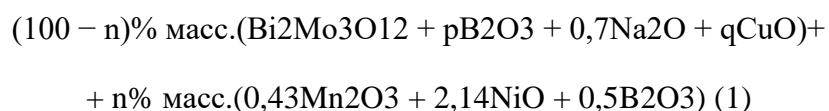


## Магнитные структуры людвигитов

Монокристаллы людвигитов были получены методом раствор-расплава. Рост кристаллов проводился при нормальном давлении на воздухе в печи сопротивления, оснащенной нагревателями из карбида кремния. Использовался температурный диапазон  $T = 750-1100^\circ\text{C}$ . Раствор-расплав для каждого состава готовился в платиновом тигле ( $V = 100 \text{ см}^3$ ) при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$  путем последовательного плавления компонентов раствор-расплавной системы в следующем порядке: сначала расплавлялась порошковая смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , затем порциями добавлялся  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и, наконец, порциями добавлялись  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ . Приготовленные раствор-расплавы гомогенизировались в течение 3 часов при температуре плавления  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Кристаллообразование в подготовленных раствор-расплавах оценивалось в широком температурном диапазоне с помощью платинового кристаллизатора, погруженного в раствор-расплав. После этапа гомогенизации температура в печи быстро снижалась со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  до оценочной температуры  $T$  в диапазоне  $930\text{--}990^\circ\text{C}$ . Через 24 часа тигель извлекали из печи, раствор-расплав выливали и оценивали кристаллообразование. Таким образом, была изучена последовательность высокотемпературных кристаллизующихся фаз.

Среди широкого разнообразия составов именно оксид меди обладает такой высокой растворимостью в расплавах на основе молибдата висмута, что было продемонстрировано на примере других соединений меди (можно привести пару ссылок). Другие соединения не могут сравниться с ним. В этой системе такое поведение возникает из-за значительной разницы в коэффициентах распределения оксидов меди и никеля. Было бы интересно применить этот подход к другому многообещающему новому людвигиту,  $\text{Ni}_2\text{CrVO}_5$  [23], который до сих пор получали только в поликристаллической форме. Это соединение также содержит хром, растворимость которого в несколько раз ниже, чем у оксида никеля. Кроме того, как и в случае с  $\text{Ni}_2\text{MnVO}_5$ , существует медьсодержащий аналог,  $\text{Cu}_2\text{CrVO}_5$  [24]. В работе [18] тройные людвигиты  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5\text{:Cu}$  были получены из двух раствор-расплавных систем на основе тримолибдата висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  — разбавленного карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или карбонатом лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Было показано, что механизм влияния этой щелочной добавки на состав кристаллизующихся фаз одинаков. Однако раствор-расплавная система с литием содержит во много раз больше оксида бора, что повышает вязкость раствор-расплава. Поэтому исходная система для изучения влияния добавок  $\text{CuO}$  на размеры монокристаллов исследуемых людвигитов была выбрана следующим образом:



где  $n$  — концентрация кристаллизующихся оксидов,  $p$  и  $q$  — молярные коэффициенты оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  в растворителе. Концентрация  $n$  варьировалась в пределах 5,3-6%. По сравнению с системой, представленной в [18], система содержит вдвое меньше  $\text{Na}_2\text{O}$  (из-за значительно более низкой концентрации  $n$  и, следовательно, меньшего количества

оксида  $Mn_2O_3$ ), а оксид  $CuO$  входит в состав растворителя. Кроме того, ещё одной отличительной особенностью является соотношение  $Ni:Mn = 2,5:1$ , что было выбрано для получения людвигита, в том числе содержащего катионы  $Mn^{4+}$  и имеющего более высокую температуру магнитного упорядочения, которая напрямую зависит от концентрации никеля [18, 22]. Людвигитовая фаза является высокотемпературной кристаллизующейся фазой для системы раствор-расплавов (1) в широком диапазоне температур.

Система (1) записана в квазибинарной форме таким образом, что вся медь, введённая в состав раствор-расплава, относится к части растворителя, а кристаллизующим элементом является людвигит  $Mn_{0,86}Ni_{2,14}VO_5$ , состав которого предполагает присутствие марганца, по крайней мере, в валентных состояниях  $3+$  и  $4+$ , поскольку валентность никеля равна только  $2+$ . Как было показано в [14], температура магнитного фазового перехода соединения с таким составом довольно высока среди людвигитов и составляет около 100 К. С помощью последовательного отбора проб и пополнения раствор-расплава оксидом  $CuO$  в тех же условиях было получено 5 образцов с фиксированным соотношением  $Ni/Mn$  во раствор-расплаве, но с разным содержанием  $CuO$ . Параметры системы раствор-расплава (1), соответствующие каждому образцу, представлены в таблице 1. Для получения образца 5 молярный коэффициент оксида  $V_2O_3$  был увеличен, чтобы компенсировать потери при испарении. Если в системе (1) медь относится к кристаллизующимся оксидам, то соотношение между катионами переходных металлов в образце с максимальным содержанием меди будет  $Mn:Ni:Cu = 0,86:2,14:8$ , то есть меди почти в 4 раза больше, чем никеля.

Таблица 1: Параметры системы потоков (1).

Образец №	p	q	Tsat, °C	n, %
1	0,56	0,56	954	5,9
2	0,56	1,12	978	5,7
3	0,56	1,4	980	5,6
4	0,56	1,68	985	5,5
5	0,85	1,96	952	5,3

По мере пополнения раствор-расплава оксидом  $CuO$  наблюдалось значительное увеличение размера монокристаллов. Несколько выращенных монокристаллических образцов, полученных из раствор-расплавной системы (1), с разным содержанием  $CuO$  (a~0, b~1,12, c~1,96) представлены на рис. 1.



Рис.1 Монокристаллы, выращенные из системы (1):  $a - q = 0$ ,  $b - q = 1,12$ ,  $c - q = 1,96$

Как видно из рис.1, поперечные размеры монокристалла, полученного при  $q = 1,96$  превышают таковые у образца, выращенного при  $q = 0$ , в 5 раз. Размеры полученных монокристаллов позволяют проводить ориентационные исследования намагниченности, в отличие от образцов с  $q = 0$  — в исследованиях [14], которые проводились на поликристаллическом образце из-за небольшого размера монокристаллов. Химический состав полученных образцов был изучен с помощью метода EDX. Была проведена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). Образцы кристаллов были исследованы с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-4000Plus при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементное картирование проводили с помощью рентгеновского детектора Bruker XFlash 630Hc. Спектры анализировали с помощью программы Quantax70. 2.3.

В таблице 2 представлен процентный состав компонентов для каждого полученного образца. Как видно из таблицы 2, несмотря на значительное содержание меди в раствор-расплаве — 72,7% от общей концентрации катионов переходных металлов его максимальное содержание в образцах не превышает 9%. Концентрация меди естественным образом увеличивается по мере пополнения раствор-расплава оксидом CuO. Концентрация никеля снижается не только из-за замещения Cu на Ni, но и из-за истощения раствор-расплава оксидом NiO в результате последовательного отбора проб.

Концентрация марганца изменяется немонотонно, что можно объяснить погрешностью метода для исследуемых элементов.

Таблица 2: Процентное содержание Mn, Ni и Cu в полученных образцах и их фактический химический состав, полученный с помощью EDX и XPS.

Sample No.	Mn,%	Ni,%	Cu,%	Chem. Formula
1	21.66	75.40	2.94	Mn <sub>0.65</sub> Ni <sub>2.26</sub> Cu <sub>0.09</sub> BO <sub>5</sub>
2	25.38	70.24	4.38	Mn <sub>0.76</sub> Ni <sub>2.11</sub> Cu <sub>0.13</sub> BO <sub>5</sub>
3	22.93	69.50	7.57	Mn <sub>0.69</sub> Ni <sub>2.09</sub> Cu <sub>0.23</sub> BO <sub>5</sub>
4	22.55	69.13	8.32	Mn <sub>0.68</sub> Ni <sub>2.07</sub> Cu <sub>0.25</sub> BO <sub>5</sub>
5	26.56	65.17	8.27	Mn <sub>0.8</sub> Ni <sub>1.96</sub> Cu <sub>0.24</sub> BO <sub>5</sub>

crystal(XPS) 24.31 63.76 11.93 Mn<sub>0.73</sub>Ni<sub>1.91</sub>Cu<sub>0.36</sub>BO<sub>5</sub>  
powder (XPS) 32.19 63.38 4.43 Mn<sub>0.97</sub>Ni<sub>1.9</sub>Cu<sub>0.13</sub>BO<sub>5</sub>

### Нейтроны:

Для дифракционных измерений нейтронов керамику Ni<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>BO<sub>5</sub>:Cu измельчали и изучали на дифрактометре DISK при температурах 7, 30, 70 и 296 К и длине волны 2,425 Å. 2.4. Магнитные свойства Температурная зависимость восприимчивости синтезированных образцов к переменному току была измерена в диапазоне температур 4,2–300 К и при значениях частоты 0,1, 1 и 10 кГц с помощью PPMS-9 (Quantum Design).

Структура керамических материалов Ni<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>BO<sub>5</sub>:Cu была проанализирована с помощью данных нейтронной дифракции и метода уточнения Ритвельда. Экспериментальные результаты и кривые аппроксимации представлены на рис.2.

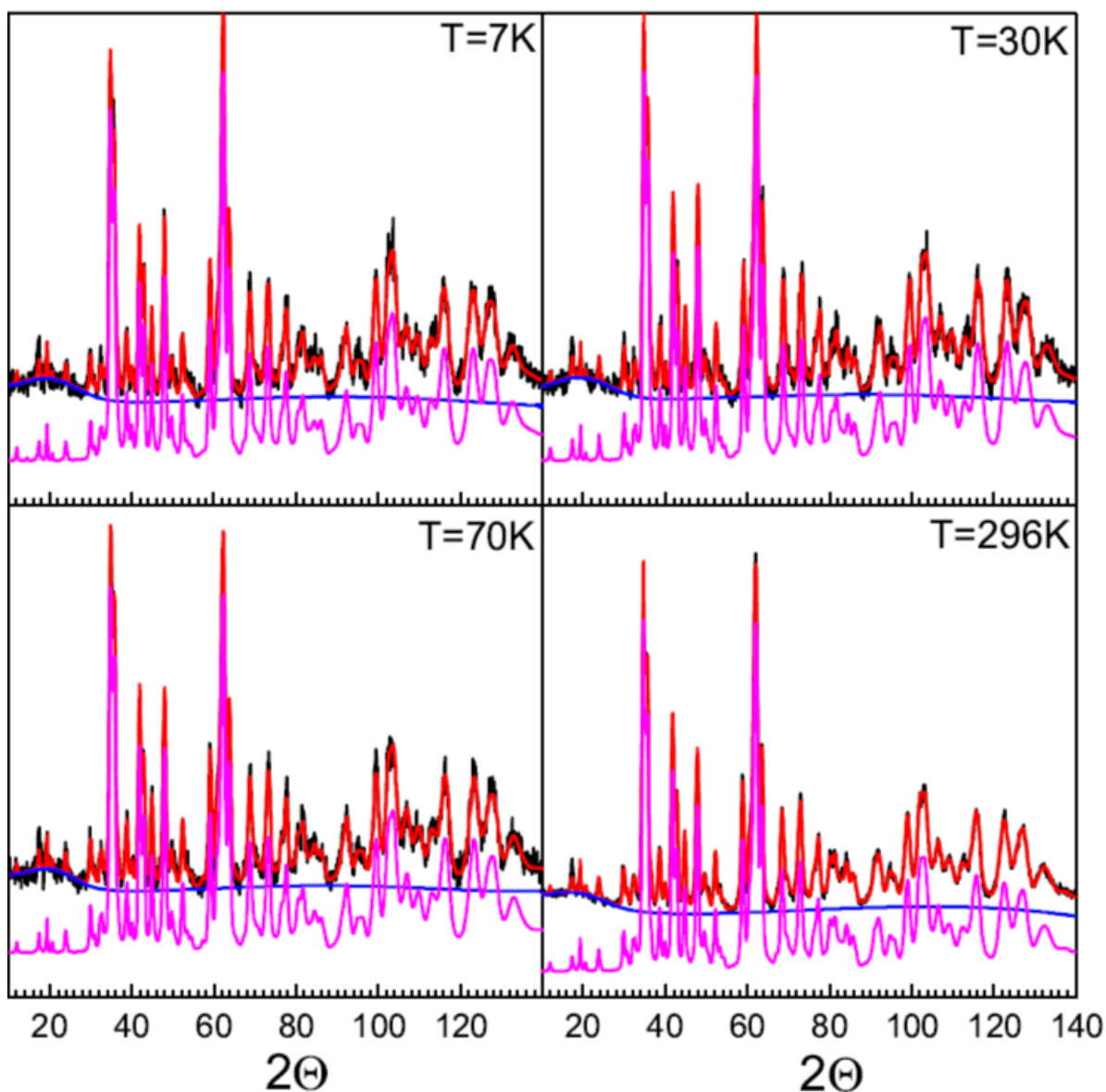


Рис.2. Спектр дифракции нейтронов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$  при различных температурах. Чёрные линии — экспериментальные. Синие линии — фоновый вклад. Линии Magneta — приближение Ритвельда. Сплошные красные линии — приближение Ритвельда плюс фоновый вклад.

В таблицах 3, 4, 5 и 6 приведены координаты атомов в кристаллической ячейке и коэффициент заполнения для каждого атома при различных температурах для порошковых образцов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$ . Кроме того, в таблице 7 приведены параметры элементарной ячейки, определённые при различных температурах. Было обнаружено, что материал кристаллизуется в пространственной группе  $\text{Pbam}$ . Анализируя данные нейтронной дифракции, полученные для образца 3 (как описано в таблице 1), мы смогли определить приблизительное распределение ионов металлов в кристаллической структуре. Позиция, обозначенная как M4, заслуживает особого внимания, поскольку в ней могут находиться трехвалентные ( $3+$ ) ионы. Поскольку ионы никеля ( $\text{Ni}$ ) существуют только в двухвалентном ( $2+$ ) состоянии, присутствие ионов  $\text{Mn}$  в этом месте означает, что некоторые из них должны иметь четырёхвалентную валентность, чтобы компенсировать

низкую валентность Ni. Анализ показывает, что Ni<sup>2+</sup> занимает около 40% мест M4, в то время как Mn<sup>4+</sup> занимает 50%, эффективно уравнивая заряды. Остальные 10% мест M4 занимают Cu<sup>2+</sup>. Расстояния между ионами металла и кислорода были определены с помощью данных нейтронной дифракции. Эти длины связей представлены в таблице 8 и визуальным образом отображены на рис.3.

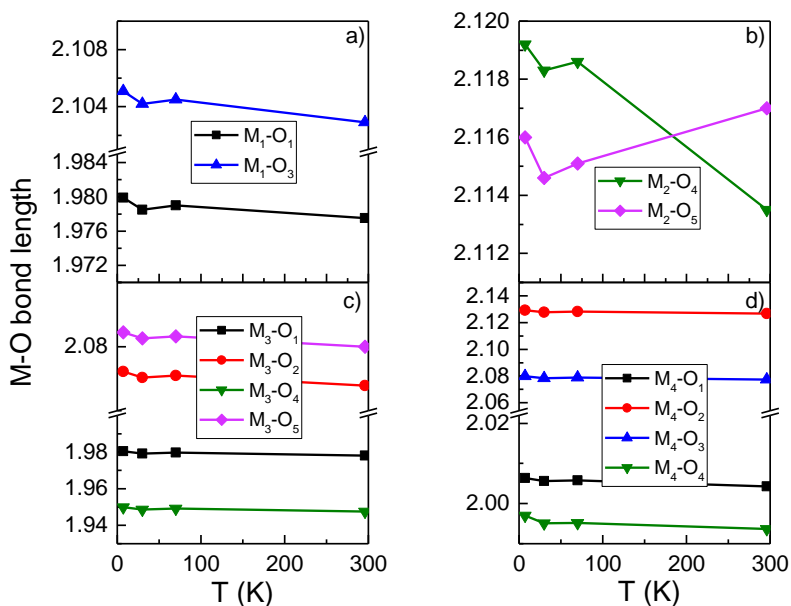


Рис.3. Длина связи между ионами металла и кислорода в Ni<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>BO<sub>5</sub>:Cu при различных температурах. а) M1-O б) M2-O в) M3-O г) M4-O

На рис.3 наглядно видно, что на межионное расстояние в положениях M2 и M4 существенно влияет температура. Это изменение оказывает заметное влияние на магнитные свойства материала, о чём будет сказано далее. Мы считаем, что такие искажения возникают из-за эффекта Яна-Теллера (JT).

Ионы Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>) и Mn<sup>3+</sup> (3d<sup>4</sup>) демонстрируют наиболее существенное локальное искажение симметрии в октаэдрическом окружении. Это происходит потому, что эти ионы, находясь в высокосимметричных октаэдрических позициях, обладают двойным вырожденным основным состоянием для орбиталей ( $x^2 - y^2$ ,  $3z^2 - r^2$ ). Это вырождение приводит к значительной нестабильности электронной решетки, как описано Канделой и др. [26]. Измерение дифракции рентгеновских лучей (XRD) проводилось с помощью дифрактометра LANSscientific FRINGE XRD-602 в диапазоне 5—140° с шагом 0,02° при длине волны Cu K $\alpha$  = 1,54 Å при комнатной температуре. Мы использовали параметры кристаллической решетки и положения атомов, полученные в результате аппроксимации данных рассеяния нейтронов, для уточнения аппроксимации дифракционной картины рентгеновских лучей. Экспериментальные данные и теоретическое описание дифракционных картин представлены на рис.4. Как видно из рис.4, расчётные положения пиков Брэгга согласуются с экспериментальными значениями.

