

На правах рукописи



Князев Юрий Владимирович

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ ЛЮДВИГИТОВ

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2016

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Обособленное подразделение «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН)

Научный руководитель:

Наталья Валерьевна Казак кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Ольга Сергеевна Волкова доктор физ.-мат. наук, профессор Физического факультета ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Александр Николаевич Лавров кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории физики низких температур ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный университет.

Защита состоится «__» _____ 2017 г. в __ часов на заседании Диссертационного совета Д 003.075.01 Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте по адресу <http://ksc.krasn.ru/>.

Автореферат разослан “__” _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного Совета
доктор физ.-мат. наук



А. Н. Втюрин

Актуальность работы. Одной из фундаментальных проблем современной физики является установление механизмов взаимосвязи различных степеней свободы (спиновые, орбитальные, электронные, решеточные) 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. В реальных системах вырождение снимается за счёт более слабых взаимодействий (взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими, с решёткой и т.д.). Температура упорядочения за счёт этих эффектов значительно подавлена ($T_{ord} \ll J/k_B$). 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 определяет актуальность и фундаментальную научную значимость данного исследования.

Оксибораты переходных металлов представляют класс магнетиков с фрустрацией обменных взаимодействий и демонстрируют богатый спектр магнитных состояний (спиновое стекло, случайные магнитные цепочки, квантовая запутанность, двумерная решетка Шастри–Сазерленда, дальний магнитный порядок). В данной работе исследованы ромбические оксибораты структурного типа людвигит: Fe_3BO_5 , Co_3BO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$. Кристаллическая структура людвигитов представлена зигзагообразными стенками, сформированными кислородными октаэдрами с ионами металла внутри. Магнитные ионы формируют искажённую треугольную структуру. Геометрические факторы, связанные с кристаллической структурой, могут привести к ситуации, ко-

гда в 3D-кристалле взаимодействия между магнитными ионами вдоль одного или двух направлений окажутся существенно ослабленными, по сравнению с взаимодействиями в других направлениях. Это позволяет экспериментально наблюдать квазинизкоразмерное магнитное поведение в людвигитах. Цепочки магнитных ионов, принадлежащие одной кристаллографической позиции, фактически являются эквивалентом одномерных цепочек. Три цепочки объединяются, формируя квазидвумерные трехступенчатые спиновые лестницы (*spin three-leg ladders*, 3LL). В данной работе рассмотренные системы охарактеризованные 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. Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить кристаллическую структуру монокристаллов $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ методом рентгеновской дифракции. Определить структурные параметры. Проанализировать катионное распределение по позициям, а также влияния катионного замещения на структурные параметры. Установить зарядовые состояния ионов Co, Mn и Cu методом XANES-спектроскопии в монокристаллах $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$.

2. Изучить распределение ионов Fe по неэквивалентным позициям, а также их зарядовые и магнитные состояния путём измерения эффекта Мёссбауэра в $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($x \leq 0,1$). Определить температуру магнитного упорядочения.

3. Получить полевые, температурные и угловые зависимости статической намагниченности и динамической магнитной восприимчивости монокристаллов. Определить магнитные характеристики, температуры магнитного упорядочения. Исследовать влияние катионного замещения на магнитные свойства образцов $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$.

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.

Научная новизна. В настоящей работе впервые проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, зарядовых состояний и магнитных свойств монокристаллов оксиборатов со структурой людвигита.

1. Изучена кристаллическая структура, катионное распределение и зарядовые состояния $3d$ -ионов в $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$. Проведен анализ локального окружения катионов. В $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ установлены зарядовые состояния ионов Co, Mn и Cu методом *XANES*-спектроскопии.

2. В $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($0,0 < x < 0,1$) определено зарядовое состояние ионов Fe, их распределение по кристаллографическим позициям путём измерения эффекта Мёссбауэра. Определены параметры сверхтонких взаимодействий, температура магнитного упорядочения в $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$.

3. Впервые проведены измерения намагниченности и магнитной восприимчивости в широких диапазонах магнитных полей и температур. Установлены температуры магнитных фазовых переходов, магнитные характеристики и типы магнитного состояния. В Fe_3BO_5 впервые наблюдался магнитный фазовый переход при $T_M = 112$ К на температурной зависимости намагниченности при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси b . По угловым зависимостям намагниченности во внешнем магнитном поле определён тип магнитной анизотропии. В $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ обнаружена анизотропия типа «лёгкая ось» (ось b) во всём температурном интервале. В Fe_3BO_5 обнаружено 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 Co-Fe людвигитов.

4. Впервые выполнен расчёт интегралов косвенного обмена в Fe_3BO_5 , Co_3BO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$. Определены величины и знак интегралов косвенных обменных взаимодействий, проведён анализ возможных магнитных структур. Показано, что фрустрирующие взаимодействия между спиновыми лестницами являются критически важными для описания процессов,

связанных с установлением дальнего порядка в Co_3VO_5 и Fe_3VO_5 и состояния спинового стекла в $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$. В Fe_3VO_5 предложена модель двух слабо связанных магнитных подсистем, упорядочивающихся взаимно ортогонально.

Научная и практическая значимость. В результате комплексного исследования структурных и магнитных свойств Fe_3VO_5 , Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ получены новые данные об основных закономерностях формирования магнитного состояния в фрустрированных системах. Определены характеристики магнитных подрешеток и тип магнитной анизотропии. Изучена роль катионного распределения в формировании дальнего и ближнего магнитного порядка. Для системы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ построена 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 $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($0,0 < x < 0,1$), $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ 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 неэквивалентных позиций обнаружено в в Co-Fe людвигитах. Переход в антиферромагнитное состояние в $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$ при $T_N = 115$ К, в котором участвуют ионы Fe^{3+} в позициях 2 и 4.

