

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. Киренского СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



МИХАШЕНОК НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА

**СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
ГЕРМАНАТОВ МАРГАНЦА MnGeO_3 и Mn_2GeO_4**

01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Волков Н.В.

Красноярск 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Кристаллическая структура пироксенов.....	10
1.2 Магнитные свойства пироксенов.....	13
1.3 Кристаллическая структура оливинов.....	18
1.4 Магнитные свойства оливинов.....	19
1.5 Выводы и постановка задачи.....	23
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТОВ МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ $MnO-GeO_2$.....	24
2.1 Синтезирование монокристаллов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4	24
2.2 Выводы.....	28
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $MnGeO_3$.....	29
3.1 Рентгеноструктурный анализ и кристаллическая структура.....	29
3.2 Исследование магнитных свойств.....	34
3.3 Эффект Мессбауэра.....	45
3.4 Исследование резонансных свойств (ЭПР исследования).....	48
3.5 Анализ обменных взаимодействий и магнитная структура	51
3.6 Выводы.....	55
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ Mn_2GeO_4.....	57
4.1 Кристаллическая структура Mn_2GeO_4	57
4.2 Исследование магнитных свойств.....	60
4.3 Термодинамические исследования.....	72

4.4 Магнитная фазовая диаграмма.....	81
4.5 Исследование магнитной структуры методом магнитного резонанса (АФМР).....	83
4.6 Оценка обменных взаимодействий.....	93
4.7 Выводы.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Богатейшая природная кладовая минералов с разнообразнейшими и интереснейшими кристаллическими структурами, служащими основанием для априорных оценок физических свойств минералов – неиссякаемый источник объектов для исследования в области физики твердого тела, в том числе магнитных свойств, если они содержат магнитные элементы.

К сожалению, за крайне редким исключением, минералы, как правило, загрязнены различными примесями, неравномерно распределенными как внутри образца, так и от образца к образцу. Это затрудняет исследование физических свойств природных материалов, чувствительных к примесям. Поиск неисследованных в магнитном отношении минералов для воспроизведения их в лабораторных условиях включает в себя не только изучение кристаллографических особенностей, но и оценку возможности синтеза чистых монокристаллов, как наиболее информативную форму для исследования магнитных свойств выбранных соединений.

Естественно, что измерения многих величин имеют и большой физический смысл и более надежны, если они проведены на монокристаллах. Первое, что приходит на ум, надо, например, учитывать поправку на пористость, учитывать силы взаимодействия между кристаллитами поликристаллов, о которых мы пока мало знаем. Хотя свойства поликристаллических материалов, несомненно, являются результатом усреднения свойств образующих их кристаллитов, однако процесс усреднения может быть проведен различными способами. Большинство физических величин исследуемого материала можно считать характеристиками соединения, особенно с учетом анизотропности свойств, если они измерены на монокристаллических образцах. Примерами магнитных материалов, исследуемых и нашедших широкое практическое применение, являются, например, гематит, магнетит, людвигиты, хантиты, варвикиты.

Поиск новых магнитных материалов очень часто базируется на изучении кристаллической структуры и возможностей выращивания монокристаллов минералов в лабораторных условиях. В этом отношении привлекательны силикаты, к которым относится около четверти всех минералов.

Различные способы сочленения кремнекислородных тетраэдров между собой определяют кристаллографический рисунок сочленения полиэдров других элементов, входящих в состав минерала. При наличии в составе минерала магнитных ионов, многообразие типов кремнекислородных остовов играет решающее значение в возникновении разнообразных магнитных структур, с низкомерными элементами в виде чередующихся пилообразных цепочек (sawtooth chains), например, в оливинах [1, 2] или лент (ribbons) в пироксенах [3-5], с различными неэквивалентными положениями переходных ионов и сложной картиной обменных взаимодействий.

Как правило, именно сложность магнитных структур является предпосылками для возникновения необычных свойств германатов с ионами переходных металлов. Так, монокристалл CuGeO_3 , впервые выращенный и исследованный в Институте физике СО РАН, оказался спин-пайерлсовским магнетиком [6-9], первым среди неорганических соединений и давший толчок к обнаружению в дальнейшем этого квантового перехода в других оксидных соединениях.

Создать рукотворные аналоги интересных априори в магнитном отношении силикатных минералов оказывается затруднительно, в основном, из-за высоких температур плавления или высоких давлений при синтезе. Высокие температуры плавления иногда бывают крайне нежелательны из-за склонности большей части ионов группы железа к окислительно-восстановительным процессам.

Одним из способов облегчить технологический процесс является замещение оксида кремний SiO_2 , как компоненты состава, более легкоплавким оксидом германия GeO_2 . Таким образом, можно исследовать изоморфные аналоги минералов, имеющие одинаковую структуру и химический состав, но

более доступные в технологическом плане. Так, на основе минералов пироксеновой группы с цепочечной структурой общей формулы $AMSi_2O_6$ (диопсид, геденбергит, йохансенит) в настоящее время исследуются как мультиферроичные материалы изоморфные соединения $AMGe_2O_6$ ($A=K, Na, Li$, $M=Fe^{2+}, Mn^{2+}$) [10]. Еще один пример – успешное получение монокристалла $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ как аналога минерала $Pb_2Fe_2Si_2O_9$. Магнитные свойства приведены в работе [11].

Необходимо отметить также, что в поисковой части работы, связанной с выбором нового соединения, особое внимание уделяется наличию в составе компонент, которые могут играть роль растворителя при спонтанной кристаллизации. Так, в Институте физике им. Л. В. Киренского СО РАН, как примеры впервые синтезированных монокристаллов, можно назвать CuV_2O_4 [12], $CuGeO_3$ [5], $Pb_3Mn_7O_{15}$ [13], Bi_2CuO_4 [14] и др. Таким образом, удалось дополнить сведения о многообразии магнитных структур в оксидах меди и обнаружить спин-пайерловский переход и другие интересные квантовые эффекты.

