

На правах рукописи

Бельская Надежда Алексеевна

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

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук.

Научный руководитель: **Красилин Андрей Алексеевич**
доктор хим. наук, зав. лаб. новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Научный консультант: **Казак Наталья Валерьевна**
доктор физ. – мат. наук, в.н.с. лаб. физики магнитных явлений ИФ им. Л.В. Киренского

Официальные оппоненты: **Бубнова Римма Сергеевна**,
доктор хим. наук, профессор,
г. н. с. Филиал НИЦ "Курчатовский институт"
- ПИЯФ - ИХС,

Вавилова Евгения Леонидовна,
доктор физ.-мат. наук,
с. н. с. КФТИ им. Е.К. Завойского - обособлен-
ное подразделение ФИЦ КазНИЦ РАН,

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского"

Защита состоится 27 марта 2025 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук, www.ioffe.ru..

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан «____» _____ 2025 года.

Телефон для справок: +7 (812) 297-22-45.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01

Калашникова А. М., PhD

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

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

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

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

Работа в этом направлении должна включать комплексный подход, основанный на применении множества экспериментальных и аналитических методов с целью выявления взаимосвязи между катионным распределением, локальной кристаллической структурой и магнитным поведением. Такой подход является ключом к пониманию механизмов формирования дальнего магнитного порядка, магнитной поляризации и других функционально важных характеристик. Это определяет **актуальность** настоящего исследования.

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

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

1. Методом спонтанной кристаллизации из растворов-расплавов на основе тримолибдата висмута синтезировать новые магнитные соединения в структурном ряду варвикит – ортопинакиолит - халсит $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_{3+n}$ ($n = 1, 2; 0.0 < x \leq 0.9$) и людвигит Cu_2CrBO_5 .
2. Методом твердофазной реакции получить поликристаллические однофазные образцы Ni_2CrBO_5 и Mg_2MnBO_5 со структурой людвигита.
3. Исследовать кристаллическую структуру, установить распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям и локальные искажения координационных октаэдров.
4. Определить параметры магнитной подсистемы в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля.
5. Установить температуры магнитных переходов.

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

1. Впервые изучены особенности кристаллообразования и определены условия устойчивого роста монокристаллов $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$), $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9$) и Cu_2CrBO_5 в многокомпонентных растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута.

2. Впервые методом твердофазного синтеза с использованием боратных прекурсоров удалось получить поликристаллические образцы оксиборатов Ni_2CrBO_5 и Mg_2MnBO_5 с высокой однородностью по составу.

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

4. Впервые исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ со структурами ортопинакиолита ($x = 0.8$),

халсита ($x = 0.9$) и людовигита ($x = 1.0$). Установлены общие особенности катионного каркаса, изучено влияние катионного распределения на симметрию координационных октаэдров. Определены параметры магнитных состояний, установлено влияние на них эффектов катионного упорядочения.

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

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

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

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

Методология и методы исследования. Для выполнения настоящего исследования был использован широкий спектр экспериментальных и аналитических методик. Для синтеза монокристаллов оксиборатов применялся метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Монокристаллы были выращены в Институте физики СО РАН (ФИЦ КНЦ СО РАН). Поликристаллические образцы были получены методом твердофазной реакции в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Кристаллическая структура и контроль качества образцов устанавливались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-8Н (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), дифрактометра DX-2700ВН НАОУУАН и автодифрактометра SMART APEX (ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН). Морфология и элементный состав новых соединений изучались методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа FEI Quanta 200 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Исследование температурной стабильности проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (TG/DSC) с использованием анализатора Jupiter STA 449C (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН). Термодинамические свойства материалов были изучены через измерение намагниченности и теплоемкости в широком интервале температур и магнитных полей с помощью установки для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design), СКВИД магнетометра MPMS (Quantum Design) и вибрационного магнетометра (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН, ЦКП ФИ им. П.Н. Лебедева РАН).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В твердых растворах $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) со структурой варвикита упорядоченное распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям стабилизирует дальний магнитный порядок и вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием в присутствии ян-теллеровского иона Mn^{3+} . Антиферромагнитный порядок возникает при $T_N = 16, 14, 13$ К для $x = 0.5, 0.6, 0.7$, соответственно.
2. Основное магнитное состояние в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9, 1.0$) со структурами ортопинаколиита, халсита и людвигита реализуется через серию магнитных фазовых переходов и определяется общими особенностями катионного каркаса в части распределения катионов и локальных октаэдрических искажений.
3. В Cu_2CrBO_5 со структурой людвигита упорядоченное распределение ян-теллеровских ионов Cu^{2+} по неэквивалентным октаэдрическим позициям индуцирует дальний антиферромагнитный порядок при $T_N = 118$ К.
4. В Ni_2CrBO_5 со структурой людвигита дальний магнитный порядок возникает при $T_N = 140$ К и вызван упорядоченным распределением ионов Ni^{2+} и Cr^{3+} по неэквивалентным позициям.

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

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях. В том числе: XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (HMMM-2024) (Москва, Россия, 2024), 4th International Conference “Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023” (Казань, Россия, 2023), Евро-азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2022 (Казань, Россия, 2022), «International Conference “Functional Materials”, ICFM-2021» (Алушта, Крым, 2021), Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС (Екатеринбург, Россия, 2021), Конкурс-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия, 2021), Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII) (Красноярск, Россия, 2020), «Non-Ambient Diffraction And Nanomaterials, NADM-4» (Санкт-Петербург, Россия, 2020), Евро-азиатский симпозиум по магнетизму EASTMAG-2019 (Екатеринбург, Россия, 2019), Конкурс-конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, Россия, 2019), Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, ВНКФС-25 (Севастополь, Россия, 2019), XXIII Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах, HMMM XXIII (Москва, Россия, 2018).

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

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

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

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, изложена научная новизна. Охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы по основным структурным типам оксиборатов, дано кристаллохимическое описание, изложены перспективные функциональные свойства соединений со структурами варвикита, ортопинакиолита, халсита и людвигита. Рассмотрены основные характеристики катионного каркаса и эффекты беспорядка в неупорядоченных магнетиках со структурой варвикита и людвигита. Приведено описание спин-стекольного состояния и спиновых лестниц в данных соединениях. Представлены основные термодинамические свойства исследуемого структурного ряда. Дано обоснование выбора объектов исследования.

