cr^{3+} – $J^{\text{Cr}}=1.49$ эВ $U^{\text{Cr}}=5.5$ эВ [203].

2.12 Выводы к Главе 2

Применение раствор-расплавного и твердофазного методов синтеза позволяет расширить возможности получения оксидов сложного состава. Широкий арсенал современных методов дает возможность провести всестороннее и комплексное исследование кристаллической структуры и магнитных свойств полученных соединений, что повышает достоверность результатов.

Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ОКСИБОРАТОВ

3.1 Выращивание монокристаллов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$ со структурой варвикита ($n = 1$) и со структурами ортопинакиолита и халсита ($n=2$)

При синтезе монокристаллов марганец-содержащих оксидборатов в качестве исходного соединения был выбран гомометаллический Mn_2VO_4 со структурой варвикита, который ранее был подробно исследован в работах [73; 75; 76].

Раствор-расплавная система имела вид:

$$(100 - m) \text{ масс.}\%(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + q\text{Na}_2\text{O} + p\text{B}_2\text{O}_3) + m \text{ масс.}\%(s\text{MgO} + r\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3), \quad (3.1)$$

где m – массовый процент КОО, q , p , s , r – мольные коэффициенты.

Таблица 3.1 – Параметры раствор-расплавной системы (ур. 3.1) для получения моно- и поликристаллических образцов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_{3+n}$, где $n = 1, 2$, $x = 0.0 - 1.0$.

n	Номер пробы	m , mass.%	$T_{\text{нас}}$, °C	p	q	r	s
1	1	19	845	1.9	1.4	0.67	0.67
1	3	20	870	1.82	1.75	0.6	0.8
1	4	20.9	880	1.73	2.1	0.55	0.91
1	7	21.7	888	1.65	2.45	0.5	1
1	9	22.6	895	1.55	2.8	0.47	1.07
2	13	21.5	910	1.88	2.15	0.64	1.72
2	12	22.2	930	1.82	3.5	0.6	1.8
2	ТФ	100	1100	-	-	0.432	2.11

Раствор-расплав готовился в платиновом тигле ($V=100 \text{ см}^3$), при $T=1100 \text{ °C}$ последовательным сплавлением смесей порошков $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и B_2O_3 , затем Mn_2O_3 и MgO , последним добавлялся порошок Na_2CO_3 малыми

порциями. Параметры системы 3.1 приведены в Таблице 3.1. После этапа приготовления раствор-расплав выдерживался в течении трех часов при $T=1100^{\circ}\text{C}$ до полной гомогенизации. После гомогенизации в тигель с раствором-расплавом погружался платиновый кристаллодержатель в виде стержня. Затем температура в печи быстро понижалась до температуры насыщения $T_{\text{нас}}$, после чего температура понижалась медленно, со скоростью $4^{\circ}\text{C}/\text{сут}$. Кристаллы отделялись от кристаллодержателя и остатков раствор-расплава путем травления в 20% растворе азотной кислоты. Всего было получено тринадцать проб с разным мольным отношением $r/s = \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, девять из которых впоследствии были идентифицированы как соединения со структурой варвикита. Из них выбрано шесть проб для последующего изучения. Уточнённый состав по данным рентгенофазового анализа для выбранных образцов приведен в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 — Структурный тип и уточненный состав оксиборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_{3+n}$, $n = 1$ и 2 , $x = 0.0 - 0.9$, выбранных для дальнейших исследований

Номер пробы	Стр. тип	Состав
3	Варвикит	$(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{MnVO}_4$
4	Варвикит	$(\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{MnVO}_4$
7	Варвикит	$(\text{Mg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})\text{MnVO}_4$
9	Варвикит	$(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnVO}_4$
13	Ортопинакиолит	$(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_2\text{MnVO}_5$
12	Халсит	$(\text{Mg}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{MnVO}_5$

Зависимость температуры кристаллообразования ($T_{\text{кр}} = T_{\text{нас}} - 5^{\circ}\text{C}$) от величины r/s показана на Рисунке 3.1. В достаточно широком интервале концентраций $0.4 < r/s \leq 1.0$ высокотемпературной кристаллизующейся фазой является фаза варвикита, для которой температурный интервал насыщения составляет не менее 50°C . С увеличением содержания MgO ($r/s < 0.4$) происходит переход к структурному типу ортопинакиолит $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ ($r/s = 0.36$) и далее - халсит $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ ($r/s = 0.33$). Таким образом, установлено, что в качестве ключевого параметра, определяющего условия кристаллообразования различных структурных фаз, выступает отношение компонент системы Mn_2O_3 и MgO (r/s). Уточнённый состав по данным рентгенофазового анализа соединений со структурой ортопинакиолита и халсита приведен в Таблице 3.2.

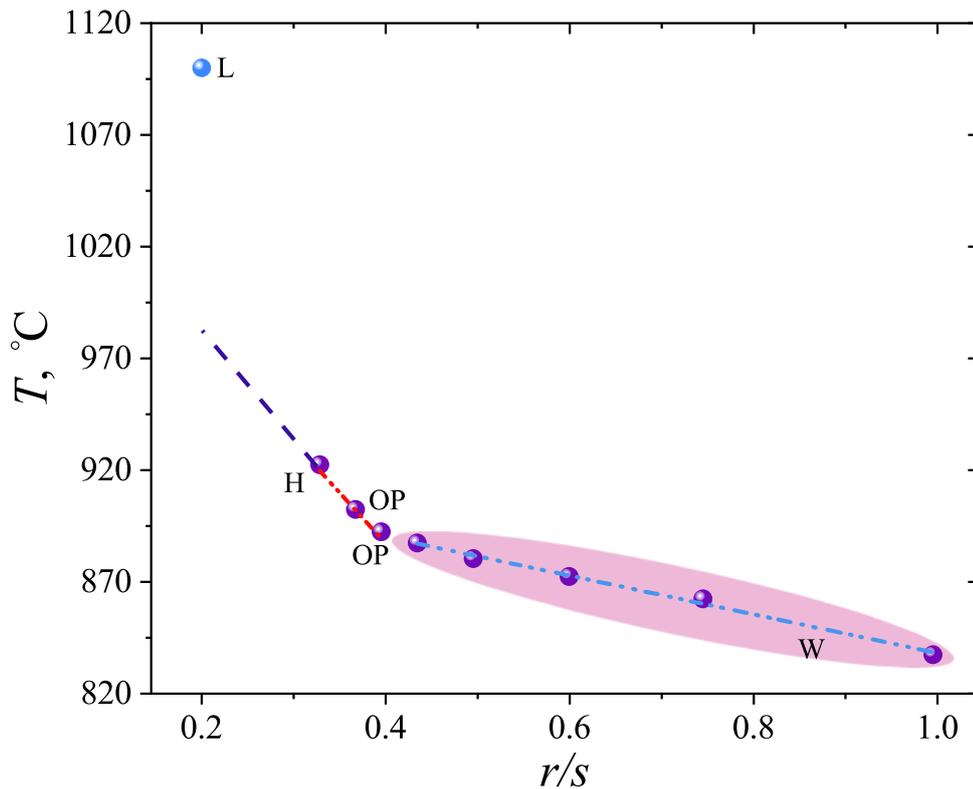


Рисунок 3.1 — Диаграмма фазовых состояний системы $\text{MgO-Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, как функция температуры начала кристаллообразования T от r/s (отношение оксидов Mn_2O_3 и MgO). Фиолетовые символы соответствуют методу получения из раствор-расплава, голубые — твердофазному методу. Цветом показана область формирования оксиборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ (W) со структурой варвикита [230; 234]. Варвикит, ортопинакиолит, халсит и людвигит обозначены как W, OP, H и L, соответственно. Линейная аппроксимация двух участков данных для W (розовая выделенная область) и для ряда OP и H обозначена голубым и красным цветом, соответственно. Фиолетовая пунктирная линия проведена "на глаз" до значения $r/s = 0.2$.

Монокристаллы семейства варвикита $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) представляли собой черные непрозрачные призмы, сильно вытянутые вдоль одного из направлений. Типичный размер кристалла: до 5 мм в длину и поперечным сечением до 0.4 мм^2 (Рисунок 3.2 а)). Типичные размеры вытянутых кристаллов ортопинакиолита $\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{1.6}\text{BO}_5$ до 5 мм в длину и поперечным сечением до 0.4 мм^2 (Рисунок 3.2 б)). Морфология кристаллов со структурой халсита $\text{Mn}_{1.2}\text{Mg}_{1.8}\text{BO}_5$ представляла собой черные непрозрачные пластинки площадью до 2 мм^2 (Рисунок 3.2 в)).

Стоит отметить, что в процессе синтеза кристаллов использовался последовательный метод введения оксидных компонент раствор-расплавной си-

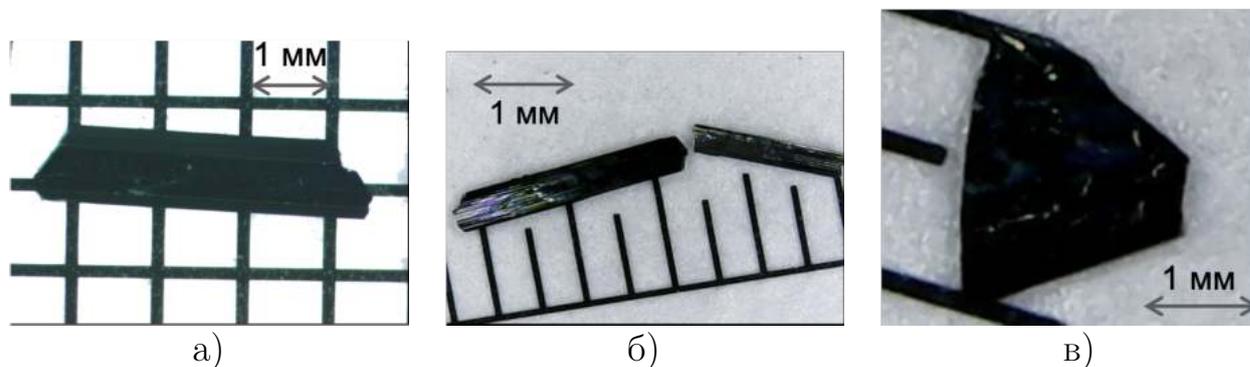
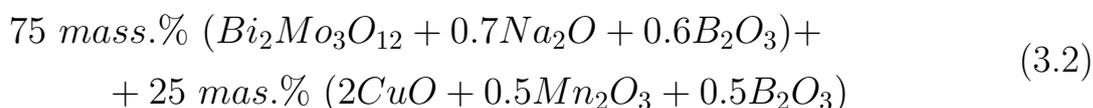


Рисунок 3.2 — Фотографии монокристаллов со структурой варвикита $Mg_{0.8}Mn_{1.2}VO_4$ (а), ортопинакиолита $Mg_{1.6}Mn_{1.4}VO_5$ (б) и халсита $Mg_{1.8}Mn_{1.2}VO_5$ (в), полученные при помощи оптического микроскопа

стемы 3.1 и последовательный забор кристаллических проб, что увеличивало вероятность неоднородности по составу для каждой последующей кристаллической пробы. Поэтому исследование раствора-расплава решили завершить на этапе получения фаз халсита и ортопинакиолита. А для соединения с большей концентрацией магния - Mg_2MnVO_5 со структурой людвигита - использовали метод твердофазной реакции.

3.2 Выращивание монокристаллов Cu_2MnVO_5

Для выращивания людвигита Cu_2MnVO_5 – наиболее исследованного из медь-содержащих людвигитов – использовалась раствор-расплавная система, аналогичная [174]:



Соотношение кристаллообразующих компонентов взято по стехиометрии Cu_2MnVO_5 , однако, растворитель содержит некоторое сверхстехиометрическое количество оксида бора, регулирующего вязкость системы и температуру насыщения раствора-расплава. Фаза Cu_2MnVO_5 содержит катионы меди с валентностью 2+ и катионы марганца с валентностью 3+. В температурном диапазоне 900 – 1100 °С, который включает в себя интервал рабочих температур при росте, оксид марганца Mn_2O_3 переходит в оксид Mn_3O_4 , в котором уже

присутствует катион Mn^{2+} . Двухвалентный марганец может входить в двухвалентную подсистему меди, что существенным образом скажется на составе и свойствах образцов. Ранее, экспериментальным путем была установлена связь между валентными состояниями катионов марганца и оксидами растворителя Na_2O и MoO_3 [233; 208; 209]. Показано, что при исключении Na_2O из (3.2), высокотемпературной кристаллизующейся фазой (ВКФ) является фаза $Mn^{2+}MoO_4$. При определенном разбавлении Na_2O , фаза меняется на Mn^{3+} содержащую. Таким образом, кристаллизация Cu_2MnVO_5 из системы (3.2) без оксида натрия невозможна, так как лишь при введении этого компонента в растворе-расплаве предотвращается образование фазы $Mn^{2+}MoO_4$ и реализуется фаза, содержащая Mn^{3+} . Вопрос о механизме влияния Na_2O на изменение ВКФ в (3.2) все еще остается открытым. Однако, получен ряд свидетельств о том, что возможными путями влияния может быть образование промежуточных соединений состава $NaMn^{3+}O_2$ [233], либо Na_2MoO_4 [209].

Раствор-расплав (3.2) был приготовлен путем сплавления порошков исходных компонентов при температуре $T = 1100^\circ C$ в платиновом тигле ($V = 100 \text{ см}^3$) в следующей последовательности: первым сплавлялась смесь Bi_2O_3 - MoO_3 - V_2O_5 , затем порциями добавлялся карбонат Na_2CO_3 , затем порциями последовательно добавлялись порошки Mn_2O_3 и CuO . Полученный раствор-расплав гомогенизировался в течении 3 часов при температуре $T = 1100^\circ C$. Далее в раствор-расплав погружали кристаллодержатель в виде платинового стержня и по методике подробно изложенной в [210] производилось определение ВКФ и температуры насыщения $T_{нас}$.

Было установлено, что ВКФ (3.2) в широком температурном диапазоне (не менее $40^\circ C$) была фаза Cu_2MnVO_5 , представляющая собой черные удлиненные призмы (Рисунок 3.3). Температура насыщения составила $T_{нас} = 865^\circ C$. Далее следовал этап роста: после очередной гомогенизации, температура в печи сначала понижалась быстро (со скоростью $100^\circ C/\text{час}$) до стартовой температуры $T_{старт} = 855^\circ C$, затем, медленно ($dT/dt = 4^\circ C/\text{сутки}$) в течение 7 суток. По окончании этапа роста, раствор-расплав выливался из тигля, выросшие кристаллы отделялись от кристаллодержателя и стенок тигля путем травления в 20% водном растворе азотной кислоты.

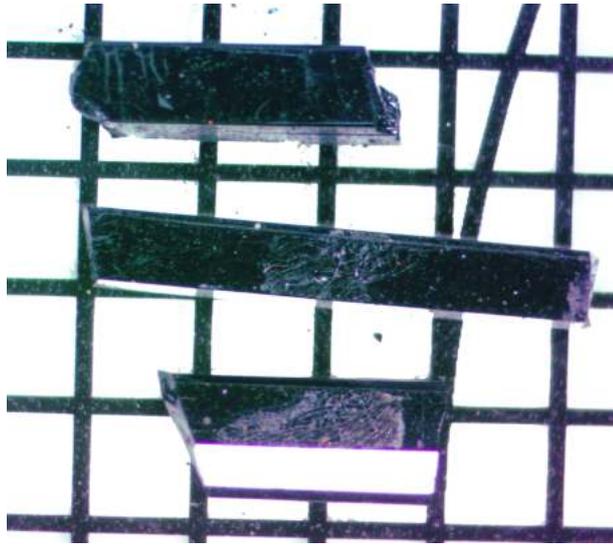
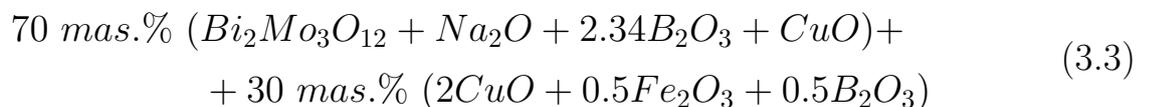


Рисунок 3.3 — Фотографии монокристаллических образцов Cu_2MnVO_5 , полученные при помощи оптического микроскопа. Размеры одной клетки 1x1 мм.

3.3 Выращивание монокристаллов Cu_2FeVO_5

В работе [160] сообщалось о синтезе монокристаллов Cu_2FeVO_5 со структурой людвигита из раствора-расплава на основе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Для получения данного соединения с использованием растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, в настоящем исследовании на первоначальном этапе была взята система (3.2) с заменой $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ и, далее, модифицирована по результатам проведения поисковых исследований и для исключения конкурирующих фаз. Результирующая раствор-расплавная система для выращивания людвигита Cu_2FeVO_5 имеет следующий вид:



Система (3.3), по сравнению с (3.2) претерпела ряд изменений в части состава растворителя. Она содержит большее количество оксида бора B_2O_3 и оксид меди CuO сверх стехиометрии людвигита. Доля оксида Na_2O на массу Fe_2O_3 рассчитывалась аналогично отношению $\text{Na}_2\text{O}/\text{Mn}_2\text{O}_3 = 1$ в системе (3.2) (в соответствии с возможным формированием промежуточных химических связей типа NaFeO_2 и NaMnO_2 [233]).

Кристаллообразование в системе (3.3) значительно отличается от системы (3.2), что определяется разными температурами разложения оксидов Mn_2O_3

и Fe_2O_3 : температура разложения Mn_2O_3 с потерей кислорода и образованием оксида Mn_3O_4 , содержащий марганец в валентном состоянии (2+, 3+) лежит в диапазоне рабочих температур (900-1100 °C), тогда как оксид Fe_2O_3 остается стабильным в данном температурном интервале. Таким образом, разница в кристаллообразовании в системах (3.2) и (3.3) обусловлена изменением валентности катионов марганца и стабильной валентностью катиона Fe^{3+} , что в значительной мере влияет на последовательность ВКФ. Несмотря на возможность катионов Fe^{2+} входить в структуру молибдата, изоструктурного $\text{Mn}^{2+}\text{MoO}_4$, фаза $\text{Fe}^{2+}\text{MoO}_4$ в системе (3.3) не реализуется. Одной из основных конкурирующих фаз в данной системе является фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащая только катионы Fe^{3+} . Именно данной конкуренцией и обуславливается значительная добавка оксида бора в растворителе и оксида меди сверх стехиометрии.

Процесс роста монокристаллов Cu_2FeVO_5 происходил аналогично вышеописанному для Cu_2MnVO_5 . Температура насыщения раствора-расплава составила $T_{\text{нас}} = 935^\circ\text{C}$, стартовая температура – $T_{\text{старт}} = 925^\circ\text{C}$. Скорость понижения температуры на стадии роста – $4^\circ\text{C}/\text{сутки}$, процесс роста составил 7 суток. Выросшие монокристаллы, в виде черных удлиненных призм, показанные на Рисунке 3.4, обладали максимальными размерами $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$.

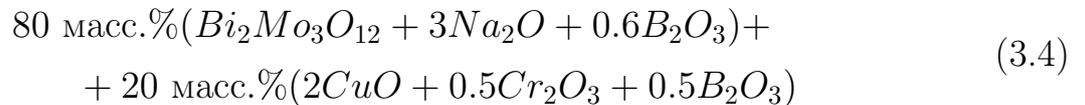


Рисунок 3.4 — Фотографии монокристаллических образцов Cu_2FeVO_5 , полученные при помощи оптического микроскопа. Размеры одной клетки $1 \times 1 \text{ мм}$.

3.4 Выращивание монокристаллов Cu_2CrVO_5

Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита ранее был получен в поликристаллическом виде с использованием методики твердофазного синтеза [65]. Исследования, направленные на получение монокристаллов данного соединения с помощью раствор-расплавного метода, проводились впервые. Поисковый этап включал в себя первоначальный подбор растворителя, установление существования фазы Cu_2CrVO_5 в виде монокристаллов, исследование конкуренции ВКФ и ее оптимизацию.

Отправной точкой для поиска раствор-расплавной системы, в которой может реализоваться кристаллизация Cu_2CrVO_5 , являются системы, аналогичные использованным для людвигитов Cu_2FeVO_5 и Cu_2MnVO_5 . Важным вопросом, также, является последовательность ВКФ с акцентом на превращение валентных состояний хрома и сравнение с марганцем и железом. При поиске раствор-расплавной системы для Cu_2CrVO_5 в качестве стартовой была выбрана система:



где значительное увеличение молярного коэффициента $q = 3$ (Na_2O) обусловлено необходимостью формирования в растворе-расплаве соединений типа Na_2MoO_4 . Порядок приготовления раствора-расплава отличался от систем (3.2) и (3.3). Для лучшего растворения оксида хрома, порошок Cr_2O_3 перетирался до гомогенного состояния с порошками Bi_2O_3 и MoO_3 , затем в смесь добавлялся оксид B_2O_3 . Полученная смесь загружалась в платиновый тигель ($V = 100 \text{ см}^3$) и гомогенизировалась при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$. Затем в раствор-расплав добавлялись Na_2CO_3 и CuO порциями. По истечению времени гомогенизации (3 часа при температуре приготовления $T = 1000^\circ\text{C}$), раствор-расплав представлял собой свободно конвектирующую однородную жидкость, оценка проводилась зрительно. Температура насыщения составляла не более $T_{\text{нас}} = 820^\circ\text{C}$ и ВКФ была CuO – кристаллы в виде черных длинных призм. Таким образом, несмотря на низкую растворимость Cr_2O_3 , ВКФ не содержит хром, поскольку температура насыщения относительно мала.

Дальнейший перегрев раствора-расплава выполнялся при более высокой температуре $T = 1100$ °С. При данной температуре уже произошла массовая кристаллизация оксида $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ со структурой делафоссита, представляющего собой серо-зеленые шестиугольные пластинки [211]. Обычно, при работе с медь-содержащими растворами-расплавами присутствует ограничение по температуре в $T = 1000$ °С ввиду восстановления оксида CuO при более высоких температурах с образованием Cu_2^+O и кислорода [208]. Примечательно, что при работе с Mn- и Fe-содержащими системами (3.2) и (3.3) выше температуры $T = 1000$ °С, оксид CuO также претерпевает превращение, сопровождающееся возгонкой раствора-расплава при добавлении порошка CuO . Однако, ни в одном эксперименте соединений со структурой делафоссита обнаружено не было, несмотря на существование $\text{Cu}^+\text{Mn}^{3+}\text{O}_2$ и $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$ [212]. Обнаруженная массовая кристаллизация хром-содержащей фазы уже при $T = 1100$ °С показала, что при более низких температурах, несмотря на зрительный контроль однородности раствора-расплава, отсутствия осадка и достаточной конвекции, растворения оксида Cr_2O_3 не произошло. Повышение температуры стимулировало процесс растворения, а образование одновалентной меди определило ВКФ в виде $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$.

На следующих этапах раствор-расплавная система была оптимизирована: значительно увеличена доля растворителя, в него введен оксид меди и увеличена доля оксида бора. Введение CuO сверх стехиометрии обусловлено устранением конкурирующей фазы CrVO_3 , а также отвечает увеличению содержания B_2O_3 в растворителе для понижения температуры насыщения. Раствор-расплавная система, в которой кристаллизуется искомая фаза Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита, имеет следующий вид:

$$94.4 \text{ mas.}\% (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1.39\text{MoO}_3 + 0.5\text{Na}_2\text{O} + 4\text{B}_2\text{O}_3 + 1.1\text{CuO}) + \\ + 5.6 \text{ mas.}\% (2\text{CuO} + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3) \quad (3.5)$$

Стартовая температура $T_{\text{старт}} = 850$ °С, скорость снижения температуры составила 1 °С/сутки, процесс роста занял 7 суток.

Медные людвигиты, несмотря на присутствие анизотропии роста, достигают значительных размеров, как было показано на примере Cu_2FeVO_5 и Cu_2MnVO_5 (Рисунок 3.4, 3.3), позволяющих проводить ориентационные исследования физических свойств. Однако, людвигит Cu_2CrVO_5 уже на этапе роста демонстрировал значительные отличия, обусловленные тугоплавкостью оксида

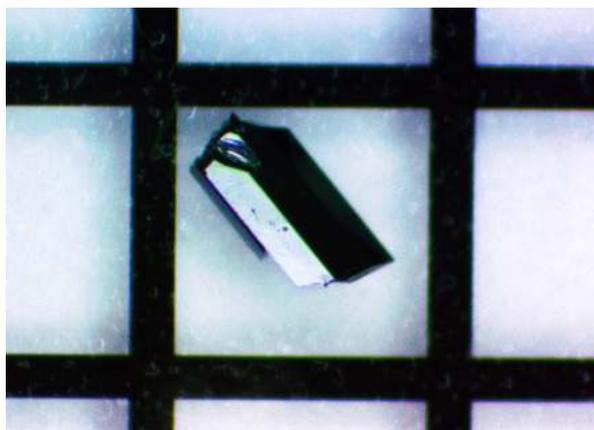


Рисунок 3.5 — Фотографии монокристаллического образца Cu_2CrVO_5 , полученные при помощи оптического микроскопа. Размеры одной клетки 1x1 мм.

Cr_2O_3 и его низкой растворимостью во всей линейке доступных растворителей. Монокристаллы Cu_2CrVO_5 получены в виде темных (в тонком слое – зелено-коричневых) мелких вытянутых призм с максимальным размером до 1.4 мм. (Рисунок 3.5)

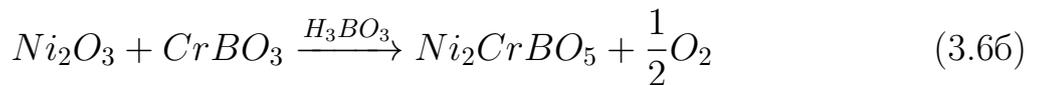
3.5 Синтез поликристаллических образцов Ni_2CrVO_5

Ni_2CrVO_5 ранее был получен методами твердофазной реакции и флюсования борной кислотой [147; 198]. В обоих случаях авторы отмечали присутствие NiO в качестве вторичной фазы. Присутствие магнитного NiO значительно осложняет интерпретацию магнитных данных.

Действительно, предварительные эксперименты показали, что прямая реакция стехиометрической смеси Ni_2O_3 , Cr_2O_3 и H_3BO_3 при медленном охлаждении от 1200°C до 600°C в течение 17 часов дает результирующий продукт – Ni_2CrVO_5 с небольшим содержанием непрореагировавшего NiO . Поэтому, в настоящей работе, было предложено использовать CrVO_3 со структурой кальцита в качестве прекурсора.

На первом этапе был получен CrVO_3 согласно уравнению химической реакции 3.6а. Смесь оксида трехвалентного хрома Cr_2O_3 и борной кислоты H_3BO_3 , взятой с 10% избытком по массе, ввиду сильно гидрофильной природы B_2O_3 и летучести бора при высокотемпературном синтезе, перетирали в агатовой ступке до гомогенного состояния. Затем, полученная смесь загружали в ко-

рундный тигель ($V = 10 \text{ см}^3$) и нагревалась до $980 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура обработки выбиралась на основе исследований фазовых равновесий в тройной системе Cr-B-O работе [213]. Через 120 часов тигель вынимался и полученную смесь снова перетирали с небольшой добавкой H_3BO_3 и отжигали при той же температуре в течение суток. Данный процесс повторялся несколько раз. В результате конечный продукт содержал CrVO_3 в качестве основной фазы по данным рентгеновского фазового анализа.



На втором этапе синтеза Ni_2CrVO_5 к прекурсоры CrVO_3 добавляли оксид никеля Ni_2O_3 с небольшой добавкой борной кислоты H_3BO_3 (уравнение хим. реакции 3.6б). Чтобы предотвратить образование бората $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ со структурой котоита, использовалась начальная температура обработки выше, чем в работе [214]. Нижняя граница температурного диапазона ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) обеспечивала хорошую степень смешивания компонентов (уравнение хим. реакции 3.6б) [215]. Смесь перемолотых до визуальной однородности порошков помещалась в корундовый тигель ($V = 30 \text{ см}^3$) и нагревалась до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью нагрева муфельной печи (примерно $15\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). Через шесть дней температура в камере понижалась до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. После 24 часовой выдержки при заданной температуре (700°C) тигель вынимался из печи, при этом температура внутри камеры оставалась в пределах $680\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом происходила закалка образца.

Контроль за фазовым составом осуществлялся с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Конкурирующей фазой после первого цикла спекания ТФС (3.6б) являлся оксид двухвалентного никеля NiO (database code 1010095), содержание которого в образце S1 составляло 10% (Рисунок А.1). Далее, процесс добавления H_3BO_3 , тщательного перемешивания и измельчения с последующим спеканием повторялся несколько раз (образцы S2, S3..., соответственно). На Рисунке А.1 приведены экспериментальные дифрактограммы полученных образцов. По сравнению с S1, образец S3 не содержал рефлексы примесной фазы оксида никеля NiO. Однако, заметно поменялось распределение максимальных интенсивностей рентгеновских отражений от кристаллографических плоскостей с индексами hkl (240) и (201). Для полученного

Таблица 3.3 — Параметры компонентов в ТФС, p -отношение масс смеси $\text{Ni}_2\text{O}_3+\text{CrVO}_3$ к массе борной кислоты H_3BO_3 , L -содержание Ni_2CrVO_5 в массовых процентах, R_{wp} - R-фактор, I_{240}/I_{201} - отношение максимальных интенсивностей рентгеновских отражений от кристаллографических плоскостей с индексами hkl (240) и (201)

Образец	p	L, масс.%	R_{wp} , %	I_{240}/I_{201}
S1	17.46	95.2(6)	3.3	0.7210
S2	2.44	99.4(4)	4.4	0.9537
S3	1.45	99.5(3)	3.1	0.9936
S4	1.23	99.5	3.7	1.0033
S5	0.99	99.7(3)	3.2	1.0044
[147]	-		1.15	

ранее твердофазным методом Ni_2CrVO_5 [147] (cod database code 1511076) отношение $I_{240}/I_{201} = 1.15$, что немного больше, чем для S1 и S3 (Таблица 3.3). Поэтому для приближения к данному значению отношения интенсивностей I_{240}/I_{201} производили перекристаллизацию полученной смеси несколько раз. Для обеспечения перекристаллизации каждый цикл спекания повторяли с увеличением массового объема борной кислоты до тех пор, пока отношение максимальных интенсивностей отражений от кристаллографических плоскостей (240) и (201) не приблизилось к единице. Отношение масс смеси $\text{Ni}_2\text{O}_3+\text{CrVO}_3$ к массе борной кислоты H_3BO_3 ($p = \frac{m(\text{Ni}_2\text{O}_3)+m(\text{CrVO}_3)}{m(\text{H}_3\text{BO}_3)}$) приведено в Таблице 3.3. Там же показаны значения параметра L, соответствующего массовому проценту содержания фазы Ni_2CrVO_5 , определенного методом Ритвельда. Однофазная природа образца S5 была подтверждена идентичностью экспериментальных и теоретических дифрактограмм. Таким образом, для получения однофазного Ni_2CrVO_5 необходимо добавить 40 % избыток борной кислоты к стехиометрической смеси.

Элементный состав поликристаллического образца S5 определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием углеродных держателей образца. Результаты анализа приведены в Таблице 3.4. Согласно полученным данным, образец не содержал примесей в пределах обнаружения, а заданное при синтезе молярное соотношение Ni/Cr=2 выдерживалось в пределах погрешностей. Сильно завышенное значение содержания

Таблица 3.4 — Элементный состав пробы S5 по данным рентгеноспектрального микроанализа

	Ni, ат.%	Cr, ат.%	Al, ат.%	O, ат.%	B, ат.%	Ni/Cr
	23.0	10.5	0	34.9	31.6	2.2
	24.9	11.3	0	35.4	28.4	2.2
	25.2	11.5	0	37.0	26.2	2.2
	22.4	10.1	0	32.3	35.1	2.2
	21.7	9.7	0	36.1	32.5	2.2
Ср. зн.	23.5(9)	10.63(3)	0	35.13(4)	30.78(2)	2.21(2)

бора может быть связано с особенностью измерения легких элементов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

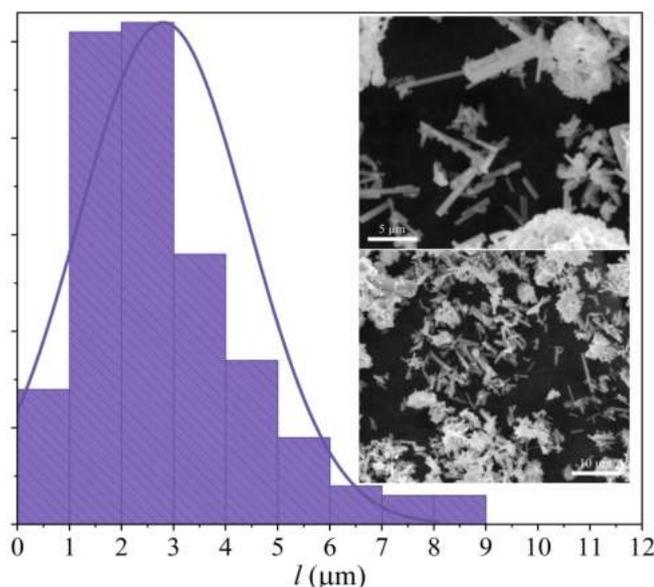


Рисунок 3.6 — Результаты статистического анализа данных электронной микроскопии по распределению частиц по размерам (длине иголок), на вставке к рисунку приведены СЭМ микрофотографии частиц Ni_2CrVO_5

Электронно-микроскопическое исследование порошка S5 показало, что частицы Ni_2CrVO_5 имеют форму правильной четырёхугольной призмы (вставка к рис. 3.6). Игольчатая морфология Ni_2CrVO_5 типична для людвигитов и варвикитов разного состава [233; 149; 208] и согласуется с морфологией объемных соединений людвигитов. Результаты статистического анализа полученных данных по распределению частиц по длине показаны на Рисунке 3.6. Исследуемый образец Ni_2CrVO_5 характеризуется достаточно широким распределением частиц по размерам, а средняя длина иголки составляет $2.8 \mu\text{m}$ (Рисунок 3.6).

Результаты термического анализа показали, что при нагревании до 1073 К не наблюдается изменений массы или заметных тепловых эффектов (Рисунок А.2), что согласуется с данными термогравиметрического анализа $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, подтверждающими высокую стабильность боратных соединений [63].

3.6 Синтез поликристаллических образцов Mg_2MnVO_5

Технологический подход, адаптированный к синтезу Ni_2CrVO_5 , далее был успешно применен для получения поликристаллических образцов Mg_2MnVO_5 . В качестве прекурсора использовался Mn_2VO_4 со структурой варвикита. Для этого, оксид марганца Mn_2O_3 и борная кислота H_3BO_3 , взятые в стехиометрическом соотношении, подвергались отжигу при температуре 950°C в корундовом тигле в течение 24 часов (скорость нагрева печи составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Затем температуру медленно снижали до комнатной в свободном режиме. Для улучшения гомогенизации, смесь тщательно перетиралась в агатовой ступке и снова подвергалась отжигу при температуре 950°C . Через 24 часа температура медленно снижалась до 750°C со скоростью $0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживалась 12 часов, после чего тигель вынимали из печи. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ показали, что результирующий продукт не содержит других фаз, кроме Mn_2VO_4 (Рисунок А.3).

