

Синтезировать сложные оксиды ряда $M'3-xM''BO_5$, где катионы M' и M'' -позиций будут заполнены ионами из группы магнитных и немагнитных переходных металлов, таких как Cr, Mn

Для получения монокристаллов оксиборатов со структурами варвикита $Mn_{2-x}Cr_xBO_4$ и людвигита $Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$, изучалась кристаллизация в раствор-расплавных системах Bi_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3 и Bi_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3 - CuO , соответственно.

1.1. Исследование фазообразования в многокомпонентной раствор-расплавной системе Bi_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3

На первоначальном этапе была исследована раствор-расплавная система на основе растворителя Bi_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - B_2O_3 с целью определения критерия существования и, соответственно, возможности получения Mn-Cr оксиборатов. Поскольку вопрос о существовании мономарганцевого людвигита Mn_3BO_5 остается открытым, на сегодняшний день (по утверждению авторов работы [15] данное соединение было получено в поликристаллическом виде и структурно охарактеризовано, однако других свидетельств существования Mn_3BO_5 нет и сообщается [16], что с помощью раствор-расплавного метода получить данный людвигит не удастся), стартовый состав раствор-расплавной системы был рассчитан на мономарганцевый варвикит Mn_2BO_4 , ранее успешно синтезированный раствор-расплавным методом [17]. Был выбран следующий вид раствор-расплавной системы:

$$(100-n)\% \text{ масс. } (Bi_2Mo_3O_{12} + p B_2O_3 + q Na_2O) + \\ + n \% \text{ масс. } ((2-x)Mn_2O_3 + xCr_2O_3 + 0.5 B_2O_3) \quad (1)$$

где n - концентрация кристаллообразующих окислов, p и q - молярные коэффициенты оксидов B_2O_3 и Na_2O в растворителе. На первоначальном этапе были выбраны значения $p = 1.4$ и $q = 0.7$, соответствующие стехиометрии буры $Na_2B_4O_7$, $x = 0$, концентрация $n = 20.6\%$. Раствор-расплав был приготовлен последовательным сплавлением компонентов системы (1) в виде порошков в платиновом тигле ($V = 100 \text{ см}^3$) при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$. При таких начальных параметрах высокотемпературной кристаллизующейся фазой в широком температурном диапазоне был, как и предполагалось, варвикит Mn_2BO_4 , с температурой насыщения $T_{\text{sat}} \approx 870^\circ\text{C}$.

На следующем этапе в раствор-расплав добавлялся оксид хрома Cr_2O_3 . Изменение состава раствор-расплавной системы (1) и соответствующие высокотемпературные кристаллизующиеся фазы представлены в Таблице 1. Значительной проблемой при работе с данным соединением раствор-расплавным методом является плохая растворимость Cr_2O_3 во многих известных растворителях и выпадение порошка данного соединения в осадок, в том числе и в используемых системах в данной работе []. Поэтому добавки оксида Cr_2O_3 были в разы меньше содержания Mn_2O_3 в растворе-расплаве. Гомогенизация раствора-расплава после добавления порошка оксида Cr_2O_3 проводилась при более высокой температуре $T = 1150^\circ\text{C}$, относительно температуры приготовления раствора-расплава, в течение 3 часов. Температура насыщения практически не изменилась, составляла $T_{\text{sat}} \approx 870^\circ\text{C}$, но высокотемпературная кристаллизующаяся фаза изменилась на $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ (п. 2 в Таблице 1) – возможно, как следствие дефицита оксида бора B_2O_3 ввиду селективного испарения. Компенсационная добавка оксида бора совместно с увеличением доли Cr_2O_3 в растворе-расплаве привели к очередной смене фазы на $MnMoO_4$ (п. 3 в Таблице 1), содержащей марганец только в зарядовом состоянии $2+$. Видимо, добавка оксида бора привела к образованию связей буры $Na_2B_4O_7$, которая преимущественнее связи Na_2MoO_4 . Как следствие, освободившийся оксид MoO_3 образовал связь $MnMoO_4$,

способствующую обеднению раствора-расплава по части содержания катионов Mn^{3+} . Для возврата к Mn^{3+} содержащей фазе в раствор-расплав был добавлен Na_2O – данная добавка вернула систему к фазе шпинели $Mn_{3-x}CrO_4$, содержащей катионы Mn^{3+} . Далее процедура последовательного пополнения раствора-расплава оксидами B_2O_3 и Na_2O была повторена, что повлекло за собой такую же смену высокотемпературных кристаллизующихся фаз, свидетельствуя о закономерности обнаруженных изменений.

Для перехода к фазе оксибората со структурой варвикита, было необходимо изменить соотношение катионов M^{3+}/M^{2+} , которое равно 2 для шпинели $Mn_{3-x}CrO_4$ и 1 для варвикита $Mn_{2-x}Cr_xBO_4$. Поэтому далее в раствор-расплав была добавлена увеличенная доля Na_2O , что привело к получению желаемой фазы $Mn_{2-x}Cr_xBO_4$ (п. 7 в Таблице 1).

Таблица 1 – Параметры раствор-расплавной системы (1) и соответствующие высокотемпературные кристаллизующиеся фазы (ВТКФ), наблюдаемые в процессе исследования фазообразования.

№	p (B_2O_3)	q (Na_2O)	x (Cr_2O_3)	n , %	T_{sat} , °C	ВТКФ
1	1.4	0.7	0	20.6	870	Mn_2BO_4
2	1.4	0.7	0.06	21.9	870	$Mn_{3-x}CrO_4$
3	3.5	0.7	0.15	20.4	850	$MnMoO_4$
4	3.5	1.05	0.15	20.2	860	$Mn_{3-x}CrO_4$
5	4.55	1.05	0.15	19.3	840	$MnMoO_4$
6	4.55	1.4	0.15	19	840	$Mn_{3-x}CrO_4$
7	4.55	2.1	0.15	18.5	830	$Mn_{2-x}Cr_xBO_4$

Кристаллы $Mn_{2-x}Cr_xBO_4$ представляют собой удлиненные призмы черного цвета. Основная масса кристаллов была локализована вблизи поверхности раствора-расплава в виде не плотной корки. После завершения процедуры роста (рост продолжался в течение 3 дней при скорости понижения температуры $dT/dt = 1^\circ C/сут$), раствор-расплав выливался из тигля, кристаллы были механически извлечены из тигля и были очищены от остатков раствора-расплава в 20% растворе азотной кислоты HNO_3 .

Анализ дна тигля, после выливания раствора-расплава и извлечения кристаллов, показал присутствие осадка в придонной области, вероятно обогащенного недорастворенным оксидом Cr_2O_3 . Ввиду присутствия осадка, концентрация оксида Cr_2O_3 в растворе-расплаве ниже, чем учитывалось в Таблице 1. С целью увеличения концентрации хрома в кристаллах $Mn_{2-x}Cr_xBO_4$, исследование фазообразования в раствор-расплавной системе (1) было продолжено в направлении растворения осадка в придонной области. Текущая раствор-расплавная система может быть представлена в виде:

$$(100 - n)\% \text{ масс. } (Bi_2O_3 + rMoO_3 + p B_2O_3 + q Na_2O) + \\ + n \% \text{ масс. } ((2 - x)Mn_2O_3 + xCr_2O_3 + 0.5 B_2O_3) \quad (2)$$

Ввиду влияния MoO_3 на высокотемпературную кристаллизующуюся фазу в виде формирования связей $MnMoO_4$, в системе (2) оксиды висмута и молибдена учтены отдельно. Для уменьшения осадка на дне в раствор-расплавную систему (2) добавлялся оксид Bi_2O_3 – компонент растворителя, имеющий наибольшую плотность. Стратегия изменения состава системы (2) представлена в Таблице (2). Первоначальное увеличение молярной доли оксида Bi_2O_3 в 1.5 раза не изменило кристаллизующуюся фазу, но, ожидаемо, понизило температуру насыщения раствора-расплава. Далее было добавлено еще 1.5 моля оксида Bi_2O_3 . Такие добавки значительно уменьшили количество недорастворенного вещества на дне. Однако, при температуре $T = 800^\circ C$ далее не наблюдалась кристаллизация фазы варвикита, высокотемпературная кристаллизующаяся фаза сменилась на фазу шпинели $Mn_{3-x}CrO_4$. Данное изменение может быть следствием обеднения раствора-расплава по бору, ввиду селективного испарения оксида B_2O_3 из-за длительного эксперимента, либо нехваткой доли катионов в зарядовом состоянии $2+$.

Для проверки данного предположения в раствор-расплав был добавлен оксид B_2O_3 – изменения кристаллизующейся фазы не произошло. Далее был добавлен оксид MoO_3 .

Анализ состояния придонной области показал отсутствие осадка, что означает увеличение концентрации оксида Cr_2O_3 в растворе-расплаве. Значительные добавки легкоплавких компонентов растворителя значительно понизили температуру насыщения раствора-расплава – ниже $T = 780^\circ\text{C}$. В данном температурном диапазоне раствор-расплав значительно вязкий, что препятствует образованию кристаллов достаточного размера для анализа кристаллизующейся фазы. Для повышения температуры насыщения и увеличения доли катионов $2+$ в раствор-расплавной системе, после добавки MoO_3 был добавлен оксид Mn_2O_3 . Данная добавка изменила высокотемпературную кристаллизующуюся фазу на варвикит $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$ с температурой насыщения около $T_{\text{sat}} \approx 790^\circ\text{C}$. Для еще большего увеличения температуры насыщения, была сделана еще одна добавка оксида Mn_2O_3 – в полтора раза больше предыдущей – что позволило увеличить температуру насыщения раствора-расплава до $T_{\text{sat}} = 840^\circ\text{C}$. Из данной системы были получены кристаллы $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$ с изотопом бора ^{10}B в процессе поисковых исследований.

Для получения кристаллов оксибората $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$ со структурой варвикита с изотопом ^{11}B , были приготовлены два раствора-расплава, состав которых соответствовал п. 7 из Таблицы 1 для системы (1) и п. 6 из Таблицы 2 для системы (2), но с использованием $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$.

Таблица 2 – Параметры раствор-расплавной системы (2) и соответствующие высокотемпературные кристаллизующиеся фазы (ВТКФ), наблюдаемые в процессе исследования фазообразования.

№	p (B_2O_3)	q (Na_2O)	r (MoO_3)	x (Cr_2O_3)	n , %	T_{sat} , $^\circ\text{C}$	ВТКФ
1	3.12	1.43	2.06	0.15	16.4	820	$\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$
2	1.6	0.73	1.05	0.15	12.1	810	$\text{Mn}_{3-x}\text{CrO}_4$
3	2.33	0.73	1.05	0.15	11.5	790	$\text{Mn}_{3-x}\text{CrO}_4$
4	2.33	0.73	1.58	0.15	10.6	<780	$\text{Mn}_{3-x}\text{CrO}_4$
5	2.33	0.73	1.58	0.11	12.7	790	$\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$
6	2.33	0.73	1.58	0.08	15.8	840	$\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{BO}_4$

1.2. Исследование фазообразования в многокомпонентной раствор-расплавной системе Bi_2O_3 - MoO_3 - Na_2O - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3 - CuO

Вопрос о стабильности фазы $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{BO}_5$ со структурой людвигита, на сегодняшний день, остается открытым. Но, при добавлении третьего катиона в подсистему $2+$ вполне возможно получить соединения со структурой людвигита, содержащие и марганец и хром. Известно, что существует несколько хром-содержащих людвигитов, среди которых Ni_2CrBO_5 [] и Cu_2CrBO_5 []. Марганцевые аналоги данных соединений также существуют. Для решения задачи экспериментального исследования магнитной структуры методом дифракции нейтронов рационально использовать в качестве базовой именно медь-марганцевую систему, так как магнитная структура Cu_2MnBO_5 уже была исследована данным методом [].

Для получения $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_5$ оксиборатов со структурой людвигита было исследовано две раствор-расплавные системы – на основе Bi_2O_3 - B_2O_3 растворителя (то есть, без добавления Na_2O и MoO_3 на первоначальном этапе) и на основе растворителя $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - B_2O_3 - Na_2O , что позволило оценить влияние разных компонентов растворителя на процесс кристаллообразования и растворимость оксида Cr_2O_3 .

Первая раствор-расплавная система имела вид, схожий с системой (2):

$$(100 - n)\% \text{ масс. } (\text{Bi}_2\text{O}_3 + r\text{MoO}_3 + p\text{B}_2\text{O}_3 + q\text{Na}_2\text{O}) + \\ + n \% \text{ масс. } \left(2\text{CuO} + \frac{(1-x)}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{x}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \right) \quad (3)$$

На первоначальном этапе молярные коэффициенты оксидов MoO_3 и Na_2O были выбраны $r = q = 0$, соответственно. Стратегия изменения состава в раствор-расплавной

системе (3) и соответствующие высокотемпературные кристаллизующиеся фазы представлена в Таблице (3).

Таблица 3 – Параметры раствор-расплавной системы (3) и соответствующие высокотемпературные кристаллизующиеся фазы (ВТКФ), наблюдаемые в процессе исследования фазообразования.

№	p (B_2O_3)	q (Na_2O)	r (MoO_3)	x (Cr_2O_3)	n , %	T_{sat} , °C	ВТКФ
1	0.89	0	0	0	18.7	830	Cu_2MnBO_5
2	0.89	0	0	0.09	18.9	835	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
3	0.89	0	0	0.18	19.1	825	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
4	0.89	0	0	0.24	19.4	810	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
5	0.89	0	0	0.34	19.8	830	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
6	0.89	0.375	0	0.34	19.1	790	оксидная фаза Mn^{3+}
7	0.89	0.47	0.38	0.53	18.5	810	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
8	0.89	0.75	0.76	0.6	17.8	820	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$
9	1.24	0.93	0.76	0.6	17.1	790	$Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$

Основной задачей системы (3) было исследование растворимости Cr_2O_3 при варьировании состава растворителя. Из Таблицы (3) видно, что при увеличении доли оксида хрома высокотемпературная кристаллизующаяся фаза не меняется и остается $Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$ – желаемая фаза людвигита. Температура насыщения раствора-расплава мало изменяется относительно добавок. Однако, на протяжении всей работы с добавками оксида хрома, наблюдалось недорастворение вещества и осадок в придонной части.

Для получения кристаллов $Cu_2Mn_{1-x}Cr_x^{11}BO_5$ базовой была выбрана система для выращивания кристаллов людвигитов $Cu_2Mn^{11}BO_5$, в которую добавлялся оксид Cr_2O_3 :

$$(100 - n)\% \text{ масс. } (Bi_2Mo_3O_{12} + 0.6 B_2O_3 + 0.7 Na_2O) + \\ + n \% \text{ масс. } \left(2CuO + \frac{(1-x)}{2} Mn_2O_3 + \frac{x}{2} Cr_2O_3 + 0.5 B_2O_3 \right) \quad (4)$$

На первоначальном этапе содержание хрома в раствор-расплавной системе (4) было равно $x = 0$. Высокотемпературная кристаллизующаяся фаза была людвигит Cu_2MnBO_5 . Затем порциями был введен оксид хрома Cr_2O_3 до содержания $x = 0.09$. Людвигит $Cu_2Mn_{1-x}Cr_xBO_5$ остался высокотемпературной кристаллизующейся фазой. Однако, наряду с основной, был также обнаружен осадок на дне и кристаллизация небольшого количества фазы Mn_2BO_4 со структурой варвикита. Для компенсации доли катионов в подсистеме $2+$, был введен оксид меди CuO сверх стехиометрии в размере 1.3 моля в части растворимого. Скорость снижения температуры на этапе роста составила $4^\circ C/\text{сутки}$, рост длился 5 дней. Полученные кристаллы имеют форму черных удлиненных призм с размерами до $0.5 \times 0.5 \times 3 \text{ mm}^3$.