Во **второй главе** приводится описание экспериментальных и аналитических методик, используемых в работе. Особое внимание уделено методикам получения моно- и поликристаллических образцов.

Третья глава посвящена описанию технологии выращивания монокристаллов и получения поликристаллических образцов, их физико-химической характеристики методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Выращивание монокристаллов проводилось методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Комплексный растворитель содержал тримоллибдат висмута ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) в качестве основного компонента с добавками Na_2O , V_2O_3 или $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

При синтезе монокристаллов марганецсодержащих оксиборатов раствор-расплавная система имела вид:

$$(100 - n) \text{ масс.}\%(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + q\text{Na}_2\text{O} + p\text{B}_2\text{O}_3) + \\ + n \text{ масс.}\%(s\text{MgO} + r\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3), \quad (1)$$

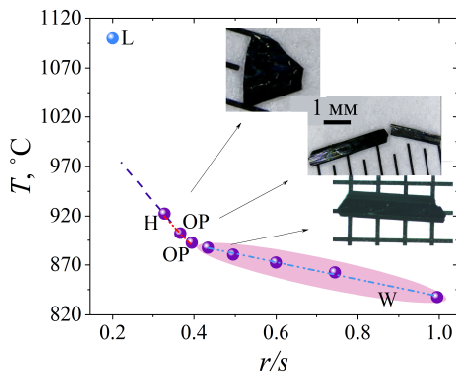


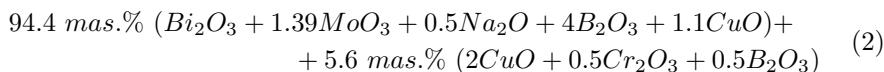
Рис. 1 — Диаграмма фазовых состояний системы $\text{MgO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, как функция температуры начала кристаллообразования T от r/s (ур. 1).

где n – массовый процент кристаллообразующих окислов, q, p, s, r – весовые коэффициенты.

Установлено, что ключевым параметром, определяющим условия кристаллообразования различных структурных фаз, является отношение компонентов системы Mn_2O_3 и MgO (r/s). В достаточно широком диапазоне концентраций MgO ($0.4 < r/s \leq 1.0$) высокотемпературной кристаллизующейся фазой является фаза варвикита. Температурный интервал насыщения составил не менее 50°C (Рис. 1). В результате получена серия твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). С увеличением содержания MgO происходит последовательный переход к структурному типу ортопинакиолит $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ ($r/s = 0.36$) и далее к типу халсит $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ ($r/s = 0.33$).

Монокристаллы со структурами варвикита и ортопинакиолита представляли собой черные непрозрачные призмы, сильно вытянутые вдоль одного из направлений (вставки к Рис. 1). Морфология кристаллов со структурой халсита представляла собой черные непрозрачные пластинки.

Монокристаллы Cu_2CrBO_5 со структурой людвигита выращены в раствор-расплавной системе:



и имели вид темных (в тонком слое – зелено-коричневых) мелких вытянутых призм с максимальным размером в длину до 1.4 мм.

Применение комплексного растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с добавками Na_2O позволило вырастить монокристаллы высокого кристаллического совершенства, как следует из анализа данных монокристалльной дифракции, и размерами достаточными для проведения ориентационных исследований физических характеристик. Последнее открывает перспективы изучения анизотропии магнитных, магнитоэлектрических, транспортных и оптических свойств полученных соединений.

Поликристаллические образцы Ni_2CrBO_5 и Mg_2MnBO_5 со структурой людвигита были получены методом твердофазной реакции. Использование предварительно синтезированных боратных прекурсоров CrBO_3 со структурой кальцита и Mn_2BO_4 со структурой варвикита, привело к уменьшению количества компонентов твердофазной системы и получению фазово-чистых поликристаллических соединений.

Оригинальные результаты исследований, изложенные в Главе 3, опубликованы в работах [1–6].

В **четвертой главе** дано описание кристаллической структуры и термодинамических свойств оксиборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_{3+n}$ ($n = 1, 2; 0.0 < x \leq 1.0$) в структурном ряду варвикит – ортопинакиолит – халсит – людвигит.

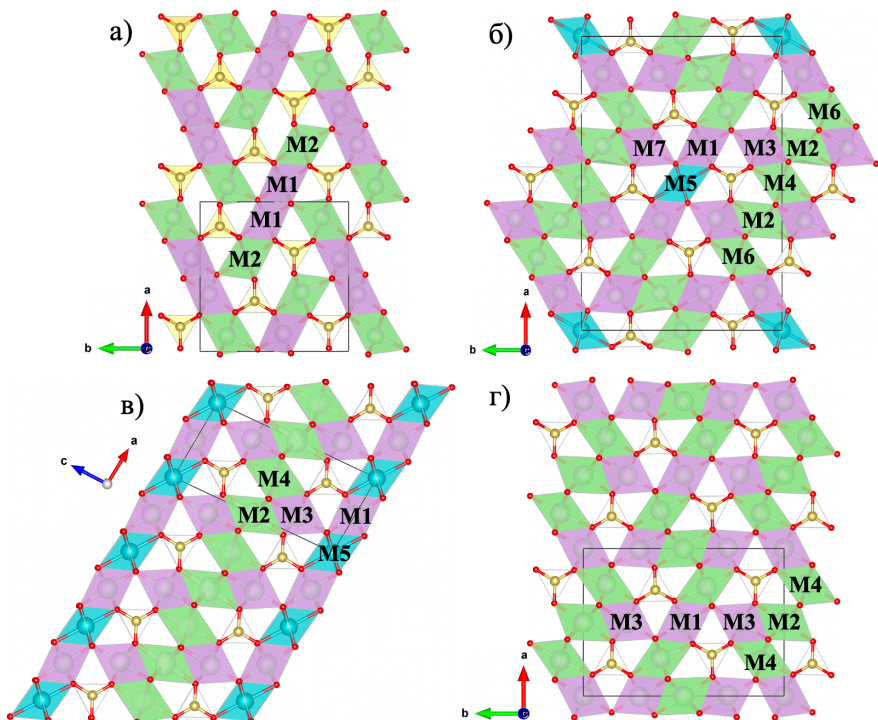


Рис. 2 — Кристаллические структуры оксидоборатов со структурами варвикита ($\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x$) MnBO_4 (а), ортопинаколиита $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (б), халцита $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (в) и людвигита Mg_2MnBO_5 (г). Неэквивалентные кристаллографические позиции обозначены согласно общепринятой нумерации для людвигитов.