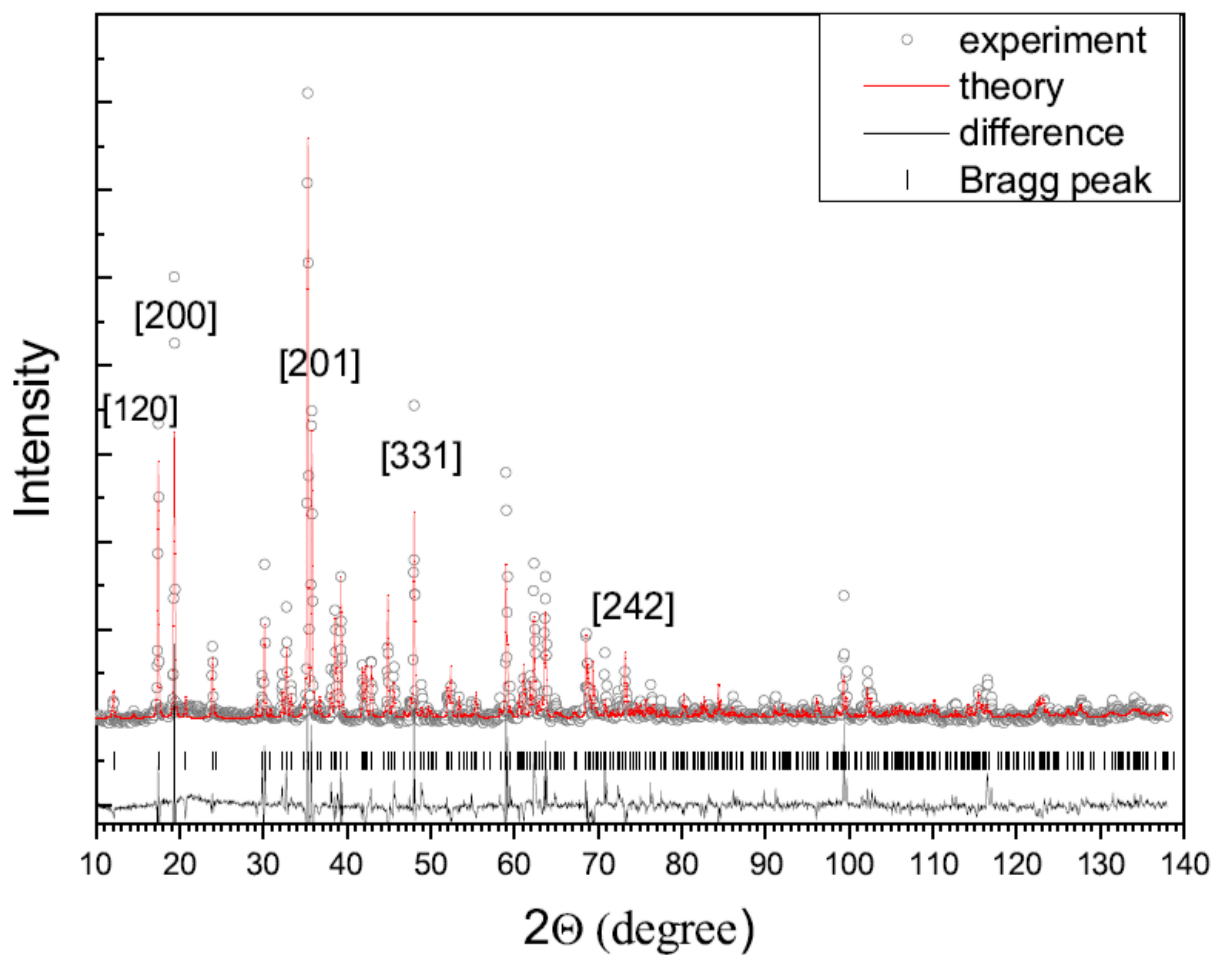


Рис.4. Рентгеновский снимок порошкового образца  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$  при комнатной температуре

Таблица 3: Координаты атомов в кристаллической ячейке и параметр заполнения позиций для  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$  порошкового образца при температуре  $T = 7 \text{ K}$ .

$T=7\text{ K}$	occup	x	y	z
Ni <sub>1</sub>	0.684(1)	1.0	0.0	0.0
Mn <sub>1</sub>	0.202(2)	1.0	0.0	0.0
Cu <sub>1</sub>	0.114(1)	1.0	0.0	0.0
Ni <sub>2</sub>	0.800(1)	0.5	0.0	0.5
Mn <sub>2</sub>	0.112(1)	0.5	0.0	0.5
Cu <sub>2</sub>	0.087(1)	0.5	0.0	0.5
Ni <sub>3</sub>	0.616(1)	0.00183(1)	0.2824(1)	0.0
Mn <sub>3</sub>	0.161(1)	0.00183(1)	0.2824(1)	0.0
Cu <sub>3</sub>	0.223(1)	0.00183(1)	0.2824(1)	0.0
Ni <sub>4</sub>	0.399(1)	0.7562(2)	0.1125(1)	0.5
Mn <sub>4</sub>	0.508(1)	0.7562(2)	0.1125(1)	0.5
Cu <sub>4</sub>	0.093(1)	0.7562(2)	0.1150(1)	0.5
B	1.0	0.7244(1)	0.3623(1)	0.5
O <sub>1</sub>	1.0	0.8959(1)	0.1416(1)	0.0
O <sub>2</sub>	1.0	0.6447(1)	0.2649(1)	0.5
O <sub>3</sub>	1.0	0.8495(1)	0.9577(1)	0.5
O <sub>4</sub>	1.0	0.618(1)	0.0843(1)	0.0
O <sub>5</sub>	1.0	0.8769(1)	0.3539(1)	0.5

### АС намагниченность

Зависимость переменной намагниченности от температуры показана на рис.5. Переменная намагниченность имеет три локальных пика с действительной и мнимой частями при  $T = 90\text{ K}$ ,  $T = 95\text{ K}$  и  $T = 150\text{ K}$ . Эти пики указывают на то, что в соединении происходит магнитный переход, скорее всего, в ферримагнитное состояние. Кроме того, наличие трёх пиков вместо одного весьма необычно, поскольку в структуре людвига можно найти несколько различных цепочек, плоскостей и ступеней, которые ведут себя несколько иначе [2].



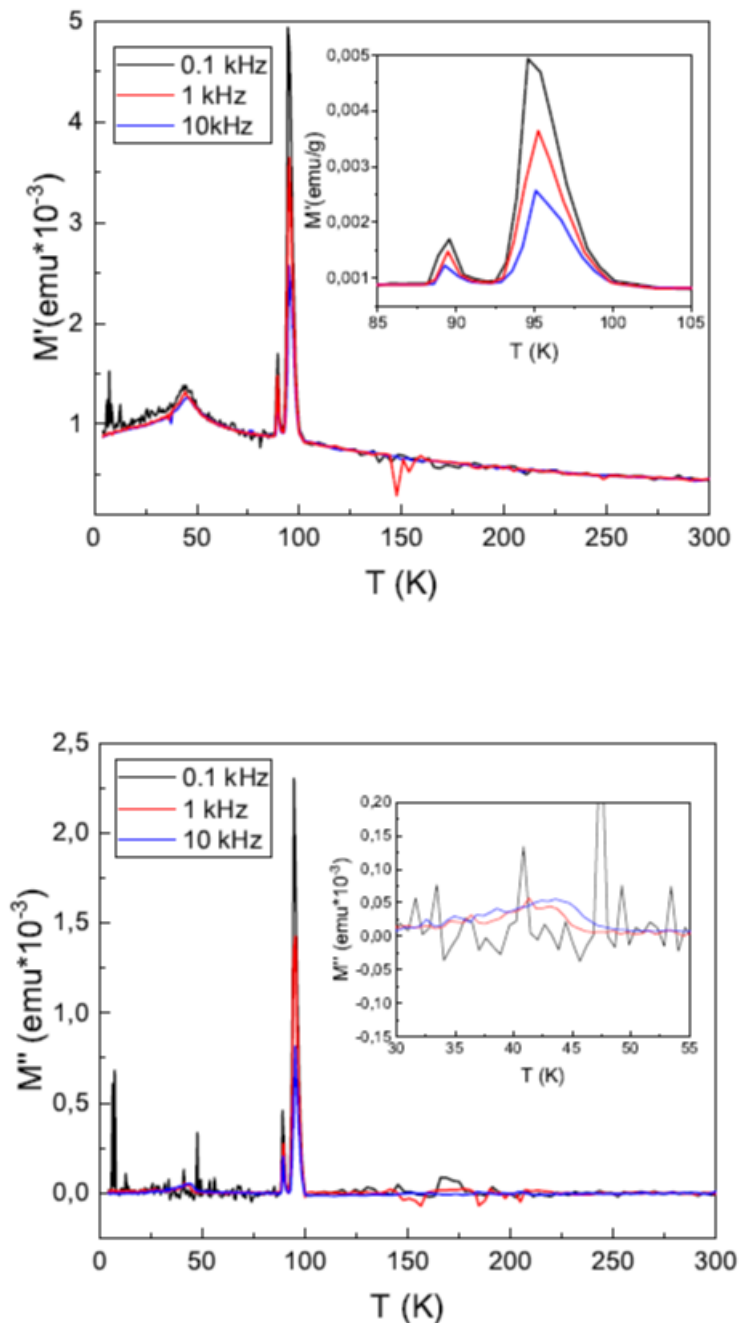


Рис.5. Измерение магнитной восприимчивости  $\text{Ni}_3\text{-xMnxVO}_5\text{:Cu}$  на переменном токе: а) действительная часть, на вставке — масштабированная версия; б) мнимая часть, на вставке — масштабированная версия.

Неоднородное поведение магнитного перехода усиливается с увеличением содержания  $\text{Ni}^{2+}$ . Энергия перехода  $\text{Ni}^{2+} 3d \rightarrow 3d$  чувствительна к структурным изменениям в локальном окружении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  [29]. Люминесцентные свойства  $\text{Ni}^{2+}$ , в том числе длина волны излучения и эффективность, зависят от состава и структуры. Были исследованы перовскиты  $\text{AELaMgTaO}_6\text{:Ni}^{2+}$  ( $\text{AE} = \text{Ba}, \text{Sr}$  или  $\text{Ca}$ ). Аналогичная ситуация наблюдалась в  $\text{Ca}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$ . Введенный  $\text{Ni}^{2+}$  антиферромагнитно связан с соседними катионами  $\text{Mn}^{4+}$ . Из-за случайного распределения  $\text{Ni}^{2+}$  в тригональных позициях релаксационное поведение сегнетоэлектрического перехода усиливается с увеличением содержания  $\text{Ni}^{2+}$ . Усиленные антиферромагнитные взаимодействия

усиливают дипольные корреляции и повышают температуру статического затвердевания  $T_f$  образцов, легированных  $Ni^{2+}$ . Кроме того, наличие ионов  $Ni$  может вызывать различные эффекты из-за взаимодействия с ионами  $Mn$  [29, 28]. В действительной и мнимой частях наблюдается локальный пик при  $T \approx 50$  К, указывающий на переход в состояние спинового стекла. Параметры Мидоша были рассчитаны с использованием следующего соотношения:

$$\Omega = \frac{T_2 - T_1}{T_2(\log \nu_2 - \log \nu_1)} \quad (1)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — пиковые температуры на частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соответственно, а значение  $\Omega = 0,0098$  является типичным значением для канонического спин-стека [30]. При расчёте производных было обнаружено ещё одно отклонение от линейного поведения намагниченности переменного тока при  $T = 150$  К (рис.6). Как видно из рис.6, первая производная переменного тока показывает множество небольших всплесков, которые могут быть связаны с упорядочением в локальной макрообласти при температурах ниже 90 К.

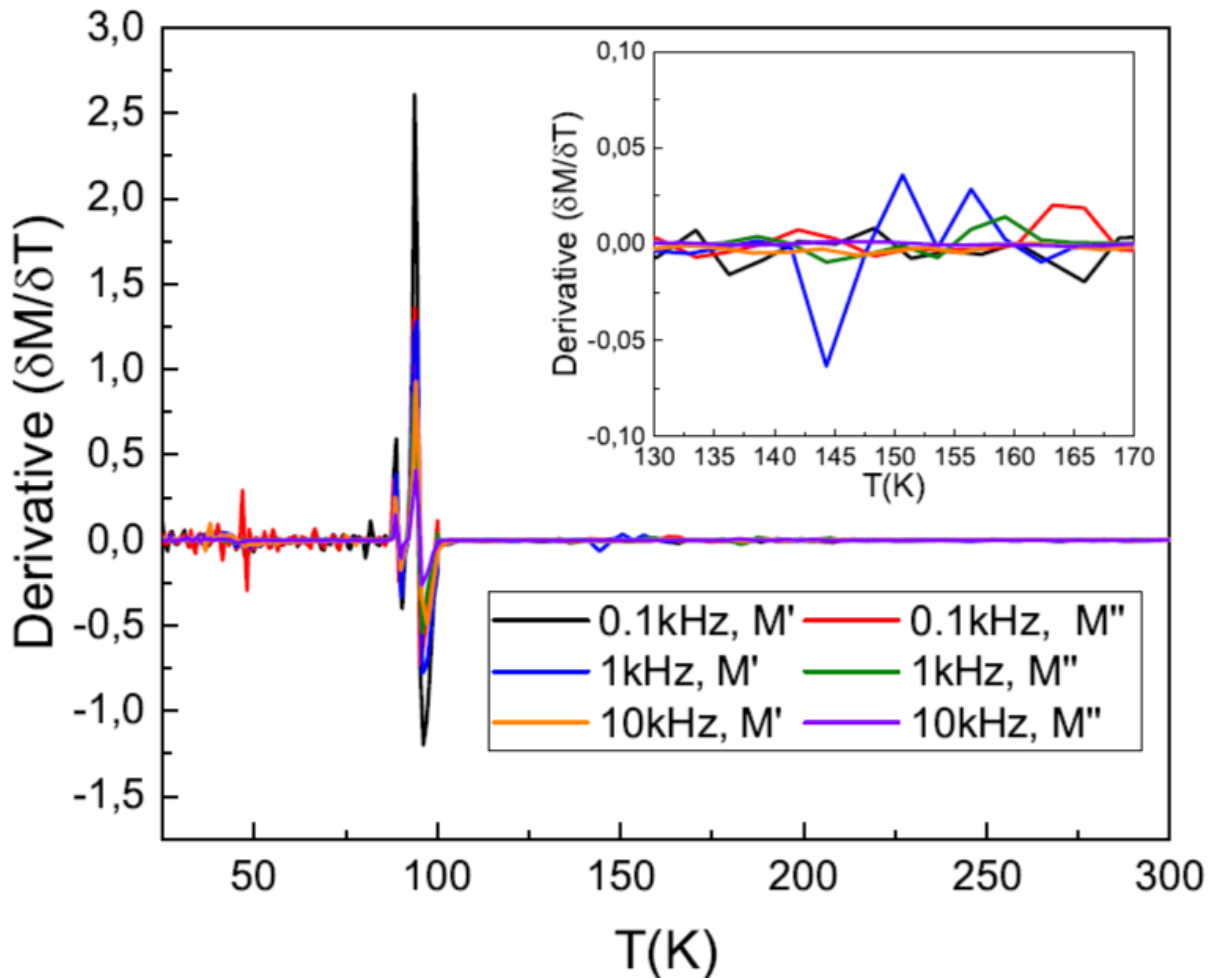


Рис.6. Первая производная линий намагничивания переменного тока для  $\text{Ni}_3\text{-xMnxVO}_5\text{:Cu}$ . Вставка — это масштабированная версия.

Таблица 4: Координаты атомов в кристаллической ячейке и параметр заполнения позиций для  $\text{Ni}_3\text{-xMnxVO}_5\text{:Cu}$  порошкового образца при температуре  $T = 30$  К.

$T=30$ К	occup	x	y	z
Ni <sub>1</sub>	0.684(1)	1.0	0.0	0.0
Mn <sub>1</sub>	0.202(2)	1.0	0.0	0.0
Cu <sub>1</sub>	0.114(1)	1.0	0.0	0.0
Ni <sub>2</sub>	0.800(1)	0.5	0.0	0.5
Mn <sub>2</sub>	0.112(1)	0.5	0.0	0.5
Cu <sub>2</sub>	0.087(1)	0.5	0.0	0.5
Ni <sub>3</sub>	0.616(1)	0.0018(1)	0.2824(1)	0.0
Mn <sub>3</sub>	0.161(1)	0.0018(1)	0.2824(1)	0.0
Cu <sub>3</sub>	0.223(1)	0.0018(1)	0.2824(1)	0.0
Ni <sub>4</sub>	0.399(1)	0.7562(2)	0.1125	0.5
Mn <sub>4</sub>	0.508(1)	0.7562(2)	0.1125	0.5
Cu <sub>4</sub>	0.093(1)	0.7562(2)	0.1125	0.5
B	1.0	0.7244(1)	0.3624(1)	0.5
O <sub>1</sub>	1.0	0.8959(1)	0.1416(1)	0.0
O <sub>2</sub>	1.0	0.6447(1)	0.265(1)	0.5
O <sub>3</sub>	1.0	0.8495(1)	0.9577(2)	0.5
O <sub>4</sub>	1.0	0.618(1)	0.0843(1)	0.0
O <sub>5</sub>	1.0	0.8769(1)	0.354(1)	-0.5

Таблица 5: Координаты атомов в кристаллической ячейке и параметр заполнения позиций для  $\text{Ni}_3\text{-xMnxVO}_5\text{:Cu}$  порошкового образца при температуре  $T = 70$  К.

$T=70$ К	occup	x	y	z
Ni <sub>1</sub>	0.684(1)	1.0	0.0	0.0
Mn <sub>1</sub>	0.202(2)	1.0	0.0	0.0
Cu <sub>1</sub>	0.114(1)	1.0	0.0	0.0
Ni <sub>2</sub>	0.800(1)	0.5	0.0	0.5
Mn <sub>2</sub>	0.112(1)	0.5	0.0	0.5
Cu <sub>2</sub>	0.087(1)	0.5	0.0	0.5
Ni <sub>3</sub>	0.616(1)	0.018(2)	0.2824(1)	0.0
Mn <sub>3</sub>	0.161(1)	0.018(2)	0.2824(1)	0.0
Cu <sub>3</sub>	0.223(1)	0.018(2)	0.2824(1)	0.0
Ni <sub>4</sub>	0.399(1)	0.7562(2)	0.1125(1)	0.5
Mn <sub>4</sub>	0.508(1)	0.7562(2)	0.1125(1)	0.5
Cu <sub>4</sub>	0.093(1)	0.7562(2)	0.1125(1)	0.5
B	1.0	0.7244(1)	0.3623(1)	0.5
O <sub>1</sub>	1.0	0.896(1)	0.1416(1)	0.0
O <sub>2</sub>	1.0	0.6447(2)	0.2649(1)	0.5
O <sub>3</sub>	1.0	0.8495(1)	0.9577(1)	0.5
O <sub>4</sub>	1.0	0.618(1)	0.084(1)	0.0
O <sub>5</sub>	1.0	0.8769(1)	0.3539(1)	-0.5

Таблица 6: Координаты атомов в кристаллической ячейке и параметр заполнения позиций для Ni<sub>3-x</sub>MnxVO<sub>5</sub>:Cu порошкового образца при температуре T = 296 К.

