Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕ-НИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН)

На правах рукописи

Князев Юрий Владимирович

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ ЛЮДВИГИТОВ

01.04.11 — физика магнитных явлений Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: кандидат физико-математических наук Казак Наталья Валерьевна

КРАСНОЯРСК, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Структурные свойства людвигитов	9
1.2 Зарядовое упорядочение и электронные свойства людвигитов	
$M_2^{2+}M^{3+}BO_5$	13
1.3 Магнитные свойства людвигитов $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$	18
1.4 Теоретические подходы к описанию магнитных свойств людвигитов	27
1.5 Выбор объектов исследования и постановка задачи	32
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Монокристаллические образцы людвигитов $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0,0 < x<0,1),	
$Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5, Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5, Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$	34
2.2 Рентгеновская дифракция	35
2.3 XANES-спектроскопия	36
2.4 Мёссбауэровская спектроскопия	38
2.5 Магнитные измерения	39
2.6 Метод расчёта косвенных обменных взаимодействий	40
ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КАТИОННОЕ	
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ	46
3.1. Кристаллическая структура людвигитов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$,	
$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$. Валентное состояние и распределение	
ионов Co, Fe, Mn, Cu по неэквивалентным позициям	46
3.2 XANES-спектроскопия в Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅ и Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅	52
Выводы к Главе 3	55
ГЛАВА 4. ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ	
ЛЮДВИГИТАХ	56
4.1 Эффект Мёссбауэра в $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ ($x = 0.0125; 0.025; 0.05; 0.10$)	56
4.2 Эффект Мёссбауэра в Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	59
Выводы к Главе 4	65

ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮДВИГИТОВ	66
5.1 Магнитные свойства Co ₃ BO ₅	66
5.2 Магнитные свойства Fe ₃ BO ₅	68
5.3. Магнитные свойства Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	71
5.3. Магнитные свойства Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅ и Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅	80
Выводы к главе 5	86
ГЛАВА 6. КОСВЕННЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ	
ЛЮДВИГИТОВ	87
6.1 Косвенные обменные взаимодействия в $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ людвигитах	89
6.2 Косвенные обменные взаимодействия в Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅ и Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅	.101
Выводы к Главе 6.	.104
РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	105
Список использованных источников	109
ПРИЛОЖЕНИЕ А(обязательное). Параметры кристаллической структуры	
людвигитов Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅ , Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅ , Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅	119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное). Результаты расчёта обменных	
взаимолействий в людвигитах	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Магнитные состояния и фазовые переходы в диэлектрических кристаллах являются объектами многолетнего научного интереса. Одна из фундаментальных проблем современной физики – установление механизмов взаимосвязи различных степеней свободы (спиновые, орбитальные, электронные, решёточные) в системах с сильными электронными корреляциями (СЭК). Поиск эффективных способов управления этой взаимосвязью является основной задачей физических исследований. После открытия высокотемпературной сверхпроводимости и колоссального магнетосопротивления в сложных оксидах переходных металлов проблема СЭК из чисто научной превратилась в практически значимую, благодаря возможности крайне важных технических приложений. Большое внимание стали привлекать магнитные материалы с пониженной размерностью магнитной подсистемы и конкурирующими обменными взаимодействиями (низкоразмерные магнетики, фрустрированные магнитные системы). Свойства таких систем значительно отличаются от свойств обычных магнетиков. Это отражается, прежде всего, в богатом разнообразии фаз и фазовых переходов, что обусловлено сильным вырождением и потому высокой чувствительностью рассматриваемых систем к различного рода возмущающим воздействиям – тепловым и квантовым флуктуациям, анизотропии, слабым полям и т.д. В результате могут возникнуть непериодические состояния, модулированные состояния с дальним и ближним порядком, состояния типа «спиновой жидкости». В реальных системах вырождение снимается за счёт более слабых взаимодействий (взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими, с решёткой и т.д.). Температура упорядочения значительно подавлена ($T_{\rm ord} << J/k_B$). Изучение данных материалов крайне необходимо для понимания кооперативных квантовых явлений, таких как сверхпроводимость, экзотический магнетизм, волны зарядовой плотности, которые лежат в основе передовых технологий [1]. Сказанное выше определяет актуальность и фундаментальную научную значимость данного исследования.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны оксибораты переходных металлов. Данные материалы представляют широкий класс сильнокоррелированных оксидных систем, в которых эффекты магнитных фрустраций приводят к ряду необычных магнитных явлений. Оксибораты демонстрируют богатый спектр магнитных состояний (спиновое стекло, случайные магнитные цепочки, квантовая запутанность, двумерная решётка Шастри-Сазерленда, дальний магнитный порядок). В данной работе исследованы ромбические оксибораты структурного типа людвигит: Fe₃BO₅, Co₃BO₅, Co_{2.25}Fe_{0.75}BO₅, Co_{2.88}Cu_{0.12}BO₅ и Co_{1.7}Mn_{1.3}BO₅. Кристаллическая структура людвигитов представлена зигзагообразными стенками, сформированными кислородными октаэдрами с металлическими ионами внутри. Магнитные ионы формируют искаженную треугольную структуру. Таким образом, несмотря на то, что магнитные ионы формируют трехмерный каркас обменных связей, геометрические факторы, связанные с кристаллической структурой, приводят к ситуации, когда взаимодействия между ионами вдоль одного или двух направлений существенно ослаблены, по сравнению с взаимодействиями в других направлениях. Это позволяет экспериментально наблюдать квазинизкоразмерное магнитное поведение в людвигитах. Цепочки магнитных ионов, принадлежащих одной кристаллографической позиции, фактически являются эквивалентом одномерных цепочек. Три цепочки объединяются, формируя квазидвумерные трёхстоечные спиновые лестницы (Three spin-leg ladders, 3LL). В данной работе рассмотренные системы охарактеризованы с помощью магнитных и мёссбауэровских измерений, спектров рентгеновского поглощения, теоретических расчетов косвенных обменных взаимодействий. Также изучено влияние замещения на анизотропные свойства.

Цель работы.

Комплексное исследование влияния катионного замещения на структурные и магнитные свойства кобальтовых оксиборатов со структурой людвигита.

Научная новизна.

- 1. Изучена кристаллическая структура, катионное распределение и зарядовые состояния 3d-ионов в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ и $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$. Проведён анализ локального окружения катионов. В $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ установлены зарядовые состояния ионов Co, Co,
- 2. В $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ и $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0,0 < x < 0,1) определено зарядовое состояние ионов Fe, их распределение по кристаллографическим позициям путём измерения эффекта Мёссбауэра. Установлены параметры сверхтонких взаимодействий, температура магнитного фазового перехода в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$.
- 3. Впервые проведены измерения намагниченности и магнитной воспримичивости в широких диапазонах магнитных полей и температур на монокристаллах $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ и $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$. Установлены температуры магнитных фазовых переходов, магнитные характеристики и магнитные состояния. В Fe_3BO_5 впервые наблюдался магнитный фазовый переход при T_{NI} = 112 К на температурной зависимости намагниченности при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси b. С помощью методики вращения образца во внешнем магнитном поле, определён тип магнитной анизотропии. В $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ обнаружена анизотропия типа «лёгкая ось» (ось b) во всём температурном интервале. В Fe_3BO_5 найдено температурно индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания ($a \rightarrow b$) при 40 К. Установлено влияние катионного замещения на параметры магнитных состояний в кобальтовых людвигитах. Построена диаграмма магнитных состояний Со-Fe людвигитов.
- 4. Впервые выполнен расчёт интегралов косвенного обмена в Fe_3BO_5 , Co_3BO_5 , $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$. Определены величины и знак косвенных обменов, проведён анализ возможных магнитных структур. Показано, что фрустрирующие взаимодействий между спиновыми лестницами являются критически важными для описания процессов, связанных с установлением дальнего порядка в Co_3BO_5 и Fe_3BO_5 и состояния спинового стекла в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$. В Fe_3BO_5 предложена модель двух слабо связанных магнитных подсистем, упорядочивающихся взаимно ортогонально.

Научная и практическая значимость

В результате комплексного исследования структурных и магнитных свойств Fe_3BO_5 , Co_3BO_5 , $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ получены новые данные об основных закономерностях формирования магнитного состояния в оксиборатах со структурой людвигита. Определены характеристики магнитных подсистем и тип магнитной анизотропии. Изучена роль катионного распределения в формировании дальнего и ближнего магнитного порядка. В системе $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ установлена диаграмма магнитных состояний. Экспериментальные и теоретические данные позволяют более глубоко понять природу основного магнитного состояния и магнитной анизотропии в соединениях с сильными электронными корреляциями. Полученная информация может быть использована для прогнозирования и улучшения свойств новых магнитных материалов.

Положения, выносимые на защиту

- 1. Монокристаллы людвигитов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0,0 < x < 0,1), $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ принадлежат ромбической сингонии, пространственная группа Pbam. Валентные состояния переходных ионов: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} . Координационные октаэдры имеют разную степень искажения. В зависимости от межионного расстояния выделено два типа триад 3-1-3 и 4-2-4.
- 2. Концентрационное изменение заселенности неэквивалетных позиций обнаружено в в Co-Fe людвигитах. Переход в антиферромагнитное состояние в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при $T_{N1} = 115$ K, в котором участвуют ионы Fe^{3+} в позициях 2 и 4.
- 3. В $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ ось b является осью легкого намагничивания во всем температурном интервале. Температурно индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания в Fe_3BO_5 при $T^*=40$ К. Диаграмма магнитных состояний Co-Fe людвигитов.
- 4. Описание магнитной структуры людвигитов 11 интегралами косвенных обменных взаимодействий. Модель независимых ортогональных магнитных подрешёток в Fe_3BO_5 .

Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 12 работах, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, 4 работы в трудах меж-

дународных конференций, 2 работы в трудах всероссийской конференции и 1 работа в трудах конференции Сибирского федерального университета.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов. В том числе: «20 International Conference SCTE-2016» (Zaragoza, Spain, 2016), 20 International Conference on Magnetism (Barcelona, Spain, 2015), XLVIII PNPI School on condensed state physics (С.-Петербург, Россия, 2014), Московский международный симпозиум по магнетизму MISM-2014 (Москва, Россия, 2014), Международный симпозиум ОМА-15 (п. Лоо, Россия, 2014), Евро-азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2016 (Красноярск, Россия, 2016), EASTMAG-2013 (Владивосток, Россия, 2013), Всероссийская конференция «Молодёжь и Наука» (Красноярск, Россия, 2012), НКСФ XXXIX (Красноярск, Россия, 2011). Некоторые результаты исследования были представлены на семинарах в Институте физики СО РАН и Сибирском федеральном университете на кафедре «Физика».

Личный вклад автора заключается в измерении и обработке мёссбауэровских спектров, теоретическом расчёте интегралов косвенного обменного взаимодействия. Автором диссертации проведен анализ и обобщение полного набора экспериментальных (структурных, магнитных и мёссбауэровских) и теоретических данных, а также интерпретация полученных результатов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения; обзора литературы, в котором рассмотрены особенности кристаллической структуры, основные магнитные, термодинамические и электронные свойства людвигитов; главы, описывающей методику получения и экспериментальные методы исследования образцов; трёх глав с описанием экспериментальных данных, в которых приведены результаты исследования структурных и магнитных свойств людвигитов; теоретической главы, где выполнен расчёт и анализ косвенных обменных взаимодействий; заключения; выводов; списка цитируемой литературы; списка публикаций, благодарностей и приложений. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 63 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 100 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структурные свойства людвигитов

Оксибораты со структурой людвигита имеют общую формулу $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ [2]. Своим названием эти материалы обязаны австрийскому профессору Эрнсту Людвигу, впервые обнаружившему природный минерал (Mg,Fe) $^{2+}_2$ Fe $^{3+}$ [BO $_3$]O $_2$ [3,4,5]. На сегодняшний день известно множество искусственно синтезированных составов со структурой людвигита (см. рисунок 1.1). В роли двухвалентного иона обычно выступают ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Mg^{2+} . В качестве трёхвалентного иона могут выступать: Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} [6–10], а также немагнитные ионы, Ga^{3+} , Al^{3+} [11, 12]. В случае изоморфного замещения $2M^{3+} \rightarrow (M^{2+} + M^{4+})$ в качестве пары ионов M^{2+} и M^{4+} могут выступать ионы Mg^{2+} и Sn^{4+} , In^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} и др. [13–16]. Подавляющее большинство людвигитов является гетерометаллическими соединениями, то есть содержат катионы разных химических элементов ($M^{2+} \neq M^{3+}$). На сегодняшний день известно только два гомометаллических состава на основе атомов одного сорта: Co_3BO_5 и Fe_3BO_5 .

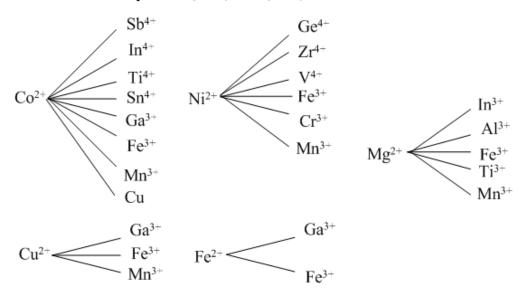


Рисунок 1.1 – Возможные катионные замещения в людвигитах

Кристаллическая структура людвигитов, как правило, относится к ромбической сингонии (пространственная группа *Pbam* [17]). Исключением являются людвигиты на основе меди, в которых кооперативный эффект ЯнаТеллера приводит к понижению симметрии до моноклинной ($P2_1/c$) [6]. Элементарная ячейка людвигита содержит Z=4 формульные единицы с параметрами элементарной ячейки $a\approx 9$ Å, $b\approx 12$ Å, $c\approx 3$ Å. Ионы металла занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции 2a, 2d, 4g и 4h согласно символике Уайкоффа [18]. В литературе для неэквивалентных позиций принято следующее обозначение: 2a-1, 2d-2, 4g-3 и 4h-4 (рисунок 1.2). Бор занимает одну позицию, а кислород размещается в пяти неэквивалентных позициях. Ионы металлов находятся в октаэдрическом окружении кислорода. Кислородные октаэдры через общее ребро объединяются в зигзагообразные стенки (zigzag walls), которые распространяются вдоль оси c [19,20] и впервые наблюдались с помощью электронной микроскопии авторами [20]. Эти стенки соединяются в трёхмерную кристаллическую структуру через общий атом кислорода и планарные BO_3 -группы.

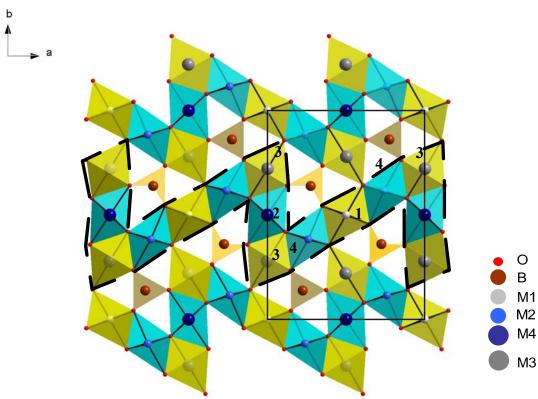


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура людвигита $M_2^{2^+}M^{3^+}BO_5$ в проекции на плоскость ab. Элементарная ячейка показана прямоугольником. Штриховой линией выделены зигзагообразные стенки. Цифрами обозначены четыре неэквивалентные кристаллографические позиции катионов. Светлым показаны триады 3-1-3, тёмным – триады 4-2-4. Тригональные BO_3 -группы показаны треугольниками.

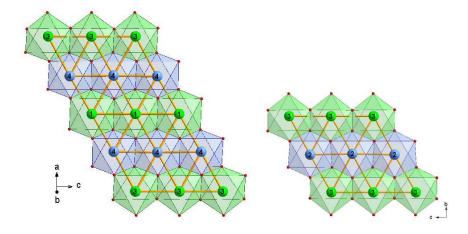


Рисунок 1.3 – Пример треугольного расположения магнитных ионов в зигзаговидной стенке.

В структуре людвигита расстояния металл-металл находятся в интервале 2,8–3,4 Å (Таблица 1.1). Магнитные ионы располагаются в вершинах треугольное расположение катионов приведен на рисунке 1.3. В структуре людвигита можно выделить два типа межионных расстояний: $d_{\text{max}} = d_{13} \approx 3,4$ Å и $d_{\text{min}} = d_{24} \approx 2,8$ Å, которые соответствуют наибольшему и наименьшему расстоянию металлметалл. Триады магнитных ионов в позициях 4-2-4 и 3-1-3 формируют квазидвумерные трёхстоечные спиновые лестницы (*Three Leg Ladders, 3LL*), которые распространяются вдоль кристаллографической оси c [21]. Как будет показано ниже, обменные взаимодействия внутри- и между лестницами играют важную роль в установлении основного магнитного состояния в людвигитах.

Таблица 1.1 — Межионные расстояния металл-металл в людвигитах ${\rm M_2}^{2+}{\rm M}^{3+}{\rm BO}_5$

d, Å	Ni ₂ FeBO ₅	Ni ₅ Ge(BO ₅) ₂ ,	Co _{4,74} Ti _{1,26} (BO ₅) ₂	Co ₃ BO ₅	Триада
1-1	3,0018	_	3,0424	_	3-1-3
1-3	3,4402	3,411	_	3,2979	3-1-3
3-3	3,0018	_	_	_	3-1-3
2-2	3,0018	2,763	_	_	4-2-4
2-4	2,7953	3,049	2,808	2,7473	4-2-4
4-4	3,0018	2,98	3,0428	_	4-2-4
1-4	3,0024	3,003	3,054	3,0045	
2-3	3,0654	_	_	3,0512	
3-4	3,1120	3,084	3,125	3,0847	
Ссылка	[22]	[23]	[16]	[24]	

Ионы металлов могут случайным образом занимать неэквивалентные позиции, что приводит к появлению катионного беспорядка и позволяет рассматривать людвигиты как неупорядоченные системы. Катионный беспорядок, как правило, наблюдается в гетерометаллических образцах и может привести к потере дальнего магнитного порядка (состояние спинового стекла) и электронных свойств (возникновение прыжковой проводимости типа *VRH*).

Как уже было упомянуто, для структуры людвигита характерно наличие ионов металлов с разной валентностью (M^{2+} , M^{3+}). В связи с этим особую важность приобретает задача определения валентного состояния каждого катиона. Ответ на этот вопрос можно найти с помощью эмпирического метода сумм валентных связей (BVS-метод), который основан на втором правиле Поллинга [25,26,27]. Согласно этому методу валентность иона на узле (V) определяется суммой валентностей всех связей с ближайшими ионами (S_{ij}) [25,26,27]. Результаты расчёта валентных состояний катионов по BVS-методу для некоторых людвигитов приведены в таблице 1.2. Видно, что в структуре людвигита в позиции 4 преимущественно находятся трёхвалентные ионы, в то время как позиции 1, 2 и 3 заняты двухвалентными ионами.

Таблица 1.2 – Валентные состояния катионов в людвигитах, определенные по методу *BVS*.

Позиция	Co ₃ BO ₅	Fe ₃ BO ₅	$Mg_{1,93}Mn_{1,07}BO_5$	Mg _{2.5} Ti _{0.5} BO ₅	Ni ₂ VBO ₅
1	1,91	2,02	2,08	2.1	1.9
2	2,06	2,28	1,99	2.0	2.0
3	1,98	2,04	2,10	2.1	2.0
4	2,73	2,67	2,78	2.86	2.8
Ссылка	[28]	[29]	[28]	[30]	[31]

В данной работе для определения зарядового состояния катионов наряду с традиционными методами (BVS-метод, мёссбауэровская спектроскопия) будет использована современная методика рентгеновского поглощения в области ближней тонкой структуры (XANES-спектроскопия).

1.2 Зарядовое упорядочение и электронные свойства людвигитов ${\rm M_2}^{2+}{\rm M}^{3+}{\rm BO}_5$

Людвигиты являются соединениями, для которых характерны сильные электронные корреляции в узких d-зонах, определяющие условия локализации электронных состояний, кинетические и магнитные свойства. Сильные электронные корреляции проявляют себя в сильной взаимосвязи спиновых, орбитальных и зарядовых степеней свободы. Наиболее изученным является людвигит на основе железа Fe_3BO_5 , который демонстрирует сильную взаимосвязь зарядовой и упругой подсистем.

Явление зарядового упорядочения в Fe_3BO_5 обнаружено по данным рентгеновской дифракции [32], рамановской [33] и мёссбауэровской спектроскопий [34,35]. При T_{st} = 283 К в Fe_3BO_5 происходит структурный переход с понижением симметрии от Pbam (55) к Pbnm (62), который сопровождается изменением межионных расстояний в триаде 4-2-4 и электронным переходом с возникновением димеров (рисунок 1.4). При $T > T_{st}$ межионные расстояния внутри триады 4-2-4 одинаковы (d_{24} = 2,786 Å). С понижением температуры происходит смещение ионов железа в позиции 2 относительно соседних ионов в позиции 4. Это приводит к появлению двух типов расстояний Fe4a—Fe2 = 2,6161 Å и Fe4b—Fe2 = 2,9421 Å. Такое изменение межионных расстояний вызывает удвоение решётки вдоль кристаллографической оси c.

Структурный переход сопровождается изменением и электронного состояния ионов железа, в результате возникают делокализованные состояния в позициях Fe2 и Fe4a. Экспериментально этот электронный переход проявляется в спектрах эффекта Мёссбауэра [34,35] как расщепление дублета с химическим сдвигом $\delta = 0,60$ мм/с (Fe^{2,5+}), на два дублета с $\delta = 0,40$ мм/с (Fe³⁺) $\delta = 0,70$ мм/с (Fe²⁺) соответственно (рисунок 1.5).

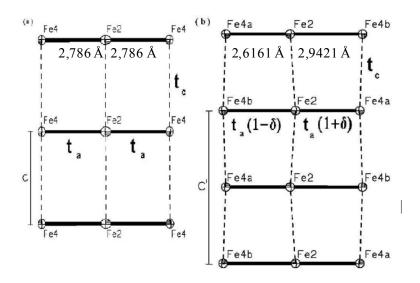


Рисунок 1.4 — Изменение межионных расстояний в триаде 4-2-4 при структурном переходе в людвигите Fe_3BO_5 . (a) $T > T_{st}$, (б) $T < T_{st}$ [36]. t_a показывает расстояние в триадах 4-2-4 до структурного перехода, δ — относительная величина изменения этого расстояния

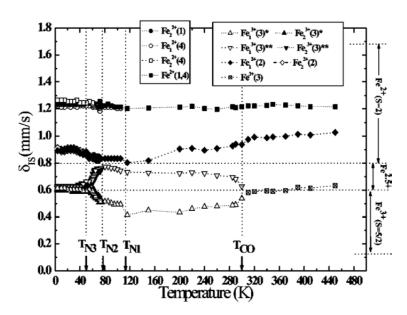


Рисунок 1.5 – Явление зарядового упорядочения в людвигите Fe_3BO_5 , наблюдаемое по данным эффекта Мёссбауэра [34]. $T_{CO} = 283 \text{ K} - \text{температура структурного перехода.}$

Вблизи температуры зарядового упорядочения имеет место выраженный переход полупроводник-полупроводник (рисунок 1.6) с изменением энергии активации ($E_a = 60$ К при $T > T_{CO}$ и 1300 К при $T < T_{CO}$) [37]. Недавние исследования транспортных свойств Fe_3BO_5 и Co_2FeBO_5 обнаружили явление отрицательного дифференциального сопротивления, связанное с зарядовым упорядочением в Fe_3BO_5 и саморазогревом в Co_2FeBO_5 [38].

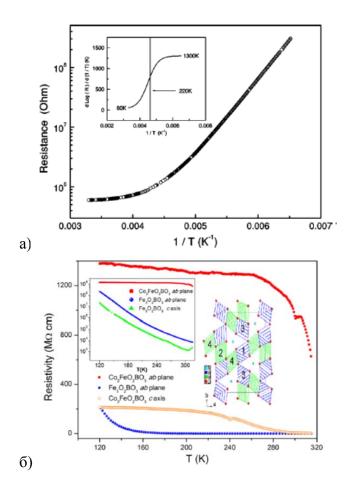


Рисунок 1.6 — а) Зависимость электрического сопротивления от обратной температуры Fe₃BO₅ [37]. На вставке показана зависимость энергии активации от обратной температуры. б) Зависимость удельного сопротивления в логарифмическом масштабе (на вставке) монокристаллов Fe₃BO₅ и Co₂FeBO₅ в плоскости *ab* от температуры [38].

Принимая во внимание «кулоновскую» природу энергетической щели в системах с сильными электронным корреляциями, можно ожидать, что в режиме высокого давления будет достигнуто соотношение $U \sim W$ (W — ширина зоны, U — параметр кулоновского отталкивания), т. е. наблюдается переход металлдиэлектрик. Влияние высокого давления (до 30 ГПа) на температуру структурного перехода и величину диэлектрической щели (Δ) в Fe_3BO_5 изучено в работе [39]. Там же показано, что с ростом давления диэлектрическая щель и температура перехода уменьшаются согласно степенному закону $T_{st} \approx \Delta \approx |P - P_c|^{\alpha}$, где $\alpha = 0,60$. Оценка критического давления, при котором ширина щели обращается в ноль, даёт величину $P_C = 29,2$ ГПа (рисунок 1.7). Увеличение реальной части

проводимости авторы связывают с возникновением волн зарядовой плотности ниже структурного перехода.

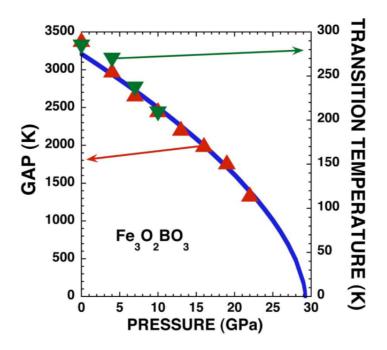


Рисунок 1.7 — Ширина запрещённой зоны Δ и температура структурного перехода (T_{st}) как функция давления.

В отличие от Fe_3BO_5 , людвигит на основе кобальта Co_3BO_5 не проявляет структурных и электронных переходов. Проводимость Со-людвигита описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta_n}{kT}\right)^{-1/n} \tag{1.1}$$

где σ_0 и Δ – константы, связанные с параметрами зонной структуры, n – целое число.

В случае n=1 проводимость описывается активационным законом для широкозонных примесных полупроводников, при этом Δ соответствует энергии активации проводимости. Значение n=2 говорит о сильных электронных корреляциях в системе, приводящих к возникновению кулоновской щели в спектре электронных состояний [40]. В случае n=4 для системы характерна андерсоновская локализация носителей заряда и реализация закона прыжковой проводимости Мотта.

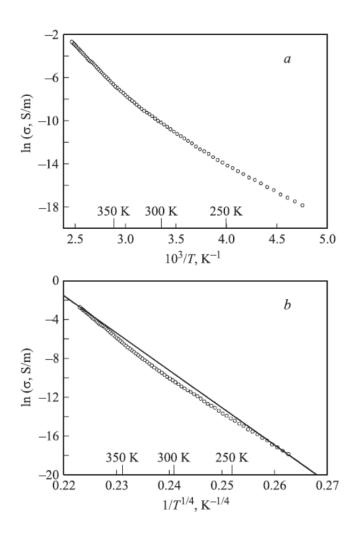


Рисунок 1.8 — Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры (а) и от температуры в степени -1/4 (б) для Co_3BO_5 [41].

Исследование транспортных свойств смешанных железо-кобальтовых людвигитов $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ показало, что при высоких температурах (T > 350 K) имеет место активационная проводимость с энергией активации 0.88 эВ для Co_3BO_5 и 0.63 эВ при замещении x = 0.6. При этом в замещённом образце $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ понижение температуры вызывает изменение механизма проводимости от активационного к прыжковому. Для Co_3BO_5 не удалось однозначно определить точный закон изменения проводимости (n = 2 или n = 4) (рисунок 1.8). В $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ возникает прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, характеристическая температура составляет 1.03×10^{-10} K [42].

1.3 Магнитные свойства людвигитов $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$

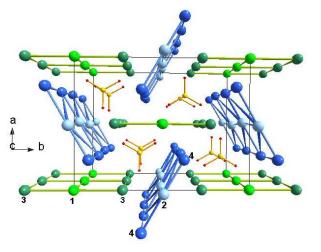
В людвигитах проявляется разнообразие физики магнитных явлений, и потому эти материалы чрезвычайно интересны с точки зрения магнетизма. Людвигиты представляют класс магнетиков с фрустрацией обменных взаимодействий и демонстрируют богатый спектр магнитных состояний (случайные спиновые цепочки, спиновые лестницы, дальний магнитный порядок, состояние спинового стекла) (таблица 1.3). Исчезновение дальнего магнитного порядка (антиферромагнетизм, ферримагнетизм) в системе и возникновение ближнего магнитного порядка (спиновое стекло) может быть вызвано катионным замещением, как это наблюдалось, например, при замещении ионов железа в Fe_3BO_5 ($Fe^{2+}_2Fe^{3+}BO_5 \rightarrow Mg^{2+}_2Fe^{3+}BO_5$).