Важную составляющую интереса, побудившего начать поиск условий выращивания новых или неисследованных в магнитном отношении монокристаллов, представляют соединения, позволяющие после изучения их структуры, предсказать возможность существования интересных магнитных и магнитоэлектрических свойств, в том числе мультиферроичности. Таким образом, выбор монокристаллов марганцевых германатов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 для данного исследования, обусловлен следующими мотивациями:

1. Имеющиеся в литературе данные магнитных свойств поликристаллических образцов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 у разных авторов противоречивы и малоинформативны. Данные о магнитных и других измерениях на монокристаллах отсутствуют.
2. Так как в отличие от силикатных аналогов выбранные соединения $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 обладают более низкими температурами плавления, можно

применить метод спонтанной кристаллизации из раствор-расплава для выращивания монокристаллов этих соединений

3. В работах [15-18] показано появление электрической поляризации при $T < T_N$, т.е. в области установления магнитного порядка.

В Институте физике им. Л. В. Киренского СО РАН накоплен большой экспериментальный опыт по выращиванию монокристаллов оксидных соединений методом спонтанной кристаллизации. Противоречивость и недостаточность опубликованных экспериментальных данных по магнитным свойствам для поликристаллических образцов марганцевых германатов и отсутствие таких данных для монокристаллов вызывает интерес исследовать магнитные свойства монокристаллов. Вышесказанное помогло поставить и сформулировать цель данной работы.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является выращивание и комплексное исследование магнитных свойств монокристаллов марганцевых германатов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 .

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**

1. Вырастить монокристаллы $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 . Для этого необходимо найти оптимальный способ для роста качественных монокристаллов этих соединений.
2. Провести необходимые измерения магнитных свойств в широком диапазоне температур и магнитных полей полученных монокристаллов.
3. Выяснить причины расхождения данных о температуре магнитного фазового перехода для поликристаллических образцов $MnGeO_3$, полученных разными авторами.
4. Изучить статические магнитные свойства монокристаллов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 , провести исследование резонансных и калориметрических свойств в широком температурном интервале. На основании полученных экспериментальных данных построить магнитные фазовые диаграммы.

Научная новизна.

В работе впервые выращены монокристаллы германатов марганца MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 методом спонтанной кристаллизации из раствор-расплава и исследованы их магнитные свойства. Магнитные измерения проведены на монокристаллах с точной ориентацией магнитного поля относительно кристаллографических осей. Впервые для этих соединений построены магнитные фазовые диаграммы. Для объяснения сложной магнитной фазовой диаграммы для Mn_2GeO_4 предложено и доказано существование в этом соединении двух магнитных подсистем.

Практическая значимость. Получена новая достоверная информация о магнитных свойствах монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . Впервые был разработан и применен оригинальный метод для выращивания монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 , который может быть использован для выращивания других оксидных марганецсодержащих соединений. Комплексное исследование, включающее в себя структурные, магнитные, резонансные и термодинамические свойства, позволило построить магнитные фазовые диаграммы MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . Научную значимость представляет установленное наличие двух магнитных подсистем, что позволило объяснить сложную магнитную фазовую диаграмму для Mn_2GeO_4 . Экспериментальные данные, полученные в диссертации, могут быть использованы как справочный достоверный материал, характеризующий магнитные и термодинамические свойства монокристаллов марганцевых германатов.

Рекомендации и выводы, сделанные в работе, могут быть использованы в дальнейшем для планирования и проведения экспериментальной работы по изучению физических свойств марганецсодержащих и других оксидных соединений.

Личный вклад автора. Автором, совместно с научным руководителем, была сформулирована тема диссертации, поставлены цели и задачи исследования. Автором была разработана и применена технология по выращиванию монокристаллов германатов марганца. Также автором проделан

анализ полного набора полученных экспериментальных данных, их обработка и интерпретация.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 12 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 публикации в сборниках трудов конференций и 7 тезисов докладов на международных конференциях

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: Международная конференция 2nd Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” «EASTMAG-2004» (г. Красноярск, 2004 г.), Московский международный симпозиум по магнетизму «MISM-2008» (г. Москва, 2008 г.), Международная конференция по магнетизму «ICM 2009» (Карлсруэ, 2009 г.), IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanospintronics. «EASTMAG-2010» (г. Екатеринбург, 2010 г.), Совместный Европейский Магнитный Симпозиум «JEMS 2010» (г. Краков, Польша, 2010 г.), Московский международный симпозиум по магнетизму «MISM-2011» (г. Москва, 2011 г.), Международная конференция по магнетизму «ICM 2012» (г. Пусан, Корея, 2012 г.), Московский международный симпозиум по магнетизму «MISM-2014» (г. Москва, 2014 г.).

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, изложена на 109 страницах машинописного текста, включая 43 рисунка и 14 таблиц. Библиографический список включает 103 наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Цель обзора – суммировать и обобщить опубликованные данные о структурных и магнитных свойствах соединений, содержащих цепочечные элементы в структуре.

1.1 Кристаллическая структура пироксенов

Кристаллическая структура пироксенов изучается давно благодаря тому, что пироксены образуют очень важную группу минералов. Они составляют более 20% объема Земной коры и верхнего слоя мантии на глубине порядка 400 километров [19, 20]. Кроме того, при определенном сочетании катионов, они могут быть обнаружены в составе внеземных материалов, таких как лунные и марсианские породы, и метеоритов [21-23].

Пироксены относятся к цепочечным силикатам с общей формулой $M2M1[Si_2O_6]$, где $M2$ является одно- или двухвалентным металлом, например, Mg, Fe^{2+} , Ca, Mn^{2+} , Na, Li (редко Zn, K), а, $M1$, в свою очередь, представляет собой двухвалентный или трехвалентный катион, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al, Fe^{3+} , Ti^{4+} (редко Ti^{3+} , Zn, V) [24, 25].