T=296K	occup	x	y	z
Ni <sub>1</sub>	0.684(1)	1.0	0.0	0.0
Mn <sub>1</sub>	0.202(2)	1.0	0.0	0.0
Cu <sub>1</sub>	0.114(1)	1.0	0.0	0.0
Ni <sub>2</sub>	0.800(1)	0.5	0.0	0.5
Mn <sub>2</sub>	0.112(1)	0.5	0.0	0.5
Cu <sub>2</sub>	0.087(1)	0.5	0.0	0.5
Ni <sub>3</sub>	0.616(1)	0.002(2)	0.282(1)	0.0
Mn <sub>3</sub>	0.161(1)	0.002(2)	0.282(1)	0.0
Cu <sub>3</sub>	0.223(1)	0.002(2)	0.282(1)	0.0
Ni <sub>4</sub>	0.399(1)	0.756(2)	0.112(1)	0.5
Mn <sub>4</sub>	0.508(1)	0.756(2)	0.112(1)	0.5
Cu <sub>4</sub>	0.093(1)	0.756(2)	0.112(1)	0.5
B	1.0	0.725(1)	0.362(1)	0.5
O <sub>1</sub>	1.0	0.896(1)	0.142(1)	0.0
O <sub>2</sub>	1.0	0.645(1)	0.264(1)	0.5
O <sub>3</sub>	1.0	0.850(1)	0.958(1)	0.5
O <sub>4</sub>	1.0	0.618(1)	0.084(1)	0.0
O <sub>5</sub>	1.0	0.877(1)	0.354(1)	-0.5

Таблица 7: Параметры элементарной ячейки при нескольких температурах для порошкового образца Ni<sub>3-x</sub>MnxVO<sub>5</sub>:Cu.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
7	9.19(2)	12.242(3)	3.0007(6)
30	9.183(1)	12.234(2)	3.0004(5)
70	9.185(1)	12.237(2)	3.0004(3)
296	9.177(8)	12.2283(8)	2.9984(2)

## ЭПР

ЭПР спектры были измерены на спектрометре Bruker ELEXSYS E500-CW. Он был оснащен криостатами с непрерывным потоком He и N<sub>2</sub>. Измерения проводились в X-диапазоне с частотой 9,4 ГГц. Диапазон температур составлял 4–340 К, а диапазон магнитного поля — 0–1,4 Тл.

Полученные спектры ЭПР показаны на рис.7. Линии ЭПР были аппроксимированы двумя линиями по формуле:

$$\frac{dP}{dH} = \frac{d}{dH} \left( \frac{\Delta H + \alpha(H - H_{\text{res}})}{(H - H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H + \alpha(H + H_{\text{res}})}{(H + H_{\text{res}})^2 + \Delta H^2} \right) \quad (2)$$

где  $\Delta H$  — ширина линии,  $\alpha$  — параметр асимметрии, а  $H_{res}$  — значение резонансного магнитного поля [31]. Линия ЭПР с красным символом имеет большую ширину линии и малую амплитуду. Поскольку эта линия почти такая же широкая, как и диапазон измерений, резонансное магнитное поле и его  $g$ -фактор могут быть определены только с большой погрешностью ( $\Delta g \sim 0,1$ ).

Широкие линии ЭПР связаны с обменной связью между всеми ионами в парамагнитной области. Эта линия ЭПР не наблюдается при температуре ниже 150 К, что позволяет предположить, что одна из спиновых подсистем в этом соединении упорядочена. В этой температурной области наблюдаются небольшие всплески в действительной и мнимой частях переменного тока, что указывает на упорядочение в макрообласти. Линия ЭПР с чёрными символами для параметров связана с частью спиновой системы, в которой реализуются сильные обменные взаимодействия между спинами. Параметры ЭПР (ширина линии и интенсивность) для этой линии демонстрируют несколько локальных пиков при 50 и 90 К (рис.8). Эти температуры близки к температурам перехода, полученным при измерениях намагниченности переменным током. При примерно тех же температурах в спектрах в диапазоне температур  $\sim 40$ – $90$  К появляются линии тонкой структуры (рис.7b). При понижении температуры величина обмена падает до тех пор, пока обмен не исчезнет при  $T \approx 95$  К, произойдет переход и будут видны тонкие структурные линии. Все спины в  $Ni_{3-x}Mn_xVO_5:Cu$  переходят в упорядоченное состояние в виде спинового стекла при температуре ниже 50 К, а ниже этой температуры в спектрах наблюдается только одна линия ЭПР. Изменение формы спектра соответствует изменению температуры, а наличие нескольких линий ЭПР при температуре ниже 150 К указывает на фазовое разделение на области с различными значениями обменных взаимодействий, скорее всего, между ионами Mn и Ni [29, 32, 33].

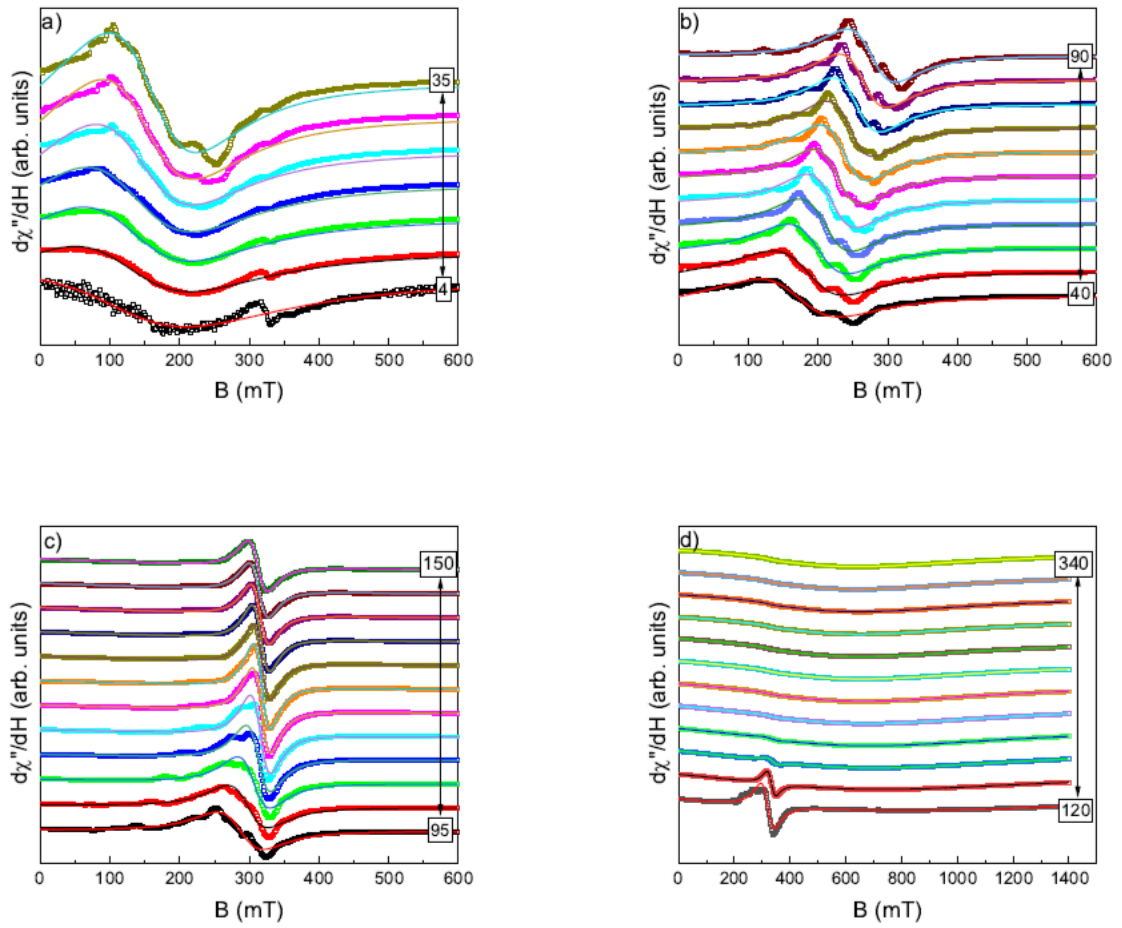


Рис.7. Спектры ЭПР  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$  и их аппроксимация при различных температурах  
 а) 4-35 К б) 40-90 К в) 95-150 К д) 120-340 К

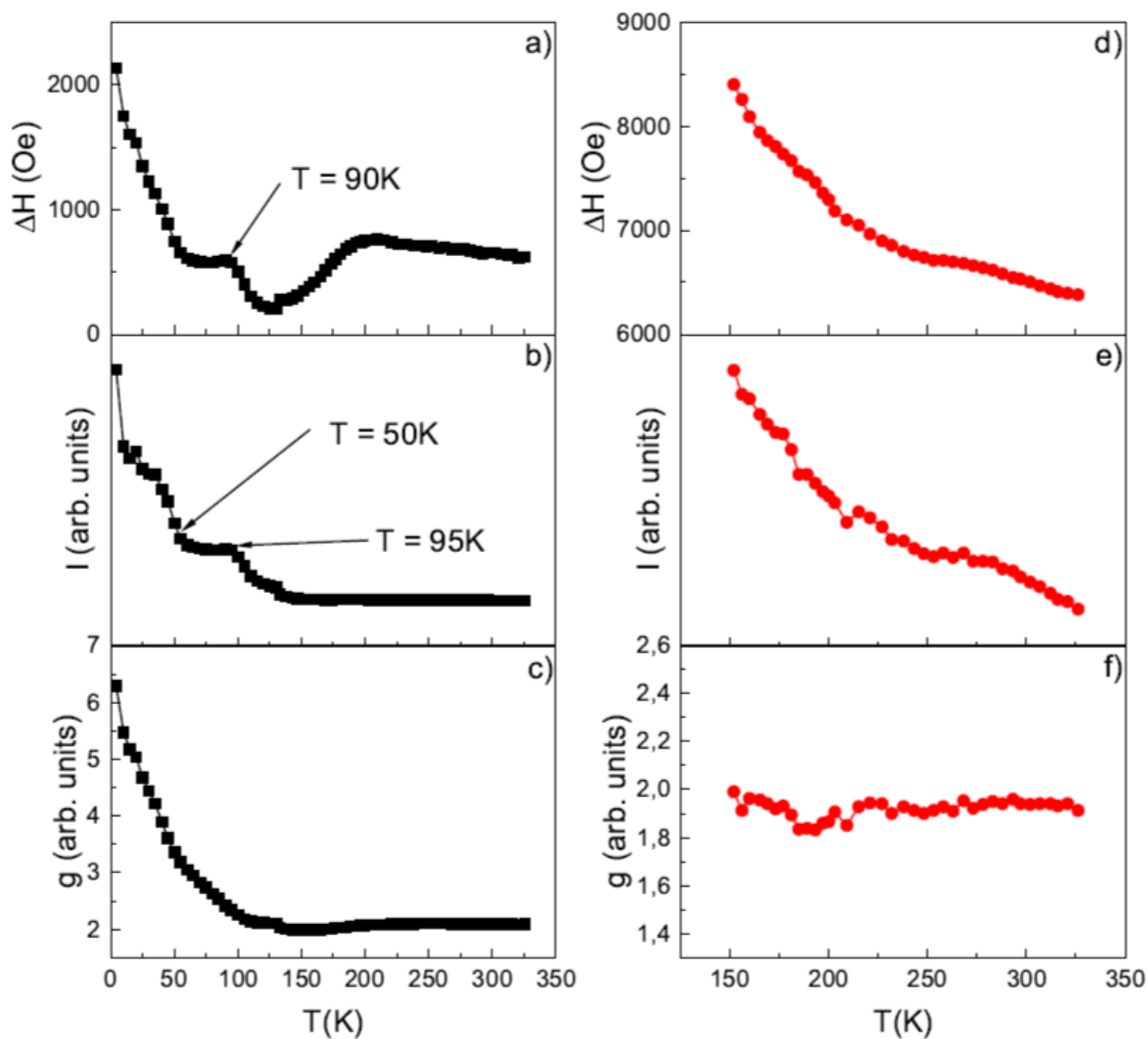


Рис.8. Аппроксимация линий ЭПР  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$ . а) и d) ширина линии, б) и е) интенсивность, с) и f) g-фактор

Кратко: В работе представлено исследование роста кристаллов  $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5:\text{Cu}$  с использованием метода раствор-расплава, а также исследование полученного соединения с помощью нейтронной дифракции, измерений магнитной восприимчивости и ЭПР. В целом людовигиты, содержащие никель, характеризуются небольшим размером кристаллов для образцов с высоким содержанием никеля из-за низкой растворимости  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Выращенные кристаллы достигают размеров до  $0,4 \times 0,4 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Измерения с помощью нейтронной дифракции показывают, что в этом соединении реализуется пространственная группа  $R\bar{3}m$ . С помощью нейтронной дифракции были определены вероятности расположения ионов металлов и длины кислородных связей при различных температурах. Измерения магнитной восприимчивости на переменном токе показывают, что при  $T = 90$  К, 95 К и 150 К, скорее всего, для макрообластей людовигита, существуют три перехода к ферримангнитному порядку. При тех же температурах линии ЭПР демонстрируют локальные пики со сглаженными ширинами и интенсивностями, что также указывает на переход. При  $T \approx 50$  К соединение переходит в состояние спин-стека, согласно исследованиям АС и ЭПР. Планируется провести более глубокое исследование

механизмов стабилизации роста людвигитов и других составов путём введения оксида CuO. В настоящее время у нас есть только экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что размеры значительно увеличиваются и что медь действительно действует как растворитель.

### **Переход в состояние спинового стекла в соединении $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$**

Блочные кристаллы  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$ , состоящие из мелких монокристаллов, были выращены методом раствор-расплава с использованием растворителя на основе  $Vi_2Mo_3O_{12}$ , разбавленного  $Na_2CO_3$ . Перед исследованиями кристаллы измельчали. Рентгеновская дифракция показала, что образец имеет пространственную группу  $R\bar{3}m$  с параметрами  $a = 9,2637(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,3030(5) \text{ \AA}$  и  $c = 3,0344(1) \text{ \AA}$ . Рентгеновская дифракция, измерения зависимости от температуры намагниченности при переменном и постоянном токе и удельной теплоёмкости были проведены на порошке  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$ . Измерения намагниченности в переменном и постоянном магнитном поле демонстрируют переход в спин-стекло при температуре около 43 К. Были определены температуры Эйнштейна и Дебая, а также вклад магнитного поля в удельную теплоёмкость. Параметры кристаллического поля для  $Co^{2+}$  были рассчитаны как  $D = 35 \text{ К}$ ,  $E = 2 \text{ К}$  на основе магнитной части удельной теплоёмкости.

### **Выращивание**

Блочные кристаллы  $Mn_{3-x}Co_xVO_5$  ( $x = 2,5$ ), состоящие из отдельных кристаллитов, были выращены методом раствор-расплава с использованием растворителя на основе  $Vi_2Mo_3O_{12}$ , разбавленного  $Na_2CO_3$ . Компоненты раствор-расплава в соотношении  $Vi_2Mo_3O_{12} : 1,06B_2O_3 : 0,7Na_2O : 0,23Mn_2O_3 : 0,23Co_2O_3 : 1,85CoO$  были расплавлены в платиновом тигле ( $V = 100 \text{ см}^3$ ) при температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Приготовленный раствор-расплав гомогенизировали при этой температуре в течение 3 часов. На этапе исследования были определены температура насыщения  $T_{sat} = 970^\circ\text{C}$  и скорость охлаждения  $dT/dt = 3^\circ\text{C}/\text{день}$ . Чтобы запустить процесс выращивания, раствор-расплав многократно гомогенизировали при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. После этого температуру в печи быстро снижали со скоростью  $dT/dt = 200^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $T_{нач} = 960^\circ\text{C}$ , а затем медленно со скоростью  $dT/dt = 3^\circ\text{C}/\text{день}$  в течение 6 дней. Через 6 дней тигель вынимали из печи и выливали раствор-расплав. Выращенные кристаллы в форме чёрных вытянутых призм были отделены от остатков раствор-расплава путём травления в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Для изучения рентгеноструктурного анализа, намагничивания при переменном и постоянном токе и удельной теплоёмкости выращенные кристаллы были измельчены в порошок.

Рентгенофлуоресцентный (РФА) анализ был проведён для пяти различных точек образца с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker S2 Ranger.

Рентгенодифракционные (РДА) измерения были проведены с помощью дифрактометра LANScientific FRINGE XRD-602 в диапазоне  $5\text{--}140^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  при длине волны  $Cu\ K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$  при комнатной температуре. Измерение намагниченности в переменном и постоянном магнитном поле и низкотемпературной удельной теплоёмкости было выполнено на квантовом устройстве PPMS-9. Намагниченность в постоянном магнитном поле измерялась в режимах охлаждения без магнитного поля (ZFC) и с магнитным полем



(FC) в диапазоне температур 5–400 К и при значении внешнего магнитного поля 1000 Э. Намагниченность переменного тока измерялась при температуре около 43 К и различных частотах от 10 до 9998 Гц. Низкотемпературная удельная теплоёмкость измерялась в отсутствие внешнего магнитного поля в диапазоне температур от 5 до 300 К.

Рентгенофлуоресцентный анализ показывает, что реальное соотношение ионов Co/Mn в элементарной ячейке равно 3/1 во всех выбранных точках образца, что соответствует исходным условиям синтеза. Рентгенограммы были аппроксимированы с помощью метода Ритвельда на установке MAUD Программное обеспечение v.2.9995 показывает, что этот образец имеет орторомбическую структуру Pbam с длиной ячейки  $a = 9,2637(6)$  Å,  $b = 12,3030(5)$  Å,  $c = 3,0344(1)$  Å. Рентгеновская дифракционная картина и аппроксимация показаны на рис.9. Кристаллографические параметры и их точность представлены в таблице 8, а длины связей металл-кислород указаны в таблице9.