На втором этапе синтеза, к полученному Mn_2VO_4 добавляли оксид магния и борную кислоту. При нагревании (от 162°C до 430°C [216]) H_3BO_3 термически разлагается на оксид бора и воду [216]. Поскольку оксид бора характеризуется высокой способностью растворять многие оксиды [44; 105; 192; 234; 210; 231; 217], он выступал и как качественный растворитель, и как дополнительный источник бора. Из-за высокой летучести при температурах синтеза и гигроскопичности H_3BO_3 требовались большие избытки оксида бора. Смесь тщательно перетирали и нагревали в корундовом тигле до температуры 1100°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдерживали в течение суток, после чего смесь снова перетирали, для увеличения степени гомогенизации и повторяли процесс нагрева при той же температуре. Через 24 часа температуру медленно понижали до 750°C со скоростью $0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этой температуре смесь выдерживали 12 часов, затем происходила закалка образца. Фазовый состав полученных

образцов был определен с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Результирующим продуктом являлся Mg_2MnVO_5 со структурой людвигита (Рисунок А.4). Морфология представляла собой керамические зерна. По данным элементного анализа конечный продукт не содержал примесей в пределах обнаружения, отношение $(\text{Mg}+\text{Mn})/\text{V} = 3$ и соответствует стехиометрии. Итоговую формулу для твердофазного синтеза Mg_2MnVO_4 можно переписать в виде: $r\text{Mn}_2\text{O}_3+s\text{MgO}+0.5\text{V}_2\text{O}_3$, где параметры r и s также приведены в Таблице 3.1.

3.7 Выводы к Главе 3

Впервые, используя раствор-расплавный метод на основе комплексного растворителя $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, с добавками Na_2O , V_2O_3 и $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ выращены монокристаллы твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnVO}_4$ $x = 0.0 - 0.8$ со структурой варвикита, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{VO}_5$ $x=0.8$ со структурой ортопинакиолита и $x=0.9$ со структурой халсита, а также Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита.

Установлено, что на картину кристаллообразования в многокомпонентных растворах-расплавах значительное влияние оказывает сорт трехвалентного иона. Применение комплексного растворителя на основе $\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с добавками Na_2O позволяет получать монокристаллы высокого кристаллического совершенства, что следует из анализа данных монокристалльной дифракции, и размеров, значительно превосходящих таковые для образцов, полученных ранее другими методами. Последнее открывает перспективы исследования анизотропии физических свойств (магнитных, транспортных, оптических и др.). Получение фазово-чистых соединений с периодической кристаллической структурой дает возможности исследования механизмов структурных, магнитных и электронных фазовых переходов.

Методом твердофазной реакции получены оксибораты Ni_2CrVO_5 и Mg_2MnVO_5 со структурой людвигита. Для решения проблемы однофазности образцов был применен технологический подход, заключающийся в уменьшении числа компонентов ТФС. Использование боратных прекурсоров CrVO_3 и Mn_2VO_4 и добавки сверх стехиометрии H_3VO_3 позволили синтезировать поликристаллические образцы свободные от примесных фаз.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 3, опубликованы в работах [233; 230; 234; 231; 232; 235—243]

Глава 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИБОРАТАХ

$(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ($n = 1$) и $x = 0.8, 0.9, 1.0$
($n = 2$)

4.1 Особенности катионного распределения в изоморфном ряду твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $n=1$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) и его влияние на магнитные свойства системы.

В системе $\text{MgO-Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ (ур. 3.1) было получено 13 проб, среди которых пробы 1-9 изоструктурны минералу варвикит, как следует из измерений рентгеновской дифракции. Для последующего изучения были отобраны четыре пробы (пр. 3, 4, 7 и 9), соответствующие последовательному увеличению содержания магния в ряду твердых растворов. Полученные образцы кристаллизуются в моноклинной симметрии. Для проб 3, 4 и 7 пространственная группа симметрии была определена как $P2_1/n(14)$, для пробы 9 – $P2_1/a(14)$. Параметры элементарной ячейки и параметры уточнения кристаллической структуры приведены в Таблице 4.1. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений, а также факторы заполнения неэквивалентных позиций приведены в Таблицах Б.2 и Б.3 (Приложение). По результатам уточнения химические формулы исследуемых соединений $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{VO}_4$ (пр. 3), $\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VO}_4$ (пр. 4), $\text{Mn}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{VO}_4$ (проба 7), $\text{Mn}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{VO}_4$ (пр. 9).

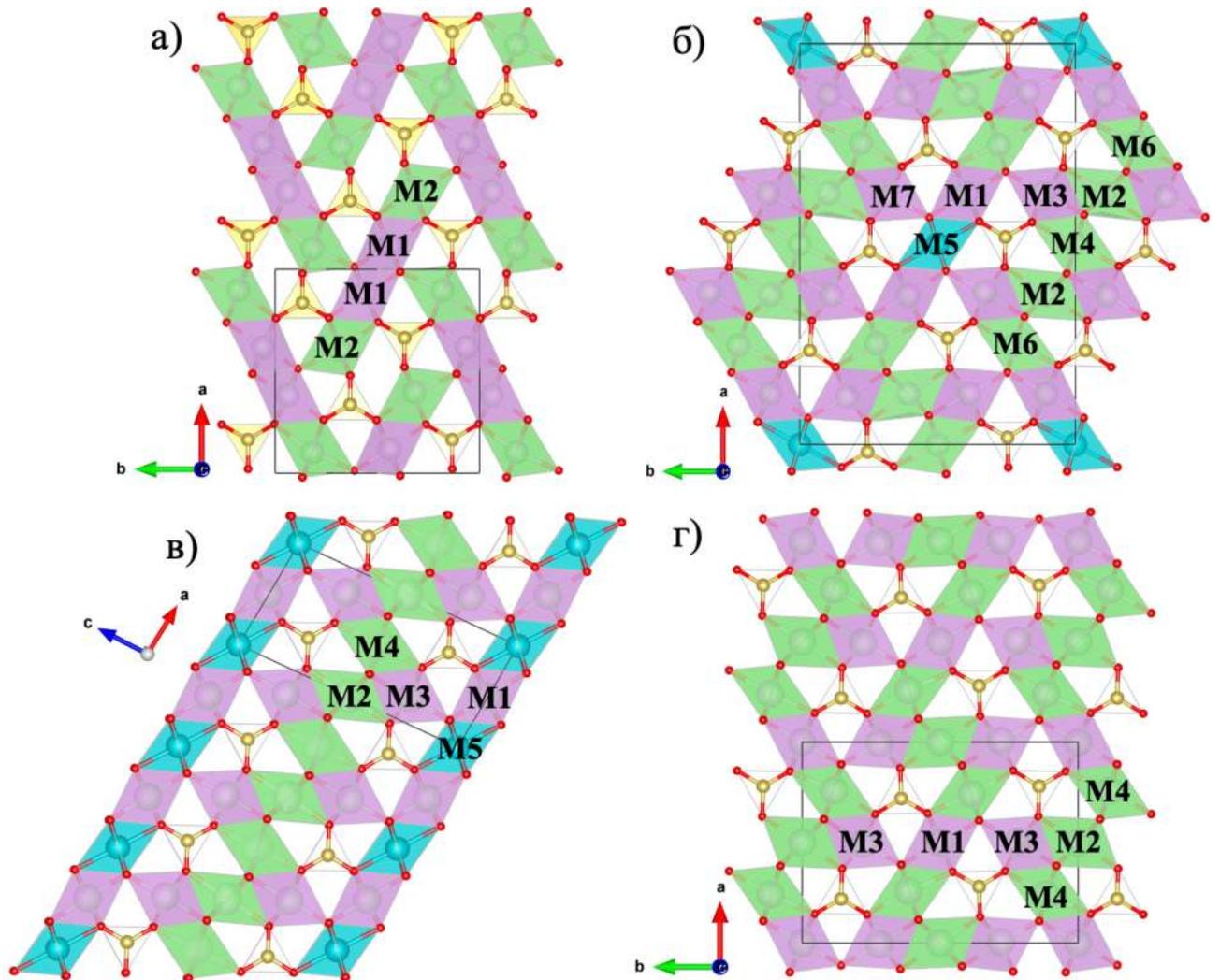


Рисунок 4.1 — Кристаллические структуры оксидборатов со структурами варвикита $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ (а), ортопинакиолита $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (б), халсита $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (в) и людвигита Mg_2MnBO_5 (г). Неэквивалентные кристаллографические позиции пронумерованы согласно общепринятой нумерации для людвигитов. Сиреневым цветом отмечены октаэдрические позиции, преимущественно занятые ионами одного сорта, зеленым - смешанные позиции, голубым - октаэдрические позиции, занятые только ионами Mn^{3+} .

Таблица 4.1 — Основные кристаллографические параметры и параметры уточнения кристаллических структур $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5 - 0.8$).

	Проба 3 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{BO}_4$	Проба 4 $\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{BO}_4$	Проба 7 $\text{Mn}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{BO}_4$	Проба 9 $\text{Mn}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{BO}_4$
M_r	154.06	154.06	209.00	160.18
Симметрия	моноклинная			
Прос. гр.	$P2_1/n(14)$		$P2_1/a(14)$	
Z	2			
T, K	296			
a, Å	9.2920(3)	9.2939(4)	9.2887(9)	9.3836(17)
b, Å	9.3966(3)	9.3725(4)	9.3467(8)	9.2959(17)
c, Å	3.2052(1)	3.1972(1)	3.1876(5)	3.1832(6)
β , град.	90.619(1)	90.539(1)	90.312(3)	94.201(4)
V, Å ³	279.84(2)	278.49(2)	276.74(7)	276.9(2)
D_x , гсм ⁻³	1.828	1.837	2.486	1.848
μ , мм ⁻¹	2.374	2.385	4.543	2.399
MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å				
F (000)	156	156	206	
θ , °	3.08-37.99	3.08-36.97	3.08-37.99	3.089-37.490
H	-15 → 16	-15 → 15	-16 → 15	-16 → 15
K	-16 → 16	-15 → 15	-15 → 16	-15 → 15
L	-5 → 5	-5 → 5	-5 → 5	-5 → 5
Измеренные рефлексy	6139	6026	6054	5857
Независимые рефлексy	1516	1506	1508	1458
Рефлексy с $I > 2\sigma(I)$	1280	1368	1291	1296
Экстинкция	0.031(2)	0.034(3)	0.038(3)	0.044(4)
соответствия по F ²	1.014	1.116	1.104	1.091
R1	0.0272	0.0257	0.0321	0.0343
wR2	0.0538	0.0572	0.0715	0.0716

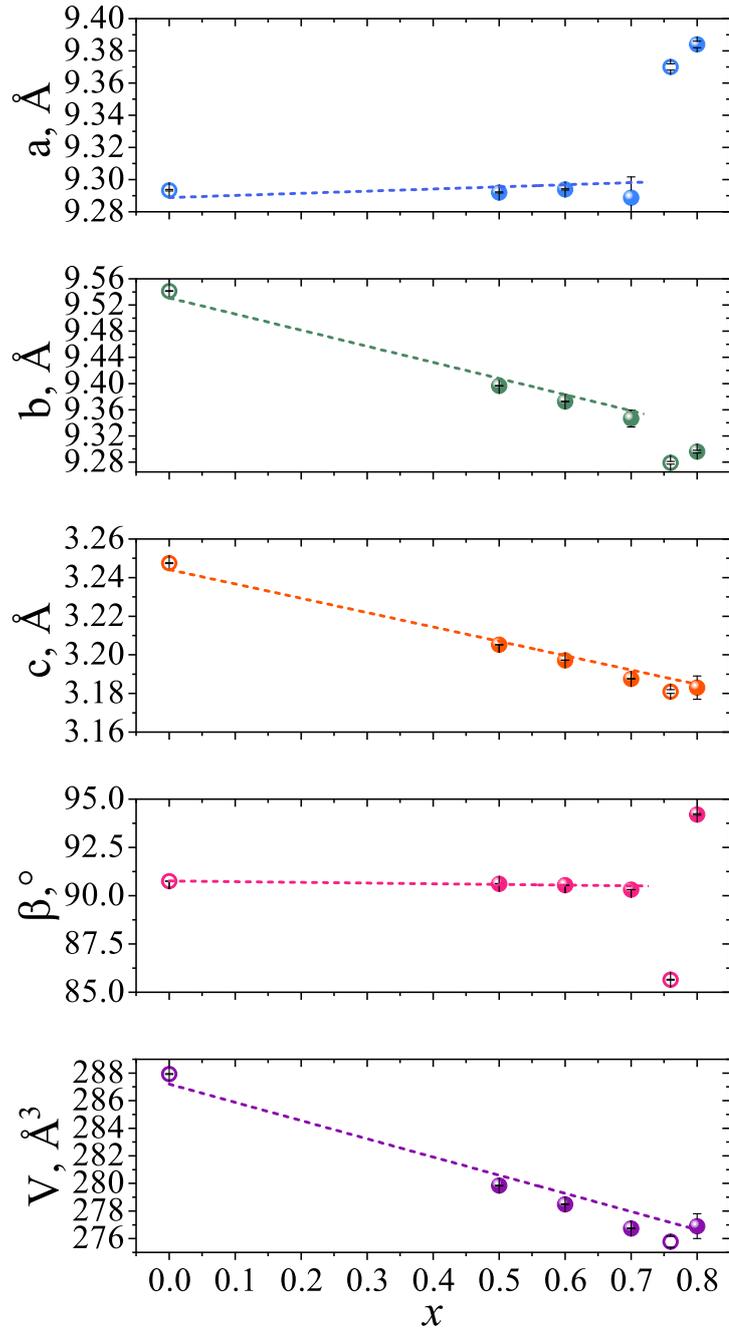


Рисунок 4.2 — Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$) со структурой варвикита. Данные для $x = 0.0$ и 0.76 взяты из работ [73; 91].

На Рисунке 4.2 показано изменение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) в зависимости от содержания Mg. С ростом концентрации замещающего иона объем элементарной ячейки монотонно уменьшается, тогда как сами параметры демонстрируют немонотонное изменение. Исключение составляет параметр $c \approx 3 \text{ \AA}$, который линейно уменьшается в ряду твёрдых растворов. Вблизи критической концентрации $x \approx 0.7$ параметры a , b и угол β демонстрируют скачкообразные изменения, которые, вероятно, связаны с растущими

искажениями кристаллической структуры, вызванными как различием в ионных радиусах замещающих ионов ($r_i=0.83 \text{ \AA}$ для Mn^{2+} и $r_i=0.72 \text{ \AA}$ для Mg^{2+}), так и локальными октаэдрическими искажениями в виду присутствия ионов Mn^{3+} .

Установлено, что кристаллографическая позиция М1 почти полностью занята атомами марганца, в то время как, содержание магния в кристаллографической позиции М2 монотонно растет. На Рисунке 4.3 а) представлена зависимость фактора заполнения позиции М2 атомами Mg. Линейная зависимость соответствует случаю избирательного заполнения данной позиции, то есть, атомы магния замещают атомы Mn исключительно в позиции М2. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ реализуется ситуация близкая к избирательному заполнению. С ростом содержания Mg наблюдается отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой, которое, тем не менее, не превышает $\sim 10\%$ для образца с максимальной концентрацией магния (пр. 9).

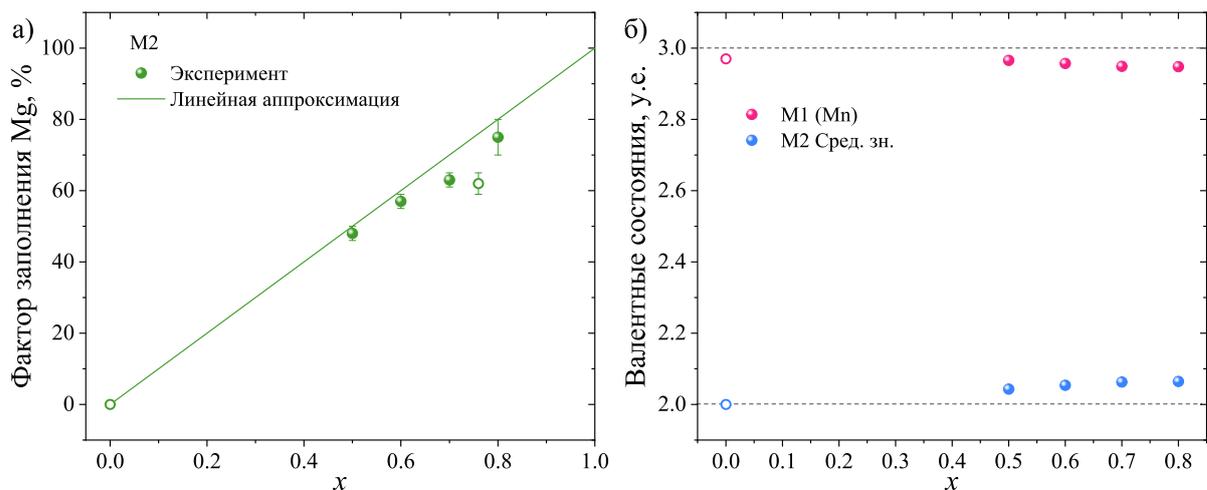


Рисунок 4.3 — а) Зависимость фактора заполнения атомами магния кристаллографической позиции М2 от концентрации магния в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$). Символы – экспериментальные данные, прямая линия – теоретическая кривая, соответствующая случаю избирательно заполнения позиции М2. б) Валентные состояния металлических ионов в кристаллографических позициях М1 и М2. Пунктиром показаны валентные состояния $3+$ и $2+$. Данные для $x = 0.0$ и 0.76 взяты из работ [73; 91]

Оценки валентных состояний (формула 2.2) показали, что позиция М1 занята ионами Mn^{3+} (Рисунок 4.3 б)). Валентное состояние ионов Mg в позиции М2 находится в интервале 1.8 - 1.9. в согласии с ожидаемой величиной $2+$

(Таблица Б.4). С учетом фактора заполнения, средняя валентность катиона в позиции M2 близка к $2+$. Полученный результат свидетельствует о том, что в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$) ионы Mg^{2+} замещают ионы Mn^{2+} в кристаллографической позиции M2, при этом позиция M1 остается занятой ионами Mn^{3+} . Таким образом, возникает разделение заряда типа: $\text{M1}(\text{Mn}^{3+}) - \text{M2}(\text{Mg}^{2+})$. Этот экспериментальный результат является исключением среди других известных гетерометаллических варвикитов и отражает специфическое распределение металлических ионов (Таблица 1.2). Так, методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что в твердых растворах $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) замещение в трехвалентной подсистеме $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ приводит к статистическому распределению ионов Fe^{3+} по позициям [97]. В результате катионного беспорядка трехмерная сеть обменных взаимодействий приобретает свойства высокофрустрированной и соединения демонстрируют переход в состояние спинового стекла при низких температурах.

Чтобы понять причину специфического катионного распределения в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$) следует обратиться к кристаллической структуре исходного Mn_2VO_4 . Расчеты BVS показали, что валентное состояние иона марганца в позиции M1 равно $3.08+$, в позиции M2 – $1.93+$, т.е. возникает зарядовое упорядочение типа $\text{M1}(\text{Mn}^{3+}) - \text{M2}(\text{Mg}^{2+})$. Согласно принципам кристаллохимии, некоторые ионы переходных металлов предпочитают занимать более искаженные октаэдрические позиции из-за выигрыша в энергии стабилизации кристаллического поля. Ион Mn^{3+} в октаэдрическом окружении имеет две вырожденные e_g -орбитали, на которых находится один электрон. Вырождение снимается эффектом Яна-Теллера, при этом электрон занимает d_{z^2} - орбиталь, наиболее низко расположенную по энергии. Это сопровождается локальным растяжением вдоль одной из октаэдрических осей и одновременным сжатием вдоль двух других. В структуре Mn_2VO_4 имеется две длинных ($\text{M1} - \text{O1} = 2.379(1) \text{ \AA}$ и $\text{M1} - \text{O3} = 2.2699(10) \text{ \AA}$) и четыре коротких связи ($\text{Mn1} - \text{O3} = 1.8842(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn1} - \text{O3} = 1.9043(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn1} - \text{O1} = 1.9745(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn1} - \text{O4} = 1.978(1) \text{ \AA}$) в октаэдре M1O_6 [73], находясь в полном согласии с эффектом Яна-Теллера. Координация октаэдра M2O_6 носит более регулярный характер. Длины связей $\text{Mn2} - \text{O2} = 2.0881(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn2} - \text{O2} = 2.0939(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn2} - \text{O3} = 2.1858(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn2} - \text{O4} = 2.2222(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn2} - \text{O1} = 2.2479(10) \text{ \AA}$, $\text{Mn2} - \text{O4} = 2.4236(11) \text{ \AA}$. В результате октаэдр M2O_6 демонстрирует небольшое аксиальное сжатие. Знак и величина главной

компоненты тензора ГЭП отражают локальные искажения координационных октаэдров (Таблица Б.5). Таким образом, в исходном Mn_2VO_4 реализуется упорядочение заряда по орбитальному механизму.

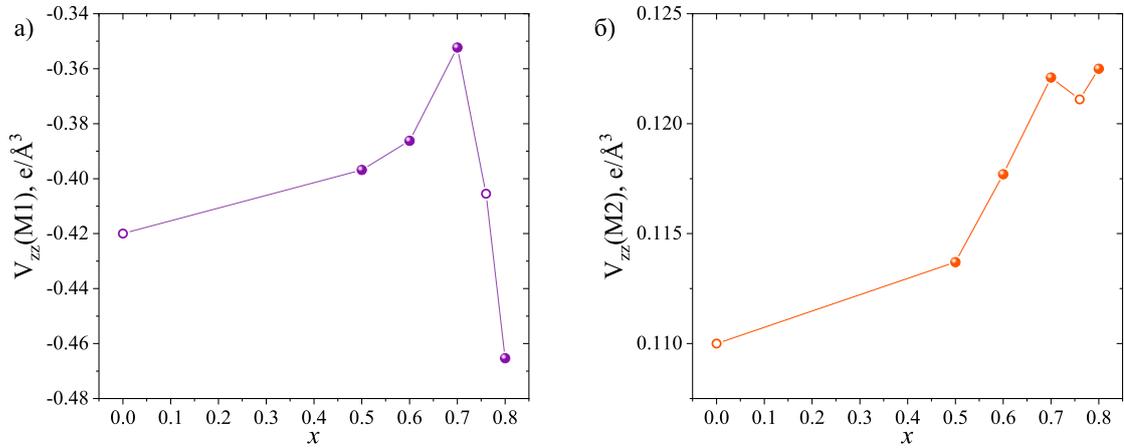


Рисунок 4.4 — Концентрационная зависимость главной компоненты тензора ГЭП для кристаллографических позиций М1 (а) и М2 (б) в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$). Данные для $x = 0.0$ и 0.76 взяты из работ [73; 91]

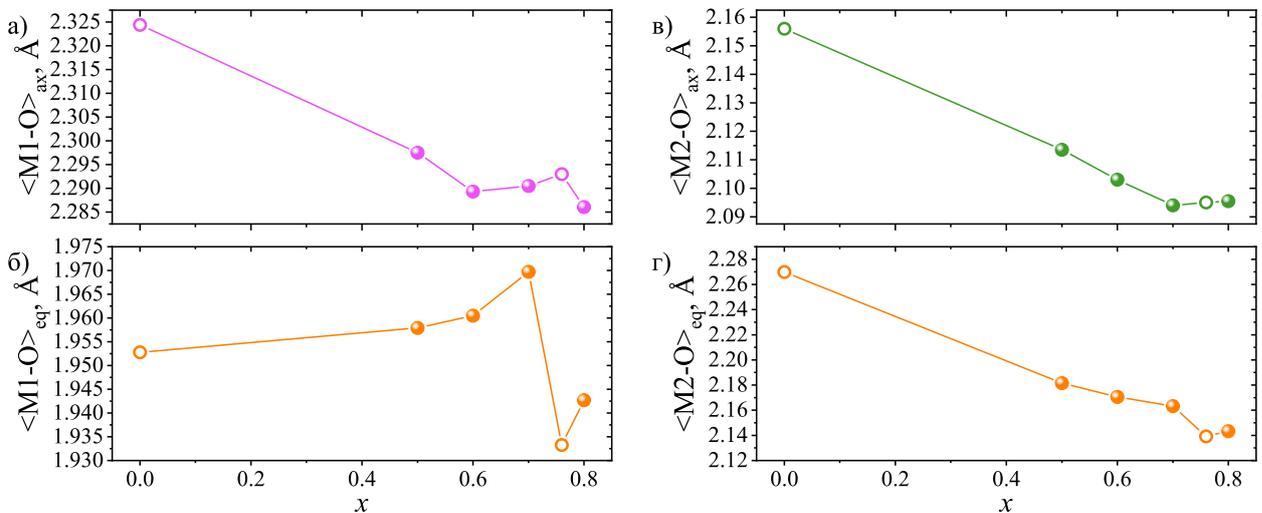


Рисунок 4.5 — Средние межионные расстояния в октаэдрах M1O_6 и M2O_6 в зависимости от концентрации ионов Mg в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$), данные для $x = 0.0$ и 0.76 взяты из работ [73; 91] Нижние индексы соответствуют аксиальным (ax) и экваториальным (eq) связям.

В твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$) избирательное заполнение атомами Mg кристаллографической позиции М2, предположительно, обусловлено присутствием ионов Mn^{3+} в позиции М1. Знак и величина V_{zz} для данной позиции указывают на сильное аксиальное удлинение октаэдра M1O_6 ,

которое сохраняется для всех твердых растворов (Рисунок 4.4 а)). С ростом концентрации замещающего иона происходит прогрессивное уменьшение аксиальных связей M1-O1, M1-O3 и одновременное растяжение экваториальных связей M1-O2, M1-O4 (Рисунок 4.5 а)). Стремление октаэдра M1O₆ к регулярности проявляется в уменьшении величины $|V_{zz}|$. Можно предположить, что наблюдаемая деформация октаэдра M1O₆ вызывает уменьшение в энергетическом расщеплении e_g - уровней и не отвечает минимуму полной энергии системы за счет увеличения энергии стабилизации. Выигрыш в энергии может быть получен за счет возврата к локальным октаэдрическим искажениям, характерным для иона Mn³⁺. Вероятно, именно такой сценарий локальных деформаций имеет место при достижении критической концентрации магния ($x > 0.7$). Как видно из Рисунка 4.5 а), выше этой концентрации экваториальные связи резко сокращаются при сохранении аксиального удлинения. Это приводит к увеличению параметра V_{zz} (Рисунок 4.5 а)).

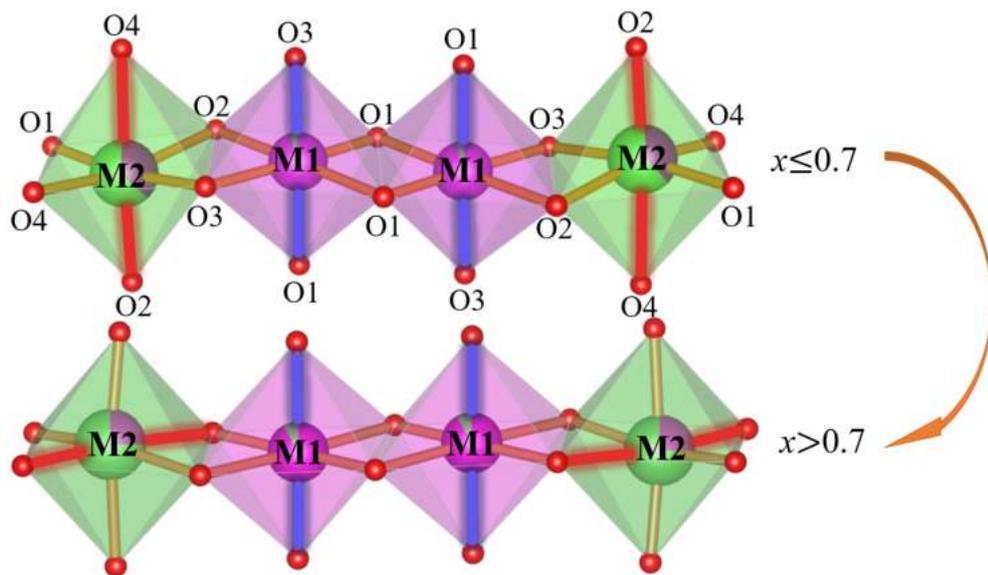


Рисунок 4.6 — Кислородное окружение металлических ионов в позициях M1 и M2 в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$). Октаэдры, соединяясь общими ребрами формируют ряд M2-M1-M1-M2. Синим и красным цветом показаны направления главных осей октаэдров M1O₆ и M2O₆, соответственно, ниже (верхняя панель) и выше (нижняя панель) критической концентрации $x = 0.7$.

Что касается октаэдра M2O₆, то в процессе замещения он подвергается сжатию по всем длинам связей (Рисунок 4.5 б)). Увеличение $V_{zz}(\text{M2})$ отражает растущие локальные искажения (Рисунок 4.4 б)). При этом, быстрое сокращение длин связей в экваториальной плоскости приводит к изменению

направления главной октаэдрической оси при $x > 0.7$ (Рисунок 4.6). Вероятно, резкое увеличение угла моноклинности ($P2_1/n(14) \rightarrow P2_1/a(14)$), связано с упорядочением локальных деформаций при высоких значениях x .

Таким образом, в исследуемых соединениях причиной необычного катионного распределения является сильное электрон-фононное взаимодействие, вызванное присутствием иона Mn^{3+} и унаследованное от Mn_2VO_4 .

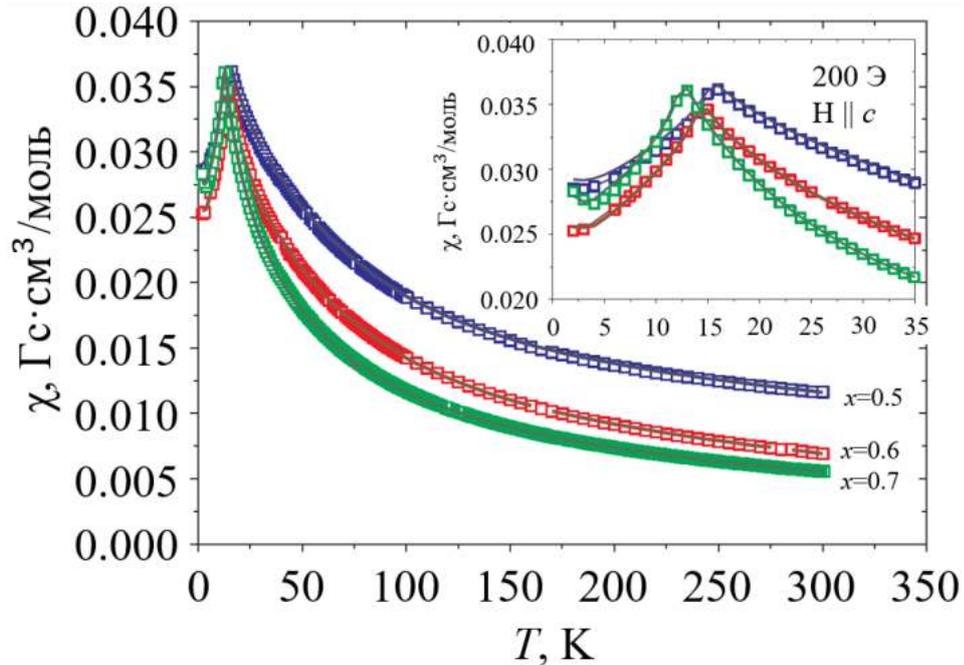


Рисунок 4.7 — Температурные зависимости магнитной восприимчивости $(Mn_{1-x}Mg_x)MnVO_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$), измеренные в магнитном поле 200 Э, приложенном параллельно оси c . На вставке показаны кривые, измеренные в режиме ZFC (полые символы) и режиме FC (сплошные линии) вблизи T_N .

Исследование магнитных свойств твёрдых растворов $(Mn_{1-x}Mg_x)MnVO_4$ ($x = 0.0 - 0.7$) выполнено путем измерения статической намагниченности и теплоемкости. Для этого, из каждой пробы было отобрано по одному кристаллу, качество которых проверялось с помощью монокристалльной дифракции. Направление кристаллографических осей было также определено с помощью дифрактометра. На Рисунке 4.7 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $(Mn_{1-x}Mg_x)MnVO_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$), измеренные в поле 200 Э направленном параллельно кристаллографической c -оси. При $T_N = 16, 14$ и 13 К для $x = 0.5, 0.6$ и 0.7 , соответственно, на зависимостях $\chi(T)$ наблюдается пик характерный для антиферромагнетиков. Измерения не выявили дивергенции кривых FC и ZFC намагниченности во

всем температурном интервале измерений. Известно, что дивергенция намагничивания FC/ZFC является одним из признаков состояния спинового стекла и ранее наблюдалась во всех гетерометаллических варвикитах, MgFeVO_4 [94], CoFeVO_4 [94], MgVBO_4 [218], MgTiVO_4 [122], MnFeVO_4 [97; 144], MgFeVO_4 , $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$, $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeVO}_4$ [97; 110].

Максимум на кривой $\chi_{ab}(T)$ подавляется магнитным полем. В поле $H = 10$ кЭ антиферромагнитный переход при T_N становится едва заметным если внешнее поле направлено в ab -плоскости (перпендикулярно иголке) (Рисунок 4.15), но по-прежнему обнаруживает себя через острый пик если внешнее поле направлено вдоль c -оси (параллельно иголке). Подобное поведение намагниченности наблюдалось ранее в Mn_2VO_4 [73]. Учитывая, что ион Mn^{2+} обладает малой одноионной анизотропией, основной вклад в магнитокристаллическую анизотропию происходит от иона Mn^{3+} . В условиях диамагнитного замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и упорядоченного распределения катионов по позициям, можно ожидать сохранения магнитокристаллической анизотропии в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$).

При температурах выше 150 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса (Рисунок 4.8) с параметрами подгонки, собранными в Таблице 4.2. Магнитный момент μ_{eff} уменьшается в согласии диамагнитным замещением. Экспериментально полученные величины μ_{eff} заметно редуцированы в сравнении с ожидаемыми в приближении спинового магнетизма (ур. 2.6). Отрицательная температура θ указывает на преобладание антиферромагнитных корреляций при высоких температурах, а увеличение модуля параметра свидетельствует об усилении роли этих взаимодействий на фоне замещения. Сравнение величины температуры θ , находящейся в интервале 100 - 200 К (Таблица 4.2), и температуры Нееля $T_N = 10 - 20$ К указывает на значительное подавление антиферромагнитных корреляций, возможно, в результате магнитных фрустраций.

Таблица 4.2 — Магнитные параметры для $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$).