По кристаллографическим признакам среди этой сравнительно большой группы минералов давно уже различались две подгруппы: моноклинных и ромбических пироксенов. Например, энстатит, $MgSiO_3$, и ортоферросилит, $FeSiO_3$, – типичные ромбические пироксены [26-29]. Кристаллическая структура $MnGeO_3$, как аналога минерала $MgGeO_3$ [30], впервые была исследована на поликристаллических образцах, полученных в результате твердофазной реакции в работе [31]. Было установлено, что это соединение обладает структурой пироксена с пространственной группой $Rbca$. Приведенные параметры элементарной ячейки хорошо согласуются с данными работ [32, 33], результаты которых дают более полную и точную информацию о кристаллической структуре $MnGeO_3$.

Характерной особенностью структуры пироксенов являются отдельные бесконечные кремнекислородные цепочки, где атомы кремния, находясь в окружении четырех атомов кислорода, образуют кислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. Эти тетраэдры соединены общими вершинами в бесконечный ряд вдоль c направления в кристалле (рисунок 1а). Два атома кислородного тетраэдра при этом оказываются общими, а два других способны образовывать связи с соседними ионами M^{2+} . Величина периода c во всех пироксенах соответствует величине звена кремнекислородной цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и равна $\approx 5,17\text{--}5,28$ [34]. Различие параметров элементарной ячейки в значительной мере определяется природой катионов и их количественным соотношением в формуле пироксенов. Атомы M , в свою очередь, находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода $[\text{MO}_6]$ в двух неэквивалентных позициях $M1$ и $M2$. Распределение катионов по двум октаэдрическим положениям, $M1$ и $M2$, определяется с помощью мёссбауэровских, оптических и инфракрасных спектров. Позицию $M1$ занимают преимущественно катионы меньших размеров, координация которых очень близка к правильной октаэдрической. Они образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси c в плоскости (100) (рисунок 1б). Соседние цепочки $M1$ -октаэдров соединяются друг с другом с помощью кремнекислородных цепочек и $M2$ -катионов, образуя трехрядные модули, расположенные в шахматном порядке. Через концевые вершины Si-тетраэдров блоки соединяются друг с другом в каркас (рисунок 1в). Позиция $M2$ менее правильная и при вхождении в неё крупных катионов (особенно Ca) она приобретает 8-ную координацию, кремнекислородные цепочки смещаются относительно друг друга и структура минерала становится моноклинной.

Структуру пироксенов можно представить также в виде послойно скомбинированных лент из октаэдров и параллельно тянущихся, не связанных друг с другом цепочек из SiO_4 – тетраэдров $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$. В каждом слое, параллельном (100), цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ чередуются в направлении b оси таким образом, что в одной цепочке все тетраэдры вершинами направлены вверх, а в соседних – вниз. Такой способ чередования противоположно направленных

цепочек $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ вдоль ***b*** оси в пироксенах охватывает все положения плотнейшей упаковки, что делает ее роль в структуре пироксенов особенно заметной.