3. В $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$ ось *b* является осью легкого намагничивания во всем температурном интервале. Температурно индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания в Fe_3VO_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_3VO_5 .

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены в виде устных и постерных 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».

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 12 работах, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, 4 работы в трудах международных конференций, 2 работы в трудах всероссийской конференции и 1 работа в трудах конференции Сибирского федерального университета.

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложенных на 128 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 63 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 100 наименований.

Во введении рассмотрено научное значение и новизна исследований по теме диссертационной работы. Обоснована актуальность, дана общая характеристика работы, сформулированы цели диссертации.

В первой главе приведён аналитический обзор работ по экспериментальному и теоретическому исследованию оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита. Рассмотрены основные особенности кристалличе-

ской структуры. Представлено описание магнитных, электронных и термодинамических свойств. Приведено описание основных магнитных состояний, реализующихся в данных материалах. Особое внимание уделено анализу влияния катионного распределения на установление дальнего и ближнего магнитного порядка. Обсуждаются предложенные в литературе теоретические модели магнитных структур. Сформулированы основные задачи исследования.

Оксибораты переходных металлов с общей формулой $M_2^{2+}M^{3+}BO_5$ обладают ромбической сингонией (*Pbam*) и изоструктурны природному минералу *людвигит* (Mg_2FeBO_5 *ludwigite*) [2]. Наиболее часто в качестве двухвалентного иона выступают ионы $M^{2+} = Mg, Co, Ni$, в качестве трехвалентного $M^{3+} = Ti, Mn, Fe$. На сегодняшний день синтезировано большое число гетерометаллических людвигитов ($M \neq M'$) и только два гомометаллических ($M = M'$) на основе Co и Fe . Элементарная

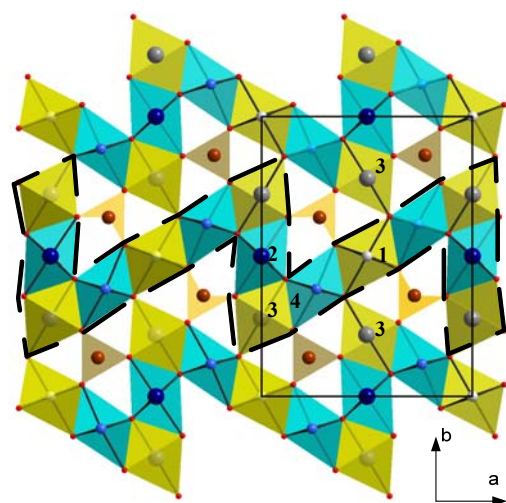


Рисунок 1 – Кристаллическая структура людвигита M_3BO_5 в проекции на плоскость ab . Пунктиром выделены зигзагообразные стенки, цветом – два типа триад 3-1-3 и 4-2-4. Тригональные BO_3 группы показаны треугольниками.

ячейка содержит $z = 4$ формульные единицы. Параметры ячейки $a \approx 9 \text{ \AA}$, $b \approx 12 \text{ \AA}$, $c \approx 3 \text{ \AA}$. Структура людвигита содержит четыре кристаллографически неэквивалентные позиции $2a$, $2d$, $4g$ и $4h$ (согласно символике Уайкоффа). В литературе приняты следующие обозначения позиций: $2a-1$, $2d-2$, $4g-3$ и $4h-4$. Ионы металлов окружены кислородными октаэдрами, которые соединяются общими ребрами и формируют бесконечные зигзагообразные стенки (*zigzag walls*), распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления c (рисунок 1). Стенки соединяются в трехмерную кристаллическую структуру через общий атом кислорода и планарные BO_3 -группы. Взаимное расположение магнитных ионов можно определить как искаженную треугольную структуру с расстоянием между катионами $\sim 3 \text{ \AA}$. Выделяются два типа расстояний между катионами $d_{2-4} = d_{\min} \approx 2,8 \text{ \AA}$ и $d_{1-3} = d_{\max} \approx 3,3 \text{ \AA}$. Триады магнитных ионов в позициях 4-2-4 и 3-1-3 формируют квазидвумерные спиновые лестницы.

Другой важной особенностью структуры является распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Согласно данным структурных исследований трехвалентные ионы предпочитают позицию 4, тогда как двухвалентные ионы занимают позиции 1, 2 и 3. Это приводит к возникновению явления зарядового упорядочения в людвигите Fe_3VO_5 при $T_{ST} = 283 \text{ K}$ [3] внутри триады $\text{Fe}^{3+}(4)\text{--Fe}^{2+}(2)\text{--Fe}^{3+}(4)$. Таким образом, геометрические особенности кристаллической структуры и катионное распределение предполагают возникновение эффектов фрустрации и низкоразмерного магнетизма в людвигитах.

Отрицательные величины температуры Кюри-Вейсса θ свидетельствуют о доминирующей роли антиферромагнитных взаимодействий ($|\theta| = 100\text{--}500 \text{ K}$). Отношение парамагнитной температуры к температуре магнитного перехода, часто используемое в качестве критерия оценки уровня магнитных фрустраций, в людвигитах достигает величины $\theta/T_r \approx 17$ [2, 4]. Конкуренция отрицательных взаимодействий как внутри лестниц, так и между ними приводит к формированию различных основных магнитных состояний: дальний магнитный порядок (Co_3VO_5) [5], состояние спинового стекла (Ni_2FeVO_5 , Mg_2FeVO_5) [2,4], случайные гейзенберговские антиферромагнитные цепочки (*REHAC*) ($\text{Li}_{0.93}\text{V}_{2.07}\text{VO}_5$) [6]. Кроме того, магнитная система людвигитов может демонстрировать разделение на две слабо взаимодействующие подсистемы (Fe_3VO_5) [7]. Согласно данным нейтронной дифракции и эффекта Мёссбауэра в Fe_3VO_5 при $T_{N1} = 112 \text{ K}$ происходит упорядочение магнитных моментов ионов железа в спиновой лестнице 4-2-4, при $T_{N2} = 70 \text{ K}$ – в спиновой лестнице 3-1-3.