Таблица 1.3 – Магнитные свойства некоторых оксиборатов со структурой людвигита

Наименование	T _{ord} , K	T_{SG} , K	θ, Κ	$ \theta /T_{SG}$	Спин	μ _{eff} , μ _B /ф.ед.	Ссылка
Fe ₃ BO ₅	112, 70	_	-485	_	Fe ²⁺ , $S=4/2$ Fe ³⁺ , $S=5/2$	6,6	[37,38]
Co ₃ BO ₅	42	_	-25	ı	Co^{2+} , $S = 2/2$, Co^{3+} , $S = 1/2$	4,10	[43]
Co ₂ FeBO ₅	110, 70	I	-82	-	Co^{2+} , $S = 2/2$, Co^{3+} , $S = 1/2$ Fe^{3+} , $S = 5/2$	4,65	[44]
Co _{2,4} Ga _{0,6} BO ₅	37	_	14	_	Co^{2+} , $S = 2/2$, Co^{3+} , $S = 1/2$	6,44	[45]
CoMgGaBO ₅	_	25	-260	10,4	Co^{2+} , $S = 2/2$, Co^{3+} , $S = 1/2$	12	[46]
Co _{5,52} Sb _{0,48} (BO ₅) ₂	ı	42	-70	I	Co^{2+} , $S = 2/2$ Co^{3+} , $S = 1/2$	0,4	[47]
Co _{5,07} Sn _{0,93} B ₂ O ₁₀	82		-32,5	1,7	Co^{2+} , $S = 2/2$ Sn^{4+} , $S = 0/2$	24,9	[48]
Co ₅ Ti(BO ₅) ₂	ı	19	≈0	ı	Ti^{4+} , $S = 0/2$ Co^{2+} , $S = 2/2$	5,5	[49]
Cu ₂ FeBO ₅	32	63	-178	2,8	Co^{2+} , $S = 2/2$ Co^{3+} , $S = 1/2$	_	[6]
Cu ₂ GaBO ₅	3,4		-60	-	Fe ³⁺ , $S = 5/2$ Cu ²⁺ , $S = 1$	_	[50]

Наименование	T _{ord} , K	T_{SG} , K	θ, Κ	$ \theta /T_{SG}$	Спин	μ _{eff} , μ _B /ф.ед.	Ссылка
Mn _{2,5} Ni _{0,5} BO ₅	81		-50		$Ni^{2+}, S=1$ $Mn^{3+}, S=2$		[51]
Li _{0,93} V _{2,07} BO ₅	ı	10	-125	12,5	$V^{3+}, S = 2/2$	ı	[52]
Mg ₂ FeBO ₅	_	9,5	-170	17,9	Fe ²⁺ , $S = 2$ Fe ³⁺ , $S = 5/2$	5,7	[49, 53]
Ni ₂ FeO ₂ BO ₃	105	42	-442	10,5	$Ni^{2+}, S=1$ $Fe^{3+}, S=5/2$	4,43	[54]
Ni ₂ MnBO ₅	85, 71	-	-157	_	$Ni^{2+}, S=1$ $Mn^{3+}, S=2$	6,32	[55]
Ni ₅ GeB ₂ O ₁₀	_	87	-23/-90	1,0	Ni ²⁺ , $S = 1$ Ge ³⁺ , $S = 5/2$	14,13	[56]

Большие отрицательные величины температуры Кюри-Вейсса ($|\theta| = 100$ – 500 К) свидетельствуют о доминирующей роли антиферромагнитных взаимодействий в людвигитах. Треугольное расположение магнитных ионов наряду с сильными антиферромагнитными взаимодействиями предполагают возникновение эффектов фрустрации. Под фрустрациями в физике твёрдого тела понимается невозможность одновременной минимизации спинового гамильтониана в присутствии конкурирующих взаимодействий, которые приводят к вырождению основного состояния системы с ненулевой энтропией при нулевой температуре. В реальных системах присутствие фрустраций может выражаться в подавлении температуры магнитного фазового перехода, т. е. фазовый переход возникает при температурах много меньших, чем ожидается из оценки обменных взаимодействий ($T_{tr} << J/k_B$). Препятствуя установлению дальнего магнитного порядка, фрустрации могут привести к разупорядоченному магнитному состоянию, в том числе – состоянию спинового стекла. Отношение парамагнитной температуры Кюри к температуре магнитного перехода, часто используемое в качестве критерия оценки уровня магнитных фрустраций, в людвигитах достигает величины $\theta/T_{tr} \approx 17 \ [2, 4].$



1200 CO₃O₂BO₃ Fe₃O₂BO₃ Ni₂FeO₂BO₃ O₂BO₃ Ni₂FeO₂BO₃ O₃ O₄O₄O₅O₆₄₀ O₆₄₀ O₆₄

Рисунок 1.9 – Трёхстоечные спиновые лестницы 3-1-3 и 4-2-4 в людвигитах M_3BO_5 . Тригональные BO_3 группы показаны звездой. Связи между лестницами не показаны.

Рисунок 1.10 — Температурная зависимость теплоёмкости людвигитов Fe_3BO_5 , Co_3BO_5 , Co_2FeBO_5 и Ni_2FeBO_5 [22].

В людвигитах возможна ситуация, когда взаимодействия между магнитными ионами, соседствующими вдоль одного или двух кристаллографических направлений, существенно ослаблены по сравнению с взаимодействиями в других направлениях. Это позволяет экспериментально наблюдать низкоразмерное магнитное поведение. Цепочки магнитных ионов, принадлежащих одной кристаллографической позиции, фактически являются эквивалентом одномерных цепочек. На основе экспериментальных данных эффекта Мёссбауэра [34,35] и прямых исследований магнитной структуры с помощью нейтронного рассеяния [57,58] в людвигите на основе железа Fe_3BO_5 была предложена модель спиновых лестниц, когда трёхмерная магнитная структура расщепляется на две квазидвумерные структуры, состоящие из спиновых цепочек. Катионы в позициях 1 и 3 формируют спиновую лестницу I-го типа 3-1-3, катионы в позициях 2 и 4 – лестницу II-го типа 4-2-4 (рисунок 1.9). Исследование термодинамических свойств Fe_3BO_5 вывило две особенности при T_{N1} = 112 K и T_{N2} = 75 K [22,37], связанные с магнитными фазовыми переходами (рисунок 1.10).

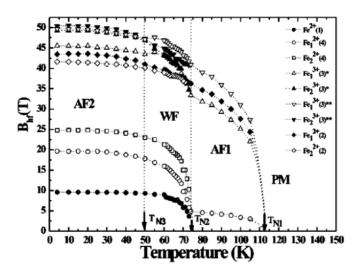


Рисунок 1.11 — Температурная зависимость сверхтонких полей на ионах железа в Fe_3BO_5 согласно эффекту Мёссбауэра [34]. Упорядочение в триадах 4-2-4 и 3-1-3 возникает при T_{N1} и T_{N2} , соответственно

Измерения эффекта Мёссбауэра в Fe_3BO_5 свидетельствуют об установлении дальнего магнитного порядка в триадах 4-2-4 в окрестности 112 К (фаза AF1) (рисунок 1.11) [34]. При $T_{N2}=75$ К происходит переход в состояние слабого ферромагнетизма вследствие упорядочения внутри триад 3-1-3 (фаза WF). Ниже 50 К система переходит в антиферромагнитную фазу AF2. В то же время на температурных зависимостях намагниченности и магнитной восприимчивости наблюдается только низкотемпературная особенность в окрестности 75 К (рисунок 1.12) [37,59]. Отсутствие аномалии в окрестности 112 К стимулировало исследования магнитной структуры данного материала с помощью нейтронной дифракции.

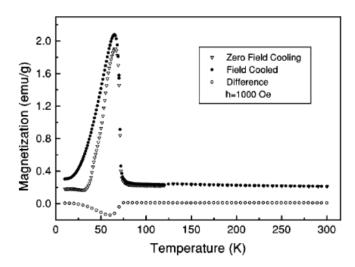


Рисунок 1.12 — Температурная зависимость намагниченности Fe_3BO_5 [59].

Эксперименты на Fe_3BO_5 впервые были выполнены *J. Attfield* и др. (1992) г.) [57], и затем повторены *P. Bordet* и др. (2009 г.) [58]. В первом случае магнитная структура была изучена при 5 К, во втором – в температурном диапазоне 5–120 К. В результате было обнаружено двухэтапное упорядочение магнитных моментов: при T_{N1} =112 К для магнитных моментов в спиновой лестнице 4-2-4 в направлении оси b, при $T_{N2} = 74$ К для магнитных моментов в лестнице 3-1-3 вдоль оси a (рисунок 1.13). Магнитные моменты ионов Fe^{2+} внутри триады 3-1-3 упорядочены таким образом, что возникают антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепочки, которые распространяются вдоль c-оси. Магнитные моменты между триадами 4-2-4 упорядочены антиферромагнитно вдоль оси c, тогда как упорядочение в триаде 4-2-4 отличается для разных данных нейтронной дифракции. Так, по данным работы [58] взаимная ориентация магнитных моментов в триаде 4-2-4 является ферромагнитной, согласно другой работе [57] – антиферромагнитное (рисунок 1.14). Таким образом, согласно [58] спиновая лестница 4-2-4 сформирована ферромагнитно связанными антиферромагнитными цепочками, которые распространяются вдоль оси с. В то время как в соответствии с [57] имеются антиферромагнитно связанные антиферромагнитные цепочки.

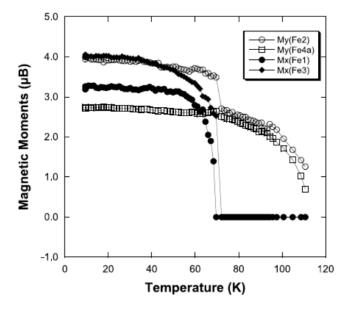


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость величин магнитных моментов ионов железа в Fe₃BO₅ согласно данным нейтронной дифракции [58]

Заметим, что до сегодняшнего дня измерения магнитных характеристик Fe_3BO_5 были выполнены на поликристаллических образцах либо на монокристаллах только вдоль оси c. Можно предположить, что выбранная геометрия эксперимента является причиной того, что высокотемпературный магнитный переход при 112 К никак не проявлял себя в магнитных измерениях. В связи с этим прецизионные измерения намагниченности вдоль кристаллографических направлений a, b и c являются актуальными для наблюдения магнитных переходов.

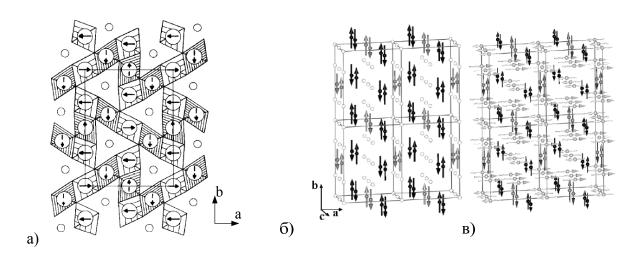


Рисунок 1.14 – Магнитная структура Fe₃BO₅ согласно данным дифракции нейтронов: при 120 К *Attfield* [57] (а); при 82 К (б) и 10 К (в) *Bordet* [58]

При замещении ионов железа ионами Cu, Ni, Co сохраняется двухэтапное упорядочение магнитных моментов. Высокотемпературный магнитный переход (63 K, 105 K, 115 K для Cu-Fe, Ni-Fe и Co-Fe соответственно) связан с упорядочением железной подсистемы в триадах 4-2-4 [6, 60]. Низкотемпературные переходы в этих образцах (32, 42 и 70 K) связаны с установлением дальнего магнитного порядка и «замерзанием» магнитных моментов в Cu, Co и Ni подсистемах соответственно.

Исследования кобальтового людвигита Co_3BO_5 активно ведутся с 2007 года различными исследовательскими группами. Первые магнитные данные были получены в группе Н. Б. Ивановой и др. [41]. Было показано, что это соединение является ферримагнетиком с температурой упорядочения $T_N = 42$ К и анизотропией типа «лёгкая плоскость» (ab-плоскость) (рисунок 1.15). Впослед-

ствии эти результаты были подтверждены в работе [43] путём измерения теплоёмкости и магнитной восприимчивости (см. рисунок 1.10). Усовершенствованная методика синтеза позволила получить монокристаллы более высокого качества с размерами, достаточными для проведения точных ориентационных измерений магнитных свойств. В работе [42] показано, что ось b является осью лёгкого намагничивания. Наличие петель гистерезиса говорит о ферромагнитном упорядочении магнитных моментов в этом направлении [44] (рисунок 1.16). В направлениях a и c выражен антиферромагнитный вклад. Сильная магнитная анизотропия проявляется и в парамагнитной области, где температурные зависимости намагниченности хорошо подчиняются закону Кюри-Вейсса с величинами парамагнитных температур Кюри $\theta_b = 1, 2$ К, $\theta_{a,c} = -153, 8$ К.

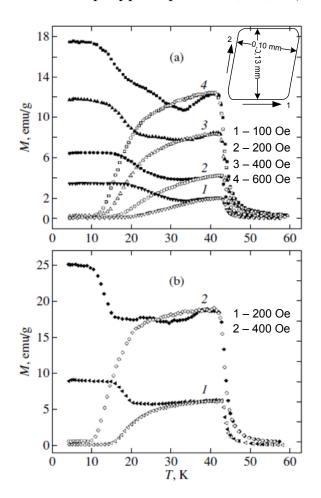


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость намагниченности вдоль направления 1 (а) и направлении 2(б) в малых магнитных полях. На вставке показаны направления приложения магнитного поля

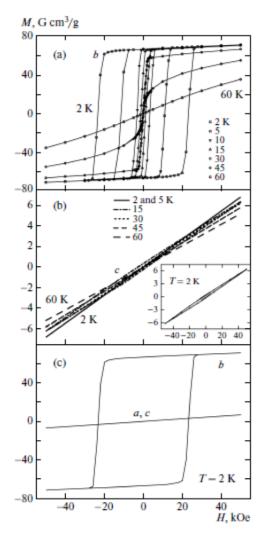


Рисунок 1.16 — Полевые зависимости намагниченности монокристалла Co_3BO_5 при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси b (a), вдоль оси c (b) и вдоль трёх кристаллографических направлений a, b, и c (c) [44]

Для бо́льшей части изученных людвигитов характерно отклонение от линейной зависимости Кюри-Вейсса в интервале промежуточных температур, что указывает на растущую роль близкодействующих спиновых корреляций. При дальнейшем понижении температуры система испытывает переход в магнито-упорядоченное (Co_3BO_5) или неупорядоченное состояние — спиновое стекло ($CoMgGaBO_5$, $Co_{5,52}Sb_{0,48}(BO_5)_2$, $Li_{0,93}V_{2,07}BO_5$, Mg_2FeBO_5 и др.).

Исследования оксибората Mg_2FeBO_5 показали, что вместо непосредственного перехода из парамагнитной фазы в состояние спинового стекла реализуется переход через промежуточное состояние, которое характеризуется формированием случайных спиновых цепочек с полуцелым спином ($S_{Fe}^{3+} = 5/2$) и сильным антиферромагнитным взаимодействием вдоль цепочки [49, 53]. С

понижением температуры корреляции ближнего порядка растут. Эти возбуждения хорошо описываются в рамках одномерного гейзенберговского антиферромагнетика. Поведение магнитной восприимчивости Mg_2FeBO_5 укладывается в рамки одномерной диамагнитно разбавленной гейзенберговской системы (рисунок 1.17а) согласно выражению:

$$\chi_{m}(T) = \frac{N_{L}\mu_{0}g^{2}\mu_{B}^{2}S(S+1)}{3k_{B}T}$$

$$\times \left\{ (1 - Inv)\frac{1 + (1 - Inv)u}{1 - (1 - Inv)u} + Inv \right\}.$$
(1.2)

где N_L — количество магнитных моментов в цепочке, $u = \coth(K)$ -1/K, $K = 2JS(S+1)/k_BT$; $\ln v$ — степень инверсии металлического узла (заполнение диамагнитными ионами Mg^{2^+}). Первый член описывает магнитную восприимчивость цепочки ионов Fe^{3^+} , второй — парамагнитный вклад ионов Fe^{3^+} в цепочке диамагнитного Mg^{2^+} . При $\ln v = 0$ выражение приобретает вид одномерной гейзенберговской спиновой цепочки [61]. По оценкам внутриподрешёточного обменного интеграла в цепочке была получена величина $J/k_B = -14$ К. Измерения эффекта Мёссбауэра также показывают, что поведение системы хорошо описывается в рамках этой модели. При понижении температуры антиферромагнитные спиновые корреляции ближнего порядка становятся более эффективными, что выражается в понижении величины эффективного магнитного момента $\mu_{eff} < 5,92$ μ_B , характерной для свободного иона (рисунок 1.17 б). При дальнейшем понижении температуры происходит «замерзание» магнитных моментов, и система переходит в состояние спинового стекла ($T_{SG} = 9,5$ K).

Квазиодномерные Гейзенберговские антиферромагнитные цепочки в некотором виде реализуются в Cu_2GaBO_5 [50]. Данная система представляет собой цепочки спинов S=1/2, взаимодействие между которыми сильно фрустрировано, вследствие чего дальний магнитный порядок возникает только при температуре $T_N=3.4$ K.

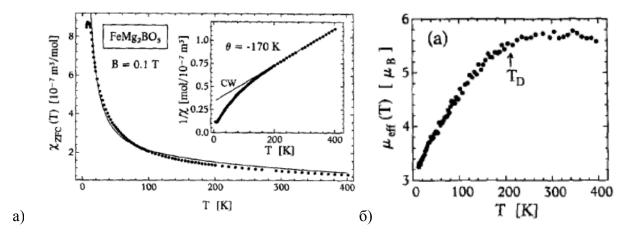


Рисунок 1.17 – а) Магнитная восприимчивость Mg₂FeBO₅ как функция температуры. Сплошная линия – расчет для диамагнитно разбавленной гейзенберговской цепочки. б) Температурная зависимость эффективного магнитного момента Mg₂FeBO₅. На вставке показан температурный ход обратной магнитной восприимчивости.

Возможность синтеза людвигитов с разными ионами 3d-металлов позволяет провести систематическое изучение природы основных электронных и магнитных состояний и установить взаимосвязь между особенностями структуры и магнитным поведением.

1.4 Теоретические подходы к описанию магнитных свойств людвигитов

Разнообразие возможных магнитных структур людвигитов поднимает ряд вопросов: какой фактор является ключевым в формировании основного магнитного состояния этих материалов? Какую роль играют особенности кристаллической структуры и катионного распределения в макроскопическом магнитном поведении? Ответ на эти вопросы при помощи только экспериментальных методов исследования оказывается трудновыполнимой задачей, поэтому всё активнее применяются и теоретические исследования магнитной структуры, основанные на различных методиках [62–68].

Так, на настоящий момент не определены истинные причины кардинального различия магнитных свойств двух известных на сегодняшний день образцов гомометаллических людвигитов Fe_3BO_5 и Co_3BO_5 . Равноценные по структуре, близкие по атомному составу эти вещества проявляют настолько

различные магнитные свойства, что требуется подробное изучение причин этого отличия.

В одной из первых теоретических работ, Vallejio [62], посвящённой Fe_3BO_5 , было изучено спиновое упорядочение внутри 3LL-подструктур, присутствующих в Fe_3BO_5 , которые состоят из локализованных классических спинов, взаимодействующих через электроны проводимости (двойной обмен в триаде 4-2-4). Также был рассмотрен вопрос о конкуренции двойного обмена и антиферромагнитных косвенных обменных взаимодействий для определения магнитной фазы.

Описание магнитной структуры представлено с точки зрения взаимодействий между локализованными спинами Fe³⁺ посредством зонных электронов. Для описания этих взаимодействий был использован гамильтониан в приближении сильной связи вместе с косвенными обменными взаимодействиями между локальными спинами:

$$H = -\sum_{\langle ij\rangle} (t_{i,j}^e c_i^+ c_j^- + \text{H.c.}) + \sum_{\langle ij\rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j.$$
 (1.3)

где i,j — ближайшие соседи, S — спины магнитных ионов, c_i^+ — операторы рождения и уничтожения фермионов, $t_{i,j}^e$ — эффективная энергия прыжка между этими электронами в локальных спиновых узлах. Параметр J_i описывает взаимодействие между ближайшими соседями и является случайной величиной с вероятностью распределения P(J). Изучение функции P(J) было реализовано в работе [69]. На основе этого анализа и расчёта гамильтониана с помощью метода Монте-Карло на основе двухкоординатной модели двойного обмена позволил определить возможные магнитные структуры. В результате было показано, что кроме ферромагнитной фазы возможно существование фазы с ферромагнитно упорядоченными моментами в триадах 4-2-4, которые упорядочены между собой антиферромагнитно и фазы со скошенным упорядочением спинов, которая может возникать в системе при малом значении обменной энергии.

Результаты, касающиеся фазы с ферромагнитно упорядоченными моментами в триаде 4-2-4, которые упорядочены антиферромагнитно согласуются с экспериментальными данными дифракции нейтронов [57]. С другой стороны, существование скошенной структуры противоречит результатам эффекта Мёссбауэра [34]. Ниже 74 К расчёты магнитной структуры противоречат экспериментальным результатам, полученным с помощью эффекта Мёссбауэра и дифракции нейтронов [34,35,58].

Расчёт магнитной структуры с учётом упругих взаимодействий в решётке позволил получить более точную одномерную обменную модель для трёх магнитных ионов в спиновой лестнице 4-2-4 с учётом искажения кристаллической решётки [63].

Гамильтониан этой модели представляется в следующем виде:

$$H = -t \sum_{i} (1 + \delta_{i}) \cos\left(\frac{\theta_{i}}{2}\right) (c_{i}^{+} c_{i+1} + \text{h.c.}) + JS^{2} \sum_{i} \cos(\theta_{i}) + B \sum_{i} \delta_{i}^{2} + V \left(\sum_{i} \delta_{i}\right)^{2}$$
(1.4)

В нём первое слагаемое выражает взаимодействие через электроны проводимости с параметрами переноса c_i , второе слагаемое отвечает за косвенные обменные взаимодействия магнитных ионов с углом связи θ , а искажения кристаллической решётки описаны с помощью параметров смещения атомов δ .

Результаты расчёта этого гамильтониана показали, что в людвигите наблюдается магнитоупругий эффект в результате взаимодействия между магнитными спинами и влияния искажения решетки. Магнитные фазы, упорядочение зарядов и сжатие решетки были получены в хорошем качественном согласии наблюдениям дифракции нейтронов [58] и рентгеновских [69] исследований, соответственно. Возможные магнитные состояния в этих работах получены в широком диапазоне магнитных энергий и энергий электронных перескоков, однако, без явной привязки к температуре и обменной энергии для реального людвигита Fe₃BO₅ и определяется его кристаллической структурой. Также отметим, что авторами не рассмотрены причины возникновения двух независимых магнитных подрешёток, которые упорядочиваются независимо друг от друга.

Ещё одна попытка описания магнитной структуры людвигита на примере Fe_3BO_5 в основном магнитном состоянии была предпринята с помощью расчёта по теории функционала плотности в программном пакете VASP [70] в предположении неколлинеарного расположения взаимодействующих спинов в кристаллической решётке при температуре 15 К. В расчётах в качестве «входных» моделей приняты как экспериментально наблюдавшиеся с помощью дифракции нейтронов спиновые конфигурации триад, так и другие варианты расположения магнитных моментов в триадах 4-2-4. В результате было получено, что спиновая конфигурация в этих триадах является неколлинеарной с образованием ферромагнитно ориентированных димеров Fe2-Fe4a с энергией связи 0,4 эВ, которые слабо связаны с катионом Fe4b, магнитный момент которого расположен под углом 78° к этому димеру.

Что касается второго типа триад (3-1-3), то для них получена антиферромагнитная ориентация в плоскости ab и ферромагнитная вдоль оси c с энергией связи порядка 0,8 эВ, что качественно согласуется с данными дифракции нейтронов [57,58].

Подобный упор на энергетические характеристики системы с использованием первопринципных методов расчёта, однако, не раскрывает в полной мере механизм и природу формирования того или иного типа магнитной структуры, а также не устанавливает количественные значения взаимодействий в явном виде.

Ввиду того, что большинство людвигитов являются магнитными диэлектриками, магнитная структура определяется, прежде всего, косвенными обменными взаимодействиями между магнитными ионами. Гамильтониан таких систем имеет более простой вид:

$$H = \sum_{i=1}^{L} J_i \overrightarrow{S}_i \cdot \overrightarrow{S}_{i+1}, \qquad (1.5)$$

где $\overline{S_i}$ — спиновый оператор, J_i — интеграл косвенного обменного взаимодействия между парой магнитных ионов.

Такой подход к рассмотрению магнитной структуры людвигитов основан на правилах Гуденафа-Канамори [71], модельных представлениях косвенной связи, которые впервые высказал Андерсон [72], а также экспериментальных параметрах возбуждения электрона лиганд-катион и интегралов внутриатомного обмена см., например, [73,74]. Модель косвенной обменной связи с учётом перекрытия индивидуальных электронных облаков катион-лиганд-катион позволяет достаточно точно описать магнитную структуру, что было продемонстрировано на примере ферритов шпинелей [75–77].

Позже этот метод был использован для людвигита Cu₂FeBO₅ [53]. Метод косвенной обменной связи предполагает основополагающую роль косвенных обманных взаимодействий в формировании магнитной структуры и определение их величины по известным параметрам кристаллической структуры твёрдого тела. Расчёт косвенных обменных взаимодействий в структуре Cu₂FeBO₅ позволил говорить, что это соединение представляет собой антиферромагнетик с температурой магнитного упорядочения 34 К, что очень близко к экспериментальной величине, которая составляет 32 К. Также удалось выделить фрустрирующие и упорядочивающие взаимодействия, которые описывают магнитную структуру. Отметим, что рассчитанные взаимодействия в триадах 4-2-4 являются упорядочивающими для Cu₂FeBO₅. В данной работе показано, что сильные фрустрирующие связи приводят к низкому значению температуры упорядочения и очевидно могут приводить к образованию спин-стекольной фазы ионов железа при 63 К, что показано в [6].

Модель косвенной обменной связи может позволить достаточно точно описать магнитную структуру людвигитов и с другим катионным составом, а также выделить те взаимодействия, которые стремятся к установлению магнитного порядка в системе и взаимодействия, которые ему препятствуют (фрустрирующие). Эта модель даёт возможность теоретического предсказания температуры магнитного упорядочения с достаточной точностью.

В данной работе описанная модель была использована в качестве основного инструмента для понимания магнитной структуры ряда людвигитов.

1.5 Выбор объектов исследования и постановка задачи

Таким образом, оксибораты со структурой людвигита имеют сложное кристаллографическое строение с низкомерными структурными элементами в виде зигзагообразных стенок, ионами металлов разного сорта и разной валентностью, которые неравномерно распределяются по четырём неэквивалентным кристаллографическим узлам.

Магнитное упорядочение в людвигитах часто носит сложный характер и может сильно различаться при изменении химического состава, что было показано на примере исчезновения дальнего магнитного порядка с возникновением состояния спинового стекла при катионном замещении в образцах $Fe^{2+}_{2}Fe^{3+}BO_{5} \rightarrow Mg^{2+}_{2}Fe^{3+}BO_{5}$ [49,53]. Несмотря на то, что на сегодняшний день синтезировано огромное количество людвигитов с различным катионным замещением, в том числе образцы $Cu_{2}FeBO_{5}$ [50], нет никакой информации о существовании Co-людвигитов с внедрёнными ионами Cu.

Также до сих пор остаются неизученными магнитные свойства Солюдвигитов с замещением ионами Мп, синтез которых был проведён уже около двадцати лет назад [7]. А в результате изучения магнитных свойств Со-Fе людвигитов было показано, что введение в Co_3BO_5 ионов железа в соотношении Co:Fe=2:1 приводит к тому, что магнитные свойства замещённого состава приобретают ряд черт, характерных для Fe_3BO_5 , а влияние подсистемы ионов Со практически подавлено. При этом причины такого необычного поведения на сегодняшний день не установлены. В связи с этим актуальным становится изучение магнитных свойств Со-Fe людвигитов с большим соотношением катионов кобальта и железа.

Таким образом, в данной работе выбраны следующие **объекты исследования:** Co_3BO_5 , $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, Fe_3BO_5 , $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0<x<0,1), $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$.

И поставлены следующие задачи:

- 1. Изучить кристаллическую структуру монокристаллов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ и $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ методом рентгеновской дифракции. Определить структурные параметры. Проанализировать катионное распределение по позициям, а также влияния катионного замещения на структурные параметры. Установить зарядовые состояния ионов Co, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$.
- 2. Изучить распределение ионов Fe по неэквивалентным позициям, а также их зарядовые и магнитные состояния путём измерения эффекта Мёссбауэра в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ и $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ ($x \le 0,1$). Определить температуру магнитного упорядочения.
- 3. Получить полевые, температурные и угловые зависимости статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости монокристаллов. Определить значения эффективных магнитных моментов, температуры магнитного упорядочения. Исследовать влияние катионного замещения на магнитные свойства образцов $Co_{2.25}Fe_{0.75}BO_5$, $Co_{2.88}Cu_{0.12}BO_5$ и $Co_{1.7}Mn_{1.3}BO_5$.
- 4. Рассчитать интегралы косвенных обменных взаимодействий в рамках модели косвенной обменной связи. Изучить влияние катионного замещения на величину и знак интегралов косвенных обменных взаимодействий, а также определить роль фрустрирующих обменных взаимодействий в формировании магнитного состояния кобальтовых людвигитов.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Монокристаллические образцы людвигитов $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0,0 < x<0,1), $Co_{2.25}Fe_{0.75}BO_5$, $Co_{1.7}Mn_{1.3}BO_5$, $Co_{2.88}Cu_{0.12}BO_5$.

Монокристаллы кобальтовых людвигитов были получены в Институте физики СО РАН (Красноярск) в группах Л. Н. Безматерных и В. В. Руденко методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием раствор-расплавов на основе тримолибдата висмута ($Bi_2Mo_3O_{12}$) и PbO-PbF $_2$. Раствор-расплавы, соответствующие полученным из них монокристаллам приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Раствор-расплавы, использованные для получения объектов исследования.

Раствор-расплав	Полученные монокристаллы
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ –B ₂ O ₃ –CoO–Na ₂ Co ₃ –Co ₂ O ₃ –Fe ₂ O ₃	$Co_{3-x}Fe_xBO_5,$ x = 0.0; 0.0125; 0.025; 0.050; 0.1
Co ₃ O ₄ –Fe ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –PbO–PbF ₂	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ –B ₂ O ₃ –CoO–Na ₂ Co ₃ –Co ₂ O ₃ –Mn ₂ O ₃	$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$
Co ₃ O ₄ –CuO–B ₂ O ₃ –PbO–PbF ₂	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅

В процессе синтеза и отработки технологии были изучены температурные последовательности кристаллизующихся фаз котоит-варвикит-людвигит и найдены условия устойчивого роста ромбических людвигитов $\mathrm{Co}_{3\text{-x}}\mathrm{M_xBO_5}\,(\mathrm{M}=\mathrm{Fe},\,\mathrm{Mn},\,\mathrm{Cu})$. Раствор-расплав был приготовлен в платиновом тигле объемом 50 мм³ путем последовательного сплавления при температурах 900–1000 °C. Величина температурного градиента в тигле составляла не более 1 °С/см. Для полного растворения и гомогенизации состав выдерживался три часа при T=1100 °C. Затем раствор-расплав подвергался поэтапному охлаждению: 1) быстрое охлаждение до 960 °C; 2) медленное охлаждение со скоростью 12 °С в сутки в течение трёх суток. Во время второго этапа происходило разращивание спонтанно зарождающихся монокристаллов. Затем раствор-расплав сливался.

Выросшие на стенках тигля монокристаллы освобождались от оставшегося на них раствор-расплава травлением в 20-ти % водном растворе азотной кислоты. Разработанная раствор-расплавная методика синтеза позволила получить качественные монокристаллы с высокой однородностью по составу. Кристаллы имели вид прямоугольных параллелепипедов сильно вытянутых вдоль кристаллографической оси c. Типичные размеры кристаллов $1,5\times1,5\times5$ мм 3 (рисунок 2.1). Форма кристаллов позволяет легко ориентировать их в магнитном поле параллельном или перпендикулярном c-оси. При этом есть значительные трудности в точной ориентации кристалла относительно направления магнитного поля в плоскости ab.