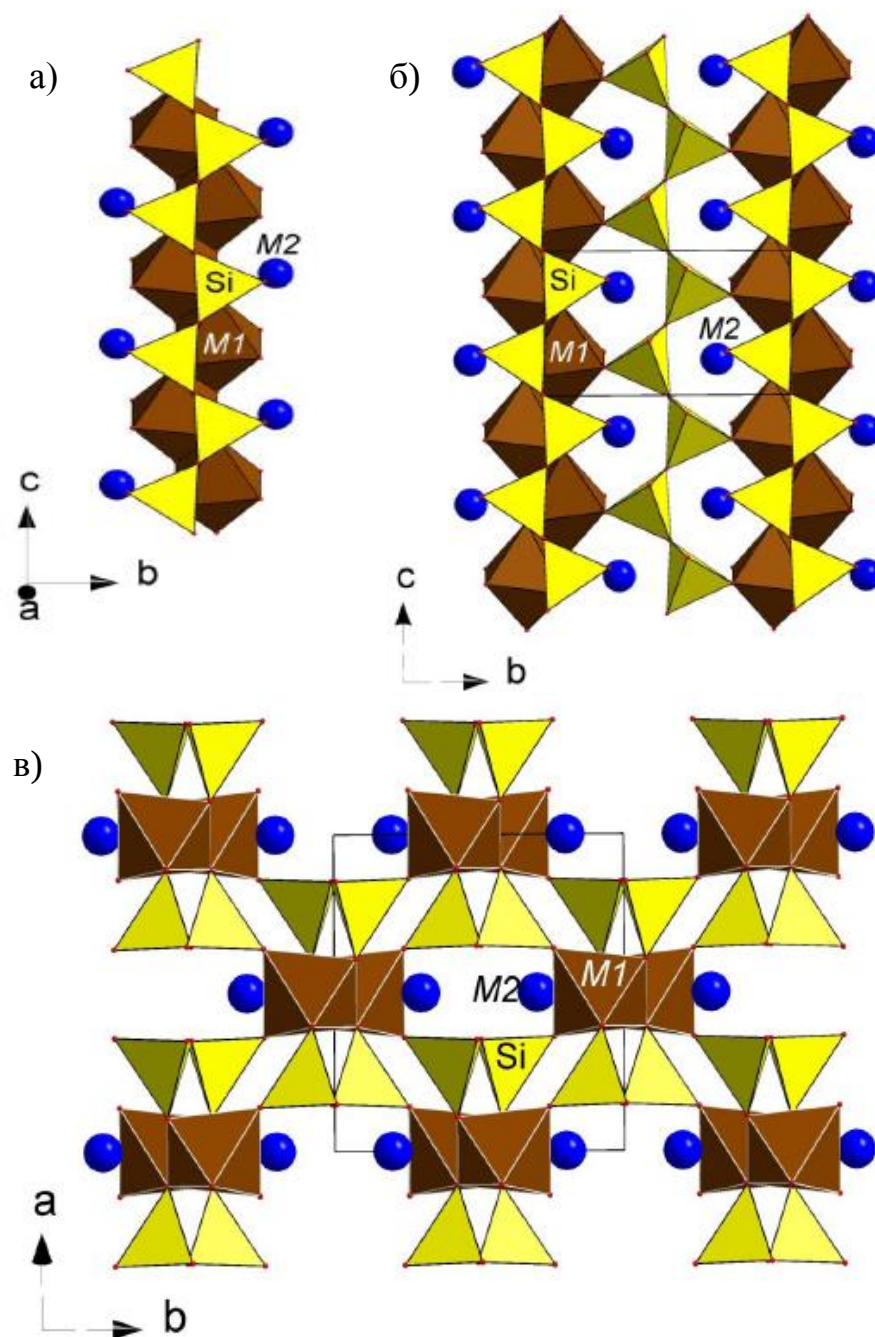


Рисунок 1 – Кристаллическая структура и структурные элементы ортопироксена а) кремнекислородные цепочки, б) цепочки из $[\text{M1O}_6]$ октаэдров, в) каркас кристаллической структуры

Изоморфные замещения в пироксенах осуществляются в различных структурных позициях, причем в одну и ту же позицию могут входить разные элементы, а в разные позиции – одинаковые. Например, диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6] \rightarrow$ энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ или гиперстен $\text{MgFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, либо гетеровалентный изоморфизм, например, в эгирине $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ замещение $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ сопровождается параллельным замещением $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Таким образом, пироксены представляют довольно обширный класс материалов для физических исследований, позволяющих проследить влияние разнообразия кристаллической структуры на магнитные свойства пироксенов.

1.2 Магнитные свойства пироксенов

Пироксены благодаря своей богатой кристаллохимии обладают широким спектром основных магнитных состояний. Особенности кристаллической структуры, такие как бесконечные ленты (риббонсы) из октаэдров $[\text{MO}_6]$ и их взаимодействие посредством бесконечных кремнекислородных цепочек, являются причиной конкуренции обменных взаимодействий как внутри, так и между риббонсами, что, в итоге, и определяет магнитные свойства. Довольно простая архитектура кристаллической структуры позволяет изменять геометрию обменных взаимодействий между магнитными ионами, вводя замещения в октаэдрические и тетраэдрические позиции. Таким образом, небольшие изменения в кристаллической структуре могут вызвать значительные изменения магнитных свойств. Такие особенности, большое разнообразие основных магнитных состояний и открытие мультиферроичного поведения в работе Jodlauk *et al.* [9] привлекают внимание и интерес исследователей к изучению магнитных свойств пироксенов. Так, в соединении $\text{CaMnGe}_2\text{O}_6$ [35] устанавливается антиферромагнитный порядок как внутри, так и между M1 цепочками, в то время как для $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ [36] устанавливается ферромагнитный порядок и даже существуют соединения с комбинацией таких обменных взаимодействий [37-39]. Особый интерес представляет семейство $(\text{Na}, \text{Li})\text{Fe}(\text{Si},$

Ge_2O_6 : $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ имеет простую магнитную структуру с ферромагнитным (FM) обменом внутри цепочек M1 и антиферромагнитным (AFM) между цепочками [38]. В германатном аналоге взаимодействие внутри цепочки изменяется и становится AFM, а между цепочками возможно либо AFM, либо FM, в зависимости от взаимодействия через две структурно различные позиции германия GeA и GeB. $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ обладает сложной несоразмерной модулированной магнитной структурой ниже 19 К [40]. Мультиферроик $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ около 8 К обладает соразмерной магнитной структурой с FM связью внутри и AFM взаимодействием между цепочками M1, а ниже 6 К трансформируется в несоразмерную магнитную структуру [9, 40]. Кроме того, в соединениях семейства $(\text{Na}, \text{Li})\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_6$ реализуются простые магнитные структуры [36, 41, 42] и небольшие изменения в структуре модифицируют магнитные свойства.

Исследование магнитных свойств ромбического пироксена MnGeO_3 ведется с конца 70-х годов прошлого столетия [43, 44]. В литературе имеются противоречивые данные о температуре магнитного фазового перехода T_N для этого соединения, причем эти исследования были проведены на поликристаллических образцах. Так, в работе Sawaoka и др. [43] для MnGeO_3 с ромбической структурой было установлено, что это соединение упорядочивается антиферромагнитно ниже 10 К. В своей работе авторы предлагают рассматривать магнитную структуру с точки зрения двухподрешеточной модели, с отрицательным 90-градусным сверхобменным взаимодействием внутри цепочки и 115-градусным сверхобменным междоцепочечным взаимодействием (рисунок 2).

В работе Негрiн и др. [44] также на поликристаллическом образце MnGeO_3 имеются данные нейтронографических измерений, которые не обнаружили аномалии при 10 К, а показали другую температуру магнитного фазового перехода. Авторами установлено, что переход в антиферромагнитное состояние происходит при 16 К с пространственной магнитной группой $Pb'ca$ и выстраиванием магнитных моментов вдоль **b** направления кристалла. Именно

эта магнитная группа позволяет обнаруживать магнитоэлектрические свойства в данном соединении [45, 46].