	T_N , К	H c		H ⊥ c		μ_{eff}^{th} , $\mu_B/\text{ф.ед.}$
		θ , К	μ_{eff} , $\mu_B/\text{ф.ед.}$	θ , К	μ_{eff}^{exp} , $\mu_B/\text{ф.ед.}$	
Mn_2VO_4 [73]	26	-118	6.25	-134	6.95	7.68
$\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{VO}_4$	16	-79	4.67	-146	6.05	6.00
$\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VO}_4$	14	-109	4.79	-202	6.19	5.79
$\text{Mn}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{VO}_4$	13	-114	4.33	-213	5.79	5.59

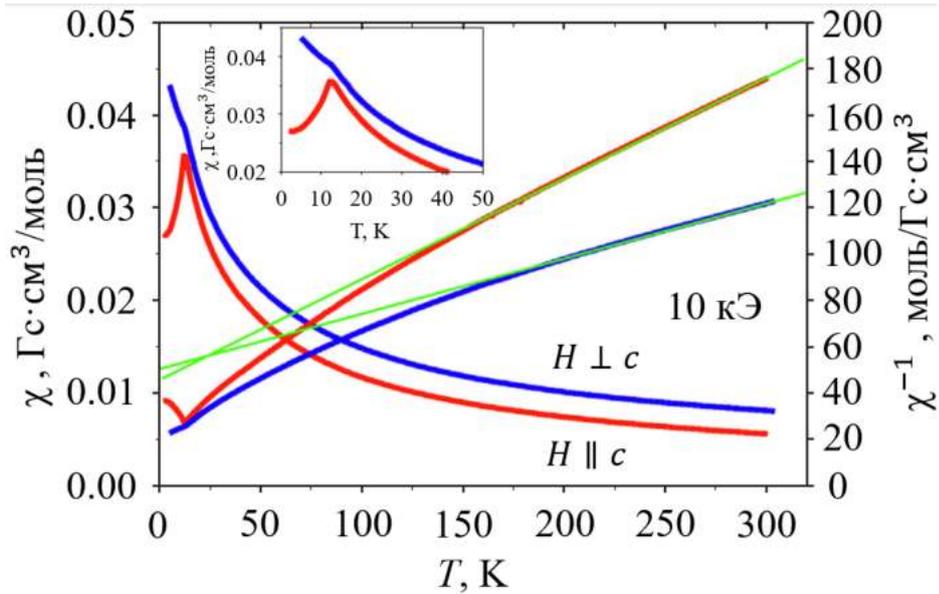


Рисунок 4.8 — Левая и правая панели - температурные зависимости магнитной восприимчивости и ее обратной величины монокристалла $\text{Mn}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{VO}_4$, измеренные в поле направленном параллельно и перпендикулярно c -оси, $H = 10$ кЭ.

На вставке показана область магнитного перехода.

Для установления параметров магнитной подсистемы были исследованы кривые намагничивания твердых растворов при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно c -оси. В качестве примера, на Рисунке 4.9 показаны результаты для монокристалла $\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VO}_4$. При $T < T_N$ зависимости $M(H)$ измеренные вдоль c -оси, демонстрируют спин-ориентационный переход, который проявляется в виде аномального максимума при $H_{\text{SF}} (4.2 \text{ K}) = 61$ кЭ на производной кривой намагничивания $\partial M/\partial H$ (вставка к Рисунку 4.9 а)). Этот переход сглаживается и смещается с ростом температуры в область малых полей. При $T > T_N$, зависимости $M(H)$ показывают линейный рост. Магнитная восприимчивость выше спин-ориентационного перехода больше таковой в полях ниже перехода, из чего можно предположить, что данный переход имеет спин-флоп природу. Отсутствие резких скачков намагниченности при $H = H_{\text{SF}}$ может свидетельствовать о том, что внешнее магнитное поле направлено под углом к оси антиферромагнетизма. В магнитном поле направленном перпендикулярно c -оси намагниченность демонстрирует первоначальный линейный рост с нулевой остаточной намагниченностью, свидетельствующий об антиферромагнитном расположении магнитных моментов (Рисунок 4.9 б)). В максимально возможном поле ($H = 90$ кЭ) намагниченность в обоих направлениях далека от

насыщения. Величина момента равная $0.65 \mu_B/\text{ф.ед.}$ составляет $\sim 10\%$ от полного момента насыщения $ngS\mu_B = 6 \mu_B$.

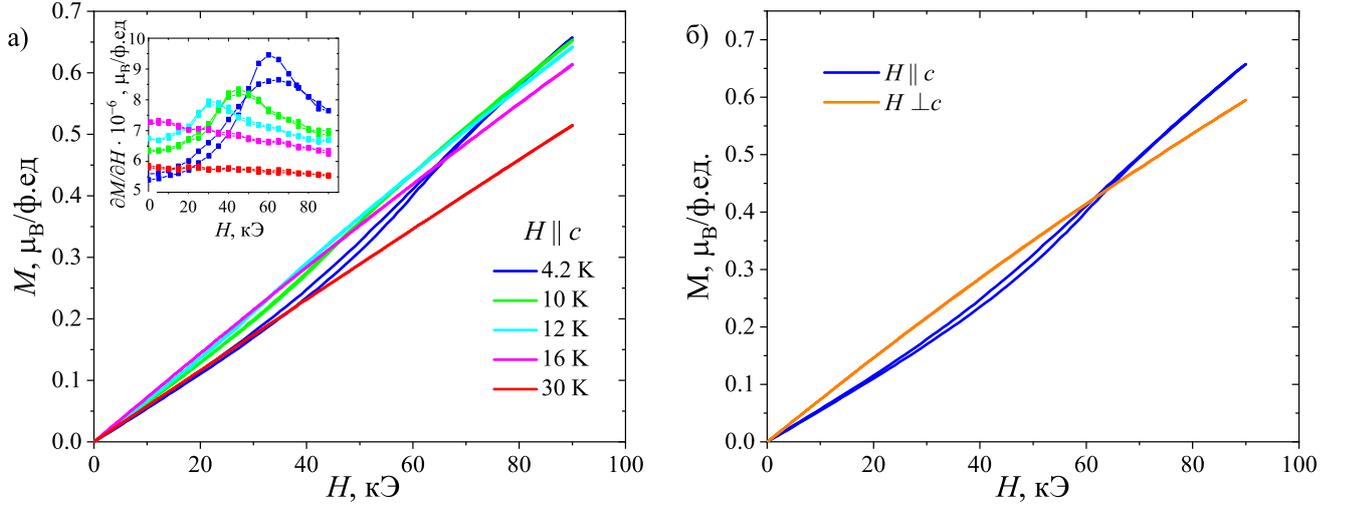


Рисунок 4.9 — а) Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_4$, измеренные в магнитном поле, приложенном параллельно и перпендикулярно оси c . Вставка: производные намагниченности $\partial M/\partial H$ от внешнего поля. б) Сравнение кривых намагничивания для двух ортогональных направлений внешнего поля при $T = 4.2$ К.

Температурные зависимости теплоемкости твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$), измеренные в интервале 2 - 300 К, приведены на Рисунке 4.10. Видно, что в исследованном интервале температур функция $C_p(T)$ не достигла предела насыщения $3Rz = 174.51 \text{ J/molK}$ (ур. 2.9). Оценка температуры Дебая через аппроксимацию экспериментальных данных функцией Дебая-Эйнштейна (ур. 2.7) дает температуру Дебая $T_D = 232.6, 249.7, 283.9$ К для $x=0.5, 0.6, 0.7$, соответственно. При низких температурах на всех зависимостях присутствует λ -аномалия при температурах 14.2, 13.8 и 12.1 К для $x = 0.5, 0.6$ и 0.7, соответственно, что указывает на формирование магнитоупорядоченного состояния (нижняя вставка к Рисунку 4.10). Ниже острого пика на теплоемкости, представленной в масштабе C_p/T от T , виден дополнительный максимум, который может быть связан как с упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток, так и с установлением ближнего магнитного порядка, являющегося результатом проявления слабых обменных взаимодействий (верхняя вставка к Рисунку 4.10). Температура данной аномалии ($T = 6 - 7$ К) позволяет оценить верхнюю границу энергетического масштаба этих взаимодействий, которая почти в два раза меньше T_N .

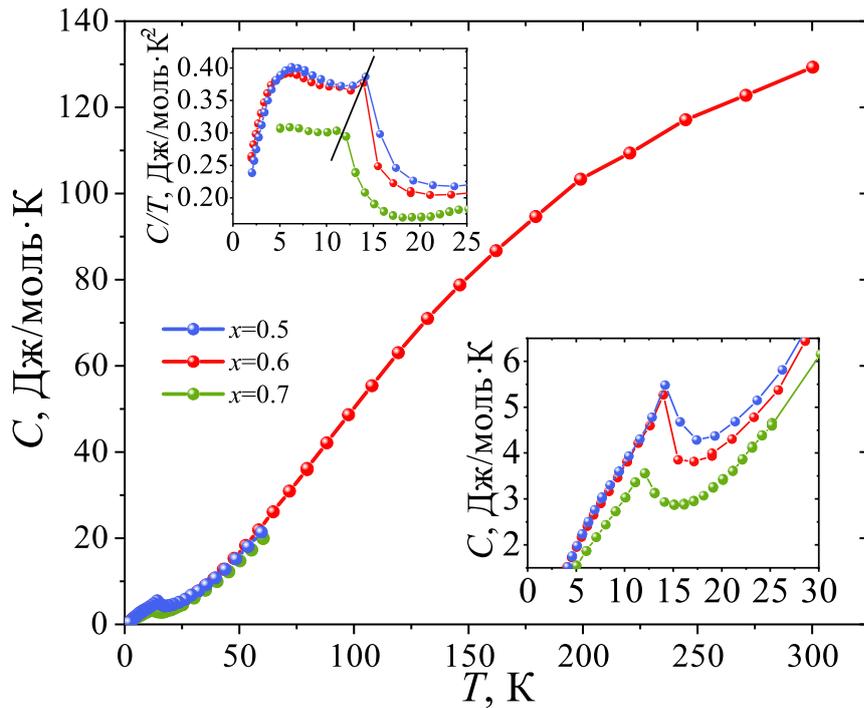


Рисунок 4.10 — Температурные зависимости теплоемкости, измеренные при нулевом магнитном поле $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$, $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$. Верхняя вставка: график удельной теплоемкости $C/T(T)$. Прямая линия показывает смещение T_N с ростом концентрации Mg. Нижняя вставка: аномалии лямбда-типа, наблюдаемые при критических температурах T_N .

Данные термодинамической характеристики могут быть сведены на магнитную фазовую диаграмму (Рисунок 4.11). На диаграмме присутствует область парамагнитной фазы (PM), которая трансформируется в антиферромагнитно – упорядоченную фазу (AF) в низких магнитных полях. С ростом напряженности магнитного поля магнитная система испытывает спин – флип переход (SF).

Для объяснения наблюдаемых физических свойств следует более подробно остановиться на анализе возможных обменных магнитных взаимодействий в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ со структурой варвикита. На Рисунке 4.12 приведена схема возможных обменных путей в ленте, являющейся основным элементом кристаллической структуры. Четыре цепочки магнитных атомов соединены в последовательности M2 – M1 – M1 – M2. Цепочки, распространяющиеся вдоль c -оси, построены из октаэдров, соединенных общими ребрами. Выделяется девять неэквивалентных косвенных обменных взаимодействий, из которых J1 - J6 описывают взаимодействия между ионами, принадлежащими одной и той же ленте, и носят характер 90° обмена; J7, J8, J9 – это взаимо-

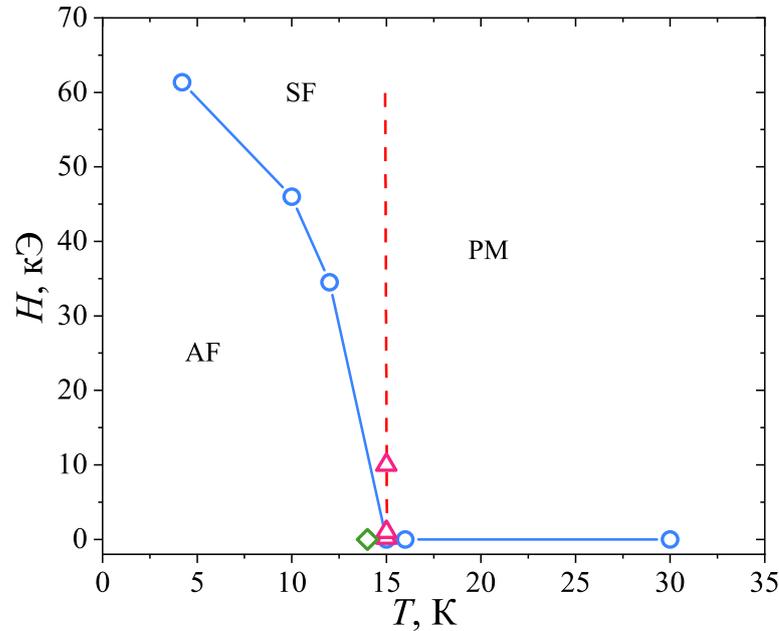


Рисунок 4.11 — Магнитная фазовая диаграмма для $\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VO}_4$ со структурой варвикита. Синие кружки - данные, полученные из кривых $M(H)$, красные треугольники - из кривых $\chi(T)$, зеленый ромб - из кривой $C(T)$. Пунктирная линия проведена на глаз.

действия между ионами, принадлежащими соседним лентам с углами связи $\sim 115^\circ, 120^\circ, 125^\circ$, соответственно. Магнитные ионы внутри ленты формируют искаженную треугольную решетку и в присутствии антиферромагнитных взаимодействий такая двумерная решетка будет сильно фрустрированной.

Подробный анализ косвенных обменных взаимодействий в Mn_2VO_4 выполненный в рамках эмпирической модели косвенной связи проведен в работе [73]. Внутрицепочечные обмены $J_4 = \text{M1}(\text{Mn}^{3+}) - \text{O} - \text{M1}(\text{Mn}^{3+}) = -5.03$ К и $J_6 = \text{M2}(\text{Mn}^{2+}) - \text{O} - \text{M2}(\text{Mn}^{2+}) = -5.21$ К отрицательны и указывают на стремление к антиферромагнитному расположению спинов вдоль цепочек. Обмен между цепочками внутри ленты также антиферромагнитный ($J_1 = -4.03$ К, $J_2 = -1.44$ К, $J_3 = -6.83$ К, $J_5 = -5.03$ К). В соответствии с теоремой Мермина – Вагнера [219] при температуре отличной от нуля в одно – или двумерной системе Гейзенберга не может быть достигнут ни ферро-, ни антиферромагнитный порядок. Тот факт, что Mn_2VO_4 испытывает магнитный фазовый переход в антиферромагнитно-упорядоченное состояние ($T_N = 26$ К) указывает на повышенную размерность магнитной подсистемы, в которой обменные взаимодействия между соседними лентами играют решающую роль. Трехмерный антиферромагнитный порядок устанавливается посредством косвенных обменных связей $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$ между ионами, принадлежащими соседним лентам

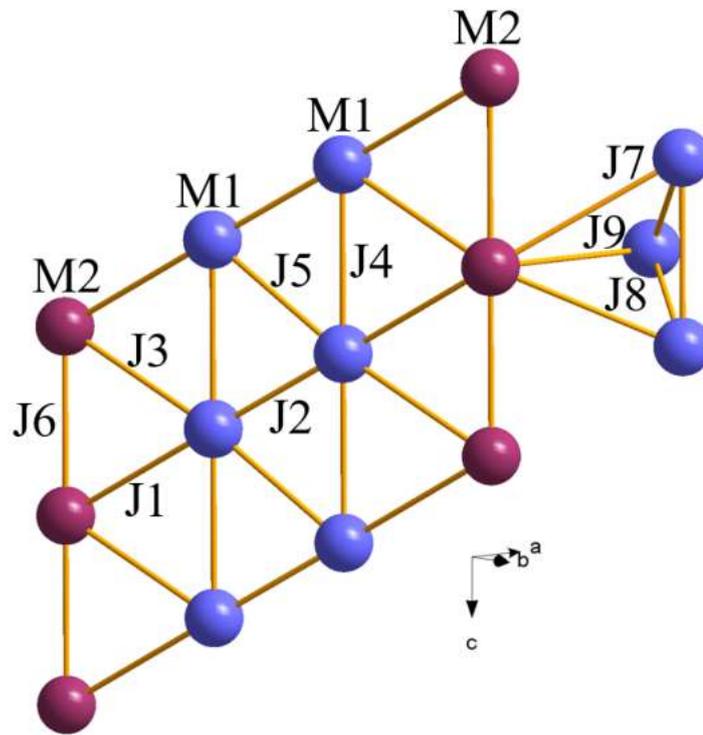


Рисунок 4.12 — Возможная топология обменных магнитных взаимодействий в $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$). Обменные интегралы J1-J7 описывают взаимодействия между ионами, принадлежащими одной ленте. J7, J8, J9 — между ионами, принадлежащими соседним лентам.

(J7, J8, J9), поддерживаемыми магнитокристаллической анизотропией, а также косвенной обменной связью через $(\text{VO}_3)^{3-}$ анионы. Взаимодействия J7, J8, J9 ≈ -1 К гораздо слабее взаимодействий внутри ленты, но если последние фрустрированы, то первые могут вызвать появление магнитного порядка при низких температурах. Диамагнитное замещение в позиции M2 в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ приведет к эффективному уменьшению числа таких обменных связей. Экспериментально это проявляется в понижении температуры антиферромагнитного перехода: $T_N = 16, 14, 13$ К для $x = 0.5, 0.6, 0.7$, соответственно. Наблюдение в твердых растворах спин-ориентационных переходов подобных Mn_2VO_4 указывает на трансформацию антиферромагнитной подсистемы во внешнем поле и подразумевает, что антиферромагнитное расположение магнитных моментов Mn^{3+} сохраняется.

4.2 Общие особенности кристаллических структур и катионного распределения в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$, $n=2$ ($x = 0.8, 0.9, 1.0$). Магнитные и термодинамические свойства.

Как отмечалось ранее, с увеличением содержания магния в системе $\text{Mg-Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (формула 3.1) происходит переход от структурного типа варвикит к структурным типам ортопинакиолит (пр. 10, 11, 13) и халсит (пр. 12). Для проведения структурных и магнитных исследований были отобраны монокристаллы проб 12 и 13. Кристаллическая структура решена в деталях. Данные о кристаллической структуре и параметры уточнения приведены в Таблице 4.3. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений указаны в Таблицах Б.6, Б.7. Химические формулы соединений, полученные в результате уточнения методом рентгеновской дифракции: $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$, что соответствует $x = 0.8$ и 0.9 в представлении общей формулы $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$.

Оксиборат $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ изоструктурен минералу ортопинакиолит [180–182; 184] и кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа $Pbam(55)$, тогда как соединение $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ обладает кристаллической структурой халсита [185; 186; 220–222] и кристаллизуется в моноклинной симметрии, пространственная группа $P2/m(10)$. Рентгеноструктурное исследование поликристаллического образца Mg_2MnVO_5 показало, что соединение кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа $Pbam(55)$ и обладает структурой людвигита ($R_w=2.13\%$, $S=1.7025$). Параметры элементарной ячейки: $a = 9.1944(6) \text{ \AA}$, $b = 12.4751(7) \text{ \AA}$, $c = 2.99885(17) \text{ \AA}$, $V = 343.97(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ близки к полученным ранее в работе [61]. Среди параметров элементарной ячейки выделяется параметр $\sim 3 \text{ \AA}$ (Таблица 4.3), на основании чего исследуемые соединения можно отнести к семейству боратов «обойного типа 3 \AA » (3 \AA fiber axis wallpaper structures), описанному Муром и Араки (1974) [179]. В этих кристаллических структурах основные мотивы (ленты и стенки различной формы), состоящие из октаэдров, сопряженных общими ребрами, распространяются вдоль короткого кристаллографического направления $\sim 3 \text{ \AA}$.

На Рисунке 4.13 приведена концентрационная зависимость короткого кристаллографического параметра для соединений $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$ $x = 0.0$

Таблица 4.3 — Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры оксиборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$).

x	$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$	$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$
	OP	H
	0.8	0.9
T, K	296	
Пр. гр.	$Pbam(55)$	$P2/m(10)$
z	4	1
$a, \text{Å}$	18.3332(14)	5.3266(4)
$b, \text{Å}$	12.5173(10)	3.0180(2)
$c, \text{Å}$	3.0385(2)	10.8743(7)
$\beta, ^\circ$	—	95.274(2)
$V, \text{Å}^3$	697.28(9)	174.1(4)
$D_x, \text{Mg/m}^3$	3.922	3.416
μ, mm^{-1}	5.266	2.403
$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ Å}$		
Измеренные рефлексы	13566	3572
Независимые рефлексы	1886	947
Рефлексы с $I > 2\sigma(I)$	1083	748
R_{int}	0.0499	0.0512
$2\theta_{max}, ^\circ$	71.99	72.27
h	-30 \rightarrow 30	-8 \rightarrow 8
k	-20 \rightarrow 20	-5 \rightarrow 5
l	-5 \rightarrow 5	-17 \rightarrow 17
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0703	0.0508
$wR(F^2)$	0.2609	0.1467
S	1.089	1.071

– 0.8 ($n = 1$) и $x = 0.8, 0.9, 1.0$ ($n = 2$), полученных в настоящей работе. Можно выделить две области линейных зависимостей, соответствующие $n = 1$ и 2. Для концентраций $x \geq 0.8$ линейная зависимость имеет заметно больший угол наклона, отражая склонность соединений $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9, 1$) к формированию каркасных кристаллических структур. Как видно из Рисунка 4.1 кристаллические структуры ортопинакиолита, халсита и людвигита можно представить в виде слоев кислородных октаэдров, расположенных в плоскости bc , которые соединяются друг с другом вдоль a -оси посредством бор-кислородных треугольников и октаэдрических позиций в межслоевом пространстве. Для людвигитов установлено, что параметр решетки $\sim 3 \text{ Å}$ линейно

зависит от ионного радиуса металлического иона, заполняющего позицию, соседствующую с бором и располагающуюся в межслоевом пространстве [144]. Вместе с тем, невозможно выделить такие плоскости в кристаллической структуре варвикита.

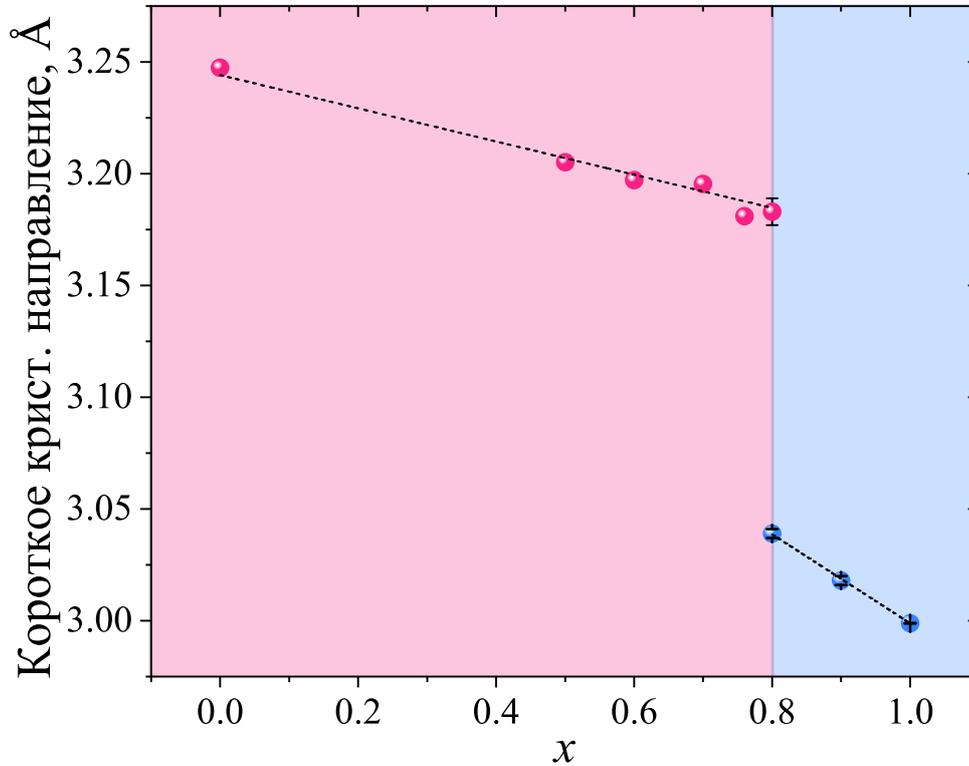


Рисунок 4.13 — Зависимость параметра $\sim 3 \text{ \AA}$ от концентрации ионов Mg в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_3\text{O}_n$ ($n = 1$ (розовая область) и 2 (голубая область)).

Пунктиром показаны линейные аппроксимации.

Катионы занимают несколько неэквивалентных кристаллографических позиций (Таблица 4.4). Часть позиций занята смесью ионов магния и марганца. Упорядоченное распределение катионов вызывает увеличение числа неэквивалентных позиций и, соответственно, кратное увеличение параметров решетки. Данный эффект наблюдается на примере ортопинакиолита, который, обладая одной той же группой симметрии, что и людвигит ($Pbam(55)$), имеет семь неэквивалентных позиций вместо четырех.

Чтобы унифицировать описание сложных кристаллических структур данного ряда соединений, были выделены основные структурные элементы и общие структурные комплексы. Во всех исследуемых структурах имеются нечетные катионные позиции (M1, M3, M5, M7), занятые преимущественно ионами одного сорта. По аналогии с людвигитами, ионы Mg предпочитают занимать позиции M1, M3 и M7, концентрация этих ионов монотонно растет в ряду $x = 0.8, 0.9,$

Таблица 4.4 — Факторы заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций в $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x = 0.8, 0.9, 1$). Нумерация атомов присвоена на основе структуры людвигита для унификации представлений кристаллических структур.

Ортопинакиолит		Халсит		Людвигит	
$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$		$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$		Mg_2MnVO_5 [61]	
Поз.	Засел.	Поз.	Засел.	Поз.	Засел.
M1(4g)	0.63Mg+0.37Mn	M1(2e)	0.71Mg+0.29Mn	M1(2b)	0.86Mg+0.14Mn
M2(4h)	0.34Mg+0.66Mn	M2(2m)	0.60Mg+0.40Mn	M2(2c)	0.65Mg+0.35Mn
M3(4g)	0.70Mg+0.30Mn	M3(2n)	0.80Mg+0.20Mn	M3(4h)	0.90Mg+0.10Mn
M4(2d)	0.92Mg+0.08Mn	M4(2m)	0.58Mg+0.42Mn	M4(4g)	0.27Mg+0.73Mn
M5(2b)	Mn	M5(1a)	0.09Mg+0.91Mn		
M6(4h)	0.31Mg+0.69Mn				
M7(4g)	0.79Mg+0.21Mn				

1.0. Соединяясь через вершинный атом кислорода с углом связи $Me-O-Me \approx 120^\circ$, октаэдры M1O_6 , M3O_6 и M7O_6 формируют триады M3-M1-M3 (людвигит, халсит) и M7-M1-M3 (ортопинакиолит) с наибольшим межионным расстоянием (Таблица 4.4). Позиция M5 занята исключительно ионами Mn^{3+} . Таким образом металлические ионы в нечетных позициях формируют катионный комплекс с высокой степенью порядка.

Напротив, четные металлические позиции (M2, M4, M6) характеризуются высокой степенью катионного беспорядка и заняты смесью ионов магния и марганца. Ряды из N октаэдров, где $N = 3, 5, \dots, \infty$, соединенные общим ребром, объединяются в стенки, распространяющиеся вдоль короткого параметра (Рисунок 4.1). В людвигите Mg_2MnVO_5 стенка состоит из триад M4-M2-M4 ($N = 3$), в ортопинакиолите — это пентада M6-M2-M4-M2-M6 ($N = 5$). В полиморфном людвигите такеучиите $\text{Mg}_{1.71}\text{Mn}_{1.29}\text{VO}_5$ [223], данный структурный комплекс представлен стенкой из семи октаэдров ($N = 7$) и сформирован гептадой M8-M6-M4-M2-M4-M6-M8 и, наконец, в халсите последовательно соединенные октаэдрические позиции M2 и M4 формируют бесконечную стенку ($N = \infty$). Внутри стенки металлические ионы разделены наименьшим межионным рас-

стоянием, которое варьируется от 2.4484(45) Å до 2.8782(45) Å, в зависимости от кристаллической структуры, но всегда меньше 3 Å (Таблица 4.5).

Согласно расчетам методом BVS, валентное состояние ионов марганца в четных кристаллографических позициях нецелочисленное (дробное) и близко к $Mn^{2.5+}$ (Таблица Б.8). С уменьшением содержания магния и, соответственно, с увеличением концентрации ионов марганца, доля таких смешанно-валентных состояний прогрессивно растет. На Рисунке 4.14 (верхняя вставка) показана зависимость фактора заполнения позиции M2 ионами марганца со смешанной валентностью, дополненная данными для такеучиита $Mg_{1.71}Mn_{1.29}VO_5$ [223]. Видно, что 40% ионов марганца находятся в смешанно-валентном состоянии в халсите и 66% в ортопинакиолите. Это же соотношение составляет 42% (позиция M4) и 69% (позиция M6), для ортопинакиолита и халсита, соответственно. Опираясь на результаты анализа, можно ожидать появления смешанно-валентных состояний в людвигите Mn_3VO_5 при условии полного замещения ионов Mg^{2+} ионами Mn^{2+} .

Таблица 4.5 — Межионные расстояния в катионно-упорядоченных (нечетные позиции) и неупорядоченных (четные позиции) структурных комплексах в Mg_2MnVO_5 [61], $Mg_{1.8}Mn_{1.2}VO_5$, $Mg_{1.6}Mn_{1.4}VO_5$

	В нечетных позициях		В четных позициях
	$d_{M3-M1-M3}$, Å	$d_{M5-M1-M5}$, Å	$d_{(M6-)M4-M2-M4(-M6)}$, Å
$Mg_{1.6}Mn_{1.4}VO_5$	3.4952(22) N=3 (триада)	3.0811(13)	2.7321(32)-2.66664(30) N=5 (пентада)
$Mg_{1.8}Mn_{1.2}VO_5$	3.4810(12) N=3 (триада)	3.0611(2)	2.655(45)-2.675(45) N=∞ (бесконечная стенка)
Mg_2MnVO_5	3.4993(14) N=3 (триада)		2.7863(11)-2.7863(11) N=3 (триада)

В боратах со структурой ортопинакиолита и халсита сильное электрон-фононное взаимодействие обнаруживается через присутствие катионно-упорядоченной нечетной позиции M5, занятой исключительно ионами Mn^{3+} , а также проявляется в изменении локальной симметрии других координационных октаэдров, частично занятых ионами Mn^{3+} . Чем выше концентрация таких ионов в позиции, тем ниже симметрия октаэдра. Экспериментально это проявляется в значительном аксиальном удлинении октаэдра $Mn^{3+}O_6$ и увеличении среднего

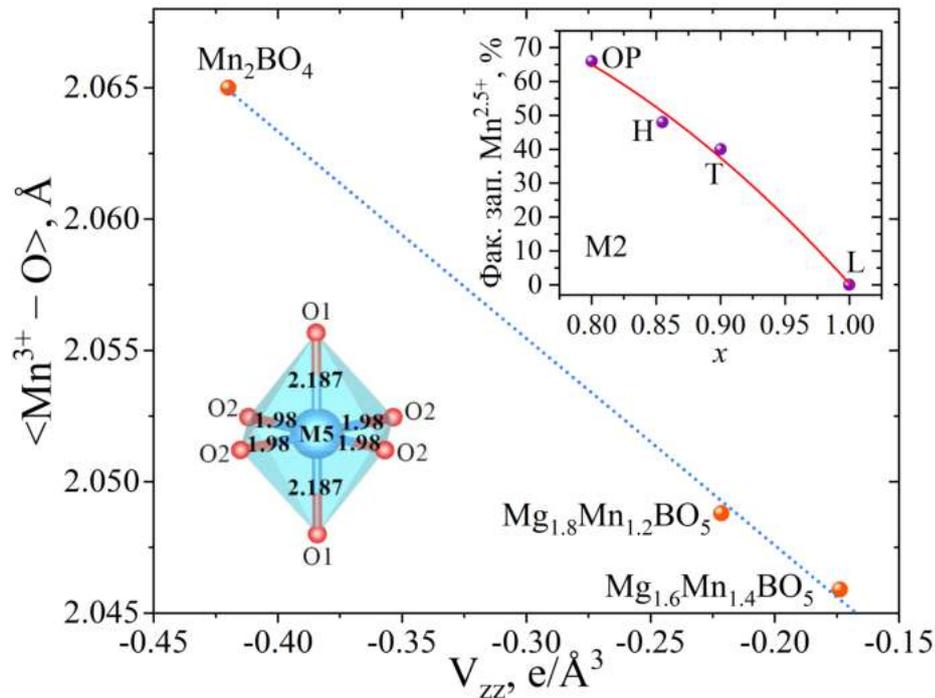


Рисунок 4.14 — Зависимость среднего межионного расстояния $\langle \text{Mn}^{3+} - \text{O} \rangle$ в октаэдрах M1O_6 в Mn_2BO_4 [73], M5O_6 в $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ и M4O_6 в Mg_2MnBO_5 [61] от величины главной компоненты тензора ГЭП. На нижней вставке показано октаэдрическое окружение иона Mn^{3+} в позиции М5 в халсите $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$. Аксиальное удлинение октаэдра возникает вдоль связей М5-О1. Сплошная линия – линейная экстраполяция. На верхней вставке: концентрационная зависимость фактора заполнения позиции М2 ионами марганца со смешанной валентностью.

межионного расстояния $\langle \text{Mn}^{3+} - \text{O} \rangle$, что коррелирует с отрицательной величиной главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) V_{zz} (Рисунок 4.14, Таблица Б.9). Позиция М5 в халсите и ортопинакиолите является аналогом позиций М1 в варвикитах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$) как по части катионного распределения, так и по части октаэдрических искажений.

Кислородные октаэдры M1O_6 , M3O_6 и M7O_6 , преимущественно занятые ионами Mg, аксиально сжаты и показывают наибольшую регулярность (положительная величина V_{zz}), что согласуется с присутствием в них ионов Mn^{2+} (d^5), обладающих малой одно-ионной анизотропией. Локальная октаэдрическая симметрия в четных позициях (М2, М4, М6) значительно ниже. Это вызвано тем, что наряду с ионами Mn^{2+} , эти узлы заняты ионами Mn^{3+} , вызывающими искажение координационного октаэдра.

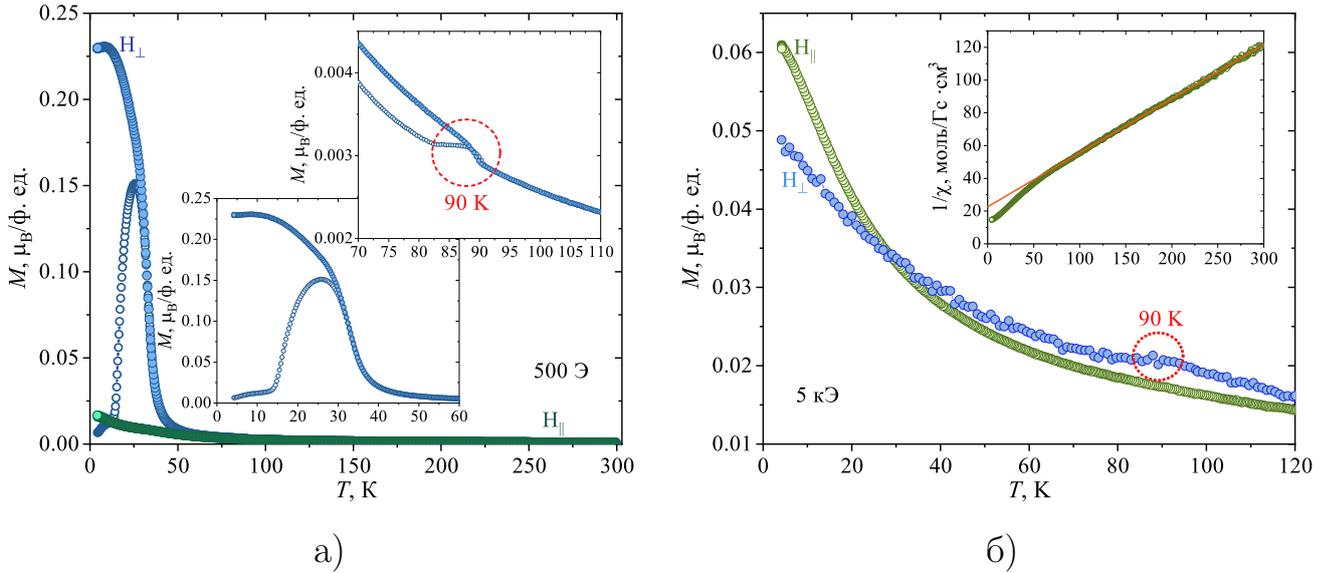


Рисунок 4.15 — Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ (а) и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ (б) в полях $H = 500 \text{ Э}$ и 5 кЭ , соответственно. H_{\parallel} и H_{\perp} соответствуют ориентации внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно плоскости иголки и пластины, соответственно. Заполненные и пустые символы обозначают режимы измерения FC и ZFC. Вставка справа: обратная магнитная восприимчивость, прямая линия – аппроксимация законом Кюри-Вейсса. Вставки слева: области магнитных переходов в увеличенном масштабе.

Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ показаны на Рисунке 4.15 (а, б)).

Таблица 4.6 — Магнитные параметры для соединений в ряду ортопинакиолит – халсит – людвигит. Экспериментальное и теоретическое значение эффективного магнитного момента обозначены как μ_{eff}^{exp} и μ_{eff}^{th} , соответственно. Для Mg_2MnVO_5 представлены данные усреднённые по всем направлениям (поликристалл).

Соединение	θ , К		μ_{eff}^{exp} , $\mu_B/\text{ф. ед.}$		μ_{eff}^{th} , $\mu_B/\text{ф. ед.}$
	$H \parallel c$	$H \perp c$	$H \parallel c$	$H \perp c$	
$\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$	-51	-53	5.53	5.52	6.16
$\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$	-68	-49	4.93	4.84	5.57
Mg_2MnVO_5		-19		3.99	4.89

Оксиборат $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ со структурой ортопинакиолита демонстрирует выраженную магнитную анизотропию, свойственную людвигитам [43]. При низких температурах магнитный момент вдоль оси иголки, которая совпада-

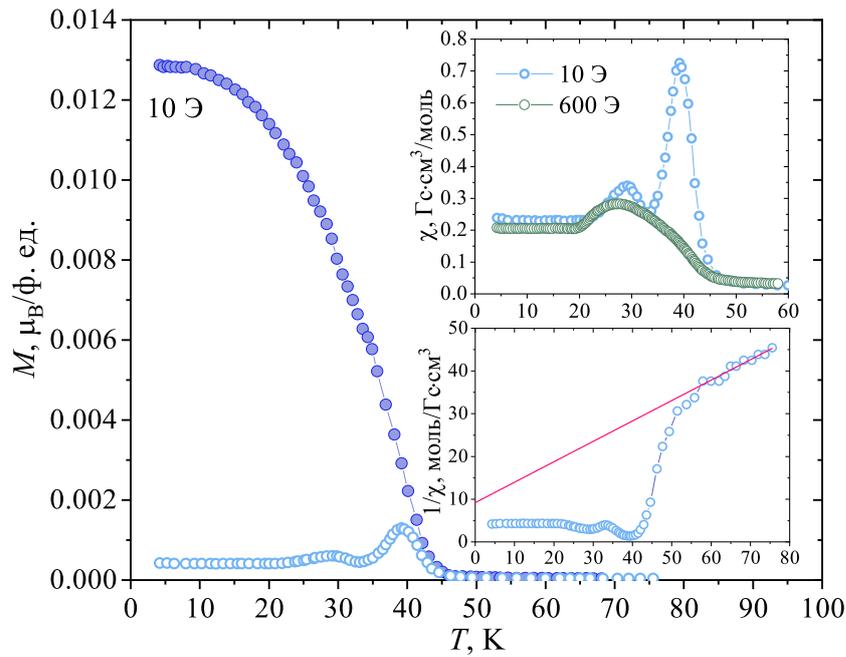


Рисунок 4.16 — Температурные зависимости намагниченности Mg_2MnVO_5 в поле $H = 10$ Э. Заполненные и пустые символы обозначают режимы измерения при охлаждении в поле (FC) и без него (ZFC). Верхняя вставка: зависимости магнитной восприимчивости от температуры, измеренные в полях 10 Э и 600 Э. Нижняя вставка: обратная магнитная восприимчивость как функция температуры, прямая линия – аппроксимация законом Кюри-Вейсса.

ет с кристаллографическим направлением c (H_{\parallel}) на порядок меньше, чем в плоскости ab (H_{\perp}) (Рисунок 4.15 а)). По мере уменьшения температуры соединение испытывает несколько магнитных переходов, связанных трансформацией магнитной подсистемы. В поле $H = 500$ Э намагниченность показывает слабоинтенсивный максимум при $T_1 = 90$ К, за которым следует резкий рост магнитного момента вблизи $T_2 = 33$ К (вставки к Рисунку 4.15 а)). Ниже этой температуры наблюдается дивергенция кривых намагничивания, измеренных в режимах FC и ZFC. Наконец, при температуре $T_3 = 7.5$ К обе кривые демонстрируют аномальное увеличение магнитного момента. С ростом напряженности магнитного поля, интенсивность перехода при T_2 быстро возрастает и приводит к тому, что в поле $H = 5$ кЭ антиферромагнитный переход при T_1 становится неразличим на фоне растущего ферромагнитного вклада. Заметим, что аномалии намагниченности четко идентифицируются при измерениях перпендикулярно иголке и практически невидны вдоль иголки. В парамагнитной области анизотропия магнитной восприимчивости мала. В ортопинакиолите корреляции ближнего порядка сохраняются вплоть до температур 200 К и проявляются в

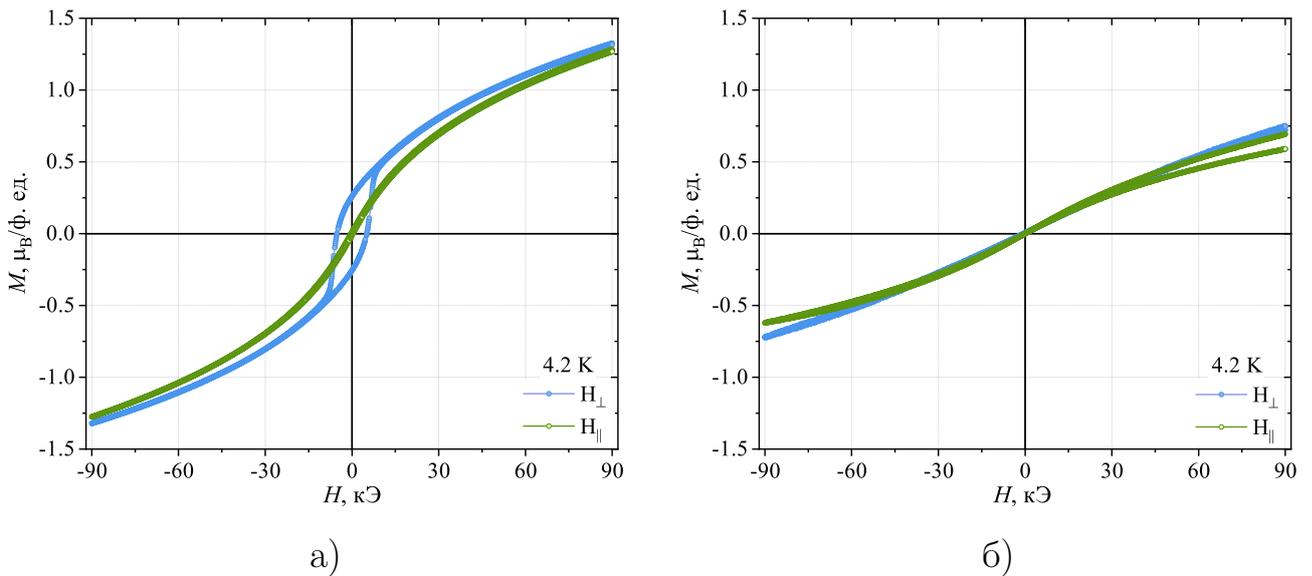


Рисунок 4.17 — Изотермы намагниченности для систем ортопинакиолит $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ (а) и халсит $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ (б), полученные при температуре 4.2 К в двух направлениях внешнего магнитного поля

значительном отклонении обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от закона Кюри-Вейсса. Обработка высокотемпературной части магнитной восприимчивости ($200 < T < 300$ К) дает параметры магнитной подсистемы, приведенные в Таблице 4.6.

Следует отметить, что в магнитном поле $H = 500$ Э сигнал от $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ слаб и сильно зашумлен. По этой причине, измерения выполнены в поле 5 кЭ (Рисунок 4.15 б)). Соединение демонстрирует умеренную магнитную анизотропию. Вблизи $T_1 = 90$ К на кривой намагничивания, измеренной перпендикулярно пластине (H_{\perp}), наблюдается аномалия в виде слабоинтенсивного максимума. Если внешнее поле направлено параллельно плоскости пластинки (H_{\parallel}), намагниченность монотонно растет и при $T = 30$ К становится больше таковой в перпендикулярном направлении. Это может быть признаком переориентации спиновой подсистемы, индуцированной как температурой, так и внешним полем. В широком интервале температур ($70 < T < 300$ К), обратная магнитная восприимчивость $1/\chi$ монокристалла $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ подчиняется закону Кюри-Вейсса (вставка к Рисунку 4.15 б)). Результаты подгонки приведены в Таблице 4.6.

Измерения намагниченности поликристаллического образца Mg_2MnVO_5 показали, что в слабом магнитном поле ($H = 10$ Э) при температурах ниже 45 К происходит резкий рост магнитного момента, сопровождаемый дивергенцией FC и ZFC кривых намагничивания (Рисунок 4.16). При последующем

охлаждении FC намагниченность монотонно растет, ZFC намагниченность показывает два отчетливых максимума при $T_1 = 40$ и $T_2 = 29$ К в (верхняя вставка к Рисунку 4.16). Под действием внешнего поля 600 Э положение и интенсивность низкотемпературного перехода резко возрастает, а сам переход слегка смещается в область малых температур ($T_2 = 27$ К для $H = 600$ Э), интенсивность перехода при T_1 меняется слабо и его положение не зависит от напряжённости внешнего поля (вставка к Рисунку 4.16). Таким образом, магнитное поведение Mg_2MnVO_5 обнаруживает общие особенности с ортопинакиолитом $Mg_{1.6}Mn_{1.4}VO_5$ и другими людвигитами (например, $Co_{2.5}Ge_{0.5}VO_5$ [44], Co_2FeVO_5 [224], Ni_2CrVO_5 [235]). По аналогии с ними, переход при T_1 можно связать с установлением дальнего ферри- или антиферромагнитного порядка, тогда как аномалия при T_2 , предположительно, связана со спин-ориентационным переходом. В результате появляется нескомпенсированный магнитный момент, величина которого в Mg_2MnVO_5 составляет $\sim 0.05 \mu_B/\text{f.u.}$ при $T = 4.2$ К в поле 600 Э. Обработка обратной магнитной восприимчивости при температурах $T > 60$ К законом Кюри-Вейсса (нижняя вставка к Рисунку 4.16, формула 2.5), дает параметры магнитной подсистемы, отраженные в Таблице 4.6. Полученная величина магнитного момента $\mu_{eff} = 3.99 \mu_B/\text{ф.ед.}$ сильно занижена по сравнению с ожидаемой ($4.89 \mu_B/\text{ф.ед.}$), что может быть следствием недостаточно точной обработки данных ввиду ограничения температурного интервала измерений.

Ряд важных выводов следует из анализа полученных результатов. Во всех исследуемых оксиборатах наблюдается серия магнитных аномалий, связанных с трансформацией магнитных подсистем. Отрицательная температура θ указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. С ростом концентрации магния наблюдается уменьшение величины эффективного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, что находится в согласии с ожидаемым поведением μ_{eff}^{th} в ряду ортопинакиолит – халсит – людвигит, $0.8 < x < 1.0$ (формула 2.6). Экспериментальные значения магнитных моментов слегка занижены по сравнению с ожидаемыми. Декремент можно объяснить как сохранением некоторой степени ближнего порядка, который может быть стабилизирован в условиях катионного разупорядочения, так и вкладом возбужденных состояний ввиду пониженной симметрии октаэдров, занятых магнитными ионами.

На Рисунке 4.17 приведены изотермы намагниченности монокристаллов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$) со структурой ортопинакиолита и халсита, измеренные при температуре 4.2 К. Магнитные моменты, измеренные в поле 90 кЭ, далеки от насыщения и равны 0.7 и 1.3 $\mu_B/\text{f.u.}$, соответственно, что значительно меньше ожидаемой величины момента насыщения $M_s = g(x \cdot S_{\text{Mn}^{2+}} + S_{\text{Mn}^{3+}}) = 5$ и 6 $\mu_B/\text{ф.ед.}$, для $x = 0.8$ и 0.9, соответственно. При намагничивании монокристалла $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ перпендикулярно оси иголки, кривая $M(H)$ представляет петлю гистерезиса с величиной коэрцитивного поля $H_C = 5$ кЭ и остаточной намагниченностью 0.23 $\mu_B/\text{ф.ед.}$ (Рисунок 4.17 а)). Циклы намагничивания монокристалла $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ представляют собой разомкнутые петли, что является признаком сильной зависимости от магнитной предыстории (Рисунок 4.17 б)). Отсутствие эффектов магнитного гистерезиса и нелинейное поведение намагниченности может свидетельствовать о том, что магнитное состояние при низких температурах формируется под влиянием ближнего магнитного порядка. При этом кристаллографическая анизотропия мала, находясь в согласии с данными температурных измерений.

Фазовый характер магнитных переходов в оксиборатах $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ был подтвержден путем измерения температурных зависимостей теплоемкости (Рисунок 4.18). Для обоих составов обнаруживается ряд аномалий: вблизи 90 К (T_1), в интервале $T = 30 - 40$ К (T_2) и при низких температурах $T = 6 - 8$ К (T_3). В халсите ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) магнитный переход при $T_1 = 90$ К обнаруживается в виде хорошо определенной аномалии λ -типа (Рисунок 4.18 б)). В магнитном поле 90 кЭ интенсивность аномалии уменьшается, а сама аномалия смещается в область меньших температур, что может быть вызвано подавлением антиферромагнитных корреляций внешним полем. Заметный излом на кривой $C_p/T(T)$ вблизи $T_2 = 44$ К указывает на возможный магнитный переход, который, тем не менее, явно не наблюдается в магнитных измерениях вдоль и перпендикулярно пластине кристалла (Рисунок 4.15 а)). В отличие от него, оксиборат $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ со структурой ортопинакиолита демонстрирует выраженную аномалию λ -типа при $T_2 = 33$ К, которая совпадает с началом магнитного перехода в направлении H_\perp (Рисунок 4.15). Наконец, при $T_3 = 8$ К ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$) и 6 К ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) в обоих кристаллах имеет место куполообразная аномалия теплоемкости, интенсивность которой сильно подавляется внешним магнитным полем.

Решеточный вклад в теплоемкость был обработан с использованием модели Дебая-Эйнштейна (формула 2.7) и показан на вставках к Рисунку 4.18. Подобный подход был использован при анализе теплоемкости варвикитов Mn_2VO_4 [73], $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ [117] и людвигитов $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ [44], Co_3VO_5 [144], Ni_2CrVO_5 [235]. Подобно людвигитам, в исследуемых оксиборатах термодинамический предел решеточного вклада в теплоемкость равен $C_p = 224.37$ Дж/моль · К. Экспериментально только 70% этой величины достигается при комнатной температуре. Величины температуры Дебая $T_D = 551 \pm 20$ К ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$) и 564 ± 20 К ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) близки к полученным ранее значениям для людвигитов Co_3VO_5 [144], $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ [44] и Ni_2CrVO_5 в данной работе.

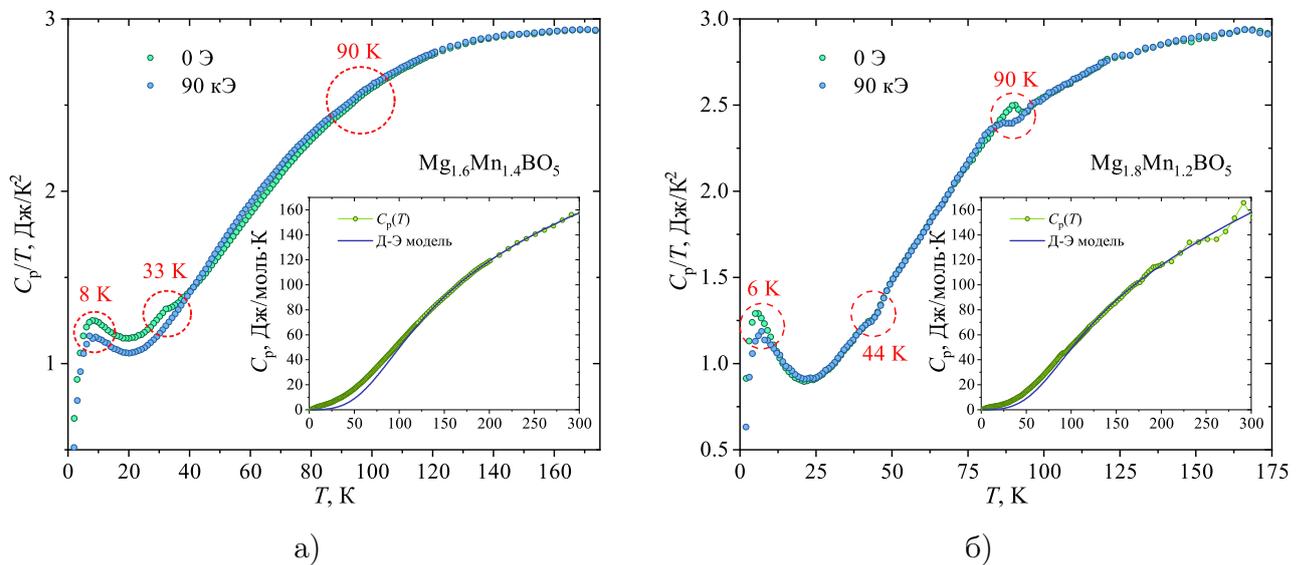


Рисунок 4.18 — Температурные зависимости молярной теплоемкости для оксиборатов $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ со структурой ортопинакиолита (а) и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ со структурой халсита (б) в нулевом магнитном поле и в поле 90 кЭ. На вставках к рисункам приведены температурные зависимости молярной теплоемкости, аппроксимированные используя приближение Дебая-Эйнштейна

Учитывая тот факт, что исследуемые кристаллические структуры содержат несколько неэквивалентных кристаллографических позиций, в разной степени заполненных магнитными ионами, магнитные структуры данных соединений должны содержать несколько магнитных подрешеток с различными значениями магнитных моментов и температурными зависимостями парциальных функций намагниченности. Топология обменных взаимодействий будет определяться силой и знаком парных взаимодействий, которые, как следует

из анализа магнитной восприимчивости, носят преимущественно антиферромагнитный характер. Величина намагниченности при низких температурах находится в согласии с данным предположением, свидетельствуя о том, что расположение магнитных моментов в целом антиферромагнитное. Разница в температурных зависимостях неэквивалентных парциальных функций намагничивания приводит к появлению некомпенсированного магнитного момента и нетривиальной форме намагниченности, показывающей широкие максимумы и изломы. Наблюдаемые магнитные аномалии, вероятно, связаны с упорядочением нескольких магнитных подрешеток и эффектами замерзания магнитных моментов при низких температурах.

Общая особенность исследуемых соединений - это наличие высокотемпературного магнитного перехода при T_1 , который является фазовым переходом второго рода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу. С ростом уменьшением концентрации магния, в структурном ряду ортопинакиолит - халсит - людвибит, температура этого перехода резко возрастает: $T_1 = 90$ К для $Mg_{1.6}Mn_{1.4}VO_5$ и $Mg_{1.8}Mn_{1.2}VO_5$ и 40 К для Mg_2MnVO_5 . Увеличение температуры фазового перехода в ортопинакиолите и халсите может быть связано с наличием в их структурах катионноупорядоченной позиции М5, занятой исключительно ионами Mn^{3+} , в результате чего ожидается понижение степени фрустрирующих обменных взаимодействий. В то время, как в людвибите каждая кристаллографическая позиция заполнена смесью ионов магния и марганца, и является структурно-неупорядоченной. Возможно также, что размер стенки N, построенной на четных позициях М2, М4, М6, играет важную роль в формировании дальнего магнитного порядка.

4.3 Выводы к Главе 4

Методами рентгеновской дифракции установлено, что с ростом концентрации магния в системе $(Mn_{1-x}Mg_x)_nMnVO_3O_n$ происходит переход от структурного типа варвикит ($n = 1$) к структурным типам ортопинакиолит - халсит - людвибит ($n = 2$). В твердых растворах $(Mn_{1-x}Mg_x)MnVO_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) со структурой варвикита имеет место избирательное замещение $Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ в кристаллографической позиции М2. Распределение катионов

носит упорядоченный характер и впервые наблюдается в гетерометаллических варвикитах. Причиной необычного катионного распределения, вероятно, является сильное электрон-фононное взаимодействие, вызванное присутствием иона Mn^{3+} в позиции М1 и унаследованное от Mn_2VO_4 . Измерения магнитных свойств и теплоемкости показали, что твердые растворы $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ испытывают переход в антиферромагнитно упорядоченную фазу при $T_N = 26, 16, 14$ и 13 К для $x = 0.0, 0.5, 0.6$ и 0.7 , соответственно. При низких температурах полевые зависимости намагниченности демонстрируют ряд особенностей, связанных с трансформацией антиферромагнитной подсистемы в магнитном поле (спин-флоп переходы).

Кристаллические структуры ортопинакиолита ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$), халсита ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) и людвигита (Mg_2MnVO_5) можно представить в виде двух структурных комплексов, построенных из октаэдров в четных и нечетных кристаллографических позициях. Первый включает катионы в позициях М1, М3, М7, которые заняты преимущественно ионами магния. Второй состоит из позиций М2, М4, М6, содержащих ионы марганца в смешанно валентном состоянии. Октаэдры в четных позициях формируют стенки разной ширины: триады в людвигите ($N = 3$), пентады в ортопинакиолите ($N = 5$) и бесконечные стенки в халсите ($N = \infty$). Стенки распространяются вдоль короткого кристаллографического направления ($\sim 3 \text{ \AA}$). В отличие от людвигита, в структурах ортопинакиолита и халсита имеется катионно-упорядоченная позиция М5, занятая исключительно ионами Mn^{3+} .

Измерения магнитных свойств и теплоемкости показали, что оксидораты в структурном ряду ортопинакиолит – халсит – людвигит демонстрируют серию магнитных переходов. Фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при $T_1 = 90$ К ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) и 40 К (Mg_2MnVO_5) и сопровождается аномалией теплоемкости λ -типа. При последующем охлаждении возникают магнитные переходы вблизи $T_2 = 33$ (ОР), 44 (Н) и 29 К (L), а также $T_3 = 8$ (ОР) и 6 К (Н), вероятно, связанные с упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток. Опираясь на структурные соображения, можно предположить, что повышение температуры магнитного фазового перехода в $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$ по сравнению с Mg_2MnVO_5 связано с возрастанием роли упорядочивающих обменных взаимодействий, стабилизированных присутствием катионно-упорядоченной позицией М5.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 4, опубликованы в работах [230; 234; 232; 236–241].

Глава 5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА Cu_2CrVO_5

5.1 Кристаллическая структура и катионное распределение в Cu_2CrVO_5

Оксиборат Cu_2CrVO_5 кристаллизуется в моноклинной симметрии, пространственная группа $P2_1/c(14)$ и обладает структурой людовигита (Рисунок 5.1). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры приведены в Таблице 5.1. Координаты атомов, параметры изотропного и анизотропного смещений, а также факторы заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций приведены в Таблице Б.10 (Приложение). Сравнение параметров элементарной ячейки монокристалла с данными для поликристаллического образца ($a = 3.05487(2) \text{ \AA}$, $b = 12.18070(8) \text{ \AA}$, $c = 9.41432(7) \text{ \AA}$, $\beta = 94.5602(4)^\circ$ [65]) показывает небольшое увеличение.

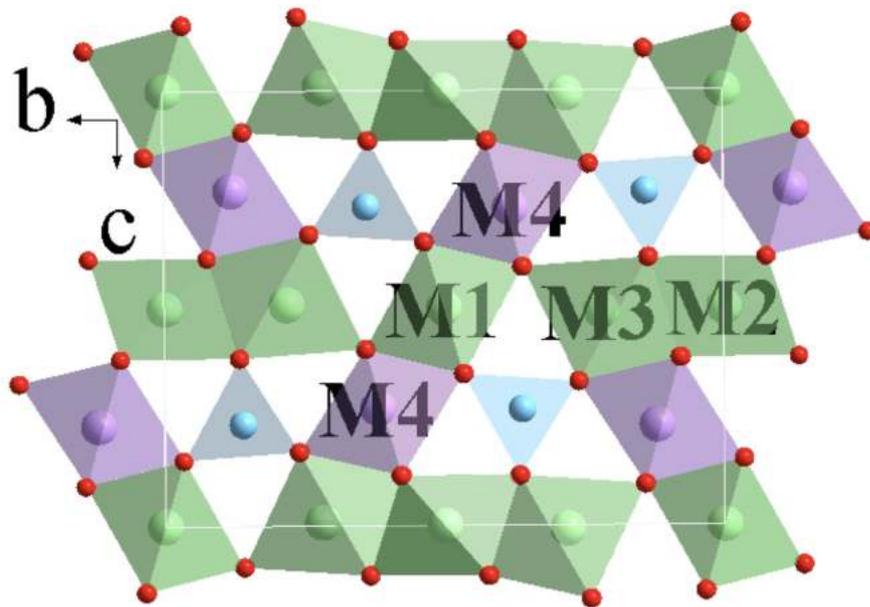


Рисунок 5.1 — Кристаллическая структура Cu_2CrVO_5 в проекции на bc -плоскость.

По результатам уточнения, в монокристалле Cu_2CrVO_5 симметрично неэквивалентные позиции M1, M2 и M3 заняты ионами Cu^{2+} , позиция M4 — ионами Cr^{3+} . Таким образом, исследуемый оксиборат демонстрирует упорядоченное распределение катионов, что отличает его от Mn- и Fe-содержащих

Таблица 5.1 — Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структуры монокристалла Cu_2CrVO_5 .

M_r	281.43
Пр. гр.	$P2_1/c$ (14)
Z	4
$a, \text{Å}$	3.0606(2)
$b, \text{Å}$	11.9982(8)
$c, \text{Å}$	9.4481(6)
β, deg	95.55(0)
$V, \text{Å}^3$	345.32(5)
$D_x, \text{g cm}^{-3}$	5.413
μ, mm^{-1}	18.196
	$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$F(000)$	528
$2\theta, ^\circ$	77.78
h	-5 \rightarrow 5
k	-20 \rightarrow 20
l	-16 \rightarrow 16
Измеренные рефлексы	7486
Независимые рефлексы	1910
Рефлексы с $I > 2\sigma(I)$	1746
соответствие по F^2	0.0851
Итоговый R	0.2618
$R1$	0.0905
$wR2$	0.2618

аналогов (Таблица 5.2). В последних в позиции M2 наблюдается конкуренция атомов. Кристаллографическая позиция M4 по-прежнему демонстрирует склонность к заполнению трехвалентными ионами. Локальное кислородное окружение ионов Cu^{2+} представлено тремя искаженными октаэдрами Cu1O_6 , Cu2O_6 , Cu3O_6 (Рисунок 5.2). В октаэдрических комплексах, координирующих атомы меди с электронной конфигурацией d^9 один электрон располагается на дважды вырожденных e_g орбиталях. Поэтому, в соответствии с теоремой Яна-Теллера, имеет место искажение геометрии и понижение симметрии комплекса: происходит удлинение аксиальных и укорочение экваториальных связей. Наблюдаемая геометрия связей в октаэдрах Cu1O_6 , Cu2O_6 , Cu3O_6 находится в полном соответствии с теоремой Яна-Теллера (4 коротких + 2 длинных связи Cu-O) (Таблица Б.11). Специфика кристаллической структуры моноклинных оксиборатов заключается в сильном искажении координационных октаэдров, проявляющейся в большой по модулю и отрицательной по знаку величине главной компоненты тензора градиента электрического поля (Таблица 5.3). Наи-

5.2 Влияние катионного распределения на магнитные свойства Cu_2CrVO_5 со структурой людвигита

В работе [65] сообщалось о том, что Cu_2CrVO_5 испытывает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 119$ К, который обнаруживается в форме максимума магнитной восприимчивости и λ -аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Ниже 80 К на кривой $\chi(T)$ виден ряд аномалий, происхождение которых остались неизученными. В настоящей диссертационной работе были проведены исследования намагниченности монокристаллических образцов Cu_2CrVO_5 в широком температурном интервале 4.2-300 К и в магнитных полях до 90 кЭ. Ввиду экстремально малого размера монокристаллов, измерения были выполнены на порошках, приготовленных путем измельчения монокристаллов в агатовой ступке. Это позволяет устранить невоспроизводимость результатов, полученных разными группами, связанную с магнитокристаллической анизотропией, присущей данному структурному типу.

На Рисунке 5.3 приведена температурная зависимость намагниченности Cu_2CrVO_5 в поле 1 кЭ. Интенсивный максимум при $T_N = 118$ К указывает на установление магнитного порядка. Ниже T_N намагниченность имеет сложную форму: плато в интервале температур $T = 50 - 80$ К и резкий спад при $T < 50$ К. В работе [65] были доложены результаты измерения магнитной восприимчивости до $T = 400$ К, которые не обнаружили спрямления зависимости в координатах $1/\chi$ от T во всем температурном интервале. В настоящей работе, аппроксимация высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса дает удовлетворительный результат лишь при достаточно высоких температурах ($T = 250 - 300$ К). При $T < 250$ К развиваются сильные антиферромагнитные корреляции, которые проявляются как отклонение вниз от линейной зависимости $\chi^{-1}(T)$. Экспериментально определённые значения температуры Вейсса $\theta = -23.3$ К и константы Кюри-Вейсса $C = 1.70$ Гс·см²/моль·К. Используя значение константы C , расчет эффективного магнитного момента на формульную единицу приводит к величине $\mu_{eff} = 3.69 \mu_B/\text{ф.ед.}$ В отличие от Mn- и Fe-содержащих аналогов (Таблица 5.4), величина эффективного магнитного момента, приходящегося на формульную единицу Cu_2CrVO_5 , сильно занижена по сравнению с $\mu_{th} = 4.72 \mu_B/\text{ф.ед.}$ в приближении спинового магнетизма для двух ионов меди и одного иона хрома. Редукция

магнитного момента, вероятно, связана с сохранением значительной части магнитных корреляций ближнего порядка. Отклонение от парамагнитного поведения может быть представлено через температурное изменение эффективного магнитного момента:

$$\mu_{eff}(T) = \left(\frac{N}{3k_B} \right)^{-1/2} \left(\frac{\partial \chi^{-1}}{\partial T} \right)^{-1/2}, \quad (5.1)$$

Полагая, что при высоких температурах $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейсса, μ_{eff} определяется числом свободных (невзаимодействующих) спинов. С понижением температуры число таких спинов уменьшается (Рисунок 5.4). Можно заключить, что при комнатной температуре тепловой энергии $k_B T$ недостаточно для того, чтобы создать ансамбль невзаимодействующих спинов в Cu_2CrVO_5 .

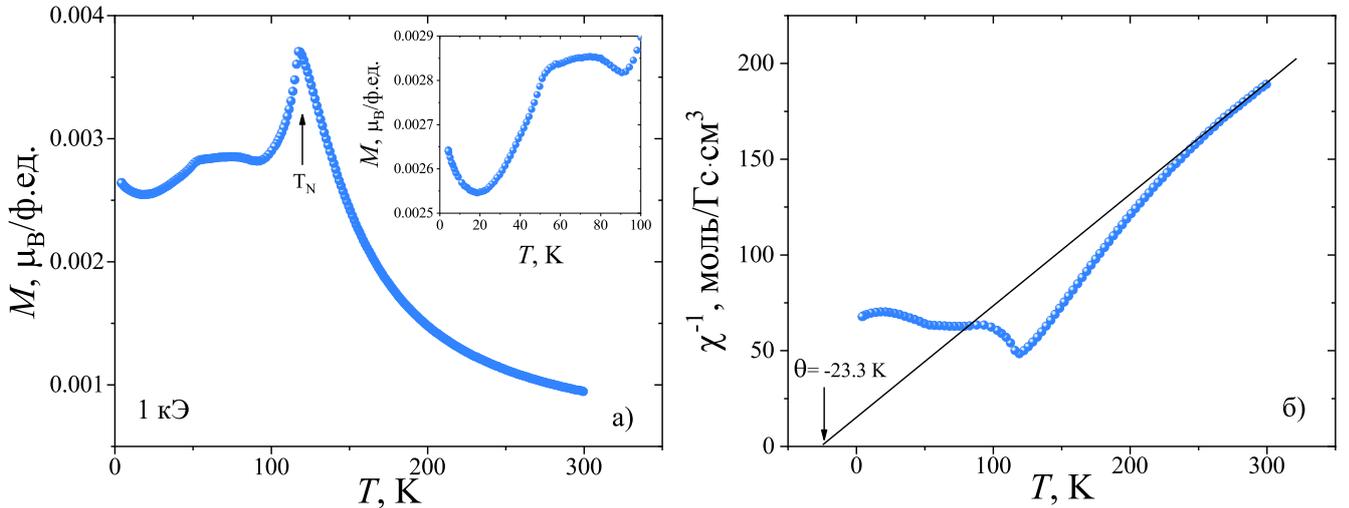


Рисунок 5.3 — Намагниченность Cu_2CrVO_5 как функция температуры в поле $H = 1$ кЭ. Стрелка указывает начало магнитного перехода. Вставка: область низкотемпературной магнитной аномалии в увеличенном масштабе. б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Прямая линия — аппроксимация законом Кюри-Вейсса. Температура Вейсса показана стрелкой.