В Mg_2FeVO_5 вместо непосредственного перехода из пара-фазы в состояние спинового стекла реализуется переход через промежуточную фазу, которая характеризуется формированием случайных спиновых цепочек с полуцелым спином ($S = 5/2$) и сильным антиферромагнитным взаимодействием вдоль цепочки [2]. Квазиодномерные гейзенберговские антиферромагнитные цепочки спинов $S = 1/2$ в некотором виде реализуются в Cu_2GaVO_5 [8]. Цепочки объединяются в ленты, взаимодействие между лентами высоко фрустрировано, вследствие чего дальний магнитный порядок возникает при относительно низкой температуре $T_N = 3,4 \text{ K}$.

В литературе имеется ряд теоретических работ, посвященных исследованию магнитного состояния Fe_3VO_5 с применением методов Монте-Карло [9] и расширенного метода Хюккеля [10]. В результате были получены магнитные фазовые диаграммы и предположена модель неколлинеарного спинового упорядочения с образованием димеров в позициях 4 и 2. Модель магнитной структуры замещённого людвигита Cu_2FeVO_5 , предложенная в работе [8], опирается на эмпирический метод косвенной обменной связи.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, технологии их приготовления, методик измерения различных свойств материалов. Исследуемые монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в Институте физики СО РАН. Монокристаллы чёрного цвета игольчатой формы имели длину около 5 мм и поперечное сечение порядка $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$. Исследование кристаллической структуры было проведено при комнатной температуре с помощью рентгеновского монокристалльного автодифрактометра (*SMART APEX II*, MoK_α -излучение, *CCD* детектор). Зарядовые состояния ионов Mn и Co были изучены с помощью *XANES*-спектроскопии (станция структурного материаловедения, НИЦ «Курчатовский Институт»). Мёссбауэровские спектры поглощения для железосодержащих образцов были получены с использованием спектрометра MC-1100Ем с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ (Институт физики СО РАН) и $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ (ИК РАН им. Шубникова) по естественному содержанию железа. Магнитные измерения были проведены на *SQUID*-магнитометре *MPMS-XL «Quantum Design»* и вибрационном магнитометре в магнитном поле до 90 кЭ. Теоретический расчёт магнитной структуры был проведен в рамках модели косвенной обменной связи.

В третьей главе представлено подробное описание кристаллической структуры монокристаллов Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$. Перечисленные образцы обладают структурой людвигита. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице 1 и находятся в хорошем согласии с литературными данными [2–6]. Выделяются две триады магнитных ионов с наибольшим ($d_{1-3} \approx 3,4 \text{ \AA}$) и наименьшим ($d_{2-4} \approx 2,8 \text{ \AA}$) расстояниями.

Таблица 1 – Структурные параметры людвигитов.

Хим. формула	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
Молярная масса, г/моль	267,6	265,2	262,48	268,1
Кристаллическая структура	Ромбическая			
Пространственная группа симметрии	<i>Pbam</i>			
Параметры элементарной ячейки				
<i>a</i> , Å	9,2800	9,2823	9,2605	9,2986
<i>b</i> , Å	11,9278	12,2310	12,3278	11,9625
<i>c</i> , Å	2,9660	3,0293	3,0341	2,9890
<i>V</i> , Å ³	328,31	343,92	346,38	332,48
Плотность (рассчитанная), г/см ³	5,4138	4,89961	4,146	4,577
Средние межионные расстояния в триадах, Å				
<i>d</i> ₁₋₃	3,2979	3,4177	3,4380	3,3115
<i>d</i> ₂₋₄	2,7473	2,8141	2,800	2,7631

Спиновые лестницы вдоль c -оси, сформированные триадами, приведены на рисунке 2. Валентные состояния катионов по позициям получено с помощью эмпирического метода валентных сумм (BVS -метод), который связывает валентность катиона с длинами связей катион-лиганд. Согласно этому методу, в структуре людвигита ионы металлов находятся в следующих валентных состояниях Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} . Замещение не вызывает изменения валентного состояния катионов в позициях 1 и 3, для которых средняя валентность равна двум. Небольшое уменьшение зарядового состояния в позиции 4 для ионов Fe и Cu (2,88) компенсируется увеличением зарядового состояния ионов в позиции 2 (2,24).

В $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ валентные состояния $3d$ -ионов были определены экспериментально методом $XANES$ -спектроскопии. Исходя из линейной зависимости энергии края рентгеновского поглощения от валентного состояния поглощающего атома, были определены зарядовые состояния ионов Co, Cu и Mn. Результаты $XANES$ -спектроскопии подтверждают данные рентгеновской дифракции. Характер и степень искажения координационных октаэдров были изучены путём расчёта гради-

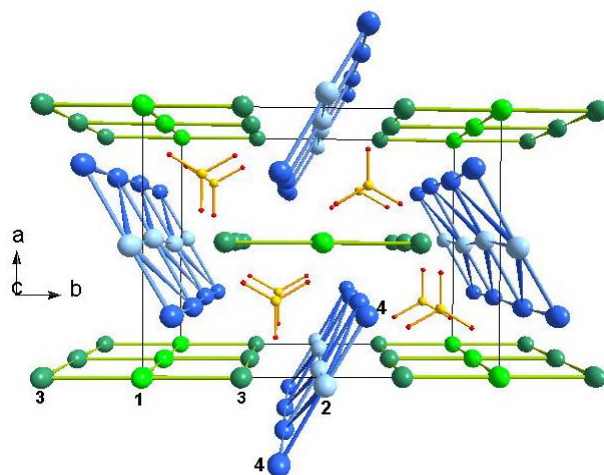


Рисунок 2 – Трехступенчатые спиновые лестницы в людвигитах M_3BO_5 . Тригональные BO_3 группы показаны желтым цветом. Связи между лестницами не показаны.