1.3. Химический состав и структура полученных образцов

Химический состав полученных образцов был исследован с помощью метода EDX. Основным оцениваемым фактором было относительное содержание хрома и марганца в кристаллах. Ввиду значительной разницы коэффициентов распределения Mn_2O_3 и Cr_2O_3 , а также хром-содержащего осадка, в изучаемых системах присутствует неопределенность по составу. Полученное соотношение Mn/Cr и соответствующая ему химическая формула представлены в Таблице (4). Наибольшее содержание хрома в кристаллах (21% и 22% в фазах людвигита и варвикита, соответственно) соответствует наблюдаемой картине минимального осадка в растворе-расплаве.

Таблица 4 – Химический состав полученных Mn-Cr оксиборатов со структурами людвигита и вравикита, определенный с помощью метода EDX.

Раствор-расплавная система	Mn, %	Cr, %	Химическая формула
(3), п. 4 табл. 3	88	12	$Cu_2Mn_{0.88}Cr_{0.12}BO_5$

(3), п. 7 табл. 3	91	9	$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.91}\text{Cr}_{0.09}\text{BO}_5$
(3), п. 8 табл. 3	79	21	$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.79}\text{Cr}_{0.21}\text{BO}_5$
(1), п. 7 табл. 1	91	9	$\text{Mn}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{BO}_4$
(2), п. 6 табл. 2	78	22	$\text{Mn}_{1.56}\text{Cr}_{0.44}\text{BO}_4$

Параметры решетки исследуемых образцов, полученные методом порошкового рентгеноструктурного анализа представлены в Таблице (5). В варвикитах с увеличением количества хрома в кристалле уменьшается угол моноклинности. В людвигитах наблюдается более сложная картина влияния замещений на структуру – в двух исследуемых образцах с небольшой разницей по составу наблюдается разный тип моноклинных искажений со сменой направления моноклинной оси. Данные соединения были получены из разных раствор-расплавных систем. Тип моноклинных искажений и величина угла моноклинности в соединении $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{BO}_5$ больше характерны для Fe-Cu или Fe-Ga людвигитов.

Таблица 5 – Параметры решетки и пространственная группа полученных Mn-Cr оксидоборатов со структурами людвигита и вравикита, полученные с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа.

Соединение	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å	β , °
$\text{Mn}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{BO}_4$	$P2_1/n$	9.312(4)	9.543(4)	3.2284(14)	90.600(6)
$\text{Mn}_{1.56}\text{Cr}_{0.44}\text{BO}_4$	$P2_1/n$	9.31346(78)	9.5433(10)	3.22217(33)	90.5688(52)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.91}\text{Cr}_{0.09}\text{BO}_5$	$P2_1/c$	3.11880(16)	9.39341(53)	12.04341(64)	92.62834(351)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{BO}_5$	$P2_1/c$	3.10961(29)	11.98571(103)	9.43312(88)	96.74440(383)

2. Изучение кристаллической структуры, микроструктуры методом SEM, TEM;

Кристаллы людвигита $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ были измельчены в порошок для проведения рентгеновских измерений. Экспериментальные порошковые дифрактограммы исследованных образцов представлены на рис. 2. Анализ дифрактограмм двух образцов показывает совпадение основных характерных дифракционных максимумов на экспериментальных кривых, что свидетельствует о структурной идентичности этих образцов в целом. Различия в форме и интенсивности дифракционных пиков, вероятно, обусловлены некоторой разницей в дисперсности этих порошков и эффектами текстурирования образцов.

$\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ имеет пространственную группу $P2_1/c$. Согласно результатам уточнения по Ритвельду, его кристаллографические параметры составляют $a = 3,12237(5)$ Å, $b = 9,38284(5)$ Å, $c = 12,03730(5)$ Å, $\beta = 92,599(5)^\circ$. По сравнению с недопированным людвигитом Cu_2MnBO_5 , параметры a и b короче примерно на 0,02 Å, а c длиннее примерно на 0,015 Å. Угол β также увеличивается примерно на $0,34^\circ$ после инъекции ионов Cr. Можно заметить, что легирование Cu_2MnBO_5 ионами Cr приводит к более радикальным изменениям кристаллической структуры, чем инъекция ионов Fe. Положения ионов в структуре показаны в Таблице 6. Структура $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ представлена на рис. 3. Ионы металлов окружены октаэдрическим окружением, выделенным разными цветами для позиций M1-M4.

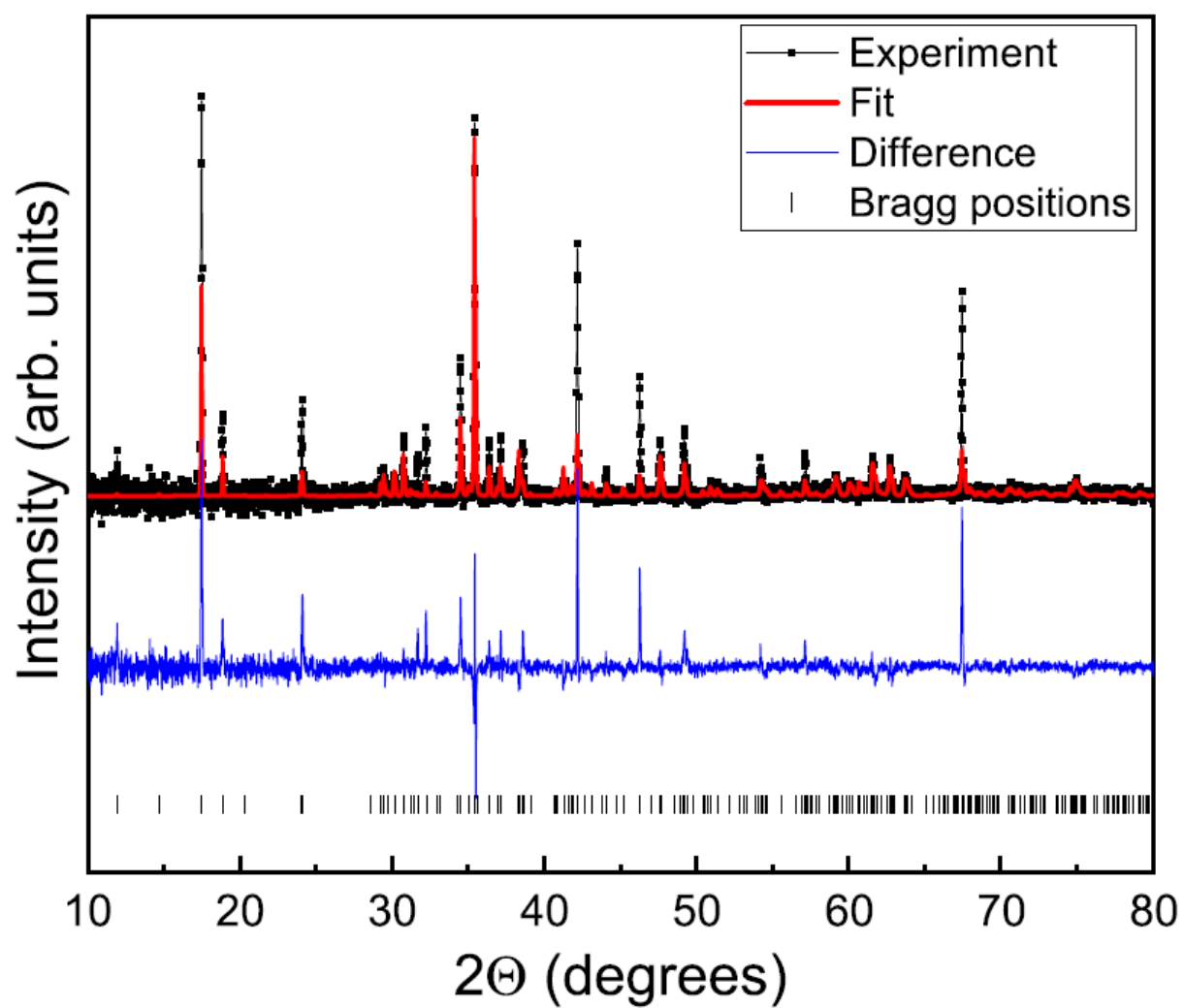


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5:\text{Cr}$.

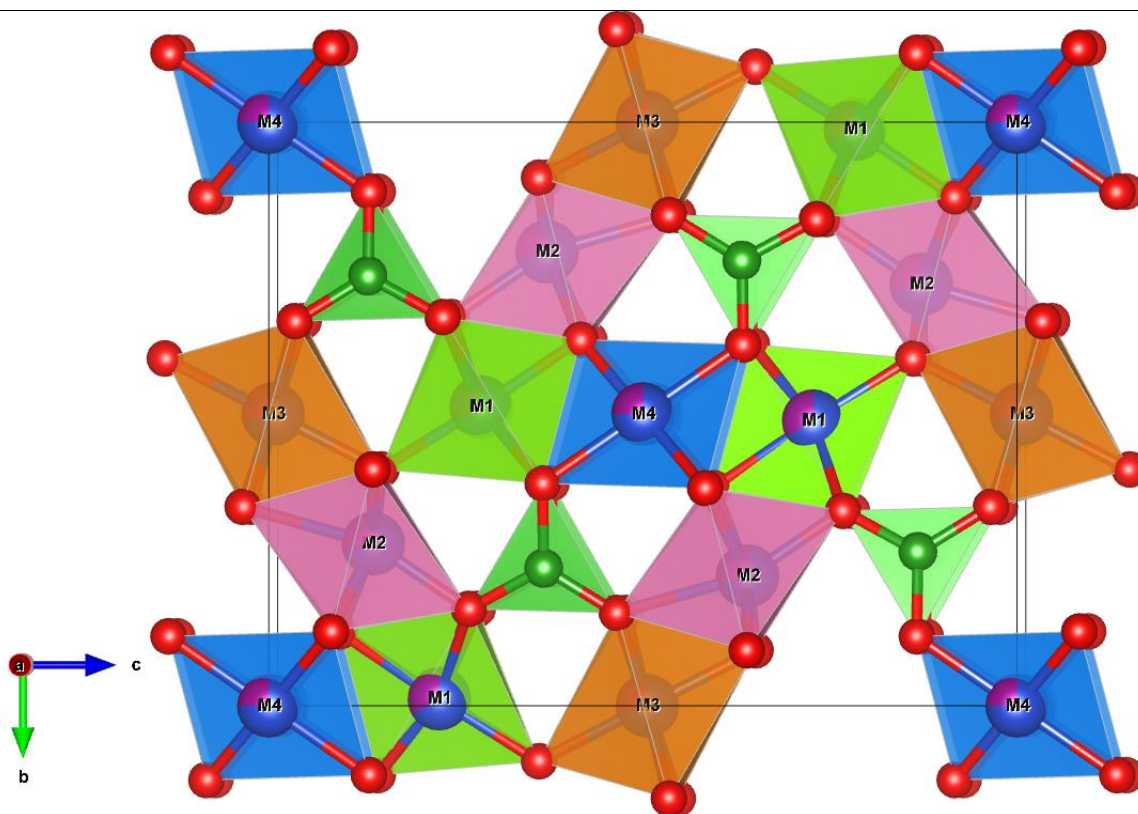
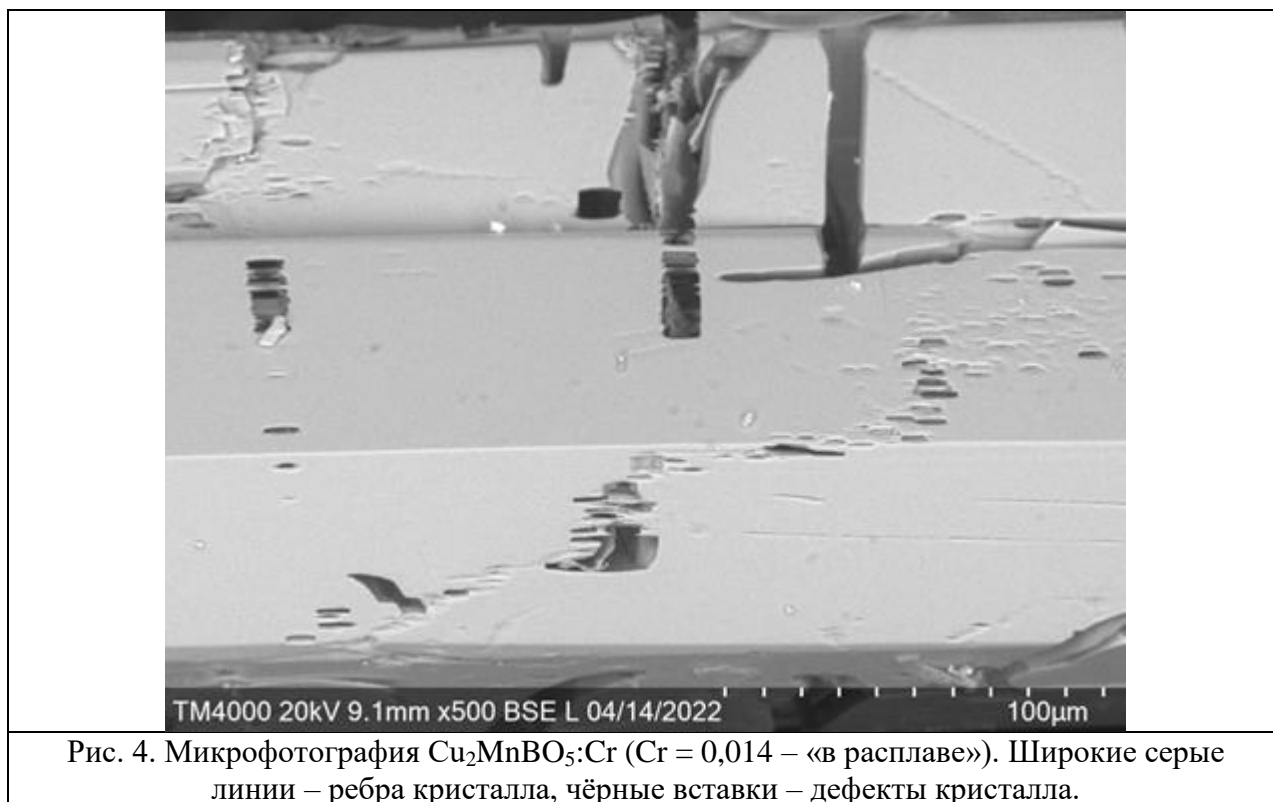


Рис. 3. Структура $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5:\text{Cr}$. Ионы металлов окружены октаэдрическим окружением, выделенным разными цветами для позиций M1–M4. Зелёные сферы — ионы бора, красные — ионы кислорода.

Таблица 6. Кристаллографические положения ионов в $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5:\text{Cr}$.

Atom	Occup.	x	y	z
Cu (M1)	0.68400	0.43860	0.98790	0.22130
Mn (M1)	0.31600	0.43860	0.98790	0.22130
Cu (M2)	0.70000	0.90490(620)	0.72220(120)	0.13860(140)
Mn (M2)	0.30000	0.90490(620)	0.72220(120)	0.13860(140)
Cu (M3)	0.71000	0.50000	0.00000	0.50000
Mn (M3)	0.29000	0.50000	0.00000	0.50000
Cu (M4)	0.76900	0.00000	0.00000	0.00000
Mn (M4)	0.23100	0.00000	0.00000	0.00000
B	1.00000	0.09440	0.26380	0.13360
O1	1.00000	0.49580	0.09510	0.35530
O2	1.00000	0.35330	0.87280	0.08740
O3	1.00000	0.03510	0.11890	0.13430
O4	1.00000	0.89240	0.65900	0.96390
O5	1.00000	0.86110	0.83400	0.26590
$R_{wp} = 11.29$, $R_{exp} = 6.43$, $\chi^2 = 3.0829$, GoF = 1.7558				

Используя SEM измерения было установлено, что с увеличением концентрации хрома качество кристаллов ухудшается, и появляются дефекты, такие как трещины и бороздки (рис. 4). Эта деградация может быть вызвана нестабильностью роста и перестройкой кристалла из-за замещения $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Это наблюдение может указывать на то, что концентрация хрома в полученном $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{BO}_5$ приближается к границе устойчивости структуры Cu_2MnBO_5 .