Таблица 8: Кристаллографические позиции, полученные с помощью рентгеновской дифракции для  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$ . Некоторые параметры были зафиксированы во время аппроксимации (с использованием данных Crystallographic Open Database (COD)), в этих параметрах отсутствуют ошибки

Position	x	y	z
M <sub>1</sub>	-0.008(0.001)	0.277(0.003)	0.5
M <sub>2</sub>	0	0	0.5
M <sub>3</sub>	0.5	0	0
M <sub>4</sub>	0.240(0.001)	0.119(0.001)	0
V	0.238(0.005)	0.357(0.002)	0
O <sub>1</sub>	0.146(0.002)	0.959(0.001)	0
O <sub>2</sub>	0.119(0.002)	0.137(0.003)	0.5
O <sub>3</sub>	0.134(0.002)	0.348(0.001)	0
O <sub>4</sub>	0.375(0.002)	0.074(0.002)	0.5
O <sub>5</sub>	0.357(0.003)	0.290(0.002)	0

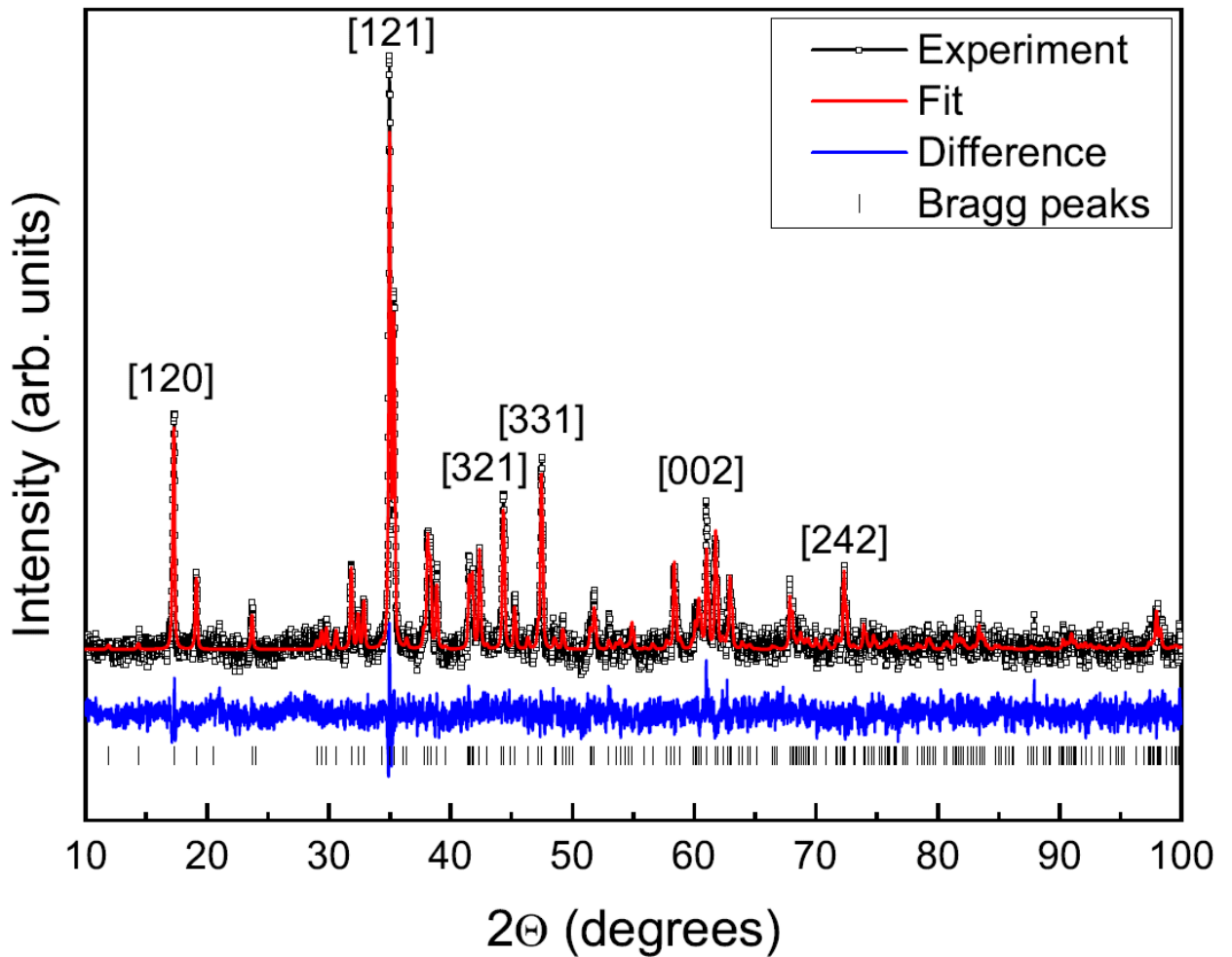


Рис.9. Рентгеновская дифракционная картина  $Mn_{0,75}Co_{2,25}BO_5$

Качество Ритвельда для  $Mn_{0,75}Co_{2,25}BO_5$   $R_{wp}(\%)$  0,560

Таблица 9: Длина связи между ионами металла и ионами кислорода

Metal ion	Oxygen ion				
$M_1$	2.0475(1) $O_2$	2.1409(1) $O_3(x2)$	2.2848(1) $O_4$	2.0982(1) $O_5(x2)$	
$M_2$	2.1289(1) $O_1(x4)$		2.1008(1) $O_2(x2)$		
$M_3$	2.1986(1) $O_3(x2)$		2.0970(1) $O_4(x4)$		
$M_4$	2.1987(1) $O_1$	1.8856(1) $O_2(x2)$	2.0232(1) $O_4(x2)$	2.4059(1) $O_5$	

Намагниченность при постоянном токе была разделена на внешнее магнитное поле и пересчитана в обратную магнитную восприимчивость (рис.10). Температура бифуркации составляет  $\sim 50$  К, где наблюдается разница в данных ZFC и FC. Магнитная восприимчивость показывает локальный пик при 43 К, указывающий на вероятный фазовый переход (см. вставку на рис.10). Линейная часть обратной восприимчивости была аппроксимирована законом Кюри-Вейсса (рис.10):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (3)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость,  $C$  — постоянная Кюри, а  $\Theta_{CW}$  — температура Кюри-Вейсса [13]. Отрицательная температура Кюри-Вейсса указывает на то, что в образце преобладают антиферромагнитные взаимодействия. Эффективный магнитный момент был рассчитан по постоянной Кюри с помощью следующего уравнения:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k \cdot C}{N_A}} \quad (4)$$

Это равно 8,72  $\mu_B$ . Все данные аппроксимации приведены в таблице 10.

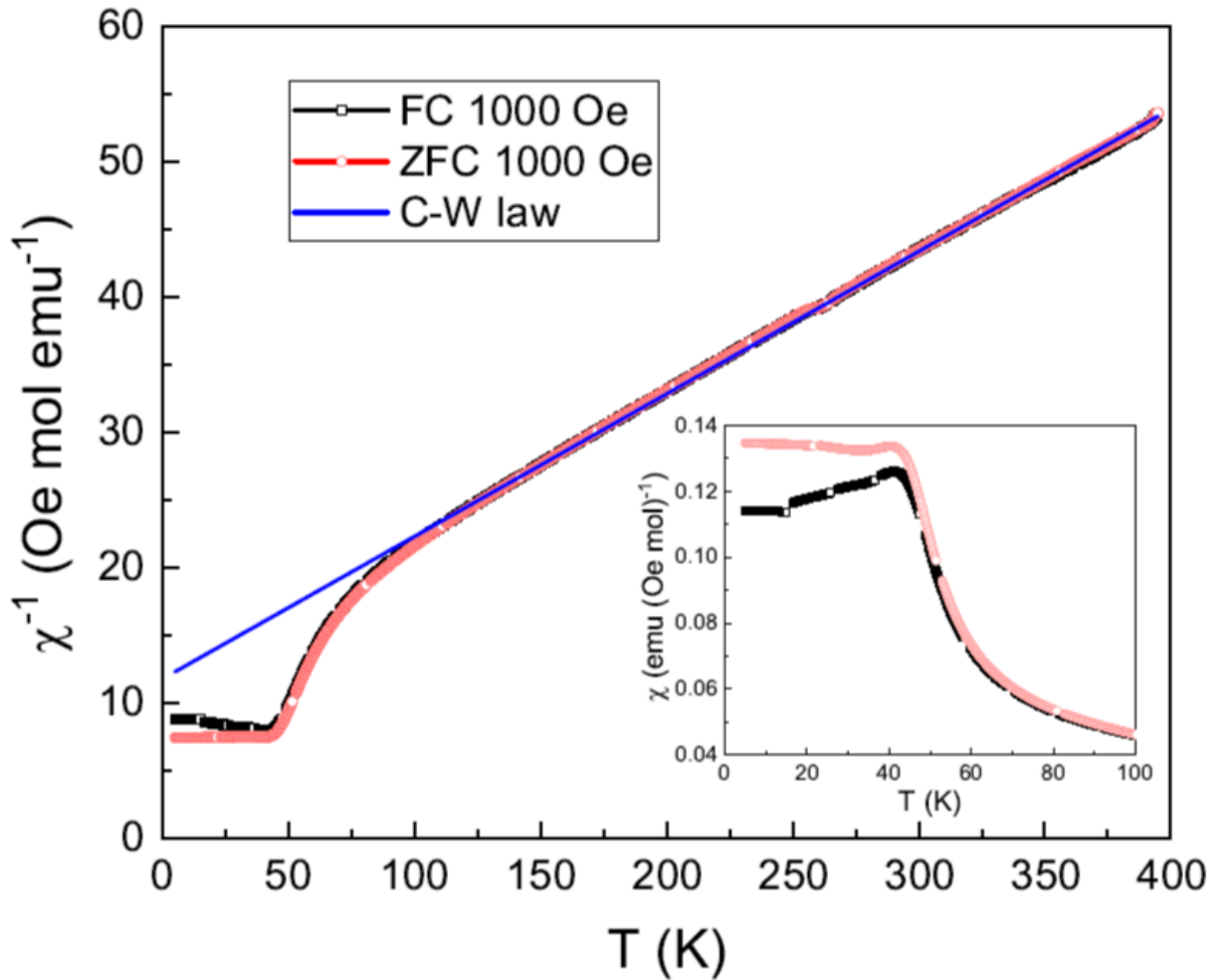


Рис.10. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Линейная (парамагнитная) часть аппроксимируется законом Кюри-Вейсса (синяя линия) для  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$ . На вставке показана увеличенная температурная зависимость магнитной восприимчивости

Таблица 10: Температура Кюри, температура Кюри-Вейсса и постоянная Кюри  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$

$T_{\text{PhT}}(K)$	$\Theta_{\text{CW}}(K)$	$C(K \cdot \text{emu}/\text{mol})$	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$
43	-112	9.5	8.72

Теоретическое значение эффективного магнитного момента было рассчитано с помощью следующего уравнения:

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{Theor}} = \sqrt{\sum [N_i \cdot g_i \cdot S_i(S_i + 1)]} \quad (5)$$

где  $g$  —  $g$ -фактор, а  $N$  — количество ионов [2]. Мы рассчитываем эффективный магнитный момент, принимая во внимание значения эффективных  $g$ -факторов для ионов кобальта и марганца в октаэдре. Эффективный  $g$ -фактор для ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдре составляет 4,33 с эффективным значением спина  $\tilde{1} = 1$ , а для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  — около 2,0 согласно [14]. Принимая во внимание ионную заселённость  $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+} = 0,75/1,25/1$  и предполагая, что  $S = 0$  для  $\text{Co}^{3+}$ , теоретический эффективный магнитный момент составляет  $\mu_{\text{eff}} = 8,551$  мкБ, что немного меньше экспериментального значения. При измерениях на переменном токе локальные пики наблюдаются как в действительной, так и в мнимой частях (рис.11). Расположение пиков меняется в зависимости от частоты, что позволяет рассчитать параметр Мидоша [15] по уравнению (1). Рассчитанный параметр Мидоша равен 0,017, что типично для спин-стекольных систем [16]. Таким образом, можно сказать, что переход в спин-стекольное состояние происходит при  $T_{\text{PhT}} = 43$  К. Спин-стекольное состояние в соединении  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$  обусловлено наличием двухвалентных ионов марганца со спином  $S = 5/2$ , двухвалентный кобальт со спином  $S = 3/2$  и трёхвалентный кобальт со спином  $S = 0$ , распределённые по четырём кристаллографически неэквивалентным позициям. Трёхвалентный кобальт преимущественно занимает позицию М4, в то время как остальные ионы кобальта и марганца, вероятно, неравномерно распределены по позициям М2, М2 и М3, что способствует образованию спин-стекольного состояния.

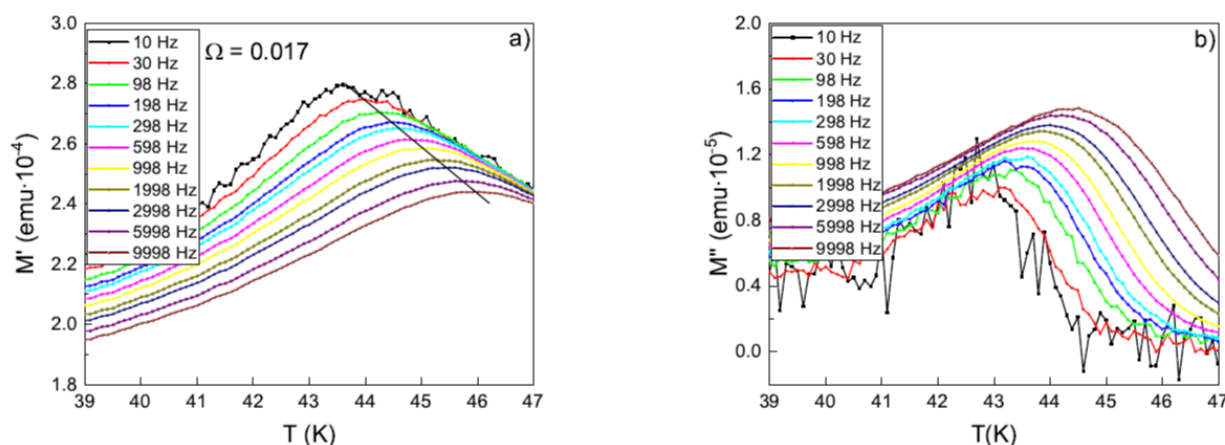


Рис.11. Реальная (а) и мнимая (б) части переменного тока для  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$ . Параметр Мидоша  $\Omega = 0,017$  типичен для систем со спиновым стеклом

Зависимость удельной теплоёмкости от температуры показана на рис.12. Удельная теплоёмкость (решёточная часть) была аппроксимирована как сумма вкладов акустических (Дебая) и оптических (Эйнштейна) фононов:

$$C = \alpha_D C_D + \sum_i \alpha_{E_i} C_{E_i} \quad (6)$$

где  $C_D$  — удельная теплоёмкость Дебая, а  $C_E$  — удельная теплоёмкость Эйнштейна. Удельную теплоёмкость можно рассчитать следующим образом

$$C_D = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (7)$$

$$C_E = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (8)$$

где  $\Theta_D$  — температура Дебая,  $\Theta_E$  — температура Эйнштейна, а  $R$  — универсальная газовая постоянная [13]. Приближение для кристаллической части показано на рис. 13, а параметры подгонки перечислены в таблице 11. Магнитный вклад рассчитывается как разница между экспериментальными данными и приближением для кристаллической части и показывает локальный пик при 11 К. Магнитная часть удельной теплоёмкости может быть описана расщеплением энергетических уровней из-за октаэдрического кристаллического поля и была аппроксимирована с помощью параметров кристаллического поля  $D$  и  $E$  [14] для ионов  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  по формуле [17]:

$$C(T, H) = \int_0^{2\pi} \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right)}{kT^2 \left( \sum_{k=1}^m \exp\left(\frac{-\varepsilon_k}{kT}\right) \right)} \sin\theta d\theta \quad (9)$$

где  $\varepsilon$ -параметры - собственные значения гамильтониана:

$$H = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (10)$$

Для описания магнитного вклада в удельную теплоёмкость использовалось расщепление кристаллического поля для двухвалентных ионов кобальта в кислородном октаэдре, поскольку кристаллическое поле от двухвалентных ионов марганца влияет только при температурах ниже 5 К. Наилучшее приближение было получено при параметрах кристаллического поля для  $Co^{2+}$   $D = 35$  К и  $E = 2$  К. Приближение для магнитной части удельной теплоёмкости показано на рис. 13 красной линией. Дополнительный небольшой локальный пик был обнаружен при  $T = 43$  К, что является температурой перехода в спин-стекло, установленной в ходе исследований намагниченности при переменном и постоянном токе. Он был аппроксимирован кривой Лоренца с шириной линии 20 К, показанной чёрной линией на рис. 13. Наличие этого пика в магнитном вкладе в удельную теплоёмкость вблизи перехода в спин-стекло согласуется с научной литературой (см., например, [18]). Небольшие пики при температурах около 60 К Магнитный вклад в удельную теплоёмкость может быть связан со структурным переходом при этой температуре. Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении температурной зависимости удельной теплоёмкости шпинели  $FeCr_2O_4$  [19].