ента электрического поля (ГЭП). Обнаружено, что координационные октаэдры в позициях 1, 2 и 3 сжаты, в то время как октаэдры в позиции 4 – вытянуты. Величина ГЭП в позиции 4 наименьшая для всех исследуемых людвигитов, что говорит о меньших локальных искажениях для этой позиции.

В четвёртой главе приведены результаты измерения эффекта Мёссбауэра для $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($0,0 < x < 0,1$) и $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$. Полученные величины изомерных сдвигов ($\delta = 0,35\text{--}0,39$ мм/с) указывают на высоко спиновое трёхвалентное состояние ионов железа. При комнатной температуре мёссбауэровские спектры всех изученных образцов представляют собой парамагнитные дублеты (D1–D4). Соотнесение мёссбауэровских и кристаллографических позиций было выполнено с использованием данных рентгеновской дифракции. Характер заполнения железом неэквивалентных кристаллографических позиций зависит от степени замещения ионами Fe. При малых концентрациях ($x < 0,1$) железо занимает все четыре неэквивалентные позиции.

С ростом x происходит увеличение относительной заселенности катионов железа в двух из четырёх неэквивалентных позициях за счёт двух других. В $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ ионы Fe^{3+} занимают только две позиции 2 и 4, с концентрациями 0,18 и 0,72, соответственно, формируя спиновую лестницу типа 4-2-4. В интервале температур 115–80 К спектры могут быть описаны четырьмя секстетам S1–S4 и одним дублетом D1 (Fe^{2+} в позиции 1) (рисунок 3). Низкотемпературные измерения эффекта Мёссбауэра позволили установить температуру магнитного фазового

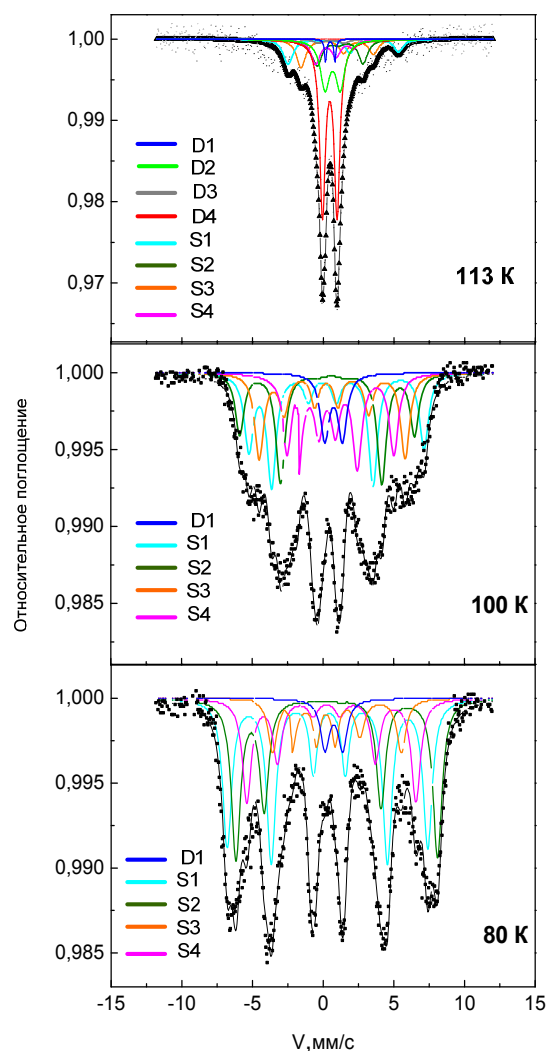


Рисунок 3 – Спектры поглощения эффекта Мёссбауэра $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, полученные в температурном диапазоне 80–120 К

перехода $T_{N1} = 115$ К, при которой происходит упорядочение магнитных моментов ионов железа в спиновой лестнице 4-2-4.

Результаты магнитных измерений представлены в **главе пять**. В начале главы представлены результаты магнитных измерений монокристалла Fe_3VO_5 . Напомним, что в этом кристалле переход в ферримагнитное состояние (F) при T_{N2} проявляется в виде пика на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости [11], в то время как переход из пара-фазы в антиферромагнитно упорядоченное состояние ($AFM1$) при T_{N1} не был обнаружен ранее в магнитных измерениях. В этой связи, одной из задач было подробное исследование магнитных характеристик Fe_3VO_5 при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла. Измерения угловых зависимостей намагниченности в плоскости ab были проведены в широком температурном интервале и выявили сильную магнитную анизотропию типа «лёгкая ось». При высоких температурах ось a является осью лёгкого намагничивания. При $T^* = 40$ К происходит термически индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания ($a \rightarrow b$). Особенности на температурных зависимостях намагниченности Fe_3VO_5 , измеренные в магнитном поле, ориентированном вдоль осей a и b , указывают на установление дальнего магнитного порядка при $T_{N1} = 112$ К и $T_{N2} = 70$ К (рисунок 4).