Однородность распределения

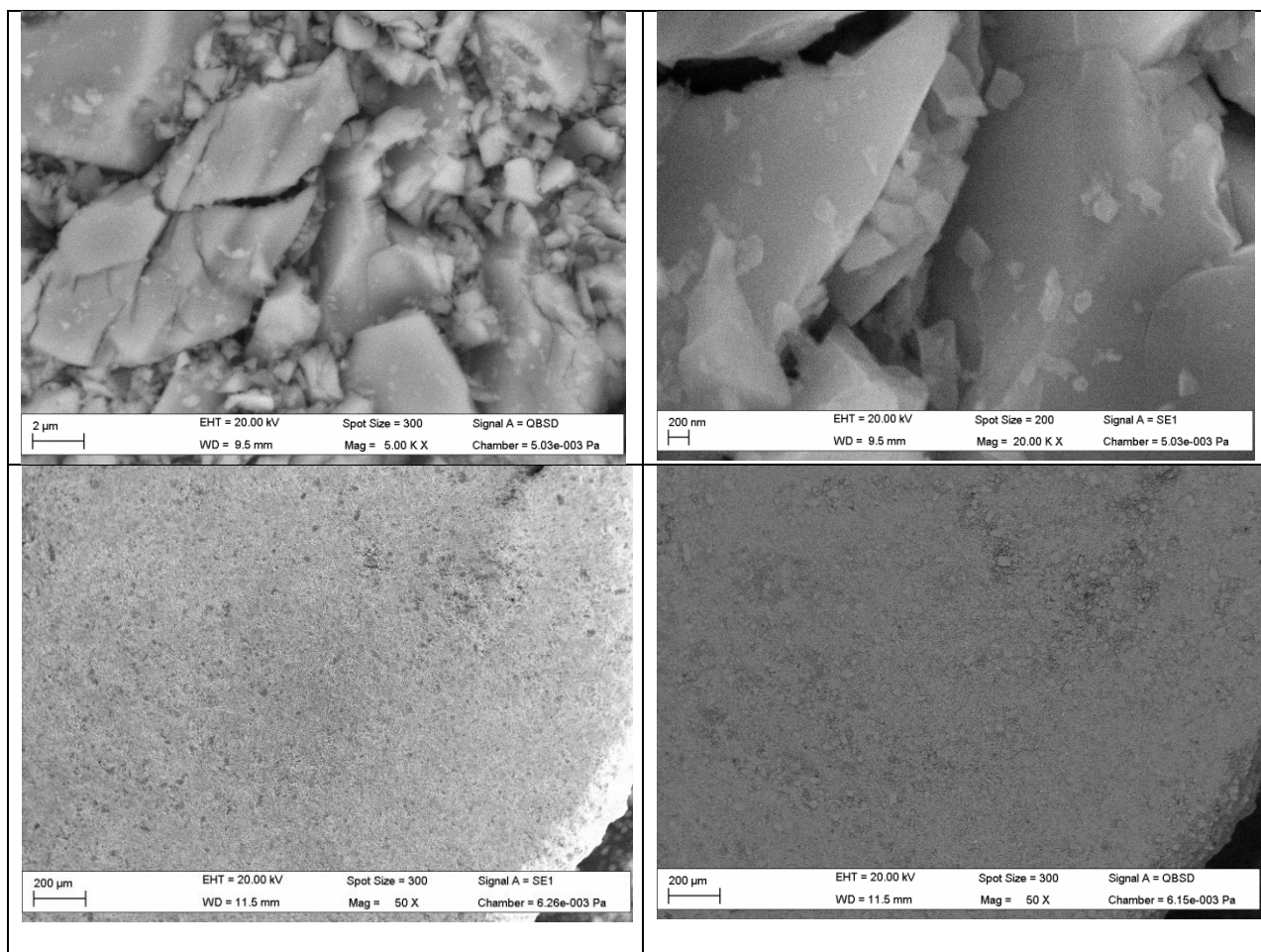


Рис. 5. Два сигнала SE и BSE. Указано в легенде под каждым снимком. SE- сигнал от вторичных электронов. Используется в основном для исследования морфологии поверхности. BSE- сигнал от отражённых электронов. Морфология+ элементный (фазовый контраст). SEM демонстрирует однородное распределение по элементному составу в $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$

3. Изучение температурных зависимостей намагниченности, удельной теплоемкости, магнитострикции, спектров ЭПР.

Исследование намагниченности образца $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ проводились на установке PPMS-9 Quantum Design. Намагниченность на постоянном токе измерялась в диапазоне температур 5–315 К при значениях внешнего магнитного поля H 0,1, 1 и 10 кЭ в двух режимах — охлаждение в поле (FC) и охлаждение в нулевом поле (ZFC). Дополнительные измерения проводились при значениях внешнего магнитного поля H 0,2, 2, 3, 5, 7, 30 и 50 кЭ только в режиме FC. Намагниченность на переменном токе (ACMS) измеряли на частотах 98–9998 Гц и температурах 40–60 К.

Температурные зависимости удельной теплоемкости измеряли на приборе PPMS-9 Quantum Design при значениях внешнего магнитного поля 0 и 9 Тл в диапазоне температур 5–300 К.

Измерения ЭПР проводили с использованием спектрометра Bruker EMXPluse, оснащенного гелиевым криостатом ESR900 (Oxford Instruments) с ПИД-регулятором ITC 503S в цилиндрическом резонаторе ER4122SHQE (Bruker) с микроволновым распределением TE011. Измерения температурных и угловых зависимостей проводились в X-диапазоне на частоте 9,4 ГГц в диапазоне магнитного поля 0–1,4 Тл. Для температурной зависимости использовался диапазон 50–120 К и угол 40° . Для угловой зависимости диапазон углов составил $10\text{--}190^\circ$ при значении температуры 70 К.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на рисунке 6а, а обратной магнитной восприимчивости на рисунке 6б. Как видно из рисунка 6а температура, при которой расходятся кривые, измеренные в режиме ZFC и FC, зависит от магнитного поля, в котором проводили измерения, что характерно для состояния спинового стекла. Необходимо отметить, что в парамагнитной области наклон обратной магнитной восприимчивости также зависит от величины магнитного поля, в котором проводили измерения. На вставке к рисунку 6б приведены первые производные от магнитной восприимчивости по минимуму значений которых были определены температуры фазовых переходов.

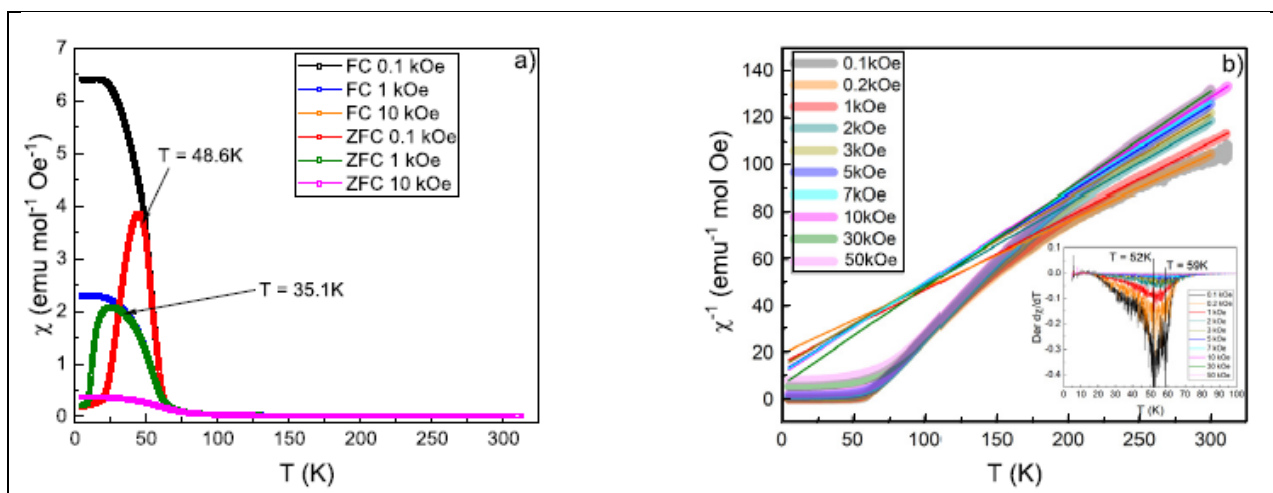


Рис. 6. (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости. (б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости в $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5\text{:Cr}$. Вставка: производная магнитной восприимчивости с показанными температурами перехода.

Для определения природы магнитного фазового перехода проведены измерения намагниченности на переменном токе. Температурные зависимости реальной и мнимой частей АС намагниченности представлены на рисунке 7. Как видно из рисунка 7, как в реальной, так и мнимых частях намагниченности наблюдается два пика, положения которых сдвигаются в сторону высоких температур при повышении частоты.

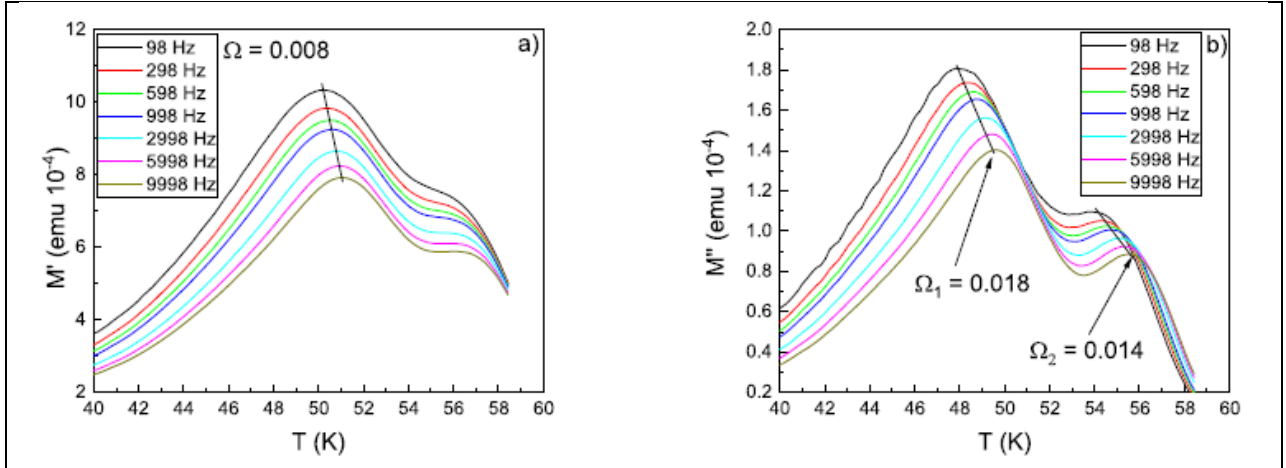


Рис. 7. (а) реальная и (б) мнимая части температурной зависимости намагниченности переменного тока. Параметр Майдоша был рассчитан по смещению пиков и составляет $\Omega = 0.008$ для действительной части и $\Omega_1 = 0.018$ и $\Omega_2 = 0.014$ для мнимой части.

Температурные зависимости удельной теплоемкости, измеренные в нулевом магнитном поле и магнитном поле 9Тл, представлены на рисунке 8. Вклад решетки в теплоемкость был рассчитан как сумма вклада Дебая

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

И трех вкладов Эйнштейна – по количеству магнитных ионов в образце

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

Здесь θ_D — температура Дебая, а θ_E — температура Эйнштейна, соответственно. R — универсальная газовая постоянная. Аппроксимация экспериментальных данные для обоих значений внешнего поля показана на рис. 9. Параметры аппроксимации приведены в таблице 7.

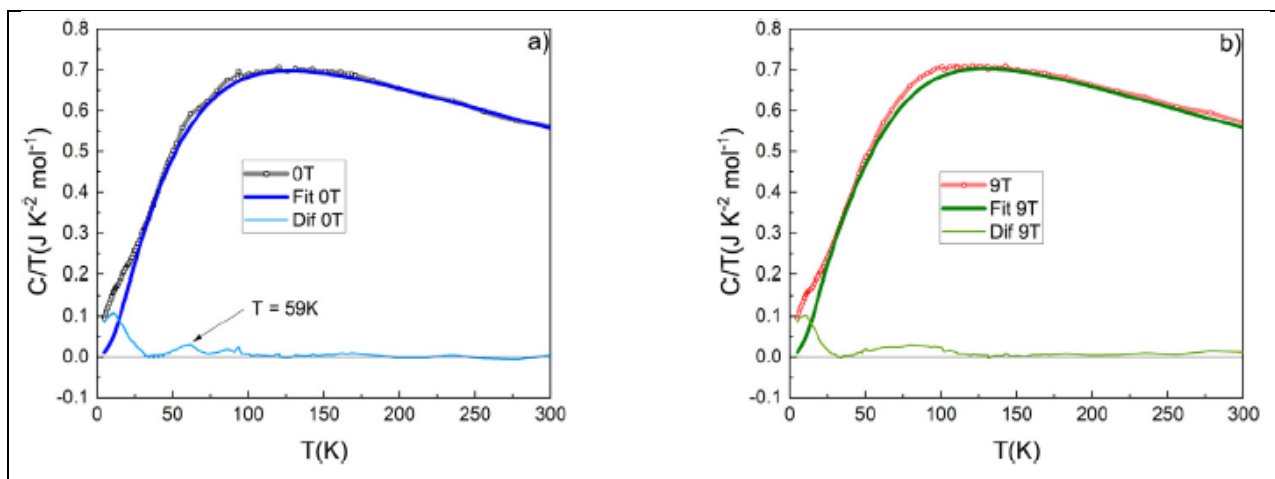


Рис. 8. Экспериментальные данные и данные аппроксимации удельной теплоемкости $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ при (а) 0 Тл и б) 9 Тл

Таблица 7. Параметры Дебая и Эйнштейна для людовигита $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$.