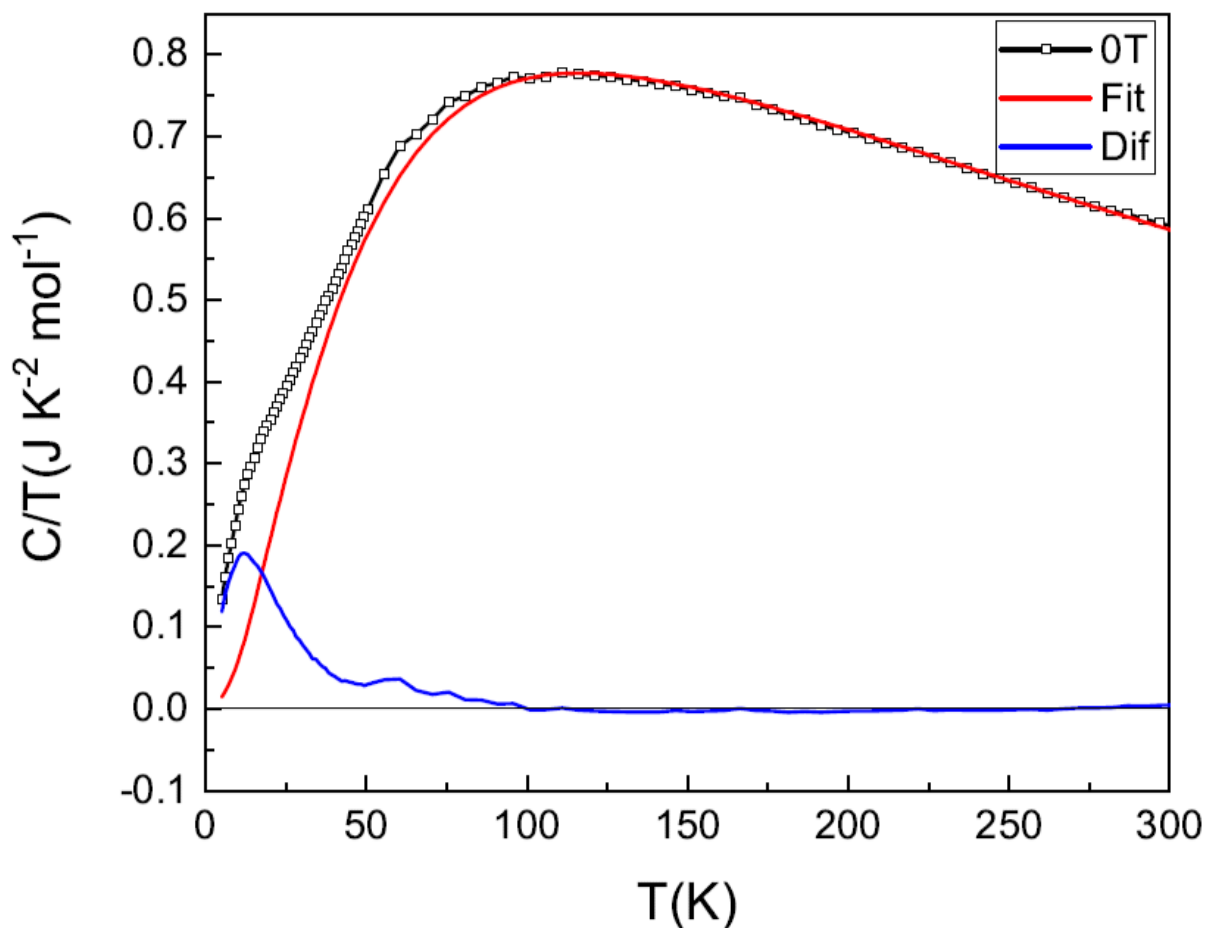


Рис.12. Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$  при 0 К, её решёточное приближение с учётом вклада акустических и оптических фононов (красная линия) и вклад магнитного поля в удельную теплоёмкость как разница между экспериментом и приближением (синяя линия).

Таблица 11: Температуры Дебая и Эйнштейна и соотношение их вкладов.

	$\Theta$ (K)	$\alpha$
Debye	150	1
Einstein	228	2
	417	3
	855	3

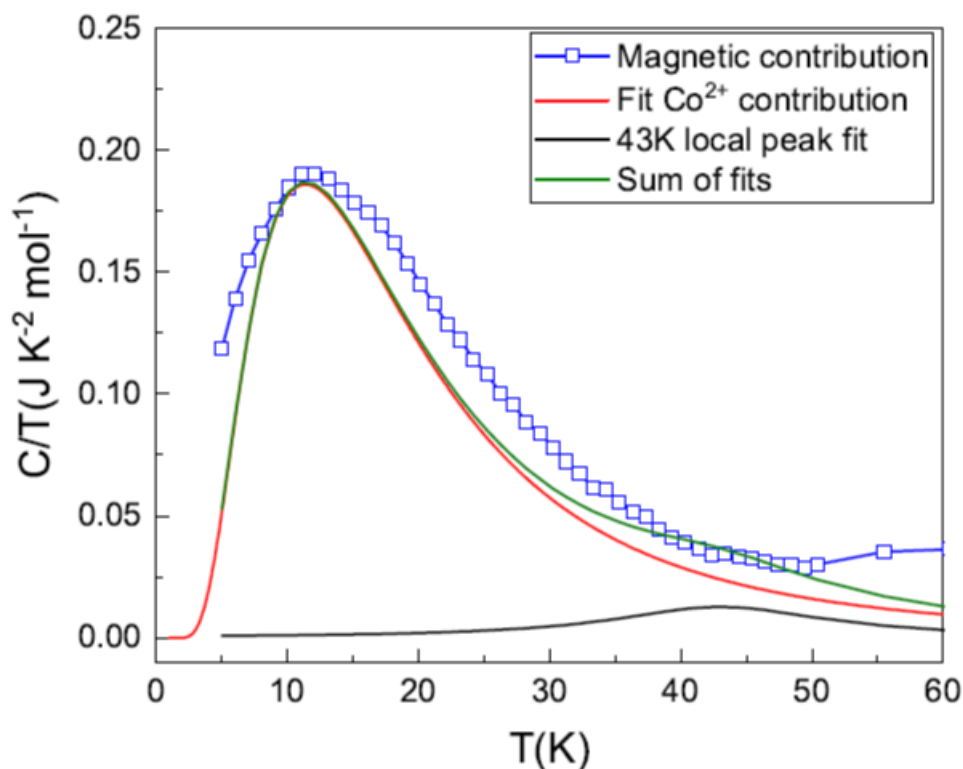


Рис.13. Рассчитанный магнитный вклад в удельную теплоёмкость  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$  при значении внешнего магнитного поля 0 Тл (синие квадраты). Красная линия — вклад ионов  $\text{Co}^{2+}$ , чёрная линия — приближение локального пика при  $T = 43$  К, а зелёная линия — сумма двух приближений.

#### Удельная теплоёмкость

**Удельная теплоёмкость** при высоких температурах была измерена в диапазоне температур 300÷520 К без внешнего магнитного поля с помощью калориметра SETARAM C80. Измерение удельной теплоёмкости при высоких температурах показано на рис.14. Температура, при которой удельная теплоёмкость достигает максимума, совпадает с температурой спинового перехода для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [4]. 3.2.

#### Коэффициент Зеебека

Эффект Зеебека был измерен на самодельном устройстве в диапазоне температур 300÷573 К как при нагревании, так и при охлаждении образца с температурным градиентом  $\Delta T = 30$  К. Сопротивление также было измерено при тех же температурах с помощью того же оборудования. Температурная зависимость коэффициента Зеебека показана на рис.15. Значение коэффициента Зеебека увеличивалось с ростом температуры, достигнув максимума 0,217 мВ/К при 358 К, а затем постепенно снизилось до 0,128 мВ/К при 294 К (рис.15). При нагревании и охлаждении образца наблюдается небольшая разница между значениями. Существует как минимум две возможные причины резкого изменения коэффициента Зеебека при температуре около 358 К. Первая причина может быть связана с изменением спинового состояния. В этом случае можно было бы ожидать, что коэффициент Зеебека изменится при приложении магнитного поля [7]. Однако в наших

экспериментах, в которых коэффициент Зеебека измерялся в магнитном поле, значение константы Зеебека почти не изменилось. Вторая причина, наиболее вероятная в нашем случае, — это структурный переход, как в людовигите  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [4]. Как будет показано ниже, спектр ЭПР также претерпевает аналогичные изменения при этой температуре. Следует отметить, что изменение при 358 К также наблюдается в температурной зависимости удельной теплоёмкости (см. рис.14). При этой температуре

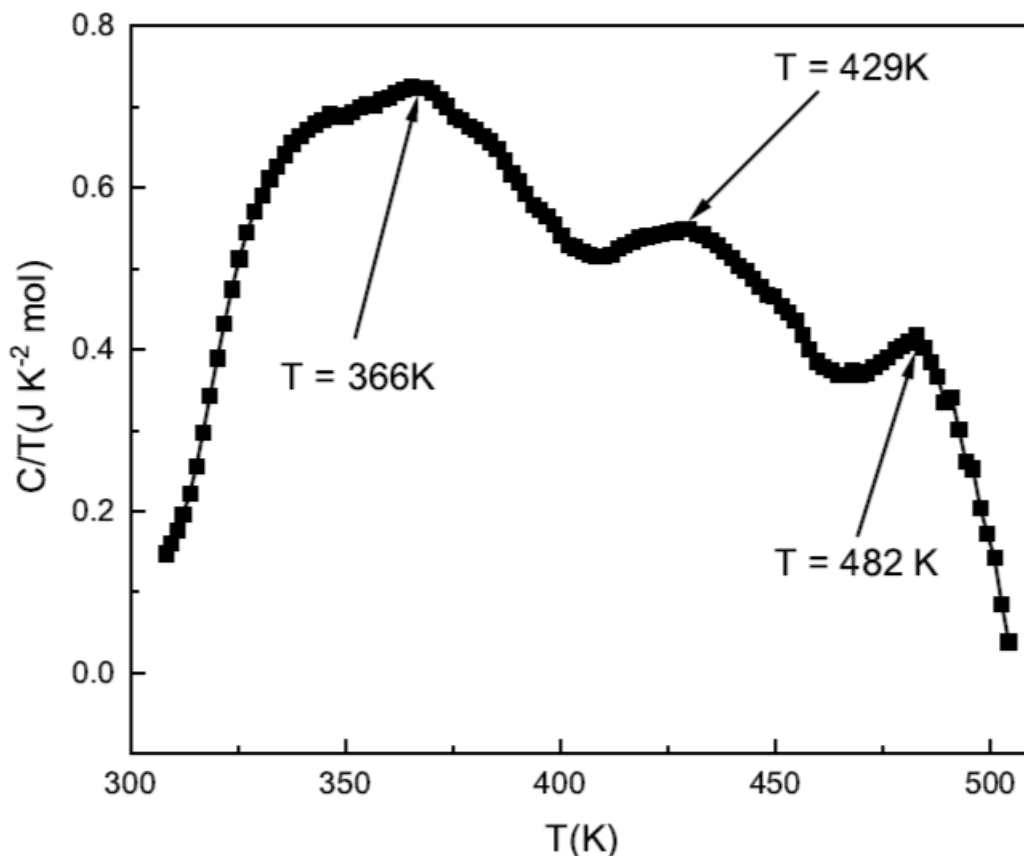


Рис.14. Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{VO}_5$ .

температурная зависимость сопротивления также была изменена, что свидетельствует об изменении диэлектрических свойств на полупроводниковые (см. вставку на рис.15).



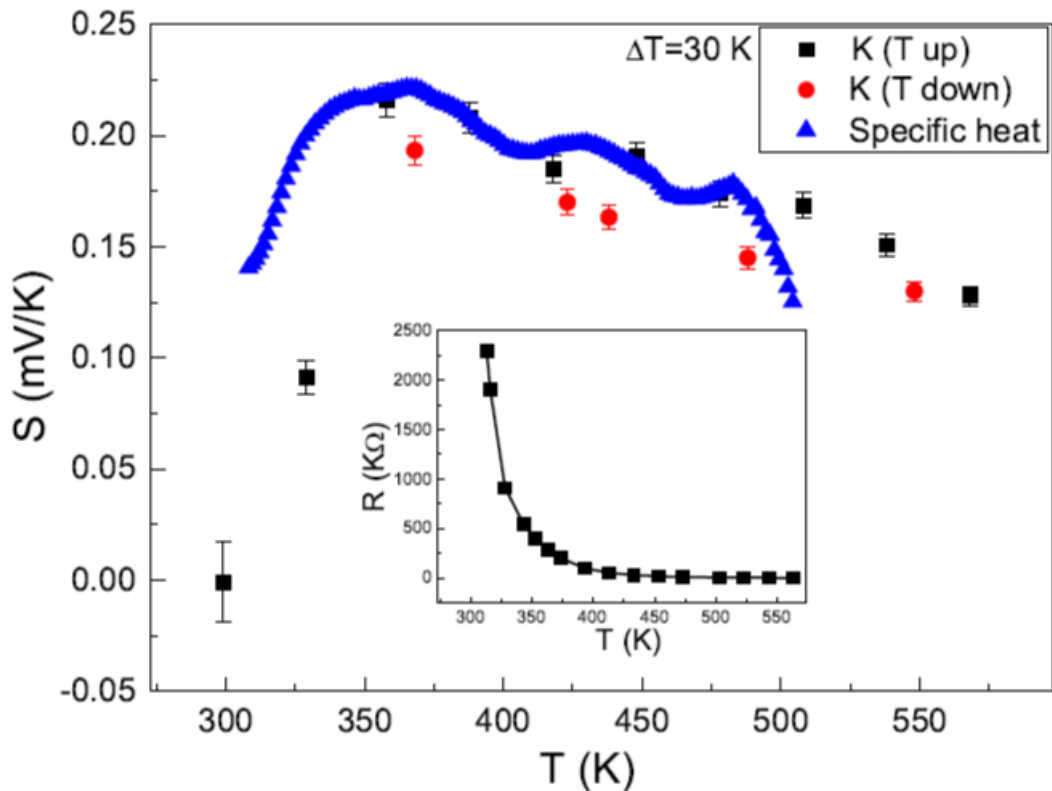


Рис.15. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и сопротивления (вставка). Чёрная линия — пересчитанная высокотемпературная удельная теплоёмкость  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$ . Градиент температуры между двумя поверхностями образца составлял 30 К.

Температурная зависимость проводимости показана на рис.16. Ширина запрещённой зоны была рассчитана на основе приблизительных параметров с использованием формулы для модели малых поляронных скачков.

$$\sigma \propto \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (11)$$

где  $A$  — константа,  $\Delta E$  — ширина запрещённой зоны, а  $k_B$  — постоянная Больцмана. Ширина запрещённой зоны составляет 0,56(2) эВ. Линейная аппроксимация зависимости  $\ln(T/\rho)$  от  $1/T$  показана на рис.26.

3.4. ЭПР Высокотемпературные спектры ЭПР были измерены на спектрометре Varian E12 в X-диапазоне (9,36 ГГц) в диапазоне температур 294÷395 К. В спектре магнитного резонанса наблюдается несколько линий (рис.17). Полученные высокотемпературные линии ЭПР были аппроксимированы формулой

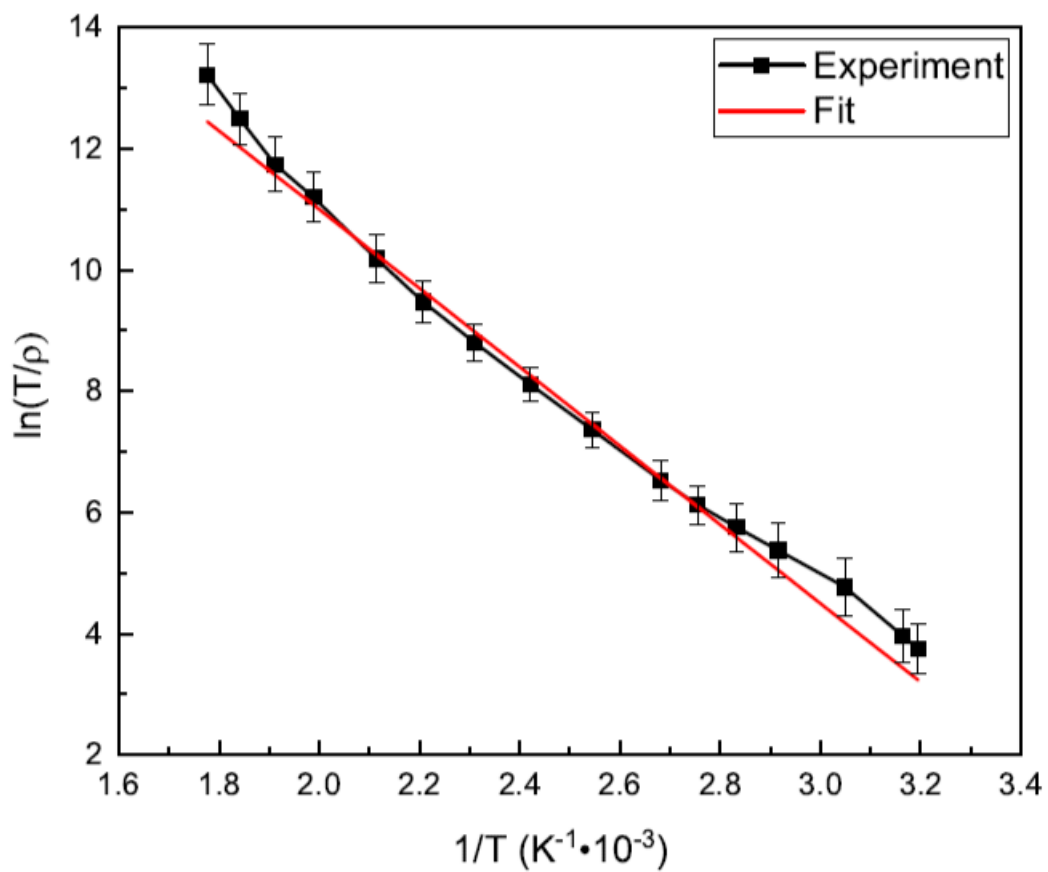


Рис.16. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{Mn}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{BO}_5$  и линейная аппроксимация (красная линия)