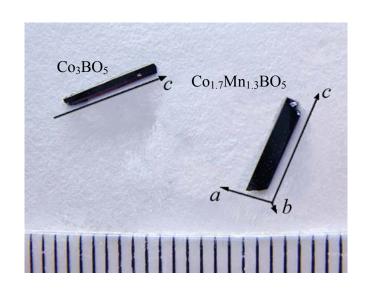


Рисунок 2.1 – Монокристаллы людвигитов Co_3BO_5 , $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$.

2.2 Рентгеновская дифракция

Исследование кристаллической структуры образцов было выполнено с помощью рентгеновского монокристального автодифрактометра *SMART APEX* II (*Bruker*, Германия), Мо-К α -излучение, *CCD*-детектор. Сканирование проводилось по углу $2\theta = 5,40-50^{\circ}$. Измерения выполнены при комнатной температуре. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ *SHELXL*-97 [78].

Пример рентгенограммы для $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ приведён на рисунке 2.2. Все рефлексы на экспериментальной рентгенограмме соответствуют теоретическим, что свидетельствует об однофазности образца. Структура была детально решена: параметры элементарной ячейки, координаты атомов, углы связей и межатомные расстояния. Была выполнена привязка кристаллографических осей к естественным граням кристалла (рисунок 2.3).

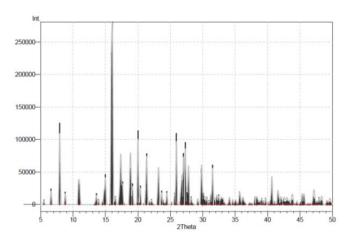


Рисунок 2.2 — Экспериментальная (светлая) и расчётная (тёмная) рентгенограммы $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, полученные в результате полнопрофильного уточнения кристаллической структуры. Расчетные положения рефлексов показаны штрихами.

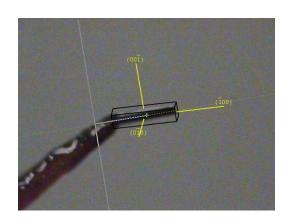


Рисунок 2.3 — Определенные с помощью рентгеновской дифракции кристаллографические направления в монокристалле $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$.

2.3 XANES-спектроскопия

Сложный сценарий магнитного поведения оксиборатов в значительной мере зависит от зарядового состояния катионов и локального искажения координационных октаэдров. Проблема связи микроструктуры с интегральными физическими свойствами в целом представляет собой одну из фундаментальных проблем физики твёрдого тела. В качестве метода, позволяющего получить необходимую информацию о локальном атомном окружении, выступает основанная на синхротронном излучении рентгеновская спектроскопия поглощения. Этот метод имеет достаточную чувствительность, чтобы исследовать изменения локальной структуры на микроуровне при различных внешних воздействи-

ях [79]. Две части спектра рентгеновского поглощения: ближняя тонкая (*XANES*) и протяжённая тонкая (*EXAFS*) структура рентгеновского поглощения дают взаимодополняющую информацию. *EXAFS* позволяет получить информацию о межатомных расстояниях, дать оценку координационным числам и определить тип лигандов [80]. В то же время *XANES* содержит информацию об электронном состоянии поглощающего атома: его валентности, плотности электронных состояний [81].

В данной работе зарядовые состояния катионов были определены экспериментально на примере монокристаллов $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ с применением современной спектроскопии рентгеновского поглощения в *XANES* области K–края поглощения переходных ионов.

Эксперименты проведены в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» на станции «Структурного материаловедения» (накопитель Сибирь — 2). Режим накопителя 2,5 ГэВ при среднем электронном токе 80 мА. Спектры поглощения записывались методом на пропускание, в качестве монохроматора использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий относительное энергетическое разрешение $\Delta E/E \sim 2\cdot 10^{-4}$. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами с воздушным наполнением, подключенными к цифровому пикоамперметру *Keithley*-6487. Шаг сканирования в области *XANES* составлял ~ 0.5 эВ, в области *EXAFS* сканирование осуществлялось с равномерным шагом в шкале модулей волновых векторов фотоэлектрона с $\Delta k = 0.05$ Å⁻¹, время накопления сигнала составляло 4 секунды на точку.

Для проведения исследования из монокристаллов $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ был приготовлен порошок тёмно-коричневого цвета, который затем наносился на тонкую каптоновую пленку с клейким слоем для достижения равномерного поглощения. Спектры были измерены при комнатной температуре. В качестве стандартов для анализа *XANES*-спектров использовались спектры оксидов для кобальта — $CoO(Co^{2+})$, $Co_2O_3(Co^{3+})$; для марганца — $MnB_2O_4(Mn^{2+})$ и $Mn_2O_3(Mn^{3+})$; для меди $CuO(Cu^{2+})$

2.4 Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры поглощения ядер 57 Fe для железосодержащих образцов получены в интервале температур 80–300 K на спектрометре MC1104Em (рисунок 2.4), работающем в режиме постоянных ускорений, с источником 57 Co (Rh) (ИК РАН им. Шубникова, г. Москва). Для измерений при комнатной температуре использовался источник 57 Cr) (ИФ СО РАН, г. Красноярск). Изомерный сдвиг измерялся относительно металлического железа α -Fe. Число используемых каналов 1024. Ширина линии спектрометра со стандартным поглотителем α -Fe и детектором NaI (Tl) составляет < 0,25 мм/с. Измерения проводились на порошках, приготовленных из монокристаллических образцов толщиной 5–10 мг/см 2 по естественному содержанию железа.



Рисунок 2.4 – Мёссбауэровский спектрометр МС1104Ет (ИФ СО РАН)

Аналитическая обработка спектров производилась в два этапа. На первом этапе определено распределение вероятности квадрупольных расщеплений

P(QS). Особенности на этом распределении свидетельствуют о наличии возможных неэквивалентных позиций (состояний) железа. На втором этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному варьированием всего набора параметров сверхтонкой структуры в рамках метода наименьших квадратов и в линейном приближении. При этой подгонке было выполнено уточнение параметров индивидуальных дублетов в парамагнитной области и секстетов в магнитной области, а именно:

- изомерные сдвиги;
- квадрупольные расщепления;
- сверхтонкие магнитные поля;
- амплитуды.

2.5 Магнитные измерения

Для проведения магнитных измерений были использованы SQUID-магнитометр фирмы $Quantum\ Design\ (Magnetic\ Property\ Measurement\ System\ MPMS\ XL\ 5)$ и вибрационный магнитометр. В первом случае измерения выполнены в полях до 50 к Θ и интервале температур 2–300 К. Образец помещался в специальную вставку (рисунок 2.5). Максимальная длина образца — 9 мм. Для измерения магнитных характеристик в плоскости ab образец предварительно был ориентирован с помощью рентгеновской дифракции (определены направления осей a и b). Угловые зависимости намагниченности были измерены, используя вращающийся держатель образца. Сигнал, создаваемый держателем, составлял не более $2,7\cdot10^{-4}$ $\Gamma c\cdot cm^3$ в магнитном поле 50 к Θ . Температурная зависимость сигнала держателя была получена отдельно и вычиталась из интегрального сигнала. С учётом всех погрешностей, вносимых при взвешивании, вычитании сигнала держателя и измерении, полная погрешность определения намагниченности образца не превышает 5%.

Полевые зависимости намагниченности были измерены на вибрационном магнетометре при фиксированных температурах в интервале $2-150~\rm K$ в магнитных полях до $90~\rm k$ Э. Перед проведением магнитных измерений было проведено точное взвешивание образцов с помощью микровесов DV $215~\rm CD$.

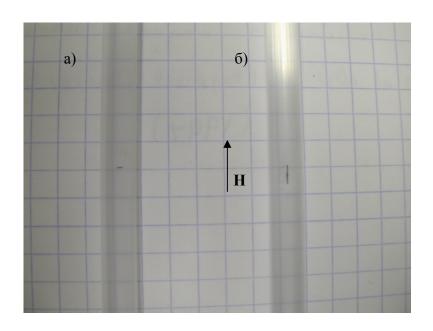


Рисунок 2.5 - Ориентации образца, при которых внешнее магнитное поле перпендикулярно (а) и параллельно (б) кристаллографической оси c. В качестве примера использован образец $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$.

2.6 Метод расчёта косвенных обменных взаимодействий

В данной работе основой для теоретического исследования магнитной структуры людвигитов стала модель косвенной обменной связи катион-лиганд-катион, впервые предложенная в работах Андерсона [71], и впоследствии развитая Ерёминым [75]. О. А. Баюков предложил метод аналитического расчёта интегралов косвенного обмена в рамках данной модели [76,77].

В магнитных диэлектриках на основе оксидов 3*d*-металлов перекрытие *d*-оболочек атомов незначительно. В этом случае электронная оболочка лигандов претерпевает изменение и под влиянием ионов металла становится магнитной, что приводит, как показал Крамерс [82,83], к зарождению нового типа взаимодействий посредством обмена электронов лиганда с катионами металла, так

называемый кинетический обмен (рисунок 2.6a) [84]. Природой кинетического обмена является перенос (или примешивание) электрона между парами катиона и лиганда.

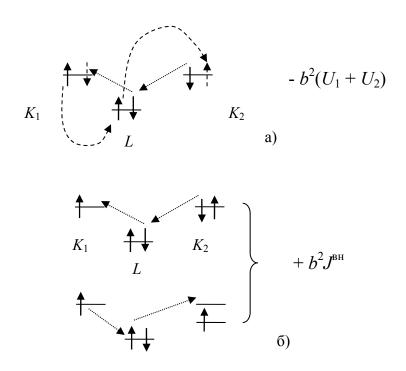


Рисунок 2.6 — Схема механизма возбуждения электрона лиганда на *d*-оболочку магнитного иона (*K* — катион, *L* - лиганд): а) кинетический обмен однократно занятых орбиталей; б) потенциальный обмен пары пустой и однократно занятой орбиталей и пары однократно и двукратно занятой орбиталей

Процесс переноса подчиняется принципу Паули и обусловлен неизменностью ориентации спина электрона, что приводит к антиферромагнитному характеру взаимодействия, энергия которого, выражается в виде (2.1):

$$E = -2JS_1S_2. (2.1)$$

 S_1 , S_2 —спины магнитных ионов, J — суммарный интеграл обменных взаимодействий по всем взаимодействующим орбиталям. Единичный же интеграл обозначается символом I_{ij} и описывает электронный перенос в каждой отдельно взятой паре электронных орбиталей, обмен между которыми разрешён симметрией. При этом единичный интеграл обменного взаимодействия определяется через параметр электронного возбуждения U и интеграл электронного переноса

 b_{ij} , который выражает усреднённую по времени энергию, переносимую электроном при возбуждении, что без учёта постоянной интегрирования в представлении Андерсона имеет вид (2.2):

$$I_{ij} = \frac{-2b_{ij}^2}{U}. (2.2)$$

U представляет собой энергию отталкивания, которая сохраняет электроны локализованными на d-орбиталях катиона. Такой обменный интеграл описывает взаимодействие двух однократно занятых орбиталей катионов и даётся Андерсоном во втором порядке теории возмущений.

Эффект возмущения третьего порядка описывает потенциальный обмен, который может быть ассоциирован с обменными поляризационными эффектами и представляет собой взаимодействие однократно занятой орбитали с пустой или двукратно занятой (рисунок 2.6б). Это приводит к ферромагнитному упорядочиванию спинов. Обменный интеграл в этом случае пропорционален интегралу внутриатомного обмена $J_{\rm BH}$ (2.3):

$$I_{ij} = \frac{b_{ij}^2}{U^2} J_{BH} \,. \tag{2.3}$$

Эффективный внутриатомный обмен $J_{\rm BH}$ определяется межэлектронным взаимодействием в многоэлектронных атомах, которые приводят к расщеплению термов, наблюдаемому в оптических спектрах. Межэлектронные взаимодействия описываются параметрами Слэтера-Кондона или Рака [90]. Эти параметры определяются экспериментально путём сравнения теоретически предсказываемых и экспериментальных термов иона. Таким образом, зная параметры Рака, можно оценить интегралы эффективного внутриатомного обмена ионов из расщепления термов, различающихся направлением спина одного из электронов в 3d-оболочке. Потенциальный обмен имеет меньшую величину, что учтено бо́льшим порядком в теории возмущений.

Андерсон, основываясь на взаимодействиях в оксидах металлов группы железа, выделил возможные типы косвенных обменных взаимодействий:

- 1. 90° косвенное обменное взаимодействие через две *p*-орбитали лиганда;
- 2. 180° косвенное обменное взаимодействие через одну p-орбиталь лиганда.

В теории Андерсона в расчётах интеграла косвенного обменного взаимодействия электронный перенос учтён только в волновой функции катионов, и рассматривается, по сути, упрощённая двуцентровая модель обменного взаимодействия. Таким образом, в расчёте величины косвенного обменного взаимодействия в представлении Андерсона не учитывается электронный перенос лиганд-катион, при этом однозначная связь величины энергии отталкивания U (по Андерсону) с экспериментальными величинами не приводится.

Дальнейшее развитие модели косвенной обменной связи связано с учётом переноса электрона лиганд-катион и основано на теоретических работах М. В. Ерёмина [75], а также экспериментальных исследованиях О. А. Баюкова [76, 77]. Предложенный метод расчёта имеет ряд преимуществ, основными из которых являются относительная простота расчёта и тесная связь с экспериментальными параметрами обменной связи. Для ферритов-шпинелей были определены все необходимые параметры для расчёта интегралов косвенного обмена на основании теорий Завадского [91] и Ерёмина [75]. В качестве базисных параметров используются параметры ковалентной связи и интеграл внутриатомного обмена. За полный интеграл косвенного обменного взаимодействия модель принимает сумму интегралов обмена индивидуальных орбиталей в триаде катион-лиганд-катион. При этом учитываются все пять 3*d*-орбиталей соседних катионов и три 2*p*-орбитали промежуточного лиганда. Выражения для интегралов обмена индивидуальных орбиталей очень просты и имеют следующий вид.

Для однократно занятых орбиталей катионов:

$$I_{ij} = -b_i^2 \cdot b_j^2 (U_i + U_j), \tag{2.4}$$

Здесь U_i , U_j – энергия электронного возбуждения лиганд-катион i и j катионов, это значение показывает какую энергию необходимо затратить электрону для перехода с p-орбитали лиганда на d-орбиталь катиона (разность энергии катио-

на и лиганда в решётке). Энергия электронного возбуждения измеряется экспериментально из рентгеновских эмиссионных спектров [84–86] и оптических спектров в УФ-области [87–89].

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

$$I_{ij} = b_i^2 \cdot b_i^2 J_{BH}. {2.5}$$

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

Суммируя выражения обменных взаимодействий для всех *d*-орбиталей катиона, приходим к следующей формуле для величины суммарного обменного интеграла между двумя магнитными катионами:

$$J_{ij} = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{d=1}^{5} \sum_{p=1}^{3} I_{ij}.$$
 (2.6)

Знак взаимодействий подчиняется правилам Гуденафа-Канамори [72], согласно которым взаимодействие однократно занятых 3*d*-орбиталей антиферромагнитно (отрицательный интеграл обмена). Взаимодействие однократно занятой орбитали с пустой или двукратно занятой — ферромагнитное, что также следует из самого процесса возбуждения электрона с лиганда на катион (рисунок 2.6). Строго говоря, механизм обменного взаимодействия описывает процесс возбуждения электронов лиганда на катион, а не обмен электронами между катионами с привлечением орбиталей лиганда, что показано пунктиром.

Стоит отметить, что рассмотренные выражения характерны для косвенных обменов по двум σ -связям, в то же время возможен обмен электроном и по π -связи. Тип химической связи (σ - или π -связь) зависит от взаимной ориента-

ции электронных облаков рассматриваемых атомов и определяется для каждой пары d-орбиталей в соответствии с таблицей 2.2.

Таблица 2.2 — Тип химических связей для пар d-орбиталей катионов при косвенном обмене через p-орбиталь лиганда

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{x-y}^{2-2}	d_z^2		
d_{xy}	π-π	π-π	π-π	σ-π	σ-π/π-π*		
d_{xz}	π-π	π-π	π-π	σ-π	σ-π/π-π*		
d_{yz}	π-π	π-π	π-π	σ-π	σ-π/π-π*		
d_{x-y}^{2}	σ-σ	σ-π	σ-π	σ-σ	σ-σ/σ-π*		
d_z^2	d_z^2 σ - π/π - π *		$\sigma - \pi/\pi - \pi^*$ $\sigma - \pi/\pi - \pi^*$		σ-σ/π-π*		
*В зависимости от взаимной ориентации орбиталей							

Разумеется, в случаях σ - и π -связей обменные параметры отличаются. Это обосновано, прежде всего, различной степенью перекрытия электронных облаков, и, как следствие, интегралами перекрывания [92]. Необходимо разделять интеграл примешивания волновой функции электрона лиганда к катиону для σ - и π -связи, b_{σ} и b_{π} соответственно. В практических расчётах удобнее использовать квадраты этих величин, называемые параметрами электронного переноса (2.7):

$$b = b_{\sigma}^2 , c = b_{\pi}^2.$$
 (2.7)

Физический смысл этих параметров, как было сказано выше, представляет собой вероятность электронного переноса лиганд-катион, либо долю перенесённого электрона с точностью до константы нормировки.

Значения этих параметров $b \approx 0,02$ — для σ -связи и $c \approx 0,01$ — для π -связи были определены с помощью метода наименьших квадратов аргументов функции Бриллюэна, вычисленных по экспериментальным намагниченностям при конкретной температуре для ферритов шпинелей при межатомном расстоянии \sim 2 Å [93, 94]. Исследования показали слабую зависимость этих параметров от сорта катиона [95]. Таким образом, можно полагать, что конкретная структура кристалла характеризуется вполне определёнными параметрами электронного переноса лиганд—катион, а суммарные процессы переноса определяются заселённостью d-оболочек катионов [83].

ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КАТИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

3.1. Кристаллическая структура людвигитов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$. Валентное состояние и распределение ионов Co, Fe, Mn, Cu по неэквивалентным позициям

Согласно данным рентгеновской дифракции все исследуемые людвигиты принадлежат ромбической сингонии, пространственная группа *Pbam*. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице 3.1 вместе с полученными ранее данными для гомометаллических соединений Co₃BO₅ [42] и Fe₃BO₅ [43].

Таблица 3.1 – Результаты рентгеновской дифракции для монокристаллов людвигитов

	Co ₃ BO ₅ [42]	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	Fe ₃ BO ₅ [43]	Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅					
Молярная масса, г/моль	267,6	265,2	264,4	262,48	268,1					
Тип кристалличе- ской структуры		Ромбическая								
Пространственная группа симметрии		Pbam								
Параметры эле- ментарной ячейки,										
a, Å	9,280	9,282	9,453	9,261	9,299					
b, Å	11,928	12,231	12,296	12,328	11,963					
c, Å	2,966	3,029	3,072	3,034	2,989					
Объём элементар- ной ячейки, $Å^3$	328,31	343,92	357,07	346,38	332,48					
Плотность (рассчитанная), г/см ³	5,414	4,899	-	4,146	4,577					

При замещении части ионов кобальта ионами железа параметры элементарной ячейки растут. Увеличение объема элементарной ячейки наблюдается для всех замещённых составов. Элементарная ячейка людвигита содержит 4 формульные единицы. Ионы металла занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции 2a, 2d, 4g и 4h (согласно символике Уайкоффа [18]), что соответствует принятым в литературе обозначениям: 1, 2, 3 и 4 соот-

ветственно. Атомы кислорода имеют пять неэквивалентных позиций, атомы бора — одну. Координационное окружение атомов металлов и кислорода показано на рисунке А.1 в Приложении А. Координаты атомов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ приведены в таблице А.1, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ — в таблице А.2, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ — в таблице А.3. Некоторые межионные расстояния и углы связи для образцов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ представлены в таблицах А4 и А5; А6 и А7; А8 и А9 соответственно. Катионы окружены кислородными октаздрами, которые соединяются общими ребрами и формируют бесконечные зигзагообразные стенки ($zigzag\ walls$), распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления c (рисунок 3.1). Стенки соединяются в трехмерную кристаллическую структуру через общий атом кислорода и планарные BO_3 -группы.

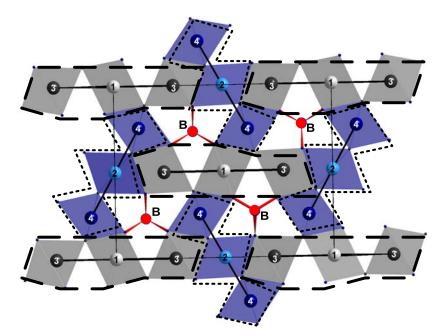


Рисунок 3.1 — Зигзагообразная стенка в людвигитах M_3BO_5 , сформированная кислородными октаэдрами. Цифрами обозначены неэквивалентные позиции катионов. BO_3 -группы показаны трёхлучевой звездой. Пунктиром выделены триалы 4-2-4 штриховой линией — триалы 3-1-3

Пунктиром выделены триады 4-2-4, штриховой линией – триады 3-1-3. Связь между триадами через общее ребро октаэдров и ВО₃-группы.

Межионные расстояния металл-металл, определённые для всех исследуемых образцов, приведены в таблице 3.2. Как и ожидается для структуры людвигита, расстояния находятся в интервале 2,75-3,44 Å. Катионы, принадлежащие одной кристаллографической позиции, формируют цепочки вдоль c-оси с рас-

стояниями \sim 2,97; 3,03; 3,03 и 2,99 Å для Co-Co, Co-Fe, Co-Mn и Co-Cu людвигитов соответственно. Наименьшее расстояние между катионами наблюдается в позициях 2 и 4 ($d_{24}\approx$ 2,74—2,81 Å), наибольшее — между катионами в позициях 1 и 3 ($d_{13}\approx$ 3,29—3,44 Å). Оставшиеся межионные расстояния примерно равны и составляют $d_{14}\approx d_{23}\approx d_{34}\approx$ 3 Å. Таким образом, отличительной особенностью исследуемых образцов является наличие двух типов триад 3-1-3 и 4-2-4. Триады магнитных ионов в позициях 1 и 3 (2 и 4) формируют квазидвумерные трёхстоечные спиновые лестницы 3-1-3 и 4-2-4. Что касается средней длины связи В—О, то она для всех составов имеет значение типичное для структуры людвигитов 1,3—1,4 Å. Угол связи О—В—О не зависит от сорта замещающего катиона и составляет \sim 120°.

Таблица 3.2 – Расстояния между металлическими ионами в структуре людвигита. Жирным выделены наибольшие и наименьшие межионные расстояния в триадах 3-1-3 и 4-2-4.

d, Å	Co ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅	Триада
1-1	2,9660	3,0293	3,0341	2,9890	3-1-3
1-3	3,2979	3,4177	3,4380	3,3115	3-1-3
3-3	2,9660	3,0293	3,0341	2,9890	3-1-3
2-2	2,9660	3,0293	3,0341	2,9890	4-2-4
2-4	2,7473	2,8141	2,800	2,7631	4-2-4
4-4	2,9660	3,0293	3,0341	2,9890	4-2-4
1-4	3,0045	3,0280	3,0447	3,0134	
2-3	3,0512	3,0930	3,1197	3,0601	
3-4	3,0847	3,1355	3,1424	3,0947	

Распределение катионов по неэквивалентным позициям, определенное по данным рентгеновской дифракции, приведено в таблице 3.3. Катионы замещения Fe, Mn и Cu с большей вероятностью предпочитают неэквивалентную позицию 4. Полученный результат находится в согласии с данными для ранее изученных людвигитов Co_2FeBO_5 [39, 44], $Mg_{1,93}Mn_{1,07}BO_5$ [28], $Mg_{2,5}Ti_{0,5}BO_5$ [30], Ni_2VBO_5 [31]. Ионы марганца заполняют все неэквивалентные позиции в пропорции 1:2:3:4 = 1/8 : 1/8 : 1/4 : 1/2, демонстрируя выраженное предпочтение позиции 4.

Таблица 3.3 – Распределение катионов по неэквивалентным позициям согласно данным рентгеновской дифракции

	Co ₃ BO ₅	$Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$	$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$	$Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$
1	0,25(Co)	0,25(Co)	0,17(Co)+0,08(Mn)	0,25(Co)
2	0,25(Co)	0,19(Co)+0,06(Fe)	0,17(Co)+0,08(Mn)	0,25(Co)
3	0,50(Co)	0,50(Co)	0,33(Co)+0,17(Mn)	0,50(Co)
4	0,50(Co)	0,18(Co)+0,32(Fe)	0,18(Co)+0,32(Mn)	0,44(Co)+0,06(Cu)

Средние длины связей металл-кислород в координационных октаэдрах представлены в таблице 3.4. Длины всех связей металл-кислород для всех изучаемых образцов приведены в Приложении А (таблица А.10). Наименьшее межионное расстояние соответствует октаэдру в позиции 4, что косвенно является признаком большего валентного состояния катиона, занимающего эту позицию.

Таблица 3.4 – Средняя длина связи металл-кислород в людвигитах, Å

Позиция	Co ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅
M1-O	2,0940	2,0962	2,0888	2,0981
М2-О	2,0633	2,0742	2,0934	2,0590
М3-О	2,0812	2,0965	2,0897	2,0901
M4-O	1,9617	2,0458	2,0565	1,9782

С помощью метода валентных сумм (*BVS*-метод) были определены валентные состояния катионов Со, Fe, Mn и Cu. Согласно этому методу валентность иона определяется суммой валентностей каждой образованной им связи $V = \sum_i s_{ij}$, где s_{ij} – валентность связи между ионами i и j [25–27],

$$s_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/b],$$
 (3.1)

 R_0 – параметр, зависящий от природы ионов, образующих *ij*-пару;

b — постоянная, равная 0,37 Å; r_{ij} — длина ij-связи. Полученные величины валентностей приведены в таблице 3.5.

Значения параметра R_0 для катионов составляют: $R_0(\text{Co}^{2+}) = 1,685 \text{ Å}$, $R_0(\text{Co}^{3+}) = 1,70 \text{ Å}$, $R_0(\text{Fe}^{2+}) = 1,734 \text{ Å}$, $R_0(\text{Fe}^{3+}) = 1,759 \text{ Å}$, $R_0(\text{Mn}^{2+}) = 1,765 \text{ Å}$, $R_0(\text{Mn}^{3+}) = 1,732 \text{ Å}$, $R_0(\text{Cu}^{2+}) = 1,679 \text{ Å}$, $R_0(\text{Cu}^{3+}) = 1,735 \text{ Å}$, $R_0(\text{B}^{3+}) = 1,371 \text{ Å}$ [25–27].

Таблица 3.5 — Валентные состояния катионов в людвигитах, определённые согласно *BVS*-методу. Валентные состояния, полученные по методу *BVS*, выделены жирным.

	Co ₃ BO ₅				Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅		$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$			$Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$						
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Co ²⁺	2,02	2,18	2,09	2,85	2,00	2,10	2,02	2,29	2,03	1,99	2,05	2,22	2,00	2,21	2,05	2,72
Co ³⁺	2,11	2,27	2,18	2,96	2,08	2,18	2,11	2,38	2,12	2,07	2,14	2,32	2,08	2,30	2,14	2,84
Fe ²⁺					2,28	2,39	2,31	2,61								
Fe ³⁺					2,44	2,56	2,47	2,79								
Mn ²⁺									2,52	2,47	2,55	2,76				
Mn ³⁺									2,31	2,26	2,33	2,53				
Cu ²⁺													1,97	2,17	2,02	2,68

Валентность атомов бора во всех образцах составляет \sim 2,99, что совпадает с ожидаемой величиной 3,0 и не зависит от катиона замещения. Анализируя данные таблицы 3.5, можно сделать следующие выводы: во всех исследуемых людвигитах ионы кобальта входят в позиции 1, 2 и 3 в валентном состоянии близком к 2+ (2,02–2,21). В позиции 4 валентность Со, Fe и Mn указывает на преимущественное вхождение этих ионов в состоянии 3+. Введение Mn практически не изменяет валентное состояние в позициях 1, 2 и 3, что свидетельствует об изовалентном замещении $\text{Co}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$. При легировании ионами Си происходит вытеснение ионов Co^{3+} в кристаллографическую позицию 2. Средняя валентность на узлах с учётом заселённости каждой позиции (таблица 3.3) была определена в предположении, что ионы замещения входят в валентных состояниях Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} (таблица 3.6).

Таблица 3.6 Среднее валентное состояние катионов в неэквивалентных позициях.

Позиция	Co ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	$Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅
1	2,00	2,00	2,00	2,00
2	2,00	2,24	2,00	2,24
3	2,00	2,00	2,00	2,00
4	3,00	2,88	3,00	2,88

Характер расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле связан как с симметрией самого поля, так и со свойствами переходного иона. Симметрия кристаллического поля главным образом определяется локальной симметрией окружения ионов металла в кристалле, то есть, в конечном счёте,

симметрией координационного многогранника лигандов. В поле октаэдрической симметрии орбитально вырожденное основное состояние ионов может сниматься под действием эффекта Яна-Теллера. Это приводит к дополнительным искажениям решётки и может проявляться как возникновение тетрагональных искажений, которые соответствуют растяжению (c > a) или сжатию (c < a) октаэдра, а также как ромбические искажения. В исследуемых людвигитах характер и степень искажения октаэдрического окружения катионов сильно зависит от сорта магнитного иона и его электронной конфигурации d^n .

В данной работе искажение координационных октаэдров было изучено путем расчета главной компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП) согласно выражению (3.2):

$$V_{zz} = \sum 2e^{\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}},$$
 (3.2)

здесь V_{zz} — градиент электрического поля в направлении главной оси кислородного октаэдра, θ — угол между этой осью и направлением на соседний ион кислорода, e — заряд электрона, r — расстояние металл—кислород.

Таблица 3.7 – Величина ГЭП в неэквивалентных позициях людвигитов

Позиция	Co ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅
1	0,171	0,193	0,267	0,160
2	0,204	0,045	0,184	0,018
3	0,281	0,242	0,216	0,234
4	-0,028	-0,017	-0,021	-0,052

Результаты вычислений величины главной компоненты тензора ГЭП приведены в таблице 3.7. Наибольшая величина ГЭП характерна для катионов в позициях 1 и 3, что указывает на значительные искажения за счёт действия кристаллического поля в данных позициях. Уменьшение величины ГЭП в позиции 2 при замещении на железо, вероятно, связано со сферически симметричной оболочкой ионов Fe^{3+} . В то же время замещение части ионов кобальта

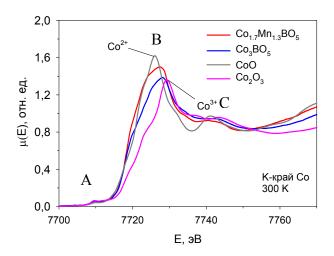
ионами меди в позиции 4 значительно увеличивает локальные искажения данного октаэдра, что можно связать с эффектом Яна-Теллера для иона Cu^{2+} . Можно отметить, что в позиции 4 значение главной компоненты тензора ГЭП во всех исследуемых людвигитах минимальное, в сравнении с остальными позициями. Это свидетельствует о малых локальных искажениях кислородного октаэдра в этой позиции.