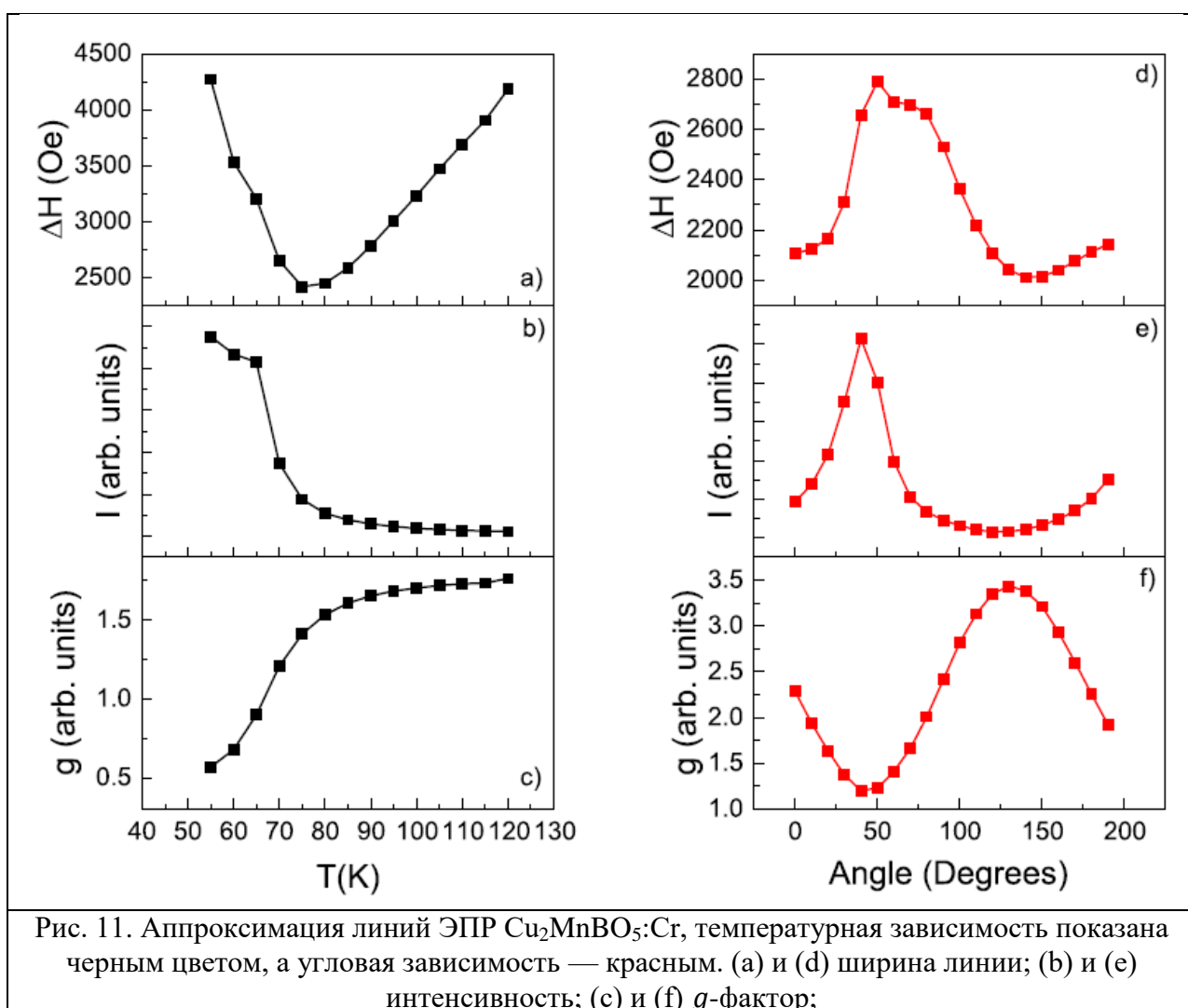
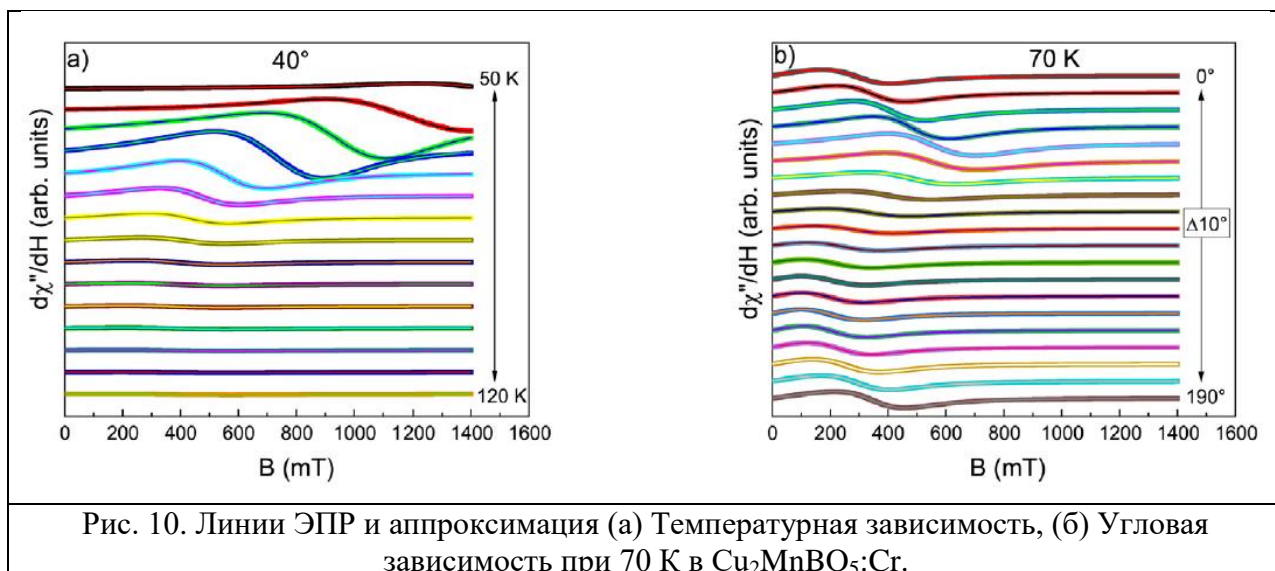
Magnetic field	0T		9T	
	θ (K)	α	θ (K)	α
Debye	165 ± 5	1	165 ± 5	1
	252 ± 2	2	263 ± 5	2
Einstein	465 ± 5	3	450 ± 5	3
	960 ± 10	3	960 ± 10	3

Магнитострикция

Линии в спектре ЭПР людовигита $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ регистрируются в узком диапазоне температур от 50 до 120 К в рентгеновском диапазоне (рис. 10а). Линии ЭПР были аппроксимированы уравнением

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

где H_{res} - резонансное магнитное поле, ΔH - ширина линии, α - параметр асимметрии. Параметры аппроксимации показаны на рис. 10. На температурной зависимости ширины линии наблюдается минимум при 70 К (рис. 11а). Как видно из рис. 11б, интенсивность сигнала увеличивается, а эффективный g-фактор уменьшается (рис. 11с), когда температура опускается ниже 70 К. Измерена угловая зависимость линии ЭПР при заданной температуре (рис. 10б). Мы предполагаем, что линии в спектре магнитного резонанса являются линиями ферромагнитного резонанса, поскольку значения g-фактора намного меньше 2. В угловой зависимости интенсивности наблюдается локальный пик при 50° (Рис 11 d,e,f).



4. Проведение расчетов из первых принципов, температурной зависимости намагниченности, диэлектрических свойств, сопротивления Холла и оптимизация состава из полученных экспериментальных данных.

Из аппроксимации обратной магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса были получены константы Кюри C и далее эффективного магнитного момента. Согласно данным исследования температурной зависимости намагниченности соединения $\text{Cu}_2\text{MnVO}_5\text{:Cr}$, абсолютные значения температуры Кюри-Вейсса θ_{CW} и эффективного магнитного момента μ_{eff} образца уменьшаются с повышением значения внешнего магнитного поля (Рис 12). Первое может означать, что под действием внешнего магнитного поля происходит смещение положений атомов в образце, изменение углов между ними, что приводит к уменьшению величины изотропного обменного взаимодействия между ними. Указанное смещение в парамагнитной части исчезает при значениях внешнего магнитного поля, превышающих 30 кЭ, а результаты аппроксимации данных при 30 кЭ и 50 кЭ совпадают (таблица 8). Наиболее вероятной причиной изменения эффективного магнитного момента является переход некоторых ионов из высокоспинового состояния в низкоспиновое под действием внешнего магнитного поля (явление спин-кроссовера). Этот эффект, вероятно, возникает из-за влияния магнитного поля на положение уровней, расщепленных кристаллическим полем лигандов октаэдрических комплексных ионов металла, что приводит к изменению спиновых состояний ионов металла. Наиболее вероятно, что изменение спинового состояния происходит для ионов Mn. С учётом этих данных был рассчитан теоретический эффективный магнитный момент для более сильных и более слабых магнитных полей (таблица 9).

Этот эффект был подтвержден исследованиями температурной зависимости удельной теплоемкости.

Некоторые значения температуры Эйнштейна различаются для 0 и 9 Тл, что указывает на искажение октаэдрического окружения вокруг ионов металла, вызванное наличием внешнего магнитного поля — тот же эффект, который наблюдался в температурных зависимостях измерений намагниченности.

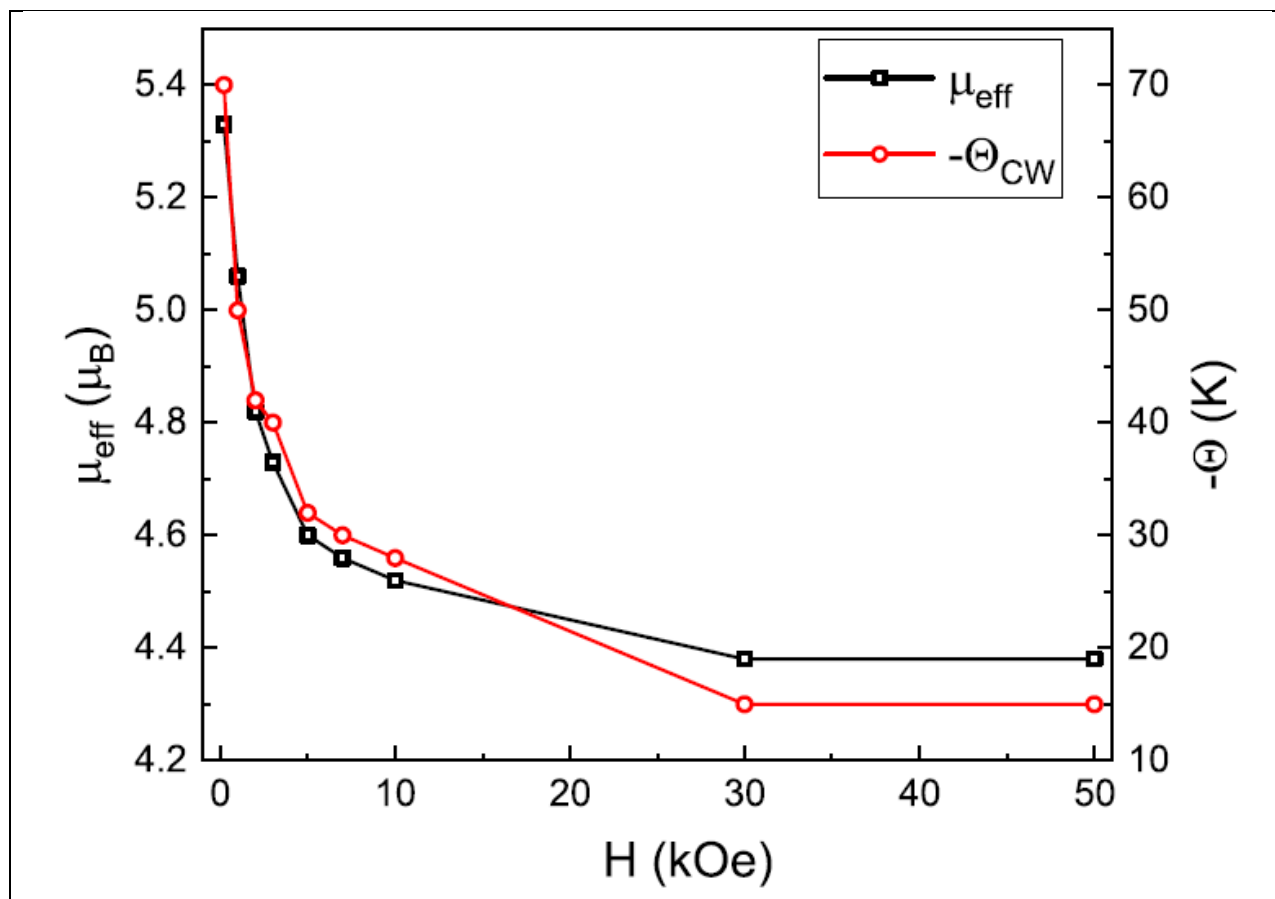


Рис. 12. Динамика эффективного магнитного момента и температуры Кюри–Вейсса в зависимости от внешнего магнитного поля в $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$.

Таблица 8. Параметры аппроксимации намагниченности				
H (kOe)	T_{PhT} (K)	θ_{CW} (K)	C (K · emu/mol)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$
0.2	52 59	-70	3.55	5.33
1		-50	3.2	5.06
2		-42	2.9	4.82
3		-40	2.8	4.73
5		-32	2.65	4.60
7		-30	2.6	4.56
10		-28	2.55	4.52
30		-15	2.4	4.38
50				

Таблица 9. Параметры аппроксимации теоретического магнитного момента и распределение ионов марганца Mn^{3+} по различным спиновым состояниям					
$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	Cu^{3+} ($S = 1$)	Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$)	Mn^{3+} ($S = 2$)	Mn^{3+} ($S = 1$)	Cr^{3+} ($S = \frac{3}{2}$)
4.38	0.05	2	0.25	0.62	0.08
5.33	0.05	2	0.82	0.05	0.08

Проведены измерения температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления для соединений: Cu_2MnBO_5 и $\text{Cu}_2\text{MnB}_5\text{:Cr}$. Как видно из рисунка 13 при $T=475\text{K}$ коэффициент Зеебека для соединения Cu_2MnBO_5 возрастает и достигает значения 450 мВ/К. При данной температуре соединение начинает демонстрировать полупроводниковые свойства. Тип проводимости не изменяется. Коэффициент Зеебека демонстрирует осциллирующий характер и при температуре 750K имеет значение 75 мВ/К.

Полученные значения коэффициента Зеебека ниже, чем для соединений свинца $\text{Pb}_{15}\text{Ge}_{37}\text{Se}_{58}$ со значением -1.99 mV/K. Осцилляции в температурной зависимости коэффициента Зеебека для соединения Cu_2MnBO_5 в районе температуры 525K -552K свидетельствуют о фазовых переходах, при этих температурах наблюдается скачки в температурной зависимости удельного сопротивления.

Применим упрощённую модель прыжковой проводимости малого полярона: где E_a – энергия активации для прыжка малого полярона, A – константа, а k_B – постоянная Больцмана. Для аппроксимации температурной зависимости удельного сопротивления был построен график зависимости $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры $1/T$. На рисунке показано, что температурная зависимость удельного сопротивления Cu_2MnBO_5 демонстрируют поведение, характерное для прыжка малого полярона, что видно из линейной аппроксимации графика.