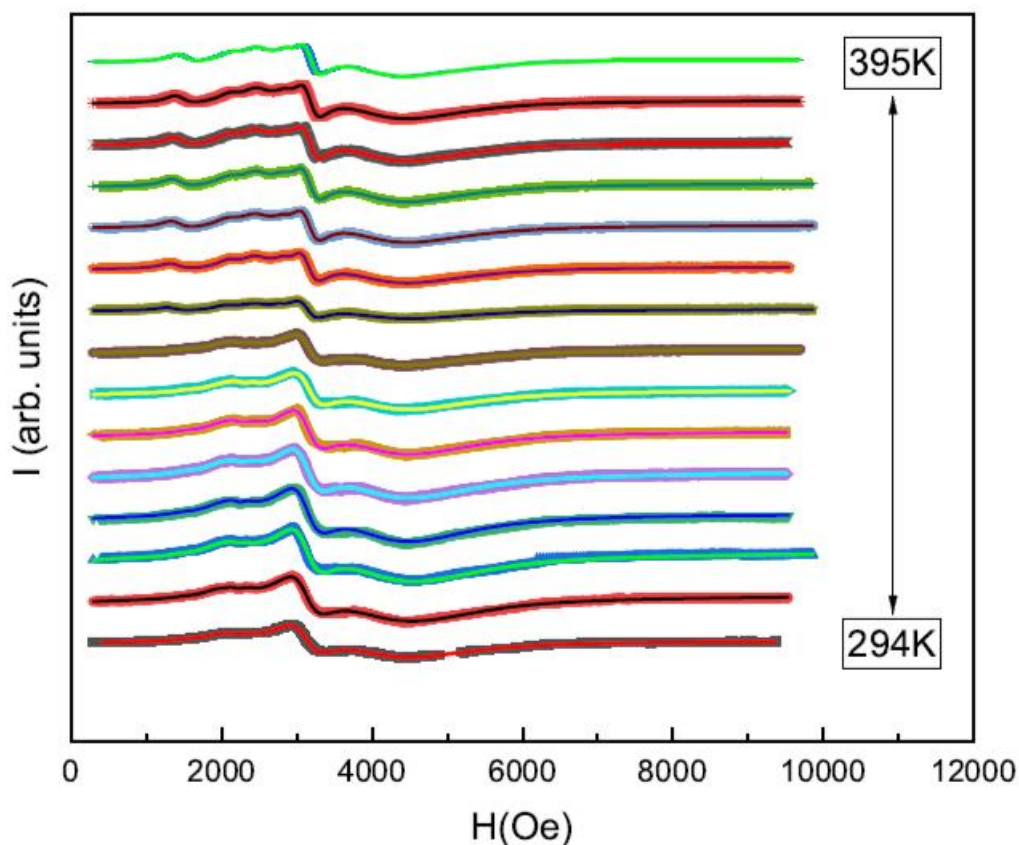


Рис.17. Спектры ЭПР  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$ . Экспериментальные данные и фит (линия)

где  $H_{res}$  — положение резонансной линии,  $\Delta H$  — ширина линии, а  $\alpha$  — параметр асимметрии [8]. Экспериментальные данные и аппроксимация линий ЭПР показаны на рис.17. Для аппроксимации спектра использовались шесть линий ЭПР. Были получены параметры аппроксимации: ширина линии (рис.18),  $g$ -фактор (рис.19) и интенсивность (рис.20). Как видно из этих рисунков, ширина линии 6 в несколько раз больше, чем ширина остальных линий. Мы предполагаем, что линия 6 наблюдается в областях, где ионы  $Mn$  связаны обменными взаимодействиями, в то время как линии 1-5 относятся к линиям тонкой структуры ЭПР. Следует отметить, что ширина скин-слоя намного больше, чем размер частиц порошка соединения при всех изученных температурах, поэтому влияние скин-слоя на результаты измерений ЭПР незначительно.

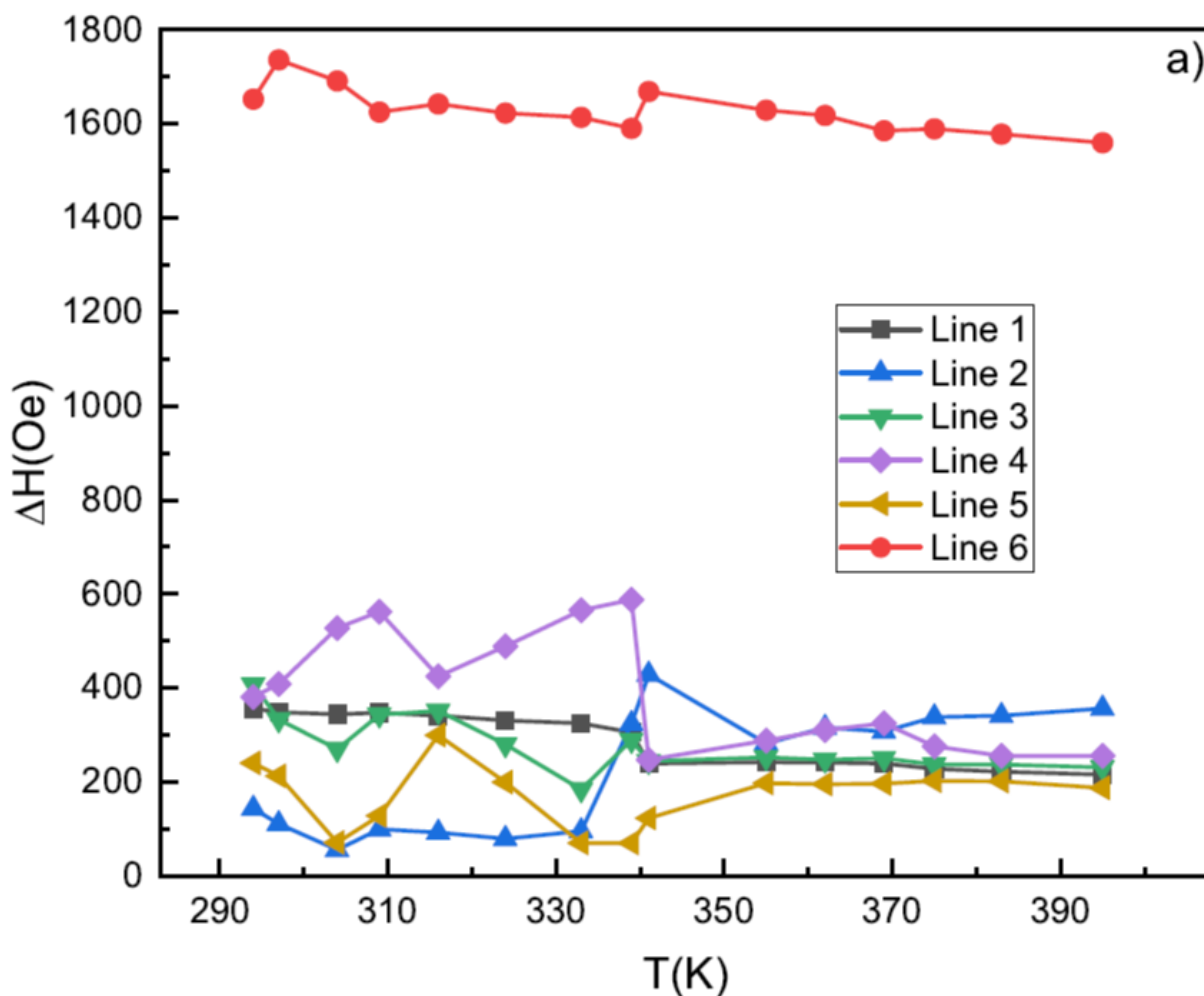


Рис.18. Температурные зависимости ширины линий ЭПР для  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$

Параметры ЭПР изменялись во всех температурных диапазонах, но наиболее значительное изменение наблюдалось при температуре около  $T \approx 340$  К. Полученные значения резонансного поля были проанализированы для определения параметров кристаллического поля D и E для  $Mn^{2+}$ . С помощью спинового гамильтониана [9]:

$D = 0,062$  К и  $E = 0,02$  К с  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$  были получены при температуре  $\sim 290$  К. Поскольку положение резонанса меняется с ростом температуры, параметры кристаллического поля также меняются. При температуре  $\sim 390$  К параметры составляют  $D = 0,064$  К и  $E = 0,02$  К. Эти

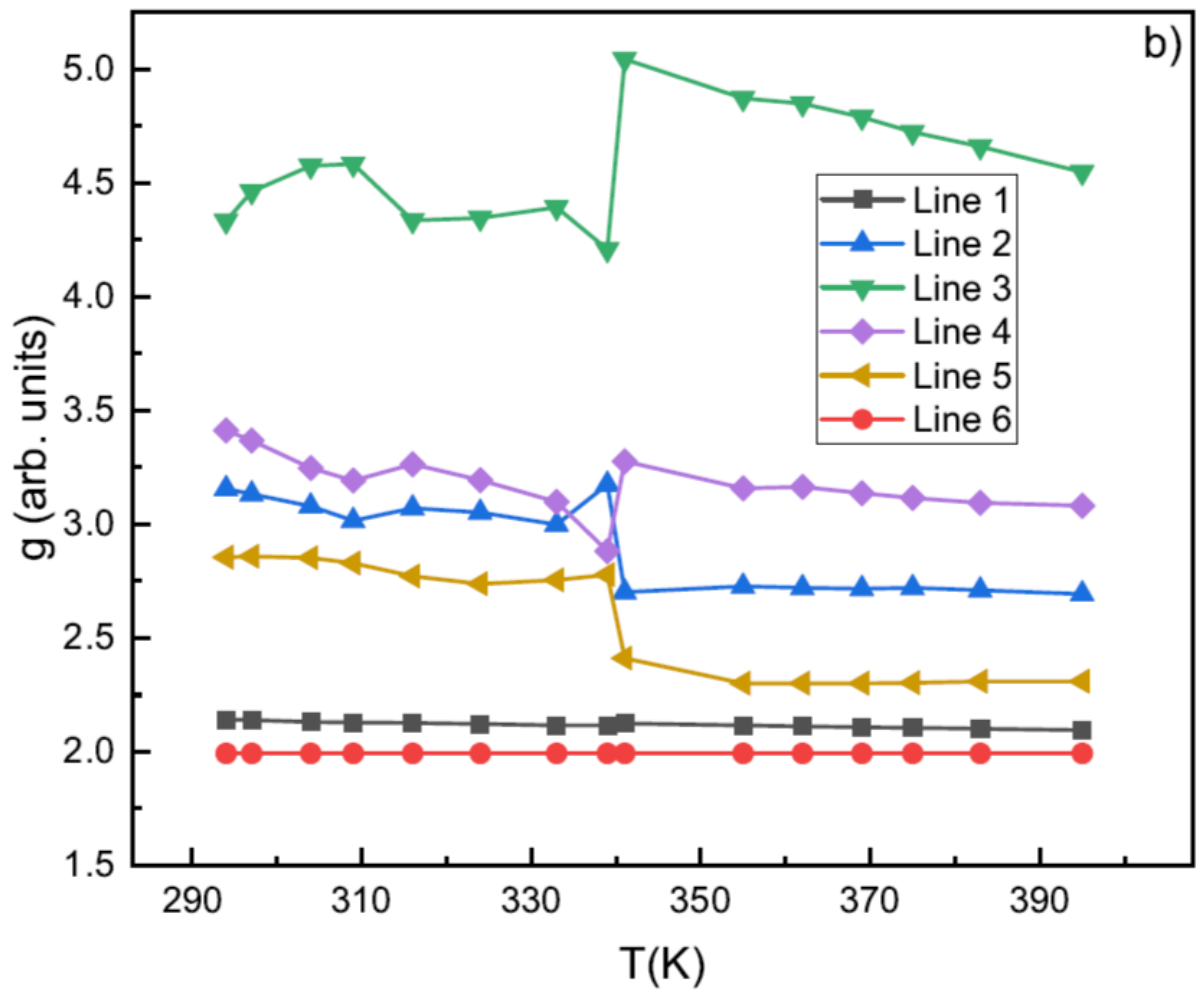


Рис.19. Температурные зависимости g-факторов линий ЭПР для  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$

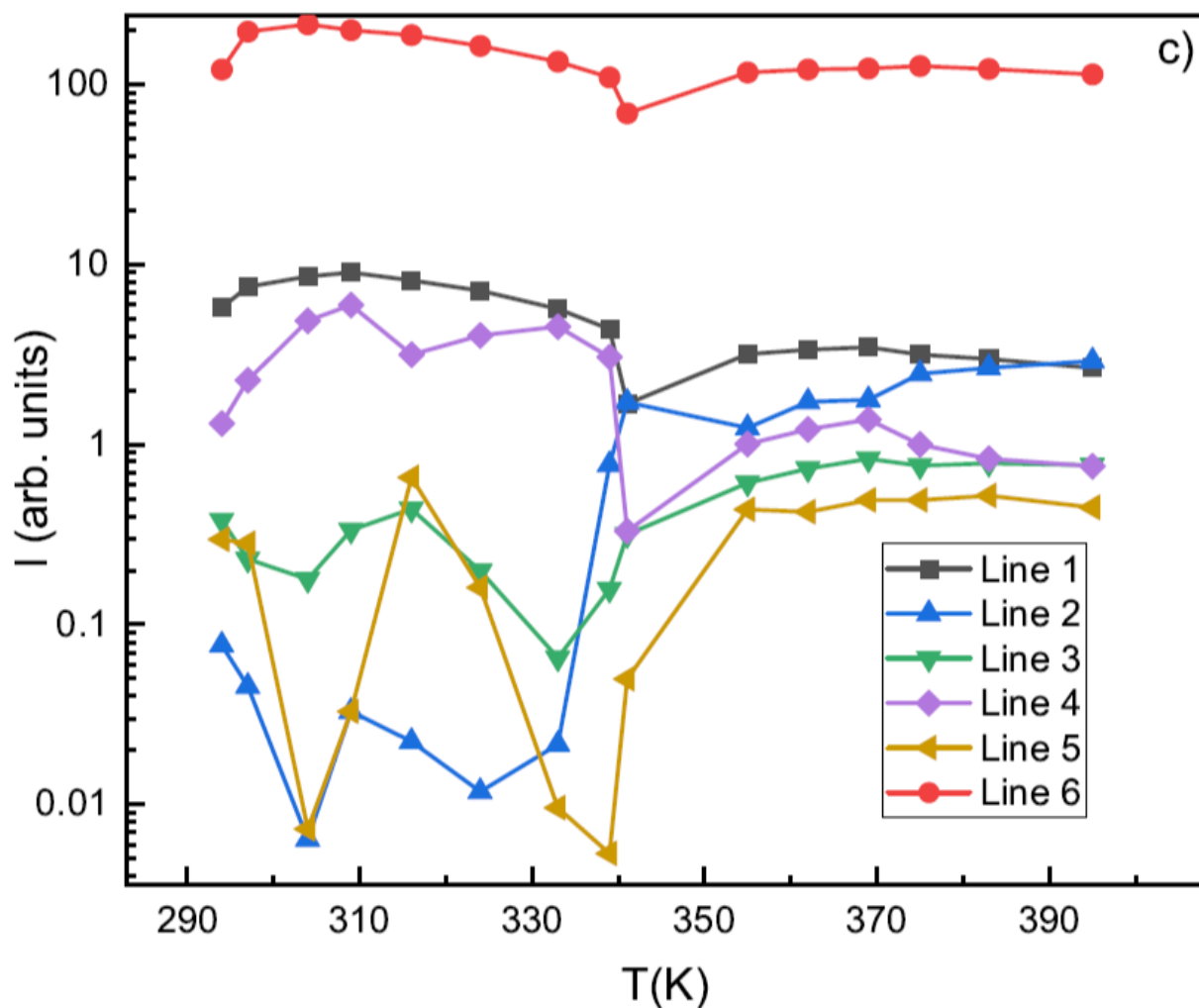


Рис.20. Температурные зависимости интенсивности ЭПР для  $Mn_{0,75}Co_{2,25}VO_5$

Значения близки к тем, что были получены в исследованиях для ионов Mn. Согласно [10], параметр  $D$  имеет значение  $0,0553 \text{ см}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$  для  $Mn^{2+}$  в октаэдрических кластерах  $(MnO_6)_{10-}$  в  $MnCO_3$ . Однако, согласно [11], параметр кристаллического поля  $Zn_{1-x}Mn_x$  для тех же ионов Mn составляет  $D = 236,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  при той же температуре.

#### Установка для измерения магнитострикции.

Была разработана и собрана установка, позволяющая измерять расширение материала при температурном или магнитном воздействии на него. Данный метод помимо прочего является инструментом поиска и локализации фазовых переходов 2 рода: скачкообразное изменение коэффициента теплового расширения является характерным признаком наличия фазового перехода.

#### Методы измерения

Для измерения изменения геометрических размеров монокристаллов под действием приложенного магнитного поля используется мостовая схема измерения механического напряжения. В основе измерений лежит эффект изменения электросопротивления при приложении механического напряжения. При воздействии магнитного поля на материал меняется его геометрический размер, при этом кристалл будучи жестко закрепленным к тензодатчику вызывает его растяжение, вследствие чего происходит изменение электросопротивления датчика, что регистрируется путем изменения падения напряжения в соответствующем плече моста. Для компенсации теплового расширения/сжатия материала так же используется второй тензорезистор P3 находящийся при той же температуре что и измеряемый, но не подвергающийся воздействию магнитного поля. В то же время, подобная конструкция позволяет измерить и коэффициент теплового расширения путем изменения деформации измерительного плеча моста при постоянном магнитном поле. Таким образом, можно получить данные сразу о тепловом и магнитном вкладе в расширение-сжатие материала. Применение переменного (подстроечного) резистора R12 позволяет отсечь постоянный вклад в растяжение измеряемого материала путем компенсации разбалансировки моста.

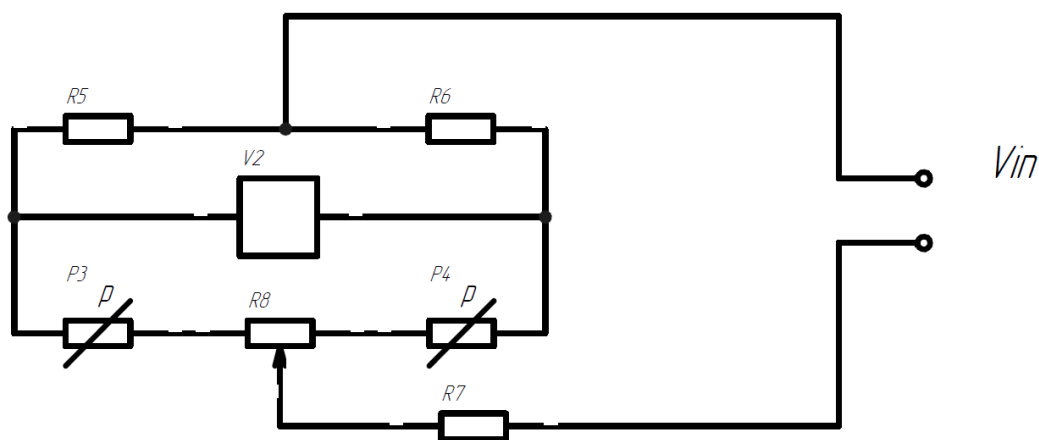


Рис.21. Принципиальная электрическая схема установки по измерению расширения материалов.  $V_{in}$  – вход для подачи питания. V2 – аналоговый выход (напряжение). R5, R6 – постоянные резисторы. P3 – измерительный тензорезистор. P4 – компенсационный тензорезистор. R8 – подстроечный резистор. R7 – ограничительный резистор.