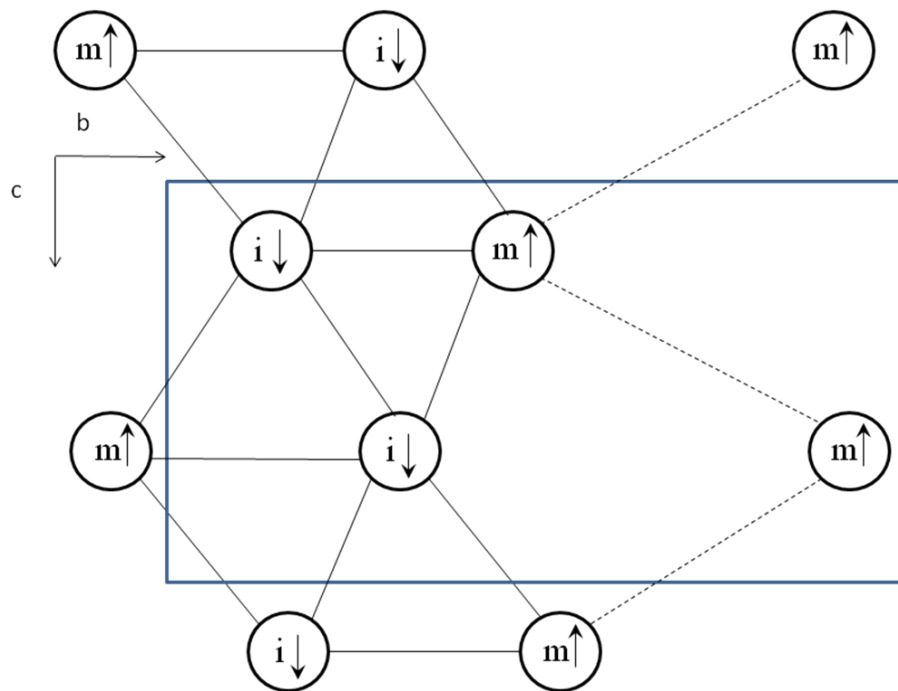


Рисунок 2 – Магнитная спиновая структура MnGeO₃ [42]. Сплошная и прерывистая линии означают 90-градусное и 115-градусное обменное взаимодействие.

В работе [47] авторами были предприняты попытки по выращиванию монокристаллов MnGeO₃ методом зонной плавки, но им не удалось вырастить большие кристаллы. Они объясняют этот факт тем, что монокристаллы, полученные таким способом, при комнатной температуре имеют моноклинную симметрию. Переход в моноклинную структуру из высокотемпературной орторомбической происходит при температуре около 200° С. По этой причине монокристаллы непрочные и разваливаются на отдельные мелкие кусочки. Авторы стабилизируют орторомбическую фазу при комнатной температуре примесями Mg. Исследования кристаллической структуры в работах Redhammer и др. [48, 49], выполненные на поликристаллических образцах MnGeO₃, не показали такого перехода. В отличие от данных работы [47], моноклинная

модификация трансформируется в орторомбическую при 860°C, причем переход является необратимым.

Brown и др. [16] в своей работе сообщают, что в монокристалле $\text{Mn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{GeO}_3$ устанавливается антиферромагнитный порядок ниже 8 K с выстраиванием магнитных моментов также вдоль **b**-оси. Далее, при понижении температуры, авторами был обнаружен переход в несоразмерную фазу при $T_L \sim 4.5$ K. В температурном интервале от 8 K до 4.5 K, где реализуется соразмерная антиферромагнитная структура, возникает электрическая поляризация (рисунок 3).

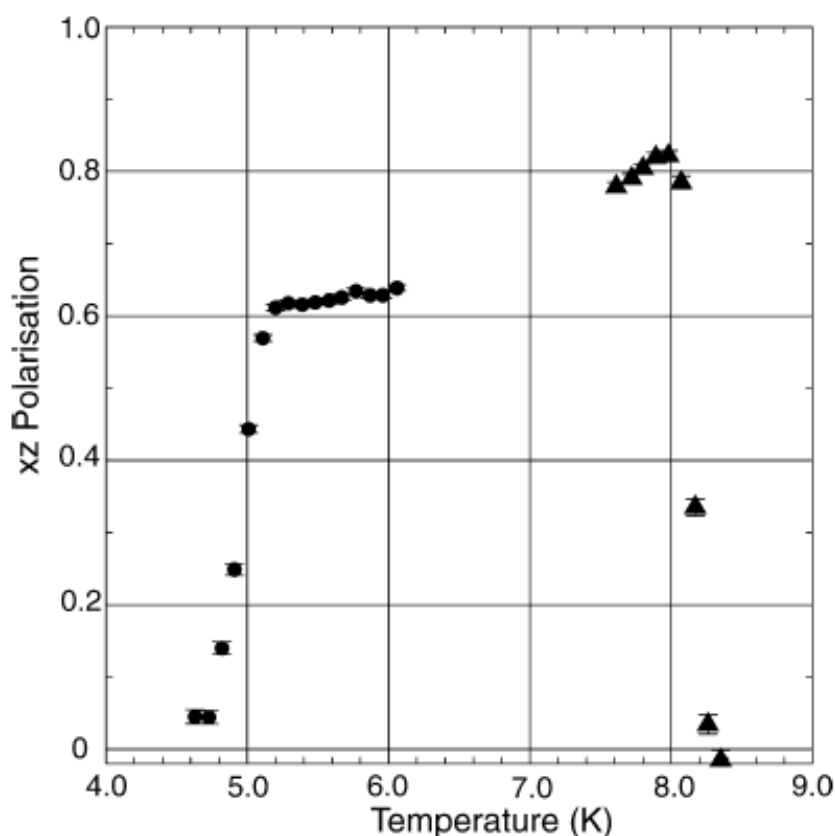


Рисунок 3 – Температурная зависимость P_{xz} компоненты поляризации для $\text{Mn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{GeO}_3$. Круги обозначают данные, полученные при нагревании, а треугольники – при охлаждении.