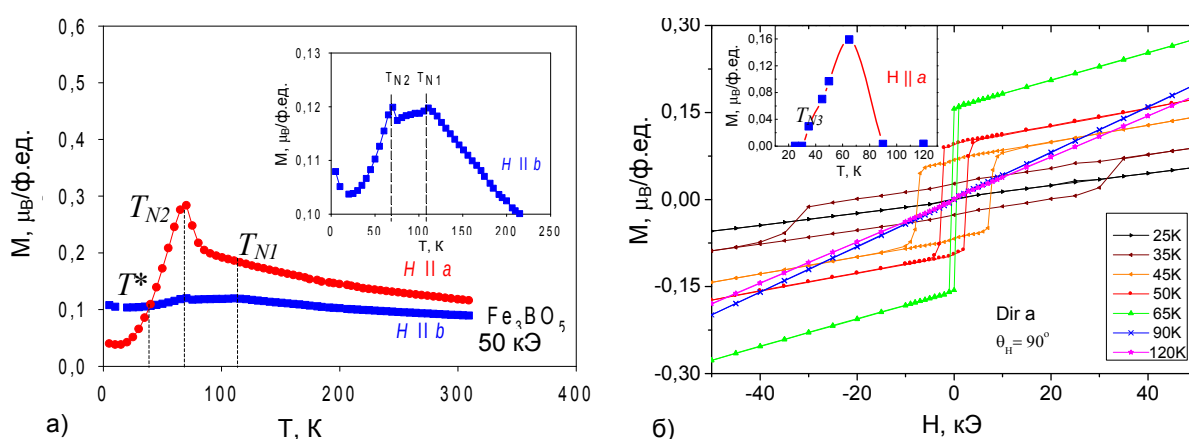


Рисунок 4 – а) Температурная зависимость намагниченности Fe_3VO_5 при направлении внешнего поля вдоль осей a и b . На вставке приведена температурная зависимость намагниченности вдоль оси b . б) Изотермы намагниченности Fe_3VO_5 , измеренные в магнитном поле вдоль a -оси. Вставка – температурная зависимость остаточной намагниченности вдоль оси a .

Сильные антиферромагнитные взаимодействия вдоль b -оси приводят к большому отрицательному значению температуры Кюри-Вейсса $\theta_b = -575$ К.

Магнитный переход в этом направлении связан с антиферромагнитным (*AFM1*) упорядочением спинов в лестнице 4-2-4 и впервые наблюдался в данном исследовании (вставка к рисунку 4а). Переход при $T_{N2} = 70$ К связан с установлением ферримагнитного (*F*) порядка вдоль *a* оси в спиновой лестнице 3-1-3, что подтверждается эволюцией петель гистерезиса в интервале $T = 80\text{--}30$ К (рисунок 4б). Петля схлопывается при $T_{N3} = 30$ К, указывая на переход системы в антиферромагнитное состояние (*AFM2*) (вставка к рисунку 4б). Температура Кюри-Вейсса, обнаруженная во внешнем поле вдоль *a*-оси $\theta_a = -248$ К, что значительно меньше соответствующего значения вдоль *b*-оси θ_b .

Подробный анализ магнитного поведения $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$ был проведён путём измерения статической намагниченности и динамической магнитной воспри-

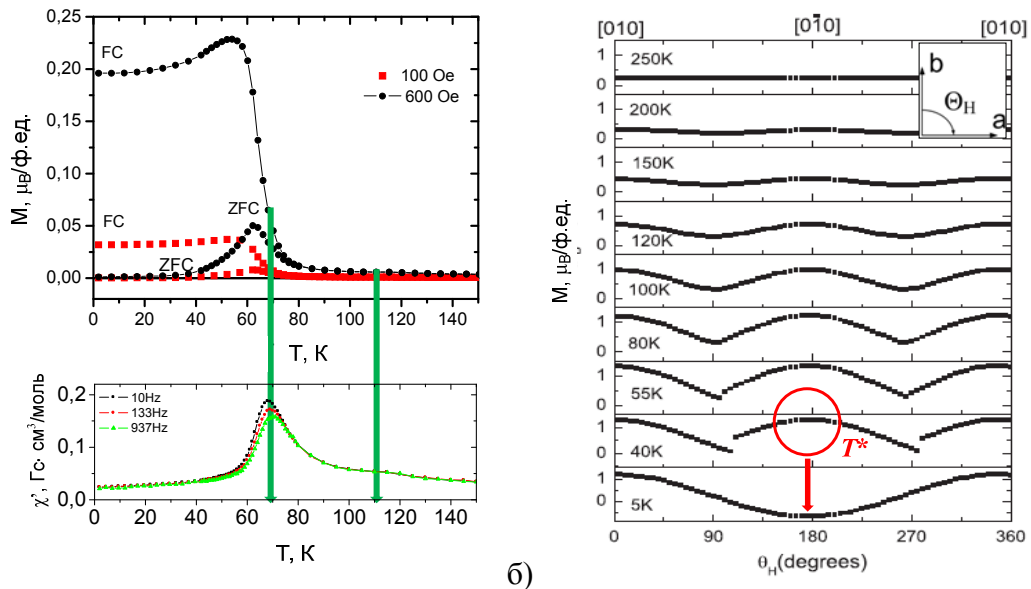


Рисунок 5 – а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$.
 б) Проекция намагниченности $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$ в направлении приложенного магнитного поля при вращении вокруг *c*-оси. Стрелкой показана инверсия магнитного момента.