Установлено, что соединения $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($0.0 < x \leq 0.8$) формируют изоморфный ряд твердых растворов и кристаллизуются в моноклинно искаженной структуре варвикита, пространственная группа $P2_1/n(14)$ для $x = 0.0, 0.5, 0.6, 0.7$ и $P2_1/a(14)$ для $x = 0.8$. Металлические ионы находятся в октаэдрическом кислородном окружении и занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции M1 и M2 (4e согласно классификации Вайкоффа).

Кристаллическая структура может рассматриваться состоящей из лент (*ribbons*), образованных соединенными по ребру октаэдрами в последовательности M2-M1-M1-M2. Ленты соединяются вершинными атомами кислорода и BO_3 -треугольниками, чтобы сформировать трехмерный каркас (Рис. 2 а)). С ростом концентрации замещающего иона объем элементарной ячейки монотонно уменьшается. Анализ валентных

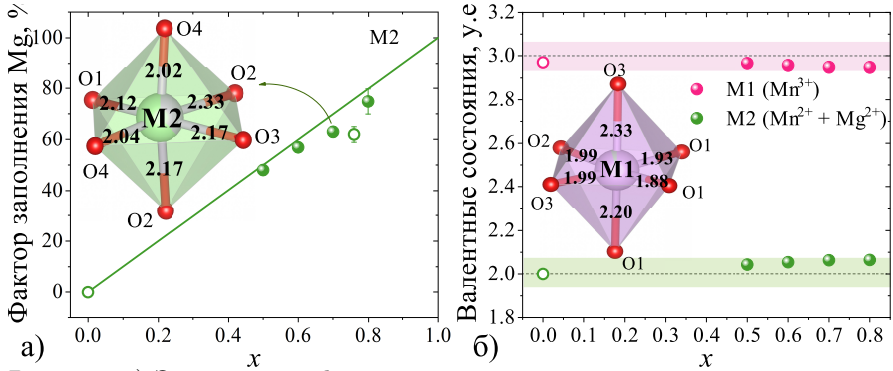


Рис. 3 — а) Зависимость фактора заполнения атомами магния кристаллографической позиции M2 от концентрации магния в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($x = 0.0 - 0.8$). Заполненные символы – экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании. Прямая линия – зависимость, соответствующая случаю избирательного заполнения позиции M2. б) Валентные состояния металлических ионов в кристаллографических позициях M1 и M2. На вставке: атомное окружение ионов Mn^{3+} в кристаллографической позиции M1.

состояний методом BVS и локальных октаэдрических искажений через расчет главной компоненты тензора градиента электрического поля (V_{zz}) позволил заключить, что в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ ($0.0 < x \leq 0.8$) реализуется избирательное замещение $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

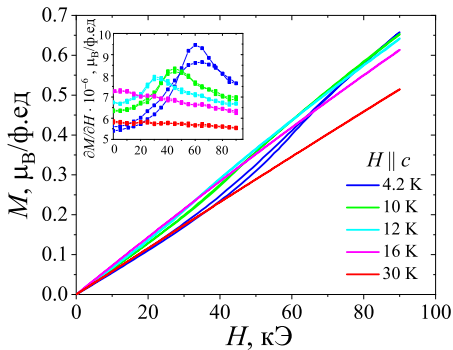


Рис. 4 — Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_4$, измеренные в магнитном поле, приложенном параллельно оси c . Вставка: производные намагниченности $\partial M / \partial H$ от H .

является следствием эффекта Яна-Теллера. Упорядочение локальных

в кристаллографической позиции M2. Полученный вывод является неожиданным, учитывая выраженную склонность оксиборатов данного семейства к катионному беспорядку. Упорядоченное катионное распределение и, соответственно, целочисленное разделение заряда типа $\text{M1}(\text{Mn}^{3+})\text{-M2}(\text{Mn}^{2+})$ (Рис. 3 б)), вероятно, связано с присутствием иона Mn^{3+} в позиции M1. Знак и величина $V_{zz} \approx -0.40 \text{ e/\AA}^3$ указывает на сильное искажение координационного октаэдра M1O_6 , которое характеризуется аксиальным удлинением и одновременным сжатием в экваториальной плоскости. Наблюдаемая деформация

деформаций происходит путем укладывания длинных осей октаэдров MnO_6 в двойные цепочки (вставка к Рис. 3 б)). Таким образом, твёрдые растворы $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ представляют редкий случай упорядоченного катионного распределения в семействе варвикитов, которое является следствием электрон-фононного взаимодействия.

В твёрдых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ в измерениях температурных и полевых зависимостей намагниченности в твердых растворах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$ установлено формирование антиферромагнитного состояния, которое проявляется максимумом намагниченности на кривых $M(T)$ при $T_N = 16$ К, 14 К, 13 К для $x = 0.5, 0.6, 0.7$, соответственно, и спин-ориентационным переходом на кривых $M(H)$. Спин-ориентационный переход по типу спин-флоп перехода обнаружен при ориентации внешнего поля вдоль c -оси как изменение угла наклона кривой намагничивания и в виде аномального максимума на производной $\partial M/\partial H$ при H_{SF} (4.2 К) = 61 кЭ (вставка к Рис. 4). Сглаженная аномалия может свидетельствовать о том, что внешнее магнитное поле направлено под углом к оси антиферромагнетизма. При ориентации внешнего поля перпендикулярно c -оси намагниченность демонстрирует линейный рост с нулевой остаточной намагниченностью, свидетельствующей об антиферромагнитном расположении магнитных моментов. При температурах выше 150 К магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательной температурой Вейсса θ , указывающей на доминирование антиферромагнитных взаимодействий. Эффективный магнитный момент μ_{eff} уменьшается в согласии с диамагнитным замещением. Переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние сопровождается аномалией λ -типа на температурных зависимостях теплоемкости $C(T)$ (Рис. 5).