Полевые зависимости намагниченности измеренные при $T < T_N$ приведены на Рисунке 5.5 а). В малых полях намагниченность линейно растет при всех температурах, указывая на антиферромагнитное расположение моментов. В полях $H > 60$ кЭ кривые значительно отклоняются от линейного хода, что качественно указывает на трансформацию антиферромагнитной подсистемы, вызванную магнитным полем (вставка к Рисунку 5.5 а)). Производные кривых намагничивания $\partial M / \partial H$ приведены на Рисунке 5.5 б), на которых отчетливо

Таблица 5.4 — Температуры Кюри-Вейса θ и эффективные магнитные моменты (полученные из подгонки экспериментальных зависимостей и рассчитанные теоретически) людвицитов Cu_2FeVO_5 , Cu_2MnVO_5 и Cu_2CrVO_5

Соединение	θ , К		$\mu_{eff}^{exp}, \mu_B/\text{ф.ед.}$		$\mu_{eff}^{th}, \mu_B/\text{ф.ед.}$
	$H \parallel a$	$H \perp a$	$H \parallel a$	$H \perp a$	
Cu_2FeVO_5	-397.24	-346.41	6.09	6.345	6.5
Cu_2MnVO_5	36.8	72.2	4.09	5.133	5.6
Cu_2CrVO_5		-23.34		3.69	4.72

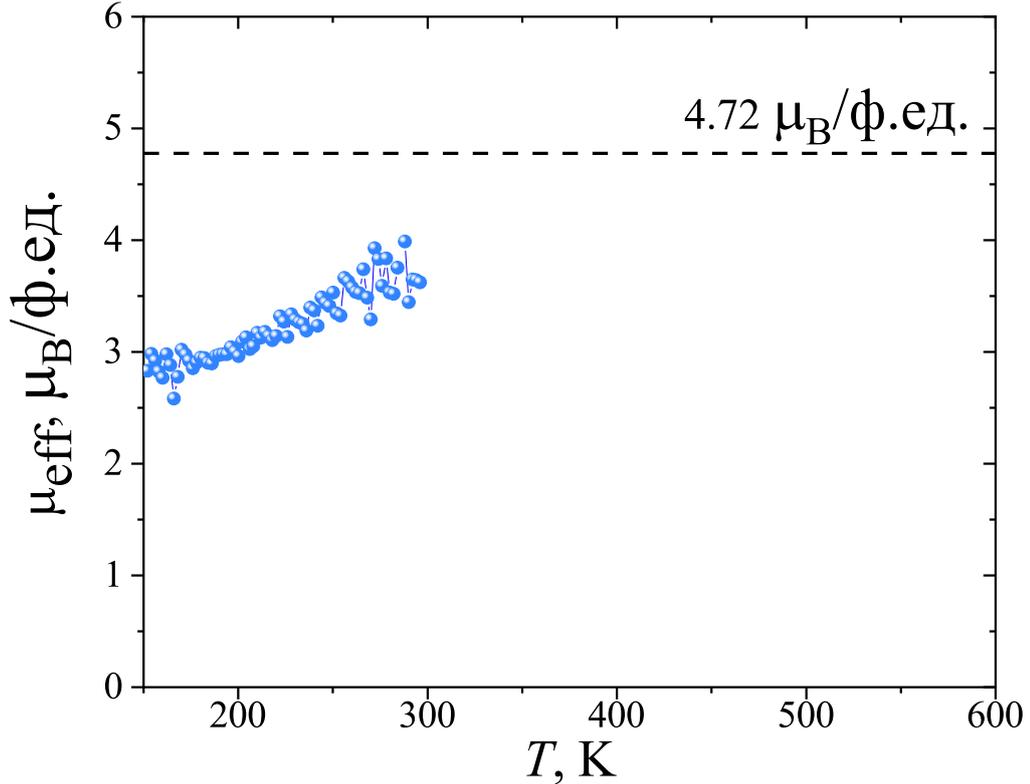


Рисунок 5.4 — Температурная зависимость эффективного магнитного момента в Cu_2CrVO_5 . Пунктиром показано теоретическое значение момента в приближении спинового магнетизма.

видны особенности, а именно изменение угла наклона при $T = 60$ К и пики при $T = 80$ и 100 К в полях $H_{SF} = 90, 76, 66$ кЭ, соответственно. Магнитная восприимчивость в полях $H > H_{SF}$ заметно больше таковой в области $H < H_{sf}$. Переход смещается с ростом температуры в область слабых полей и может быть классифицирован как спин-флоп переход. Отсутствие характерного пика на производной $\partial M/\partial H$ при низких температурах свидетельствует о том, что спин-ориентационный переход происходит в поле, превосходящем предел измерений в данной работе ($H > 90$ кЭ). Значение $M \sim 0.35 \mu_B$ при $H = 90$ кЭ указывает, что система далека от насыщения $M_{sat} = 2gS_{Cu}\mu_B + gS_{Cr}\mu_B = 5 \mu_B$.

Экстраполяция линейного сегмента кривой $M(H)$ до значения M_{sat} позволяет оценить величину обменного поля $H_{\text{ex}} \sim 10^6$ Э. Это значение далее можно использовать для оценки величины обменных взаимодействий

$$E_{\text{ex}} \approx k_B \theta \approx g S \mu_B H_{\text{ex}} \quad (5.2)$$

Температура $\theta \sim 340$ К на порядок больше величины, найденной из анализа высокотемпературной части магнитной восприимчивости, что подтверждает выводы о том, что корреляция спинов может сохраняться при высоких температурах. Хотя, в целом, поведение намагниченности напоминает спин-флоп переход в антиферромагнетике, анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности указывает на более сложное поведение в Cu_2CrVO_5 , вероятно связанное с присутствием нескольких магнитных подрешеток.

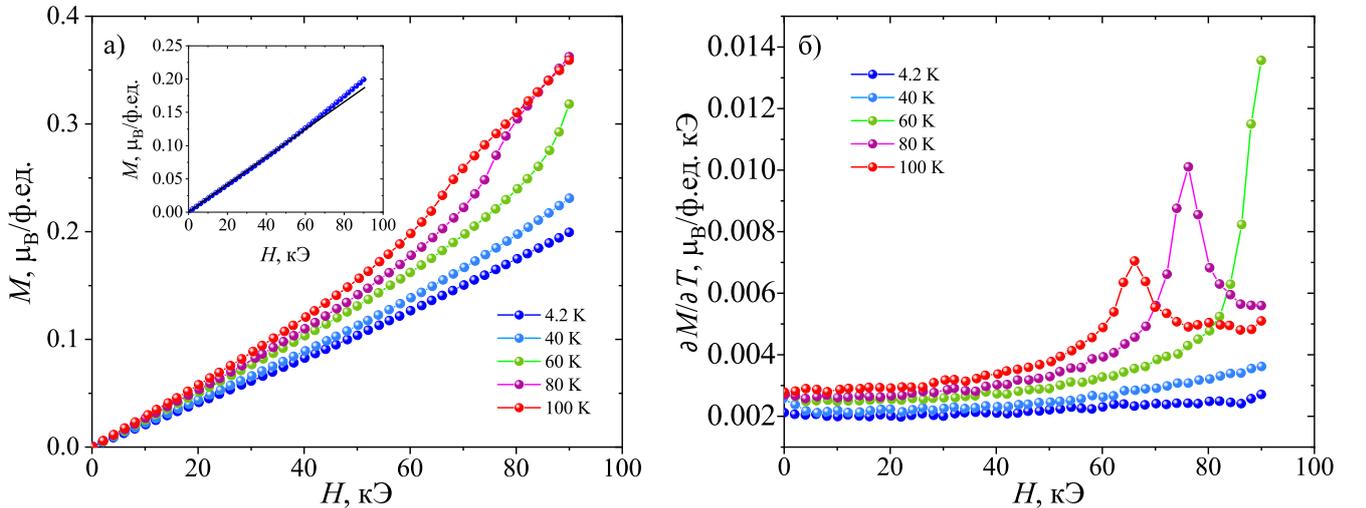


Рисунок 5.5 — а) Полевые зависимости намагниченности Cu_2CrVO_5 , измеренные в интервале температур $T = 4.2 - 100$ К. На вставке: сплошная линия - экстраполяция линейного сегмента кривой $M(H)$ при $T = 4.2$ К. б) Производные намагниченности $\partial M/\partial H$ от H .

Необычной особенностью моноклинно модифицированной структуры Cu_2CrVO_5 является то, что длинные оси октаэдров Cu_1O_6 , Cu_2O_6 , Cu_3O_6 укладываются вдоль a -оси и соединение октаэдров происходит через атомы кислорода в экваториальных плоскостях. Удлиненные октаэдры, соединенные по углу ($\text{Cu}_1\text{-O}_2\text{-Cu}_3 = 118.4^\circ$) и ребру ($\text{Cu}_2\text{-O}_4(\text{O}_5)\text{-Cu}_3 \approx 90^\circ$) в последовательности $\text{Cu}_3\text{-Cu}_1\text{-Cu}_3\text{-Cu}_2$ составляют цепочки. В отличие от ромбической решетки людовигита, где металлический ион Me^3 имеет два равноудаленных от него ближайших соседа Me^2 (например, $d(\text{Me}^2\text{-Me}^3) = 3.0515(10)$ Å в

Ni_2CrVO_5), в моноклинно искаженной решетке Cu_2CrVO_5 происходит расщепление этой связи. В Cu_2CrVO_5 два атома меди Cu_2 смещены относительно Cu_3 таким образом, что расстояние $\text{Cu}_3\text{-Cu}_2$ становится неэквивалентным, $d_1(\text{Cu}_3\text{-Cu}_2) = 2.9915(8) \text{ \AA}$ и $d_2(\text{Cu}_3\text{-Cu}_2) = 3.1521(08) \text{ \AA}$. В результате, возникает копланарное распределение атомов меди $\text{Cu}_3\text{-Cu}_2\text{-Cu}_3$, разделенных весьма коротким расстоянием (d_1). Судя по геометрии октаэдров CuO_6 магнитоактивной орбиталью является $d_{x^2-y^2}$, располагающаяся в базальной плоскости. По правилам Гуденафа – Канамори – Андерсона [207] перекрытие $d_{x^2-y^2}$ орбиталей меди с p_x , p_y орбиталями кислорода дает антиферромагнитную (180°) и ферромагнитную (90°) косвенную связь. Причем сила взаимодействия убывает с уменьшением угла связи. В Cu_2CrVO_5 можно ожидать появление ферромагнитно связанных тримеров $\text{Cu}_3\text{-Cu}_2\text{-Cu}_3$, антиферромагнитно взаимодействующих через ион Cu_1 . Используя терминологию триад, это означает, что антиферромагнитные комплексы - триады $\text{Cu}_3\text{-Cu}_1\text{-Cu}_3$ ($\sim 120^\circ$) - связываются посредством посредством ферромагнитного обмена между соседними триадами $\text{Cu}_2\text{-O}_4(\text{O}_5)\text{-Cu}_3$ ($\sim 90^\circ$).

Специфическое распределение катионов по позициям и вызванное им изменение локальной симметрии координационных октаэдров приводит к изменению топологии обменных взаимодействий в Cu_2CrVO_5 (доминирующий обмен в экваториальных плоскостях) и может индуцировать низкоразмерные эффекты, например CuO_6 магнитные цепочки. Малое межионное расстояние усиливает роль магнитных корреляций при высоких температурах. Экспериментально это проявляется в отклонении температурной зависимости $\chi(T)$ от закона Кюри-Вейсса. Очевидно, что катионное разупорядочение в позиции M2 должно вызывать ослабление обменной связи между триадами. Наоборот, упорядоченное распределение катионов, найденное в Cu_2CrVO_5 обеспечивает сильный обмен между ними, что экспериментально проявляется как увеличение температуры магнитного фазового перехода в ряду Cu_2FeVO_5 ($T_N=30$) [231], Cu_2MnVO_5 ($T_N = 92 \text{ K}$) [231], Cu_2CrVO_5 ($T_N = 120 \text{ K}$).

5.3 Выводы к Главе 5

Рентгеноструктурные исследования Cu_2CrVO_5 обнаружили упорядоченное распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям: ионы Cu^{2+} занимают позиции М1, М2, М3; ионы Cr^{3+} - позицию М4. Это приводит к изменению локальных искажений координационных октаэдров, которые приобретают сильное аксиальное удлинение. Длинные оси октаэдров укладываются вдоль a -оси, формируя цепочки октаэдров Cu_1O_6 , Cu_2O_6 , Cu_3O_6 соединенных общими атомами кислорода в экваториальной плоскости.

Магнитный переход возникает при $T_N=118$ К и проявляется резким максимумом намагниченности. В интервале $T = 50 - 80$ К на кривой $M(T)$ наблюдается ряд особенностей. Обнаружен спин-ориентационный переход на полевых зависимостях намагниченности при $T > 50$ К, который указывает на трансформацию антиферро-(ферри-)магнитной подсистемы Cu_2CrVO_5 в сильных магнитных полях.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 5, опубликованы в работе [231].

Глава 6. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni_2CrVO_5

6.1 Особенности катионного распределения в Ni_2CrVO_5

Рентгеноструктурные исследования показали, что оксиборат Ni_2CrVO_5 кристаллизуется в ромбической симметрии, пространственная группа $Pbam(55)$, и изоструктурен минералу людвигит. Параметры элементарной ячейки находятся в хорошем согласии с данными, опубликованными в работах [147; 173] (Таблица 6.1). Координаты атомов, параметры изотропного смещения и факторы заполнения неэквивалентных позиций приведены в Таблице Б.12 (Приложение).

Таблица 6.1 — Кристаллографические данные и параметры уточнения для Ni_2CrVO_5 , полученные с использованием ПО TOPAS6

Формула	Ni_2CrVO_5
T, K	300
M_r , г/моль	260.188
Пр. гр.	$Pbam(55)$
a , Å	9.2002(2)
b , Å	12.1086(3)
c , Å	2.98345(7)
V , Å ³	332.361(13)
Z	4
D_x , г/см ³	5.20(5)
Дифрактометр	DX-2700BH HAOYUAN
$\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54186\text{Å}$	
Диапазон 2θ , °	11 - 120
R_p , %	2.96
R_{wp} , %	3.98
R_{exp} , %	0.94
S	4.26

Уточнение кристаллической структуры показало, что кристаллографические позиции M1 и M3 заняты исключительно атомами Ni, в то время как позиции M2 и M4 заполнены смесью атомов Ni и Cr в соотношении Ni(9%):Cr(91%) и Ni(47%):Cr(53%), соответственно. Следует отметить, что полученное нами катионное распределение в Ni_2CrVO_5 заметно отличается от

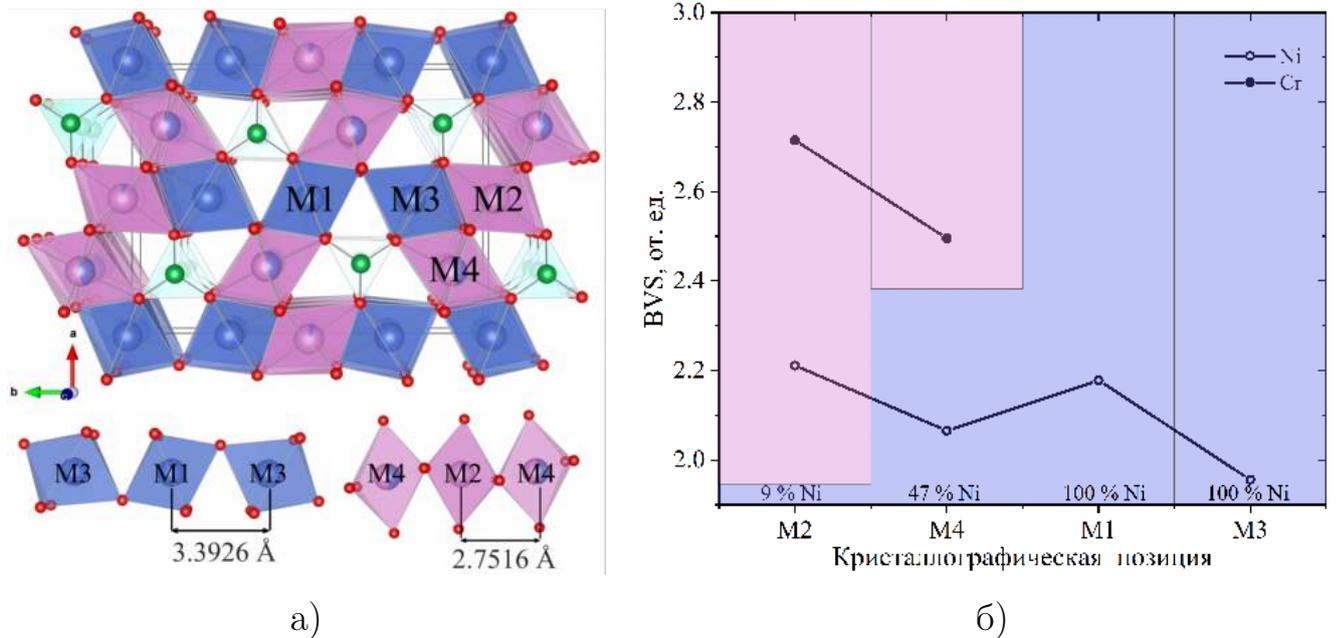


Рисунок 6.1 — а) Визуализация элементарной ячейки Ni_2CrVO_5 в плоскости ab , атомы хрома отмечены розовым цветом, атомы никеля - голубым. б) Анализ валентных состояний для каждого узла кристаллической решетки для Ni_2CrVO_5 , цветом схематически обозначен коэффициент заселенности для каждой кристаллографической позиции, где розовым цветом обозначены порционные заселенности хрома, а синим - никеля, содержание никеля для каждой позиции подписано над нижней осью графика.

Таблица 6.2 — Коэффициенты заполнения кристаллографических позиций для Ni_2CrVO_5 . Обозначения металлических позиций согласуются с приведенными в настоящей работе [147; 173]

	M1	M2	M3	M4
Ni_2CrVO_5	Ni	0.09Ni + 0.91Cr	Ni	0.47Ni + 0.53Cr
Ni_2CrVO_5 [147]	Ni	0.89Ni + 0.11Cr	0.94Ni + 0.06Cr	0.12Ni + 0.88Cr
Ni_2CrVO_5 [173]	Ni	Ni0.89Ni + 0.11Cr	0.94Ni + 0.06Cr	0.18Ni + 0.82Cr

ранее доложенных в работах [147; 173] (Таблица 6.2). Свободное уточнение структуры Ni_2CrVO_5 с использованием распределений [147; 173] приводило к полученному нами решению. Уточнение структуры при фиксированном распределении [147; 173] вызывало увеличение R-фактора ($R_p = 3.02$, $R_{wp} = 4.14$, $R_{exp} = 0.94$, $S = 4.43$). Таким образом, есть основания полагать, что полученное нами решение является достоверным. Уточненная формула соединения $\text{Ni}_{2.015}\text{Cr}_{0.985}\text{VO}_5$ согласуется с данными элементного анализа, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Раздел 3.5).

Следующим этапом характеристики образца являлся анализ валентных состояний металлических ионов. Как правило, в боратах хром принимает состояние $3+$ (CrVO_3 [66], Cr_3VO_6 [13] и $\text{ReCr}_3(\text{VO}_3)_4$ [64]), в отличие от оксидов со структурой шпинели и оливина, или CrTa_2O_6 [225; 226], где присутствуют ионы Cr^{2+} и Cr^{3+} . Оценка валентных состояний (формула (2.2)) показали, что в Ni_2CrVO_5 состояния Ni1, Ni2/Cr2, Ni3 и Ni4/Cr4 равны $+2.18$, $+2.21/+2.72$, $+1.96$ и $+2.07/+2.54$, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллографические позиции M1 и M3 заполнены ионами Ni^{2+} , позиция M2 - ионами Cr^{3+} , позиция M4 является смешанной и заполнена ионами Ni^{2+} и Cr^{3+} (Рисунок 6.16) и Таблица Б.13). Применительно к Ni_2CrVO_5 это означает, что ионы Cr^{3+} стремятся локализоваться в триаде M4-M2-M4 с наименьшим межйонным расстоянием, оставляя триаду M3-M1-M3 для ионов Ni^{2+} .

Таблица 6.3 — Главная компонента тензора градиента электрического поля V_{zz} ($\text{e}/\text{\AA}^3$) в кристаллографически неэквивалентных позициях людвигитной структуры для никель-содержащих оксиборатов.

	M1	M2	M3	M4
Ni_2CrVO_5	0.1614	-0.0236	0.217	-0.0586
Ni_2CrVO_5 [147]	0.1934	0.0622	0.2034	-0.0387
Ni_2FeVO_5 [227]	0.1427	0.05	0.2474	0.0673
Ni_2AlVO_5 [167]	0.1721	0.1954	0.0749	0.0888
Ni_2GaVO_5 [167]	0.2062	0.1619	0.0572	0.0946

Многочисленные исследования методом рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии показали, что в оксиборатах со структурой людвигита всегда сохраняется катионный беспорядок, который в основном затрагивает позицию M2. Концентрация трехвалентных ионов в этой позиции может достигать 50% (Ni_2AlVO_5 [226]) или даже 60% (Cu_2AlVO_5 [228]), но никогда - 100%. Исключением является исследуемый образец, в котором концентрация Cr^{3+} в позиции M2 достигает 91%.

Расчеты главной компоненты тензора градиента электрического поля (V_{zz}) [228] показали, что локальная координация металлических ионов представлена двумя сильно искаженными октаэдрами, M1O_6 и M3O_6 , и двумя слабо искаженными, M2O_6 и M4O_6 (таблица 6.3). Этот результат согласуется с данными для других людвигитов в целом [44; 47; 144; 152] и Ni_2CrVO_5 [147] в частности, за исключением октаэдра M2O_6 , который демонстрирует аксиальное удлинение ($V_{zz} < 0$), в отличие от аксиального сжатия ($V_{zz} > 0$), найденного

для других представителей данного семейства. Изменение симметрии октаэдра $M2O_6$, вероятно, обусловлено специфическим распределением Cr^{3+} .

Таким образом, со структурной точки зрения можно выделить две подсистемы: первая образована аксиально сжатыми октаэдрами $M1O_6$ и $M3O_6$, которые заняты Ni^{2+} , а вторая - аксиально вытянутыми октаэдрами $M2O_6$ и $M4O_6$, занятыми преимущественно ионами Cr^{3+} (Рисунок 6.1а)).

6.2 Магнитные свойства Ni_2CrVO_5

На Рисунке 6.2 показаны температурные зависимости намагниченности Ni_2CrVO_5 , измеренные во внешнем магнитном поле 1 кЭ. Кривые намагниченности чувствительны к протоколу измерений, т.е. к режимам с полевым охлаждением (FC), с полевым нагревом (FH) или с нулевым полевым охлаждением (ZFC). В режиме ZFC намагниченность демонстрирует максимум при $T_N = 140$ К, что свидетельствует о наступлении магнитного порядка, за которым следует отрицательный отклик ниже 136 К. Явление обратного хода намагниченности ранее наблюдалось в других Ni-содержащих людвигитах, таких как Ni_2MnVO_5 [169] и $Ni_5GeV_2O_{10}$ [170]. Существует тепловой гистерезис кривых намагниченности FC и FH вблизи T_N (верхняя вставка Рисунку 6.2). При охлаждении намагниченности FC и FH увеличиваются, проходя через максимум при температуре ~ 30 К, демонстрируя куполообразную аномалию (верхняя вставка Рисунку 6.2). Положение аномалии при $T = T_N$ совпадает с таковой, найденной ранее в работе [173], в то время как две другие аномалии при 40 и 23 К в наших измерениях не наблюдались. Также следует отметить, что поведение температурных зависимостей намагниченности, наблюдаемые в нашем эксперименте, существенно отличаются от приведенных в работе [173].

В диапазоне температур 150 - 300 К обратная магнитная восприимчивость может быть удовлетворительно описана законом Кюри-Вейсса с учетом температурно-независимого члена (формула 2.4) (Рисунок 6.3). Параметры подгонки: $\chi_0 = 4.84 \cdot 10^{-4}$ Гс·/см³/моль, $\theta = -73$ К, эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = 5.37 \mu_B$ /ф.ед близок к величине $5.57 \mu_B$, ожидаемой для спинового магнетизма (формула 2.6). Отрицательная величина θ указывает на преобла-

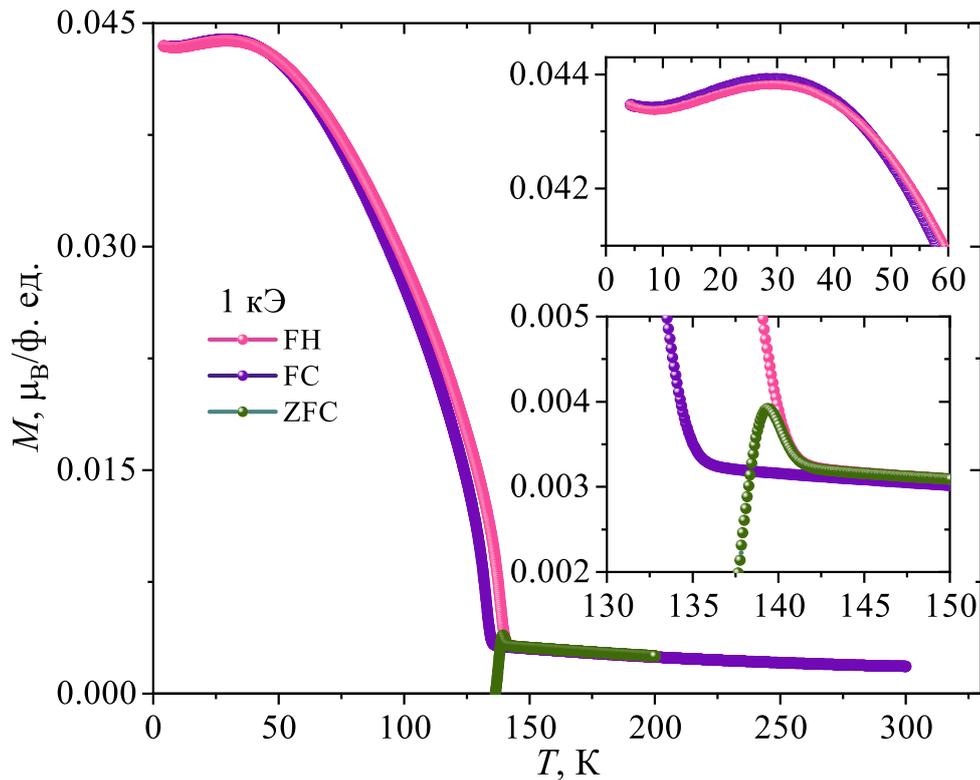


Рисунок 6.2 — Температурные зависимости намагниченности Ni_2CrVO_5 , измеренные в режимах нулевого охлаждения (ZFC), полевого охлаждения (FC) и полевого нагрева (FH), $H = 1$ кЭ. Верхняя вставка: куполообразная аномалия намагниченности (режимы FC и FH). Нижняя вставка: Увеличенные участки кривых $M(T)$ вблизи магнитного перехода T_N .

дание антиферромагнитных взаимодействий и по модулю значительно меньше $\theta = -162$ К найденной в работе [173].

Полевые зависимости намагниченности, измеренные в интервале температур $T = 4.2 - 200$ К, показаны на Рисунке 6.4. При $T \leq 50$ К кривые $M(H)$ сдвинуты вверх относительно начала координат и представляют собой частные петли гистерезиса. Причиной такого поведения, вероятно, является слишком большая величина коэрцитивного поля при низких температурах. Подобное поведение намагниченности ранее наблюдалось в кобальтсодержащих оксиборатах со структурой людвигита Co_3VO_5 , $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ [43; 44; 229]. При $T = 130$ К кривая намагниченности представляет собой петлю гистерезиса симметричную относительно начала координат. Остаточная намагниченность составляет $9.4 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{ф.ед.}$, а коэрцитивное поле $H_C = 2.7$ кЭ, что свидетельствует о наличии небольшого ферромагнитного вклада. При $T \geq 140$ К кривые $M(H)$ представляют собой прямые линии, характерные для парамагнитного состояния. Высокополевая ветвь намагниченности не насыщается даже

при $T = 4.2$ К, величина намагниченности достигает значения $\approx 0.3 \mu_B/\text{ф.ед.}$ в поле $H = 90$ кЭ.

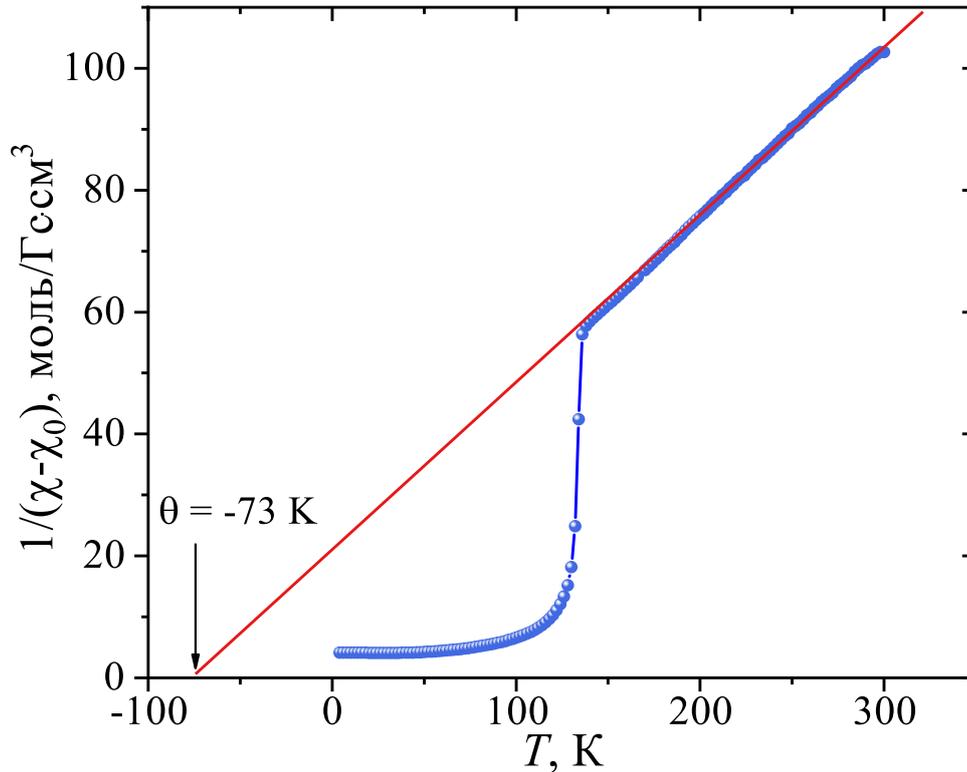


Рисунок 6.3 — Обратная магнитная восприимчивость Ni_2CrVO_5 представлена как $1/(\chi-\chi_0)$ в зависимости от температуры. Прямая линия представляет собой приближение Кюри-Вейсса

Указание на фазовый переход в Ni_2CrVO_5 было получено в измерениях температурной зависимости теплоемкости. Зависимость C_p от T демонстрирует выраженную аномалию λ -типа при $T_N = 134$ К (Рисунок 6.5), что указывает на фазовый переход второго рода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу. Под действием магнитного поля 90 кЭ аномалия сглаживается и слегка смещается в сторону более высоких температур, что может быть связано с наличием ферромагнитных обменных взаимодействий, стабилизированных внешним магнитным полем. Удельная теплоемкость не подчиняется закону T^3 даже при самых низких температурах. Для Ni_2CrVO_5 термодинамический предел молярной теплоемкости равен $3Rz = 224.37$ Дж/моль·К, и только 70% этой величины достигается при комнатной температуре ($C_p = 158.6$ Дж/моль·К).

Решеточный вклад в теплоемкость исследуемого соединения (C_{latt}) был рассчитан в приближении Дебая-Эйнштейна (формула 2.8) (Рисунок 6.5). Подгонка дает температуру Дебая $\theta_D = (394 \pm 20)$ К, близкую к полученным ранее для изоструктурных оксидов $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{VO}_5$ (482 К) [44] и Co_3VO_5

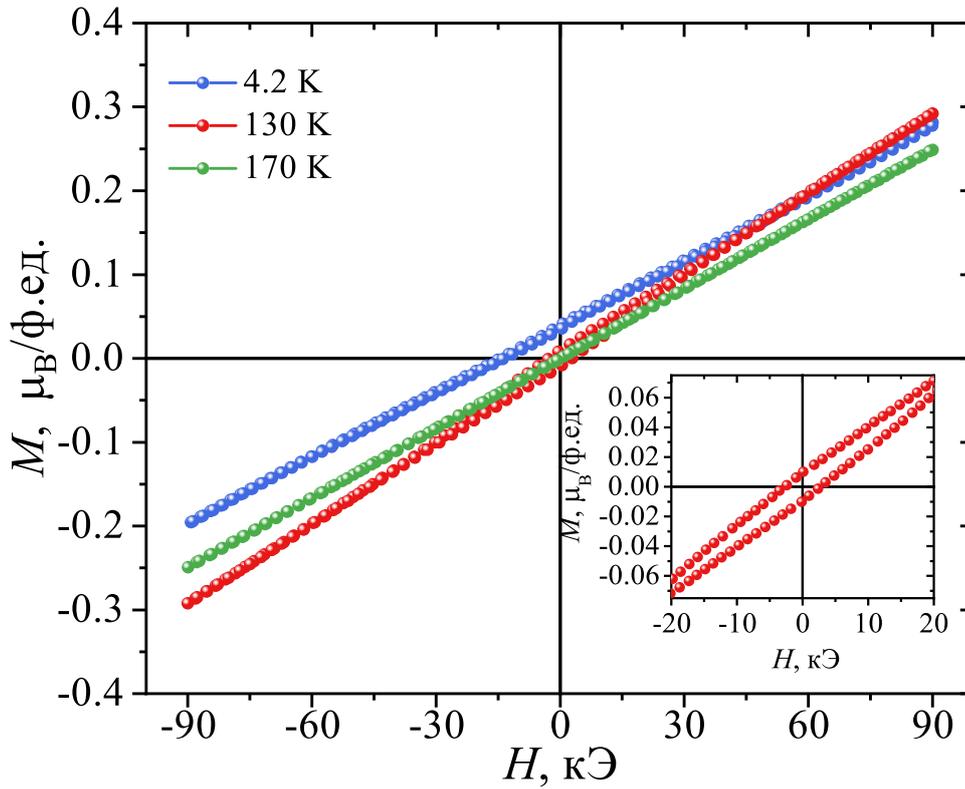


Рисунок 6.4 — Полевые зависимости намагниченности Ni_2CrVO_5 . На вставке изображена петля намагниченности, измеренная при $T = 130$ К.

(493 К) [144]. Магнитный вклад в теплоемкость, полученный при вычитании из общей теплоемкости решеточного вклада $\Delta C = C_p - C_{latt}$ может быть проинтегрирован для оценки магнитной энтропии по формуле 2.11. Магнитный вклад демонстрирует две аномалии при $T = T_N$ и 34 К (верхняя вставка к Рисунку 6.5). Последняя совпадает с куполообразной аномалией на кривой намагничивания и может быть связана с упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток.

Магнитная энтропия, выделяющаяся при магнитном переходе, составляет $\Delta S(T_N) = 8.76$ Дж/моль·К, что намного меньше ожидаемой величины в теории среднего поля $\Delta S_{magn} = R[2 \cdot \ln(2S_{Ni}+1) + 1 \cdot \ln(2S_{Cr}+1)] = 29.79$ Дж/моль·К, где $S_{Ni} = 1$ и $S_{Cr} = 3/2$ - значения спинов ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} в высокоспиновом состоянии, соответственно. Этот факт может свидетельствовать о том, что большая часть магнитной энтропии выделяется при $T > T_N$ за счет магнитных корреляций ближнего порядка.