Характер искажения кислородных октаэдров определяется знаком величины ГЭП. Как видно из таблицы 3.7 в позициях 1, 2 и 3 знак положительный, что соответствует сжатым октаэдрам в структуре людвигита, в то время как отрицательные значения главной компоненты тензора ГЭП в позиции 4 свидетельствует о вытянутом октаэдрическом окружении.

3.2 XANES-спектроскопия в Co_{1,7}Mn_{1,3}BO₅ и Co_{2,88}Cu_{0,12}BO₅

Спектры рентгеновского поглощения $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ измеренные на K-краях поглощения переходных ионов Co, Mn и Cu, приведены на рисунках 3.2, 3.3 и 3.4, соответственно. На рисунках также показаны спектры реперных оксидов c известной валентностью переходных ионов: для кобальта — CoO (Co^{2+}), Co_2O_3 (Co^{3+}); для марганца — MnB_2O_4 (Mn^{2+}) и Mn_2O_3 (Mn^{3+}); для меди — металлической фольги (Cu^{2+}). В спектрах поглощения можно выделить ряд особенностей. В области энергий ~7710 эВ (Co K-край), ~6535 эВ (Mn K-край) и ~8977 эВ (Cu K-край) имеет место пик малой интенсивности (A), связанный c квадрупольным 1s–3d переходом, разрешённым за счёт слабой 2p(O)– $3d(\Pi M)$ гибридизации. Малая интенсивность предкраевой особенности согласуется c искажённым октаэдрическим окружением переходного металла в людвигитной структуре. Основной максимум поглощения (B) соответствует разрешённому дипольному 1s–4p переходу. Следующий за ним максимум (C) в формализме многократного рассеяния отвечает резонансному рассеянию фотоэлектрона атомами кислорода в первой координационной сфере. Особенности

тонкой структуры, лежащие в областях более высоких энергий, имеют EXAFS—природу.



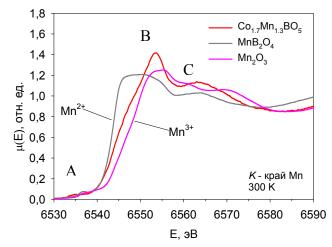


Рисунок 3.2 – Нормализованные *XANES*-спектры поглощения $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, Co_3BO_5 , CoO, Co_2O_3 , измеренные на *K*-крае Co.

Рисунок 3.3 — Нормализованные XANESспектры поглощения $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, MnB_2O_4 , Mn_2O_3 , измеренные на K-крае Mn.

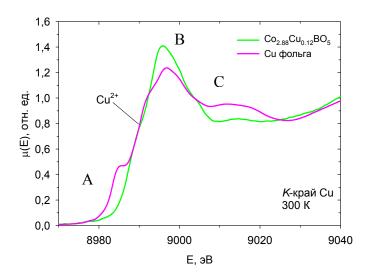


Рисунок 3.4 — Нормализованные *XANES*-спектры поглощения $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ и металлической фольги (Cu^{2+}), измеренные на *K*-крае Cu.

С ростом зарядового состояния поглощающего атома край поглощения смещается в область больших энергий, что хорошо видно на примере реперных соединений. Форма XANES-спектров людвигитов определяется вкладом как двух-, так и трёхвалентной подсистем. Спектральные формы линии кобальтовго образца Co_3BO_5 и замещённых Co-Mn и Co-Cu людвигитов имеют общий

характер. Малое замещение ионов Co^{2+} ионами Cu^{2+} не приводит к заметному смещению *XANES*-спектров. В $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ увеличение интенсивности основного максимума (*B*) и смещение первой производной *XANES*-спектра в область малых энергий ($\Delta E = 1,5$ эВ) связано с возросшим вкладом ионов Co^{2+} (66% в Co_3BO_5 и 80% Co-Mn), а также уменьшением формальной валентности с 2,33 в Co_3BO_5 до 2,26 в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$.

XANES-спектр образца $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, измеренный на K-крае поглощения Мп находится между спектрами поглощения реперных соединений, что говорит о присутствии в образце ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} . В то же время XANES-спектры $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, измеренные на K-крае поглощения Cu, явно свидетельствуют только о двухвалентном состоянии ионов меди в образце. Это соответствует полученным результатам по данным рентгеноструктурного анализа.

Выводы к Главе 3

- 1. Проведено исследование рентгеновской дифракции на монокристаллах $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ и $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$. Все образцы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пространственная группа *Pbam*). Параметры элементарной ячейки характерны для структуры людвигита. Определены координаты атомов. Катионы переходных металлов занимают четыре неэквивалентные позиции. В зависимости от межионных расстояний выделяются два типа триад: 3-1-3 и 4-2-4.
- 2. С помощью *BVS*-метода показано, что замещающие катионы входят в валентных состояниях: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} . Неэквивалентные кристаллографические позиции 1, 2, 3 заняты в основном двухвалентными ионами, позиция 4 трёхвалентными. Расчёт градиента электрического поля выявил различный характер и степень искажения координационных октаэдров. Локальное окружение катионов в позиции 4 имеет наименьшее искажение.
- 3. Измерение *XANES*-спектров в образцах $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ выявили валентное состояние катионов Mn^{2+} , Mn^{3+} и Cu^{2+} соответственно

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЛЮДВИГИТАХ

4.1 Эффект Мёссбауэра в $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x = 0.0125; 0.025; 0.05; 0.10)

Спектры мёссбауровского поглощения $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ с малым содержанием железа, измеренные при комнатной температуре, представляют собой наложение нескольких квадрупольных дублетов (рисунок 4.1a).

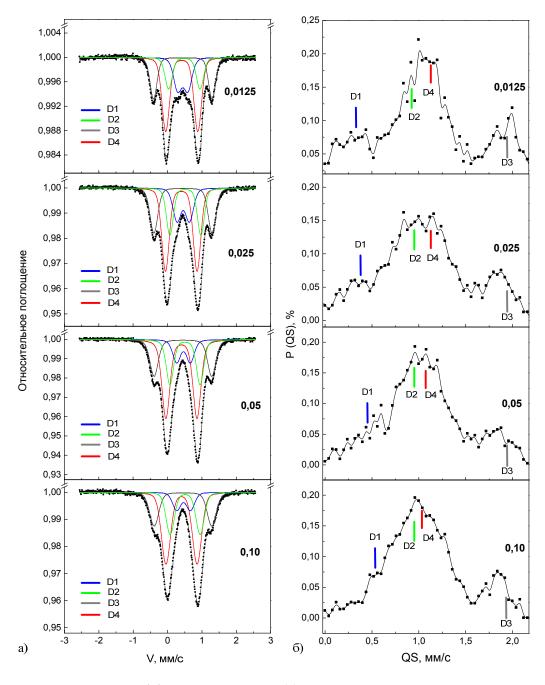


Рисунок 4.1 — Спектры эффекта Мёссбауэра (а) и вероятности квадрупольного расщепления (б) людвигитов $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ ($x=0.0125;\ 0.025;\ 0.05;\ 0.10$), T=300 K.

Функции распределения квадрупольного расщепления P(QS) приведены на рисунке 4.1 б. Эти функции носят качественный характер, поскольку в качестве подгоночных параметров использованы величины изомерных сдвигов общие для каждого распределения. Видно, что катионы железа занимают четыре неэквивалентные (по локальному окружению) позиции, которые можно соотнести с четырьмя неэквивалентными кристаллографическими позициями.

Экспериментальные спектры удовлетворительно описываются суммой четырёх дублетов (D1–D4). Подгонка осуществлялась по методу наименьших квадратов в линейном приближении, при этом варьировался весь набор сверхтонких параметров. Результаты моделирования приведены в таблице 4.1. Изомерный сдвиг для всех дублетов находится в пределах IS = 0.35–0.39 мм/с, что характерно для ионов железа в трёхвалентном состоянии и октаэдрической координации [96].

Таблица 4.1 — Параметры сверхтонкой структуры людвигитов $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x=0.0125; 0,025; 0,05; 0,10). IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe (\pm 0,02 мм/c); QS — квадрупольное расщепление (\pm 0,04 мм/c); W — ширина линий (\pm 0,04 мм/c), A — заселённость позиции железом (\pm 0,02%). Жирным выделены параметры дублета с наибольшим содержанием железа.

x	Дублет	IS, mm/c	QS, mm/c	<i>W</i> , мм/с	A, %
	<i>D</i> 1	0,369	0,31	0,33	0,17
0.0125	D2	0,359	0,92	0,28	0,28
0,0125	D3	0,367	1,96	0,24	0,20
	D4	0,355	1,14	0,25	0,35
	<i>D</i> 1	0,384	0,45	0,32	0,13
0.025	D2	0,363	0,90	0,29	0,32
0,025	D3	0,371	1,95	0,27	0,20
	D4	0,354	1,14	0,28	0,35
	<i>D</i> 1	0,386	0,52	0,27	0,10
0.05	D2	0,366	0,90	0,28	0,33
0,05	D3	0,370	1,94	0,29	0,19
	D4	0,353	1,14	0,30	0,38
	<i>D</i> 1	0,380	0,57	0,22	0,08
0.1	D2	0,366	0,90	0,28	0,35
0,1	D3	0,371	1,92	0,33	0,19
	D4	0,354	1,17	0,32	0,38

Согласно полученным вероятностям квадрупольного расщепления, для дублетов наиболее вероятным является состояние трёхвалентного железа с квадрупольным расщеплением $QS \approx 1,1\,$ мм/с. Как показано ниже, с ростом относительной концентрации железа, вероятность квадрупольного расщепления для этого дублета увеличивается. Концентрационная зависимость степени заполнения неэквивалентных позиций ионами Fe^{3+} приведена на рисунке 4.2. Видно, что с ростом концентрации, заселённость позиций, соответствующих дублетам D2 и D4 увеличивается, в то время как для оставшихся позиций её значение уменьшается.

Учитывая результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного в Главе 3, можно заключить, что дублет *D*4 с наибольшим содержанием железа соответствует кристаллографической позиции 4. Параметры этого дублета выделены в таблице 4.1 жирным шрифтом.

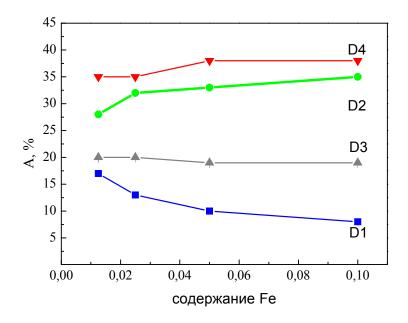


Рисунок 4.2 — Концентрационная зависимость распределения ионов Fe по неэквивалентным позициям $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x = 0.0125; 0.025; 0.05; 0.10)

4.2 Эффект Мёссбауэра в Со_{2,25} Fe_{0,75} ВО₅

Для образца $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ измерения эффекта Мёссбауэра были выполнены в широком температурном интервале (T=300–80 K). Спектры поглощения в интервале температур 120 < T < 300 K представляют собой парамагнитные дублеты (рисунок 4.3).

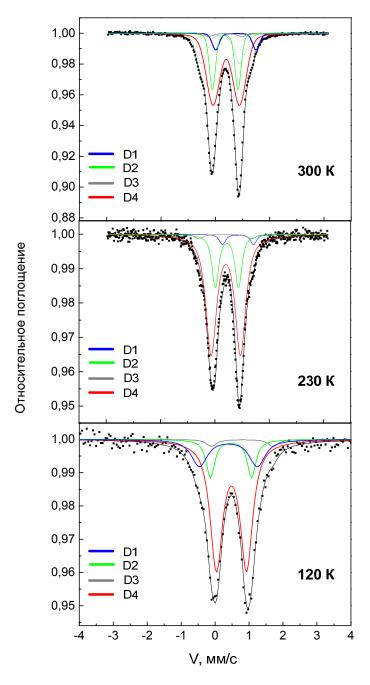


Рисунок 4.3 — Спектры эффекта Мёссбауэра $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ в парамагнитной области температур.

Распределение вероятности квадрупольных расщеплений P(QS) в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, определённое при комнатной температуре, приведено на рисунке 4.4. Распределение P(QS) имеет четыре максимума различной амплитуды. Наибольшая вероятность соответствует дублету с величиной QS = 1,06 мм/с, что согласуется с выводами, полученными для составов с малым содержанием железа $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ ($x \le 0,10$). Обработка мёссбауэровского спектра показала наличие четырех квадрупольных дублетов (D1-D4), как ожидалось из полученного распределения P(QS), Результаты обработки приведены в таблице 4.2.

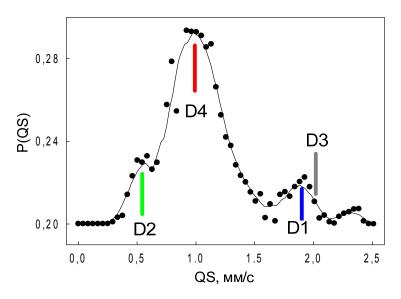


Рисунок 4.4 — Вероятность квадрупольного расщепления $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при комнатной температуре.

Таблица 4.2 — Параметры сверхтонкой структуры $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при T=300 К. IS-изомерный химический сдвиг относительно α -Fe (\pm 0,01мм/c), QS- квадрупольное расщепление (\pm 0,02 мм/c), W- ширина линий (\pm 0,02 мм/c), A- заселённость позиции железом (\pm 3%).

	IS, mm/c	QS, mm/c	<i>W</i> , мм/с	A, %	Позиция
<i>D</i> 1	0,77	1,84	0,37	9,0	1
D2	0,39	0,72	0,29	18	2
D3	0,35	1,96	0,28	1,0	3
D4	0,37	1,06	0,38	72	4

Полученные значения изомерного сдвига для дублетов D2–D4 находятся в интервале IS = 0,35–0,39 мм/с и указывают на высокоспиновое трёхвалентное состояние ионов железа в кристалле. Дублет D1 соответствует при-

меси двухвалентного железа (\sim 9%). Температурные зависимости изомерного сдвига в парамагнитной области приведены на рисунке 4.5 и демонстрируют монотонный рост величины *IS* с уменьшением температуры и являются проявлением квадратичного эффекта Допплера. Найденные величины изомерных сдвигов и их температурное поведение находятся в согласии с результатами измерений Fe_3BO_5 в области температур ниже зарядового упорядочения $T < T_{st}$ [34].

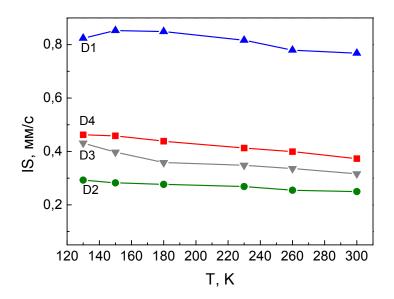


Рисунок 4.5 — Температурная зависимость величин изомерных сдвигов дублетов железа в монокристалле $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ в парамагнитной области температур

Соотнесение мессбауэровских и кристаллографических позиций было выполнено с использованием результатов расчёта ГЭП (таблица 3.6, Глава 3) и приведено в последнем столбце Таблицы 4.2. Видно, что наибольшее количество ионов Fe^{3+} (d^5) находится в позициях 4 и 2: 72% и 18% соответственно. Полученные результаты эффекта Мёссбауэра позволили уточнить катионное распределение по неэквивалентным кристаллографическим позициям в монокристалле $\mathrm{Co}_{2,25}\mathrm{Fe}_{0,75}\mathrm{BO}_5$, которое можно представить в следующем виде:

$$\left(\operatorname{Co}_{0,43}^{2+} \operatorname{Fe}_{0,07}^{2+} \right)^{1} \left(\operatorname{Co}_{0,36}^{2+} \operatorname{Fe}_{0,14}^{3+} \right)^{2} \left(\operatorname{Co}_{1,0}^{2+} \right)^{3} \left(\operatorname{Co}_{0,21}^{2+} \operatorname{Co}_{0,25}^{3+} \operatorname{Fe}_{0,54}^{3+} \right)^{4} \operatorname{BO}_{5},$$

где верхний индекс соответствует кристаллографической позиции. Ионы Fe^{3+} вытесняют ионы Co^{2+} из позиции 2 в позицию 4.

Спектры поглощения $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при низких температурах приведены на рисунке 4.6.

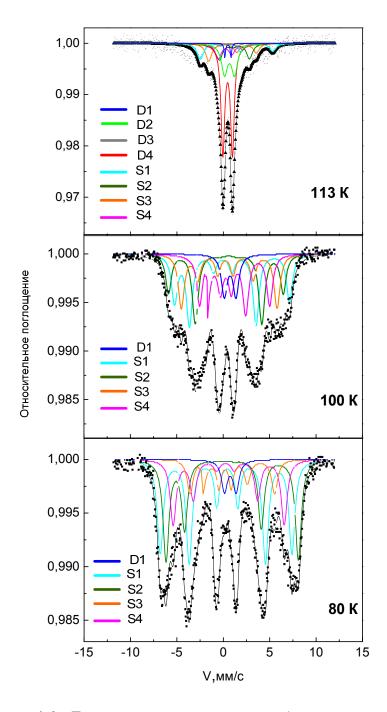


Рисунок 4.6 — Температурная эволюция мёссбауэровских спектров в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ вблизи температуры магнитного перехода.

С понижением температуры ниже 120 К спектры испытывают зеемановское расщепление, что говорит о начале магнитного упорядочения ионов железа в образце. В диапазоне температур 110–80 К спектры описываются четырьмя секстетами (S1-S4) и одним дублетом (D1) с малой площадью. Дублет D1 можно приписать ионам Fe^{2+} в позиции 1, которые остаются неупорядоченными вплоть до 80 К.

Таблица 4.3 — Параметры сверхтонкой структуры $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при T=80 К. IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe (\pm 0,01мм/c), QS — квадрупольное расщепление (\pm 0,02 мм/c), W— ширина линий (\pm 0,02 мм/c), A — заселённость позиции железом (\pm 3%), H_{hf} — сверхтонкое поле на ядрах железа (\pm 10 кЭ).

	IS, mm/c	<i>QS</i> , mm/c	<i>W</i> , мм/с	A,%	Ны, кЭ	принадл.
<i>D</i> 1	0,86	1,60	0,67	2,6	_	1
<i>S</i> 1	0,496	0,347	0,74	38	459	4
<i>S</i> 2	0,471	0,308	0,72	31	412	4
S3	0,372	0,608	0,75	7,0	228	2
<i>S</i> 4	0,376	0,343	0,73	21	359	2

Результат аналитической обработки спектров поглощения при наименьшей температуре измерений приведён в таблице 4.3. Можно заключить, что основная часть ионов Fe^{3+} ($\sim 97\%$) испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние. С учётом данных измерений при комнатной температуре и распределения ионов по позициям, секстеты S1 и S2 можно отнести к позиции 4, секстеты S3 и S4 – к позиции 2. Таким образом, в этом интервале температур происходит упорядочение магнитных моментов железа в триаде 4-2-4. Температурные зависимости величин сверхтонкого поля на ядрах железа H_{hf} в позициях 2 и 4 приведены на рисунке 4.7. На вставке показана температурная зависимость величины сверхтонкого поля, полученного путем усреднения по двум позициям, $\langle H_{hf} \rangle$. Обработка этой кривой экспериментальной зависимостью (4.1)

$$H_{hf}(T) = H_{hf}(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{\beta},\tag{4.1}$$

позволяет получить параметры $H_{hf}(0) = 430$ кЭ, $\beta = 0.18$, $T_N = 115$ К.

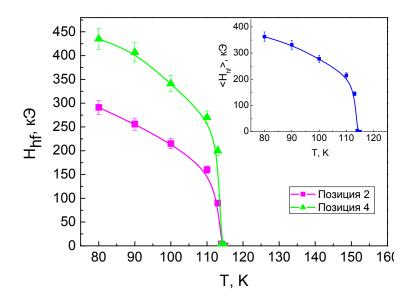


Рисунок 4.7 — Температурная зависимость сверхтонкого поля на ядрах железа в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$

Таким образом, магнитное упорядочение ионов Fe^{3+} в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ происходит при той же температуре, что и упорядочение трехвалентной подсистемы в Fe_3BO_5 [34,35], хотя содержание железа в исследуемом нами образце в четыре раза меньше, чем в Fe_3BO_5 . Близкие температуры магнитных переходов в Fe_3BO_5 и $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ указывают на общий характер магнитных взаимодействий в триаде 4-2-4 в присутствии ионов Fe^{3+} .

Выводы к Главе 4

- 1. Для $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x = 0.0125; 0.025; 0.05; 0.05; 0.10) проведено измерение эффекта Мёссбауэра при комнатной температуре. Показано, что ионы железа входят в систему в трёхвалентном состоянии и занимают все четыре неэквивалентные кристаллографические позиции. Обнаружено, что с ростом концентрации железа в образцах происходит увеличение заселённости неэквивалентных позиций железом 2 и 4, при этом концентрация железа в позициях 1 и 3 уменьшается.
- 2. Измерение спектров эффекта Мёссбауэра в образце $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ свидетельствует о трёхвалентном высокоспиновом состоянии ионов железа. Показано преимущественное заполнение железом кристаллографической позиции 4 (72%). Обнаружен магнитный фазовый переход при $T_{N1} = 115$ K, в котором участвуют ионы Fe^{3+} в позициях 2 и 4 (спиновая лестница 4-2-4).

ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮДВИГИТОВ

5.1 Магнитные свойства C₀₃BO₅

Кобальтовый людвигит — ферримагнетик с температурой магнитного перехода $T_C = 42$ К [41, 43]. Предыдущие измерения магнитных свойств были выполнены при трёх ориентациях внешнего поля относительно кристаллографических осей и выявили анизотропию типа «лёгкая ось» (b-ось). Полевые зависимости намагниченности Co_3BO_5 , измеренные при H||b и $T < T_C$, представляют собой петли гистерезиса. Небольшой наклон кривых намагничивания в высоких полях был приписан антиферромагнитной компоненте с величиной магнитной восприимчивости $\chi_{AF} = 1,59 \cdot 10^{-6} \, \mu_B/\text{Э/ф.ед.}$ (таблица 5.1). В данной работе были измерены угловые зависимости намагниченности $M(\theta_H, T)$ в ab-плоскости в широком температурном интервале, где θ_H — угол между направлением внешнего магнитного поля и осью b (вставка к рисунку 5.1).

Таблица 5.1 – Магнитные параметры системы $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x=0,0;0,75;3,0), EMD – ось лёгкого намагничивания.

	$T_{C,}T_{N},$ K	EMD	μ _{eff,} μ _B /ф.ед.	μ _{S,} μ _B /ф.ед.	<i>μ_{J,}</i> μ _В /ф.ед.	θ,Κ	M_r , μ_B/Φ .ед	χ _{AF} , μ _B / ф.ед./Э
Co ₃ BO ₅	42	b	7,20	7,35	5,52	1,2 (b) -154(a)	3,4	1,59·10 ⁻⁶ (b)
Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	70, 115	b	7,28	7,89	6,27	-69 <i>(b)</i>	0,9	$4,5\cdot 10^{-6}(b)$
Fe ₃ BO ₅	30, 70, 112	а (T>40 K) b (T<40 K)	7,6 (a) 8,4 (b)	9,11	9,01	-248 (a) -575 (b)		1,38·10 ⁻⁶ (a)

Измерения подтвердили, что осью лёгкого намагничивания является ось b (рисунки 5.1 и 5.2). В этом направлении кривые M(H) представляют собой петли гистерезиса и демонстрируют насыщение. Остаточная намагниченность $M_r = 3,4$ μ_B/Φ . ед. остаётся практически постоянной в исследуемом температурном интервале, в то время как коэрцитивное поле H_c растёт при понижении температуры и достигает величины 14,7 кЭ при T=2 К. Таким образом, намагничен-

ность системы Co_3BO_5 в ab-плоскости является суперпозицией двух вкладов: ферромагнитного и слабого антиферромагнитного и может быть описана зависимостью (5.1):

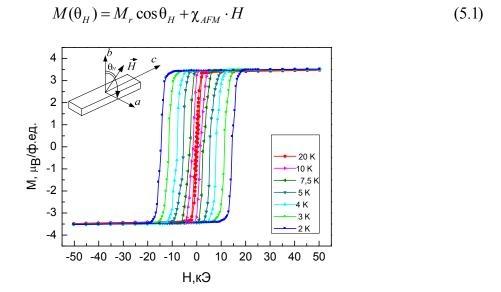


Рисунок 5.1 — Полевые зависимости намагниченности Co_3BO_5 при $T < T_C$. Поле приложено вдоль оси легкого намагничивания, $\theta_H = 0^\circ$. На вставке показана схема изменения направления внешнего поля в ab-плоскости.

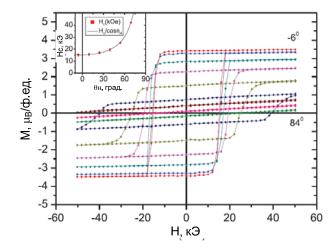


Рисунок 5.2 – Полевые зависимости намагниченности Co_3BO_5 при вращении образца вокруг оси c (внешнее поле направлено в ab-плоскости под углом θ_H к b-оси), T=2 К. На вставке приведена угловая зависимость коэрцитивного поля.

Угловая зависимость коэрцитивного поля следует закону $1/\cos\theta_H$ (вставка к рисунку 5.2). Найденная угловая зависимость соответствует закону Кондорского [97] и справедлива в случае, когда коэрцитивное поле меньше, чем поле анизотропии. Смещение доменных стенок объясняет такое поведение коэрцитивного поля.

5.2 Магнитные свойства Fe₃BO₅

Как уже упоминалось, в Fe₃BO₅ высокотемпературный магнитный переход при 112 К удавалось наблюдать с использованием целого ряда экспериментальных методик (эффект Мёссбауэра, дифракция нейтронов, калориметрические измерения) [34,58,59], однако до настоящего времени при непосредственных исследованиях магнитных свойств этот переход не проявлялся. В связи с этим прецизионные измерения намагниченности вдоль разных кристаллографического направлений могут помочь в объяснении этого феномена.

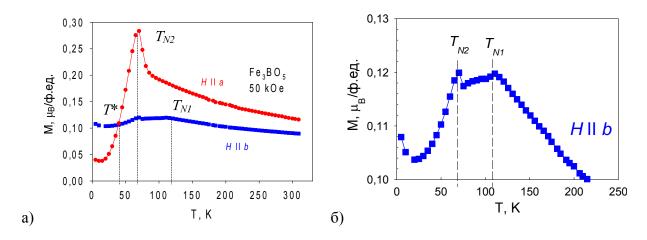


Рисунок 5.3 — Температурные зависимости намагниченности Fe_3BO_5 а) В направлении кристаллографических осей a и b; б) Увеличенный масштаб кривой $M_b(T)$ в направлении оси b.

Температурные зависимости намагниченности Fe_3BO_5 при ориентации внешнего поля вдоль осей a $M_a(T)$ и b $M_b(T)$ показаны на рисунке 5.3 а. Выраженная аномалия намагниченности при T_{N2} = 70 K на кривых $M_a(T)$ и $M_b(T)$ связана с переходом в ферримагнитное состояние ионов Fe^{2+} в спиновой лестнице 3-1-3 и ранее наблюдалась в измерениях намагниченности, теплоёмкости, эффекта Мёссбауэра и по данным нейтронной дифракции. Аномалия намагниченности на кривой $M_b(T)$ при T_{N1} = 112 K (рисунок 5.3 б) связана с упорядочением ионов Fe^{3+} в спиновой лестнице 4-2-4 и наблюдается впервые. Из представленных данных становится понятно, почему этот переход не наблюдался ранее. В области перехода T_{N1} осью лёгкого намагничивания является a-ось, на фоне

большого ферримагнитного вклада антиферромагнитный переход становится незаметным. Наблюдать его можно только при точной ориентации поля вдоль b-оси.

При понижении температуры $T < T_{N2}$ величина магнитного момента вдоль a-оси стремительно уменьшается и при $T^* \approx 40$ К $M_a(T)$ становится равным $M_b(T)$. Ниже этой температуры происходит изменение направления лёгкого намагничивания на кристаллографическое направление b.

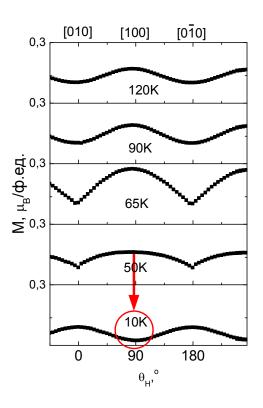


Рисунок 5.4 — Проекция намагниченности в ab-плоскости в направлении приложенного магнитного поля, H = 50 кЭ.

На рисунке 5.4 приведены результаты измерения угловой зависимости намагниченности в ab-плоскости $M(\theta,T)$ в интервале температур 10–120 К и внешнем поле 50 кЭ. Результаты измерений наглядно демонстрируют температурное изменение величины магнитного момента в направлении [100] в интервале температур 50–10 К. Таким образом, применённая методика позволила обнаружить ранее неизвестное, термически индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания в Fe_3BO_5 .

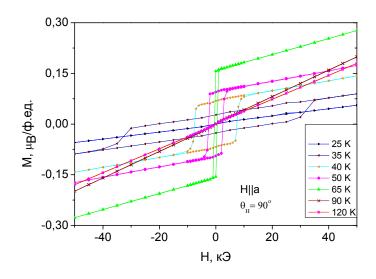


Рисунок 5.5 –Полевые зависимости намагниченности Fe_3BO_5 при различных температурах (магнитное поле приложено вдоль оси a)

Изучение ферримагнитного вклада было выполнено путём измерения полевых зависимостей намагниченности образца вдоль а-оси. Измерения были проведены в интервале температур T = 25-120 K. Охлаждение образца приводит к появлению петли гистерезиса при T_{N2} = 70 K, что является ожидаемым для ферримагнитного состояния. Коэрцитивное поле возрастает с понижением температуры, в то время как остаточная намагниченность уменьшается. При достижении $T_{N3} = 30 \text{ K}$ коэрцитивное поле и остаточная намагниченность равны нулю. Это связано с переходом системы в фазу АФМ2 (см. рисунок 5.5). Полученная температура на 10 К ниже той, которая наблюдалась в работе [37]. Величина остаточной намагниченности в точке перехода $T = T_{N2} M_r \approx 0.16 \ \mu_B/\phi$.ед. находится в согласии с результатами работы [37], согласно которой эта величина составляет 0,1 μ_B/ϕ .ед., но значительно меньше величины полученной из экспериментов по дифракции нейтронов (2,36 μ_B/ϕ .ед.) [58]. Кроме того, в этих экспериментах было обнаружено, что магнитные подрешётки Fe3 и Fe1 упорядочиваются ферримагнитно, так как они имеют противоположные направления магнитных моментов в направлении a [58]. Таким образом, снижение остаточной намагниченности является процессом компенсации намагниченности подрешёток железа в позициях Fe1 и Fe3 при понижении температуры ниже T_{N2} . Существование АФМ2 фазы было подтверждено измерениями намагниченности [37], а также исследованиями эффекта Мёссбауэра при низких температурах [35].