Оксибораты $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ и Mg_2MnBO_5 обладают ромбической симметрией (пр. гр. $P6mm(55)$) и изоструктурны, соответственно, минералам ортопинакиолит и людвигит. Оксиборат $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ обладает моноклинной симметрией (пр. гр. $P2_1/m(10)$) и имеет структуру халсита. Среди параметров элементарной ячейки выделяется параметр ~ 3 Å, на основании чего, наряду с варвикитами, исследуемые соединения можно отнести к семейству боратов «обойного типа 3 Å» (3 Å *fiber axis wallpaper structures*)

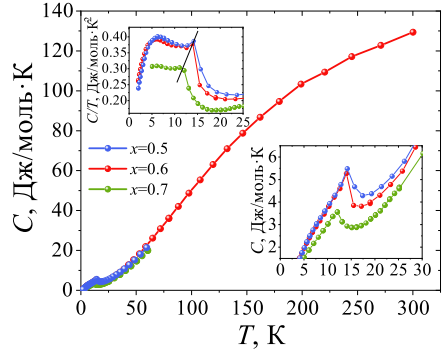


Рис. 5 — Температурные зависимости теплоемкости $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{MnBO}_4$, $x = 0.5, 0.6, 0.7$ ($H = 0$ Ое). Нижняя вставка: область магнитного перехода в увеличенном масштабе. Верхняя вставка: зависимость теплоемкости C/T от T .

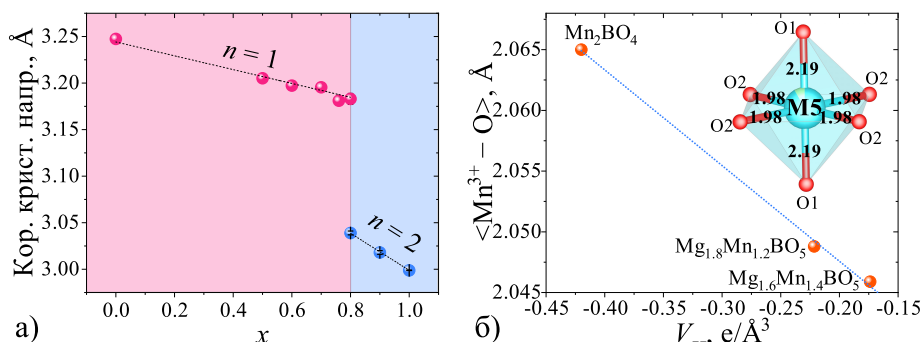


Рис. 6 — а) Зависимость параметра решетки $\sim 3 \text{ \AA}$ от концентрации ионов Mg в оксиборатах $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_{3+n}$ ($n = 1$ и 2). Пунктиром показаны линейные аппроксимации. б) Зависимость среднего межионного расстояния $\langle \text{Mn}^{3+} - \text{O} \rangle$ в октаэдрах M1O_6 (Mn_2BO_4), M5O_6 ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ и $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$) от величины главной компоненты тензора ГЭП. Вставка: октаэдрическое окружение иона Mn^{3+} в позиции M5 в структуре халсита.

(Рис. 6 а)). Для $n = 2$ линейная зависимость параметра $3 \text{ \AA}$ от концентрации магния имеет заметно больший угол наклона, отражая склонность соединений $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$) к формированию каркасных кристаллических структур в виде слоев кислородных октаэдров, расположенных в плоскости bc , соединенных друг с другом вдоль a -оси посредством бор-кислородных треугольников и октаэдрических позиций в межслоевом пространстве (Рис. 2 б)-г)).

Тщательный анализ кристаллических структур, содержащих множество неэквивалентных позиций по металлу, бору и кислороду, позволил выделить ряд общих особенностей катионного каркаса в части распределения и локального искажения координационных октаэдров. Октаэдры M1O_6 , M3O_6 и M7O_6 соединенные общим атомом кислорода с углом связи $\sim 120^\circ$ формируют триаду М3-М1-М3 (структуры халсита и людвигита) и М3-М1-М7 (структура ортопинакиолита) с наибольшим межионным расстоянием ($> 3 \text{ \AA}$). Нечетные позиции М1, М3, М7 заняты преимущественно атомами магния. Октаэдры M2O_6 , M4O_6 , M6O_6 соединенные общими ребрами формируют стенки шириной $N = 3$ (людвигит), 5 (ортопинакиолит), ∞ (халсит), распространяющиеся вдоль короткого кристаллографического направления (Рис. 2 б)-г)). Внутри стенки металлические ионы разделены межионным расстоянием менее $3 \text{ \AA}$. Валентное состояние ионов марганца в данных позициях нецелочисленное и близко к $\text{Mn}^{2.5+}$. Доля таких состояний прогрессивно растет с уменьшением содержания магния.

В боратах со структурой ортопинакиолита и халсита сильное электрон-фононное взаимодействие обнаруживается через присутствие катионно-упорядоченной нечетной позиции М5, занятой исключительно ионами Mn^{3+} ,

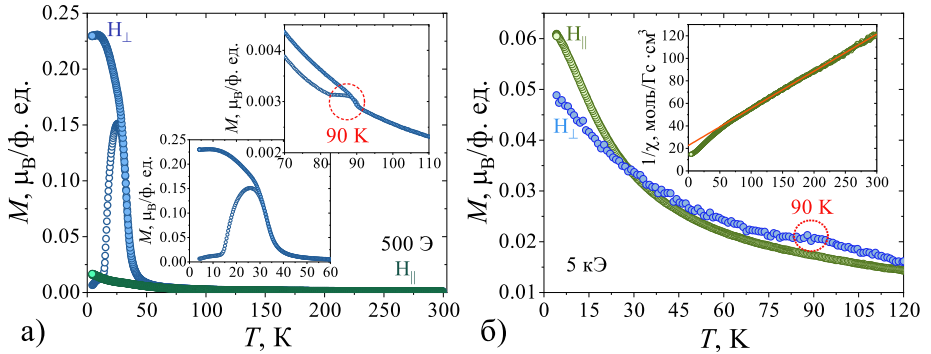


Рис. 7 — Температурные зависимости намагниченности монокристаллов $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (а) и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (б) в полях $H = 500$ Э и 5 кЭ, соответственно. $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ соответствуют ориентации внешнего магнитного поля параллельно и перпендикулярно иголке и плоскости пластины, соответственно. Заполненные и пустые символы обозначают режимы измерения FC и ZFC. Вставки слева: области магнитных переходов в увеличенном масштабе. Вставка справа: обратная магнитная восприимчивость, прямая линия — аппроксимация законом Кюри-Вейсса.