имчивости в интервале температур 300–5 К, магнитных полей до 90 кЭ с применением описанной выше методики. Аномалии магнитной восприимчивости при $T_{N1} = 115$ К и $T_C = 70$ К связаны с переходами в магнитоупорядоченное состояние (рисунок 5а). Высокотемпературная аномалия согласуется с температурой магнитного упорядочения, обнаруженной в экспериментах по эффекту Мёссбауэра, и связана с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов в позициях 2 и 4. Максимум магнитной восприимчивости при $T_C = 70$ К связан с ферримагнитным упорядочением ионов Co^{2+} в позициях 1 и 3.

Угловые зависимости намагниченности $M(\theta_H, T)$ демонстрируют выраженную анизотропию типа «лёгкая ось» с b -осью лёгкого намагничивания во всём исследуемом температурном интервале (рисунок 5б). Ниже $T^* = 40$ К наблюдается инверсия магнитного момента. При 5 К величина поля анизотропии настолько велика, что направление намагниченности сохраняется несмотря на изменение направления внешнего поля на обратное. Признаки чрезвычайной магнитной анизотропии были обнаружены при измерениях полевых зависимостей намагниченности, которые выявили величину коэрцитивного поля $H_C = 90$ кЭ при 10 К в направлении оси b .

Результатом комплексного исследования магнитных свойств Co-Fe людвигитов стало построение фазовой диаграммы магнитных состояний (рисунок 6) с использованием как ранее известных, так и впервые полученных в этой работе экспериментальных данных для Fe_3BO_5 , Co_2FeBO_5 , $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$ и Co_3BO_5 . Диаграмма позволяет выявить области существования магнитных состояний в системе Co-Fe людвигитов.

Замещение части ионов кобальта ионами меди ($\approx 4\%$) не приводит к кардинальным изменениям магнитных свойств (рисунок 7). $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$ демонстрирует

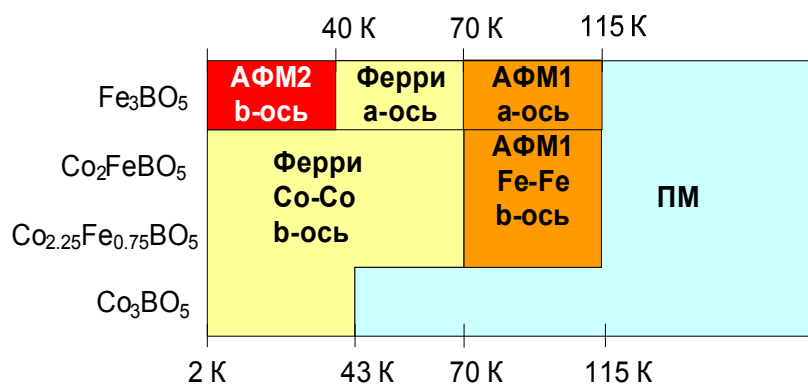


Рисунок 6 – Диаграмма магнитных состояний Co-Fe людвигитов

ет магнитное поведение, схожее с поведением незамещённого Co_3BO_5 , с установлением ферримагнитного порядка при $T_C = 43$ К.

Измерения намагниченности на ориентированных образцах выявили анизотропию типа «лёгкая ось» (b -ось). Введение в систему ионов марганца приводит к изовалентному замещению в катионных позициях, т. е. в позициях 1, 2 и 3 ионы Co^{2+} (ионный радиус $r_i = 0,745$ Å) замещаются ионами Mn^{2+} ($r_i = 0,83$ Å), тогда как ионы Co^{3+} ($r_i = 0,61$ Å) в позиции 4 замещаются ионами Mn^{3+} ($r_i = 0,645$ Å). Намаг-

ниченность, измеренная в режимах *FC* и *ZFC*, демонстрирует дивергенцию ниже температуры максимума $T_{SG} = 41$ К, что свидетельствует о «замерзании» магнитных моментов и переходе системы спин-стекольное магнитное состояние. Магнитный момент значительно уменьшается по сравнению с незамещенным образцом. Таким образом, введение марганца индуцирует нарушение дальнего магнитного порядка. Увеличение соотношения температуры Кюри-Вейсса и температуры магнитного упорядочения $|\theta|/T_{ord}$ в Co_3BO_5 и в $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ указывает на возрастание магнитных фрустраций в последнем.

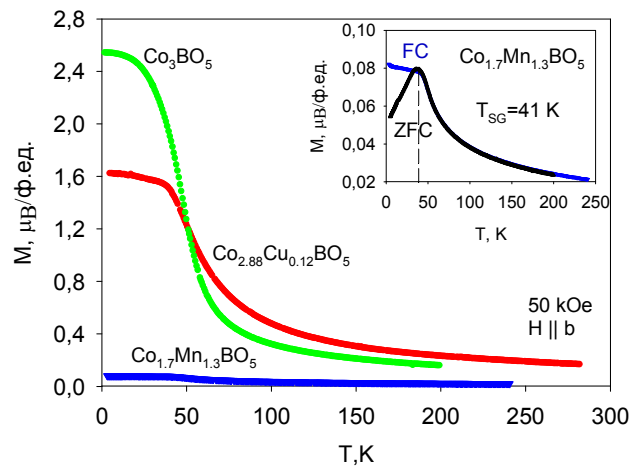


Рисунок 7 – Температурные зависимости намагниченности Co_3BO_5 , $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$. На вставке показано поведение намагниченности $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$, демонстрирующее спин-стекольное поведение.

В главе 6 представлено теоретическое описание магнитных структур исследуемых людвигитов на основе расчёта косвенных обменных взаимодействий с учётом результатов теоретико-группового анализа [12]. Расчёт обменных взаимодействий выполнен в рамках модели косвенной связи [13]. В качестве базисных параметров принимались параметры ковалентной связи (b , c), интеграл внутриатомного обмена ($J_{\text{вн}}$) и энергия электронного возбуждения лиганд-катион (U), определённые ранее экспериментально для оксидов $3d$ -металлов. За полный интеграл обменного взаимодействия принималась сумма интегралов обмена индивидуальных орбиталей в триаде М–О–М: $J_{ij} = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{d=1}^5 \sum_{p=1}^3 I_{ij}$, где S_i , S_j – спины взаимодействующих ионов, а суммирование проводится по всем d -орбиталям катионов и p -орбиталям лигандов.