Полученные температуры перехода $T_{N1} = 112$ K, $T_{N2} = 70$ K находятся в согласии с имеющимися в литературе данными [37], а температура перехода в основное магнитное состояние $T_{N3} = 30$ K немного ниже результата по эффекту Мёссбауэра [37], что может быть связано с применением другой методики.

5.3. Магнитные свойства Co_{2,25}Fe_{0,75}BO₅

Результаты измерения намагниченности $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ в FC и ZFC режимах во внешних полях 100 и 600 Э приведены на рисунке 5.6. Наблюдается резкое возрастание FC и ZFC-намагниченностей вблизи T_{N2} = 70 К. При дальнейшем охлаждении FC-намагниченность уменьшается и стремится к конечной величине $\sim 0.2~\mu_{\rm B}/\Phi$.ед., в то время как ZFC-кривая стремится к нулю.

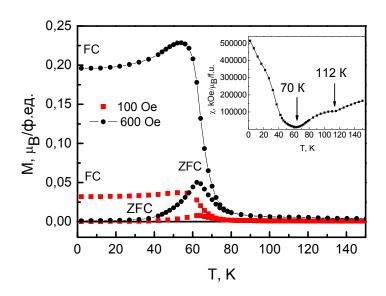


Рисунок 5.6 — Температурные зависимости FC и ZFC-намагниченностей монокристалла $\mathrm{Co}_{2,25}\mathrm{Fe}_{0,75}\mathrm{BO}_5$ в малых полях. На вставке приведена температурная зависимость обратной восприимчивости

Сравнивая данные для $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ с результатами для Co_2FeBO_5 [22] и Co_3BO_5 , можно увидеть, что они очень похожи, но в отличие от последнего в за-

мещённом людвигите отсутствуют признаки магнитного упорядочения при 42 К. Переход при T_{N1} = 115 К проявляется в виде изменения угла наклона на температурной зависимости обратной восприимчивости (вставка к рисунку 5.6).

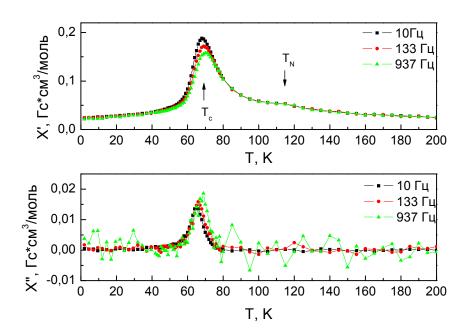


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости реальной χ' и мнимой χ' компонент магнитной восприимчивости, полученные на переменном токе на различных частотах

При измерениях магнитной восприимчивости на переменном токе были отобраны несколько монокристаллов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ для получения хорошего соотношения сигнал-шум. Полученные температурные зависимости представлены на рисунке 5.7. На кривых $\chi'(T)$ явно видны две аномалии: при $T_C = 70$ К и $T_{N1} = 115$ К. Последняя соответствует началу магнитного упорядочения ионов железа, обнаруженному в измерениях эффекта Мёссбауэра (Глава 4). Максимум магнитной восприимчивости при $T_C = 70$ К зависит от частоты, что указывает на движение стенок ферромагнитных доменов. С увеличением частоты максимум смещается в область более высоких температур.

В высокотемпературной области (T=180–250 К) кривая обратной восприимчивости хорошо описывается линейным законом Кюри-Вейсса с параметрами приведенными в таблице 5.1. Как видно из таблицы, для всех образцов системы $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ значение температуры Кюри-Вейсса θ отрицательно,

что указывает на преобладание взаимодействий антиферромагнитного характера. Увеличение абсолютного значения температуры Кюри-Вейсса с ростом концентрации железа указывает на усиление антиферромагнитных связей.

Температуры магнитных переходов близки к полученным ранее значениям для Fe_3BO_5 . С другой стороны значение эффективного магнитного момента в парамагнитной фазе в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ близко к значению магнитного момента в незамещенном Co_3BO_5 . Спиновый эффективный магнитный момент системы $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ определяется выражением (5.2)

$$\mu_{S} = \sqrt{2g_{S}^{2}S_{Co^{2+}}(S_{Co^{2+}} + 1) + xg_{S}^{2}S_{Fe^{3+}}(S_{Fe^{3+}} + 1) + (1 - x)g_{S}^{2}S_{Co^{3+}}(S_{Co^{3+}} + 1)}$$
(5.2)

Расчёты проведены в предположении, что ионы Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. Величины спинов $S_{\mathrm{Co}}^{2+} = 3/2$, $S_{\mathrm{Co}}^{3+} = 2$ и $S_{\mathrm{Fe}}^{3+} = 5/2$; значение g-фактора в спиновом приближении $g_S = 2$.

Ожидаемые значения эффективного магнитного момента на формульную единицу с учётом его орбитальной составляющей можно найти используя выражение (5.3):

$$\mu_{J} = \sqrt{2g_{J}^{2}(Co^{2+})J_{Co^{2+}}(J_{Co^{2+}} + 1) + (1 - x)g_{J}^{2}(Fe^{3+})J_{Fe^{3+}}(J_{Fe^{3+}} + 1) + (1 - x)g_{J}^{2}(Co^{3+})J_{Co^{3+}}(J_{Co^{3+}} + 1)}$$
 (5.3)

Здесь g_J — фактор Ланде, J_{Co}^{2+} , J_{Fe}^{3+} , J_{Co}^{3+} — квантовое число полного момента количества движения.

Энергетическая структура ионов кобальта очень чувствительна к величине кристаллического поля и степени искажения координационного октаэдра в структуре. Для структуры людвигита расчёты энергетического спектра ионов Co^{2+} , Co^{3+} не проводились, поэтому для оценки величины эффективного магнитного момента с учетом спин-орбитальной связи были использованы результаты работы [98], в которой были рассчитаны энергетические уровни и величины g-факторов для различных значений полного магнитного момента J в

LaCoO₃. Согласно этим расчетам, высокоспиновой конфигурации ионов $Co^{3+}(d^6)$ соответствуют параметры J=1, g=3,4, для ионов $Co^{2+}(d^7)$ J=1/2, g=2,21. Полученные значения μ_J приведены в таблице 5.1. Сравнивая значения спинового (μ_S) и полного (μ_J) магнитных моментов с экспериментальным значением μ_{eff} , можно увидеть, что μ_{eff} ближе к величине спинового магнитного момента, тем самым указывая на то что, орбитальный вклад ионов кобальта и железа в людвигитах практически заморожен.

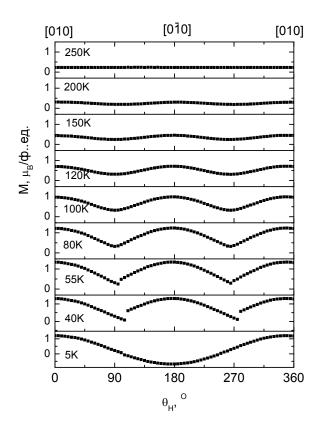


Рисунок 5.8 — Проекция намагниченности $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ в ab-плоскости в направлении приложенного магнитного поля, H=50 кЭ.

Угловые зависимости намагниченности $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ в плоскости ab, измеренные в интервале 250–5 К явно свидетельствуют о том, что осью лёгкого намагничивания является ось b [010] во всём температурном интервале (рисунок 5.8). При понижении температуры магнитная анизотропия растёт и при T=5 К поле анизотропии настолько велико, что намагниченность вдоль оси лёгкого намагничивания b не изменяет своего направления при перемене знака внешнего магнитного поля. С повышением температуры анизотропия уменьша-

ется, так что выше определенной температуры приложенное постоянное поле способно вызывать перемагничивание от [010] к направлению [0 $\overline{1}$ 0]. В области T > 40 К коэрцитивное поле в направлении [010] определяется выражением $H_C^b \approx H \cos \theta_H$.

Для монокристалла $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ были измерены полевые зависимости намагниченности вдоль двух кристаллографических направлений: параллельно осям b и c, при температурах выше и ниже T_C (рисунок 5.9). В направлении оси c кривые намагничивания демонстрируют линейное поведение с полем, типичное для антиферромагнитного состояния с перпендикулярной восприимчивостью слабо зависящей от температуры.

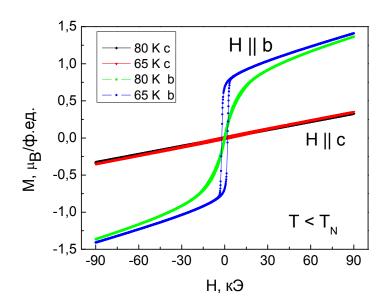


Рисунок 5.9 — Изотермы полевых зависимостей намагниченности при приложенном поле вдоль оси b для $T > T_C$

В направлении b при T > 70 К магнитная система кобальта находится в пара-фазе и на ионы кобальта действует эффективное магнитное поле, которое является суперпозицией внешнего и обменного поля, со стороны упорядоченной системы 4-2-4. В результате поляризации возникает нескомпенсированный магнитный момент. При $T < T_{N2}$ появляется петля гистерезиса с малой величиной коэрцитивного поля, что связано с ферримагнитным упорядочением ионов кобальта в позициях 1 и 3.

С понижением температуры коэрцитивное поле растёт, достигая величины 90 кЭ при 10 К (рисунок 5.10). Ниже этой температуры коэрцитивное поле превышает предел измерения установки.

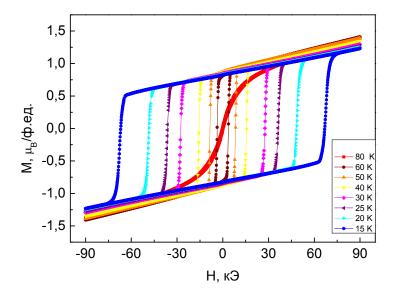


Рисунок 5.10 — Изотермы полевых зависимостей намагниченности $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ при приложении поля вдоль оси b в температурном интервале $T < T_N$

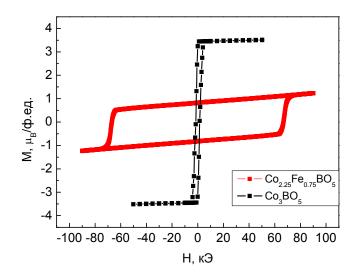


Рисунок 5.11 — Полевые зависимости намагниченности Co_3BO_5 и $Co_{2.25}Fe_{0.75}BO_5$ вдоль *b*-оси при T=15 К.

Сравнение полевых зависимостей M(H) и остаточной намагниченности, вдоль оси лёгкого намагничивания приведено на рисунках 5.11 и 5.12 для образцов Co_3BO_5 , $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, Fe_3BO_5 . Введение железа приводит к резкому

падению величины остаточной намагниченности M_r (3,4 μ_B/Φ .ед. в Co_3BO_5 и 0,9 μ_B/Φ .ед. в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$). Полевые зависимости намагниченности M(H) для замещённого образца не демонстрируют насыщение, что связано с возросшим антиферромагнитным вкладом ($\chi_{4F}=4,5\cdot10^{-6}~\mu_B/\Phi$.ед./Э для $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5~$ и 1,59· $10^{-6}~\mu_B/\Phi$.ед./Э для Co_3BO_5).

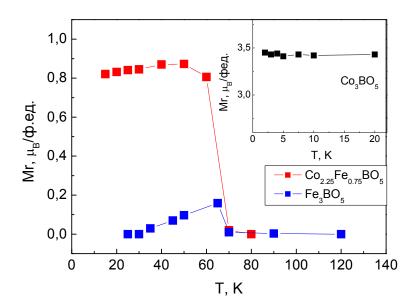


Рисунок 5.12— Температурные зависимости остаточной намагниченности Fe_3BO_5 и $Co_{2.25}Fe_{0.75}BO_5$ вдоль оси лёгкого намагничивания.

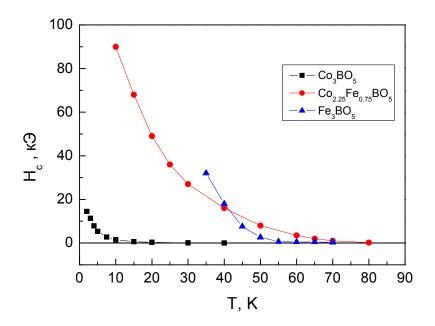


Рисунок 5.13 - 3ависимость коэрцитивного поля от температуры $Co_{2.25}Fe_{0.75}BO_5$, Co_3BO_5 , Fe_3BO_5 .

Уменьшение величины остаточной намагниченности сопровождается увеличением величины коэрцитивного поля. На рисунке 5.13 представлены температурные зависимости коэрцитивного поля для трёх образцов, которые показывают резкий рост величины H_C при понижении температуры. Введение железа индуцирует смещение ферримагнитного перехода в область высоких температур (~70 K) и приводит к появлению экстремально высокой магнитной жёсткости материала. В случае Fe_3BO_5 трансформация ферримагнитной фазы в фазу AФM2 при T_{N3} = 30 K приводит к исчезновению ферромагнитной компоненты и потере коэрцитивности.

Для всех изученных образцов имеет место угловая зависимость коэрцитивного поля, которая может быть представлена в виде:

$$H_C^b(\theta_H) \approx \frac{\gamma}{\cos \theta_H l M_r}$$
 (5.4)

где γ — энергия доменной стенки, а l — среднее расстояние между дефектами. Энергия стенок зависит от константы анизотропии K_1 , $\gamma \propto \sqrt{AK_1}$, а величина A пропорциональна энергии обменной связи [99]. Причиной большой коэрцитивности может быть анизотропия напряжений или движение доменных стенок. Так как рассматриваемый образец является монокристаллом, то наиболее вероятно смещение доменных стенок. Учитывая, что анизотропия при появлении ионов Fe сохраняется, то можно сделать вывод, что основной причиной для увеличения коэрцитивного поле является увеличение числа дефектов в кристалле при введении ионов Fe, которое, в свою очередь, значительно снижает среднее расстояние между дефектами.

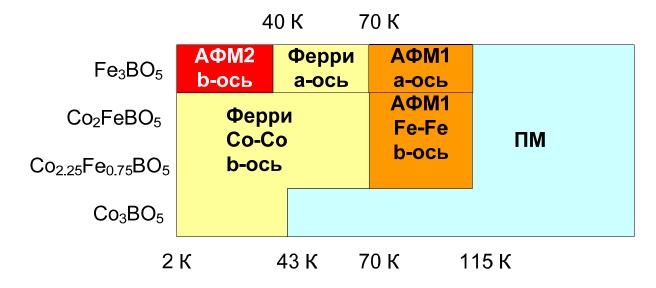


Рисунок 5.14 – Диаграмма магнитных состояний Со-Fe людвигитов

Резюмируя полученные результаты, и учитывая опубликованные ранее данные, была построена диаграмма магнитных состояний $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ людвигитов (x=0,0;0,75;1,0;3,0) (рисунок 5.14). Согласно диаграмме можно проследить концентрационные и температурные изменения магнитного состояния и типа анизотропии в данных материалах.

5.3. Магнитные свойства Co_{1,7}Mn_{1,3}BO₅ и Co_{2,88}Cu_{0,12}BO₅

На рисунке 5.15 представлены температурные зависимости намагниченности $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ в поле 50 кЭ, измеренные вдоль оси b. Здесь же для сравнения приведены данные для Co_3BO_5 . Замещение малого количества ионов кобальта (4%) ионами меди приводит к резкому падению величины магнитного момента (2,6 μ_B/Φ .ед. в Co_3BO_5 и 1,6 μ_B/Φ .ед. в $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$), при этом температура магнитного перехода практически не меняется ($T_N = 43$ K).

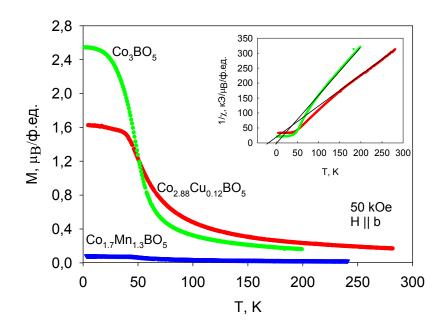


Рисунок 5.15 — Температурные зависимости намагниченности Co_3BO_5 , $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, полученные в поле 50 к9. На вставке показан температурный ход обратной восприимчивости Co_3BO_5 и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$

В парамагнитной фазе при T > 150 К температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости (вставка к рисунку 5.15) подчиняется закону Кюри-Вейсса с величиной эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 6,63$ μ_B/Φ .ед. (таблица 5.2) и парамагнитной температурой Кюри $\theta = -12,6$ К. Замещение ионов Co^{2+} (S = 3/2) ионами Cu^{2+} (S = 1/2) приводит к уменьшению величины μ_{eff} . Уменьшение значения температуры Кюри θ вдоль оси лёгкого намагничивания в сравнении с Co_3BO_5 указывает на возрастание силы антиферромагнит-

ных взаимодействий в этом направлении. Ниже 150 К магнитные корреляции вызывают отклонение от прямолинейного закона Кюри-Вейсса.

Таблица 5.2 — Магнитные параметры монокристаллов $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$. EMD — ось лёгкого намагничивания.

	T_C , T_N , T_{SG} , K	EMD	μ _{eff,} μ _B /ф.ед.	μ _{S,} μ _B / ф.ед.	θ,Κ	M_r , μ_B/Φ .ед.	χ <i>AF</i> , μ _B / ф.ед./Э
Co ₃ BO ₅	42	b	7,20	7,35	1,2 (b) -154(a)	3,4	1,59·10 ⁻⁶
Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅	43	b	6,63	7,25	-12,6(<i>b</i>)	0.94	16,6 ·10 ⁻⁶
Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅	41	-	8,15	8,36	-100	0,024	9,8 ·10 ⁻⁶

Намагниченность $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, измеренная в режимах FC и ZFC в малых полях, демонстрирует значительную магнитную анизотропию (рисунок 5.16). Величина намагниченности вдоль кристаллографических осей a и c почти на два порядка меньше, чем вдоль оси b. Сильное расхождение FC и ZFC кривых намагниченности наблюдается при T_{div} = 21 К ниже температуры магнитного перехода и может быть связано с движением доменных стенок.

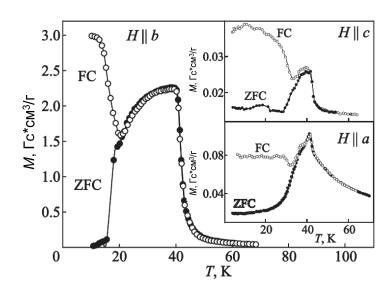


Рисунок 5.16 — Температурные зависимости FC и ZFC-намагниченности $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, измеренные в различных кристаллографических направлениях в магнитном поле 0,6 к Θ .

При температуре ниже магнитного упорядочения полевые зависимости намагниченности $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ имеют вид симметричных петель гистерезиса (рисунок 5.17). Коэрцитивное поле составляет ~40 кЭ при 2 К и быстро уменьшается с ростом температуры (вставка к рисунку 5.17). Петли гистерезиса не насыщаются даже при минимальной температуре. Наклон полевых зависимостей намагниченности указывает на возросший антиферромагнитный вклад. Величина антиферромагнитной восприимчивости в $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ на порядок больше, чем в Co_3BO_5 (таблица 5.2). Полученный результат коррелирует с найденным увеличением величины $|\theta|$.

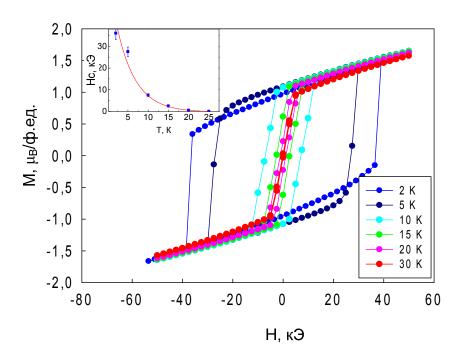


Рисунок 5.17 — Полевые зависимости намагниченности $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ при различных температурах. Магнитное поле направлено вдоль оси b. На вставке показана зависимость коэрцитивного поля от температуры.

На рисунке 5.18 показано сравнение полевых зависимостей Co_3BO_5 и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, измеренных при T=2 К вдоль оси лёгкого намагничивания. Видно, что замена малой части ионов кобальта медью приводит к сильному уменьшению величины остаточной намагниченности, при этом величина коэрцитивного поля растёт, как в случае $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, что связано с увеличением числа дефектов в кристалле.

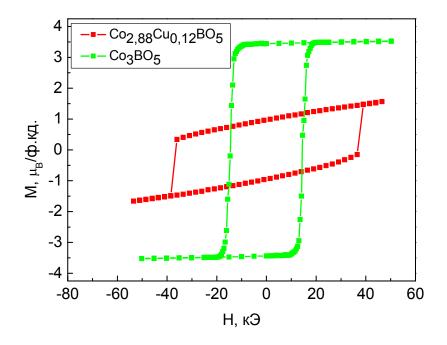


Рисунок 5.18 — Полевые зависимости намагниченности Co_3BO_5 и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ вдоль b-оси при T=2 К.

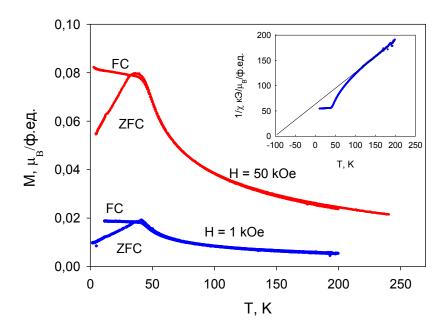


Рисунок 5.19 — Температурные зависимости намагниченности монокристалла $\mathrm{Co}_{1,7}\mathrm{Mn}_{1,3}\mathrm{BO}_5$, измеренные в режимах FC и ZFC при различной величине приложенного поля. На вставке показана зависимость $1/\chi(T)$

На рисунке 5.19 приведены температурные зависимости намагниченности монокристалла $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, измеренные в режимах FC и ZFC. С понижением температуры обе кривые демонстрируют монотонный рост вплоть до $T_{SG}=41$ K, ниже этой температуры наблюдается расхождение зависимостей FC и ZFC-намагниченности, что говорит о зависимости величины намагниченности от предыстории образца. Такое поведение типично для состояния спинового стекла. При T>100 K обратная магнитная восприимчивость $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ хорошо описывается линейным законом Кюри-Вейсса (вставка к рисунку 5.19).

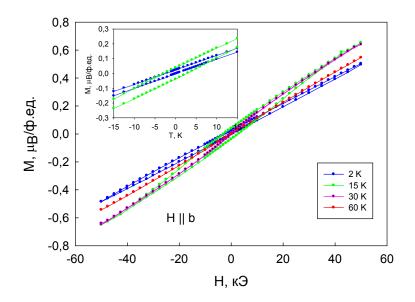


Рисунок $5.20 - \Pi$ олевые зависимости намагниченности $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ при различных температурах. Магнитное поле направлено вдоль оси b.

Полевые зависимости намагниченности $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ представлены на рисунке 5.20 и выше температуры возникновения состояния спинового стекла ($T_{SG} = 41 \text{ K}$) не имеют остаточной намагниченности и характеризуются только антиферромагнитным вкладом. При 15 К наблюдается слабое раскрытие петли с величиной остаточной намагниченности порядка 0,05 μ_B/Φ .ед., которая при дальнейшем охлаждении снова уменьшается практически до нулевого значения (вставка к рисунку 5.20).

Отрицательное значение парамагнитной температуры Кюри $\theta = -100 \text{ K}$ указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Эффек-

тивный магнитный момент составляет $\mu_{eff} = 8,15 \ \mu_B/\Phi$.ед. (таблица 5.2). Эту величину можно сравнить с ожидаемым значением эффективного магнитного момента, полученного с учетом катионного распределения в приближении спинового магнетизма:

$$\mu_{S} = \sqrt{1,37g_{S}^{2}S_{Co^{2+}}(S_{Co^{2+}}+1) + 0,63g_{S}^{2}S_{Mn^{2+}}(S_{Mn^{2+}}+1) + 0,37g_{S}^{2}S_{Co^{3+}}(S_{Co^{3+}}+1) + 0,63g_{S}^{2}S_{Mn^{3+}}(S_{Mn^{3+}}+1)} \tag{5.5}$$

$$S_{\text{Co}^{2+}} = 3/2$$
; $S_{\text{Co}^{3+}} = 2$; $S_{\text{Mn}^{2+}} = 5/2$; $S_{\text{Mn}^{2+}} = 2$, $g_s = 2$.

Полученное значение $\mu_S = 8,36~\mu_B/\varphi$.ед. хорошо согласуется с экспериментально обнаруженной величиной и говорит о том, что орбитальный вклад в полный магнитный момент в значительной степени заморожен.

В интервале температур $T_{SG} < T < 100$ К наблюдается заметное отклонение величины обратной магнитной восприимчивости от линейного закона Кюри-Вейсса, что связано со случайным катионным распределением и конкуренцией обменных взаимодействий в магнитной структуре $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$. Всё это приводит к возникновению фрустраций и, как следствие, к «замерзанию» магнитных моментов и переходу системы в состояние спинового стекла.

Выводы к главе 5.

- 1. Определён тип магнитного упорядочения в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$. Показано, что при 115 К происходит АФМ упорядочение магнитных моментов железа, при 70 К имеет место ферримагнитное упорядочение магнитных моментов кобальта. Обнаружена анизотропия типа лёгкая ось (ось b) во всём температурном интервале. Обнаружена чрезвычайная магнитная жёсткость (до 90 кЭ).
- 2. В Fe_3BO_5 при 112 К обнаружен магнитный фазовый переход вдоль оси b по данным статической намагниченности, который ранее наблюдался только при измерениях эффекта Мёссбауэра и теплоёмкости. Определена температура перехода ($T_{N3} = 30$ К) в основное магнитное состояние ($A\Phi M2$). Обнаружено температурно индуцированное изменение оси ($a \rightarrow b$) лёгкого намагничивания при 40 К.
- 3. Построена диаграмма магнитных состояний $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ людвигитов (x = 0; 0.75; 1.0; 3.0).
- 4. В $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ обнаружен переход в ферримагнитное состояние при T_N = 43 К с анизотропией типа «лёгкая ось» (ось b).
- 5. В $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ обнаружен переход в состояние спинового стекла при T_{SG} = 41 К. Ближний магнитный порядок проявляется ниже T_{SG} как замерзание магнитных моментов.

ГЛАВА 6. КОСВЕННЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ЛЮДВИГИТОВ

Теоретическое описание экспериментально наблюдаемого магнитного поведения образцов проведено согласно модели косвенной обменной связи. В качестве базисных параметров в модели используются параметры электронного переноса (b, c), интеграл внутриатомного обмена (J) и энергия электронного возбуждения лиганд-катион (U). При этом учитываются только ближайшие соседи металл—кислород—металл (Me-O-Me). Связи со следующими соседями типа Me-O-Me-O-Me в расчётах не учитываются. За полный интеграл косвенного обменного взаимодействия (КОВ) принимается сумма интегралов обменов по всем индивидуальным орбиталям в триаде катион-лиганд-катион.

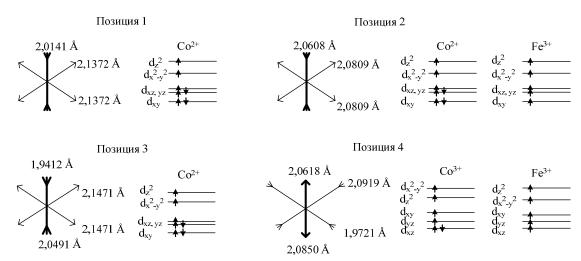


Рисунок 6.1 – Схема энергетических уровней ионов Co^{2+} , Co^{3+} и Fe^{3+} в монокристалле $\mathrm{Co}_{2.25}\mathrm{Fe}_{0.75}\mathrm{BO}_5$. Жирным выделена главная ось октаэдра.

По данным рентгеновской дифракции в позициях 1, 2 и 3 координационный октаэдр сжат и находится под действием кристаллического поля тетрагональной симметрии, ввиду чего вырождение d-уровней снято не полностью. В позиции 4 октаэдр вытянут и наряду с тетрагональным имеет место ромбическое искажение. Понижение симметрии приводит к снятию вырождения d_{xz} , d_{yz} уровней. Схема энергетических уровней ионов Co^{2+} , Co^{3+} и Fe^{3+} в монокристалле $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, полученная с учётом локальных октаэдрических искажений и заселённости неэквивалентных позиций, приведена на рисунке 6.1.

В структуре людвигита в зависимости от угла связи Ме-О-Ме (Θ) можно выделить два типа обменных взаимодействий: 90° и 180°-ый косвенные обменные взаимодействия. В последнем случае угол связи учитывается путем введения функции сов Θ . Все косвенные обменные связи, присутствующие в структуре людвигита, представлены на рисунке 6.2. Состав и количество связей одинаково для исследуемого набора людвигитов. Координационные октаэдры, принадлежащие одной зигзагообразной стенке, имеют общее ребро, и обменное взаимодействие между ближайшими ионами осуществляется через два общих иона кислорода. Такие взаимодействия носят 90°-ый характер (J1, J3–J7, J9 и J11). Для обмена J10 угол между взаимодействующими катионами в позициях 2 и 4 составляет 162°. Связь между зигзаговидными стенками осуществляется через общий атом кислорода. Эти взаимодействия относятся к парам ионов 1-3 и 3-4 и обозначены как J2 и J8 с углами связи 115° и 119° соответственно.

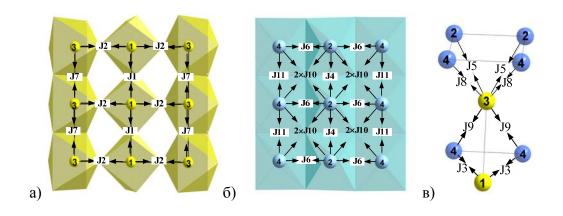


Рисунок 6.2.Обменные взаимодействия внутри спиновых лестниц 3-1-3 (a), 4-2-4 (б) и между лестницами (в).

Таким образом, косвенные обменные взаимодействия в людвигите могут быть описаны 11 обменными интегралами J1–J11, для которых углы связи приведены в таблице Б.1 (Приложение Б). Разрешённые симметрией взаимодействия с учётом степени заселённости индивидуальных d-орбиталей катионов и соответствующие им типы взаимодействий приведены в таблице Б.2 (Приложение Б).