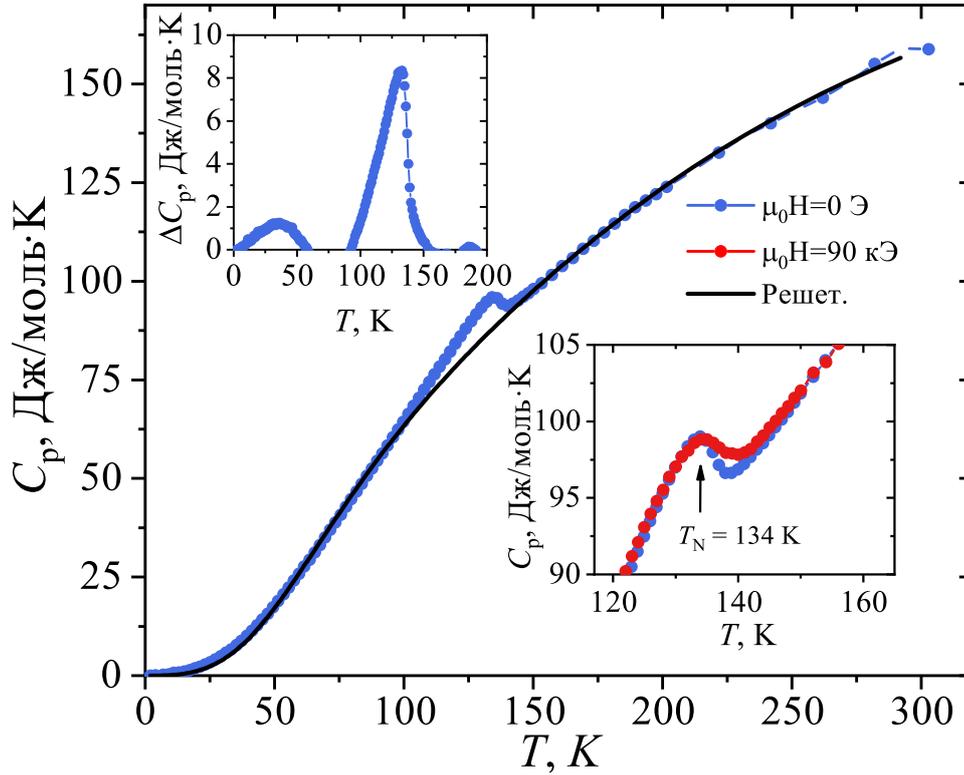


Рисунок 6.5 — Температурная зависимость удельной теплоемкости Ni_2CrVO_5 (закрашенные символы) и решеточный вклад в теплоемкость (сплошная линия). Верхняя вставка: аномальный вклад удельной теплоемкости ΔC_p . Нижняя вставка: увеличенный масштаб области λ -аномалии для магнитных полей 0 и 90 кОэ. Стрелка указывает на магнитный фазовый переход при $T = 134$ К.

6.3 Косвенные обменные взаимодействия в Ni_2CrVO_5

В поле кубической симметрии e_g и t_{2g} состояния переходных металлов разделены энергетической щелью $10Dq$, определяемой величиной кристаллического поля. Снятие вырождения происходит за счет последующего расщепления в каждой из групп. Из анализа локального октаэдрического окружения и расчета главной компоненты тензора ГЭП следует, что кислородные октаэдры вокруг ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} искажены. Присутствуют как тетрагональные, так и тригональные искажения. В результате, симметрия октаэдров низкая. Схема энергетических уровней ионов Ni^{2+} , Cr^{3+} с учётом локальных октаэдрических искажений и заселённости неэквивалентных позиций, приведена на Рисунке 6.6. Магнитная структура Ni_2CrVO_5 может быть описана 11 интегралами косвенного обменного взаимодействия ($J_1 - J_{11}$). Интегралы J_1 , J_7 и J_{10} описывают взаимодействия между ионами внутри спиновой лестницы МЗ - М1 - МЗ; инте-

гралы J_3 , J_5 , J_6 , и J_9 - взаимодействия внутри спиновой лестницы M4 - M2 - M4. Интегралы J_2 , J_4 , J_8 и J_{11} призваны описать взаимодействия между ионами, принадлежащими соседним лестницам (Рисунок 6.7) (Таблица 6.4).

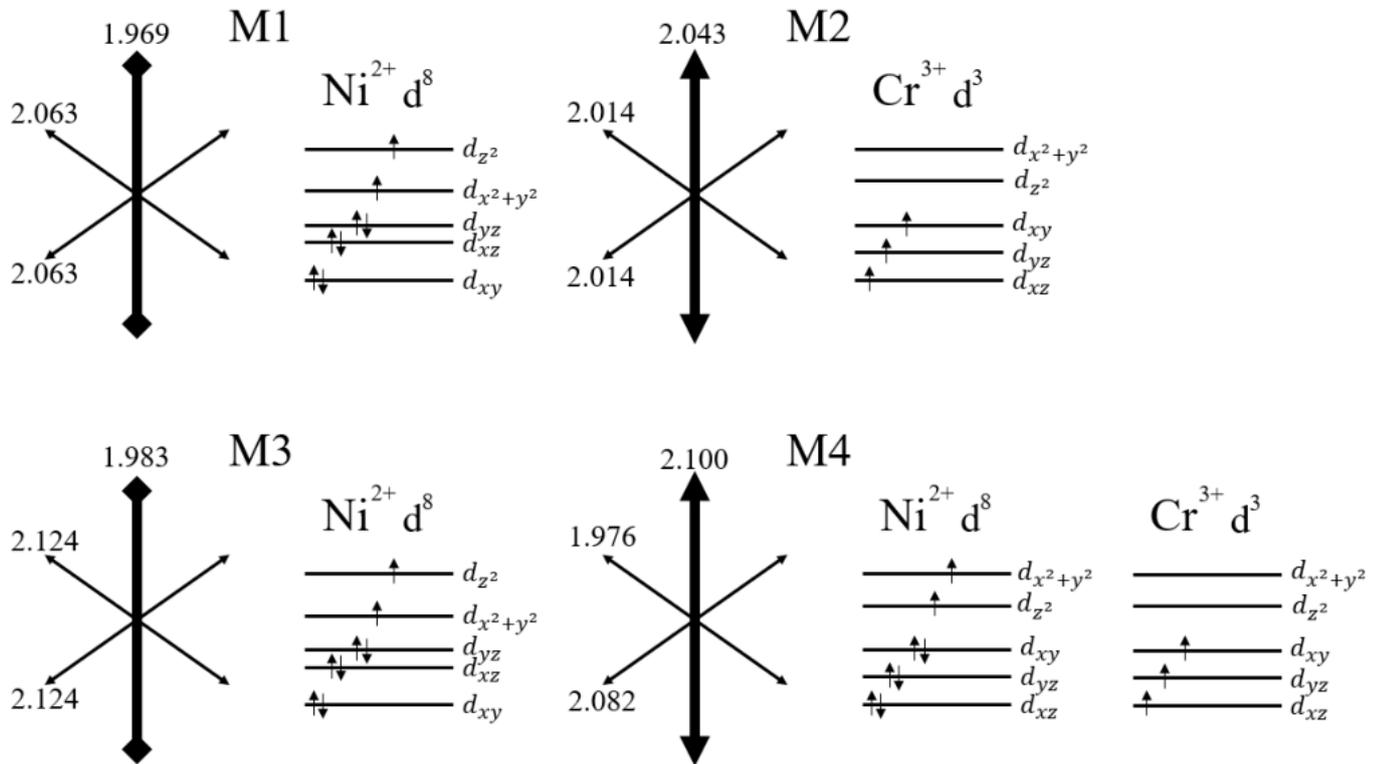


Рисунок 6.6 — Схема энергетических уровней ионов Ni^{2+} , Cr^{3+} в Ni_2CrVO_5 , полученная с учётом локальных октаэдрических искажений и заселённости неэквивалентных позиций. Жирным выделена главная ось октаэдра.

Таблица 6.4 — Интегралы КОВ в Ni_2CrVO_5 , $\langle \text{Me-O-Me} \rangle$ - угол косвенной связи, Me-Me - межионное расстояние, z - число магнитных связей.

	Взаимодействие	$\langle \text{Me-O-Me} \rangle$, град.	$\langle \text{Me-Me} \rangle$, Å	z
J_1	1-1	92.59	2.9834(1)	2
J_2	1-4	96.04	3.0142(15)	4
J_3	2-2	95.6	2.9834(1)	2
J_4	2-3	95.8	3.0515(10)	4
J_5	2-4	84.4	2.7516(18)	2
J_6	2-4	164.6	4.05866(12)	4
J_7	3-3	89.3	2.9834(1)	2
J_8	3-4	95.4	3.0584(27)	2
J_9	4-4	94.8	2.9834(1)	2
J_{10}	1-3	119.7	3.3926(11)	2
J_{11}	3-4	117.9	3.3672(25)	2

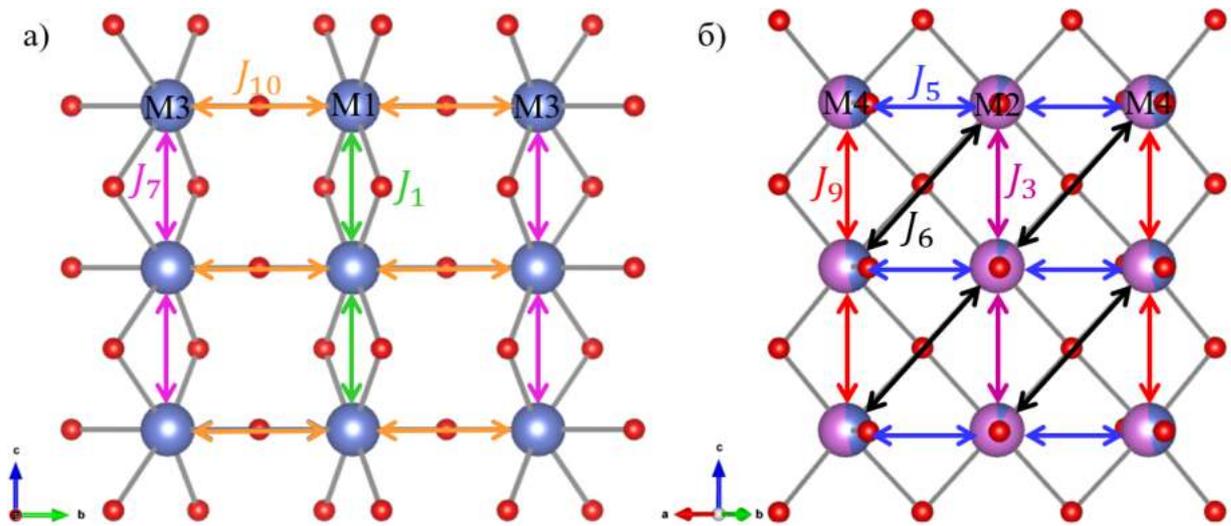


Рисунок 6.7 — Обменные взаимодействия внутри спиновых лестниц M3-M1-M3 (a) и M4-M2-M4 (б)

В расчете полагалось, что ионы Ni^{2+} занимают позиции M1 и M3, ионы Cr^{3+} - позицию M2, ионы $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ - позицию M4. Величины интегралов парных обменных взаимодействий Ni-Ni, Cr-Cr, Ni-Cr приведены в Таблице 6.5. В спиновой лестнице M3 - M1- M3 положительные взаимодействия J_1 и J_7 формируют бесконечные ферромагнитные цепочки Ni1-Ni1 и Ni3-Ni3 вдоль c -оси. Магнитные ионы расположены в узлах квадратной решётки и в отсутствии диагональных связей обмен осуществляется по сторонам решётки J_{10} (Ni1 - Ni3) с углом связи Ni1 - O - Ni3 $\sim 120^\circ$. Такой геометрии отвечает косвенная обменная связь с участием магнитно-активных e_g -орбиталей, обеспечивающая сильное антиферромагнитное взаимодействие в соответствии с правилами Гуденафа - Канамори - Андерсона (ГКА) [207]. Все взаимодействия внутри спиновой лестницы M3-M1-M3 являются упорядочивающими, а магнитная структура - коллинеарной. Топология обменных взаимодействий в спиновой лестнице M3-M1-M3 может быть описана тремя антиферромагнитно-связанными ферромагнитными цепочками вдоль c -оси.

Таблица 6.5 — Интегралы косвенных обменных взаимодействий между магнитными ионами в Ni_2CrVO_5 . Если не показано иначе, значит угол связи $Me - O - Me$ составляет $\sim 90^\circ$.

M3 - M1 - M3				M4 - M2 - M4				между лестницами			
J_1	1 - 1	Ni - Ni	+5.07	J_3	2 - 2	Ni - Ni	+5.07	J_2	1 - 4	Ni - Ni	+5.07
J_7	3 - 3	Ni - Ni	+5.07		Cr - Cr	-3.62	Ni - Cr		-7.65		
J_{10}	1 - 3 ^{120°}	Ni - Ni	-2.33	J_5	2 - 4	Ni - Ni	+6.97	J_4	2 - 3	Ni - Ni	+5.07
					Cr - Cr	-0.02	Cr - Ni		-7.65		
				J_6	2 - 4 ^{160°}	Ni - Cr	-10.70	J_8	3 - 4	Ni - Ni	+5.07
						Ni - Ni	-8.80		Ni - Cr	-7.65	
						Cr - Cr	-2.62	J_{11}	3 - 4 ^{120°}	Ni - Ni	-2.37
				Ni - Cr	+2.46	Ni - Cr	+0.67				
				Ni - Ni	+5.07						
				J_9	4 - 4	Cr - Cr	-3.62				
					Ni - Cr	-7.65					

В спиновой лестнице М4-М2-М4 обменные взаимодействия между всеми катионами осуществляются через общие рёбра октаэдров, что приводит к появлению дополнительного диагонального взаимодействия J_6 (Рисунок 6.7 б)). Заполнение ионами Cr^{3+} позиции М2 и частично позиции М4 вызывает усиление антиферромагнитных взаимодействий, что проявляется в изменении знака всех парных взаимодействий. Отрицательный знак обменных взаимодействий J_3 и J_9 указывает на стремление к антиферромагнитному порядку вдоль цепочек М2 - М2 и М4 - М4, соответственно. Условия возникновения коллинеарной магнитной конфигурации накладывают ограничения на данные обменные взаимодействия. С учетом числа магнитных связей ожидается, что эти взаимодействия будут фрустрированными (Таблица 6.5).

Обменный путь М2-О4-М4 с углом связи $\sim 160^\circ$ вовлекает t_{2g} - орбитали Ni и Cr, лежащие в экваториальной плоскости, и должен приводить к усилению обменного взаимодействия. В близкорасположенных комплексах M_2O_6 и M_4O_6 ($d(\text{M}_2\text{-M}_4) \approx 2.75 \text{ \AA}$) можно ожидать прямое перекрытие $d_{x^2-y^2}$ орбиталей соседних атомов Cr и появление дополнительной химической связи. Необходимо также, учитывать косвенное обменное взаимодействие через анион $(\text{VO}_3)^{3-}$, которое является эффективным путем и приводит к установлению антиферромагнитного порядка в соединениях с высоким содержанием бора (отношение $\text{Me}/\text{V} \leq 1$), таких как NiV_2O_4 [4], NiV_4O_7 [7], $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_5$ [217] и др.

В исследованных ранее людвигитах, позиция М2 характеризуется наибольшим катионным беспорядком, формируя, тем самым, неупорядоченную спиновую подрешетку и обеспечивая слабую магнитную связь между антиферромагнитными комплексами М3-М1-М3. В случае Ni_2CrVO_5 позиция М2 свободна от катионного беспорядка. Этот экспериментальный факт может играть решающую роль в установлении трехмерного магнитного порядка, поскольку может уменьшить магнитные фрустрации, вызванные беспорядком. Оценки обменных интегралов показали, что необычное распределение катионов в Ni_2CrVO_5 вызывает изменение знака обменных взаимодействий на антиферромагнитные. Увеличение температуры магнитного фазового перехода в Ni_2CrVO_5 по сравнению с другими оксиборатами является признаком стабилизации упорядочивающих обменных взаимодействий.

6.4 Выводы к Главе 6

Уточнена кристаллическая структура Ni_2CrVO_5 по данным порошковой рентгеновской дифракции. Материал кристаллизуется в орторомбической симметрии (Пр.гр. $Pbama(55)$). Обнаружено нетипичное для людвигитов катионное распределение: ионы Cr^{3+} почти полностью занимают позицию М2 и частично позицию М4, стремясь локализоваться в триаде М4-М2-М4 с наименьшим межкатионным расстоянием, тогда как триада М3-М1-М3 полностью заполнена ионами Ni^{2+} . Необычное катионное распределение отражается на симметрии октаэдров, занятых ионами Cr^{3+} , вызывая значительные тетрагональные искажения.

Измерения намагниченности и теплоемкости показали, что соединение претерпевает фазовый переход второго рода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу при $T_N = 140$ К. Магнитный вклад в теплоемкость демонстрирует аномалию при 34 К, положение которой совпадает с аномалиями намагниченности. Поведение намагниченности и отрицательная температура Кюри-Вейсса указывают на преобладание антиферромагнитных взаимодействий. Температурные и полевые гистерезисы намагниченности при $T < T_N$ могут быть связаны как с явлением спиновой переориентации во внешнем магнитном поле, так и с отклонениями от неколлинеарности антиферромагнитно расположенных магнитных подрешеток, обладающих разными значениями магнитных моментов и/или температурными зависимостями парциальных намагниченностей. Расчет косвенных обменных взаимодействий показал, что распределение катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} по неэквивалентным кристаллографическим позициям оказывает существенное влияние на знак и величину парных обменных взаимодействий.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 6, опубликованы в работах [235; 242; 243].

Заключение

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование кристаллической структуры и свойств новых магнитных оксиборатов, в структурном ряду варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Применение метода спонтанной кристаллизации из раствора-расплава позволило получить монокристаллы высокого кристаллического совершенства. Путем уменьшения числа компонентов твердофазной системы за счет использования прекурсорных боратных соединений удалось синтезировать поликристаллические образцы оксиборатов свободные от примесных фаз. Полученные соединения были всесторонне охарактеризованы с использованием широкого спектра экспериментальных методик. С помощью монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура, локальное атомное окружение и катионное распределение, установлена взаимосвязь между ними. Проведены измерения магнитных и термодинамических свойств в широком интервале температур и магнитных полей, установлены параметры магнитной подсистемы. Выполнен анализ возможных путей косвенных обменных взаимодействий. Установлено, что особенности катионного каркаса влияют на локальные искажения координационных октаэдров, изменяя расщепление энергетических уровней $3d$ иона и, в конечном итоге, изменяют топологию косвенных обменных взаимодействий. Таким образом, магнитные свойства исследуемых оксиборатов необходимо рассматривать в тесной связи с их кристаллической структурой. Влияние катионного распределения на магнитные свойства заключается в том, что упорядоченное распределение катионов приводит к установлению дальнего магнитного порядка. Одним из механизмов упорядоченного распределения катионов является сильное электрон-фононное взаимодействие, связанное с присутствием ян-теллеровских ионов Mn^{3+} и Cu^{2+} .

Суммируя результаты проведенных исследований, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что раствор-расплавный метод на основе комплексного растворителя $Bi_2O_3-MoO_3$, с добавками Na_2O , B_2O_3 и $Na_2B_4O_7$, позволяет выращивать монокристаллы оксиборатов $(Mn_{1-x}Mg_x)_nMnBO_{3+n}$, $x = 0.5 - 0.8$ ($n = 1$), $x = 0.8, 0.9$ ($n = 2$) и Cu_2CrBO_5 высокого кристаллического совершенства.

шенства и линейных размеров, достаточных для проведения ориентационных исследований физических свойств.

2. Уменьшение числа компонент твердофазной системы за счет использования прекурсоров CrVO_3 и Mn_2VO_4 позволило получить фазово-однородные поликристаллические образцы Ni_2CrVO_5 и Mg_2MnVO_5 со структурой людвигита.

3. Установлено, что с ростом концентрации магния в системе $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnVO}_{3+n}$ происходит последовательный переход от структурного типа варвикит ($n = 1$, $0.0 < x \leq 0.8$) к структурным типам ортопинакиолит, халсит и людвигит ($n = 2$, $x = 0.8, 0.9, 1.0$). В твердых растворах со структурой варвикита имеет место избирательное замещение $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в кристаллографической позиции M2. Упорядоченное распределение катионов впервые наблюдается в гетерометаллических варвикитах и связывается с сильным электрон-фононным взаимодействием, вызванным присутствием ионов Mn^{3+} в позиции M1.

4. Обнаружено формирование дальнего антиферромагнитного порядка в твердых растворах $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnVO}_4$ при $T_N = 16, 14$ и 13 К для $x = 0.5, 0.6$ и 0.7 , соответственно. При низких температурах полевые зависимости намагниченности демонстрируют ряд особенностей, связанных с трансформацией антиферромагнитной подсистемы в магнитном поле (спин-флоп переходы).

5. Установлено, что в структурах ортопинакиолита ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$), халсита ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) и людвигита (Mg_2MnVO_5) формируется катионный каркас, построенный из октаэдров нечетных и четных кристаллографических позициях. Первый включает связанные по вершинам октаэдры M1O₆, M3O₆, M7O₆, преимущественно занятые ионами магния. Второй состоит из связанных общими ребрами октаэдров M2O₆, M4O₆, M6O₆, содержащих ионы марганца в смешанно валентном состоянии. Октаэдры в четных позициях формируют стенки разной ширины: триады в людвигите ($N = 3$), пентады в ортопинакиолите ($N = 5$) и бесконечные стенки в халсите ($N = \infty$). Стенки распространяются вдоль короткого кристаллографического направления (~ 3 Å). В отличие от людвигита, структуры ортопинакиолита и халсита содержат октаэдрическую позицию M5, заполненную ионами Mn^{3+} .

6. Оксидораты $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ со структурами ортопинакиолита ($x = 0.8$), халсита ($x = 0.9$) и людвигита ($x = 1.0$) демонстрируют серию магнитных переходов при охлаждении. Термодинамические характеристики

свидетельствует об установлении магнитного порядка при $T_1 = 90$ К ($x = 0.8$ и $x = 0.9$) и 40 К ($x = 1.0$). Повышение температуры магнитного перехода связывается с возрастающей ролью обменных взаимодействий через позицию М5, заполненную исключительно ионами Mn^{3+} . Магнитные переходы при $T_2 = 33$ ($x = 0.8$), 44 ($x = 0.9$) и 29 К ($x = 1.0$), а также при $T_3 = 8$ ($x = 0.8$) и 6 К ($x = 0.9$), вероятно, связаны с последующим упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток.

7. Обнаружено упорядоченное распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям и вызванное им изменение локальной симметрии координационных октаэдров в Cu_2CrVO_5 : ионы Cu^{2+} занимают позиции М1, М2, М3; ионы Cr^{3+} - позицию М4. Установлено, что при $T_N = 118$ К происходит переход в магнитоупорядоченное состояние. Спин-ориентационный переход на кривых намагничивания в интервале $50 < T < 100$ К связывается с эволюцией антиферромагнитной подсистемы во внешнем поле.

8. Установлено нетипичное для людвицитов катионное распределение в Ni_2CrVO_5 : ионы Cr^{3+} почти полностью занимают позицию М2 и частично позицию М4, ионы Ni^{2+} занимают М1 и М3. Специфическое распределение катионов вызывает изменение симметрии координационных октаэдров, занятых ионами Cr^{3+} и проявляется в значительных тетрагональных искажениях. Обнаружен фазовый переход второго рода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу при $T_N = 140$ К.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научным руководителям – в.н.с ИФ СО РАН д.ф.-м.н. *Казак Н. В.* за неоценимую помощь в исследовательской деятельности и чуткое научное руководство и в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе д.х.н. *Красилина А. А.* за обсуждение результатов, интерес к работе и полезные замечания при её выполнении. Также автор благодарит к.ф.-м.н. *Мошкину Е. М.* за поддержку и переданный опыт по части синтеза объектов исследования, *Соловьева Л. А.* и к.ф.-м.н. *Васильева А. Д.* за знакомства с основами рентгеновской дифрактометрии и помощь в проведение рентгеновских исследований, д.ф.-м.н. *Великанова Д. А.* и д.ф.-м.н. *Еремينا Е. В.* за помощь в измерении магнитных свойств, обсуждение и анализ результатов, *Гаврилкина С. Ю.* за проведение измерений молярной теплоемкости, д.ф.-м.н. *Софронову С. Н.* за помощь в обсуждении теоретической части работы.

Отдельная благодарность всем сотрудникам *лаборатории новых неорганических материалов* ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также *лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники* и *лаборатории физики магнитных явлений* ИФ СО РАН за оказанное внимание и поддержку.

Автор также сердечно благодарит *Утюшева А. Д.* за терпение, чуткость и поддержку на всех этапах работы над диссертационным исследованием, а также дорогих родителей – *Бельского А. М.* и *Бельскую И. В.* – за неоценимую поддержку.

Список сокращений и условных обозначений

- КОО** – кристалло-образующие окислы
ПЭЯ – параметры элементарной ячейки
ВКФ – высокотемпературная кристаллизующаяся фаза
ТФС – твердофазная система
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ
КОВ – косвенное обменное взаимодействие

Список литературы

1. *Chen, C.-t.* Recent Advances in Nonlinear Optical and Electro-Optical Materials [Текст] / C.-t. Chen, G.-z. Liu // Annu. Rev. Mater. Sci. — 1986. — Aug. — Vol. 16, no. 1. — P. 203—243.
2. *Becker, P.* Borate Materials in Nonlinear Optics [Текст] / P. Becker // Adv. Mater. — 1998. — Sept. — Vol. 10, no. 13. — P. 979—992.
3. Electrochemical activity in oxyborates toward lithium [Текст] / V. Pralong [et al.] // J. Solid State Chem. — 2017. — Nov. — Vol. 255. — P. 167—171.
4. Formation of Edge-Sharing BO_4 Tetrahedra in the High-Pressure Borate HP- NiB_2O_4 [Текст] / J. S. Knyrim [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — Dec. — Vol. 46, no. 47. — P. 9097—9100.
5. *Diehl, R.* Crystal structure refinement of ferric borate, FeBO_3 [Текст] / R. Diehl // Solid State Commun. — 1975. — Sept. — Vol. 17, no. 6. — P. 743—745.
6. *Rowell, J. L. C.* Crystallographic investigation of the Co-B-O system [Текст] / J. L. C. Rowell [et al.] // J. Solid State Chem. — 2003. — Aug. — Vol. 174, no. 1. — P. 189—197.
7. Synthesis and Characterization of the High-Pressure Nickel Borate $\gamma\text{-NiB}_4\text{O}_7$ [Текст] / M. K. Schmitt [et al.] // Inorg. Chem. — 2017. — Apr. — Vol. 56, no. 7. — P. 4217—4228.
8. *Neumair, S. C.* Synthesis and Crystal Structure of the High-pressure Cobalt Borate HP- CoB_2O_4 [Текст] / S. C. Neumair [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung B. — 2010. — Nov. — Vol. 65, no. 11. — P. 1311—1317.
9. Synthesis, crystal structure and characterization of iron pyroborate ($\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$) single crystals [Текст] / T. Kawano [et al.] // J. Solid State Chem. — 2009. — Aug. — Vol. 182, no. 8. — P. 2004—2009.
10. Spin-Flop Transition in $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Pyroborate [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // JETP Lett. — 2021. — July. — Vol. 114, no. 2. — P. 92—97.

11. Magnetic properties of $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystals [Текст] / L. N. Bezmaternykh [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 2012. — Aug. — Vol. 249, no. 8. — P. 1628—1633.
12. *Diehl, R.* Refinement of the crystal structure of Fe_3BO_6 [Текст] / R. Diehl, G. Brandt // Acta Crystallogr. B. — 1975. — June. — Vol. 31, no. 6. — P. 1662—1665.
13. Thermodynamic Properties and DFT Study on Highly Frustrated Cr_3BO_6 : Coexistence of Spin-Singlets with Long-Range Magnetic Order [Текст] / E. S. Kozlyakova [et al.] // Materials. — 2023. — Dec. — Vol. 16, no. 24. — P. 7662.
14. Crystal Structure Dynamics of $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Single Crystals in the Temperature Range 25–500 K [Текст] / O. A. Alekseeva [et al.] // Crystals. — 2022. — Aug. — Vol. 12, no. 9. — P. 1203.
15. Crystal Growth and Raman Spectroscopy Study of $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ Ferrobates [Текст] / E. Moshkina [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2016. — Dec. — Vol. 16, no. 12. — P. 6915—6921.
16. *Vasiliev, A. N.* Rare-earth ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [Текст] / A. N. Vasiliev, E. A. Popova // Low Temp. Phys. — 2006. — Aug. — Vol. 32, no. 8. — P. 735—747.
17. Phase Relations in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd--Lu}$) Ternary Oxide Systems [Текст] / N. Kuzmin [et al.] // Materials. — 2023. — Feb. — Vol. 16, no. 5. — P. 1831.
18. On the peculiar properties of triangular-chain $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ antiferromagnet [Текст] / Ł. Gondek [et al.] // J. Solid State Chem. — 2014. — Feb. — Vol. 210, no. 1. — P. 30—35.
19. Magnetic ground states and magnetodielectric effect in $\text{RCr}(\text{BO}_3)_2$ ($R = \text{Y}$ and Ho) [Текст] / R. Sinclair [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — May. — Vol. 95, no. 17. — P. 174410.
20. *Doi, Y.* Crystal structures and magnetic properties of lanthanide containing borates $\text{LnM}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho--Lu}$; $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}$) [Текст] / Y. Doi [et al.] // J. Solid State Chem. — 2013. — Oct. — Vol. 206. — P. 151—157.

21. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation [Текст] / S. Yagupov [et al.] // Cryst. Growth Des. — 2018. — Dec. — Vol. 18, no. 12. — P. 7435—7440.
22. Weak Antiferromagnet Iron Borate FeBO_3 . Classical Object for Magnetism and the State of the Art [Текст] / S. G. Ovchinnikov [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2020. — July. — Vol. 131, no. 1. — P. 177—188.
23. Magnetic collapse and the change of electronic structure of FeBO_3 antiferromagnet under high pressure [Текст] / V. A. Sarkisyan [et al.] // JETP Lett. — 2002. — Dec. — Vol. 76, no. 11. — P. 664—669.
24. Transport and optical properties of iron borate FeBO_3 under high pressures [Текст] / I. A. Troyan [et al.] // JETP Lett. — 2003. — July. — Vol. 78, no. 1. — P. 13—16.
25. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [Текст] / Ю. Попов [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2010. — Т. 138, № 2. — С. 226—230.
26. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [Текст] / А. А. Мухин [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 93, № 5. — С. 305—311.
27. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ as an anode material with high capacity for sodium ion batteries [Текст] / H. Chen [et al.] // Rare Met. — 2020. — Sept. — Vol. 39, no. 9. — P. 1045—1052.
28. Пленочные термолюнесцентные детекторы для лучевой терапии и радиобиологии [Текст] / Т. Гимадова [и др.] // Медицинская физика. — 2008. — № 2. — С. 76—77.
29. Гимадова, Т. Индивидуальные дозиметры для измерения эквивалентных доз в коже пальцев рук, лица и хрусталике глаза при хроническом и аварийном облучении [Текст] / Т. Гимадова, А. Шакс // Аппаратура и новости радиационных измерений. — 2001. — № 3. — С. 21—27.

30. Proton beam therapy for cancer in the era of precision medicine [Текст] / M. Hu [et al.] // J. Hematol. Oncol. — 2018. — Dec. — Vol. 11, no. 1. — P. 1—16.
31. Optically stimulated luminescence of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ for gamma and neutron dosimetry [Текст] / E. G. Yukihiro [et al.] // J. Lumin. — 2017. — Mar. — Vol. 183. — P. 525—532.
32. Electronic and magnetic properties of the iron borate Fe_2BO_4 [Текст] / A. P. Douvalis [et al.] // Hyperfine Interact. — 2000. — July. — Vol. 126, no. 1. — P. 319—327.
33. The homometallic warwickite V_2OBO_3 [Текст] / E. M. Carnicom [et al.] // J. Solid State Chem. — 2018. — Sept. — Vol. 265. — P. 319—325.
34. *Norrestam, R.* Manganese(II,III) Oxyborate, Mn_2OBO_3 : A Distorted Homometallic Warwickite Synthesis, Crystal Structure, Band Calculations, and Magnetic Susceptibility [Текст] / R. Norrestam [et al.] // J. Solid State Chem. — 1995. — Feb. — Vol. 114, no. 2. — P. 311—316.
35. *Hasegawa, K.* The magnetic properties of the artificial and natural iron oxide during reduction and oxidation at different temperatures [Текст] / K. Hasegawa, Y. Goto // Tetsu-to-Hagane. — 1933. — Aug. — Vol. 19, no. 8. — P. 617—638.
36. *Webb, C. E.* Recent developments in magnetic materials [Текст] / C. E. Webb // J. Inst. Electr. Eng. — 1938. — Mar. — Vol. 82, no. 495. — P. 303—324.
37. *Zuo, J. M.* Charge ordering in magnetite at low temperatures [Текст] / J. M. Zuo [et al.] // Phys. Rev. B. — 1990. — Nov. — Vol. 42, no. 13. — P. 8451—8464.
38. *Wright, J. P.* Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition [Текст] / J. P. Wright [et al.] // Phys. Rev. B. — 2002. — Dec. — Vol. 66, no. 21. — P. 214422.
39. Charge-ordering transition in iron oxide Fe_4O_5 involving competing dimer and trimer formation [Текст] / S. V. Ovsyannikov [et al.] // Nat. Chem. — 2016. — May. — Vol. 8. — P. 501—508.

40. Verwey-Type Charge Ordering and Site-Selective Mott Transition in Fe_4O_5 under Pressure [Текст] / S. Layek [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2022. — June. — Vol. 144, no. 23. — P. 10259—10269.
41. *Shepard, C. U.* ART. V.—Notice of Warwickite, a new mineral species [Текст] / C. U. Shepard // American Journal of Science and Arts (1820-1879). — 1838. — Vol. 34, no. 2. — P. 313.
42. *Tschermak, G.* Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen [Текст] / G. Tschermak. — Springer, 1874.
43. Uniaxial magnetic anisotropy in $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_2\text{BO}_3$ compared to $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ludwigites [Текст] / J. Bartolomé [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Apr. — Vol. 83, no. 14. — P. 144426.
44. Temperature- and Field-Induced Transformation of the Magnetic State in $\text{Co}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{BO}_5$ [Текст] / N. Kazak [et al.] // Inorg. Chem. — 2022. — Aug. — Vol. 61, no. 33. — P. 13034—13046.
45. Anisotropic thermal expansion and electronic transitions in the Co_3BO_5 ludwigite [Текст] / N. Kazak [et al.] // Dalton Trans. — 2022. — Apr. — Vol. 51, no. 16. — P. 6345—6357.
46. Magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$ [Текст] / D. V. Popov [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. — 2021. — Jan. — Vol. 148. — P. 109695.
47. Effect of the diamagnetic dilution on the magnetic ordering and electrical conductivity in the $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$: Ga ludwigite [Текст] / N. B. Ivanova [et al.] // Phys. Solid State. — 2012. — Nov. — Vol. 54, no. 11. — P. 2212—2221.
48. Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 [Текст] / H. K. Li [et al.] // J. Alloys Compd. — 2013. — Oct. — Vol. 575. — P. 104—108.
49. Charge ordering and multiferroicity in Fe_3BO_5 and Fe_2MnBO_5 oxyborates [Текст] / A. Maignan [et al.] // J. Solid State Chem. — 2017. — Feb. — Vol. 246. — P. 209—213.
50. Playing with the Redox Potentials in Ludwigite Oxyborates: Fe_3BO_5 and Cu_2MBO_5 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{and Cr}$) [Текст] / J. Sottmann [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2018. — Aug. — Vol. 122, no. 30. — P. 17042—17048.

51. *Bordet, P.* Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study [Текст] / P. Bordet, E. Suard // Phys. Rev. B. — 2009. — Apr. — Vol. 79, no. 14. — P. 144408.
52. Mössbauer and magnetization studies of Fe_3BO_5 [Текст] / A. P. Douvalis [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2002. — Mar. — Vol. 14, no. 12. — P. 3303.
53. Mechanochemical synthesis of ferroferriborate (vonsenite, Fe_3BO_5) and magnesium ferroferriborate (ludwigite, Fe_2MgBO_5) [Текст] / I. Mitov [et al.] // J. Alloys Compd. — 1999. — July. — Vol. 289, no. 1. — P. 55—65.
54. $\text{Mg}_x\text{Mn}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$ Pyroborates ($2/3 \leq x \leq 4/3$): High Capacity and High Rate Cathodes for Li-Ion Batteries [Текст] / H. F. J. Glass [et al.] // Chem. Mater. — 2017. — Apr. — Vol. 29, no. 7. — P. 3118—3125.
55. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ as anode material with high capacity and excellent rate performance for sodium-ion batteries [Текст] / B. Xu [et al.] // Chem. Eng. J. — 2019. — May. — Vol. 363. — P. 285—291.
56. Structure, magnetic and thermodynamic properties of heterometallic ludwigites: Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 [Текст] / R. M. Eremina [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2020. — Dec. — Vol. 515. — P. 167262.
57. Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study [Текст] / E. Moshkina [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2017. — May. — Vol. 29, no. 24. — P. 245801.
58. Anisotropic magnetocaloric properties of the ludwigite single crystal Cu_2MnBO_5 [Текст] / A. G. Gamzatov [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2020. — June. — Vol. 116, no. 23. — P. 232403.
59. *Назаренко, И.* Зависимость магнитного упорядочения от распределения ионов железа в людвигите Cu_2FeBO_5 [Текст] / И. Назаренко [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2018. — Т. 153, № 5. — С. 809—819.
60. Анизотропия g-фактора, определенная методом ЭПР, и магнитострикция монокристалла Cu_2MnBO_5 со структурой людвигита [Текст] / А. А. Дубровский [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2017. — Т. 106, № 11. — С. 685—688.

61. *R. Norrestam K. Nielsen, I. S.* Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / I. S. R. Norrestam K. Nielsen, N. Thorup // Z. Kristallogr. — 1989. — Jan. — No. 1/2. — [Online; accessed 26. Oct. 2023].
62. *Neuendorf, H.* Transition from quasi-one-dimensional to spin-glass behaviour in insulating FeMg_2BO_5 [Текст] / H. Neuendorf, W. Gunßer // J. Magn. Magn. Mater. — 1997. — Sept. — Vol. 173, no. 1. — P. 117—125.
63. *Gül, G. Ç.* Synthesis and characterization of double phase metal nickelates/borates [Текст] / G. Ç. Gül, F. Kurtuluş // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. — 2016. — Vol. 76, no. 1. — P. 5—8.
64. Magnetic properties of a $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal [Текст] / A. N. Bludov [et al.] // Low Temp. Phys. — 2018. — May. — Vol. 44, no. 5. — P. 423—427.
65. High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate Cu_2CrBO_5 [Текст] / F. Damay [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2021. — May. — Vol. 118, no. 19.
66. Magnetic anisotropy of the VBO_3 and CrBO_3 transition-metal borates [Текст] / A. D. Balaev [et al.] // Phys. Solid State. — 2003. — Feb. — Vol. 45, no. 2. — P. 287—291.
67. Ferromagnetic VBO_3 and antiferromagnetic CrBO_3 [Текст] / T. A. Bither [et al.] // Solid State Commun. — 1970. — Vol. 8, no. 2. — P. 109—112. — Jan.
68. Electron Paramagnetic Resonance of Cr^{3+} Ions in ABO_3 (A = Sc, In, Ga) Diamagnetic Crystals [Текст] / A. M. Vorotynov [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2018. — Dec. — Vol. 127, no. 6. — P. 1067—1073.
69. Weakly ferromagnetic microspheres bearing paramagnetic CrBO_3 core and nonmagnetic polyvinylbutyral shell [Текст] / Ö. F. Öztürk [et al.] // Polym. Adv. Technol. — 2009. — Dec. — Vol. 20, no. 12. — P. 1096—1101.
70. *Rowell, J.* Synthesis, structure, and solid-state electrochemical properties of Cr_3BO_6 : a new chromium (III) borate with the norbergite structure [Текст] / J. Rowell, L. Nazar // Journal of Materials Chemistry. — 2001. — Vol. 11, no. 12. — P. 3228—3233.

71. Role of t_{2g} versus e_g Interactions in the Physical Properties of A_2OBO_3 ($A = Mn, Fe$) [Текст] / B. Rivas-Murias [et al.] // Chem. Mater. — 2006. — Sept. — Vol. 18, no. 19. — P. 4547—4552.
72. Specific heat and magnetization studies of Fe_2OBO_3 , Mn_2OBO_3 and $MgSc_2OBO_3$ [Текст] / M. A. Continentino [et al.] // Phys. Rev. B. — 2001. — June. — Vol. 64, no. 1. — P. 014406.
73. Uniaxial anisotropy and low-temperature antiferromagnetism of Mn_2BO_4 single crystal [Текст] / N. Kazak [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 393. — P. 316—324.
74. *Sánchez-Andújar, M.* Characterization of the charge ordering state by maximum entropy method [Текст] / M. Sánchez-Andújar [et al.] // Solid State Commun. — 2007. — Mar. — Vol. 141, no. 11. — P. 615—619.
75. Study of mixed-valence Mn_2BO_4 using XRD, XPS and XAFS spectroscopies [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // Physica B. — 2019. — May. — Vol. 560. — P. 228—235.
76. *Matos, M.* One-electron approach to describe charge and orbital order in Mn_2OBO_3 [Текст] / M. Matos, R. Oliveira // International journal of quantum chemistry. — 2006. — Vol. 106, no. 13. — P. 2737—2746.
77. *Goff, R. J.* Spin, charge, and orbital order in Mn_2OBO_3 [Текст] / R. J. Goff [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — July. — Vol. 70, no. 1. — P. 014426.
78. Charge Order Superstructure with Integer Iron Valence in Fe_2OBO_3 [Текст] / M. Angst [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Aug. — Vol. 99, no. 8. — P. 086403.
79. Structural Transition and Pair Formation in $Fe_3O_2BO_3$ [Текст] / M. Mir [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Sept. — Vol. 87, no. 14. — P. 147201.
80. *Mir, M.* X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K [Текст] / M. Mir [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 2006. — Feb. — Vol. 39, no. 1. — P. 42—45.
81. Symmetry and charge order in Fe_2OBO_3 studied through polarized resonant x-ray diffraction [Текст] / S. R. Bland [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Sept. — Vol. 82, no. 11. — P. 115110.

82. Incommensurate Charge Order Phase in Fe_2OBO_3 due to Geometrical Frustration [Текст] / M. Angst [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Dec. — Vol. 99, no. 25. — P. 256402.
83. Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate, Fe_2OBO_3 [Текст] / J. P. Attfield [et al.] // J. Mater. Chem. — 1999. — Vol. 9, no. 1. — P. 205—209.
84. Electrical transport in charge-ordered Fe_2OBO_3 : Resistive switching and pressure effects [Текст] / A. Akrap [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Oct. — Vol. 82, no. 16. — P. 165106.
85. Magnetodielectric response in the charge ordered oxyborate Fe_2OBO_3 [Текст] / S. Yáñez-Vilar [et al.] // J. Appl. Phys. — 2010. — Oct. — Vol. 108, no. 7. — P. 074115.
86. Electrostatically driven charge-ordering in Fe_2OBO_3 [Текст] / J. P. Attfield [et al.] // Nature. — 1998. — Dec. — Vol. 396. — P. 655—658.
87. Charge-ordering transition and incommensurate antiphase structure of Fe_2BO_4 as seen via transmission electron microscopy [Текст] / Y. J. Song [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Jan. — Vol. 81, no. 2. — P. 020101.
88. Mössbauer and magnetization studies of Fe_2BO_4 [Текст] / A. P. Douvalis [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — Jan. — Vol. 12, no. 2. — P. 177.
89. Structural properties of a mixed valence compound Fe_2BO_4 [Текст] / S. Shimomura [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2007. — Mar. — Vol. 310, 2, Part 1. — P. 793—795.
90. Electric Field Control of Metal–Insulator Transition in Charge-Ordered Fe_2BO_4 [Текст] / T. Yang [et al.] // ACS Appl. Electron. Mater. — 2024. — Apr. — Vol. 2024.
91. *Norrestam, R.* Structural investigation of two synthetic warwickites: Undistorted orthorhombic MgScOBO_3 and distorted monoclinic $\text{Mg}_{0.76}\text{Mn}_{1.24}\text{OBO}_3$ [Текст] / R. Norrestam // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1989. — Nov. — Vol. 189, no. 1—4. — P. 1—12.
92. *Kawano, T.* Redetermination of synthetic warwickite, $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$ [Текст] / T. Kawano, H. Yamane // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. — 2011. — Vol. 67, no. 2. — P. i18—i19.

93. *Bo, S.-H.* Defect-Tolerant Diffusion Channels for Mg^{2+} Ions in Ribbon-Type Borates: Structural Insights into Potential Battery Cathodes MgVBO_4 and $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$ [Текст] / S.-H. Bo [et al.] // Chem. Mater. — 2015. — July. — Vol. 27, no. 13. — P. 4630—4639.
94. Spin-glass behavior of warwickite MgFeBO_4 and CoFeBO_4 crystals observed by Mössbauer spectroscopy [Текст] / I. S. Lyubutin [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Sept. — Vol. 642. — P. 204—209.
95. Crystal and local atomic structure of MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$ and CoFeBO_4 : Effects of Co substitution [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 2015. — Oct. — Vol. 252, no. 10. — P. 2245—2258.
96. Polar Nanodomains and Giant Converse Magnetoelectric Effect in Charge-Ordered Fe_2OBO_3 [Текст] / H. X. Yang [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Jan. — Vol. 106, no. 1. — P. 016406.
97. Fe-induced enhancement of antiferromagnetic spin correlations in $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2018. — Apr. — Vol. 452. — P. 90—99.
98. Magnetic and electrical properties of $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$ warwickite [Текст] / A. D. Balaev [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2003. — Nov. — Vol. 97, no. 5. — P. 989—995.
99. Mixed-metal borate FeVBO_4 of tunnel structure: Synthesis and electrochemical properties in lithium and sodium ion batteries [Текст] / M. Dong [et al.] // J. Alloys Compd. — 2020. — Jan. — Vol. 812. — P. 152165.
100. *Utzolino, A.* Synthesis and Crystal Structure of Cobalt Containing Borate Oxides: $\text{Co}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}(\text{BO}_3)\text{O}$ and $\text{Co}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{BO}_3)\text{O}$ [Текст] / A. Utzolino, K. Bluhm // Zeitschrift für Naturforschung B. — 1995. — Nov. — Vol. 50, no. 11. — P. 1653—1657.
101. $\text{Co}_{5/3}\text{Nb}_{1/3}\text{BO}_4$: A new cobalt oxyborate with a complex magnetic structure [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2021. — Sept. — Vol. 534. — P. 168056.
102. Spin correlation in the quasi-1D spin glass FeMgBO_4 [Текст] / A. Wiedenmann [et al.] // Solid State Commun. — 1981. — Apr. — Vol. 38, no. 2. — P. 129—133.

103. Spin dynamics and spin glass transition in the quasi-1d system FeMgBO_4 [Текст] / A. Wiedenmann [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 1983. — Feb. — Vol. 31—34. — P. 1395—1396.
104. Electron paramagnetic resonance study of the warwickites $\text{Mg}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{BO}_4$ [Текст] / J. Dumas [et al.] // Solid State Commun. — 1998. — Apr. — Vol. 106, no. 1. — P. 35—38.
105. Влияние электронной делокализации на поглощение “без отдачи” γ -квантов в варвиките $\text{Fe}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{BO}_4$ [Текст] / Ю. В. Князев [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2021. — Т. 113, № 4. — С. 267—273.
106. Disorder- and correlation-induced charge carriers localization in oxyborate MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$, CoFeBO_4 single crystals [Текст] / Y. V. Knyazev [et al.] // J. Alloys Compd. — 2015. — Sept. — Vol. 642. — P. 232—237.
107. *Apostolov, A.* Magnetic properties of boron ferrites FeBMeO_4 [Текст] / A. Apostolov [et al.] // Phys. Status Solidi A. — 1979. — Nov. — Vol. 56, no. 1. — K33—K36.
108. Dimensional crossover in magnetic warwickites [Текст] / R. B. Guimarães [et al.] // Phys. Rev. B. — 1997. — July. — Vol. 56, no. 1. — P. 292—299.
109. Warwickites: Electronic Structure and Bonding [Текст] / M. Matos [et al.] // Chem. Mater. — 1996. — Jan. — Vol. 8, no. 9. — P. 2324—2330.
110. Spin-glass behavior in single crystals of hetero-metallic magnetic warwickites MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$, and CoFeBO_4 [Текст] / A. Arauzo [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2015. — Oct. — Vol. 392. — P. 114—125.
111. *Kanamori, J.* Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals [Текст] / J. Kanamori // J. Phys. Chem. Solids. — 1959. — July. — Vol. 10, no. 2. — P. 87—98.
112. *Anderson, P. W.* Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction [Текст] / P. W. Anderson // Phys. Rev. — 1950. — July. — Vol. 79, no. 2. — P. 350—356.
113. *Khomskii, D. I.* Transition metal compounds [Текст] / D. I. Khomskii. — Cambridge University Press, 2014.

114. *Goodenough, J. B.* Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃ [Текст] / J. B. Goodenough // Phys. Rev. — 1955. — Oct. — Vol. 100, no. 2. — P. 564—573.
115. Низкоразмерный магнетизм [Текст] / А. Васильев [и др.] // Москва: ФИЗМАТЛИТ. — 2018.
116. *Capponi, J. J.* Sur de nouveaux borates mixtes des métaux de transition isotopes de la warwickite [Текст] / J. J. Capponi [et al.] // J. Solid State Chem. — 1973. — May. — Vol. 7, no. 1. — P. 49—54.
117. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals Mn_{2-x}FexBO₄ [Текст] / M. S. Platunov [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2017. — Oct. — Vol. 475. — P. 239—246.
118. *Bernasconi, J.* Physics in One Dimension: Proceedings of an International Conference Fribourg, Switzerland, August 25–29, 1980 [Текст]. Vol. 23 / J. Bernasconi, T. Schneider. — Springer Science & Business Media, 2012.
119. *Boechat, B.* Random spin-1 quantum chains [Текст] / B. Boechat [et al.] // Solid State Commun. — 1996. — May. — Vol. 98, no. 5. — P. 411—416.
120. *Fernandes, J.* es, MA Continentino, HA Borges, JV Valarelli and A. Lacerda [Текст] / J. Fernandes, R. Guimar // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50, no. 16754. — P. 4.
121. *Continentino, M.* {a} es, Beatriz Boechat, HA Borges, JV Valarelli, E [Текст] / M. Continentino [et al.] // Hanapel, Alex Lacerda and PRJ Silva: Philosophical Magazine B. — 1996. — Vol. 73. — P. 601.
122. Low-energy excitations in the random magnetic chain system MgTiBO₄ [Текст] / M. Brunner [et al.] // Physica B. — 1997. — Apr. — Vol. 233, no. 1. — P. 37—42.
123. Magnetism in Highly Anisotropic Borates: Experiment and Theory [Текст] / M. A. Continentino [et al.] // SpringerLink. — Berlin, Germany, 2005. — P. 385—413.
124. *Hyman, R. A.* Impurity Driven Phase Transition in the Antiferromagnetic Spin-1 Chain [Текст] / R. A. Hyman, K. Yang // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Mar. — Vol. 78, no. 9. — P. 1783—1786.

125. Experimental observation of quantum entanglement in low-dimensional spin systems [Текст] / T. G. Rappoport [et al.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Feb. — Vol. 75, no. 5. — P. 054422.
126. Titanium-III warwickites: A family of one-dimensional disordered magnetic systems [Текст] / J. C. Fernandes [et al.] // Phys. Rev. B. — 1994. — Dec. — Vol. 50, no. 22. — 16754—16757(R).
127. *Shannon, R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [Текст] / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. A. — 1976. — Sept. — Vol. 32, no. 5. — P. 751—767.
128. *Takeuchi, Y.* The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakiolite [Текст] / Y. Takeuchi [et al.] // Acta Crystallographica. — 1950. — Vol. 3, no. 2. — P. 98—107.
129. Magnetic phase diagram for $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$ [Текст] / F. Damay [et al.] // Phys. Rev. B. — 2020. — Mar. — Vol. 101, no. 9. — P. 094418.
130. Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / R. B. Guimarães [et al.] // Phys. Rev. B. — 1999. — Sept. — Vol. 60, no. 9. — P. 6617—6622.
131. *Paul Attfield, J.* Magnetic and crystal structures of iron borates [Текст] / J. Paul Attfield [et al.] // Physica B. — 1992. — June. — Vol. 180/181. — P. 581—584.
132. Temperature-dependent Raman scattering study of $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ludwigite [Текст] / C. A. F. Leite [et al.] // J. Raman Spectrosc. — 2002. — Jan. — Vol. 33, no. 1. — P. 1—5.
133. Magnetic behaviour of ludwigites [Текст] / J. Fernandes [et al.] // Physica B: Condensed Matter. — 2000. — Vol. 281. — P. 694—695.
134. *Guimarães, R.* Magnetism and charge ordering in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy [Текст] / R. Guimarães, M. Continentino // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 174452.
135. Magnetism and charge ordering in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy [Текст] / J. Larrea J. [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Nov. — Vol. 70, no. 17. — P. 174452.

136. Influence of electron delocalization on the magnetic properties of iron ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / J. Larrea [et al.] // *Hyperfine Interactions*. — 2005. — P. 237—246.
137. Transport properties of the transverse charge-density-wave system $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / J. C. Fernandes [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Aug. — Vol. 72, no. 7. — P. 075133.
138. Specific heat of $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$: Evidence for a Wigner glass phase [Текст] / J. C. Fernandes [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Jan. — Vol. 61, no. 2. — R850—R853(R).
139. *Swinnea, J. S.* Crystal structure and Mossbauer spectrum of vonsenite, $2\text{FeO} - \text{FeBO}_3$ [Текст] / J. S. Swinnea, H. Steinfink // *Am. Mineral.* — 1983. — Aug. — Vol. 68, no. 7/8. — P. 827—832.
140. Structure and magnetism of homometallic ludwigites: $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ versus $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / D. C. Freitas [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2008. — May. — Vol. 77, no. 18. — P. 184422.
141. Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ and $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [Текст] / D. C. Freitas [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Apr. — Vol. 79, no. 13. — P. 134437.
142. Магнитные и электрические свойства оксибората Co_3BO_5 [Текст] / Н. Иванова [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2007. — Т. 49, № 4. — С. 651—653.
143. Magnetism and charge order in the ladder compound $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / D. C. Freitas [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Nov. — Vol. 94, no. 17. — P. 174409.
144. Spin state crossover in Co_3BO_5 [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2021. — Mar. — Vol. 103, no. 9. — P. 094445.
145. Dimensional crossover in Cr-doped Co_3BO_5 [Текст] / D. L. Mariano [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Aug. — Vol. 102, no. 6. — P. 064424.
146. The synthesis and crystal structures of the related series of aluminoborates: $\text{Co}_{2.1}\text{Al}_{0.9}\text{BO}_5$, Ni_2AlBO_5 , and Cu_2AlBO_5 [Текст] / J. A. Hriljac [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 1990. — Feb. — Vol. 84, no. 2. — P. 289—298.

147. Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type [Текст] / R. Norrestam [et al.] // J. Solid State Chem. — 1994. — Aug. — Vol. 111, no. 2. — P. 217—223.
148. *Bluhm, K.* A Contribution About Oxometallates Containing Trigonal Planar BO_3^{3-} Polyhedra Ni_2MBO_5 (M: Ga, Fe, Al, Cr). [Текст] / K. Bluhm, H. Mueller-Buschbaum // ChemInform. — 1990. — Vol. 21, no. 31. — no—no.
149. Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite [Текст] / E. Moshkina [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2016. — Mar. — Vol. 402. — P. 69—75.
150. *Bluhm, K.* $\text{Ni}_5\text{HfB}_2\text{O}_{10}$ mit geordneter Metallverteilung [Текст] / K. Bluhm, H. Müller-Buschbaum // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1989. — Aug. — Vol. 575, no. 1. — P. 26—30.
151. Magnetic properties of $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ludwigite [Текст] / C. P. C. Medrano [et al.] // Phys. Rev. B. — 2021. — Feb. — Vol. 103, no. 6. — P. 064430.
152. Structural Disorder, Specific Heat, and Magnetic Transitions in Cu_2FeBO_5 [Текст] / Y. S. Gokhfeld [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2023. — Oct. — Vol. 137, no. 4. — P. 494—505.
153. Flux crystal growth of Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 [Текст] / E. M. Moshkina [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2020. — Sept. — Vol. 545. — P. 125723.
154. Destruction of long-range magnetic order in an external magnetic field and the associated spin dynamics in Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 ludwigites [Текст] / A. A. Kulbakov [et al.] // Phys. Rev. B. — 2021. — Jan. — Vol. 103, no. 2. — P. 024447.
155. *Schaefer, J.* Zur Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{M}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ (M = Fe^{3+} , Ga^{3+}) [Текст] / J. Schaefer, K. Bluhm // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1995. — Apr. — Vol. 621, no. 4. — P. 571—575.
156. Magnetic interactions in the monoclinic ludwigite $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [Текст] / M. A. Continentino [et al.] // Eur. Phys. J. B. — 1999. — June. — Vol. 9, no. 4. — P. 613—618.

157. Transformation of structure and magnetic properties of Cu_2MnBO_5 under partial $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ substitution [Текст] / Е. М. Moshkina [et al.] // J. Magn. Mater. — 2018. — Oct. — Vol. 464. — P. 1—10.
158. Spin-glass behavior in $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ludwigite with weak disorder [Текст] / М. А. V. Heringer [et al.] // Phys. Rev. Mater. — 2020. — June. — Vol. 4, no. 6. — P. 064412.
159. Investigations of the heterometallic ludwigite Ni_2AlBO_5 [Текст] / J. Kumar [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. — 2019. — Nov. — Vol. 32, no. 6. — P. 065601.
160. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) [Текст] / Г. Петраковский [и др.] // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 10. — С. 1958—1964.
161. *Fisher, M. E.* Magnetism in One-Dimensional Systems—The Heisenberg Model for Infinite Spin [Текст] / М. Е. Fisher // Am. J. Phys. — 1964. — May. — Vol. 32, no. 5. — P. 343—346.
162. *Cooper, J. J.* An electron microscope and X-ray diffraction study of some synthetic $(\text{Mg},\text{Mn})_3\text{BO}_5$ oxyborates [Текст] / J. J. Cooper, R. J. D. Tilley // J. Solid State Chem. — 1992. — Apr. — Vol. 97, no. 2. — P. 452—465.
163. Savelievaite, $\text{Mg}_2\text{CrO}_2(\text{BO}_3)$, the first natural borate with species-defining Cr^{3+} and the ludwigite–savelievaite isomorphous series [Текст] / I. V. Pekov [et al.] // Mineral. Mag. — 2024. — Aug. — Vol. 88, no. 4. — P. 430—438.
164. *Apostolov, A. V.* The synthesis, the magnetic properties and the magnetic phase transitions of some boron ferrites [Текст] / А. V. Apostolov [et al.] // Journal of the Less Common Metals. — 1979. — Oct. — Vol. 67, no. 2. — P. 309—313.
165. Magnetic and Mössbauer studies of FeNi_2BO_5 and FeNiBO_4 [Текст] / М. Abe [et al.] // Mater. Res. Bull. — 1979. — Apr. — Vol. 14, no. 4. — P. 519—526.
166. Magnetic interactions in the ludwigite $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ [Текст] / J. C. Fernandes [et al.] // Phys. Rev. B. — 1998. — July. — Vol. 58, no. 1. — P. 287—292.

167. *Bluhm, K.* Ein Beitrag über Oxometallate mit trigonal planaren BO_3 -Polyedern Ni_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$) [Текст] / K. Bluhm, H. Müller-Buschbaum // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1990. — Mar. — Vol. 582, no. 1. — P. 15—20.
168. Structural and magnetic properties of the $\text{Ni}_5\text{Ti}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ludwigite [Текст] / M. A. V. Heringer [et al.] // Phys. Rev. Mater. — 2019. — Sept. — Vol. 3, no. 9. — P. 094402.
169. Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$ [Текст] / L. N. Bezmaternykh [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2014. — Sept. — Vol. 364. — P. 55—59.
170. The superexchange interactions and magnetic ordering in low-dimensional ludwigite $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$ [Текст] / S. N. Sofronova [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2016. — Mar. — Vol. 401. — P. 217—222.
171. Crystal Growth, Magnetic Properties and Analysis of Possible Magnetic Ordering of $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{BO}_5)_2$ with Ludwigite Structure [Текст] / S. Sofronova [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 2018. — Dec. — Vol. 255, no. 12. — P. 1800281.
172. *Bluhm, K.* Zur Stabilisierung der Oxidationsstufe MIV im $\text{Ni}_5\text{MB}_2\text{O}_{10}$ -Typ [Текст] / K. Bluhm, H. Müller-Buschbaum // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1989. — Jan. — Vol. 579, no. 1. — P. 111—115.
173. *Mariano, D. L.* Propriedades Estruturais e Magnéticas dos oxiboratos $\text{M}_5\text{M}(\text{BO}_5)_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{In}$) [Текст] / D. L. Mariano // Niterói. — 2020. — URL: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/24494>.
174. Crystal growth, structure, magnetic properties and theoretical exchange interaction calculations of Cu_2MnBO_5 [Текст] / S. Sofronova [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2016. — Dec. — Vol. 420. — P. 309—316.
175. Анизотропия g-фактора, определенная методом ЭПР, и магнитострикция монокристалла Cu_2MnBO_5 со структурой людвигита [Текст] / А. А. Дубровский [и др.] // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2017. — Т. 106, № 11. — С. 685—688.
176. Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ [Текст] / Y. V. Knyazev [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2012. — Mar. — Vol. 324, no. 6. — P. 923—927.

177. *Takeuchi, Y.* 'Tropochemical twinning': a mechanism of building complex structures [Текст] / Y. Takeuchi // Recent Prog. Nat. Sci. In Japan. — 1978. — Vol. 3. — P. 153—181.
178. The (twin) composition plane as an extended defect and structure-building entity in crystals [Текст] / B. G. Hyde [et al.] // Prog. Solid State Chem. — 1979. — Jan. — Vol. 12, no. 3. — P. 273—327.
179. *Moore, P. B.* 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 [Текст] / P. B. Moore, T. Araki // Am. Mineral. — 1974. — Oct. — Vol. 59, no. 9/10. — P. 985—1004. — URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/59/9-10/985/541153/Pinakiolite-Mg2Mn3-O2-BO3-warwickite-Mg-Mg0-5Ti0-5>.
180. *Bovin, J.-O.* Electron microscopy of oxyborates. I. Defect structures in the minerals pinakiolite, ludwigite, orthopinakiolite and takéuchiite [Текст] / J.-O. Bovin [et al.] // Acta Crystallogr. A. — 1981. — Jan. — Vol. 37, no. 1. — P. 28—35.
181. *Bovin, J.-O.* Electron microscopy of oxyborates. II. On the structure of takéuchiite [Текст] / J.-O. Bovin [et al.] // Acta Crystallogr. A. — 1981. — Jan. — Vol. 37, no. 1. — P. 35—42.
182. *Bovin, J.-O.* Electron microscopy of oxyborates. III. On the structure of takéuchiite [Текст] / J.-O. Bovin [et al.] // Acta Crystallogr. A. — 1981. — Jan. — Vol. 37, no. 1. — P. 42—46.
183. *Andersson, S.* Twinning on the unit cell level as a structure-building operation in the solid state [Текст] / S. Andersson, B. G. Hyde // J. Solid State Chem. — 1974. — Jan. — Vol. 9, no. 1. — P. 92—101.
184. *Cooper, J. J.* Direct observation of the transformation of ludwigite to orthopinakiolite [Текст] / J. J. Cooper, R. J. D. Tilley // J. Solid State Chem. — 1985. — July. — Vol. 58, no. 3. — P. 375—382.
185. Planar magnetic interactions in the hulsite-type oxyborate $\text{Co}_{5.52}\text{Sb}_{0.48}\text{O}_2(\text{BO}_3)_2$ [Текст] / D. C. Freitas [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — May. — Vol. 81, no. 17. — P. 174403.

186. Magnetic frustration in low-dimensional substructures of hulsite $\text{Ni}_{5.15}\text{Sn}_{0.85}\text{O}_2(\text{BO}_3)_2$ [Текст] / С. Р. С. Medrano [et al.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Aug. — Vol. 98, no. 5. — P. 054435.
187. Тимофеева, В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов [Текст] / В. А. Тимофеева. — Наука, 1978.
188. *Ovchinnikov, S. G.* The energy band structure and optical spectra of FeBO_3 calculated with allowance for strong electron correlations [Текст] / S. G. Ovchinnikov, V. N. Zabluda // J. Exp. Theor. Phys. — 2004. — Jan. — Vol. 98, no. 1. — P. 135—143.
189. Magnetic Properties of Transition Metal Borates FeBO_3 , VBO_3 , CrBO_3 [Текст] / A. Balaev [et al.] // Acta Physica Polonica. Series B. — 2003. — Vol. 34, 2, Part one. — P. 757—760.
190. Синтез и магнитные свойства монокристаллов $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ [Текст] / Г. Петраковский [и др.] // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, № 4. — С. 677—679.
191. Магнитная структура и магнитные возбуждения в двумерной спиновой системе $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ [Текст] / Г. Петраковский [и др.] // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 7. — С. 1255—1259.
192. Свойства неорганических соединений: справочник [Текст] / А. Ефимов [и др.]. — Химия, 1983.
193. *Schaefer, J.* Ein neues Kupferzinnboratoxid mit isolierten BO_3 -Baugruppen: $\text{Cu}_5\text{Sn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_4$ [Текст] / J. Schaefer, K. Bluhm // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1994. — Sept. — Vol. 620, no. 9. — P. 1578—1582.
194. Synthesis, Crystal Structure, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties of PbMBO_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$): A New Structure Type Exhibiting One-Dimensional Magnetism [Текст] / H. Park [et al.] // Chem. Mater. — 2003. — Apr. — Vol. 15, no. 8. — P. 1703—1712.
195. Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Zr}$ and Hf) [Текст] / D. L. Mariano [et al.] // J. Alloys Compd. — 2022. — Jan. — Vol. 890. — P. 161717.
196. *Enholm, Z.* Mineral Chemistry and Parageneses of Oxyborates in Metamorphosed Fe-Mn Oxide Deposits [Текст] / Z. Enholm. — DIVA, 2016.

197. Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ [Текст] / C. P. C. Medrano [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — June. — Vol. 95, no. 21. — P. 214419.
198. *Mariano, D. L.* Propriedades Estruturais e Magnéticas dos oxiboratos $\text{M}_5\text{M}'(\text{BO}_5)_2$ (M= Co, Ni; M'= Cr, Hf, Zr, In) [Текст] / D. L. Mariano. — 2020.
199. *Sheldrick, G. M.* Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures [Текст] / G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 1990. — Vol. 46, no. 6. — P. 467—473.
200. *Brown, I. D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database [Текст] / I. D. Brown, D. Altermatt // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. — 1985. — Vol. 41, no. 4. — P. 244—247. — aug.
201. *Velikanov, D. A.* High-Sensitivity Measurements of the Magnetic Properties of Materials at Cryogenic Temperatures [Текст] / D. A. Velikanov // Inorg. Mater. Appl. Res. — 2020. — July. — Vol. 11, no. 4. — P. 801—808.
202. *Carlin, R. L.* Magnetochemistry [Текст] / R. L. Carlin. — Springer Science & Business Media, 2012.
203. *Bayukov, O. A.* The Prognostication Possibility of Some Magnetic Properties for Dielectrics on the Basis of Covalency Parameters of Ligand-Cation Bonds [Текст] / O. A. Bayukov, A. F. Savitskii // Phys. Status Solidi B. — 1989. — Sept. — Vol. 155, no. 1. — P. 249—255.
204. *Баяюков, О. А.* Косвенный обмен в ферритах-шпинелях [Рукопись] : дис. на соиск. уч. степени д-ра физ.-мат. наук [Текст] / О. А. Баяюков // Акад. наук СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В. Киренского. - Красноярск. — 1989. — С. 203.
205. *Баяюков, О. А.* Обменные взаимодействия в анион-замещённом никелевом феррите [Текст] / О. А. Баяюков [и др.] // Сб. Магнитные полупроводники и их свойства. — 1980. — С. 191—213.
206. *Берсукер, И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений [Текст] / И. Б. Берсукер. — 1976.
207. *Anderson, P. W.* Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors [Текст] / P. W. Anderson. — 1963. — Jan.

208. Multicomponent flux growth and composition control of $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Ga}$ ludwigites [Текст] / E. Moshkina [et al.] // CrystEngComm. — 2022. — May. — Vol. 24, no. 19. — P. 3565—3575.
209. Crystal growth of $\text{ReCa}_3\text{Mn}_3\text{O}_3(\text{BO}_3)_4$ (Re = Gd, Y) gaudefroyite: Phase sequence and equilibrium study in multi-component fluxes [Текст] / E. Moshkina [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2022. — Dec. — Vol. 600. — P. 126917.
210. Metastable growth and infrared spectra of $\text{CuB}_2\text{O}_4\text{:Ni}$ single crystals [Текст] / E. Moshkina [et al.] // CrystEngComm. — 2021. — Oct. — Vol. 23, no. 38. — P. 6761—6768.
211. Revisiting the properties of delafossite CuCrO_2 : A single crystal study [Текст] / M. Poienar [et al.] // J. Solid State Chem. — 2012. — Jan. — Vol. 185. — P. 56—61.
212. Nanoscale degeneracy lifting in a geometrically frustrated antiferromagnet [Текст] / B. A. Frandsen [et al.] // Physical Review B. — 2020. — Vol. 101, no. 2. — P. 024423.
213. Composition–Oxygen Partial Pressure Diagram of the Cr–B–O Ternary System Based on the Standard Gibbs Energies of Formation of CrB_4 , CrB_2 , Cr_3B_4 , Cr_5B_3 and CrBO_3 Determined by Solid Electrolyte [Текст] / H. Yamamoto [et al.] // Mater. Trans. — 2021. — June. — Vol. 62, no. 6. — P. 821—828.
214. Antiferromagnetism in $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, and $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [Текст] / R. E. Newnham [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 1966. — Jan. — Vol. 16, no. 1. — K17—K19.
215. *Bond, G. C.* Investigation of the decomposition and reduction of Nickel Peroxide by thermal analysis [Текст] / G. C. Bond, J. B. P. Tripathi // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F. — 1977. — Vol. 73. — P. 545—552.
216. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data [Текст] / F. Sevim [et al.] // Korean J. Chem. Eng. — 2006. — Sept. — Vol. 23, no. 5. — P. 736—740.
217. Spin-Flop Transition in $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Pyroborate [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // JETP Lett. — 2021. — July. — Vol. 114, no. 2. — P. 92—97.