а также проявляется в изменении локальной симметрии других координационных октаэдров, частично занятых ионами Mn^{3+} . Экспериментально это проявляется в значительном аксиальном удлинении октаэдра M5O_6 , большой по модулю и отрицательной по знаку величине главной компоненты тензора градиента электрического поля V_{zz} (вставка к Рис. 6 б)).

Кривые $M(T)$ всех исследуемых оксиборатов демонстрируют серию аномалий, связанных с трансформацией магнитных подсистем. Переход в антиферромагнитно — упорядоченное состояние ниже $T_1 = 90$ K проявляется в виде слабоинтенсивного пика, за которым следует резкий рост магнитного момента при $T_2 = 33$ K в $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ и изменение угла наклона в $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (Рис. 7). Наконец, при $T_3 = 6 - 8$ K намагниченность снова проходит через максимум. С ростом концентрации магния, аномалии

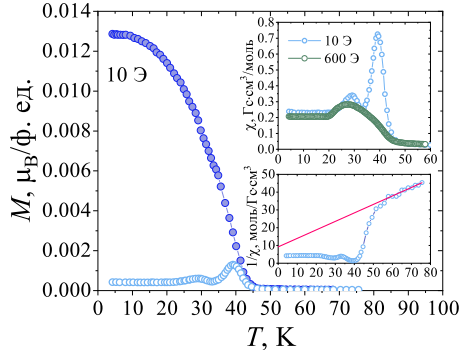


Рис. 8 — Температурные зависимости намагниченности Mg_2MnBO_5 ($H = 10$ Э). Заполненные (FC) и пустые (ZFC) символы обозначают режимы измерения. Верхняя вставка: температурная зависимость χ ($H = 10$ Э и 600 Э). Нижняя вставка: $\chi^{-1}(T)$, прямая линия — аппроксимация законом Кюри-Вейсса.

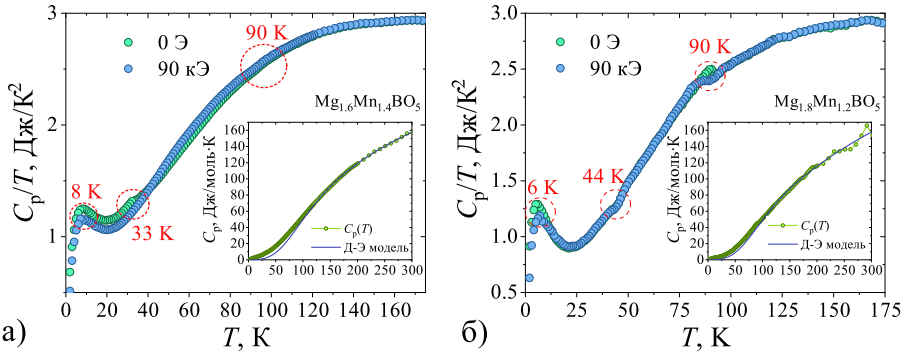


Рис. 9 — Зависимость C_p/T от температуры для монокристаллов $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ (а) и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ (б) ($H = 0$ и 90 кЭ). На вставках приведены температурные зависимости теплоемкости и решеточный вклад в теплоемкость, полученный по модели Дебая-Эйнштейна.

смещаются в область низких температур и проявляются при $T_1 = 40 \text{ К}$ и $T_2 = 29 \text{ К}$ ($H = 10 \text{ Э}$) на кривых намагниченности оксибората Mg_2MnBO_5 (Рис. 8). Внешнее поле оказывает значительное влияние на магнитный переход при T_2 , вызывая увеличение его интенсивности и смещение в область малых температур ($T_2 = 27 \text{ К}$ для $H = 600 \text{ Э}$). Отрицательная температура Вейсса $\theta \approx -50 \text{ К}$ ($x = 0.8, 0.9$) и -19 К ($x = 1.0$) указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Уменьшение величины эффективного магнитного момента с ростом концентрации магния укладывается в представления о диамагнитном разбавлении. Отметим, что $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ со структурой ортопинакиолита демонстрирует выраженную магнитную анизотропию, ранее наблюдавшуюся в людвигитах.

Для изучения фазового характера магнитных переходов были выполнены измерения теплоемкости, которые обнаружили температурные аномалии при T_1 при T_2 . При T_3 (Рис. 9) в обоих кристаллах имеет место куполообразная аномалия теплоемкости, интенсивность которой подавляется внешним магнитным полем. Температуры Дебая, найденные путем аппроксимации решеточного вклада в теплоемкость с использованием модели Дебая-Эйнштейна $T_D = 551 \pm 20 \text{ К}$ ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$) и $564 \pm 20 \text{ К}$ ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$) и близки к полученным ранее для людвигитов (Рис. 9).

В отсутствие прямых исследований магнитной структуры оксиборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{MnBO}_5$ ($x = 0.8, 0.9, 1.0$) с помощью рассеяния нейтронов и опираясь на анализ кристаллических структур, можно предположить, что повышение температуры магнитного фазового перехода при T_1 в $\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{BO}_5$ и $\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{BO}_5$ по сравнению с Mg_2MnBO_5 вызвано возрастающей ролью упорядочивающих обменных взаимодействий через октаэдрическую позицию М5, занятую исключительно ионами Mn^{3+} . Данной позиции отводится важная роль в установлении обменной связи между

ионами, принадлежащими соседним октаэдрическим слоям. Катионное упорядочение в данной позиции может вызвать понижение степени фрустрирующих обменных взаимодействий. В тоже время, кристаллическая структура людвигита не содержит катионно-упорядоченных позиций, каждая катионная позиция занята смесью атомов магния и марганца.