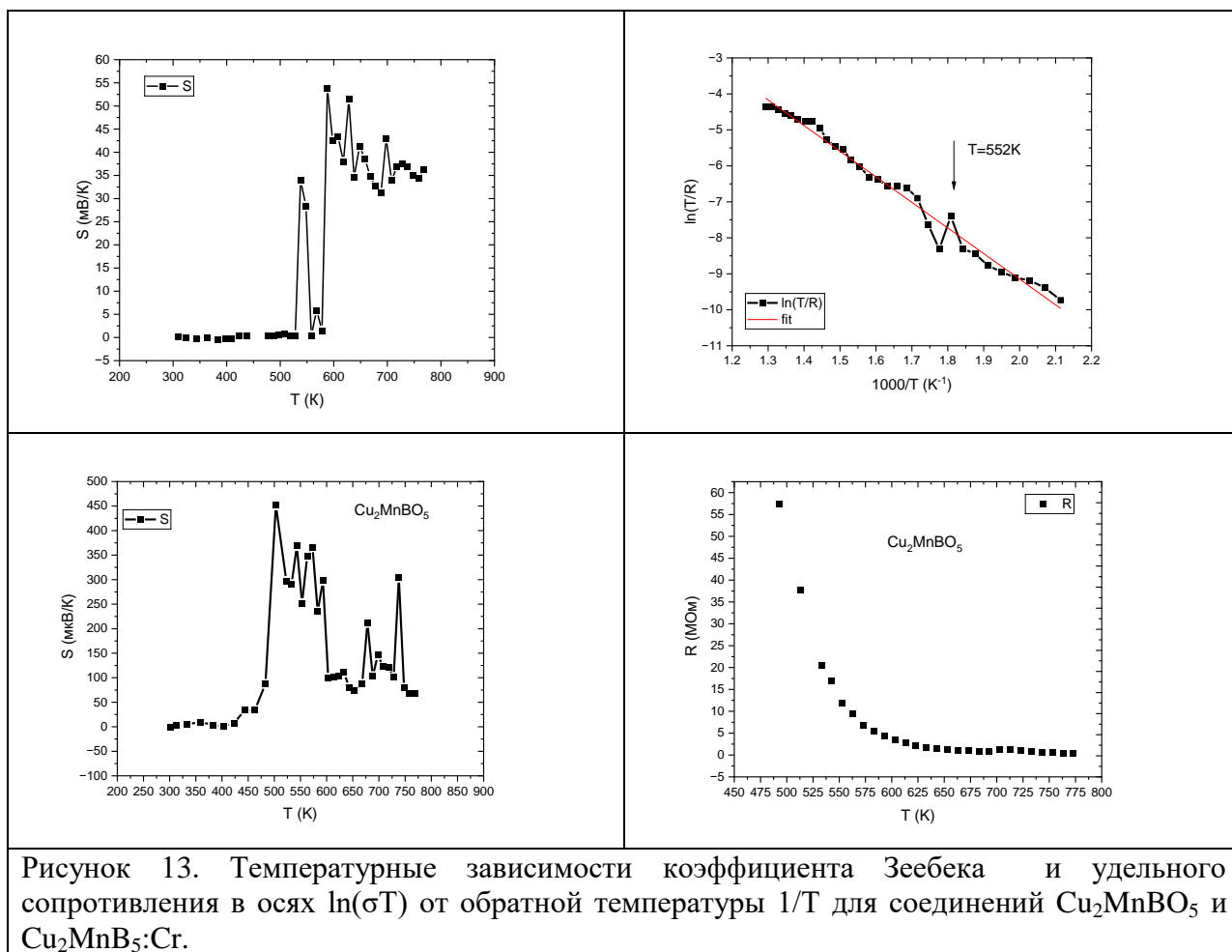


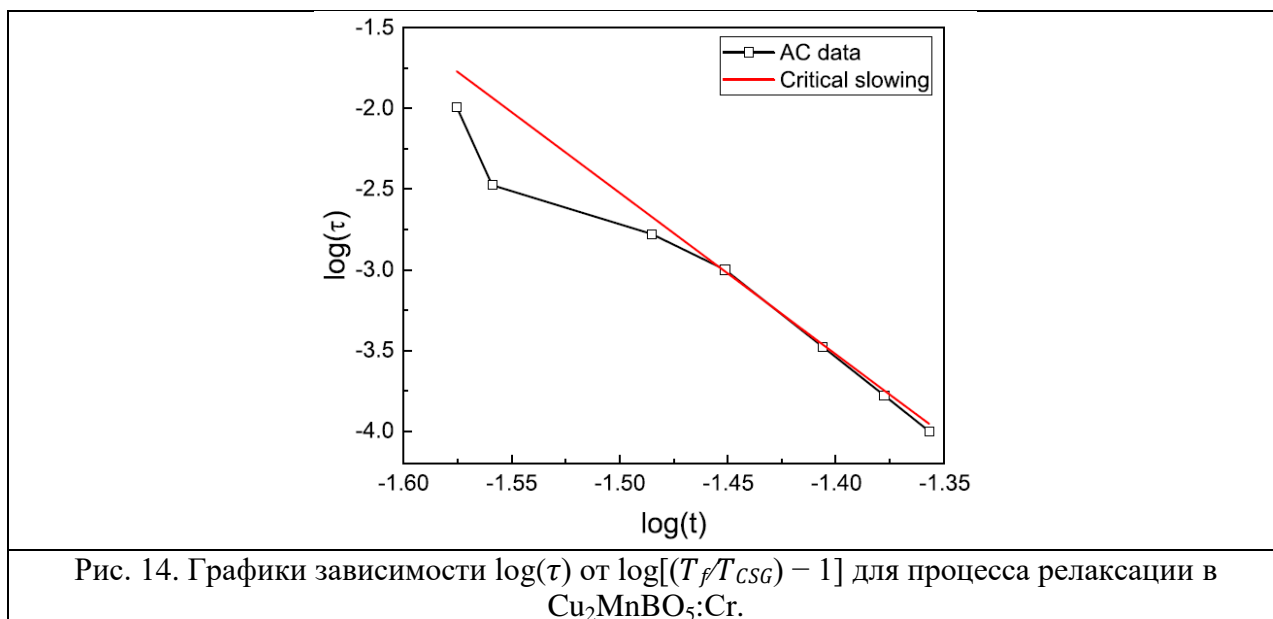
Рисунок 13. Температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления в осях $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры $1/T$ для соединений Cu_2MnBO_5 и $\text{Cu}_2\text{MnB}_5\text{:Cr}$.

5. Анализ природы обменных изотропных и анизотропных взаимодействий по данным магнитного резонанса и магнитной восприимчивости.

Из анализа данных температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости и температурной зависимости намагниченности было установлено, что людовигит $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$ имеет две температуры упорядочения – 59 K и 52 K (рис. 7). Исследования температурной зависимости намагниченности, измеренной на переменном токе, показали наличие локальных пиков, смещающихся при изменении частоты измерений. Это позволило определить параметры Мидоша, равные $\Omega_{52}^{\text{Re}} = 0.008$ для реальной и $\Omega_{52}^{\text{Im}} = 0.018$, $\Omega_{59}^{\text{Im}} = 0.014$ для мнимой частей (рис. 7), что позволяет определить тип перехода, как упорядочение в состояние канонического спинового стекла. Анализ данных ACMS согласно законам релаксации позволили подтвердить этот вывод (рис. 14). Критическая температура упорядочения спинового стекла была получена путем экстраполяции зависимости $T(\nu)$ при $\nu = 0$ Гц, и составляет $T_{\text{CSG}} = 48,9$ K. Исходя из этой температуры, была получена аппроксимация релаксации по степенному закону, описывающему эффект критического замедления

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_f}{T_{\text{CSG}}} - 1 \right)^{-z\nu}$$

где τ_0 – характерный временной масштаб для спиновой динамики, а $z\nu$ – динамический показатель. Полученный динамический показатель имеет значение 10, что типично для спиновых стекол.



5. Вычисление зонной структуры методом функционала плотности, проведение диэлектрических измерений, определение природы фазовых переходов из анализа экспериментальных данных.

В качестве исходной эвристики для синтеза людвигитов системы Mn–Cr мы выполнили расчёты в рамках теории функционала плотности. Основным критерием отбора служила устойчивость релаксированной структуры: предполагалось, что получение физически разумной и энергетически стабильной конфигурации повышает вероятность успешной экспериментальной реализации соединения. В качестве стартовой модели была использована кристаллическая структура кобальтового людвигита, в которой атомы Co были замещены атомами Mn и Cr с различным распределением по кристаллографическим позициям. Релаксация структуры оказалась успешной для составов с соотношением Mn:Cr = 2:1 (Mn²⁺, Cr³⁺) и Mn:Cr = 1:1 (Mn²⁺, Cr³⁺, Cr²⁺). При этом, как и в предыдущих расчётах, самосогласованная процедура сходилась только в тех случаях, когда каждая кристаллографическая позиция была полностью занята атомами одного типа, без смешанной заселённости. Как и ранее, считали, что магнитное взаимодействие в триадах 3-1-3 и 4-2-4 антиферромагнитное и гораздо сильнее взаимодействия между триадами.

Для выполнения расчетов с помощью теории функционала плотности с поправкой U Хаббарда, чтобы учесть локализованный характер d-орбиталей, $U(\text{Mn})=3$ eV, $U(\text{Cr})=2$ 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} Ha/Bohr, что приблизительно 0.05 эВ/Å, а разница полных энергий между двумя самосогласованными циклами не станет меньше 10^{-4} Ha.

Все измерения диэлектрических свойств проводились с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS80 в диапазоне частот от 0,1 Гц до 10 МГц при температуре 20 °С, поддерживаемой с точностью $\pm 0,5$ °С. Частотные зависимости реальной и мнимой частей диэлектрической восприимчивости при комнатной температуре для соединения $\text{Cu}_2\text{Mn}^{11}\text{BO}_5\text{:Cr}$ приведены на рис.15.

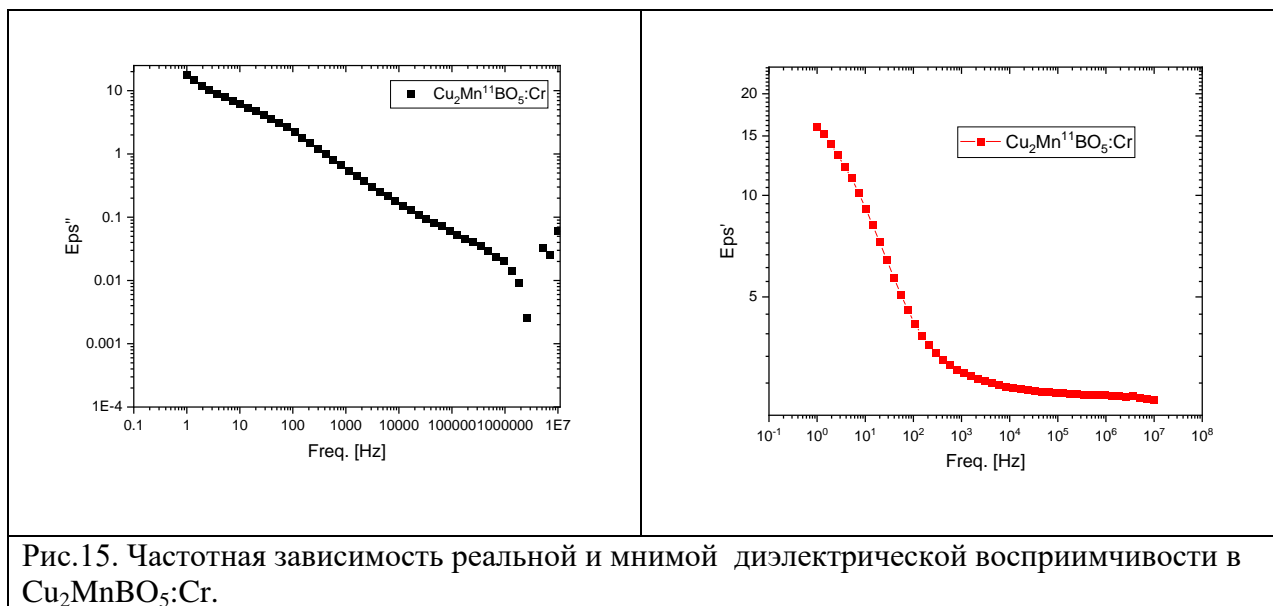


Рис.15. Частотная зависимость реальной и мнимой диэлектрической восприимчивости в $\text{Cu}_2\text{MnBO}_5\text{:Cr}$.

Достигнутые результаты:

1. Определение наиболее эффективных стратегий синтеза людвигитов с заданными характеристиками с ионами Cr, Mn
2. Экспериментальные данные по структурным, микроструктурным, диэлектрическим, сегнетоэлектрическим и магнитным свойствам людвигитов
3. Углубленное понимание электрон-спиновых, электрон-электронных, электрон-фононных взаимодействий в людвигитах
4. Знания о типе магнитных переходов, октаэдрического упорядочения в людвигитах

Ранее в литературе искажение, спиновое состояние и наклон MnF_6 Октаэдры 3- в изолирующем ферромагнетике CsMnF_4 были изучены с помощью оптической спектроскопии высокого давления. Изолирующие свойства CsMnF_4 позволили нам исследовать электронную структуру, связанную с 3d-уровнями Mn^{3+} , в диапазоне

давлений от 0 до 46 ГПа. Эта информация скрыта в большинстве оксидов из-за металлизации при высоком давлении. Было показано, что спиновый переход, связанный с изменением спина $S=2 \rightarrow 1$ в Mn^{3+} , происходит при давлении 37 ГПа с одновременным подавлением аксиально вытянутого искажения, связанного с эффектом Яна — Теллера. Широкий диапазон стабильности искажения Яна — Теллера и состояния с высоким спином объясняется с помощью моделей кристаллического поля, включающих энергию стабилизации Яна — Теллера.

Для объяснение перехода из высоко спинового состояния в низко спиновое мы используем следующий подход:

Для расчета энергетических характеристик $Mn^{3+}(d^4)$ используем приближение сильного кристаллического поля, так как для описания перехода из высоко спинового в низко спиновое состояния приближение слабого и промежуточного кристаллических полей не применимо. Правило Гунда нарушается.

Ось квантования выбираем вдоль оси четвертого порядка. Операторы кристаллического поля могут быть записаны в виде

$$H_{cf} = B_0^{(2)}C_0^{(k)} + B_0^{(4)}C_0^{(k)} + B_4^{(4)}C_4^{(k)} + B_{-4}^{(4)}C_{-4}^{(k)} + B_2^{(4)}C_2^{(4)} + B_{-2}^{(4)}C_{-2}^{(4)} + B_2^{(2)}C_2^{(2)} + B_{-2}^{(2)}C_{-2}^{(2)}, \quad (1)$$

где $C_q^{(k)}$ компоненты сферического тензора, связанные со сферическими функциями соотношением

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i Y_{k,q}(\vartheta_i, \varphi_i). \quad (2)$$

Локальные оси координат можно выбрать так, чтобы

мнимые части параметров кристаллического поля $B_3^{(4)}$ обратились в ноль.

Волновые функции начального приближения выбираем в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= |d, 0\rangle, \\ \varepsilon &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|d, 2\rangle + |d, -2\rangle), \end{aligned} \quad (3)$$

$$|\tilde{1}\rangle = |d, -1\rangle,$$

$$|\tilde{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d, 2\rangle - |d, -2\rangle), \quad (4) \quad \text{как у Абрагама Блини том 2, стр. 311}$$

$$|-\tilde{1}\rangle = -|d, 1\rangle.$$

В неискаженном октаэдре $B_0^{(2)} = B_2^{(2)} = B_{-2}^{(2)} = 0$ и $\text{Re } B_4^{(4)} = \text{Re } B_{-4}^{(4)} = \sqrt{\frac{10}{7}} B_0^{(4)}$, В этом случае получается нижним орбитальный триплет t_{2g} и орбитальный дублет e_{2g} .

Расчет матричных элементов по формуле

$$\langle dm | C_q^{(k)} | dm' \rangle = (-1)^{2-m_L} \begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ -m & q & m \end{pmatrix} \langle d || C^{(k)} || d \rangle. \quad (5)$$

Оператор энергии (гамильтониан)

$$H_{\text{эф}} = H_{cf} + \zeta(\mathbf{ls}) + \mu_B(l + 2s)\mathbf{B} \quad (6)$$

Таблица 1. Матричные элементы гамильтониана кристаллического поля

	\mathcal{G}	ε	$\tilde{1}$	$\tilde{0}$	$-\tilde{1}$
--	---------------	---------------	-------------	-------------	--------------

g	$\frac{4}{7}\sqrt{\frac{\pi}{5}}B_0^2 + \frac{4}{21}\sqrt{\pi}B_0^4$	$\frac{2}{21}\sqrt{\frac{5\pi}{6}}(B_2^4 + B_{-2}^4)$		$-\frac{2}{21}\sqrt{\frac{5\pi}{6}}(B_2^4 - B_{-2}^4) + \frac{2}{7}\sqrt{\frac{\pi}{10}}(B_2^2 - B_{-2}^2)$	
ε	$\frac{2}{21}\sqrt{\frac{5\pi}{6}}(B_2^4 + B_{-2}^4)$	$-\frac{4}{7}\sqrt{\frac{\pi}{5}}B_0^2 + \frac{2}{63}\sqrt{\pi}B_0^4 + \frac{1}{9}\sqrt{\frac{10\pi}{7}}(B_4^4 + B_{-4}^4)$		$-\frac{1}{9}\sqrt{\frac{10\pi}{7}}(B_4^4 - B_{-4}^4)$	
$\tilde{1}$			$\frac{2}{7}\sqrt{\frac{\pi}{5}}B_0^2 - \frac{8}{63}\sqrt{\pi}B_0^4$		$\frac{4}{63}\sqrt{10\pi}B_{-2}^4 + \frac{2}{35}\sqrt{30\pi}B_{-2}^2$
$\tilde{0}$	$\frac{2}{21}\sqrt{\frac{5\pi}{6}}(B_2^4 - B_{-2}^4) - \frac{2}{7}\sqrt{\frac{\pi}{10}}(B_2^2 - B_{-2}^2)$			$-\frac{4}{7}\sqrt{\frac{\pi}{5}}B_0^2 + \frac{2}{63}\sqrt{\pi}B_0^4 - \frac{1}{9}\sqrt{\frac{10\pi}{7}}(B_4^4 + B_{-4}^4)$	
$-\tilde{1}$			$\frac{4}{63}\sqrt{10\pi}B_2^4 + \frac{2}{35}\sqrt{30\pi}B_2^2$		$\frac{2}{7}\sqrt{\frac{\pi}{5}}B_0^2 - \frac{8}{63}\sqrt{\pi}B_0^4$

Таблица 2. Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия

	^+g	$^+\varepsilon$	^-g	$^-\varepsilon$	$^+\tilde{1}$	$^+\tilde{0}$	$^-\tilde{1}$	$^-\tilde{1}$	$^-\tilde{0}$	$^-\tilde{1}$
^+g	0									$-\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$
$^+\varepsilon$		0						$\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$		0
^-g			0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$		0			
$^-\varepsilon$			0	0	0		$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$			

$\tilde{1}^+$			$\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$	0	$-\zeta/2$					
$\tilde{0}^+$						0		$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$		
$-\tilde{1}^+$			0	$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$			$\zeta/2$		$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$	
$\tilde{1}^-$	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$				$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$		$-\zeta/2$		
$\tilde{0}^-$							$-\sqrt{\frac{1}{2}}\zeta$		0	
$-\tilde{1}^-$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\zeta$	0								$\zeta/2$

Собственные значения в базисе состояний триплета равны $\zeta > 0$ (два) и $-\zeta/2$ (четыре), т.е. воспроизводятся формулой $[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\lambda/2$, с $\lambda = -\zeta$. Нижним является кватрет с эффективным моментом $j=3/4$. Вырожденное состояние - возможен эффект Яна-Теллера. См. том 1 в книге Абрагама Блини, стр. 463-472.

$$H_{окта} = B_0^{(4)} \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^{(4)} + C_{-4}^{(4)}) \right]$$

$$B_0^{(4)} = 21Dq$$

Абрагам Блини $Dq=360$, $\zeta(d^4)=360$, Том1, стр. 422

Вытянутый октаэдр $B_0^{(2)} < 0$, вероятно, больше $\zeta(d^4)$.