6.1 Косвенные обменные взаимодействия в Co_{3-x}Fe_xBO₅ людвигитах

При расчете косвенных обменных взаимодействий в Co_3BO_5 и Fe_3BO_5 полагалось, что ионы Co^{2+}/Fe^{2+} занимают позиции 1, 2 и 3, ионы Co^{3+}/Fe^{3+} позицию 4. В случае замещенного $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ выражения для интегралов КОВ учитывают индивидуальную заселённость каждой позиции конкретным магнитным ионом, определённую по данным мёссбауэровской спектроскопии. Расчёт выполнен в предположении высокоспинового состояния ионов (S_{Co}^{2+} = 3/2, S_{Co}^{3+} = 2, S_{Fe}^{2+} = 2 и S_{Fe}^{3+} = 5/2). Выражения для обменных интегралов, полученные для гомометаллических образцов (Co_3BO_5 и Fe_3BO_5) и замещённого людвигита $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, представлены в таблицах 6.1 и 6.2 соответственно.

Таблица 6.1 – Выражения для косвенных обменных интегралов для Co₃BO₅ и Fe₃BO₅

Обмен	Fe ₃ BO ₅	$\mathrm{Co_3BO_5}$
<i>J</i> 1	$\frac{1}{16}c\left[\left(\frac{16}{3}b\right)J_{\text{Fe}^{2+}} - 2c\left(U_{\text{Fe}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{2+}}\right)\right]$	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{16}{3}b + \frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{1}{2}c\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]$
J2	$\left[\frac{1}{16} c \left[-\left(\frac{16}{9} b^2 + 2c^2\right) \left(U_{Fe^{2+}} + U_{Fe^{2+}}\right) \right] \cos 115^{\circ} \right]$	$\frac{1}{9}c\left[\frac{3}{2}c^2J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{16}{9}b^2 + \frac{1}{2}c^2\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right] \cos 115^\circ $
J3	$\frac{1}{20}c\left[-\left(\frac{16}{3}b+c\right)\left(U_{Fe^{2+}}+U_{Fe^{2+}}\right)+cJ_{Fe^{2+}}\right]$	$\frac{1}{12}c\left[-\left(\frac{24}{6}b+\frac{1}{2}c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}}+U_{\text{Co}^{3+}}\right)+\left(\frac{8}{6}b+\frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}}\right]$
J4	$\frac{1}{16}c\left[\left(\frac{16}{3}b\right)J_{Fe^{2+}} - 2c\left(U_{Fe^{2+}} + U_{Fe^{2+}}\right)\right]$	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{16}{3}b + \frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{1}{2}c\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}}\right)\right]$
J5	$\frac{1}{16}c \left[2cJ_{Fe^{2+}} - \left(\frac{16}{3}b\right) \left(U_{Fe^{2+}} + U_{Fe^{2+}}\right) \right]$	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{44}{6}b + \frac{1}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{?}{6}b + \frac{3}{2}c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]$
<i>J</i> 6	$ \frac{1}{20} c \left[\left(\frac{8}{3} b \right) J_{\text{Fe}^{3+}} - \left(\frac{8}{3} b + 2c \right) \left(U_{\text{Fe}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] $	$\frac{1}{12}c\left[\left(\frac{8}{3}b + \frac{1}{2}c\right)J_{\text{Fe}^{2+}} - \left(\frac{8}{3}b + \frac{3}{2}c\right)\left(U_{\text{Fe}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}}\right)\right]$
J7	$\frac{1}{16}c\left[\left(\frac{16}{3}b\right)J_{\text{Fe}^{2+}}-2c\left(U_{\text{Fe}^{2+}}+U_{\text{Fe}^{2+}}\right)\right]$	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{16}{3}b + \frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{1}{2}c\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]$
J8	$\frac{1}{20} \left[-\left(\frac{16}{9}b^2 + 2c^2\right) \left(U_{Fe^{2+}} + U_{Fe^{3+}}\right) \right] \left \cos 119^{\circ} \right $	$\frac{1}{12} \left[c^2 J_{\text{co}^{3-}} - \left(\frac{16}{9} b^2 + c^2 \right) \left(U_{\text{co}^{3-}} + U_{\text{co}^{3-}} \right) \right] \cos 119^\circ $
<i>J</i> 9	$\frac{1}{20}c \left[cJ_{Fe^{3x}} - \left(\frac{16}{3}b + c \right) \left(U_{Fe^{3x}} + U_{Fe^{3x}} \right) \right]$	$\frac{1}{12}c\left[2cJ_{\text{Co}^{2+}} - \frac{16}{3}b\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}}\right)\right]$

Обмен	Fe ₃ BO ₅	Co ₃ BO ₅
J10	$\frac{1}{12} \left[c^2 J_{\text{Fe}^{2+}} - \left(\frac{16}{9} b^2 + c^2 \right) \left(U_{\text{Fe}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] \cos 162^\circ $	$\frac{1}{12} \left[2c^2 J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{16}{9} b^2 \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}} \right) \right] \cos 163^\circ $
<i>J</i> 11	$-\frac{1}{25}c\left[\left(\frac{16}{3}b + 2c\right)\left(U_{Fe^{3+}} + U_{Fe^{3+}}\right)\right]$	$\frac{1}{16}c \left[\left(\frac{16}{3}b + 2c \right) \left(U_{\text{Co}^{3+}} + U_{\text{Co}^{3+}} \right) \right]$

Таблица 6.2 — Выражения для косвенных обменных интегралов с учётом концентрации катионов железа и кобальта в людвигите $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$.

Обмен	$Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$
J1	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{16}{3}b + \frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{1}{2}c\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]$
J2	$\frac{1}{9}c\left[\frac{3}{2}c^{2}J_{\text{Co}^{2+}}-\left(\frac{16}{9}b^{2}+\frac{1}{2}c^{2}\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}}+U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]\left \cos 119^{\circ}\right $
J3	$0,48 \cdot \frac{1}{12} c \left[-\left(\frac{8}{3}b + \frac{1}{2}c\right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right) - \left(\frac{8}{3}b + \frac{3}{2}c\right) J_{\text{Co}^{2+}} \right] +$
	$\frac{0.54}{15}c\left[-\left(\frac{12}{3}b+\frac{1}{2}c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}}+U_{\text{Fe}^{3+}}\right)+\left(\frac{4}{3}b+\frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}}\right]$
J4	$\frac{0,86 \cdot 0,86}{9} c \left[\left(\frac{16}{3} b + \frac{3}{2} c \right) J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{1}{2} c \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}} \right) \right] +$
	$\frac{0,14\cdot 0,14}{25}c\left[-\left(\frac{16}{3}b + 2c\right)\left(U_{Fe^{3+}} + U_{Fe^{3+}}\right)\right]\right] +$
	$2\frac{0,86\cdot0,14}{15}\left[\left(\frac{8}{3}b + \frac{1}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{8}{3}b + \frac{3}{2}c\right)\left(U_{\text{Fe}^{3+}} + U_{\text{Fe}^{3+}}\right)\right]\right]$
J5	$\frac{0.86}{9} c \left[\left(\frac{49}{6} b + c \right) J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{7}{6} b + c \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}} \right) \right] +$
	$\frac{0.14}{15}c\left[\left(\frac{4}{3}b + \frac{1}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{12}{3}b + \frac{3}{2}c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}}\right)\right]$
J6	$\frac{0,86 \cdot 0,54}{15} c \left[\left(\frac{8}{3}b + c \right) J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{8}{3}b + c \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] +$
	$\frac{0,86 \cdot 0,48}{12} c \left[\left(\frac{4}{3} b + c \right) J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{12}{3} b + c \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}} \right) \right]$
	$-\frac{0,14\cdot0,48}{25}c\left[\left(\frac{16}{3}b+2c\right)\left(U_{\mathrm{Fe}^{3+}}+U_{\mathrm{Fe}^{3+}}\right)\right]-\frac{0,48\cdot0,14}{20}c\left[\left(\frac{16}{3}b+2c\right)\left(U_{\mathrm{Co}^{3+}}+U_{\mathrm{Fe}^{3+}}\right)\right]$

Обмен	$\mathrm{Co}_{2,25}\mathrm{Fe}_{0,75}\mathrm{BO}_{5}$
J7	$\frac{1}{9}c\left[\left(\frac{16}{3}b + \frac{3}{2}c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \frac{1}{2}c\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{2+}}\right)\right]$
J8	$\frac{0.54}{15} \left[cJ_{\text{co}^{2+}} - \left(\frac{16}{9}b^2 + c^2 \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] \cos 118^\circ $
	$+\frac{0.48}{12} \left[cJ_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{16}{9}b^2 + c^2 \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}} \right) \right] \cos 118^\circ $
J9	$\frac{0,48}{12}c\left[\left(\frac{21}{6}b + c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{11}{6}b + c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Co}^{3+}}\right)\right] +$
	$\frac{0.54}{15}c\left[\left(\frac{3}{3}b + c\right)J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{13}{3}b + c\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}}\right)\right]$
J10	$\frac{0,86 \cdot 0,54}{15} \left[\frac{1}{2} c^2 J_{\text{Co}^{2+}} - \left(\frac{16}{9} b^2 + \frac{3}{2} c^2 \right) \left(U_{\text{Co}^{2+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] \left \cos 164^\circ \right $
	$+\frac{0,86\cdot0,48}{12}\left[\frac{1}{2}cJ_{\text{Co}^{2+}}-\left(\frac{16}{9}b^2+\frac{3}{2}c^2\right)\left(U_{\text{Co}^{2+}}+U_{\text{Co}^{3+}}\right)\right]\left \cos 164^\circ\right $
	$+\frac{0,48\cdot0,14}{20}\left[c^{2}J_{\text{Co}^{2+}}-\left(\frac{16}{9}b^{2}+c^{2}\right)\left(U_{\text{Co}^{3+}}+U_{\text{Fe}^{3+}}\right)\right]\cos 164^{\circ}$
	$-\frac{0,14\cdot0,48}{25} \left[\left(\frac{16}{9} b^2 + 2c^2 \right) \left(U_{\text{Fe}^{3+}} + U_{\text{Fe}^{3+}} \right) \right] \cos 164^\circ$
<i>J</i> 11	$\frac{1}{25}c\left[-\left(\frac{16}{3}b+2c\right)\left(U_{\rm Fe^{3+}}+U_{\rm Fe^{3+}}\right)\right]+\frac{1}{20}c\left[c^2J_{\rm Co^{3+}}-\left(\frac{16}{3}b+c\right)\left(U_{\rm Co^{3+}}+U_{\rm Fe^{3+}}\right)\right]+$
	$\frac{1}{16}c\bigg[c^2J_{\text{Co}^{3+}}-\bigg(\frac{16}{3}b+c\bigg)\bigg(U_{\text{Co}^{3+}}+U_{\text{Co}^{3+}}\bigg)\bigg]$

В таблице 6.3. приведены параметры модели для каждого сорта магнитного иона [95]. Полученные значения обменных интегралов показаны в таблице 6.4. Данный метод расчёта позволяет определить только взаимную ориентацию магнитных моментов в структуре, однако для анализа магнитной структуры и сравнения с экспериментальными данными требуется знание пространственной ориентации магнитных моментов относительно осей монокристалла. В работе [100] получены магнитное представление, разложение по неприводимым представлениям и собственные векторы, задающие направления магнитных моментов в структуре людвигита. Теоретико-групповой анализ был выполнен для

обеих групп симметрии (Pbam(55) и Pbnm(62)), которые содержат 8 элементов симметрии. Согласно результатам получены следующие направления магнитных моментов в кристаллографических позициях 1, 2, 3 и 4. В низкотемпературной фазе Fe_3BO_5 (пространственная группа Pbnm(62)): позиция 1 - [100]; $2 - [0\bar{1}0]$, [010], $3 - [\bar{1}00]$, 4 - [010], $[0\bar{1}0]$. Для ферримагнитного состояния в Сосодержащих людвигитах (пространственная группа Pbam(55)) подобный анализ определяет два возможных варианта направления магнитных моментов:

1) 1 – [010], 2 – [010], 3 –
$$[0\overline{1}0]$$
и 4 – $[0\overline{1}0]$;

2) 1 – [010], 2 –[
$$\overline{010}$$
], 3 – [$\overline{010}$] и 4 – [010].

При этом магнитные моменты ионов внутри каждой позиции имеют одинаковое направление в обоих случаях.

Таблица 6.3 – Параметры модели косвенной обменной связи

	Co ²⁺	Co ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Cu ²⁺		
J_{Me} , эВ	2,5	2,5	3,0	3,0	3,0	3,0	1,8		
U_{Me} , эВ	3,2	3,8	4,0	4,5	4,5	5,2	3,0		
b	0,02								
С				0,01					

Как видно из таблицы 6.4 большинство взаимодействий имеет антиферромагнитный характер. Ферромагнитными являются взаимодействия между ионами Me^{2+} в позициях 1-1, 2-2 и 3-3 (J1, J4 и J7. Для образцов, содержащих в своём составе кобальт, положительный вклад более выражен. Наиболее сильными являются 90° -ые обменные взаимодействия между ионами Me^{3+} в позиции 4 (J3, J9 и J11) и, в случае Fe_3BO_5 , взаимодействие между ионами Fe^{2+} в позициях 2 и 3 (J5). Средние по величине отрицательные взаимодействия J2, J6, J8 и J10 являются результатом конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных вкладов, а также специфического пространственного расположения катионов с углом связи отличным от 90° . Интегралы J1, J2 и J7 описывают взаимодействия внутри спиновой лестницы 3-1-3 (рисунок 6.2 а), интегралы J4, J6, J10 и J11 — взаимо-

действия внутри спиновой лестницы 4-2-4 (рисунок 6.2 б). Интегралы *J*3, *J*5, *J*8 и *J*9 описывают межлестничные взаимодействия (рисунок 6.2 в).

Таблица 6.4 – Интегралы КОВ (K), полученные в рамках модели косвенной обменной связи для людвигитов серии $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (x=0.0;0.75;3.0). z – число магнитных связей. Жирным шрифтом выделены упорядочивающие, курсивом – фрустрирующие обменные связи.

Интеграл КОВ	Позиции	Z	Триада	Fe ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	Co ₃ BO ₅
<i>J</i> 1	1-1	2	3-1-3	+1,16	+3,5	+3,5
J2	1-3	2	3-1-3	-2,64	-3,53	-2,89
J3	1-4	4		-5,38	-5,05	-4,51
<i>J</i> 4	2-2	2	4-2-4	+1,16	+1,02	+3,5
J5	2-3	4		-5,70	+0,48	- 3 ,2
<i>J</i> 6	2-4	2	4-2-4	-2,29	-3,8	-2,42
J7	3-3	2	3-1-3	+1,16	+3,5	+3,5
<i>J</i> 8	3-4	2		-2,58	-2,18	-2,44
<i>J</i> 9	3-4	2		-5,54	-4,64	-2,4
J10	2-4	4	4-2-4	-3,58	-4,23	-4,23
<i>J</i> 11	4-4	2	4-2-4	-5,29	-5,29	-5,45

Внутри спиновой лестницы 3-1-3 катионы, принадлежащие одной кристаллографической позиции, связаны через атомы кислорода в верщинвах октаэдров. Таким образом, магнитные ионы в спиновой лестнице 3-1-3 расположены в узлах квадратной решётки. Обмен осуществляется по сторонам квадратов, а диагональные связи отсутствуют. Положительные взаимодействия J1 и J7 формируют бесконечные ферромагнитные цепочки 1-1 и 3-3 вдоль c-оси. Взаимодействие между цепочками носит антиферромагнитный характер (J2). Такая структура является коллинеарной спиновой структурой. Полученная спиновая конфигурация совпадает с экспериментально обнаруженной по данным дифракции нейтронов в Fe_3BO_5 (антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепочки вдоль c-оси) [57, 58].

В спиновой лестнице 4-2-4 обменные взаимодействия между всеми катионами осуществляются через общие рёбра октаэдров, что приводит к появлению дополнительного диагонального взаимодействия J10. В Fe_3BO_5 наибольшей обменной энергией обладают взаимодействия внутри цепочек 4-4 (J11) и между цепочек для катионов 2-4(J10). Эти взаимодействия определяют характер упорядочения в лестнице 4-2-4 и формируют бесконечные ферромагнитно связанные антиферромагнитные цепочки 2-2 и 4-4 вдоль c-оси. Т. е. упорядочение внутри триады 4-2-4 носит ферромагнитный характер. Относительно слабые положительное взаимодействие 2-2 (J4) внутри цепочек и отрицательное взаимодействие 2-4 (J6) между цепочек фрустрированы. Экспериментальное подтверждение данной спиновой конфигурации в Fe_3BO_5 было обнаружено по данным дифракции нейтронов [58].

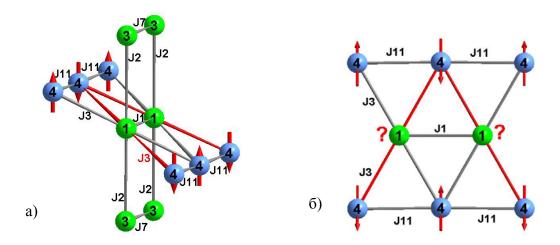


Рисунок 6.3 — Косвенная обменная связь между лестницами 3-1-3 и 4-2-4 в Fe_3BO_5 через ион в позиции 1. Жирным тёмным выделена фрустрированная связь J3 в треугольной решётке 4-1-4. а) Взаимодействия, в которых участвует ион в позиции 1: внутрилестничные связи J1, J2 и межлестничная связь J3. б) Треугольная решётка, сформированная ионами в позициях 1 и 4.

Направление спина в позиции 1 не определено.

В Fe_3BO_5 все обменные взаимодействия между лестницами являются антиферромагнитными. Связь между лестницами осуществляется через ионы в позициях 1 (*J*3) и 3 (*J*5, *J*8 и *J*9). Полагая, что связи *J*1, *J*2, *J*7, *J*11 носят упорядочивающий характер, рассмотрим обменную связь между ионами в позициях 1 и 4 (рисунок 6.3a). Ионы в этих позициях формируют искаженную треугольную решётку

с расстояниями 3,08; 3,09 и 3,1 Å. В этом случае все три взаимодействия отрицательные и близкие по величине: $J3 = J3 \approx J11 \approx -5.3$ К. То есть ориентация спина в позиции 1 неопределённа (энергии состояния «вверх» и состояния «вниз» будут одинаковы). Этот эффект приводит к фрустрации взаимодействия 1-4 (J3) (рисунок 6.36).

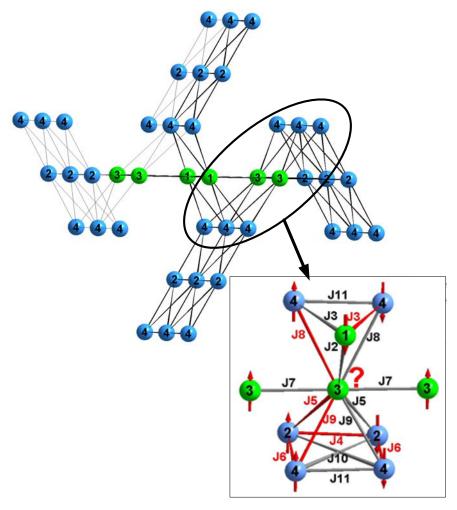


Рисунок 6.4 – Косвенная обменная связь между лестницами 3-1-3 и 4-2-4 в Fe₃BO₅ через ион в позиции 3. Жирным тёмным выделены фрустрированные связи. Ориентация спина в позиции 3 однозначно не определена.

Если рассмотреть взаимодействия между двумя типами триад, то несложно заметить, что магнитные ионы в позиции 3 находятся в вершине двух пирамид (рисунок 6.4). В основании одной из них находится четырёхугольник со сторонами 3,08; 2,7; 3,08; 2,9 Å, в вершинах которого расположены ионы в позициях 2 и 4. Грани этой пирамиды образованы катионами 2-3-4, 4-3-4 и 2-3-2 с межионными расстояниями в интервале 2,6–3,2 Å. Основание второй пирамиды — треугольник, сформированный ионами в позициях 1, 4 и 4.

С учётом результатов дифракции нейтронов [58] и упорядочивающего характера взаимодействий J2, J7, J10 и J11, связи между лестницами J5, J8 и J9 оказываются фрустрированными. Действительно, для треугольников 2-3-2 и 4-3-4, со всеми отрицательным связями ($J5 \approx J9 \approx J11 \approx -5$ K), невозможно однозначно определить ориентацию спина в позиции 3, таким образом между триадами 4-2-4 и 3-1-3 имеет место стопроцентная фрустрация обменных взаимодействий. В треугольнике 2-3-4 существующая фрустрация межцепочечного взаимодействия J6 позволяет положить взаимодействия J5 и J9 упорядочивающими.

В то же время, в другом треугольнике 2-3-4 все взаимодействия фрустрирующие. Подобная ситуация возникает и при рассмотрении взаимодействий в пирамиде с треугольным основанием. Невозможность одновременной минимизации энергии на всех связях приводит к тому, что в Fe_3BO_5 связь между спиновыми лестницами является фрустрированной. Это приводит к разделению магнитной системы Fe_3BO_5 на две независимые ортогональные подсистемы, что обнаружено экспериментально. Фактически, из-за фрустраций обмены между лестницами являются скомпенсированными, и упорядочение в лестницах 4-2-4 и 3-1-3 наступает независимо друг от друга.

Таблица 6.5 – Величины обменных энергий в подрешётках Fe₃BO₅ с учётом числа связей (К). Жирным шрифтом выделено фрустрирующее обменное взаимодействие внутри кристаллографической подрешётки.

	1	2	3	4
1	+2,3	0	-5,3	-21,5
2	0	+2,3	-22,8	-19,0
3	-2,6	-11,4	+2,3	-16,2
4	-10,2	-9,5	-16,2	-10,6

В таблице 6.5 приведены интегралы обменных взаимодействий в Fe_3BO_5 с учётом числа связей. Отрицательное взаимодействие между ионами, принадлежащими одной кристаллографической позиции, указывает на стремление к ан

тиферромагнитному упорядочению. Это требует разбиения кристаллографических подрешёток на дополнительные магнитные подрешётки (таблица 6.6). В Fe_3BO_5 кристаллографическая позиция 4 разбивается на четыре магнитные подрешётки (4a, 4b, 4c, 4d), что приводит к разделению позиции 2 на две магнитные подрешетки (2a и 2d). В результате появляются магнитные цепочки вдоль c-оси c сильной антиферромагнитной связью (4a-4c, 2a-2d, 4b-4d, наибольший обмен вдоль цепочек 4-4: $2\cdot J11 = -10,6$ K), что сопровождается удвоением магнитной ячейки вдоль c-оси. Заметим, что удвоение магнитной ячейки ранее было обнаружено в нейтронографических исследованиях [57, 58]. Взаимодействия вдоль триады 4-2-4 носят ферромагнитный характер. Все взаимодействия внутри спиновой лестницы 3-1-3 являются упорядочивающими.

Таблица 6.6 — Величины обменных энергий в подрешётках Fe_3BO_5 (К). Стрелки показывают взаимную ориентацию магнитных моментов, полученную в соответствии с вычисленными параметрами J. Жирным шрифтом показаны упорядочивающие связи, курсивом — фрустрирующие.

	1↑	2a↑	2d↓	3↓	4a↑	4 b↑	4c↓	4d↓
1↑	+2,3	0	0	-5,3	-5,4	-5,4	-5,4	-5,4
2a↑	0	0	+2,3	-22,8	-2,3	-2,3	-7,2	-7,2
2d↓	0	+2,3	0	-22,8	-7,2	-7,2	-2,3	-2,3
3↓	-2,6	-5,7	-5,7	+2,3	-5,5	-2,6	-5,5	-2,6
4a↑	-10,8	-2,3	-7,2	-16,2	0	0	-10,6	0
4b ↑	-10,8	-2,3	-7,2	-16,2	0	0	0	-10,6
4c↓	-10,8	-7,2	-2,3	-16,2	-10,6	0	0	0
4d↓	-10,8	-7,2	-2,3	-16,2	0	-10,6	0	0

Другой важный результат анализа обменных взаимодействий заключается в том, что упорядочивающие и фрустрирующие связи между лестницами (взаимодействия 1-4 и 2-3) компенсируют друг друга, что приводит к подавлению или отсутствию взаимодействия между лестницами. Т. е. в магнитном отношении эти две подсистемы ведут себя независимо. Оценка величин критических температур в Fe_3BO_5 для каждой из магнитных подсистем составляют $T_N(3-1-3) = 60$ К, $T_N(4-2-4) = 90$ К и находятся близко к экспериментальным зна-

чениям. Таким образом, предложенная модель хорошо воспроизводит особенности магнитного поведения Fe_3BO_5 .

В Co_3BO_5 увеличение заселенности t_{2g} -уровня по сравнению с Fe_3BO_5 приводит к усилению ферромагнитного вклада, что отражается как увеличение положительного обмена внутри лестниц 3-1-3 (J1, J7) 4-2-4 (J4) и в ослаблении отрицательной связи Ј6 в лестнице 4-2-4 (таблица 6.4). Взаимодействие между ионами в позициях 2 и 3 меняет свой знак (J5 = -5.7 K в Fe_3BO_5 и +1.0 K в Со₃ВО₅). Усиление ферромагнитных взаимодействий внутри лестницы 3-1-3 стабилизирует коллинеарную структуру, а именно антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепочки. Внутри лестницы 4-2-4 происходит увеличение отрицательного диагонального взаимодействия (J10). Совместное действие диагонального обмена 2-4 (J10), положительного внутрицепочечного 2-2 (J4) и отрицательного межцепочечного 2-4 (Јб) обменов определяют направление спинов в позициях 2 и 4, приводя к фрустрации обменных связей в спиновой цепочке 4-4 (J11) (рисунок 6.5). Такая конфигурация является возможной с точки зрения теоретико-группового анализа, согласно которому взаимодействие внутри цепочки 4-4 ферромагнитно [100]. Упорядочение в спиновой лестнице 4-2-4 представляет собой антиферромагнитно связанные вдоль c-оси ферромагнитные цепочки.

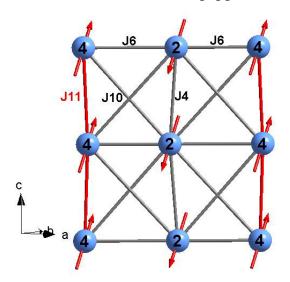


Рисунок 6.5 — Косвенные обменные взаимодействия в спиновой лестнице 4-2-4 в Co_3BO_5 . Тёмным выделена фрустрирующая связь J11.

Рассмотрим взаимодействие между лестницами в Со-содержащих людвигитах на примере Co_3BO_5 . Согласно теоретико-групповому анализу имеется два варианта взаимной ориентации магнитных моментов в позициях 3 и 4: магнитные моменты сонаправлены ($\uparrow\uparrow$) и разнонаправлены ($\uparrow\downarrow$). Если магнитные моменты ионов 3 и 4 противоположно направлены (рисунок 6.6а), то сильные отрицательные взаимодействия J5, J8 и J9 приобретают упорядочивающий характер. То есть фрустрация между лестницами через ион 3 снимается. В этом случае фрустрирющим остаётся только взаимодействие через ион в позиции 1 (J3), как это было показано в Fe_3BO_5 (рисунок 6.6 б). Но в случае ($\uparrow\uparrow$) фрустрации через позицию 1 снимаются, при этом возникают сильные фрустрирующие взаимодействия через позицию 3.

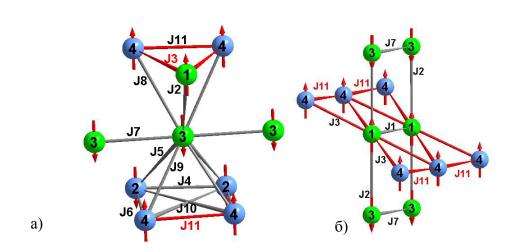


Рисунок 6.6 – Косвенная обменная связь между лестницами 3-1-3 и 4-2-4 в Co₃BO₅ через ионы в позициях 3 (а) и 1 (б). Тёмным выделены фрустрирующие связи.

В таблице 6.7 приведены величины интегралов КОВ для Co_3BO_5 в предположении антиферромагнитной связи между ионами 3 и 4 ($\uparrow\downarrow$). Наибольшей обменной энергией обладают взаимодействия в триаде 4-2-4 (|20,9| K). В позициях 2 и 3 все обменные взаимодействия являются упорядочивающими и усиливают связь между лестницами, что способствует установлению дальнего магнитного порядка в образце.

Таблица 6.7 — Величины интегралов КОВ для Co_3BO_5 (K). Стрелки показывают взаимную ориентацию магнитных моментов, полученную в соответствии с вычисленными параметрами J. Жирным шрифтом показаны упорядочивающие связи, курсивом — фрустрирующие.

	1↓	2↑	3↑	4↓
1↓	+7,0	0	-5,8	-18,0
2↑	0	+7,0	+7,5	-20,9
3↑	-2,9	+3,8	+7,8	-18,2
4↓	-9,0	-10,4	-18,2	-10,9

Можно предположить, что в людвигитах существует некий критический уровень магнитных фрустраций, ниже которого наиболее выгодно наличие дальнего порядка по всему образцу. Это реализуется в Co_3BO_5 , где система демонстрирует один магнитный переход при $T_N=42~\mathrm{K}$, а отношение $\theta/T_N\approx3,5$ указывает на умеренный уровень магнитных фрустраций. Оценки величины температуры магнитного перехода в Co_3BO_5 в рамках модели косвенной обменной связи дают $T_C=46~\mathrm{K}$, что очень хорошо согласуется с данными эксперимента.

В замещённом образце $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ картина обменных взаимодействий во многом схожа с Fe_3BO_5 . Характер взаимодействий в триадах 4-2-4 и 3-1-3 сохраняется, что приводит к установлению антиферромагнитного порядка при T_N = 115 К и ферримагнитного порядка при T_C = 70 К.

Комплексное использование метода расчёта косвенных обменных взаимодействий и расчёта возможных магнитных структур согласно теоретикогрупповому анализу позволяет построить локальную магнитную структуру людвигитов Fe_3BO_5 и Co_3BO_5 с ориентацией магнитных моментов катионов относительно кристаллографических осей монокристаллов (рисунок 6.7).

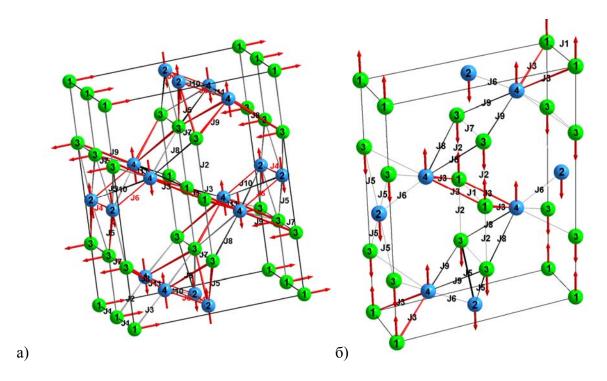


Рисунок 6.7 – Магнитная структура а) Fe₃BO₅, б) Co₃BO₅. Атомы в неэквивалентных кристаллографических позициях обозначены цифрами. Тёмным выделены фрустрирующие взаимодействия.