С учётом числа ближайших соседей, заселённости кристаллографических позиций, валентного состояния катионов и характера искажения координационного октаэдра магнитная структура людвигитов может быть описана 11 интегралами косвенного обменного взаимодействия (J_1 – J_{11}). Интегралы J_1 , J_2 и J_7 описывают взаимодействия внутри спиновой лестницы 3-1-3, интегралы J_4 , J_6 , J_{10} и

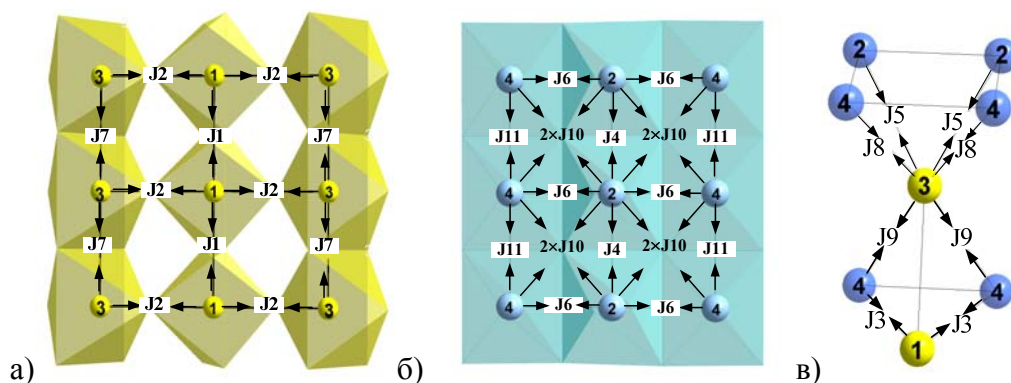


Рисунок 8 – Обменные взаимодействия в структуре людвигита а) внутри спиновой лестницы 3-1-3; б) внутри спиновой лестницы 4-2-4; в) между лестницами.

J_{11} – взаимодействия внутри спиновой лестницы 4-2-4. Интегралы J_3 , J_5 , J_8 и J_9 описывают межлестничные взаимодействия (рисунок 8). Величина и знак обменных интегралов позволяет определить взаимную ориентацию магнитных моментов катионов в неэквивалентных позициях (таблица 2). Использование данных теоретико-группового анализа для пространственных групп $Pbnm$ (62) и $Pbam$ (55) позволяет определить направление магнитных моментов в кристаллографической ячейке. Внутри спиновой лестницы 3-1-3 катионы, принадлежащие одной кристаллографической позиции, связаны через атомы кислорода по общему ребру октаэдров. Магнитные ионы в спиновой лестнице 3-1-3 расположены в узлах квадратной решётки. Обмен осуществляется по сторонам решётки в отсутствии диагональных связей. Положительные взаимодействия J_1 и J_7 формируют бесконечные ферромагнитные цепочки 1-1 и 3-3 вдоль c -оси. Взаимодействие между цепочками носит антиферромагнитный характер (J_2). Такая структура является коллинеарной. Полученная спиновая конфигурация совпадает с экспериментально обнаруженной по данным нейтронской дифракции в Fe_3VO_5 (антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепочки вдоль c -оси) [14, 15].

Для Co-Fe и Co-Cu людвигитов все взаимодействия внутри спиновой лестницы 3-1-3 являются упорядочивающими (J_1 , J_2 , J_7) 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 Fe_3VO_5 рассмотрены три возможных спиновых конфигурации вдоль триады 4-2-4. Показано, что энерге-

тически выгодной является спиновая конфигурация с ферромагнитно связанными антиферромагнитными цепочками вдоль c -оси.

Отметим, что в Fe_3VO_5 все обменные взаимодействия между лестницами являются отрицательными и фрустрированными. Это приводит к обнаруженному экспериментально разделению магнитной системы на две независимые ортогональные подсистемы. Поэтому упорядочение в лестницах наступает независимо друг от друга. В Co_3VO_5 ослабление магнитных фрустраций между лестницами приводит к формированию коллинеарной ферромагнитной структуры.

Таблица 2 – Интегралы косвенного обменного взаимодействия в людвигитах, Упорядочивающие связи выделены жирным, фрустрирующие – курсивом.

	Поз.	Триады	Fe_3VO_5	$\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$	Co_3VO_5	$\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$
J_1	1-1	3-1-3	+1,16	+3,5	+3,5	+3,5
J_2	1-3	3-1-3	-2,64	-3,53	-2,89	-2,89
J_3	1-4		-5,38	-5,05	-4,5	-4,73
J_4	2-2	4-2-4	+1,16	+1,024	+3,5	+3,5
J_5	2-3		-5,70	<i>+0,481</i>	<i>+1,0</i>	<i>+1,0</i>
J_6	2-4	4-2-4	-2,29	-3,8	-2,45	-0,76
J_7	3-3	3-1-3	+1,16	+3,5	+3,5	+3,5
J_8	3-4		-2,58	-2,18	-2,44	-2,12
J_9	3-4		-5,54	-4,64	-2,4	2,12
J_{10}	2-4	4-2-4	-3,58	-4,23	-4,23	-4,45
J_{11}	4-4	4-2-4	-5,29	-5,29	-5,45	-4,49

На примере $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ 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 $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ как переход в состояние спинового стекла при $T_{SG} = 41$ К. Однако, если замещение происходит без возникновения катионного беспорядка, то и в магнитном отношении свойства системы не изменяются ($\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$).