Ранее магнитоэлектрический эффект уже наблюдался на поликристаллических образцах MnGeO_3 ниже $T_N \sim 11$ K [15]. Эти результаты также согласуются с результатами работы [17]. Температуру магнитного

фазового перехода подтверждают измерения теплоемкости C_p (рисунок 4). Резкая аномалия наблюдается при 10.8 К, что согласуется с результатами магнитоэлектрических измерений. Из рисунка видно, что выше T_N виден широкий максимум в C_p при $T_n=16$ К. Эта аномалия, как полагают авторы, появляется благодаря значительному ближнему порядку, существующему в области непосредственно выше T_N , и наблюдается как магнитный фазовый переход в исследованиях нейтронной дифракцией в работе [44].

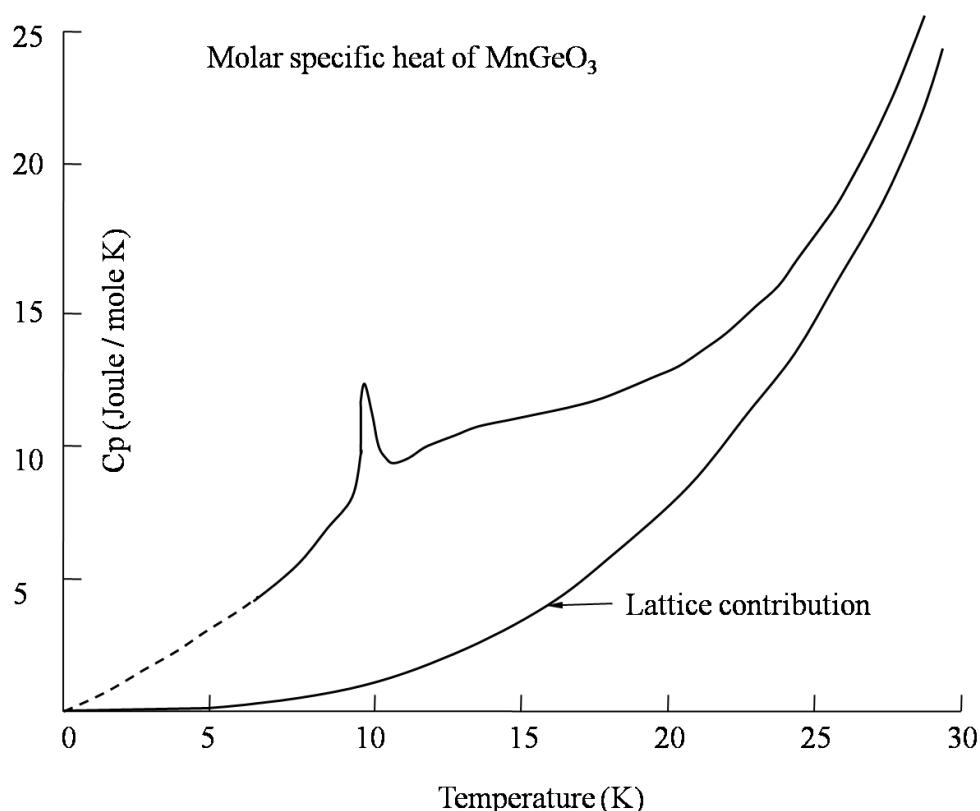


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p MnGeO_3 [15].

Совсем недавно появились работы по исследованию магнитной структуры MnGeO_3 на поликристаллических образцах [49]. В работе нейтронографические исследования проводились на двух полиморфных модификациях: орторомбической и моноклинной. Интересно, авторы утверждают, что моноклинная фаза антиферромагнитно упорядочивается при $T_N=34$ К, в то время как, орторомбическая – ниже 12 К.

1.3 Кристаллическая структура оливинов

Кристаллическая структура оливина была определена давно в работе [50]. С появлением высококласных монокристалльных дифрактометров и разнообразных экспериментальных методик структура природных и синтетических минералов заново изучалась и определялась с более высокой точностью [51, 52].

К группе оливинов относятся силикаты типа $M_2^{2+}[SiO_4]$, где $M=Mg, Fe, Mn, Ni, Co, Zn$. Все они в кристаллических решетках изоморфно замещают друг друга. Для соединений M_2SiO_4 со структурой оливина характерна слегка искаженная гексагональная плотная упаковка (ГПУ) атомов кислорода, в которой одна восьмая тетраэдрических позиций заполнена атомами Si, а половина октаэдрических позиций занята двухвалентным металлическим катионом M. Оливины обладают кристаллической структурой с пространственной группой $Pnma$ (No. 62 [53]), где в элементарной ячейке содержатся четыре формульных единицы ($Z=4$).

Для структуры оливина характерно наличие в них в качестве структурных единиц обособленных тетраэдрических анионов $[SiO_4]^{4-}$ (рисунок 5b). Эти тетраэдры в кристаллической структуре минерала располагаются изолированно, т.е. ни один из кислородных ионов, окружающих ион Si, не является общим для других смежных с ним кремнекислородных тетраэдров и связаны через двухвалентный катион M. В свою очередь катионы M вместе с атомами кислорода образуют две искаженные октаэдрические позиции $[M1O_6]$ и $[M2O_6]$, причем M1 (4a) в положении с локальной симметрией $\bar{1}$, а M2 (4c) – с зеркальной плоскостью m . (рисунок 5c, 5d). Также отметим, что M1 октаэдр более искажен, чем M2 даже при высоких температурах. Степень искажения определяется тем фактом, что M1 октаэдр имеет в два раза больше общих ребер, чем M2 октаэдр.