Суммируя экспериментальные данные, можно заключить, что магнитные свойства марганецсодержащих оксиборатов необходимо рассматривать в тесной связи с их кристаллической структурой. Влияние катионного распределения на магнитные свойства заключается в том, что упорядоченное распределение катионов приводит к установлению дальнего антиферромагнитного порядка. Одним из механизмов упорядоченного распределения катионов является сильное электрон-фононное взаимодействие, связанное с присутствием ян-теллеровского иона Mn^{3+} .

Основные результаты исследований, представленные в Главе 4, опубликованы в работах [1; 4; 5]

В **пятой главе** приведено подробное описание кристаллической структуры Cu_2CrVO_5 и его магнитных свойств.

Оксиборат Cu_2CrVO_5 кристаллизуется в моноклинной симметрии, пространственная группа $P2_1/c(14)$, и обладает структурой людвигита. Специфика кристаллической структуры заключается в упорядоченном распределении катионов по четырем неэквивалентным октаэдрическим позициям: $M1(Cu^{2+})$, $M2(Cu^{2+})$, $M3(Cu^{2+})$, $M4(Cr^{3+})$ (позиции $2d$, $2a$, $4e$, $4e$ по Вайкоффу). В соответствии с теоремой Яна-Теллера, локальное кислородное окружение ионов Cu^{2+} представлено сильно искаженными октаэдрами $Cu1O_6$, $Cu2O_6$, $Cu3O_6$ с большой и отрицательной величиной $V_{zz} = -0.359, -0.547, -0.519$ е/ $\text{\AA}^3$, соответственно. Избирательное заполнение атомами хрома приводит к тому, что распределение длин связей в октаэдре $M4O_6$ носит регулярный характер ($V_{zz} = -0.026$ е/ $\text{\AA}^3$).

На Рис. 10 а) приведена температурная зависимость намагниченности Cu_2CrVO_5 измеренная в поле 1 кЭ. Интенсивный максимум при $T_N = 118$ К указывает на установление магнитного порядка. Ниже T_N намагниченность имеет сложную форму: плато в интервале температур $T = 50 - 80$ К и резкий спад ниже 50 К. Аппроксимация высокотемпературной части магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса дает удовлетворительный результат лишь при достаточно высоких температурах, при $T < 250$ К развиваются сильные антиферромагнитные корреляции, которые проявляются как отклонение вниз от линейной зависимости $\chi^{-1}(T)$. Экспериментально определены значения температуры Вейсса $\theta = -23.3$ К и константы Кюри-Вейсса $C = 1.70$ Гс·см²/моль·К. Редукция магнитного момента ($\mu_{eff} = 3.69 \mu_B/\text{ф.ед.}$) по сравнению с ожидаемым в приближении спинового магнетизма ($4.72 \mu_B/\text{ф.ед.}$), вероятно, связана с сохранением значительной части магнитных корреляций ближнего порядка.

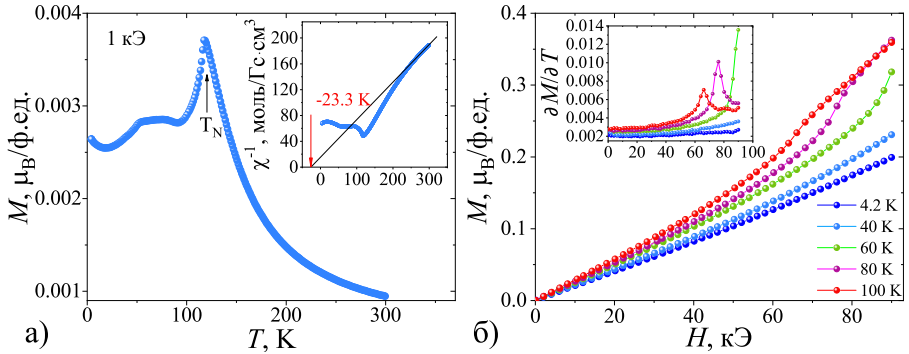


Рис. 10 — Намагниченность Cu_2CrBO_5 как функция температуры в поле $H = 1$ кЭ. Стрелка указывает начало магнитного перехода. Вставка: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости. Прямая линия — аппроксимация законом Кюри-Вейсса. б) Полевые зависимости намагниченности Cu_2CrBO_5 . Вставка: производные намагниченности $\partial M/\partial H(H)$.

Для определения параметров магнитной подсистемы были выполнены измерения полевых зависимостей намагниченности в широком интервале температур ($T = 4.2 - 100$ K). В полях $H > 60$ кЭ кривые $M(H)$ значительно отклоняются от линейного хода, что качественно указывает на трансформацию антиферромагнитной подсистемы (Рис. 10 б)). Производные кривых намагничивания $\partial M/\partial H$ приведены на вставке к Рис. 10 б), на которых отчетливо видны особенности в виде максимумов при $H_{\text{SF}}(60 \text{ K}) \approx 90$ кЭ. С ростом температуры переход смещается в область слабых полей и может быть классифицирован как спин-ориентационный переход.

Упорядоченное распределение ионов Cu^{2+} по позициям приводит к тому, что длинные оси октаэдров Cu1O_6 , Cu2O_6 , Cu3O_6 укладываются вдоль a -оси и соединение октаэдров происходит через атомы кислорода в экваториальных плоскостях. В результате, возникает копланарное распределение атомов меди Cu3-Cu2-Cu3 , разделенных весьма коротким расстоянием ($d_1 = 2.9915(8)$ Å). Магнитоактивной орбиталью является $d_{x^2-y^2}$, располагающаяся в базальной плоскости и по правилам Гуденафа – Канамори – Андерсона ожидается, что перекрытие этих орбиталей меди с p_x , p_y орбиталями кислорода приведет к антиферромагнитной ($\sim 120^\circ$) Cu1-O-Cu3 и ферромагнитной ($\sim 90^\circ$) Cu2-O-Cu3 косвенной связи. Усиление роли магнитных корреляций экспериментально проявляется в отклонении температурной зависимости магнитной восприимчивости от парамагнитного поведения.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 5, опубликованы в работе [3].