$B_2^{(2)}$, вероятно, не особенно важны. Знак $B_2^{(4)}$ не важен, ток как матричные элементы с нем стоят вне диагонали. Поэтому важна только величина модуля этого параметра.

Волновые функции термов 5E и 3T_1 при квантовании вдоль оси C_4 будем строить через одноэлектронные функции в виде определителей четвертого порядка. Как и принято в спектроскопии антисимметричные волновые функции четырех электронов (слэтеровские детерминанты) обозначаем фигурными скобками. Над символом одноэлектронной функции знаки $+$ и $-$ соответствуют спиновым квантовым числам $m_s=1/2$ и $m_s=-1/2$, соответственно.

Так, 5 функций типа $|^5E, Ms, \mathcal{Q}\rangle$ записываются в виде:

$$\begin{aligned}
|{}^5E, Ms=2, u\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\}, \\
|{}^5E, Ms=1, u\rangle &= \frac{1}{2} \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^- \right\} \right], \\
|{}^5E, Ms=0, u\rangle &= \frac{1}{2} \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^- \right\} + \left\{ \tilde{1}^-, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\} \right], \quad (7) \\
|{}^5E, Ms=-1, u\rangle &= \frac{1}{2} \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \vartheta^- \right\} + \left\{ \tilde{1}^-, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^-, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \vartheta^- \right\} \right], \\
|{}^5E, Ms=-2, u\rangle &= \left\{ \tilde{1}^-, \tilde{0}^-, -\tilde{1}^-, \vartheta^- \right\}.
\end{aligned}$$

Набор функций $|{}^5E, Ms, v\rangle$ получается из приведенных в (7) заменой ϑ на ε .

Как можно видеть из диаграммы Сугано Танабе [см. Абрагам Блини, Том 1. стр. 43] для электронной конфигурации d^4 в октаэдрическом кристаллическом поле по мере увеличения параметра Dq возможен переход из высокоспинового состояния 5E в низкоспиновое 3T_1 . Для выяснения влияния искажений октаэдрического окружения ионов, спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля, на особенности «пересечения» термов 5E и 3T_1 , волновые функции $|{}^3T_1, Ms, \tilde{1}\rangle$ терма 3T_1 аппроксимируем следующим образом:

$$\begin{aligned}
|{}^3T_1, Ms=1, \tilde{1}\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{1}^- \right\}, \\
|{}^3T_1, Ms=0, \tilde{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{1}^- \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{1}^- \right\} \right], \quad (8) \\
|{}^3T_1, Ms=-1, \tilde{1}\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{1}^- \right\}.
\end{aligned}$$

Волновые функции $|{}^3T_1, Ms, \tilde{0}\rangle$

$$\begin{aligned}
|{}^3T_1, Ms=1, \tilde{0}\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{0}^- \right\}, \\
|{}^3T_1, Ms=0, \tilde{0}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{0}^- \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{0}^- \right\} \right], \quad (9) \\
|{}^3T_1, Ms=-1, \tilde{0}\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{0}^- \right\}.
\end{aligned}$$

Функции $|{}^3T_1, Ms, -\tilde{1}\rangle$ получаются аналогично.

На волновых функциях (7-9) построена матрица 19 на 19.

К настоящему времени получены собственные значения матрицы спин-орбитального взаимодействия шестикратно вырожденные уровни с энергией 0, двукратно вырожденные уровни энергии со значением энергии 180 см^{-1} и двукратно вырожденные уровни энергии со значением энергии -180 см^{-1} .

Для матрицы 19 на 19 получены расположения уровней:

2- кратно вырожденный уровень -6986.2 см-1;

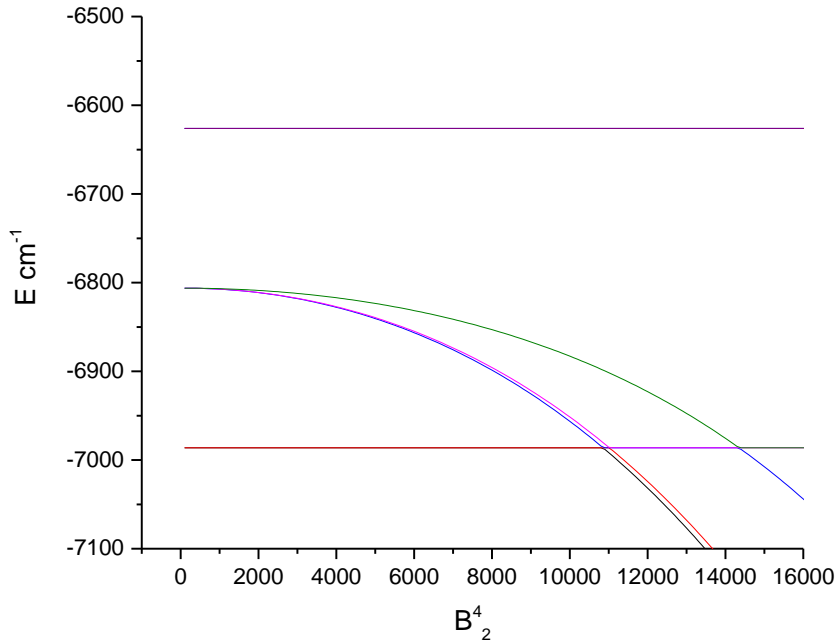
3- кратно вырожденный уровень -6806.2 см-1

3- кратно вырожденный уровень -6626.2 см-1;

синглет -6266.2см-1

10 кратно вырожденные уровни -2552.3 см-1

График зависимости уровней энергии от величины параметра B_2 представлен на рисунке



Для описания расщеплений терма 3T_1 удобно также использовать представление суммарного фиктивного орбитального момента $\tilde{L} = 1$. В этом случае тонкая структура терма 3T_1 может быть описана простой формулой

$$E(^3T_1S\tilde{L}J) = \frac{1}{2} \Lambda [J(J+1) - 4] \quad (10)$$

Для определения величины параметра Λ рассчитываем соотношение матричных элементов на функциях (8) и на функциях $|\tilde{S}\tilde{L}M_S M_L\rangle$, например таких

$$\begin{aligned} \langle ^3T_1, Ms=1, \tilde{1} | \Lambda(\tilde{L}S) | ^3T_1, Ms=1, \tilde{1} \rangle &= \Lambda = \left\langle \left\{ \begin{matrix} + \\ \tilde{1}, \tilde{0}, - \\ \tilde{1}, \tilde{1} \end{matrix} \right\} \left| \sum_i \lambda(l_i s_i) \right| \left\{ \begin{matrix} + \\ \tilde{1}, \tilde{0}, - \\ \tilde{1}, \tilde{1} \end{matrix} \right\} \right\rangle \\ &= \left\langle \begin{matrix} + \\ \tilde{1} \end{matrix} \left| \lambda(l s) \right| \begin{matrix} + \\ \tilde{1} \end{matrix} \right\rangle + \left\langle \begin{matrix} + \\ \tilde{0} \end{matrix} \left| \lambda(l s) \right| \begin{matrix} + \\ \tilde{0} \end{matrix} \right\rangle + \left\langle \begin{matrix} + \\ -\tilde{1} \end{matrix} \left| \lambda(l s) \right| \begin{matrix} + \\ -\tilde{1} \end{matrix} \right\rangle + \left\langle \begin{matrix} - \\ \tilde{1} \end{matrix} \left| \lambda(l s) \right| \begin{matrix} - \\ \tilde{1} \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{2} \lambda (1+0-1-1) = -\frac{1}{2} \lambda = \frac{1}{2} \zeta. \end{aligned} \quad (11)$$

Этот результат можно будет использовать при обсуждении и для контроля программы расчетов.

Ниже приведем примеры расчета между состояниями разной мультиплетности.

Отличны от нуля матричные элементы, в которых наборы квантовых чисел в детерминантах слева и справа либо совпадают, либо отличаются только на один набор квантовых чисел. При этом различающиеся наборы должны стоять в детерминантах на одинаковых позициях. Пример расчета (мультиплет mixing эффект)

$$\begin{aligned} \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \tilde{g}^+ \right\} (ls) \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \tilde{1}^- \right\} &= \left\langle \tilde{g}^+ (ls) \left| \tilde{1}^- \right\rangle = -\sqrt{\frac{3}{2}} \\ \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \tilde{g}^+ \right\} (ls) \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, \tilde{1}^-, -\tilde{1}^- \right\} &= -\left\langle \tilde{g}^+ (ls) \left| \tilde{1}^- \right\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left\langle {}^3T_1, Ms=1, -\tilde{1} \left| \sum_i \zeta(l_i s_i) \right| {}^3T_1, Ms=1, -\tilde{1} \right\rangle &= \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, -\tilde{1}^- \right\} \sum_i \zeta(l_i s_i) \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, -\tilde{1}^- \right\} \\ &= \zeta \left[\left\langle \tilde{1}^+ (ls) \left| \tilde{1}^+ \right\rangle + \left\langle \tilde{0}^+ (ls) \left| \tilde{0}^+ \right\rangle + \left\langle -\tilde{1}^+ (ls) \left| -\tilde{1}^- \right\rangle + \left\langle -\tilde{1}^+ (ls) \left| -\tilde{1}^- \right\rangle \right] = \zeta \left[-\frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] = -\zeta \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \left\langle {}^3T_1, Ms=1, -\tilde{1} \left| \sum_i \zeta(l_i s_i) \right| {}^5E, Ms=1, u \right\rangle \\ = \frac{1}{2} \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, -\tilde{1}^- \right\} \sum_i \zeta(l_i s_i) \left[\left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \tilde{g}^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^-, \tilde{g}^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^+, \tilde{0}^-, -\tilde{1}^+, \tilde{g}^+ \right\} + \left\{ \tilde{1}^-, \tilde{0}^+, -\tilde{1}^+, \tilde{g}^+ \right\} \right] \\ = \frac{\zeta}{2} \left[\left\langle -\tilde{1}^+ (ls) \left| \tilde{g}^+ \right\rangle + 0 + 0 + 0 \right] = -\frac{\zeta}{2} \sqrt{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (14)$$

На следующий год выполнения проекта запланированы завершение вычислений и публикации статьи.

5. Посторонние моделей магнитных взаимодействий из первопринципных расчетов и данных полученных при аппроксимации нейтронного рассеяния.

Эксперименты по нейтронной дифракции для образца $\text{Co}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{VO}_5$ проводились на поликристаллическом многодетекторном кольцевом дифрактометре ДИСК на реакторе ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт») с использованием пучка с постоянной длиной волны ($\lambda = 2,438 \text{ \AA}$). Измерения проводились при 6,4 К и при комнатной температуре с использованием криостата замкнутого цикла. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения FullProf.

Результаты уточнения нейтронной дифрактограммы для образца $\text{Co}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{VO}_5$ представлены на рис. 5.1. Кристаллическая структура описывается пространственной группой $R\bar{3}m$, а уточненная структурная модель, полученная из нейтронных данных, показана на рис. 5.2. Элементный состав был определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), и соответствующая элементная карта представлена на рис. 5.3. Соотношение $\text{Co}:\text{Mn}$, полученное из РФА, составляет 2,7, что соответствует структурной формуле $\text{Co}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{VO}_5$. Заселенности центров Вайкоффа были уточнены по данным нейтронной дифракции с ограничением, накладываемым соотношением Co/Mn . Наилучшее согласие с определенным методом РФА соотношением было получено для $\text{Co}/\text{Mn} = 2,66$, что дает структурную формулу $\text{Co}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{VO}_5$. Позиции Вайкоффа, координаты атомов и уточненные заселенности приведены в таблице 10.

Параметры решетки при комнатной температуре: $a = 9,28070 \text{ \AA}$, $b = 12,33970 \text{ \AA}$ и $c = 3,03810 \text{ \AA}$; при 6,4 К: $a = 9,32720 \text{ \AA}$, $b = 12,35040 \text{ \AA}$ и $c = 3,05250 \text{ \AA}$.

На вставке к рис. 5.1 сравниваются дифракционные картины, полученные при комнатной и температуре 6.4К. При температуре 6.4К не наблюдается увеличения интенсивности структурных пиков Брэгга, а также не появляются дополнительные рефлексы, что указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка. Различие наблюдается при малых

углах рассеяния, выделенное на вставке, где данные при комнатной температуре смещены по интенсивности для наглядности. При комнатной температуре картина рассеяния демонстрирует парамагнитный фон, тогда как при температуре 6.4K появляется широкая диффузная зона вблизи $2\theta = 10^\circ$. Это диффузное рассеяние отражает развитие магнитных корреляций на коротких расстояниях, согласующихся с основным состоянием спинового стекла, ранее описанным для соединения $\text{Co}_{2.25}\text{Mn}_{0.75}\text{BO}_5$.