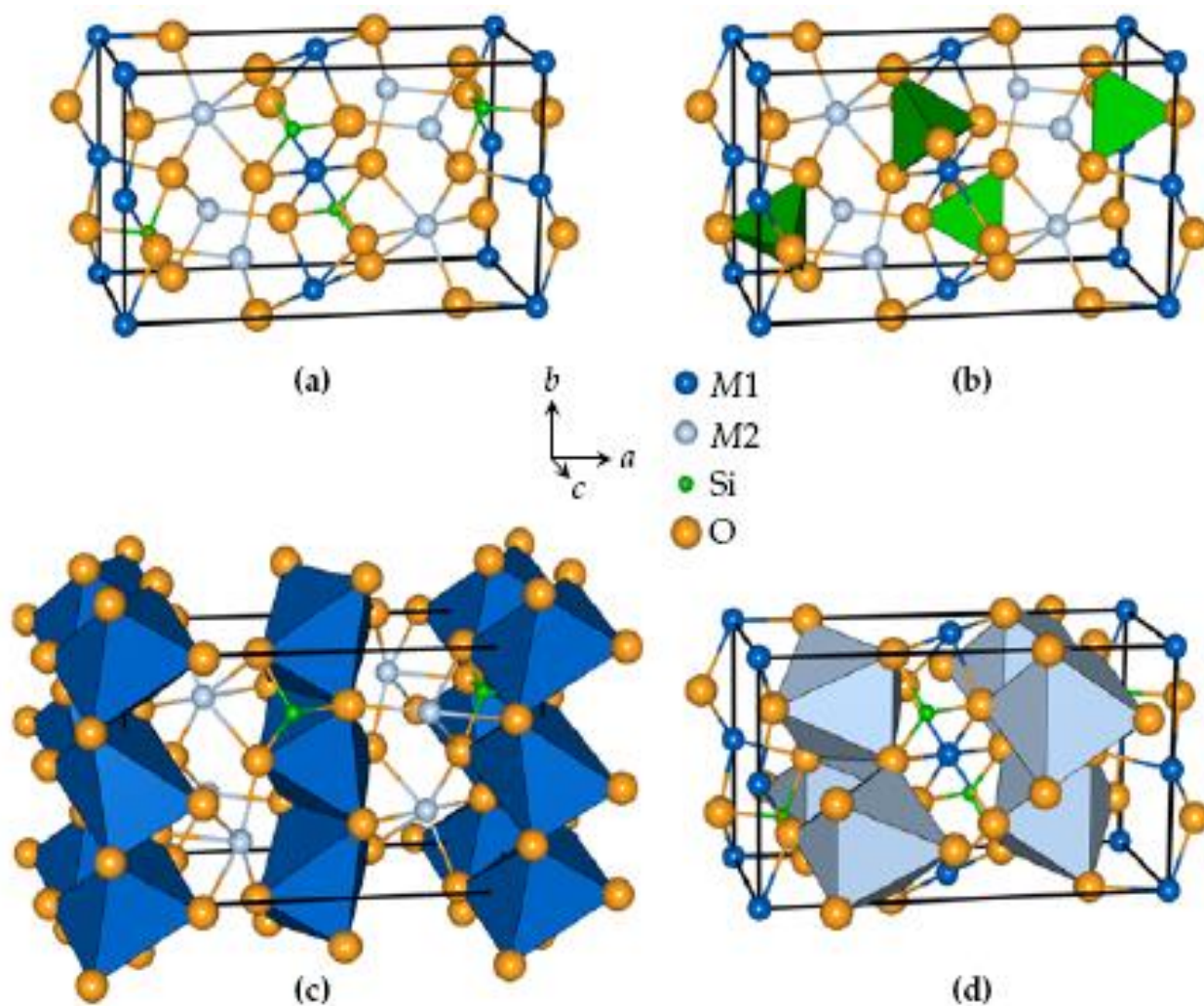


Рисунок 5 – Кристаллическая структура и структурные элементы оливина M_2SiO_4 .

1.4 Магнитные свойства оливинов

Изучение магнитных свойств и магнитной структуры оливинов привлекают внимание исследователей последние 50 лет [54-56]. Так, впервые Mn_2GeO_4 со структурой оливина был исследован в работе Creer и др. [57], где магнитные измерения, проведенные на поликристаллических образцах, полученных методом твердофазной реакции, показали фазовый переход в антиферромагнитное состояние при $T_N=24$ К. Дальнейшее поведение магнитной восприимчивости при понижении температура нетипично для идеального антиферромагнетика. Основываясь на результатах нейтронографических

измерений, авторы этой работы делают вывод о существовании в Mn_2GeO_4 сложной спиральной магнитной структуры при низких температурах.

В работе [1] Nagemann и др. обсуждают магнитную структуру оливинов с точки зрения наличия в ней геометрической фрустрации благодаря треугольникам, образованным магнитными ионами (рисунок 6). Мерой степени фрустрированности выступает отношение $f = \theta_{\text{CW}}/T_N$, и если $f > 10$, то имеет смысл говорить о сильной геометрической фрустрации. Так, исследования оливина Mn_2GeO_4 на поликристаллах показали, что данное соединение имеет температуру перехода $T_N = 14$ К и значение $f = 12$.

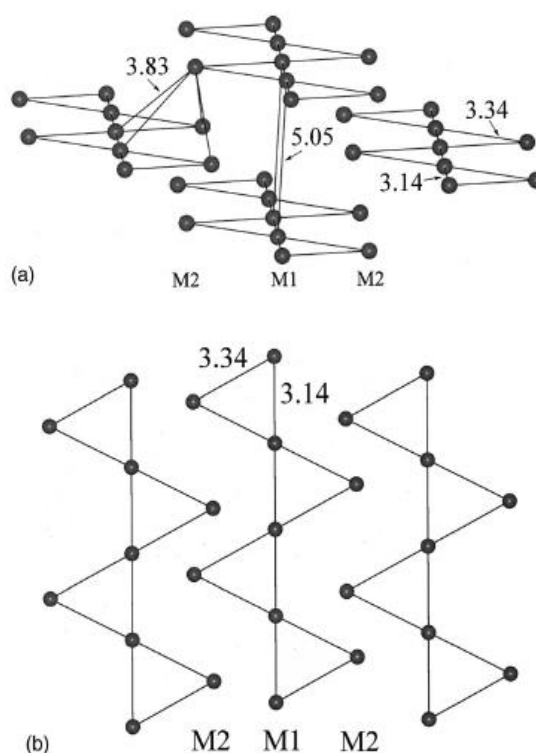


Рисунок 6 – Магнитная решетка оливина Mn_2GeO_4 .