С помощью осциллографа было выяснено, что пульсации от выпрямительных источников напряжения полностью не компенсируются. Для борьбы с влиянием пульсаций от сети переменного тока была предпринята попытка модифицировать установку и добавить конденсатор емкостью 3.3 мкФ на вход, что несколько снизило пульсации выходного сигнала, но не сгладило их окончательно.

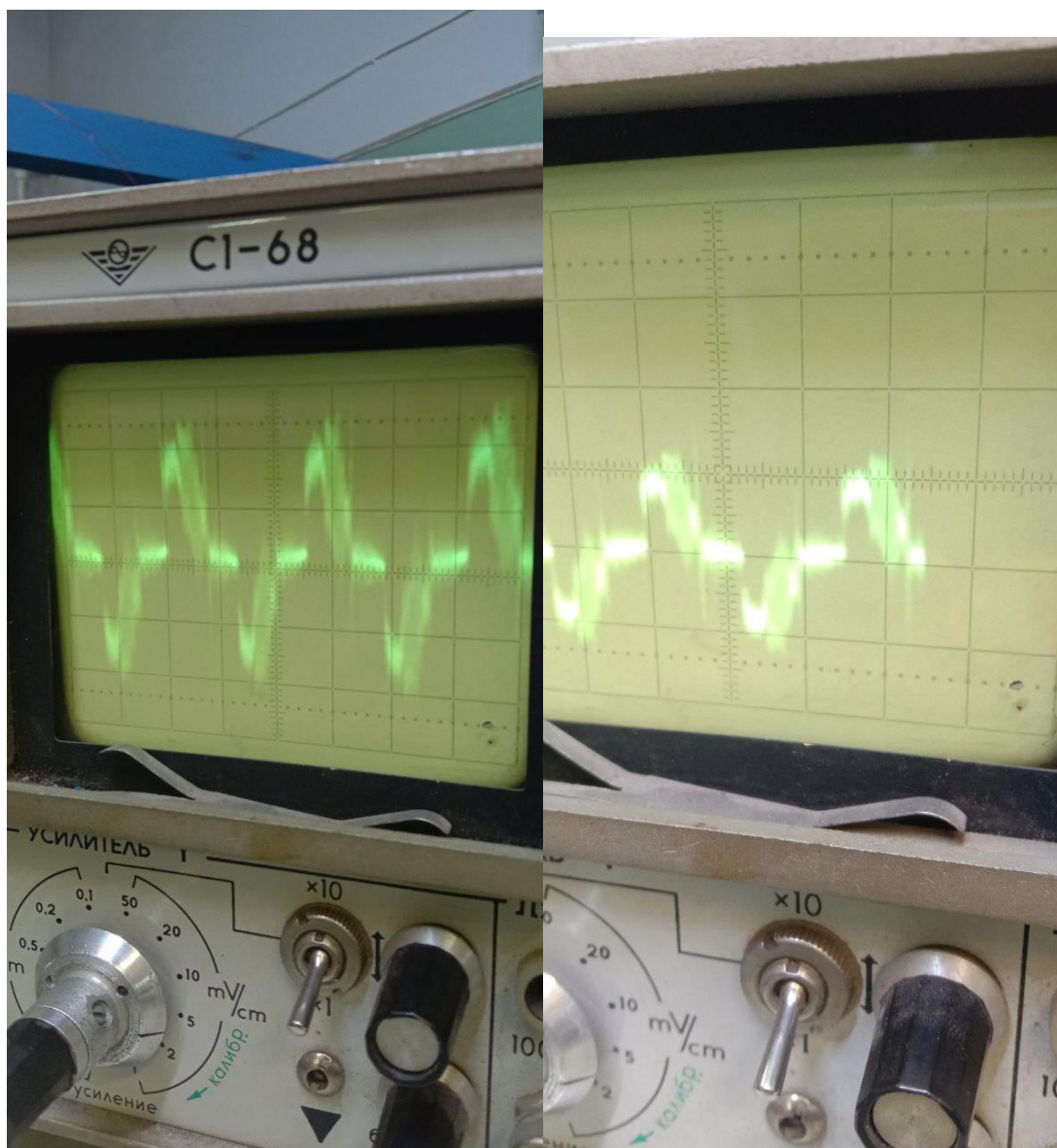


Рис.22. Фото осциллограммы пульсаций до и после применения RC фильтра. Амплитуда пульсаций до применения фильтра  $V_{П}=8$  мВ, после  $V_{П}'=4$  мВ.

Для полного погашения пульсаций с целью проведения высокоточных измерений было принято решение использовать химический источник напряжения с высокой ёмкостью. Хорошими вариантами в данном случае являются щелочные батареи, литий-ионные и свинцово-кислотные аккумуляторы, имеющие достаточно высокую емкость. При этом последние два варианта помимо высокой емкости одного элемента так же обладают важным преимуществом в виде возможности перезарядки и повторного использования. Для точной компенсации разряда источников питания при измерениях необходимо помимо разности потенциалов на плечах моста измерять так же записывать значения входного напряжения. Стоит отметить, что если разность напряжений на выходе аккумуляторов в начале и в конце измерений мала при достаточно большом значении сигнала, то в таком случае, можно пренебречь разрядом аккумуляторов. Схема доработанной установки видна на рис.23. При этом для подключения сетевых блоков питания при измерениях, когда можно пренебречь пульсациями (амплитуда пульсаций



пренебрежимо мала по сравнению с величиной полезного сигнала) было решено оставить конденсатор на входе.

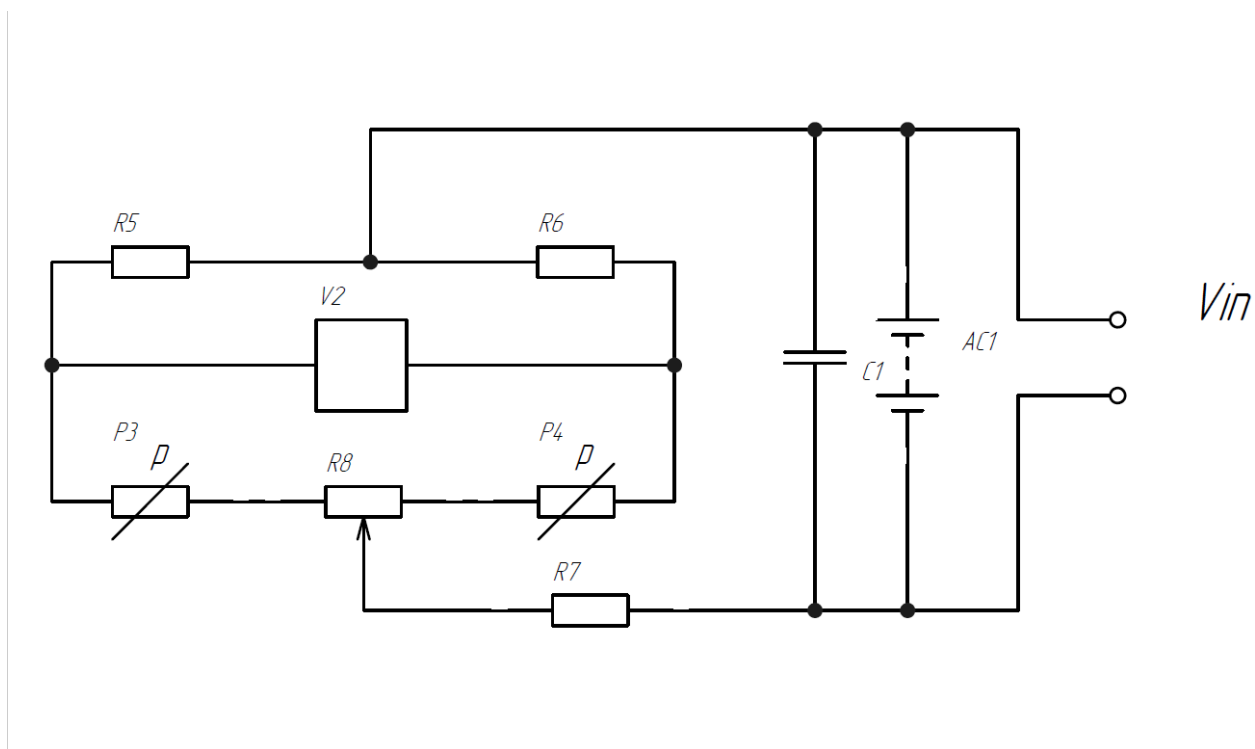


Рис.23. Принципиальная электрическая схема доработанной установки по измерению расширения материалов.

Так как пульсации имеют синфазный периодический характер, что видно на осциллограмме, данную помеху можно подавить путем применения дифференциального усилителя. Схему можно увидеть на рис. 24.

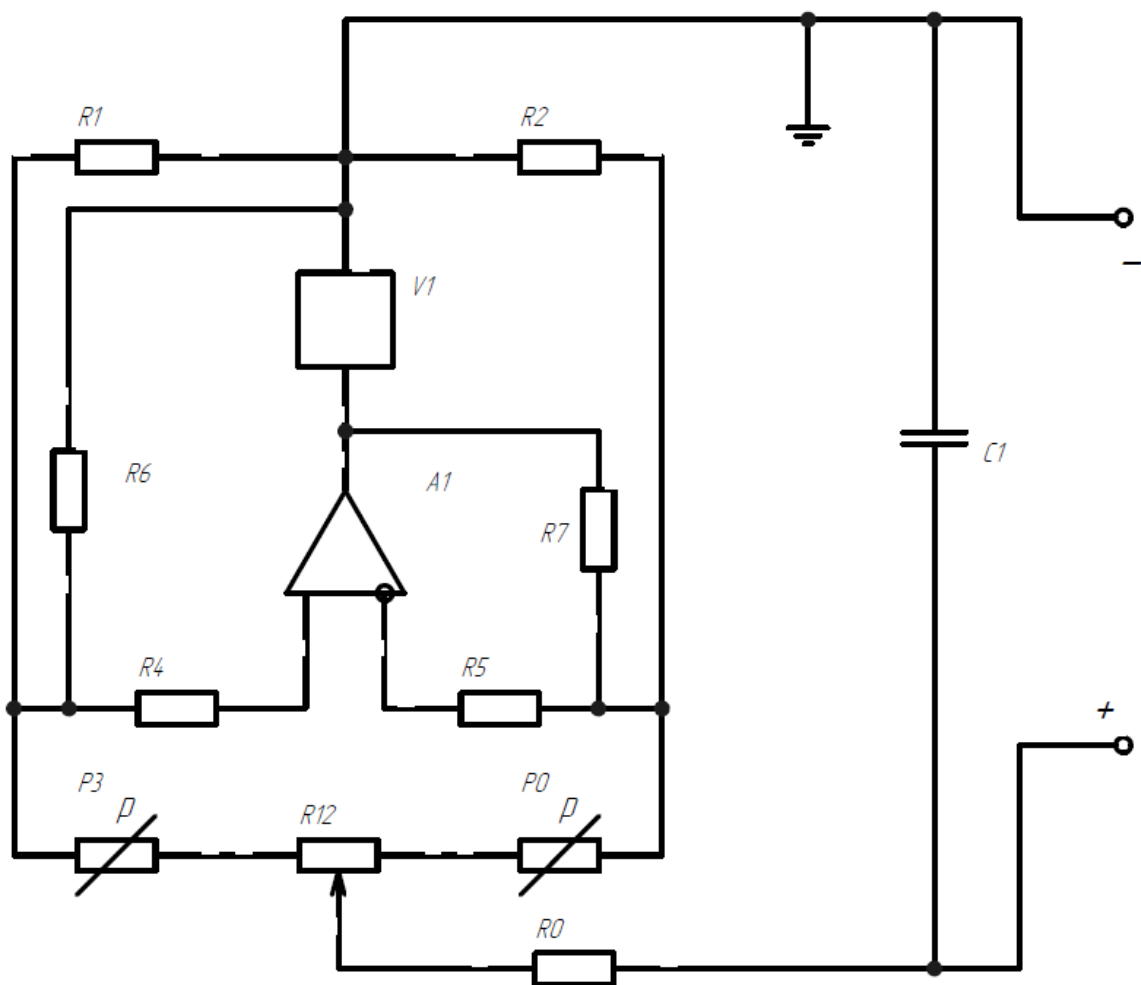


Рис.24. Принципиальная электрическая схема установки по измерению расширения материалов с дифференциальным усилителем. Выходным сигналом является напряжение на V1.

С целью проверки данной гипотезы было проведено математическое моделирование мостовой схемы на рис.25 с применением дифференциального усилителя. Для упрощения модели было принято, что напряжение питания имеет форму, описываемую формулой

$$V_{in} = V_{DC} + V_A \sin(2\pi f t) \quad (12)$$

Где  $V_{in}$  – напряжение питания  $V_{DC}$  – постоянный вклад,  $V_a$  – амплитуда пульсаций,  $f$  – частота пульсаций. В реальной системе  $f = 50$  Гц,  $V_{DC} = 12$  В,  $V_A = 8$  мВ (на осциллограмме).

Для моделирования был выбран программный пакет Matlab с расширением Simulink и библиотекой Simscape Electrical. Дифференциальные уравнения решались обратным методом Эйлера. Сопротивление модели измерительного тензорезистора линейно изменялось от 120 до 121 Ом. Результат симуляции виден на рис.26, где

отчетливо видно, что амплитуда помехи осталась постоянной в то время как разность сигнала усилилась в  $R_4/R_7$  раз.

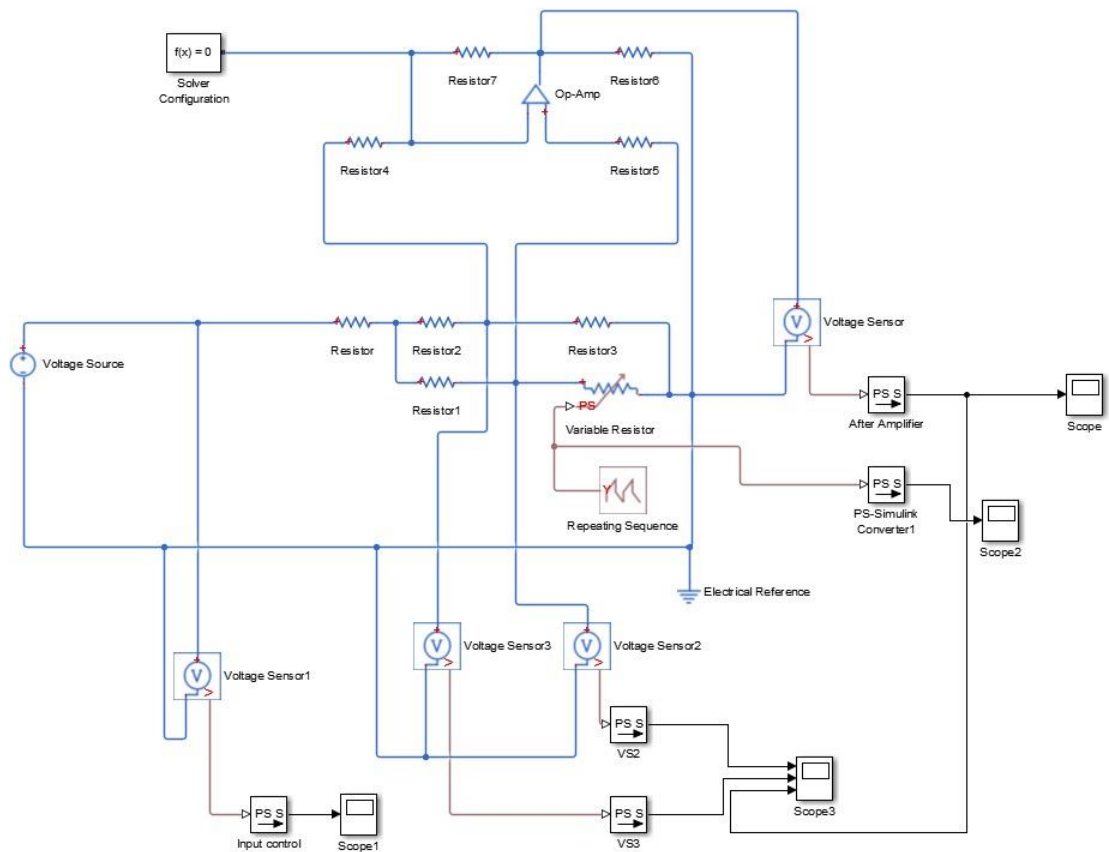


Рис.25. Модель установки в программном пакете Matlab Simulink. На элементе Scope3 отображаются потенциалы с плеч измерительного моста и с дифференциального усилителя. Контроль формы напряжения питания осуществляется при помощи элемента Scope1. Контроль измерения сопротивления осуществляется при помощи элемента Scope2.