6.2 Косвенные обменные взаимодействия в Co_{2.88}Cu_{0.12}BO₅ и Co_{1.7}Mn_{1.3}BO₅

Результаты расчёта обменных взаимодействий в людвигитах, легированных ионами Си и Мп, приведены в таблицах 6.8 и 6.9 соответственно. Ранее наличие в структуре фрустрирующих взаимодействий (J8 и J9) было показано на примере Cu_2FeBO_5 [50]. Эффекты магнитных фрустраций и катионный беспорядок в этом людвигите приводят к установлению состояния спинового стекла при 63 К [6]. В исследуемом в данной работе $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ малое количество меди не приводит к заметным изменениям магнитной структуры по сравнению с Co_3BO_5 . Экспериментально это находит выражение в схожем магнитном поведении и близкой температуре магнитного перехода (Глава 5). Расчёт косвенных обменных взаимодействий показал близкие значения обменных интегралов для этих соединений. Уменьшение величин обменов (J6, J11) связано с появлением ионов Си в позиции 4 (см. Главу 3). Расчётная температура магнитного перехода в $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ составляет T_C = 39 К и близка к экспериментальной величине (T_C = 43 К).

Таблица 6.8 – Результаты расчёта интегралов косвенных обменных взаимодействий для $Co_{2.88}Cu_{0.12}BO_5$. Результаты для Co_3BO_5 приведены для сравнения.

Интеграл КОВ, К	Позиции	Co ₃ BO ₅	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅
<i>J</i> 1	1-1	+3,5	+3,5
<i>J</i> 2	1-3	-2,89	-2,89
J3	1-4	-4,5	-4,73
<i>J</i> 4	2-2	+3,5	+3,5
<i>J</i> 5	2-3	+1,2"	'' + 1.2
<i>J</i> 6	2-4	-1,97	-0,76
J7	3-3	+3,5	+3,5
J8	3-4	-2,44	-2,22
<i>J</i> 9	3-4	-2,44	-2,12
<i>J</i> 10	2-4	-4,23	-4,45
<i>J</i> 11	4-4	-5,45	-4,49

Вероятно, сочетание катионного беспорядка и конкуренции обменных взаимодействий является причиной возникновения состояния спинового стекла в Со_{1.7}Мп_{1.3}ВО₅. Характерной чертой неупорядоченных систем является наличие случайно изменяющихся парных взаимодействий атомов. В Со_{1.7}Мп_{1.3}ВО₅, где ионы кобальта и марганца находятся в двух- и трёхвалентном состояниях, имеется следующий набор пар взаимодействующих ионов: Co^{2+} – Co^{2+} , Co^{2+} – Co^{3+} , $Co^{3+}-Co^{3+}$, $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, $Mn^{2+}-Mn^{3+}$, $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, $Co^{2+}-Mn^{2+}$, $Co^{2+}-Mn^{3+}$, $Co^{3+}-Mn^{3+}$ ${\rm Mn}^{2+}$, ${\rm Co}^{3+}{\rm -Mn}^{3+}$. Вклад от каждой пары зависит от заселённости позиции катионом. В результате катионного беспорядка и флуктуаций межатомных расстояний обменные взаимодействия, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов, будут случайно меняться от одной пары атомов к другой. В этой связи задача нахождения магнитной структуры такой неупорядоченной системы становится чрезвычайно сложной. Изменение величины и знака обменных взаимодействий в $Co_{1.7}Mn_{1.3}BO_5$ можно проследить на примере пар ионов Me^{2+} – Me^{2+} и Me^{3+} – Me^{3+} (таблица 6.9). Видно, что в зависимости от сорта магнитного иона изменяется знак для целой группы взаимодействий (J1, J4, J5, J7). На фоне сохранения отрицательного характера связи величина взаимодействия может изменяться в несколько раз, например, *J*6, *J*10, *J*11.

Таблица 6.9 -Величины взаимодействий в $Co_{1.7}Mn_{1.3}BO_5$ для катионов разного сорта

Интеграл	Co ²⁺ –							Mn^{2+}	Mn ²⁺ -	Mn ³⁺ –
КОВ	Co ²⁺	Mn ²⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Co ³⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ³⁺
<i>J</i> 1	+3,5	-3,1	-	-	-	-	-	-5,3	-	-
<i>J</i> 2	-2,89	-2,0	-	-	-	-	-	-1,9	-	-
J3	-	-	-4,5	-5,1	-	-5,5	-	-	-7,2	-
J4	+3,5	-1,7	-	-	-	-	-	-4,8	-	-
<i>J</i> 5	+1,88	-1,7	-	-	-	-	-	-5,3	-	-
<i>J</i> 6 (90°)	-	-	-1,97	-5,0	-	-5,5	-	-	-7,2	-
J7	+3,5	-1,7	-	-	-	-	-	-4,8	-	-
<i>J</i> 8 (118°)	-	-	-2,44	-2,3	-	-	-	-	-2,3	-
J9 (90°)	-	-	-2,44	-5,5	-	-4,4	-	-	-5,2	-
J10 (166°)	-	-	-4,23	-4,3	-	-3,7	-	-	-2,7	-
<i>J</i> 11	-	-	-	-	-5,45	-	+0,35	-	-	-2,1

На примере $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ показано, что катионное замещение может приводить к критическим изменениям магнитного поведения системы. Наложение катионного беспорядка на сетку фрустрированных взаимодействий может приводить к потере дальнего магнитного порядка, что наблюдается в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ как переход в состояние спинового стекла при $T_{SG} = 41~\mathrm{K}$. Однако, если замещение происходит без возникновения катионного беспорядка, то и в магнитном отношении свойства системы не изменяются ($Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$).

Степень фрустрации взаимодействий, а также катионный беспорядок оказывают критически важное влияние на процесс установления дальнего магнитного порядка в Co_3BO_5 и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ или, наоборот, невозможности достижения системой упорядоченного состояния в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$. Это свидетельствует о тонком балансе обменных взаимодействий в структуре людвигита.

Выводы к Главе 6.

- 1. Структура людвигита характеризуется геометрическими фрустрациями и описывается 11 интегралами косвенных обменных взаимодействий. Величина и знак обменных интегралов зависит от атомного состава людвигитов.
- 2. Для Со-Fe и Со-Cu людвигитов все взаимодействия внутри спиновой лестницы 3-1-3 являются упорядочивающими (J1, J2, J7) в результате чего формируется коллинеарная спиновая структура в виде антиферромагнитно связанных ферромагнитных цепочек вдоль c-оси. В спиновой лестнице 4-2-4 присутствуют фрустрации обменных взаимодействий. В Fe₃BO₅ рассмотрены три возможных спиновых конфигурации вдоль триады 4-2-4. Показано, что энергетически выгодной является спиновая конфигурация с ферромагнитно связанными антиферромагнитными цепочками вдоль c-оси.
- 3. В Fe_3BO_5 сильные фрустрирующие взаимодействия между спиновыми лестницами 3-1-3 и 4-2-4 приводят к разделению магнитной системы на две ортогонально упорядоченные подсистемы.
- 4. В Co₃BO₅ ослабление магнитных фрустраций между лестницами приводит к формированию коллинеарной ферримагнитной структуры.
- 5. В $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ катионный беспорядок и уменьшение величины упорядочивающих обменных взаимодействий приводит к подавлению дальнего магнитного порядка и формированию состояния спинового стекла.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Проведённое комплексное исследование оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита показало, что катионное замещение играет важную роль в формировании магнитных свойств данных материалов. В рамках модели косвенной обменной связи предложена интерпретация экспериментально наблюдаемого магнитного поведения. Наиболее значимыми являются следующие результаты:

- 1. Проведено исследование кристаллической структуры людвигитов Co_3BO_5 , $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$. Определены пространственные группы симметрии, параметры элементарных ячеек, координаты атомов, длины и углы межатомных связей. Изучено катионное распределение по неэквивалентным кристаллографическим позициям в зависимости от типа и концентрации катионов замещения.
- 2. С помощью эмпирического *BVS*-метода определены валентные состояния катионов. Проведён расчёт градиента электрического поля координационных октаэдров, определён характер и степень их искажения. В $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ и $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ экспериментально определено зарядовое состояние ионов Co, Cu и Mn с помощью XANES-спектроскопии.
- 3. Измерены спектры эффекта Мёссбауэра. Обнаружена концентрационная зависимость степени заполнения неэквивалентных позиций в $Co_{3-x}Fe_xBO_5$ (0,0 < x < 0,75). Определены температурные зависимости сверхтонких параметров в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$. Обнаружен магнитный фазовый переход в спиновой лестнице 4-2-4 при T_{N1} = 115 К.
- 4. Проведено измерение температурных, полевых и угловых зависимостей статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости. Определены типы магнитных состояний, температуры магнитных фазовых переходов, тип магнитной анизотропии. Обнаружено температурно индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания в Fe₃BO₅. В Co_{2,25}Fe_{0,75}BO₅ обнаружена чрезвычайная магнитная жёсткость (до 90 кЭ). В Co_{1,7}Mn_{1,3}BO₅ об-

наружен переход в состояние спинового стекла. Построена диаграмма магнитных состояний Со-Fe людвигитов.

5. В рамках модели косвенной обменной связи проведён расчёт обменных интегралов. Определен масштаб упорядочивающих и фрустрирующих взаимодействий. Проведён анализ внутри- и межлестничных обменных взаимодействий. Предложена модель магнитной структуры Fe₃BO₅ как системы двух слабосвязанных ортогональных подсистем.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1 N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev et al. Structure and magnetism of copper substituted cobalt ludwigite $Co_3O_2BO_3$ // Физика низких температур. 2013. № 39(8). С. 913 917.
- 2 Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова, О.А. Баюков, и др.. Эволюция мёссбауэровских спектров людвигита $Co_{3-x}Fe_xO_2BO_3$ при замещении кобальта железом. // Физика твёрдого тела. 2013. № 55. С. 1088 1092.
- 3 Yu.V. Knyazev, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, et al. Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite $Co_3O_2BO_3$. // Journal of magnetism and magnetic materials. 2012. No 324. C. 923 927.
- 4 J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Yu. V. Knyazev and I. S. Lubutin. Uniaxial magnetic anisotropy in $Co_{2,25}Fe_{0,75}O_2BO_3$ compared to $Co_3O_2BO_3$ and Fe_3O_2BO ludwigites. // Physical Review. B. $-2011. N_2$ 83. -C. 144426 (1-12).
- 5 N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov, S. G. Ovchinnokov, A. D. Vasiliev, V. V. Rudenko, J. Bartolome, A. Arauso, Yu. V. Knyazev. The superexchange interactions in mixed Co-Fe ludwigite. // Journal of magnetism and magnetic materials. − 2011. − № 323. − C. 521-527.

Труды конференций

- 1. N.Kazak, Yu. Knyazev, I.Nazarenko , S. Sofronova, M. Platunov, S. Ovchinnikov. Role of frustrations in magnetic properties of Fe₃BO₅ ludwigite.20-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza (Spain), p.53 (2016).
- 2. S. Ovchinnikov, M. Platunov, N. Kazak, Y. Knyazev, L. Bezmaternykh, A. Rogalev, F. Wilhelm, E. Weschke, E. Schierle, Y. Zubavichus. Valence-specific magnetization of the ferrimagnetic oxyborate single crystals using soft and hard X-ray magnetic circular dichroism under high magnetic fields// 20th International Conference on Magnetism, Barselona, Spain, TU.H-P31 (2015).
- 3. Platunov M.S., Ovchinnikov S.G., Zabluda V.N., Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Rogalev A., Wilhelm F., Weschke E., Schierle E., Zubavichus Ya.V. XAFS and XMCD methods for investigation of the influence of cation substitution on the structural and magnetic properties of oxyborates based on Co_{3-x}Me_xBO₅ //XLVIII PNPI School on condensed sate physics (CSP-2014), p. 25 (2014).
- 4. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова.Влияние фрустрирующих взаимодействий на магнитные свойства оксиборатов // Упорядочение в минералах и сплавах 15-й международный симпозиум (п.Лоо, Россия), с.118 (2013).
- 5. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова.Влияние фрустрирующих взаимодействий на магнитные свойства оксиборатов, // VIII Всероссийская конференция «Молодёжь и наука» (Красноярск, Россия), УДК537.6 (2012).
- 6. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова.Структура и магнетизм смешанныхСо– Fe людвигитов, //НКСФ-ХХХІХ УДК 53 ББК 22.3 Н 347, с.38 (2010).
- 7. N.V.Kazak, J. Bartolomé, V.V. Rudenko, A.D. Vasiliev, O.A. Bayukov, Yu.V. Knyazev and M.S. Platunov. The distribution of Fe ions in ludwigite structure of Co_{3-x}Fe_xo₂BO₃, //IV Euro-Asian Symposium EASTMAG (Ekaterinburg, Russia), p. 378 (2010).

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя с.н.с. ИФ СО РАН Н. В. Казак за чуткое руководство и конструктивные советы при выполнении и интерпретации исследований, а также наставников Н. Б. Иванову и О. А. Баюкова за и неоценимую помощь в исследовательской деятельности, заведующего кафедрой «Физики» профессора А. И. Лямкина, профессоров С.Г. Овчинникова и А. Ф. Бузмакова за интерес к работе, поддержку и полезные замечания при её выполнении, А. Д. Васильева за проведение рентгеновских исследований, М. С. Платунова за выполнение синхротронных измерений, И. С. Любутина за помощь при измерениях эффекта Мёссбауэра, *Ј. Ваrtolome* и Д. А. Великанова за проведение магнитнометрических измерений, С. Н. Софронову за помощь в обсуждении теоретической части работы, В.В. Руденко и Л. Н. Безматерных за предоставленные объекты для настоящего исследования. Отдельная благодарность всем сотрудникам кафедры «Физика» Сибирского федерального университета, а также лабораторий ФМЯ и РСМУВ ИФ СО РАН за оказанное внимание и поддержку.

•

Список использованных источников

- 1 Irwin M. B., Peterson R. C. The crystal structure of ludwigite // Canadian mineralogist. 1999. T. 37. C. 939-944.
- 2 Appel P. W. U., Brigatti M. F. Ludwigite from central Sweden: new data and crystal structure refinement // Mineralogical Magazine. − 1999. − T. 63. − №. 4. − C. 511-511.5.
- 3 Akhmanova M. V. The use of infrared (IR) spectra to study the structures of natural borates // Zhurnal Strukturnoi Khimii. 1962. T. 3. C. 28-34.
- 4 Plyusnina I. I., Kharitonov Y. A. Crystallochemical properties and infrared absorption spectra of borates and borosilicates // Journal of Structural Chemistry. 1963. T. 4. N = 4. C. 506-516.
- 5 Aleksandrov S. M., Troneva M. A. Composition and Genesis of Endogenous Borates from the Pitkáranta Ore Field, Karelia // Geochemistry International. −2009. −Vol. 47. − № 9. − C. 914–929
- 6 Continentino M. A. et al. Magnetic interactions in the monoclinic ludwigite $Cu_2FeO_2BO_3$ // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. 1999. T. 9. №. 4. C. 613-618.
- 7 Utzolino A., Bluhm K. Synthesis and Characterization of Two New Compounds with Ludwigite Structure: $Co_5Sn(BO_3)_2O_4$ and $Co_5Mn(BO_3)_2O_4$ // Chem. Inform. 1996. T. 27. No. 27
- 8 Bluhm K., Muller Buschbaum H. Ein Beitrag ber Oxometallate mit trigonal planaren BO_3 -Polyedern Ni_2MBO_5 (M = Ga, Fe, Al, Cr) // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. 1990. T. 582. No. 1. C. 15-20.
- 9 Utzolino, A.; Bluhm,K. Synthesis and Crystal Structure of $Ba_2Mn(B_3O_6)_2$ and $Ba_2Co(B_3O_6)_2$ // Chem. Sci. -1996. -T. 5. $-N_217$. -C. 907-911
- 10 Stenger C. G. F., Verschoor G. C., Ijdo D. J. W. The crystal structure of Ni₅TiB₂O₁₀ // Materials Research Bulletin. − 1973. − T. 8. − №. 11. − C. 1285-1292.

- 11 Neuendorf H., Gunsser W. Transition from quasi one dimensional to spin glass behaviour in insulating $Fe_xGa_{1-x}MgBO_4$ // Journal of magnetism and magnetic materials. 1995. T. 151. No. 1. C. 305-313.
- 12 Hriljac J. A. et al. The synthesis and crystal structures of the related series of aluminoborates: $Co_{2.1}Al_{0.9}BO_5$, Ni_2AlBO_5 , and Cu_2AlBO_5 // Journal of Solid State Chemistry. 1990. T. 84. No. 2. C. 289-298.
- 13. Cooper J. J., Tilley R. J. D. An Electron Microscope and X-Ray Diffraction Study of Some Synthetic (Mg,Mn)₃BO₅ Oxyborates // Journal Of Solid State Chemistry 1992. T. 9. C. 452-465
- 14 Cai G. M. et al. Subsolidus phase relations in CoO–In₂O₃–B₂O₃ system and crystal structure of $Co_{3-x}In_xBO_5$ solid solution for $0 < x \le 1$ // Journal of Alloys and Compounds. 2014. T. 615. C. 809-816.
- 15 Bluhm K., Muller-Buschbaum Hk. Oxometallate Mit Inselformigen Bor-Einlagerungen Ni,MB $_2$ O $_{10}$ // Journal of the Less-Common Metals. 1989 . T. 147. 133 139.
- 16 Bluhm K., Muller-Buschbaum Hk. Zur Stabilisierung der Oxidationsstufe «M im Ni,MB₂₀»-Typ // Z. anorg. allg. Chcm. 1989 . T. 579. C. 111-115,.
- 17 Bertaut E. F. Structures des boroferrites // Acta Crystallographica. − 1950. − T. 3. − №. 6. − C. 473-474
- 18 Wilson A. J. C. (ed.). International Tables for Crystallography: Mathematical, physical, and chemical tables. International Union of Crystallography, 1992. T. 3.
- 19 Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakiolite // Acta Crystallographica. − 1950. − T. 3. − №. 2. − C. 98-107.
- 20 Bovin J. O., O'Keeffe M., O'Keefe M. A. Electron microscopy of oxyborates. I. Defect structures in the minerals pinakiolite, ludwigite, orthopinakiolite and takéuchiite // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. -1981. T. 37. No. 1. C. 28-35

- 21 Кравчук Т. А., Некрасов И. Я., Григорьев А. П. Условия образования минералов людвигит-вонсенитового ряда по экспериментальным данным // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1966. Т. 95. С. 272.
- 22 Freitas D. C. et al. Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $Co_2FeO_2BO_3$ and $Ni_2FeO_2BO_3$ // Physical Review B. 2009. T. 79. N_2 . 13. C. 134437.
- 23 Sofronova S. N. et al. The superexchange interactions and magnetic ordering in low-dimentional ludwigite $Ni_5GeB_2O_{10}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. T. 401. C. 217-222.
- 24 Zhang Hao et al. Synthesis and Crystal Structure of Borate Oxide Co₃BO₅ // Chinese Journal of Struct. Chemistry. 2001. T. 20. №. 2. C. 97-99.
- 25 Wood R. M., Palenik G. J. Bond valence sums in coordination chemistry. A simple method for calculating the oxidation state of cobalt in complexes containing only Co-O bonds // Inorganic chemistry. − 1998. − T. 37. − №. 16. − C. 4149-4151.
- 26 Palenik G. J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry Using Oxidation State Independent R_0 Values. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Manganese in Complexes Containing Only Mn-O Bonds // Inorganic chemistry. $-1997. -T. 36. -N_{\odot}. 21. -C. 4888-4890.$
- 27 Urusov V. S., Orlov I. P. State-of-art and perspectives of the bond-valence model in inorganic crystal chemistry // Crystallography Reports. 1999. T. 44. C. 686-709
- 28 Norrestam R. et al. Structural investigation of two synthetic oxyborates: the mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $Mg_{1.93(2)}Mn_{1.07(2)}O_2BO_3$ and $Co_3O_2BO_3$ // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 1989. T. 189. N_2 . 1-4. C. 33-42.
- 29 Matos M. Octahedral distortions in the homometallic Fe ludwigite // Journal of Solid State Chemistry. 2004. T. 177. №. 12. C. 4605-4615.
- 30 Kawano T., Yamane H. Mg₅TiO₄(BO₃)₂ //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. − 2010. − T. 66. − №. 10. − C. i92-i94.

- 31Norrestam R. et al. Structural characterizations of two synthetic Niludwigites, and some semiempirical EHTB calculations on the ludwigite structure type //Journal of Solid State Chemistry. -1994. T.111. N. 2. -C.217-223.
- 32 Wright J. P., Attfield J. P., Radaelli P. G. Long range charge ordering in magnetite below the Verwey transition // Physical review letters. -2001.-T.87.- No. 26.-C.266401.14
- 33 Leite C. A. F. et al. Temperature-dependent Raman scattering study of Fe₃O₂BO₃ ludwigite // Journal of Raman Spectroscopy. − 2002. − T. 33. − №. 1. − C. 1-5.
- 34 Sanchez D. R. et al. Magnetism and charge ordering in Fe₃O₂BO₃ studied by Fe ⁵⁷ Mussbauer spectroscopy // Physical Review B. -2004. T. 70. №. 17. C. 174452.
- 35 Douvalis A. P. et al. Mössbauer and magnetization studies of Fe₃BO₅ // Journal of Physics: Condensed Matter. -2002. T. 14. No. 12. C. 3303
- 36 Mir M. et al. Structural Transition and Pair Formation in Fe $_3$ O $_2$ BO $_3$ // Physical Review Letters. -2001.-T. 87, No 14. -C. 147201
- 37 Guimaraes R. B. et al. Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in Fe₃O₂BO₃ // Physical Review B. − 1999. − T. 60. − №. 9. − C. 6617
- 38 E.C. dos Santos et al. Current controlled negative differential resistance behavior in $Co_2FeO_2BO_3$ and $Fe_3O_2BO_3$ single crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. -2016. T. 90. C. 65-68
- 39. Fernandes J. C. et al. Transport properties of the transverse charge-density-wave system Fe₃O₂BO₃ // Physical Review B. -2005. T. 72. No. 7. C. 075133.
- 40 Efros A. L., Shklovskii B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems // Journal of Physics C: Solid State Physics. − 1975. − T. 8. − №. 4. − C. L49.
- 41 Иванова Н. Б. и др. Магнитные и электрические свойства оксибората Co_3BO_5 // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 4. С. 651–653
- 42 Kazak N. V. et al. Conductivity study of $Co_3O_2BO_3$ and $Co_{3-x}Fe_xO_2BO_3$ oxyborates // Solid State Phenomena. -2009. T. 152. C. 104-107

- 43 Freitas D. C. et al. Structure and magnetism of homometallic ludwigites: $Co_3O_2BO_3$ versus $Fe_3O_2BO_3$ // Physical Review B. -2008. T. 77. No. 18. C. 184422
- 44 Ivanova N. B. et al. Crystal structure and magnetic anisotropy of ludwigite $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2011. T. 140. No. 6. C. 1160-1172.
- 45 Иванова Н. Б. и др. Влияние диамагнитного разбавления на магнитное упорядочение и электрическую проводимость в людвигите $Co_3O_2BO_3$: Ga // Физика твердого тела. -2012. -T. 54. -№. 11
- 46 Ivanova N. B. et al. Spin-glass magnetic ordering in CoMgGaO₂BO₃ ludwigite // Low Temperature Physics. 2012. T. 38. №. 2. C. 172-174.
- 47 Freitas D. C. et al. Planar magnetic interactions in the hulsite-type oxyborate $Co_{5.52}Sb_{0.48}(O_2BO_3)_2$ // Physical Review B. -2010. T. 81. No. 17. C. 174403.
- 48 Medrano C. P. C. et al. Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $Co_5Sn(O_2BO_3)_2$ // Physical Review B. -2015. -T. 91. $-N_2$. 5. -C. 054402.
- 49 Freitas D. C. et al. Structural and magnetic properties of the oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$ // Physical Review B. -2010. -T. 81. $-N_2$. 2. -C. 024432.
- 50 Петраковский Г. А. и др. Магнитные свойства монокристаллов людвигитов Cu_2MBO_5 ($M=Fe^{3+}$, Ga^{3+}) // Физика твердого тела. -2009. Т. 51. №. 10. С. 1958-1964.
- 51 Moshkina E. et al. Structural and Magnetic Characterization of Ni₂MnBO₅ ludwigite // arXiv preprint arXiv:1509.08656. 2015.
- 52 Onoda M. Crystal Structure and Electronic State of the DisorderedS= 1 System $(\text{Li}_x \text{V}_{1-x})_3 \text{BO}_5$ with $x \approx 0.3$ //Journal of Solid State Chemistry. 1998. T. 141. No. 2. C. 418-423.
- 53 Neuendorf H., Gunber W. Transition from quasi-one-dimensional to spin-glass behaviour in insulating FeMg₂BO₅ // Journal of magnetism and magnetic materials. -1997. T. 173. No. 1. C. 117-125.

- 54 Freitas D. C. et al. Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ and $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // Physical Review B. 2009. T. 79. No. 13. C. 134437.
- 55 Moshkina E. et al. Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. T. 402. C. 69-75.
- 56 Sofronova S. N. et al. The superexchange interactions and magnetic ordering in low-dimentional ludwigite $Ni_5GeB_2O_{10}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. T. 401. C. 217-222
- 57 Attfield J. P., Clarke J. F.. Perkins D. A., Magnetic and crystal structures of iron borates // Physica B. − 1992. − № 180. − C. 581
- 58 Bordet P., Suard E. Magnetic structure and charge ordering in Fe₃BO₅: A single-crystal X-ray and neutron a powder diffraction study // Physical Review B. $2009. T. 79. N_{\odot}. 14. C. 144408$
- 59 Fernandes J. C. et al. Specific heat of Fe₃O₂BO₃: Evidence for a Wigner glass phase // Physical Review B. − 2000. − T. 61. − №. 2. − C. R850
- 60 Fernandes J. C. et al. Magnetic interactions in the ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$ //Physical Review B. -1998. T. 58. No. 1. C. 287.
- 61 Fisher M. E. Magnetism in one-dimensional systems—the Heisenberg model for infinite spin //American Journal of Physics. − 1964. − T. 32. − №. 5. − C. 343–346.
- 62 Vallejo E., Avignon M. Spin and charge ordering in three-leg ladders in oxyborates // Physical review letters. − 2006. − T. 97. − №. 21. − C. 217203.
- 63 Vallejo E., Avignon M. Spin ordering in three-leg ladders in Ludwigite systems // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. − 2007. − T. 310. − №. 2. − C. 1130-1132.
- 64 Vallejo E. et al. Magnetic polaron structures in the one-dimensional double and super-exchange model // Solid State Communications. $-2009. T. 149. N_{\odot}. 3. C. 126-130.$
- 65 Vallejo E. Magnetoelastic effect in an exchange model // ьJournal of Magnetism and Magnetic Materials. 2009. Т. 321. №. 6. С. 640-643.

- 66 Anisimov V. I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method // Journal of Physics: Condensed Matter. $-1997. -T. 9. -N_2. 4. -C. 767$
- 67 Liechtenstein A. I., Anisimov V. I., Zaanen J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators // Physical Review B. $-1995. T. 52. N_{\odot}. 8. C. R5467$
- 68 Whangbo M.-H., Koo H.-J. Theoretical Investigation of the Spin Exchange Interactions and Magnetic Properties of the Homometallic Ludwigite $Fe_3O_2BO_3$ // Inorg. Chem. .-2002. -T. 41. C. 2193-2201
- 69 Hirsch J. E., José J. V. Singular thermodynamic properties in random magnetic chains // Physical Review B. − 1980. − T. 22. − №. 11. − C. 5339
- 69 Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y. P. X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K // Journal of applied crystallography. − 2006. − T. 39. − №. 1. − C. 42-45
- 70 Matos M. et al. First principles calculation of magnetic order in a low-temperature phase of the iron ludwigite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. T. 374. C. 148-152.
- 71 Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов [Текст]: в двух томах / С. Крупичка; пер. с немецкого под ред. А. С. Пахомова; [предисл. ред. пер.]. Т. 1. М.: Мир, 1976. 355 с.
- 72 Anderson P. W. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors // Solid state physics. 1963. T. 14. C. 99-214.
- 73 Van Gorkom G. GP., Henning J. C. M., Stapele R. F. Optical spectra of Cr^{3+} pairs in the spinel $ZnGa_2O_4$ // Physical Review. 1974. T. B8. No. 3. C. 955-973
- 74 Weakliem H.A. Optical spectra of Ni^{2+} . Co^{2+} and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals // J. Chem. Phys. -1962. -T.36. $-N_{2}$ 8. C. 2117-2140.
- 75 Ерёмин М В. Теория обменного взаимодействия магнитных ионов в диэлектриках // Сб. Спектроскопия кристаллов. –1985. –Л.: Наука. С. 150–171

- 76 Баюков О.А., Савицкий А.Ф.. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен // Физика твёрдого тела. 1994. Т. 36. № 7. –С. 1923–1938
- 77 Bayukov O. A., Savitskii A. F. The Prognostication Possibility of Some Magnetic Properties for Dielectrics on the Basis of Covalency Parameters of Ligand-Cation Bonds //Physica Status Solidi (b). − 1989. − T. 155. − №. 1. − C. 249-255.
- 78 Sheldrick G. M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. $1990. T. 46. N_{\odot}. 6. C. 467-473.$
- 79 Stern E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure //Physical Review B. $-1974.-T.\ 10.-N_{\odot}.\ 8.-C.\ 3027.$
- 80 И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман и др EXAFS-пектроскопия—новый метод структурных исследований // Успехи физических наук. 1986. Т. 149. № 6. С. 275-324.
- 81 Eisenberger P., Kincaid B. M. Synchrotron radiations studies of X-ray absorption spectra of ions in aqueous solutions // Chemical Physics Letters. -1975. T. 36. N_{\odot} . 1. C. 134-136.
- 82 Kramers H. A. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique //Physica. − 1934. − T. 1. − №. 1. − C. 182-192.
- 83 Anderson P. W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction // Physical Review. − 1950. − T. 79. − №. 2. − C. 350.
- 84 Жураковский Е. А. Электронные состояния в ферримагнетиках [Текст]: / Е. А. Жураковский , П. П. Киричок. Киев: Наукова Думка,1985. 197 с.
- 85 Fujimori A., Mimomi F. Valence-bond photoemission and optical absorption in nickel compounds // Physical Review. − 1984. − T. B30. − №. 2. − cc. 957-971
- 85 Ерёмин М В. Межконфигурационные переходы в примесных центрах кристаллов // Сб. Спектроскопия кристаллов. –1978. –Л.: Наука. С. 39–45.
- 87 Tippins H. H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum // Physical Review. − 1970. − T. B1. − № 1. − C. 126-135.

- 88 Blazey K. W. Wavelength-modulated spectra of some Fe^{3+} oxides// J. of Applied Physics. $-1974. -\text{T.} 45. -\text{N}_{2} 5. -\text{C.} 2273-2280.$
- 89 Kahn F. J., Pershan P. S., Remeika J. P. Ultraviolet magnetooptical properties of single crystal orthoferrites, garnets, and ferric oxides compounds // Physical Review. -1969. T. 186. No. 3. C. 891-918
- 90 Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: [Текст]: Введение в теорию / И. Б. Берсукер. Л.: Химия,1986. 346 с.
- 91 Sawatzky G. A., Geertsma W., Haas C. Magnetic interactions and covalency effects in mainly ionic compounds // Journal of magnetism and magnetic materials. $-1976. T. 3. N_{\odot}. 1. C. 37-45.$
- 92 Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания проблема эффективных зарядов [Текст]: уч. изд. / С. С. Бацанов, Р. А. Звягина. Новосибирск: Наука, 1966. 388 с.
- 93 Баюков, О. А. Косвенный обменв ферритах-шпинелях. [Текст]: Диссертация на соискание степени доктора физико-математических наук / О. А. Баюков. Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского. 1980. 203 с.
- 94 Баюков О. А., Иконников В. Л., Петров М. И. Обменные взаимодействия в анион-замещённом никелевом феррите // Сб. Магнитные полупроводники и их свойства. 1980. С. 191—213.
- 95 Баюков О. А., Савицкий А. Ф. Косвенный обмен в ферритах шпинелях. [Текст]: препринт / О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий. Красноряск: Институт физики им. Л. В. Киренского. 61 с.
- 96 Gibb T. C., Greenwood N. N., Twist W. The Mössbauer spectra of natural ilmenites //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. − 1969. − T. 31. − №. 4. − C. 947–954.
- 97 Kondorsky E. On the nature of coercive force and irreversible changes in magnetization //Phys. Z. Sowjetunion. 1937. T. 11. №. 597. C. 68.
- 98 Ropka Z., Radwanski R. J. 5D term origin of the excited triplet in LaCoO₃ // Physical Review B. − 2003. − T. 67. − №. 17. − C. 172401.

99 Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. [Текст]: Пер. с японского / С. Тикадзуми. – М.: Мир, 1987. – 419 с.

100 Назаренко И. И., Софронова С. Н. Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур твёрдого раствора $Ni_5GeO_4(BO_3)_2$ // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнёва. – 2013. – № 1(47). – С. 63 – 67.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Параметры кристаллической структуры людвигитов $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5, Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5, Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$

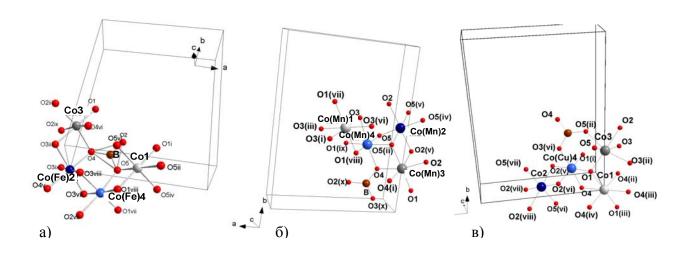


Рисунок А.1 – Координационное окружение катионов в людвигитах $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$ (а), $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$ (б), $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$ (в) с указанием индексов симметрии атомов

Таблица А.1 – Координаты атомов кристаллографических позиций в Со_{2,25}Fe_{0,75}BO₅

	x/a	y/b	z/c
Col	0,50000	0,50000	0,00000
Co2	0,00000	0,50000	0,50000
Co3	0,50069	0,22057	0,00000
Co4	0,26212	0,38440	0,50000
Fe4	0,39309	0,35669	0,00000
O1	0,37594	0,13979	0,50000
O2	0,15475	0,23677	0,50000
О3	0,11506	0,42270	0,00000
O4	0,34734	0,54210	0,50000
O5	0,50000	0,50000	0,00000
В	0,22468	0,13861	0,50000

Таблица A.2- Координаты атомов и числа заполнения ионами кристаллографических позиций $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$

	x/a	y/b	z/c	SOF	U(eq)
Co1	0,50000	0,50000	0,00000	0,17416	0,00613
Mn1	0,50000	0,50000	0,00000	0,07584	0,00613
Co2	0,00000	0,50000	0,50000	0,17379	0,00662
Mn2	0,00000	0,50000	0,50000	0,07621	0,00662
Co3	-0,00182	0,27888	0,00000	0,33253	0,00630
Mn3	-0,00182	0,27888	0,00000	0,16747	0,00630
Co4	0,26016	0,38426	0,50000	0,17557	0,00566
Mn4	0,26016	0,38426	0,50000	0,32443	0,00566
O1	-0,10731	0,14281	0,00000	0,50000	0,01253
O2	0,12586	0,64094	0,50000	0,50000	0,00992
О3	0,34996	0,54236	0,50000	0,50000	0,01044
O4	0,14948	0,23574	0,50000	0,50000	0,01147
O5	0,11387	0,42005	0,00000	0,50000	0,01489
В	0,22468	0,13861	0,50000	0,50000	0,00855

Таблица А.3 — Координаты атомов и числа заполнения ионами кристаллографических позиций $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$

	x/a	y/b	z/c	SOF	U(eq)
Co1	0,00000	0,00000	0,00000	0,25000	0,00593
Co2	0,50000	0,00000	0,50000	0,25000	0,00577
Co3	-0,00444	0,27680	0,00000	0,50000	0,00565
Co4	0,24089	0,11307	0,50000	0,43930	0,00470
Cu4	0,24089	0,11307	0,50000	0,06070	0,00470
O1	0,11292	0,14216	0,00000	0,50000	0,00852
O2	-0,12177	0,42118	0,00000	0,50000	0,01183
О3	-0,16286	0,23883	0,50000	0,50000	0,00907
O4	0,15797	-0,03939	0,50000	0,50000	0,01106
O5	0,11674	0,36164	0,50000	0,50000	0,01279
В	0,26417	0,36226	0,50000	0,50000	0,00374

Таблица A.4 – Межионные расстояния окружения катионов и бора в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, Å

Co1 – O1	2,0141	Co3 – O1	1,9412	
Co1 – O1(iii)	2,0141	Co3 – O2	2,0491	
Co1 – O4(ii)	2,1372	Co3 – O3	2,1471	
Co1 – O4(iii)	2,1372	Co3 – O3(ii)	2,1471	
Co1 – O4(iv)	2,1372	Co3 – O5(ii)	2,1471	
Co1 – O4	2,1372	Co3 – O5	2,1471	
Co2 – O2(v)	2,0608	Co(Fe)4 – O1(i)	2,0618	
Co2 – O2(vi)	2,0608	Co(Fe)4 – O1	2,0850	
Co2 – O2(vii)	2,0809	Co(Fe)4 – O2(v)	2,0919	
Co2 – O2(viii)	2,0809	Co(Fe)4 – O2(vi)	2,0919	
Co2 – O5(vi)	2,0809	Co(Fe)4 – O3(vi)	1,9721	
Co2 – O5(vii)	2,0809	Co(Fe)4 – O4	1,9721	
В	- O2	1,38	82	
B – O4(vii)		1,3911		
B – O5		1,3812		
Co2 –	Co(Cu)4	2,81	41	

Таблица A.5 - Углы связей в октаэдрическом окружении катионов в $Co_{2,25}Fe_{0,75}BO_5$, град.

	ı	1	
O1 – Co1 – O1(iii)	180	O1 – Co3 – O2	179,75
O1 – Co1 – O4(ii)	83,28	O1 – Co3 – O3	96,72
O1 – Co1 – O4(iii)	83,28	O1 – Co3 – O3(ii)	96,72
O1 – Co1 – O4(iv)	96,71	O1 – Co3 – O5(ii)	97,71
O1 – Co1 – O4	96,71	O1 – Co3 – O5	97,71
O2(v) - Co2 - O2(vi)	180	O1 – Co(Fe)4 – O1(i)	173,40
O2(v) - Co2 - O2(vii)	94,80	O1 -Co(Fe)4 - O2(v)	83,15
O2(v) - Co2 - O2(viii)	94,80	O1 -Co(Fe)4 - O2(vi)	83,15
O2(v) - Co2 - O5(vi)	85,19	O1 -Co(Fe)4 - O3(vi)	98,48
O2(v) - Co2 - O5(vii)	85,19	O1 -Co(Cu)4 - O4	98,48

Таблица $A.6\,$ — Межионные расстояния окружения катионов и бора в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5,$ Å

Co(Mn)1 – O1(vii)	2,0217 (0,0022)	Co(Mn)3 – O1	1,9412 (0,0023)	
Co(Mn)1 – O1(viii)	2,0217 (0,0022)	Co(Mn)3 – O2(iv)	2,1443(0,0016)	
Co(Mn)1 – O3	2,1224 (0,0015)	Co(Mn)3 - O2(v)	2,1443(0,0016)	
Co(Mn)1 – O3(iii)	2,1224 (0,0015)	Co(Mn)3 – O4(i)	2,1324 (0,0015)	
Co(Mn)1 – O3(vi)	2,1224 (0,0015)	Co(Mn)3 – O4	2,1324 (0,0015)	
Co(Mn)1 – O3(i)	2,1224 (0,0015)	Co(Mn)3 – O5	2,0436(0,0026)	
Co(Mn)2 – O2	2,0922 (0,0022)	Co(Mn)4 – O1(ix)	1,9796(0,0016)	
Co(Mn)2 - O2(v)	2,0922 (0,0022)	Co(Mn)4 – O1(viii)	1,9796(0,0016)	
Co(Mn)2 – O5	2,0940 (0,0017)	Co(Mn)4 – O3	2,1191 (0,0023)	
Co(Mn)2 – O5(ii)	2,0940 (0,0017)	Co(Mn)4 – O4	2,0982(0,0023)	
Co(Mn)2 - O5(iv)	2,0940 (0,0017)	Co(Mn)4 – O5	2,0812(0,0016)	
Co(Mn)2 - O5(v)	2,0940 (0,0017)	Co(Mn)4 – O5(ii)	2,0812(0,0016)	
B – O2(x)		1,3843 (0,0044)		
B – O3(x)		1,3732(0,0040)		
В	– O4	1,3853 (0,0044)		
Co(Mn)4	- Co(Mn)2	2,800	(0,0005)	

Таблица A.7 - Углы связей в октаэдрическом окружении катионов в $Co_{1,7}Mn_{1,3}BO_5$, град.

O1(vii) - Co(Mn)1 - O1(viii)	180	O5 - Co(Mn)3 - O1	178,59
O1(vii) - Co(Mn)1 - O3	96,173	O5 - Co(Mn)3 - O4(i)	82,41
O1(vii) - Co(Mn)1 - O3(iii)	96,173	O5 -Co(Mn)3 - O4	82,41
O1(vii) - Co(Mn)1 - O3(vi)	83,827	O5 - Co(Mn)3 - O2(iv)	83,585
O1(vii) - Co(Mn)1 - O3(i)	83,827	O5 - Co(Mn)3 - O2(v)	83,585
Co(Mn)2 - O5	2,0922		
O5 - Co(Mn)2 - O5(ii)	180	O4 - Co(Mn)4 - O3	173,87
O5 -Co(Mn)2 - O2	83,664	O4 - Co(Mn)4 - O1(ix)	98,96
O5 - Co(Mn)2 - O2(v)	83,665	O4 – Co(Mn)4 –	98,96
O5 - Co(Mn)2 - O5(iv)	96,335	O4 - Co(Mn)4 - O5	82,358
O5 - Co(Mn)2 - O5(v)	96,335	O4 - Co(Mn)4 - O5(ii)	82,358

Таблица A.8 -Межионные расстояния окружения катионов и бора в $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, Å

Co1 – O1	1,9986 (0,0020)	Co3 – O1	1,9456 (0,0020)	
Co1 – O1(iii)	1,9986 (0,0020)	Co3 – O2	2,0428 (0,0022)	
Co1 – O4(ii)	2,1478 (0,0015)	Co3 – O3	2,1470 (0,0015)	
Co1 – O4(iii)	2,1478 (0,0015)	Co3 – O3(ii)	2,1470 (0,0015)	
Co1 – O4(iv)	2,1478 (0,0015)	Co3 – O5(ii)	2,1291 (0,0014)	
Co1 – O4	2,1478 (0,0015)	Co3 – O5	2,1291 (0,0014)	
Co2 – O2(v)	2,0988 (0,0015)	Co(Cu)4 – O1(i)	1,9418 (0,0014)	
Co2 – O2(vi)	2,0988 (0,0015)	Co(Cu)4 – O1	1,9418 (0,0014)	
Co2 – O2(vii)	2,0988 (0,0015)	Co(Cu)4 - O2(v)	2,0080 (0,0014)	
Co2 – O2(viii)	2,0988 (0,0015)	Co(Cu)4 – O2(vi)	2,0080 (0,0014)	
Co2 – O5(vi)	1,9794 (0,0019)	Co(Cu)4 – O3(vi)	1,9849 (0,0021)	
Co2 – O5(vii)	1,9794 (0,0019)	Co(Cu)4 – O4	1,9800 (0,0017)	
B – O3(vi)		1,3868 (0,0038)		
B – O4		1,3814 (0,0036)		
B – O5(ii)		1,3709 (0,0039)		
Co2 -	- Co(Cu)4	2,763	1 (0,0004)	

Таблица A.9 - Углы связей в октаэдрическом окружении катионов в $Co_{2,88}Cu_{0,12}BO_5$, град.

	T		1
O1– Co1 – O1(iii)	180	O1 – Co3 – O2	178,16
O1–Co1 – O4(ii)	80,06	O1 – Co3 – O3	79,19
O1–Co1 – O4(iii)	80,06	O1 – Co3 – O3(ii)	79,19
O1–Co1 – O4(iv)	99,94	O1 – Co3 – O5(ii)	83,09
O1–Co1 – O4	99,94	O1 – Co3 – O5	83,09
O2(v) - Co2 - O2(vi)	180	O4– Co(Cu)4 – O3(vi)	176,115
O2(v) - Co2 - O2(vii)	85,42	O4– Co(Cu)4 – O1(i)	96,68
O2(v) - Co2 - O2(viii)	85,42	O4- Co(Cu)4 - O1	96,68
O2(v) - Co2 - O5(vi)	94,57	O4-Co(Cu)4-O2(v)	83,99
O2(v) - Co2 - O5(vii)	94,57	O4- Co(Cu)4 - O2(vi)	83,99

Таблица A,10 – Длина связей металл-кислород по неэквивалентным позициям в исследуемых людвигитах, Å

Позиция	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	Co _{1,7} Mn _{1,3} BO ₅	Co _{2,88} Cu _{0,12} BO ₅
M1 – O1(i)	2,0141	2,0217	1,9986
M1 - O5(iv)	2,0141	2,0217	1,9986
M1 – O1(viii)	2,1372	2,1224	2,1478
M1 - O5(vi)	2,1372	2,1224	2,1478
M1 – O5(viii)	2,1372	2,1224	2,1478
M1 – O5(ii)	2,1372	2,1224	2,1478
<m1-o></m1-o>	2,0962	2,0888	2,0981
M2 - O4(v)	2,0608	2,0922	1,9794
M2 – O3(vii)	2,0608	2,0922	1,9794
M2 – O4	2,0809	2,0940	2,0988
M2 - O3(ix)	2,0809	2,0940	2,0988
M2 – O3(iii)	2,0809	2,0940	2,0988
M2 – O3(viii)	2,0809	2,0940	2,0988
<m2-o></m2-o>	2,0742	2,0934	2,0590
M3 – O1	1,9412	1,9412	1,9456
M3 – O2(iii)	2,0491	2,1443	2,0428
M3 - O2(ix)	2,1471	2,1443	2,1470
M3 – O3(iii)	2,1471	2,1324	2,1470
M3 – O4	2,1471	2,1324	2,1291
M3 – O4(vi)	2,1471	2,0436	2,1291
<m3-o></m3-o>	2,0965	2,0897	2,0901
M4 – O1(vii)	2,0618	1,9796	1,9418
M4 – O1(viii)	2,0850	1,9796	1,9418
M4 – O2(vii)	2,0919	2,1191	2,0080
M4 – O3(vii)	2,0919	2,0982	2,0080
M4 –O3(viii)	1,9721	2,0812	1,9849
M4 - O5(iv)	1,9721	2,0812	1,9849
<m4-o></m4-o>	2,0458	2,0565	1,9782

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Результаты расчёта обменных взаимодействий в людвигитах

Таблица Б.1 –Средние значения углов связи и соответствующие им косвенные обменные

интегралы в Со-Fе людвигитах.

Интеграл	Пара		$<\Theta>$					
КОВ	ионов	Co ₃ BO ₅	Co _{2,25} Fe _{0,75} BO ₅	Fe ₃ BO ₅	Триада			
J1	1-1	88,65	90,3	88,7°	3-1-3			
<i>J</i> 2	1-3	115,4	119,5	115,1°	3-1-3			
<i>J</i> 3	1-4	96,5	95,2	96,5°				
J4	2-2	93,8	93,4	94,2°	4-2-4			
<i>J</i> 5	2-3	97,1	95,8	96,6°				
<i>J</i> 6	2-4	83,2	84,8	83,1°	4-2-4			
J7	3-3	88,3	89.7	88,5°	3-1-3			
<i>J</i> 8	3-4	119	117,7	119,1°				
<i>J</i> 9	3-4	97,8	97,3	97,7°				
<i>J</i> 10	2-4	162,8	164,5	162,1°	4-2-4			
<i>J</i> 11	4-4	97,2	96,6	97,3°	4-2-4			

Таблица Б.2 — Косвенные обменные взаимодействия по индивидуальным орбиталям катионов $\mathrm{Co}^{2^+}, \mathrm{Co}^{3^+}, \mathrm{Fe}^{3^+}$ в структуре людвигита.

	Неэкв.	Взаимодейству-		Взаи	имодейсти		ЮНЫ	
КОВ		ющие	Co ²⁺ -	Co ²⁺ -	Co ²⁺ -	Fe ³⁺ -	Co ³⁺ -	Co ³⁺ -
	позиции	орбитали	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺
		$d_{xy} \rightarrow d_z^2$	F	1	-	ı	ı	-
		$d_z^2 \rightarrow d_{xy}$	F	-	-	-	-	-
<i>J</i> 1	2 <i>a</i> -2 <i>a</i>	$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$	F+AF	-	-	-	•	-
		$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	F+AF	ı	-	1	ı	-
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	F	1	-	ı	ı	•
		$d_{x-y}^{2} \rightarrow d_{xy}$	F	1	-	ı	ı	-
	2 4 -	$d_z^2 \rightarrow d_z^2$	AF	-	-	-	-	-
J2	2 <i>a</i> -4 <i>g</i> (180°)	$d_{yz} \rightarrow d_{xz}$	F	-	-	-	-	-
	(100)	$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	F	-	-	-	-	-
		$d_z^2 \rightarrow d_{xz}$	-	AF	F+AF	-	-	-
		$d_{xz} \rightarrow d_z^2$	-	F+AF	F+AF	-	-	-
12	2 - 41		-	F+AF	F+AF	-	-	-
J3	2 <i>a</i> -4 <i>h</i>	$\begin{array}{c} d_{xz} \rightarrow d_{x-y}^{2} \\ d_{x-y}^{2} \rightarrow d_{xz} \end{array}$	-	AF	F+AF	-	-	-
		$d_{xy} \rightarrow d_{yz}$	-	F+AF	F+AF	-	-	-
		$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$	-	F	F	-	-	-
		$d_{xy} \rightarrow d_z^2$	F	F	-	AF	-	-
		$d_z^2 \rightarrow d_{xy}$	F	AF	-	AF	-	-
<i>J</i> 4	2 <i>d</i> -2 <i>d</i>	$d \rightarrow d$	F+AF	F+AF	-	AF	-	-
		$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$ $d_{xz} \leftrightarrow d_{x}^{2} \xrightarrow{2} \xrightarrow{2}$	F+AF	F+AF		AF	-	-
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	F	F	-	AF	-	-

	Неэкв.	Взаимодейству- Взаимодействующие ионы							
КОВ		ющие	Co ²⁺ -	Co ²⁺ -	Co ²⁺ -	Fe ³⁺ -	Co ³⁺ -	Co ³⁺ -	
	позиции	орбитали	Co ²⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xy}$	F	AF	-	AF	-	-	
		$d_{xz} \leftrightarrow dx^{2-2}$ $d_{x}^{2} \rightarrow d_{xz}$ $d_{x}^{2} \rightarrow d_{xz}$	F	F+AF	-	-	-	-	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xz}$	F	AF	-	1	-	-	
J5	24.4~	$d_{xz} \leftrightarrow d_z^2$	F+AF	F+AF	-	-	-	-	
	2 <i>d</i> -4 <i>g</i>	$d_z^2 \leftrightarrow d_{xz}$	F	AF	-	ı	-	-	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	F+AF	AF	-	ı	-	-	
		$d_{vz} \leftrightarrow d_{vz}$	F+AF	F+AF	-	-	-	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2-2}$	-	F	F+AF	AF	AF	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$ $d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xy}$	-	AF	AF	AF	AF	-	
<i>J</i> 6	2 <i>d</i> -4 <i>h</i>	$d_{xy} \leftrightarrow d_z^2$	-	F	F+AF	AF	AF	-	
50	2a-4n	$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	-	AF	AF	AF	AF	-	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	F+AF	F+AF	AF	F+AF	-	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$	-	F+AF	F+AF	AF	F+AF	-	
	4g-4g	$d_{xy} \leftrightarrow d_z^2$	F	-	-	ı	-	-	
		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	F	-	-	-	-	-	
J7		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xy}$	F	-	-	ı	-	-	
37		$\begin{array}{c} d_{xz} \longleftrightarrow d_{yz} \\ d_{xy} \longleftrightarrow d_{x-y}^{2} \end{array}$	F	-	-	-	-	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	F	-	-	-	-	-	
		$d_{x-y} \xrightarrow{q_{x-y}} d_{xy}$ $d_{x-y} \xrightarrow{q_{x-y}} d_{xy}$	F	-	-	ı	-	-	
		uv7\ / uv _v	-	F	F	-	-	-	
	4g-4h	$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xz}$	-	AF	AF	-	-	-	
<i>J</i> 8		$d_{xz} \leftrightarrow d_z^2$	-	AF	F	-	-	-	
30		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xz}$	-	AF	F+AF	-	-	-	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	F+AF	F+AF	-	-	-	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$	-	F+AF	F+AF	-	-	-	
	4 <i>g</i> -4 <i>h</i> (180°)	$d_z^2 \leftrightarrow d_z^2$	-	AF	AF	-	-	-	
<i>J</i> 9		$d_{xz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	AF	F+AF	-	-	-	
19		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xy}$	-	F	F+AF	-	-	-	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{z}^{2}$	-	AF	AF	ı	-	-	
	2 <i>d</i> - 4 <i>h</i> (180°)	$d_z^2 \leftrightarrow d_z^2$	-	AF	AF	AF	AF	-	
710		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}^{2}$	-	AF	AF	AF	AF	-	
J10		$d_{xz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	F+AF	F+AF	AF	F+AF	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{xy}$	-	F	F	AF	F+AF	-	
J11	4 <i>h</i> -4 <i>h</i>	$\begin{array}{c} d_{xy} \longleftrightarrow d_{xy} \\ d_{xy} \longleftrightarrow d_z^2 \end{array}$	-	-	-	AF	AF	AF	
		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	-	-	-	AF	AF	AF	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	-	-	AF	F+AF	F+AF	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$	-	-	_	AF	F+AF	F+AF	
			-	-	_	AF	AF	AF	
		$\begin{array}{c} d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2} \\ d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xy} \end{array}$	-	-	-	AF	AF	AF	

Таблица Б.3 – Тип и характер взаимодействий по индивидуальным орбиталям в структуре людвигита для катионов $\mathrm{Co}^{2^+}, \mathrm{Co}^{3^+}, \mathrm{Mn}^{2^+}, \mathrm{Mn}^{3^+}, \mathrm{Cu}^{2^+}$

	11	Взаимодей-	Взаимодействующие ионы								
КОВ	Неэкв. позиции	ствующие	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ³⁺ -	Mn ³⁺ -	Cu ²⁺ -	Cu ²⁺ -	
		орбитали	Mn ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	
<i>J</i> 1		$d_{xy} \rightarrow d_z^2$	AF	AF	ı	ı	ı	-	ı	-	
		$d_z^2 \rightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
	2 <i>a</i> -2 <i>a</i>	$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	•	-	
		$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	AF	AF	ı	ı	ı	-	ı	-	
		$d_{x \xrightarrow{-y}}^{2} \xrightarrow{d_{xy}} d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
	2 <i>a</i> -4 <i>g</i> (180°)	$d_z^2 \rightarrow d_z^2$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
<i>J</i> 2		$d_{yz} \rightarrow d_{xz}$	F	F	-	-	-	-	-	-	
		$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	F	F	-	-	-	-	-	-	
		$d_z^2 \rightarrow d_{xz}$	-	-	F+AF	-	-	F+AF	-	F+AF	
		$d_{xz} \rightarrow d_z^2$	-	-	AF	-	-	AF	-	F	
<i>J</i> 3	2 <i>a</i> -4 <i>h</i>	$d_{xz} \rightarrow d_{x-y}^{2}$	-	-	AF	-	-	AF	-	F	
J3	2 u-4 n	$d_{x-y}^{2} \rightarrow d_{xz}$	ı	-	F+AF	ı	ı	F+AF	ı	F	
		$d_{xy} \rightarrow d_{yz}$	ı	-	F+AF	ı	1	F+AF	ı	F	
		$d_{vz} \rightarrow d_{xv}$	1	-	AF	ı	ı	F+AF	ı	F	
		$d_{xy} \rightarrow d_z^2$	AF	AF	-	-	-	-		-	
	2 <i>d</i> -2 <i>d</i>	$d_z^2 \rightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
J4		$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
J4		$d_{xz} \rightarrow d_{yz}$	AF	F+AF	-	-	-	-	-	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
	2 <i>d</i> -4 <i>g</i>	$d_{xz} \leftrightarrow dx^2 - v^2$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
		$d_{x-y}^{2} \xrightarrow{2} d_{xz}$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
15		$d_{xz} \leftrightarrow d_z^2$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
<i>J</i> 5		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xz}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
		$d \rightarrow d \rightarrow$	AF	F	-	-	-	-		-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	ı	-	AF	AF	ı	F	ı	F	
<i>J</i> 6		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow \overline{d_{xy}}$	-	-	AF	AF	-	AF	-	F	
	2 <i>d</i> -4 <i>h</i>	$d_{xy} \leftrightarrow d_{x}^{2} \xrightarrow{2} d_{xy} \leftrightarrow d_{x}^{2} \xrightarrow{2} d_{xy} \leftrightarrow d_{xy}$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{z}^{2} d_{xy} \leftrightarrow d_{xy}$ $d_{z}^{2} \leftrightarrow d_{xy}$	-	-	AF	AF	-	F	-	F	
		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	-	-	AF	AF	-	AF	-	F	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	-	AF	AF	-	F+AF	-	F	
		$d_{xz} \leftrightarrow \overline{d_{yz}}$	-	-	F	AF	-	F+AF	-	F	
<i>J</i> 7	4 <i>g</i> -4 <i>g</i>	$\begin{array}{c} d_{xz} \longleftrightarrow d_{vz} \\ d_{xy} \longleftrightarrow d_z^2 \end{array}$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	AF	AF	-	1	-	-	-	-	
		$d_{yx} \leftrightarrow d_{xxy}$	AF	AF	-	-	-	-	_	-	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{vz}$ $d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2-2}$ $d_{x-y} \leftrightarrow d_{xy}$ $d_{x-y} \leftrightarrow d_{xy}$ $d_{xz} \leftrightarrow d_{x-y}^{2-2}$ $d_{x-y}^{2-2} \leftrightarrow d_{xz}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2-2}$	AF	AF	-	-	-	-	-	-	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{xy}$	AF	F	-	-	-	-	-	-	
<i>J</i> 8	4g-4h	$d_{xz} \leftrightarrow \overline{d_{x-y}^{2}}^{2}$	-	-	AF	AF	-	F	-	F	
		$d_{x}^{2} \xrightarrow{2} d_{xz}$	-	-	AF	AF	-	AF	-	F	

	Неэкв.	Взаимодей-	Взаимодействующие ионы								
KUBI		ствующие	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ²⁺ -	Mn ³⁺ -	Mn ³⁺ -	Cu ²⁺ -	Cu ²⁺ -	
	позиции	орбитали	Mn ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_z^2$	1	1	AF	AF	1	F	1	F+AF	
		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xz}$	ı	1	AF	AF	1	AF	ı	F	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	ı	ı	AF	AF	ı	AF	ı	F	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$	ı	ı	F	AF	ı	F	ı	F	
	4g-4h (180°)	$d_z^2 \leftrightarrow d_z^2$	-	-	AF	AF	-	AF	-	AF	
<i>J</i> 9		$d_{xz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	-	F	AF	-	F	-	F	
19		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xy}$	-	ı	AF	AF	•	AF	-	F	
		$d_{x-y}^{2} \leftrightarrow d_{z}^{2}$	-	-	AF	AF	-	AF	-	F	
	2 <i>d</i> - 4 <i>h</i> (180 °)	$d_z^2 \leftrightarrow d_z^2$	ı	ı	AF	AF	ı	AF	ı	AF	
110		$d_{x-y}^{2-2} \leftrightarrow d_{x-y}^{2-2}$	1	ı	AF	AF	ı	AF	ı	F	
<i>J</i> 10		$d_{xz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	-	F	AF	-	F+AF	-	F	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{xy}$	1	ı	AF	AF	ı	F	ı	F	
	4 <i>h</i> -4 <i>h</i>	$d_{xy} \leftrightarrow d_z^2$	-	-	-	-	AF	-	F	F	
<i>J</i> 11		$d_z^2 \leftrightarrow d_{xy}$	1	1	1	-	AF	-	F	F	
		$d_{yz} \leftrightarrow d_{xz}$	-	-	-	-	F	-	F	F	
		$d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$	•	-	-	-	AF	-	F	F	
		$d_{xy} \leftrightarrow d_{x-y}^{2}$	-	-	-	-	AF	_	F	F	
		$\begin{array}{c} d_{xy} \leftrightarrow d_{x - y}^{2} \\ d_{xy} \leftrightarrow d_{x - y}^{2} \leftrightarrow d_{xy} \end{array}$	-	-	-	-	AF	-	F	F	