В конце работы приводятся **основные результаты и выводы, заключение, списки использованной литературы и публикаций.**

Основные результаты работы.

1. Проведено исследование кристаллической структуры людвигитов Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$. 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 замещающих ионов.

2. С помощью эмпирического *BVS*-метода определены валентные состояния катионов. С помощью расчёта градиента электрического поля определён характер и степень координационных октаэдров. Проведён расчёт градиента электрического поля координационных октаэдров, определён характер и степень их искажения. В $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ 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 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($0,0 < x < 0,75$). Определены температурные зависимости сверхтонких параметров в $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$. Обнаружен магнитный фазовый переход в спиновой лестнице 4-2-4 при $T_M = 115$ K.

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 Fe_3VO_5 . В $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$ обнаружена чрезвычайная магнитная жёсткость (до 90 кЭ). В $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ обнаружен переход в состояние спинового стекла. Построена диаграмма магнитных состояний Co-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 Fe_3VO_5 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 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // Физика низких температур. – 2013. – № 39(8). – С. 913 – 917.
2. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова, О.А. Баяков, и др. Эволюция мёссбауэровских спектров людвигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ 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 $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – № 324. – С. 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 $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2\text{BO}_3$ compared to $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}$ ludwigites. // Physical Review. B. – 2011. – № 83. – С. 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. – С. 521–527.
6. N.Kazak, Yu. Knyazev, I. Nazarenko, S. Sofronova, M. Platunov, S. Ovchinnikov. Role of frustrations in magnetic properties of Fe_3BO_5 ludwigite. 20-th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Zaragoza (Spain). 2016 – С.53.
7. S. Ovchinnikov, M. Platunov, N. Kazak, Y. Knyazev, et al. 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. 2015. – TU.H-P31
8. Platunov M.S., Ovchinnikov S.G., Zablude V.N., Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V. et al. XAFS and XMCD methods for investigation of the influence of cation substitution on the structural and magnetic properties of oxyborates based on $\text{Co}_{3-x}\text{Me}_x\text{BO}_5$ // XLVIII PNPI School on condensed state physics (CSP-2014). 2014. – С. 25.
9. 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). 2013. – С.118.

10. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова. Влияние фрустрирующих взаимодействий на магнитные свойства оксиборатов // VIII Всероссийская конференция «Молодёжь и наука» (Красноярск, Россия). 2012. – УДК537.6

11. Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова. Структура и магнетизм смешанных Co–Fe людвигитов // НКCF-XXXIX УДК 53 ББК 22.3 Н 347. 2010. – С.38.

12. 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 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ // IV *Euro-Asian Symposium EASTMAG* (Ekaterinburg, Russia).2010. – С. 378.

Список цитируемой литературы

1. Sahling S., Remenyi G., Paulsen C. Experimental realization of long-distance entanglement between spins in antiferromagnetic quantum spin chains //Nature Physics. – 2016. – № 11, – С. 255.

2. Neuendorf H., Gunber W. Transition from quasi-one-dimensional to spin-glass behavior in insulating FeMg_2BO_5 // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – № 173, – С. 117-125.

3. Larrea J. Sanchez D. R., Litterst F. J. et al. Charge delocalization in the ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Т. 13. – №. 48. – С. L949

4. Freitas D.C., Continentino M.A., Guimarãese R.B. et al. Partial magnetic ordering and crystal structure of the ludwigites $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ and $\text{Ni}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ // PRB. – 2009. –Т.79. –С. 134437.

5. Иванова Н. Б., Васильев А.Д., Великанов Д.А. и др. Магнитные и электрические свойства оксибората Co_3BO_5 // Физика твёрдого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 651–653.

6. Onoda M. Crystal Structure and Electronic State of the Disordered $S=1$ System $(\text{Li}_x\text{V}_{1-x})_3\text{BO}_5$ with $x\approx 0,3$ //J. Solid State Chem. 1998. – № 141. – С. 418-423.

7. Douvalis A. P., Moukarika A., Bakas T. et al. Mössbauer and magnetization studies of Fe_3BO_5 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Т. 14. – №. 12. – С. 3303.
8. Петраковский Г. А., Безматерных Л. Н., Великанов Д. А. и др. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – №. 10. – С. 1958–1964
9. Vallejo E., López-Urías F., Navarro O. et al. Magnetic polaron structures in the one-dimensional double and super-exchange model // *Solid State Communications*. – 2009. – Т. 149. – №. 3. – С. 126-130.
10. Matos M., Terra J., Ellis D.E. et al. First principles calculation of magnetic order in a low-temperature phase of the iron ludwigite // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – №374. – С. 148–152
11. Guimaraes R.B., Mir M., Fernandes J. C. et al. Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // *PRB*. – 1999. – Т. 60 – С. 6617.
12. Назаренко И. И., Софронова С. Н. Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур твёрдого раствора $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{BO}_3)_2$ // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнёва*. – 2013. – № 1(47). – С. 63 – 67.
13. 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. – Т. 155. – №1. – С. 249-255
14. Attfield J. P., Clarke J. F. and Perkins D. A. Magnetic and crystal structures of iron borates // *Physica B*. – 1992. – №180. – С.581.
15. Bordet P., Suard E. Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study // *PRB*. – 2009. – Т. 79. – №. 14. – С. 144408.

Подписано в печать 10.01.2017. Печать плоская
Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,3
Тираж 100 экз. Заказ № 3045

Отпечатано в Библиотечно-издательском комплексе
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru