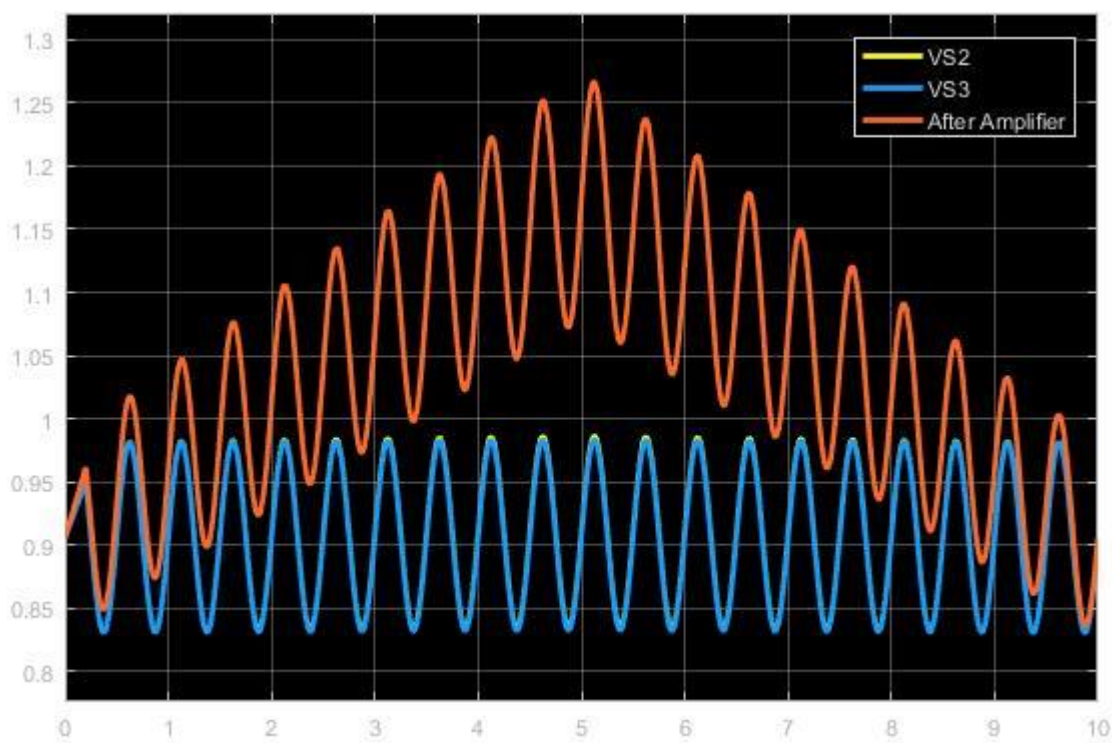


Рис.26. Результат моделирования. Желтым обозначен потенциал на измерительном плече моста, синим – на стабилизированном плече, красным – выходной сигнал.

#### Испытания и результаты.

Установка по данной схеме была собрана нами на базе КФТИ им. Завойского и были проведены следующие испытательные тесты: тепловая деформация сенсора, собственная магнитострикция датчика при комнатной температуре, собственная магнитострикция датчика при температуре кипения жидкого азота.

Согласно руководству пользователя, тепловое расширение/сжатие тензорезистора описывается формулой.

$$\epsilon_{app} = -27 + 2.32 \cdot T - 5.50 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 3.30 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 4.20 \cdot 10^{-7} \cdot T^4 \quad (13)$$

При этом, измеренное тепловое расширение тензорезистора при  $T = -195,8 \text{ }^\circ\text{C}$  составило  $\epsilon_{изм} = -3496,05 \pm 87,4 \text{ мкм/м}$ , что по величине порядка совпадает с данными, предоставленными производителем  $\epsilon_{app} = -5684,27 \pm 0,85 \text{ мкм/м}$ .

При понижении температуры необходимо помимо теплового расширения учитывать магнитную составляющую деформации самого тензорезистора. Ввиду отсутствия таких данных от производителя, мы провели эксперимент, в котором одно из плеч моста находилось при комнатной температуре и нулевом магнитном поле, а второе было помещено в жидкий азот в магнитном поле. При этом для компенсации теплового расширения сопротивление на подстроечном резисторе R12 было выставлено таким

образом, чтобы при внешнем магнитном поле  $H=104\pm 1$  Э выходной сигнал составлял  $e=0\pm 0,05$  мВ. Далее магнитное поле дискретно повышалось до 9000 Э и проводились измерения  $e$  и  $E$  с применением химического источника напряжения. Далее по формуле 14 были рассчитаны значения деформации сенсора модели FLA-1-11. Как видно на рис.27, деформация линейно возрастает на всем диапазоне магнитных полей.

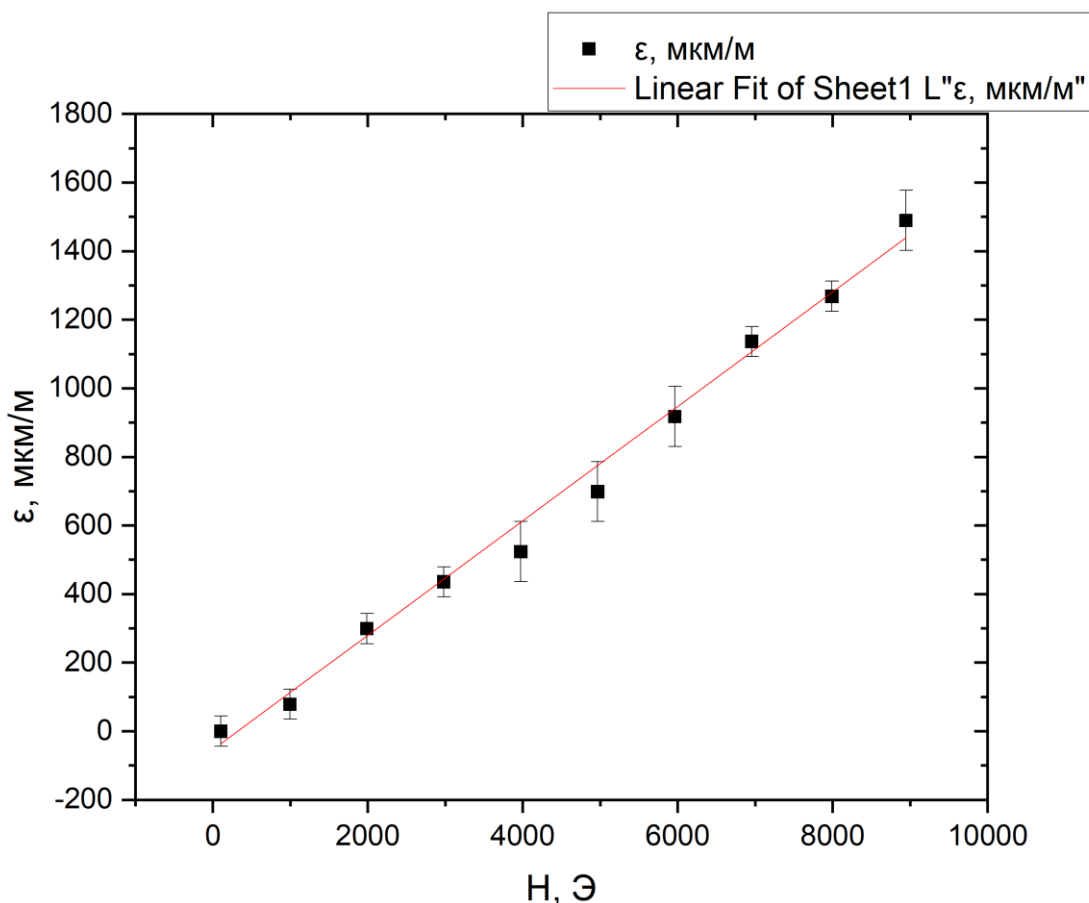


Рис.27. Зависимость деформации от внешнего магнитного поля при  $T = -195,8^{\circ}\text{C}$ . Красным обозначена линейная аппроксимация.

Таким образом, для компенсации вклада собственной магнитострикции и теплового расширения предлагается в противоположное плечо моста устанавливать аналогичный сенсор, находящийся в тех же условиях, что и сенсор, на котором закреплен измеряемый образец. В таком случае вклад теплового расширения и собственной магнитострикции сенсора будет скомпенсирован ( $P3=P0$ ).

#### Интерпретация результатов измерения

Согласно материалам от производителя тензорезисторов (TML Тензорезисторы – ООО «Японские измерительные технологии»), деформация образца определяется как

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta R/R}{K} \quad (14)$$

Где  $\varepsilon$  – измеряемая деформация,  $R$  – сопротивление тензорезистора в ненапряженном состоянии  $R + \Delta R$  – сопротивление тензорезистора в деформированном состоянии.  $K$  – коэффициент чувствительности тензорезистора.

Исходя из схемы, выходное напряжение до усилителя определяется по формуле

$$e/k = \frac{R_1 P_0 - R_2 P_3}{(R_1 + P_3)(R_2 + P_0)} E \quad (15)$$

Где  $e$  – выходное напряжение,  $k$  – коэффициент усиления дифференциального усилителя,  $E$  – напряжение питания моста. В условиях корректно поставленного эксперимента  $R_1, R_2, P_3$  – неизменны. Отсюда при условии, что  $R_1=R_2=P_0=P_3=R$  выражение 15 принимает вид

$$e/k = \frac{\Delta R}{4R + 2\Delta R} E \quad (16)$$

При условии, что  $\Delta R \ll R$

$$e/k = \frac{\Delta R}{4R} E = \frac{E}{4} \varepsilon \quad (17)$$

Строго говоря, при использовании схемы с компенсацией собственной стрижки и температурного расширения сенсора  $R_1 = R_2 \neq P_3 = P_0$  однако, путем несложных вычислений видно, что уравнение 15 сохраняет свой вид. При этом расхождения, вызванные отклонением сопротивлений постоянных резисторов от номинального, компенсируются подстроечным резистором  $R_{12}$ .

Таким образом, при измерениях при помощи химических источников тока, для каждого измерения записываются  $E$  и  $e \cdot k$ , а при применении источников питания, работающих от сети переменного тока,  $E$  остается постоянным и записывается только одно значение.

## Расчеты из первых принципов

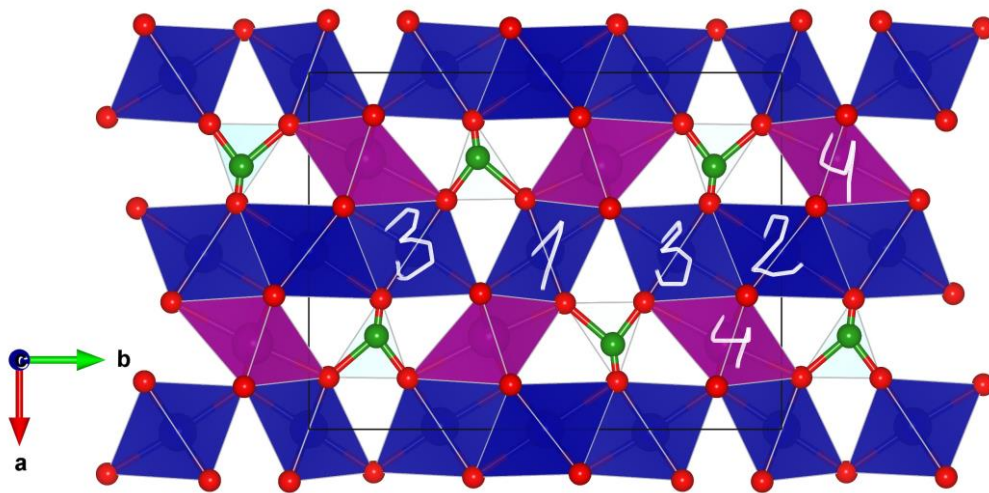


Рисунок 2 структура Людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Синие полиэдры соответствуют атомам кобальта в степени окисления 2+, бордовые -- в степени окисления 3+, зеленые шары соответствуют атомам бора, красные -- кислорода.

Для выполнения расчетов с помощью теории функционала плотности с поправкой  $U$  Хаббарда, чтобы учесть локализованный характер  $d$ -орбиталей,  $U(\text{Mn})=3 \text{ eV}$ ,  $U(\text{Co})=2 \text{ eV}$ . Мы использовали код Quantum Espresso с псевдопотенциалами, сохраняющими норму (norm-conserving pseudopotentials) [1] [2] [3]. Был выбран порог отсечки кинетической энергии 90 Ry и  $12 \times 8 \times 4$   $k$ -сетка.

Каждая структура была оптимизирована. Положения атомов релаксировались до тех пор, пока оставшиеся силы не станут меньше, чем  $10^{-3} \text{ Ha/Bohr}$ , что приблизительно  $0.05 \text{ эВ/\text{Å}}$ , а разница полных энергий между двумя самосогласованными циклами не станет меньше  $10^{-4} \text{ Ha}$ .

В [1] и [2] авторы установили из первопринципных расчетов, что магнитная конфигурация описывается как  $\downarrow \uparrow \uparrow 0$ , где стрелками обозначены направления спина  $\text{Co}1$ ,  $\text{Co}2$ ,  $\text{Co}3$  соответственно, и 0 отвечает  $\text{Co}4^{3+}$  в низкоспиновом состоянии и потому немагнитному. Так как структура  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  является родительской для вещества  $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{2.25}\text{VO}_5$ , мы начали свое рассмотрение с магнитной конфигурации  $\downarrow \uparrow \uparrow 0$ . В элементарной ячейке людвигита 12 атомов Co, занимающие 4 неэквивалентных позиции 2b, 2c, 4h, 4g, показанные на рисунке 1, при нашем замещении на элементарную ячейку приходится 3 атома Mn. В качестве начального приближения мы попробовали рассмотреть структуры с одним атомом Mn в элементарной ячейке. Ни в одной позиции один Mn в элементарной ячейке стабилизировать не удалось со структурой  $\downarrow \uparrow \uparrow 0$  или  $\downarrow \uparrow \uparrow \downarrow$ , несмотря на попытки подобрать начальный магнитный момент или параметры миксера. Не удалось также стабилизировать структуру, в которой 3 атома Mn занимают позицию 4h, что потенциально указывает на нестабильность структур с нечетным количеством атомов Mn в элементарной ячейке. Так как экспериментальный магнитный момент указывает на  $\text{Co}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии, структуры, в которых 3 или 4 атома находится в позиции 4g, рассмотрены не были.

На данный момент удалось оптимизировать 3 структуры: структуру, в которой 2Mn позиции 2b (Mn1) (конфигурация 1), структуру, в которой 2Mn позиции 2b (Mn1) и 2Mn

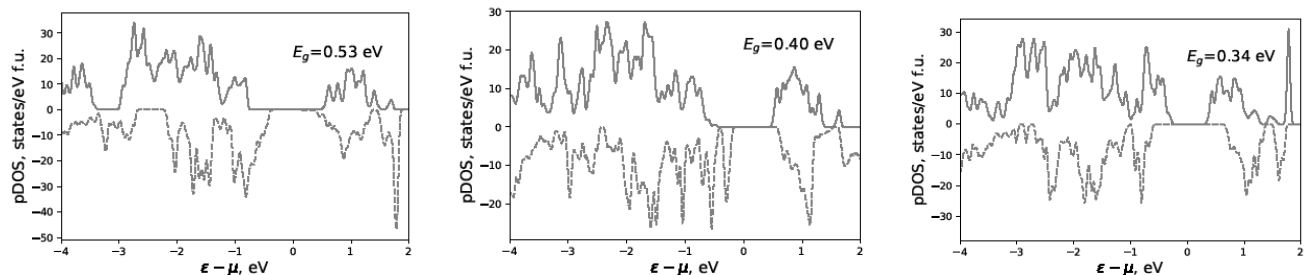


Рисунок 3 Рассчитанная плотность состояний для конфигураций 1-3 (слева направо)

находятся в позиции 2с (Mn2) (конфигурация 2), структуру, в которой 4 Mn находятся в позиции 4h (Mn3) (конфигурация 3). Результаты вычисления плотности состояний представлены на рисунке 2. Результаты вычисления магнитных моментов Лёвдина представлены в таблице 1. Из таблицы 1 можно сделать вывод, что Mn1 и Mn3 находятся в высокоспиновом состоянии, в то время как Mn2 в низкоспиновом, несмотря на то что начальный магнитный момент соответствовал высокоспиновому состоянию. Co1, Co2 и Co3 остаются в высокоспиновом состоянии, а Co4 в низкоспиновом.

Таблица 1 Заряды Лёдина переходных металлов для разных конфигураций

Позиция Вайкоффа	Заполнение, Конфигурация 1	Магнитный момент Лёвдина, кол-во неспаренных электронов	Заполнение, Конфигурация 2	Магнитный момент Лёвдина, кол-во неспаренных электронов	Заполнение, Конфигурация 1	Магнитный момент Лёвдина, кол-во неспаренных электронов
2b	Mn1	-4.81	Mn1	-4.80	Co1	-2.75
2c	Co2	2.71	Mn2	1.54	Co2	2.69
4h	Co3	2.75	Co3	2.76	Mn3	0.25
4g	Co4	0.02	Co4	0.12	Mn4	4.78

Структура, в которой 4 атома марганца в позиции 4h на 0.04 eV/f.u. выгоднее по сравнению со структурой, в которой 2 атома марганца в позиции 2b и два атома марганца в позиции 2c.

[1] Giannozzi, Paolo and Baroni, Stefano and Bonini, Nicola and Calandra, Matteo and Car, Roberto and Cavazzoni, Carlo and Ceresoli, Davide and Chiarotti, Guido L and Cococcioni, Matteo and Dabo, Ismaila and others, «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,» *Journal of physics: Condensed matter*, т. 21, № 39, 2009.



- [2] Giannozzi, Paolo and Andreussi, Oliviero and Brumme, Thomas and Bunau, Oana and Nardelli, M Buongiorno and Calandra, Matteo and Car, Roberto and Cavazzoni, Carlo and Ceresoli, Davide and Cococcioni, Matteo and others, «Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO,» *Journal of physics: Condensed matter*, т. 46, № 29, 2017.
- [3] Giannozzi, Paolo and Baseggio, Oscar and Bonf{\`a}, Pietro and Brunato, Davide and Car, Roberto and Carnimeo, Ivan and Cavazzoni, Carlo and De Gironcoli, Stefano and Delugas, Pietro and Ferrari Ruffino, Fabrizio and others, «Quantum ESPRESSO toward the exascale,» *The Journal of chemical physics*, т. 152, № 15, 2020.
- [4] Kazak, N. V., Platunov, M. S., Knyazev, Y. V., Molokeev, M. S., Gorev, M. V., Ovchinnikov, S. G., Pchelkina, Z. V., Gapontsev, V. V., Streltsov, S. V., Bartolomé, J., Arauzo, A., Yumashev, V. V., Wilhelm, F. Gavrilkin, S. Yu. & Rogalev, A., «Spin state crossover in Co<sub>3</sub>BO<sub>5</sub>,» т. 103, № 9, 2021.
- [5] Knyazev, Yu.V., Kazaka, N.V., Nazarenko, I.I., Sofronova, S.N., Rostovtsev, N.D., Bartolome, J., Arauzo, A., Ovchinnikov, S.G., «Effect of magnetic frustrations on magnetism of the Fe<sub>3</sub>BO<sub>5</sub> and Co<sub>3</sub>BO<sub>5</sub>,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 474, pp. 493-500, 2019.