Шестая глава посвящена описанию кристаллической структуры и магнитного поведения Ni_2CrBO_5 .

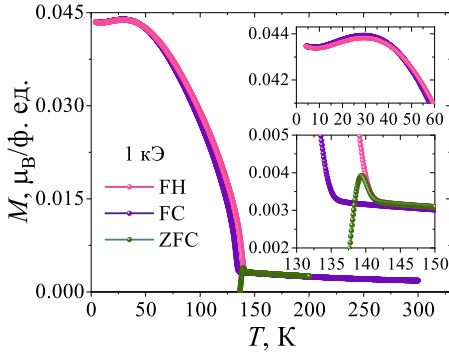


Рис. 11 — Температурные зависимости намагниченности Ni_2CrBO_5 , $H = 1$ кЭ. Верхняя вставка: куполообразная аномалия намагниченности. Нижняя вставка: увеличенные участки кривых $M(T)$ вблизи магнитного перехода.

ских ионов представлена двумя сильно искаженными октаэдрами, M1O_6 ($V_{zz} = 0.161 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и M3O_6 ($0.217 \text{ e}/\text{\AA}^3$), и двумя слабо искаженными, M2O_6 ($-0.024 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и M4O_6 ($-0.059 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Этот результат в целом согласуется с данными для других ромбических оксиборатов семейства людвигитов, за исключением октаэдра M2O_6 , аксиальное удлинение которого возникает вследствие специфического распределением ионов Cr^{3+} .

Температурная зависимость намагниченности Ni_2CrBO_5 , измеренная в режиме ZFC, демонстрирует максимум при $T_N = 140$ К, свидетельствующий о наступлении магнитного порядка (Рис. 11). Быстрый рост намагниченности в режимах FC, FH указывает на растущий ферромагнитный вклад и согласуется с наблюдением петли гистерезиса на кривых $M(H)$ при $T < T_N$. При низких температурах намагниченность проходит через максимум вблизи ~ 30 К. В системе доминируют антиферромагнитные взаимодействия, как следует из анализа высокотемпературной части магнитной восприимчивости ($\theta = -73$ К). Магнитный момент $\mu_{eff} = 5.37 \mu_B/\text{ф.ед.}$ близок к таковому, ожидаемому для спинового магнетизма. Указание на фазовый переход также получено в измерениях температурной зависимости теплоемкости (Рис. 12). Аномалия λ -типа при $T_N = 134$ К свидетельствует о фазовом переходе второго рода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу. Под действием магнитного поля аномалия сглаживается и слегка смещается в сторону высоких температур, что может быть связано с наличием ферромагнитных обменных взаимодействий, стабилизированных внешним магнитным полем (нижняя вставка к рис. 12). Температура Дебая определенная из подгонки решёточного вклада в приближении

Оксиборат Ni_2CrBO_5 кристаллизуется в ромбической симметрии (Пр.гр. $Pbma(55)$) и обладает структурой людвигита. Октаэдрические позиции M1 и M3 заполнены ионами Ni^{2+} (100%), M2 – ионами Cr^{3+} (91%), M4 является смешанной и заполнена ионами Ni^{2+} (47%) и Cr^{3+} (53%). Применительно к изоструктурным гетерометаллическим оксиборатам этот результат является неожиданным по части распределения трехвалентных ионов и означает стремление ионов Cr^{3+} локализоваться в триаде M4-M2-M4 с наименьшим межйонным расстоянием ($d_{M2-M4} = 2.7516(18) \text{ \AA}$). Локальная координация металличе-

Дебая-Эйнштейна $T_D = (394 \pm 20)$ К. Магнитный вклад показывает максимумы при T_N и 34 К (верхняя вставка к рис. 12), последний из которых совпадает с куполообразной аномалией на кривой $M(T)$ и может быть связан с упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток. Оценки интегралов косвенных обменных взаимодействий показали, что упорядоченное распределение ионов Cr^{3+} в позиции М2 вызывает изменение знака парных обменных взаимодействий на антиферромагнитные.

Основные результаты исследований, представленные в Главе 6, опубликованы в работе [2].

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Установлено, что раствор-расплавный метод на основе комплексного растворителя $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, с добавками Na_2O , B_2O_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, позволяет выращивать монокристаллы оксидоборатов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_{3+n}$, $x = 0.5 - 0.8$ ($n = 1$), $x = 0.8, 0.9$ ($n = 2$) и Cu_2CrBO_5 высокого кристаллического совершенства и линейных размеров, достаточных для проведения ориентационных исследований физических свойств.

2. Уменьшение числа компонент твердофазной системы за счет использования прекурсоров CrVO_3 и Mn_2BO_4 позволило получить фазово-однородные поликристаллические образцы Ni_2CrBO_5 и Mg_2MnBO_5 со структурой людвигита.

3. Установлено, что с ростом концентрации магния в системе $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_{3+n}$ происходит последовательный переход от структурного типа варвикит ($n = 1$, $0.0 < x \leq 0.8$) к структурным типам ортопинакиолит, халсит и людвигит ($n = 2$, $x = 0.8, 0.9, 1.0$). В твердых растворах со структурой варвикита имеет место избирательное замещение $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в кристаллографической позиции М2. Упорядоченное распределение катионов впервые наблюдается в гетерометаллических варвикитах и связывается с сильным электрон-фононным взаимодействием, вызванным присутствием ионов Mn^{3+} в позиции М1.

4. Обнаружено формирование дальнего антиферромагнитного порядка в твердых растворах $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnBO}_4$ при $T_N = 16, 14$ и 13 К для $x = 0.5, 0.6$ и 0.7 , соответственно. При низких температурах полевые зависимости намагниченности демонстрируют ряд особенностей, связанных

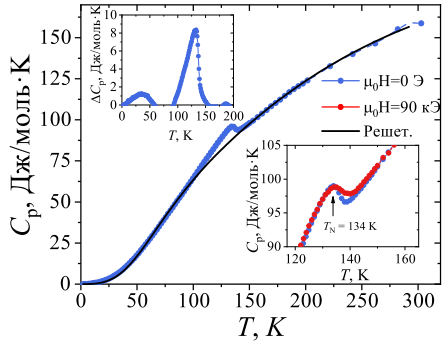


Рис. 12 — Зависимость $C_p(T)$ Ni_2CrBO_5 (символы) и решеточный вклад в теплоемкость (линия). Верхняя вставка: аномальный вклад удельной теплоемкости ΔC_p . Нижняя вставка: увеличенный масштаб области λ -аномалии.