218. Strongly disordered Heisenberg spin-1 chains: Vanadium warwickites [Текст] / M. A. Continentino [et al.] // Philos. Mag. B. — 1996. — Apr. — URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/13642819608239137>.
219. *Chubukov, A. V.* Quantum theory of an antiferromagnet on a triangular lattice in a magnetic field [Текст] / A. V. Chubukov, D. I. Golosov // J. Phys.: Condens. Matter. — 1991. — Jan. — Vol. 3, no. 1. — P. 69.
220. *Yamnova, N. A.* Crystal structure of Fe, Mg-borate of Hulsite (Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Sn) $_3\text{BO}_3\text{O}_2$ [Текст] / N. A. Yamnova [et al.] // Kristallografiya. — 1975. — Vol. 20, no. 1. — P. 156—159. — URL: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:7221745.
221. Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate [Текст] / J. A. Konnert [et al.] // Am. Mineral. — 1976. — Feb. — Vol. 61, no. 1/2. — P. 116—122. — URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/61/1-2/116/104516/Crystal-structure-and-cation-distribution-of>.
222. Alumino-magnesiohulsite, a new member of the hulsite group, in kotoite marble from east of Verkhoyansk, Sakha-Yakutia, Russia [Текст] / N. N. Pertsev [et al.]. — 2004. — URL: <https://repository.geologyscience.ru/handle/123456789/36752> ; [Online; accessed 29. May 2024].
223. *Norrestam, R.* A combined single crystal X-ray and HRTEM study [Текст] / R. Norrestam, J. Bovin // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1987. — Dec. — Vol. 181, no. 1—4. — P. 135—150.
224. Electronic and magnetic states of Fe ions in Co_2FeBO_5 [Текст] / Y. V. Knyazev [et al.] // Dalton Trans. — 2021. — July. — Vol. 50, no. 28. — P. 9735—9745.
225. XANES measurements of Cr valence in olivine and their applications to planetary basalts [Текст] / A. S. Bell [et al.] // Am. Mineral. — 2014. — July. — Vol. 99, no. 7. — P. 1404—1412.
226. Weak ferrimagnetism and multiple magnetization reversal in $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ [Текст] / A. N. Vasiliev [et al.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Jan. — Vol. 85, no. 1. — P. 014415.
227. *Perkins, D. A.* Resonant powder X-ray determination of the cation distribution in FeNi_2BO_5 [Текст] / D. A. Perkins, J. P. Attfield // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1991. — Jan. — No. 4. — P. 229—231.

228. *Cohen, M. H.* Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids [Текст] / М. Н. Cohen, F. Reif. — 1957. — Jan.
229. Magnetic properties of $\text{Co}_2^{2+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{BO}_5$ ($x = 0.10$) single crystals with a ludwigite structure [Текст] / Y. V. Knyazev [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2017. — Apr. — Vol. 124, no. 4. — P. 623—627.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссии

230. Раствор-расплавный синтез и структурные свойства твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ [Текст] / С. Н. Софронова [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2019. — Т. 16, № 1. — С. 36—40.
231. Growth Conditions and the Structural and Magnetic Properties of Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) Oxyborates with a Ludwigite Structure [Текст] / E. M. Moshkina [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2023. — Jan. — Vol. 136, no. 1. — P. 17—25.
232. Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($0.0 < x \leq 0.4$) [Текст] / Н. А. Бельская [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2024. — Дек. — Т. 120, вып. 7. — С. 530—538.

В изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus

233. Crystal formation of Cu-Mn-containing oxides and oxyborates in bismuth-boron fluxes diluted by MoO_3 and Na_2CO_3 [Текст] / E. Moshkina [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2018. — Dec. — Vol. 503. — P. 1—8.
234. Antiferromagnetism of the cation-ordered warwickite system $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ ($x = 0.5, 0.6$ and 0.7) [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // J. Magn. Mater. — 2020. — Aug. — Vol. 507. — P. 166820.
231. Growth Conditions and the Structural and Magnetic Properties of Cu_2MBO_5 (M = Cr, Fe, Mn) Oxyborates with a Ludwigite Structure [Текст] / E. M. Moshkina [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2023. — Jan. — Vol. 136, no. 1. — P. 17—25.

232. Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{VO}_5$ ($0.0 < x \leq 0.4$) [Текст] / Н. А. Бельская [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2024. — Дек. — Т. 120, вып. 7. — С. 530–538.
235. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of Ni_2CrVO_5 [Текст] / N. A. Belskaya [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2024. — Aug. — Vol. 604. — P. 172298.

В сборниках трудов конференций

236. Раствор-расплавный синтез оксиборатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{VO}_4$ со структурой варвикита, исследование структурных свойств [Текст] / Н. Бельская [и др.] // Конкурс-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН, 4 апреля, 2019, Красноярск. — 2019.
237. Раствор-расплавный синтез оксиборатов $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{VO}_4$ со структурой варвикита, исследование структурных и магнитных свойств [Текст] / Н. Бельская [и др.] // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, ВНКСФ-25, 19-26 апреля, 2019, Республика Крым, Севастополь. — 2019.
238. Structure and magnetic properties of the $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x\text{VO}_5$ ($x=1.6, 1.8$) single crystals [Текст] / N. Kazak [et al.] // Book of Abstracts VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» September 8–13, 2019, Ekaterinburg, Russia. — 2019.
239. *Бельская, Н.* Структура и магнитные свойства $\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x\text{VO}_5$ ($x = 1.6, 1.8$) монокристаллов [Текст] / Н. Бельская, Н. Казак // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII), 17 июня, 2020, Красноярск. — 2020.
240. Charge-ordering and magnetism of Mn_2VO_4 oxyborate [Текст] / N. Belskaya [et al.] // Book of Abstracts IV Conference and School for Young Scientists Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NADM-4), October, 19 – 21 (2020) St.-Petersburg. — 2020.
241. Система $\text{Mn} - \text{Mg} - \text{V} - \text{O}$: кристаллографические и магнитные исследования [Текст] / Н. Бельская [и др.] // Тезисы докладов. XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), 18-25 марта, Екатеринбург. — 2021.

242. Synthesis, structural and magnetic properties of Ni_2CrBO_5 oxyborate with ludwigite structure [Текст] / N. Belskaya [et al.] // Abstracts of the international conferences “Modern Development of Magnetic Resonance” and “Spin Physics, Spin Chemistry, and Spin Technology”, Kazan, September. — 2023.
243. *Бельская, Н.* Формирование, структура и магнитные трансформации поликристаллического Ni_2CrBO_5 со структурой людвигита [Текст] / Н. Бельская, Е. Еремин // Новое в магнетизме и магнитных материалах. Сборник трудов XXV Международной конференции 1 – 5 июля 2024 г. – Москва – 2024 – 1000 с. — 2024.

Приложение А

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

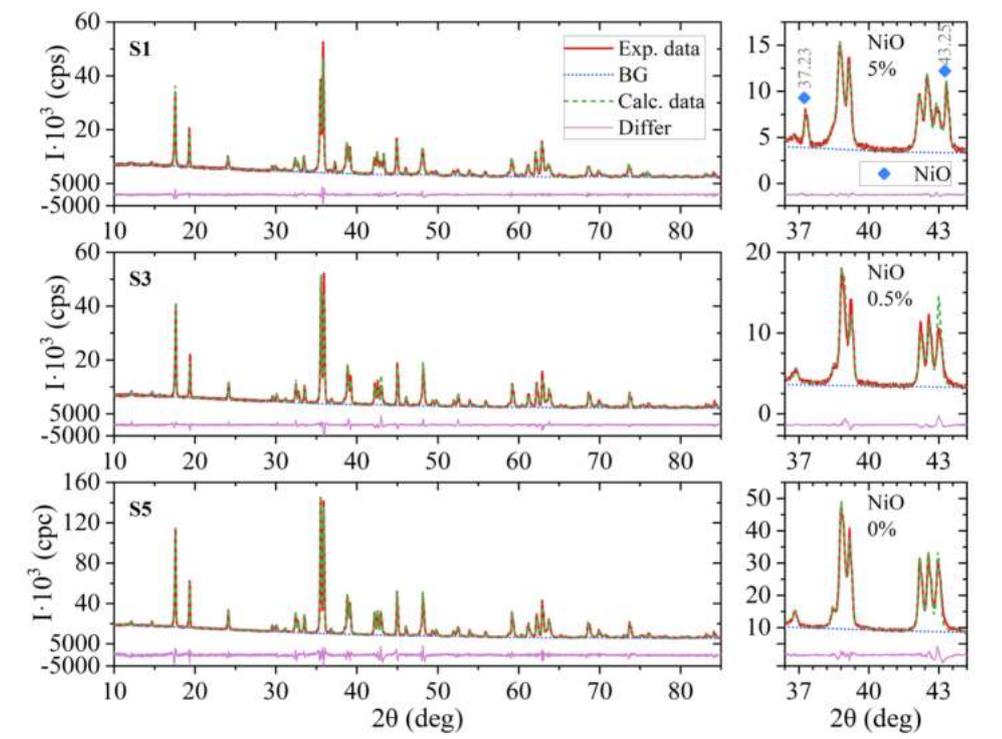


Рисунок А.1 — Наблюдаемая, расчетная и разностная рентгенограммы образцов Ni_2CrVO_5 (S1, S3, S5), ромбами отмечены рефлексы второстепенной фазы двухвалентного никеля NiO

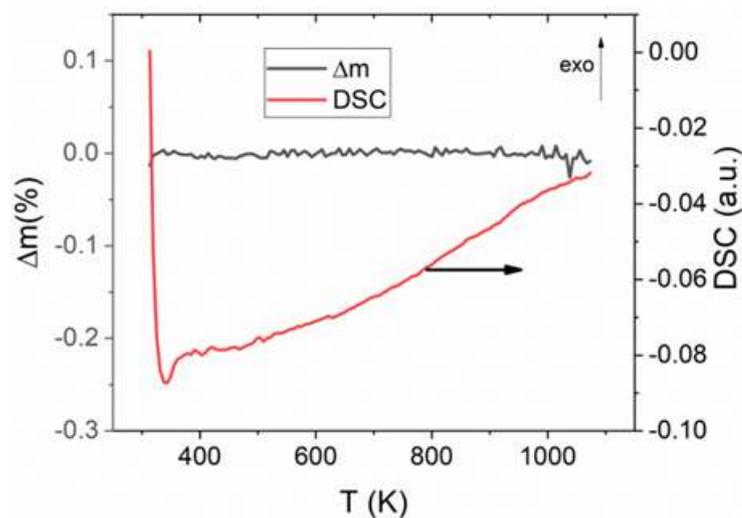


Рисунок А.2 — Кривые ТГ (черная) и ДСК (красная) для Ni_2CrVO_5 как функция температуры. Поток аргона (20% O_2), скорость $\beta = 10$ К/мин.

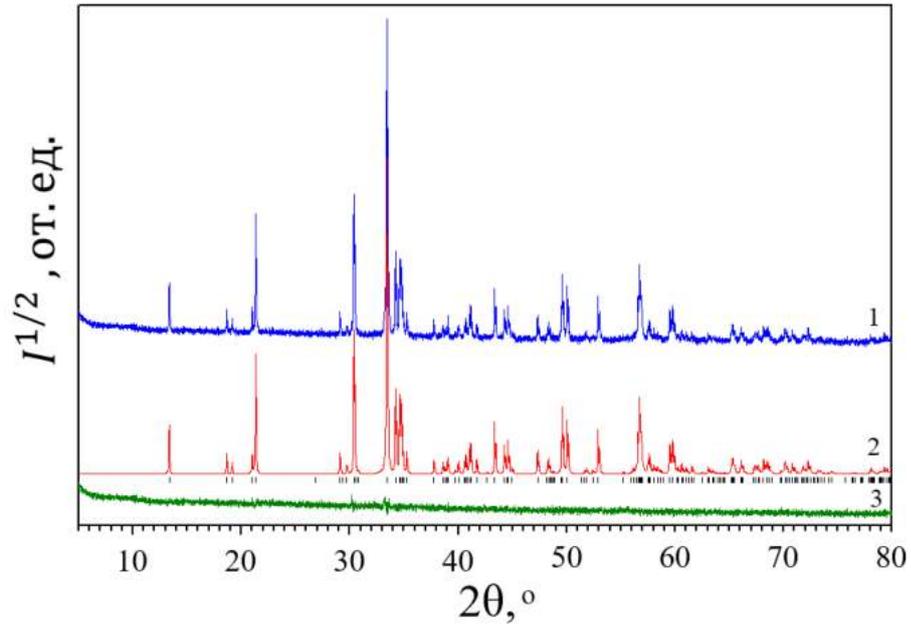


Рисунок А.3 — Наблюдаемая (1), расчётная (2) и разностная (3) рентгенограммы образца Mn_2VO_4 после полнопрофильного уточнения. Расчётные положения пиков показаны штрихами. Примесные пики в пределах шума не проявляются. Параметры решетки: $a=9.2911(2)$ Å, $b=9.5395(2)$ Å, $c=3.24656(6)$ Å, $\beta=90.7610(9)$, $V=287.725(9)$ Å³

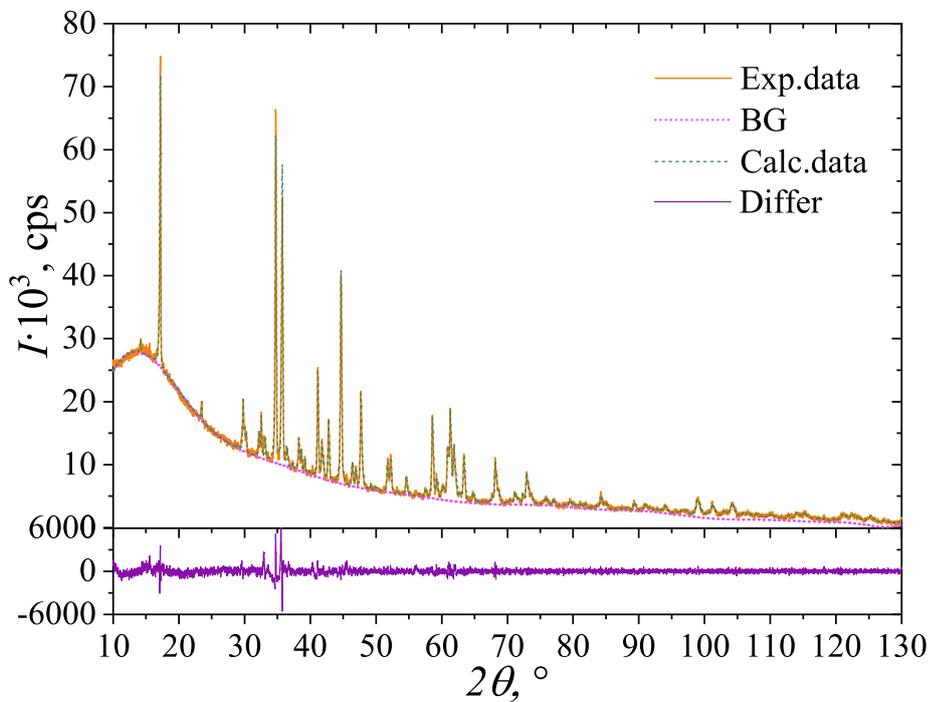


Рисунок А.4 — Порошковые рентгенограммы образца Mg_2MnVO_5 после полнопрофильного уточнения. Параметры решетки: $a=9.1944(6)$ Å, $b=12.4751(7)$ Å, $c=2.99885(17)$ Å, $V=343.97(4)$ Å³

Приложение Б

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ
ИНФОРМАЦИЯ

Таблица Б.1 — Номера файлов кристаллографической информации соединений, депонированных в международных базах данных

Соединение	ICSD
(База данных неорганических кристаллических структур)	
$\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{VO}_4$	1980579
$\text{Mn}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{VO}_4$	1980582
$\text{Mn}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{VO}_4$	1980588

Таблица Б.2 — Координаты атомов и коэффициент заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций (SOF) в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$).

	x	y	z	Заполн.	U_{iso}
$x = 0.5$					
Mn1	0.55926(3)	0.38244(3)	0.28265(8)	0.936(6)	0.00620(8)
Mg1	0.55926(3)	0.38244(3)	0.28265(8)	0.064(6)	0.00620(8)
Mn2	0.82501(4)	0.59943(4)	0.71756(11)	0.433(5)	0.00843(11)
Mg2	0.82501(4)	0.59943(4)	0.71756(11)	0.567(5)	0.00843(11)
O1	0.38758(13)	0.48862(13)	0.2845(4)	1.000	0.0084(2)
O2	0.99224(13)	0.25683(14)	0.3579(4)	1.000	0.0098(2)
O3	0.86866(14)	0.47154(14)	0.2202(4)	1.000	0.0119(3)
O4	0.73291(14)	0.26029(13)	0.3210(4)	1.000	0.0107(3)
B	0.86431(19)	0.3312(2)	0.3002(6)	1.000	0.0081(3)
$x = 0.6$					
Mn1	0.55965(3)	0.38214(3)	0.28175(8)	0.940(7)	0.00552(8)
Mg1	0.55965(3)	0.38214(3)	0.28175(8)	0.060(7)	0.00552(8)
Mn2	0.82382(4)	0.59995(4)	0.71722(12)	0.433(5)	0.00781(12)
Mg2	0.82382(4)	0.59995(4)	0.71722(12)	0.567(5)	0.00781(12)
O1	0.38755(12)	0.48802(13)	0.2836(4)	1.000	0.0079(2)
O2	0.73378(13)	0.25988(13)	0.3197(4)	1.000	0.0097(2)
O3	0.99317(13)	0.25778(13)	0.3550(4)	1.000	0.0094(2)
O4	0.86782(14)	0.47292(13)	0.2206(4)	1.000	0.0113(2)
B	0.86427(18)	0.33248(19)	0.2989(6)	1.000	0.0075(3)
$x = 0.7$					
Mn1	0.56007(10)	0.38197(10)	0.2776(3)	0.96(3)	0.0070(3)
Mg1	0.56007(10)	0.38197(10)	0.2776(3)	0.04(3)	0.0070(3)
Mn2	0.82275(18)	0.60045(16)	0.7213(5)	0.368(18)	0.0095(5)
Mg2	0.82275(18)	0.60045(16)	0.7213(5)	0.632(18)	0.0095(5)
O1	0.3876(5)	0.4878(5)	0.2774(16)	1.000	0.0091(9)
O2	0.7347(5)	0.2598(5)	0.3148(18)	1.000	0.0126(10)
O3	0.9937(5)	0.2581(5)	0.3491(17)	1.000	0.0131(10)
O4	0.8675(5)	0.4740(5)	0.2250(17)	1.000	0.0126(10)
B	0.8645(7)	0.3338(8)	0.296(2)	1.000	0.0088(11)
$x = 0.8$					
Mn1	0.38175(2)	0.93883(2)	0.26086(7)	0.914	0.00591(8)
Mg1	0.38175(2)	0.93883(2)	0.26086(7)	0.086	0.00591(8)
Mn2	0.10264(4)	0.81910(5)	0.75373(13)	0.251	0.00800(14)
Mg2	0.10264(4)	0.81910(5)	0.75373(13)	0.749	0.00800(14)
O1	0.48703(12)	1.11210(12)	0.27870(4)	1.000	0.0082(2)
O2	0.24030(12)	1.00396(12)	-0.19580(4)	1.000	0.0095(2)
O3	-0.02068(13)	0.86701(13)	1.23060(4)	1.000	0.114(2)
O4	0.26162(12)	0.76250(12)	0.26250(4)	1.000	0.0098(2)
B	-0.16397(18)	0.86684(17)	1.22750(5)	1.000	0.0079(3)

Таблица Б.3 — Параметры анизотропного атомного смещения в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$), (Å^2)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$x = 0.5$						
Mn1	0.0051(1)	0.00635(12)	0.00715(12)	0.00077(8)	-0.00105(8)	-0.00089(8)
Mg1	0.0052(1)	0.00635(12)	0.00715(12)	0.00077(8)	-0.00105(8)	-0.00089(8)
Mn2	0.0092(2)	0.00760(17)	0.00854(17)	-0.00165(11)	0.0003(1)	-0.00046(11)
Mg2	0.0092(2)	0.00760(17)	0.00854(17)	-0.00165(11)	0.00031(1)	-0.00046(11)
O1	0.0074(5)	0.0090(5)	0.0089(5)	0.0004(4)	-0.0004(4)	-0.0004(4)
O2	0.0071(5)	0.0101(5)	0.0123(5)	0.0019(4)	-0.0010(4)	0.0011(4)
O3	0.0117(6)	0.0085(5)	0.0155(6)	-0.0003(4)	0.0005(5)	0.0012(4)
O4	0.0068(5)	0.0095(5)	0.0158(6)	0.0004(4)	-0.0004(4)	0.0001(4)
B	0.0064(7)	0.0107(8)	0.0072(7)	0.0005(5)	-0.0005(5)	-0.0002(6)
$x = 0.6$						
Mn1	0.00369(11)	0.00537(11)	0.00748(11)	0.00089(7)	-0.00077(7)	-0.00080(7)
Mg1	0.00369(11)	0.00537(11)	0.00748(11)	0.00089(7)	-0.00077(7)	-0.00080(7)
Mn2	0.00806(18)	0.00651(17)	0.00887(17)	-0.00169(11)	0.00033(11)	-0.00027(11)
Mg2	0.00806(18)	0.00651(17)	0.00887(17)	-0.00169(11)	0.00033(11)	-0.00027(11)
O1	0.0050(4)	0.0088(5)	0.0100(5)	0.0009(4)	-0.0003(4)	-0.0001(4)
O2	0.0048(4)	0.0087(5)	0.0155(5)	-0.0003(4)	0.0000(4)	0.0007(4)
O3	0.0056(4)	0.0102(5)	0.0123(5)	0.0014(4)	0.0000(4)	0.0010(4)
O4	0.0107(5)	0.0079(5)	0.0153(6)	-0.0001(4)	0.0002(4)	0.0015(4)
B	0.0045(6)	0.0084(7)	0.0095(7)	0.0005(5)	-0.0001(5)	0.0005(5)
$x = 0.7$						
Mn1	0.0050(4)	0.0052(4)	0.0108(5)	0.0008(3)	-0.0010(3)	-0.0008(3)
Mg1	0.0050(4)	0.0052(4)	0.0108(5)	0.0008(3)	-0.0010(3)	-0.0008(3)
Mn2	0.0098(8)	0.0063(7)	0.0124(8)	-0.0019(4)	0.0000(5)	-0.0002(5)
Mg2	0.0098(8)	0.0063(7)	0.0124(8)	-0.0019(4)	0.0000(5)	-0.0002(5)
O1	0.0053(17)	0.0079(18)	0.014(2)	0.0005(13)	0.0008(15)	0.0003(15)
O2	0.0064(18)	0.010(2)	0.021(2)	0.0000(14)	-0.0012(17)	-0.0003(17)
O3	0.0089(19)	0.012(2)	0.018(2)	0.0007(15)	0.0007(17)	0.0006(17)
O4	0.013(2)	0.0068(18)	0.018(2)	-0.0006(14)	0.0004(18)	0.0013(16)
B	0.005(2)	0.009(3)	0.012(3)	-0.0002(19)	0.001(2)	0.002(2)
$x = 0.8$						
Mn1	0.00523(11)	0.00486(11)	0.00744(11)	-0.00088(7)	-0.00084(7)	0.00072(7)
Mg1	0.00523(11)	0.00486(11)	0.00744(11)	-0.00088(7)	-0.00084(7)	0.00072(7)
Mn2	0.0067(2)	0.0082(2)	0.0091(2)	-0.00143(12)	-0.00044(12)	0.0001(2)
Mg2	0.0067(2)	0.0082(2)	0.0091(2)	-0.00143(12)	-0.00044(12)	0.0001(2)
O1	0.0082(4)	0.0068(4)	0.0096(4)	-0.0002(3)	-0.0003(3)	0.0004(3)
O2	0.0095(5)	0.0065(4)	0.0123(5)	0.0018(3)	-0.0003(4)	0.0010(3)
O3	0.0077(5)	0.0113(5)	0.0154(5)	0.0004(3)	0.0012(4)	0.0008(4)
O4	0.0085(5)	0.0059(4)	0.0151(5)	0.0003(3)	0.0007(4)	0.0000(4)
B	0.0082(6)	0.0065(6)	0.0089(6)	0.0003(5)	0.0006(5)	0.0007(4)

Таблица Б.4 — Валентные состояния (в.ед.) ионов Mn и Mg в неэквивалентных кристаллографических позициях M1 и M2 в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Данные для $x = 0.0$ взяты из работы [73].

x	M1	M2	
	Mn	Mn	Mg
0.0	3.0800	1.9300	
0.5	2.9657	2.2990	1.7688
0.6	2.9570	2.3628	1.8179
0.7	2.9487	2.4151	1.8581
0.8	2.9479	2.4956	1.9201

Таблица Б.5 — Величина главной компоненты тензора ГЭП ($e/\text{Å}^3 \pm 0.001$) в кристаллографических позициях M1 и M2 в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnVO}_4$ ($x=0.0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Расчет V_{zz} для $x = 0$ и $x = 0.76$ проведен по данным работ [73] и [91], соответственно. Положительный и отрицательный знаки означают аксиальное сжатие и растяжение координационного октаэдра, соответственно.

x	M1	M2
0	-0.420	0.110
0.5	-0.397	0.114
0.6	-0.386	0.118
0.7	-0.352	0.122
0.76	-0.405	0.121
0.8	-0.465	0.122

Таблица Б.6 — Координаты атомов и факторы заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций в монокристаллах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$).

	x	y	z	Заполн.
$x = 0.8$				
Mg1	0.5	0.5	0	0.711
Mn1	0.5	0.5	0	0.289
Mg2	-0.02010(6)	0	0.4954(3)	0.300
Mn2	-0.02010(6)	0	0.4954(3)	0.200
Mg3	0.2080(2)	0.5	0.2735(1)	0.793
Mn3	0.2080(2)	0.5	0.2735(1)	0.207
Mg4	0.5203(6)	0	0.4957(3)	0.285
Mn4	0.5203(6)	0	0.4957(3)	0.215
Mn5	0	0	0	0.914
Mg5	0	0	0	0.086
B	0.3016(9)	0	0.7663(5)	1.000
O1	0.3282(6)	0	0.8931(3)	1.000
O2	0.1793(6)	0.5	0.0871(3)	1.000
O3	0.0621(6)	0	0.7055(3)	1.000
O4	0.4862(6)	0	0.2971(3)	1.000
O5	0.2441(6)	0.5	0.4709(3)	1.000
$x = 0.9$				
Mn1	0.12706(8)	0.10596(12)	0	0.373
Mg1	0.12706(8)	0.10596(12)	0	0.627
Mn2	0.37353(17)	0.1052(2)	0.5	0.657
Mg2	0.418(2)	0.0967(10)	0.5	0.343
Mn3	0.12738(9)	0.38519(13)	0	0.304
Mg3	0.12738(9)	0.38519(13)	0	0.696
Mn4	0.5	0	0.50	0.078
Mg4	0.5	0	0.50	0.922
Mn5	0.5	0.5	0.5	1.000
Mn6	0.24787(7)	0.22253(11)	0.5	0.69
Mg6	0.24787(7)	0.22253(11)	0.5	0.31
Mn7	0.38069(10)	0.32884(15)	0	0.21
Mg7	0.38069(10)	0.32884(15)	0	0.79
B1	0.2653(4)	0.4634(7)	0.5	1.000
B2	0.5180(4)	0.2540(7)	0.5	1.000
O1	0.0548(3)	0.3418(4)	0.5	1.000
O2	0.0564(3)	0.1516(4)	0.5	1.000
O3	0.4430(3)	0.2566(4)	0.5	1.000
O4	0.1985(3)	0.0602(4)	0.5	1.000
O5	0.3066(3)	0.3703(4)	0.5	1.000
O6	0.1911(3)	0.4564(4)	0.5	1.000
O7	0.1799(3)	0.2468(4)	0	1.000
O8	0.4331(3)	0.4700(4)	0	1.000
O9	0.3194(3)	0.1853(4)	0	1.000
O10	0.4265(3)	0.0311(5)	0	1.000

Таблица Б.7 — Параметры изотропного и анизотропного смещений в монокристаллах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnVO}_5$ ($x= 0.8, 0.9$), Å

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$x = 0.8$						
Mn1	0.0064(4)	0.0073(4)	0.0079(4)	0.00000	0.0004(3)	0.00000
Mg1	0.0064(4)	0.0073(4)	0.0079(4)	0.00000	0.0004(3)	0.00000
Mg4	0.0066(7)	0.0077(7)	0.0081(7)	0.00000	0.0004(5)	0.00000
Mn4	0.0066(7)	0.0077(7)	0.0081(7)	0.00000	0.0004(5)	0.00000
Mg5	0.0088(6)	0.0092(6)	0.0077(6)	0.00000	0.0008(4)	0.00000
Mn5	0.0088(6)	0.0092(6)	0.0077(6)	0.00000	0.0008(4)	0.00000
O1	0.0090(13)	0.0120(14)	0.0087(12)	0.00000	0.0008(10)	0.00000
O2	0.0142(15)	0.0113(15)	0.0105(14)	0.00000	0.0022(11)	0.00000
O3	0.0092(13)	0.0114(14)	0.0130(14)	0.00000	-0.0007(11)	0.00000
O4	0.0116(14)	0.0130(15)	0.0149(15)	0.00000	0.0019(11)	0.00000
O5	0.0046(13)	0.054(3)	0.0108(15)	0.00000	0.0007(11)	0.00000
B	0.0092(18)	0.009(2)	0.015(2)	0.00000	-0.0001(15)	0.00000
$x = 0.9$						
Mn1	0.0118(7)	0.0134(7)	0.0153(7)	0.0012(5)	0.00000	0.00000
Mn2	0.0097(8)	0.0090(8)	0.0132(8)	-0.0012(5)	0.00000	0.00000
Mg2	0.0097(8)	0.0090(8)	0.0132(8)	-0.0012(5)	0.00000	0.00000
Mn3	0.0104(8)	0.0091(8)	0.0130(9)	-0.0002(5)	0.00000	0.00000
Mg3	0.0104(8)	0.0091(8)	0.0130(9)	-0.0002(5)	0.00000	0.00000
Mn4	0.0116(9)	0.0097(9)	0.0145(10)	0.0000(6)	0.00000	0.00000
Mg4	0.0116(9)	0.0097(9)	0.0145(10)	0.0000(6)	0.00000	0.00000
Mn5	0.0057(14)	0.0075(14)	0.0084(14)	-0.0033(9)	0.00000	0.00000
Mg5	0.0057(14)	0.0075(14)	0.0084(14)	-0.0033(9)	0.00000	0.00000
Mn6	0.0117(6)	0.0162(7)	0.0132(7)	-0.0043(5)	0.00000	0.00000
Mg6	0.0117(6)	0.0162(7)	0.0132(7)	-0.0043(5)	0.00000	0.00000
Mn7	0.0425(17)	0.0108(8)	0.0142(9)	-0.0020(9)	0.00000	0.00000
Mg7	0.19(3)	0.009(5)	0.001(4)	-0.035(10)	0.00000	0.00000
O1	0.016(2)	0.012(2)	0.020(3)	-0.0028(17)	0.00000	0.00000
O2	0.014(2)	0.010(2)	0.018(2)	-0.0004(17)	0.00000	0.00000
O3	0.011(2)	0.018(2)	0.014(2)	0.0010(17)	0.00000	0.00000
O4	0.010(2)	0.018(2)	0.015(2)	0.0048(17)	0.00000	0.00000
O5	0.016(2)	0.014(2)	0.015(2)	-0.0037(18)	0.00000	0.00000
O6	0.015(2)	0.019(2)	0.014(2)	-0.0050(18)	0.00000	0.00000
O7	0.013(2)	0.015(2)	0.023(3)	0.0009(17)	0.00000	0.00000
O8	0.016(2)	0.013(2)	0.015(2)	-0.0025(17)	0.00000	0.00000
O9	0.016(2)	0.010(2)	0.050(4)	0.0008(19)	0.00000	0.00000
O10	0.010(2)	0.011(2)	0.081(6)	0.0049(19)	0.00000	0.00000
B1	0.010(3)	0.019(3)	0.007(3)	-0.008(2)	0.00000	0.00000
B2	0.012(3)	0.017(3)	0.014(3)	0.000(2)	0.00000	0.00000

Таблица Б.8 — Валентные состояния ионов Mn и Mg (в.ед.) в неэквивалентных кристаллографических позициях в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$). Данные для $x = 1.0$ взяты из работы [61].

x	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
0.8	2.78	2.47	2.57	2.42	2.95	2.72	2.67
0.9	2.83	2.58	2.50	2.62	2.96		
1	2.70	2.43	2.64	2.91			

Таблица Б.9 — Главная компонента тензора ГЭП ($e/\text{Å}^3$) в неэквивалентных кристаллографических позициях для оксиборатов в ряду ортопинакиолит – халсит – людвигит.

x	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
0.8	0.109	0.178	0.082	-0.131	-0.174	-0.181	0.120
0.9	0.072	0.204	0.081	-0.179	-0.022		
1	0.015	-0.132	0.165	-0.220			

Таблица Б.10 — Координаты атомов, параметры изотропного смещения (Å^2) и факторы заполнения неэквивалентных позиций в Cu_2CrVO_5 .

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Cu1	2d	0.5	1.00000	0.5	0.0030(2)
Cu2	2a	1.00000	0.5	0.5	0.0039(3)
Cu3	4e	0.5497(2)	0.72155(7)	0.49005(7)	0.0030(2)
Cr4	4e	0.0481(3)	0.61778(7)	0.23428(8)	0.0066(2)
O1	4e	0.1059(14)	0.7654(4)	0.3305(4)	0.0045(7)
O2	4e	0.5231(16)	0.8557(4)	0.6004(5)	0.0050(7)
O3	4e	-0.0301(14)	0.4626(4)	0.1572(5)	0.0036(7)
O4	4e	0.5871(16)	0.5865(4)	0.3708(5)	0.0070(8)
O5	4e	1.0256(15)	0.3679(4)	0.3820(5)	0.0047(7)
B	4e	0.040(2)	0.8638(5)	0.2645(7)	0.0020(9)

Таблица Б.11 — Длины связей и средние длины связей в $Me-O$ в структуре Cu_2CrVO_5 , (Å).

Cu1-O2	2x1.9722(48)	Cu2-O5	2x1.9437(48)
Cu1-O3	2x2.0156(43)	Cu2-O4	2x1.9662(46)
Cu1-O3	2x2.3464(47)	Cu2-O4	2x2.494(5)
<Cu1-O>	2.1114	<Cu2-O>	2.1346
Cu3-O2	1.9237(49)	Cr4-O2	1.9723(47)
Cu3-O4	1.9832(49)	Cr4-O1	1.9909(47)
Cu3-O1	1.9995(39)	Cr4-O3	2.0051(48)
Cu3-O5	1.9997(46)	Cr4-O4	2.0284(47)
Cu3-O1	2.4379(43)	Cr4-O4	2.0365(51)
Cu3-O5	2.4749(49)	Cr4-O2	2.0421(51)
<Cu3-O>	2.1365	<Cr4-O>	2.0126

Таблица Б.12 — Координаты атомов, параметры изотропного смещения (Å^2) и факторы заполнения неэквивалентных позиций в Ni_2CrVO_5 .

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	SOF
Ni1	2b	0	0	0.5	0.50(7)	
Ni2	2c	0	0.5	0	1.06(6)	0.09
Cr2	2c	0	0.5	0	1.06(6)	0.91
Ni3	4h	0.4965(3)	0.21983(9)	0.5	0.70(6)	
Ni4	4g	0.2416(2)	0.11442(13)	0	1.03(6)	0.47
Cr4	4g	0.2416(2)	0.11442(13)	0	1.03(6)	0.53
O1	4h	0.1053(4)	0.1416(4)	0.5	0.50(12)	
O2	4g	0.6281(4)	0.1378(5)	0	0.30(10)	
O3	4g	0.8559(5)	0.0433(4)	0	0.67(15)	
O4	4h	0.3904(5)	0.0745(4)	0.5	3.3(2)	
O5	4g	0.3504(7)	0.2660(5)	0	1.83(16)	
V	4g	0.7684(14)	0.1398(11)	0	1.9(3)	

Таблица Б.13 — Валентные состояния ионов Ni и Cr в Ni_2CrVO_5 .

Кр. позиция	M1	M2	M3	M4
Ni^{2+}	2.18	2.21	2.06	1.96
Cr^{3+}	-	2.67	-	2.36