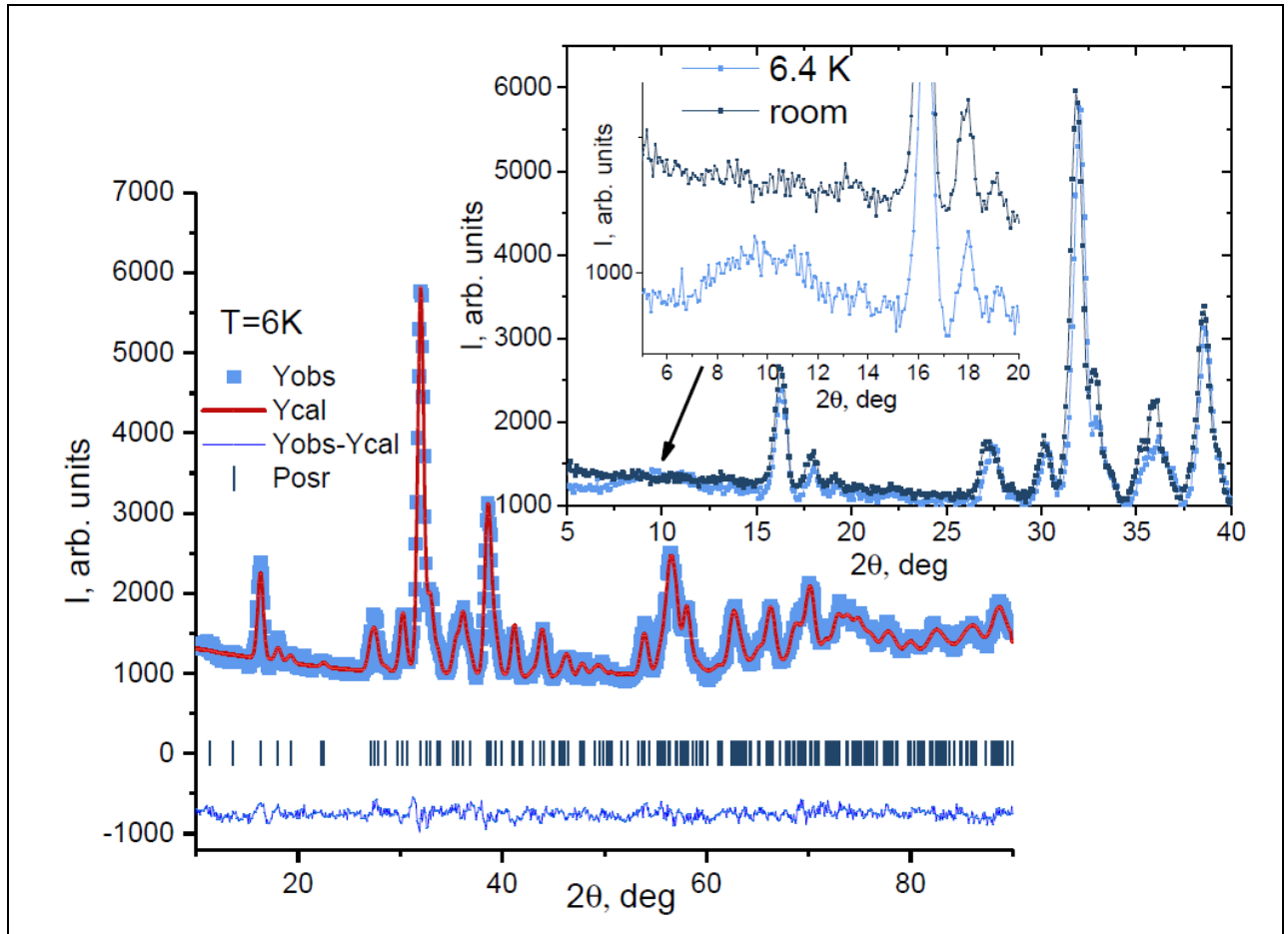


Рис. 5.1. Нейтронная дифракция при $T = 6,4$ К. На основной панели показаны наблюдаемая и уточненная дифракционные картины с факторами качества уточнения $R_{wp} = 15.5$, $R_{exp} = 9.17$ и $\chi^2 = 2.85$. На вставке сравниваются дифракционные данные, полученные при комнатной и температуре 6.4К. При температуре 6.4К не наблюдается увеличения интенсивности структурных брэгговских пиков или дополнительных отражений, что указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка. Различие при малых углах рассеяния выделено на вставке, где данные при комнатной температуре смещены по интенсивности для наглядности. Дифракционная картина при комнатной температуре демонстрирует парамагнитный фон, тогда как при низкой температуре появляется широкая диффузная полоса вблизи $2\theta = 10^\circ$, что свидетельствует об упорядочении типа спинового стекла.

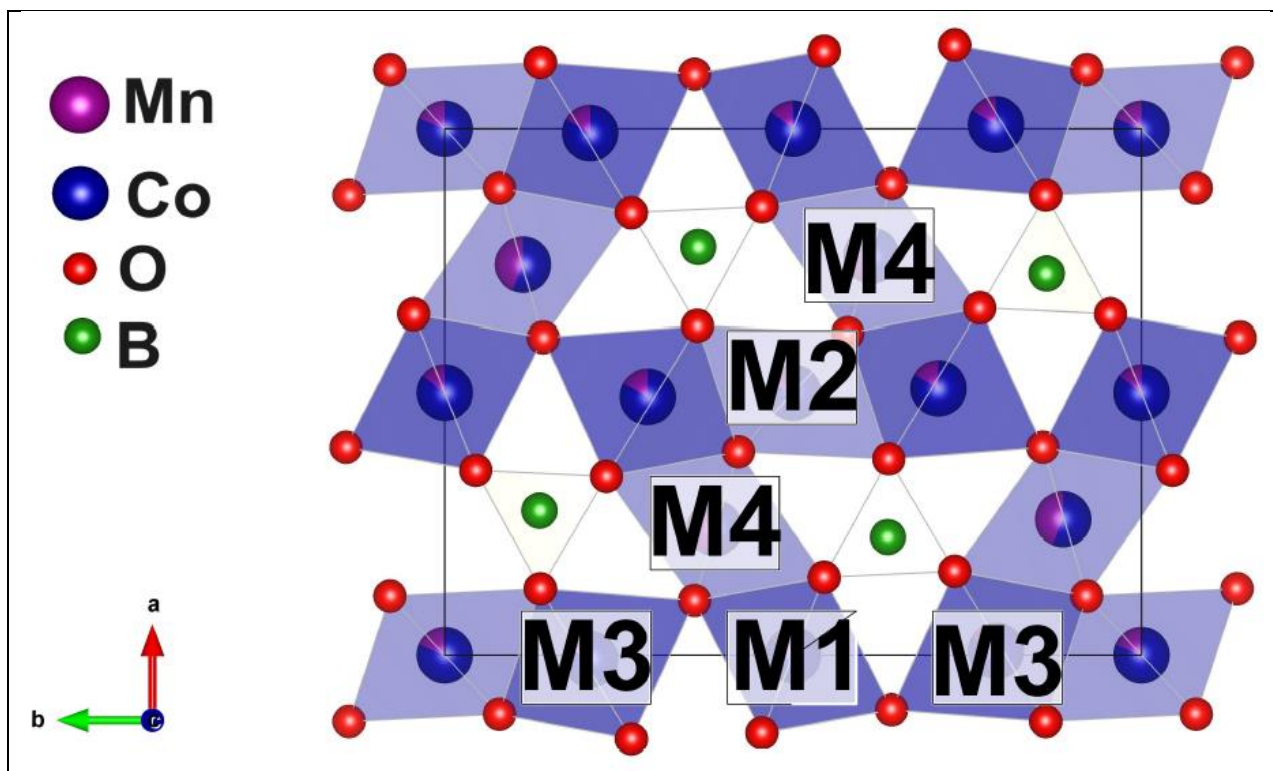


Рис. 5.2. Кристаллическая структура людовигита (Pbam), рассматриваемая вдоль оси c , с выделением четырех отдельных металлических позиций (пронумерованных), треугольников BO_3 и триадных конфигураций 3-1-3/4-2-4.

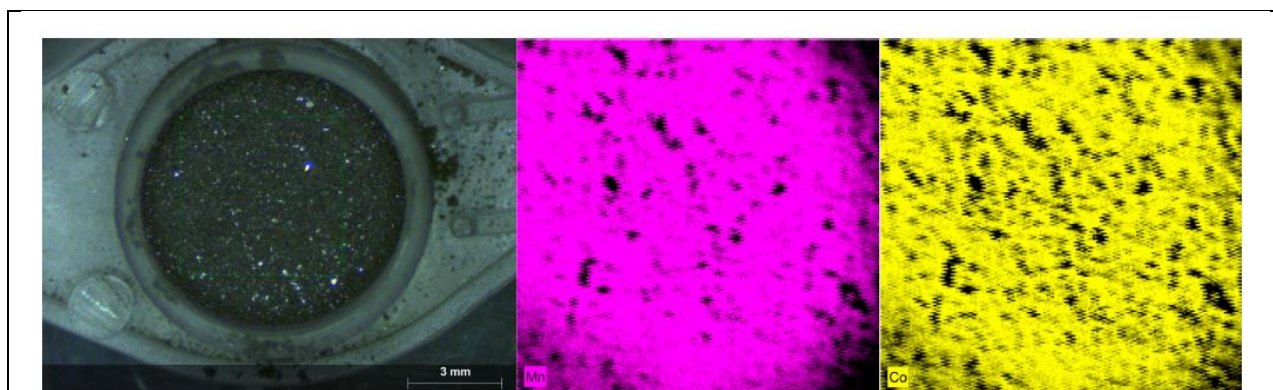


Рис. 5.3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что соотношение Co и Mn соответствует значению 2,7020 в структурной формуле $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{BO}_5$. Распределение Mn и Co по всему образцу равномерное. Содержание кислорода не изменяется.

Таблица 10. Позиции Вайкоффа, дробные атомные координаты (x , y , z) и уточненные значения занятости позиций, полученные в результате уточнения нейтронной дифракции при 6.4 К.

Label	Wyckoff symbols	x	y	z	Co/Mn Occ.
Co1/Mn1	2b	0	0	0.5	0.788/0.212
Co2/Mn2	2c	0.5	0	0	0.8/0.2
Co3/Mn3	4h	0.25851	0.11244	0.5	0.582/0.418
Co4/Mn4	4g	0.50804	0.29130	0	0.804/0.196
O1	4h	0.37367	0.36271	0.5	
O2	4h	0.35192	-0.04460	0.5	
O3	4g	0.11241	0.07853	0	
O4	4h	0.15963	0.26799	0.5	
O5	4g	0.39602	0.14148	0	
B	4h	0.22462	0.36397	0.5	

Эксперименты по нейтронной дифракции для образца $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{VO}_5$ проводились на поликристаллическом многодетекторном кольцевом дифрактометре ДИСК на реакторе ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт») с использованием пучка с постоянной длиной волны ($\lambda = 2,438 \text{ \AA}$). Измерения проводились при 6,4 К и при комнатной температуре с использованием криостата замкнутого цикла. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения FullProf.

Для дальнейшего изучения магнитных и структурных свойств соединений $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{VO}_5$ был синтезирован образец $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{VO}_5$ с использованием изотопа бора ^{11}B , что позволило провести эксперименты по нейтронной дифракции. Оказалось, что при таком составе вместо структуры людвигита образец формирует структуру ортопинакиолита, как показали данные нейтронной дифракции (рисунок 5.4). В этой структуре 7 неэквивалентных позиций переходных металлов (рисунок 5.5). Ниже 60 К наблюдаются магнитные пики на нейтронной дифракции, указывающие существование дальнего магнитного порядка. Позиции Вайкоффа, координаты атомов и уточненные заселенности приведены в таблице 11. На вставке рисунка 5.4 сравниваются дифракционные данные, полученные при комнатной и температурах 100К, 50К и 3.5К. При температурах 50К и 3.5К наблюдается дополнительные линии, что указывает на наличие дальнего магнитного порядка.

Лучшее соизмеримое решение было получено при $k=(1/8, 1/4, 0)$, R-фактор=5,359

- Пространственная группа Pbam (№ 55)
- Структура ортопинакиолита
- 7 неэквивалентных позиций переходных металлов
- Триада M7-M1-M3, пентада M6-M2-M4-M2-M6

k_x	k_x	k_x	R-factor
0.39	0.19	0.12	0.881
0.155	0.22	0.065	0.945
0.145	0.225	0.06	0.955
0.395	0.415	0.08	1.006

Таблица 11. Позиции Вайкоффа, дробные атомные координаты (x, y, z) и уточненные значения занятости позиций, полученные в результате уточнения данных по нейтронной дифракции.

Ion	Wyckoff	Occupancy factors
M1	4g	0.233 Mn + 0.767 Co
M2	4h	0.820 Mn + 0.180 Co
M3	4g	0.728 Mn + 0.272 Co
M4	2d	0.752 Mn + 0.248 Co
M5	2b	0.860 Mn + 0.140 Co
M6	4h	0.640 Mn + 0.360 Co
M7	4g	0.380 Mn + 0.620 Co

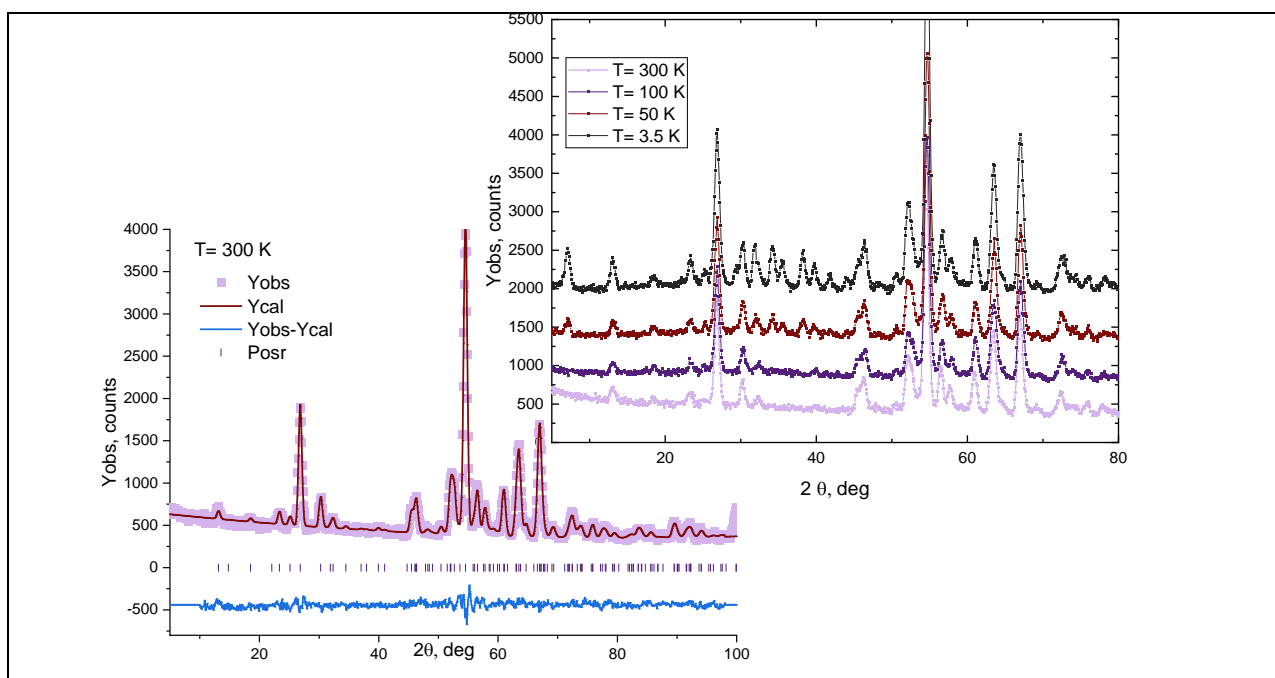


Рисунок 5.4. Нейтронная дифракция при $T = 300, 100, 50, 3.5$ K. На основной панели показаны наблюдаемая и уточненная дифракционные картины с факторами качества уточнения $R_{wp} = 15.5$, $R_{exp} = 9.17$ и $\chi^2 = 2.85$. На вставке сравниваются дифракционные данные, полученные при комнатной и температурах 100K, 50K и 3.5K. При температурах 50K и 3.5K наблюдается дополнительные линии, что указывает на наличие дальнего магнитного порядка.