с трансформацией антиферромагнитной подсистемы в магнитном поле (спин-флип переходы).

5. Установлено, что в структурах ортопинакиолита ($\text{Mg}_{1.6}\text{Mn}_{1.4}\text{VO}_5$), халсита ($\text{Mg}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{VO}_5$) и людвигита (Mg_2MnVO_5) формируется катионный каркас, построенный из октаэдров нечетных и четных кристаллографических позициях. Первый включает связанные по вершинам октаэдры M1O_6 , M3O_6 , M7O_6 , преимущественно занятые ионами магния. Второй состоит из связанных общими ребрами октаэдров M2O_6 , M4O_6 , M6O_6 , содержащих ионы марганца в смешанно валентном состоянии. Октаэдры в четных позициях формируют стенки разной ширины: триады в людвигите ($N = 3$), пентады в ортопинакиолите ($N = 5$) и бесконечные стенки в халсите ($N = \infty$). Стенки распространяются вдоль короткого кристаллографического направления ($\sim 3 \text{ \AA}$). В отличие от людвигита, структуры ортопинакиолита и халсита содержат октаэдрическую позицию M5 , заполненную ионами Mn^{3+} .

6. Оксидораты ($\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x$) $_2\text{MnVO}_5$ со структурами ортопинакиолита ($x = 0.8$), халсита ($x = 0.9$) и людвигита ($x = 1.0$) демонстрируют серию магнитных переходов при охлаждении. Термодинамические характеристики свидетельствуют об установлении магнитного порядка при $T_1 = 90 \text{ K}$ ($x = 0.8$ и $x = 0.9$) и 40 K ($x = 1.0$). Повышение температуры магнитного перехода связывается с возрастающей ролью обменных взаимодействий через позицию M5 , заполненную исключительно ионами Mn^{3+} . Магнитные переходы при $T_2 = 33$ ($x = 0.8$), 44 ($x = 0.9$) и 29 K ($x = 1.0$), а также при $T_3 = 8$ ($x = 0.8$) и 6 K ($x = 0.9$), вероятно, связаны с последующим упорядочением одной или нескольких магнитных подрешеток.

7. Обнаружено упорядоченное распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям и вызванное им изменение локальной симметрии координационных октаэдров в Cu_2CrVO_5 : ионы Cu^{2+} занимают позиции M1 , M2 , M3 ; ионы Cr^{3+} - позицию M4 . Установлено, что при $T_N = 118 \text{ K}$ происходит переход в магнитоупорядоченное состояние. Спин-ориентационный переход на кривых намагничивания в интервале $50 < T < 100 \text{ K}$ связывается с эволюцией антиферромагнитной подсистемы во внешнем поле.

8. Установлено нетипичное для людвигитов катионное распределение в Ni_2CrVO_5 : ионы Cr^{3+} почти полностью занимают позицию M2 и частично позицию M4 , ионы Ni^{2+} занимают M1 и M3 . Специфическое распределение катионов вызывает изменение симметрии координационных октаэдров, занятых ионами Cr^{3+} и проявляется в значительных тетрагональных искажениях. Обнаружен фазовый переход второго рода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу при $T_N = 140 \text{ K}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному консультанту – в.н.с ИФ СО РАН д.ф. - м.н. *Казак Н. В.* за неоценимую помощь в исследовательской деятельности и мудрое научное руководство и научному руководителю – в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе д. х. н. *Красилину А. А.* за обсуждение результатов, интерес к работе и полезные замечания при её выполнении.

Автор благодарит друга и наставника к.ф. - м.н. *Мошкину Е. М.* за поддержку, внимание и переданный опыт синтеза объектов исследования.

Автор также выражает благодарность дорогим коллегам и соавторам из *лаборатории новых неорганических материалов* ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также *лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники* и *лаборатории физики магнитных явлений* ИФ СО РАН за полезные советы и интересные дискуссии при обсуждении совместных результатов, а также за помощь в проведении широкого круга исследований.

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

Публикации автора по теме диссертации

1. Структурное разнообразие и фазовые переходы в боратах со смешанной валентностью $\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_{1+x}\text{BO}_5$ ($0.0 < x \leq 0.4$) [Текст] / Н. А. Бельская [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2024. — Дек. — Т. 120, вып. 7. — С. 530–538. — (БАК, Scopus, Web of Science).
2. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of Ni_2CrBO_5 [Текст] / N. A. Belskaya [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2024. — Aug. — Vol. 604. — P. 172298. — (Scopus, Web of Science).
3. Growth Conditions and the Structural and Magnetic Properties of Cu_2MBO_5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) Oxyborates with a Ludwigite Structure [Текст] / E. M. Moshkina [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. — 2023. — Jan. — Vol. 136, no. 1. — P. 17–25. — (БАК, Scopus, Web of Science).
4. Antiferromagnetism of the cation-ordered warwickite system $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ ($x = 0.5, 0.6$ and 0.7) [Текст] / N. V. Kazak [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 2020. — Aug. — Vol. 507. — P. 166820. — (Scopus, Web of Science).
5. Раствор-расплавный синтез и структурные свойства твердых растворов $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ [Текст] / С. Н. Софронова [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2019. — Т. 16, № 1. — С. 36–40. — (БАК).

6. Crystal formation of Cu-Mn-containing oxides and oxyborates in bismuth-boron fluxes diluted by MoO_3 and Na_2CO_3 [Текст] / E. Moshkina [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2018. — Dec. — Vol. 503. — P. 1—8. — (Scopus, Web of Science).

Бельская Надежда Алексеевна

Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксидов со
структурой варвикита и людвигита

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____