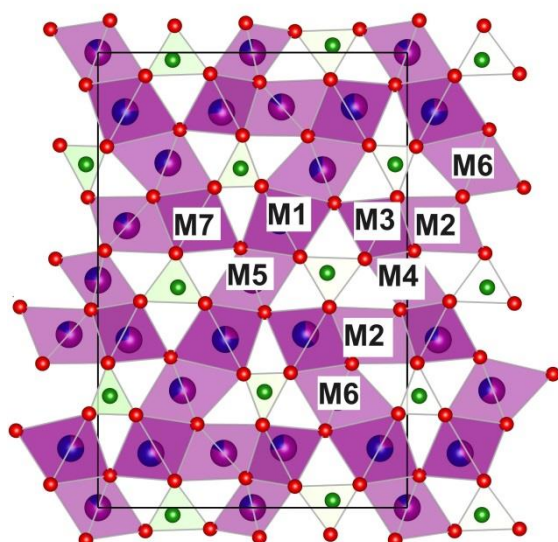
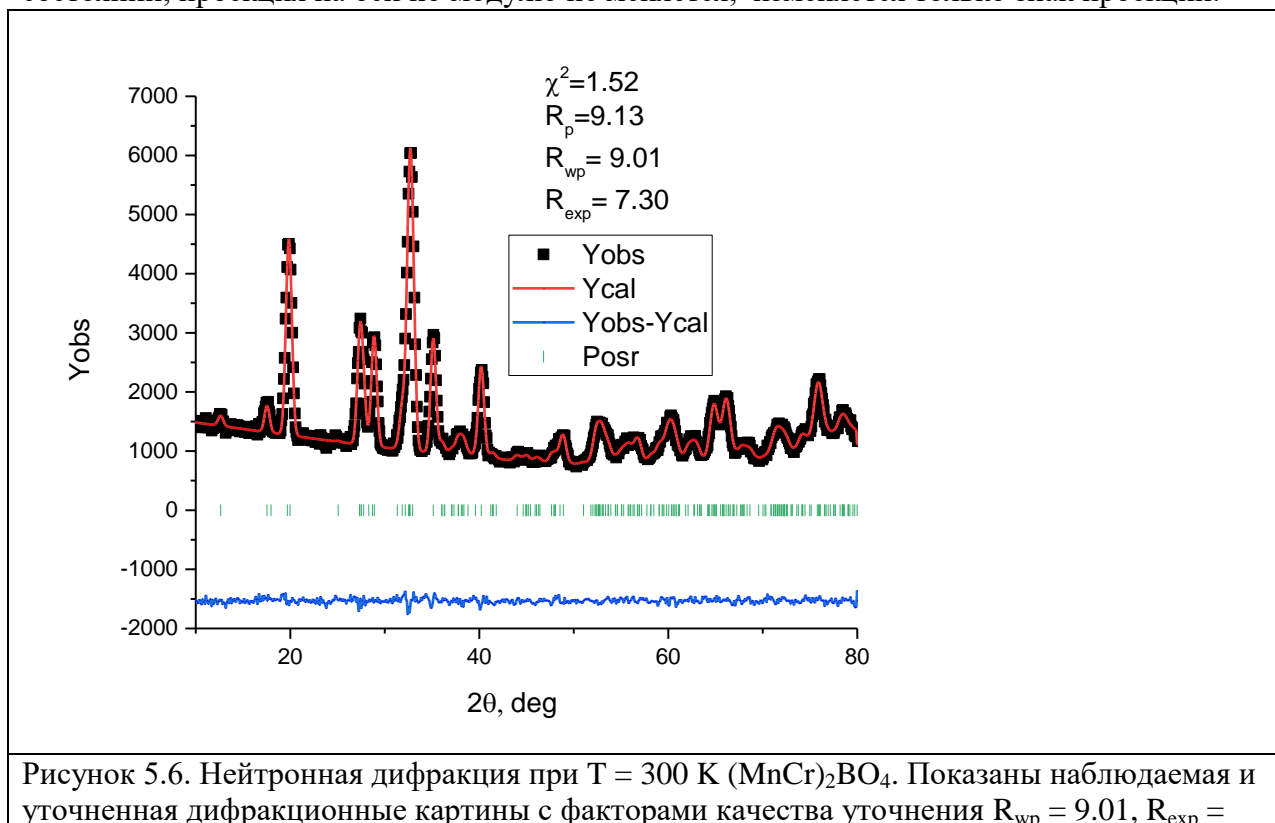


Рис. 5.5. Кристаллическая структура ортопинакиолита (Pbam), рассматриваемая вдоль оси c , с выделением семи отдельных металлических позиций (пронумерованных) и треугольников BO_3 .

Методом нейтронной дифракции провели изучения структурных свойств соединения $(\text{MnCr})_2^{11}\text{VO}_4$. Проведена аппроксимация нейтронограммы при комнатной температуре см. рисунок 5.6. Определена группа симметрии и параметры ячейки. Положения атомов представлены в таблице 12. При температурах 3К 9 (рис.5.7) и 20К (рис.5.8) наблюдается дополнительные линии, что указывает на наличие дальнего магнитного порядка. Лучшее соизмеримое решение было получено при $k=(1/2, 0, 1/2)$. Магнитная структура представлена на рисунке 5.9. Таблицы магнитных моментов на кристаллографические оси представлены в таблице 13. Для каждой позиции 16 магнитно неэквивалентных состояний, проекция на оси по модулю не меняется, изменяется только знак проекции.



7.3 и $\chi^2 = 1.52$.

Симметрия моноклинная P21/n; $a = 9.2858(7) \text{ \AA}$; $b = 9.5161(7) \text{ \AA}$; $c = 3.2140(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.0^\circ$; $\beta = 90.650(6)^\circ$; $\gamma = 90.0^\circ$;

Таблица 12. Позиции Вайкоффа, дробные атомные координаты (x, y, z) и уточненные значения занятости позиций, полученные в результате уточнения данных по нейтронной дифракции.

	x	y	z	Uani	Occupation
B1	0.86013	0.33082	0.79892	0.00640	1.00000
Mn1	0.55159	0.38757	0.77558	0.01742	0.91356
Cr1	0.55159	0.38757	0.77558	0.01742	0.08644
O4	0.86673	0.46011	0.70574	0.02376	1.00000
O3	0.73797	0.26443	0.81875	0.03391	1.00000
O2	-0.0125	0.25635	0.84780	0.01360	1.00000
O1	0.10409	-0.0066	0.74258	0.00303	1.00000
Mn2	0.16144	0.40642	0.76459	0.01994	0.97547
Cr2	0.16144	0.40642	0.76459	0.01994	0.02453

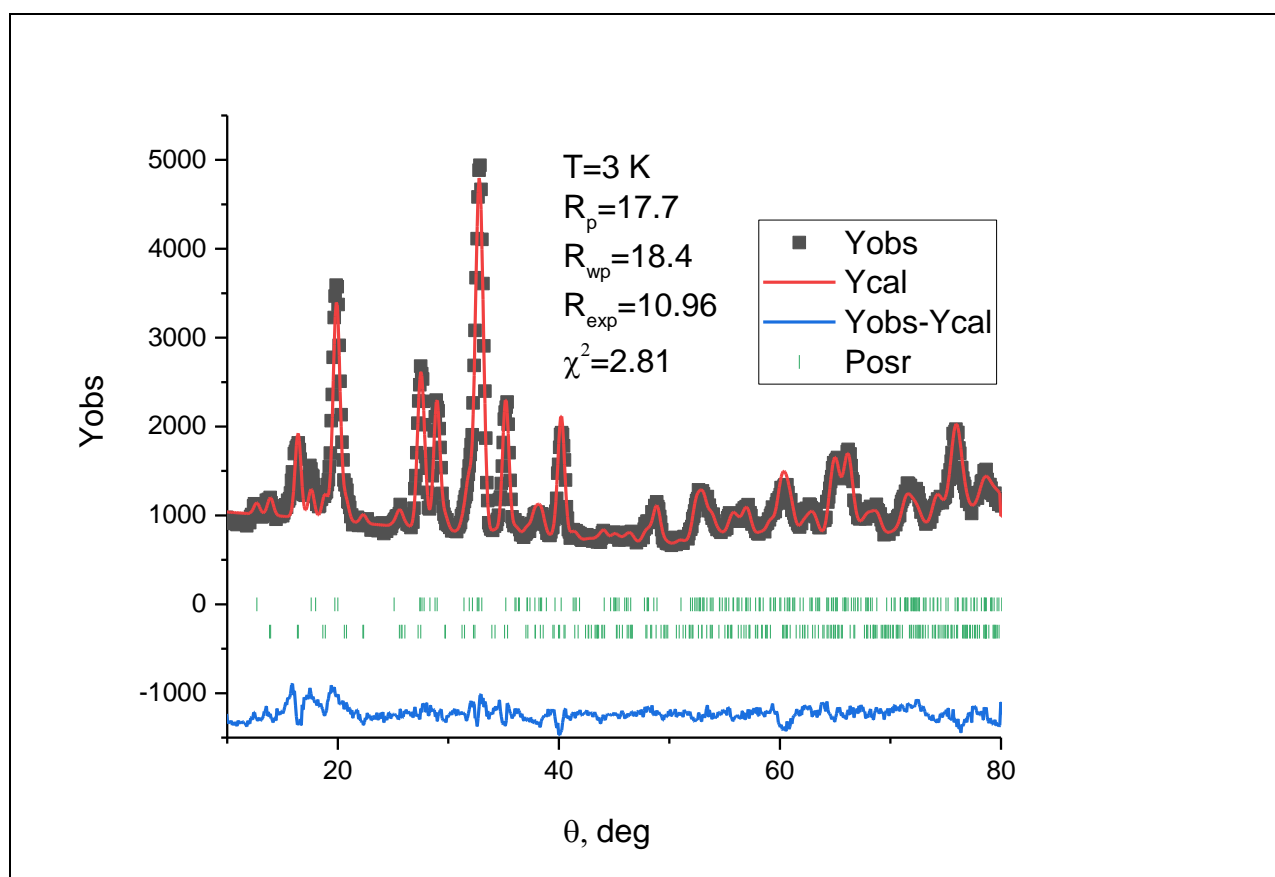


Рисунок 5.7. Нейтронная дифракция при $T = 3 \text{ K}$ $(\text{MnCr})_2\text{BO}_4$. На основной панели показаны наблюдаемая и уточненная дифракционные картины с факторами качества уточнения $R_{wp} = 18.4$, $R_{exp} = 10.96$ и $\chi^2 = 2.81$.

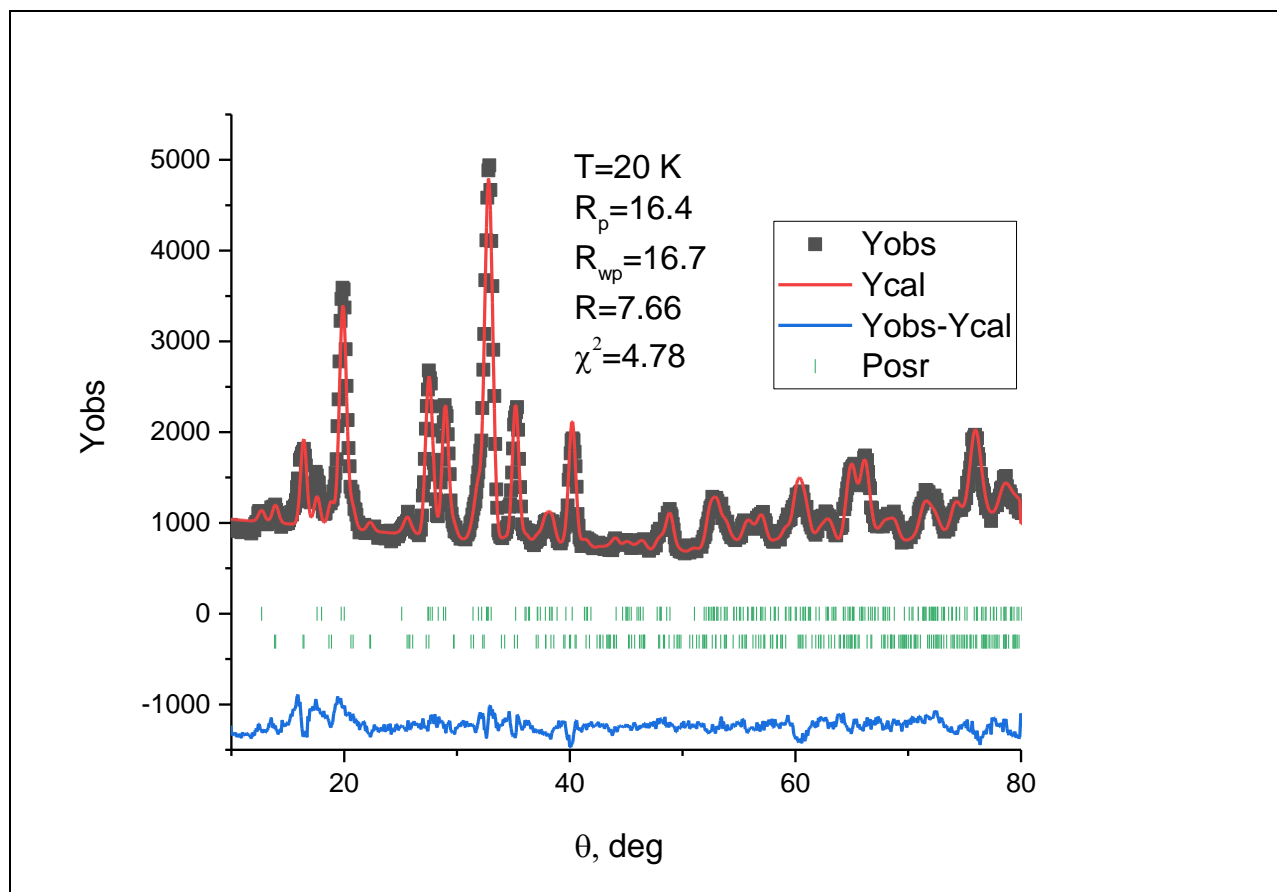


Рисунок 5.8. Нейтронная дифракция при $T = 20\text{ K}$ $(\text{MnCr})_2\text{BO}_4$. На основной панели показаны наблюдаемая и уточненная дифракционные картины с факторами качества уточнения $R_{wp} = 16.7$, $R_{exp} = 7.66$ и $\chi^2 = 4.78$.

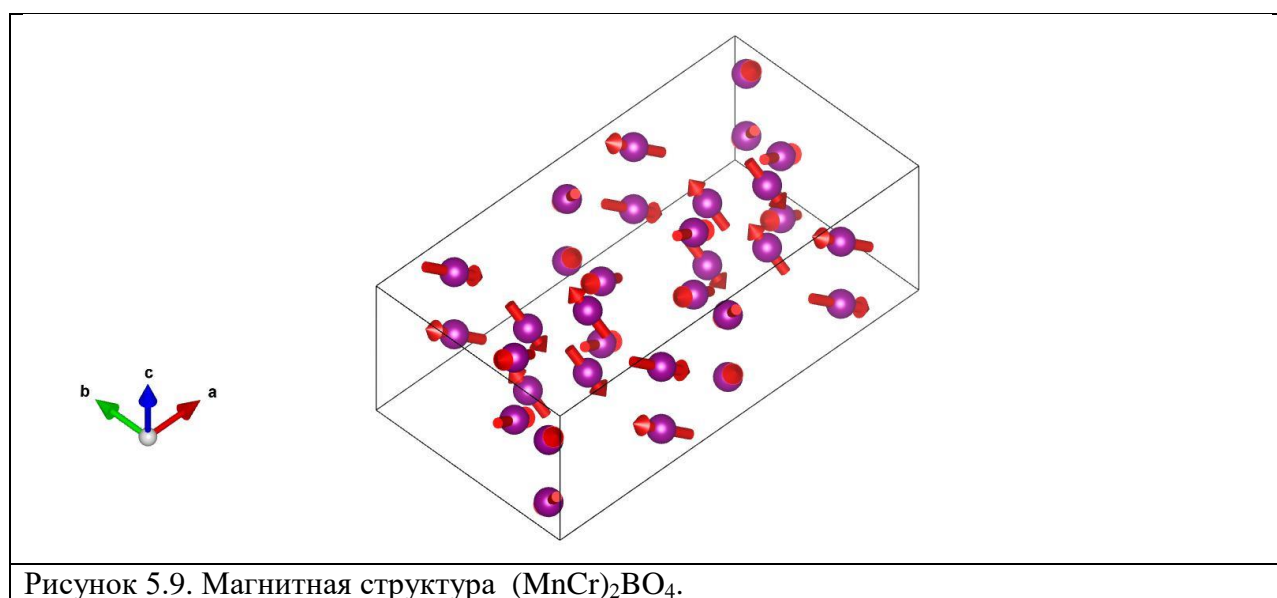


Рисунок 5.9. Магнитная структура $(\text{MnCr})_2\text{BO}_4$.

Таблица 13.

	m_x	m_y	m_z	$ m $
Позиция 4	0.42700	-1.1310	-1.5400	1.96162
Позиция 1	1.91700	0.52169	-1.4152	2.45175

Нами приняты попытки твердофазного синтеза соединения Co_3VO_5 . Дифрактограмма представлена ниже, кристаллизация произошла.