В отличие от малоизученного оливина Mn_2GeO_4 имеется несколько публикаций по исследованию других соединений с оливиновой структурой: данные магнитных измерений, нейтронографические данные выполнены на поликристаллических и монокристаллических образцах. Наиболее изученными соединениями с оливиновой структурой оказались Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 и Co_2SiO_4 [58-72]. Исследования магнитных свойств оливинов выявили некоторые общие

особенности присущие этим соединениям. Так, все они антиферромагнитно упорядочиваются при низких температурах и имеют сложную магнитную структуру, причем магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. Магнитные моменты позиций M1 и M2 в магнитном отношении ведут себя по-разному. Так, магнитные моменты M2 антиферромагнитно упорядочены и параллельны одной из кристаллографических осей: **a** – для Mn_2SiO_4 , **b** – для Fe_2SiO_4 и Co_2SiO_4 а моменты Mn1 отклонены от всех направлений главных осей симметрии.

Наибольший интерес для нас представляет марганцевый оливин Mn_2SiO_4 , изоморфный природному минералу Mg_2SiO_4 ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mn}$). Впервые об этом соединении сообщается в работе [68], где магнитные измерения были проведены на поликристаллических образцах в температурном интервале от 77 К до 300 К. В результате, авторы не выявили в данном температурном интервале никаких аномалий, сделав вывод о том, что это соединение может быть ферри- или антиферромагнетиком при более низких температурах. В работе [59] температурная зависимость обратной восприимчивости на поликристаллических образцах Mn_2SiO_4 в температурном интервале от 4 К до 300 К проявляет две аномалии при 50 К и 13 К. Аномалия при 50 К соответствует переходу в магнитное состояние с антиферромагнитным упорядочением, а аномалия при 13 К интерпретируется авторами как переход из скошенной в коллинеарную антиферромагнитную структуру.

Авторами в работе [73] были успешно выращены монокристаллы Mn_2SiO_4 , причем утверждается, что метод выращивания играет важную роль для получения качественных монокристаллов. На монокристаллах, выращенных методом Чохральского, были проведены нейтронографические и магнитные измерения при низких температурах [60-62], которые подтвердили, что данное соединение антиферромагнитно упорядочивается при $T_N=47.1$ К, причем магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллографической с пространственной группой $Pnma$.

Robie и др. [66] в измерениях теплёмкости $C_p(T)$ для Mn_2SiO_4 наблюдали ярковыраженный λ -пик при ~ 47 K, что соответствует магнитному фазовому переходу. Также имеет место аномалия в районе 12 K, которая, по словам авторов, соответствует переходу от коллинеарной к скошенной магнитной структуре.

Магнитная структура была определена из нейтронографических исследования на монокристаллах Mn_2SiO_4 [60, 61]. Результаты подтверждают антиферромагнитную структуру, установленную в предыдущих исследованиях [59, 62]. Она сложная, причем магнитные моменты Mn2 параллельны **a**-оси, а моменты Mn1 отклонены от всех направлений главных осей симметрии (рисунок 7).

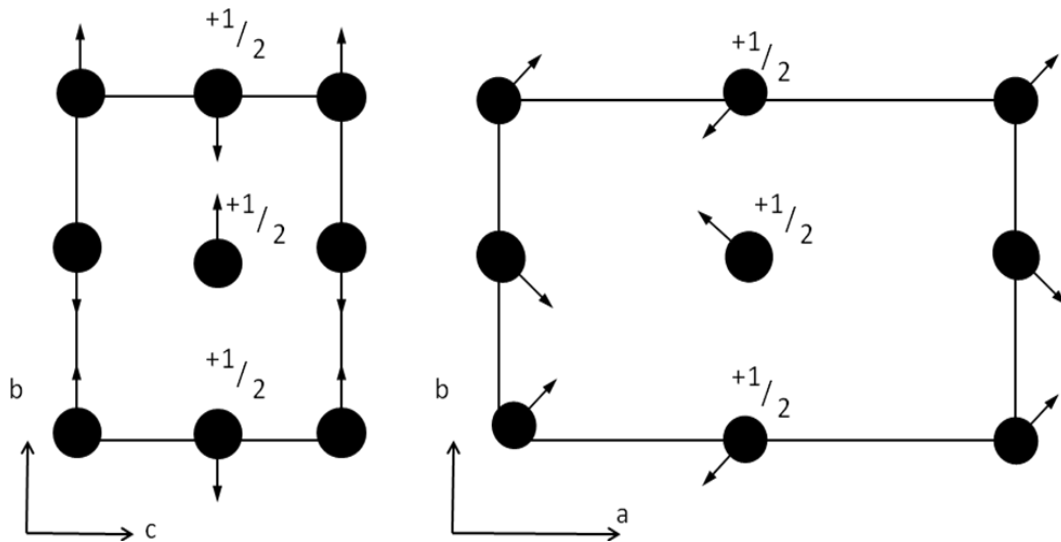


Рисунок 7 – Проекция магнитной структуры позиции M1 для Mn_2SiO_4 .

Для Mn_2SiO_4 установлено, что осью антиферромагнетизма является **a**-ось, а вдоль **c**-оси наблюдается слабый ферромагнетизм как результат скоса магнитных моментов от **c**-оси. Слабый ферромагнетизм подтверждается также наличием слабой остаточной намагниченностью в этом направлении [62].

1.5 Выводы и постановка задачи

Отсутствие работ по исследованию монокристаллов марганцевых германатов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 как соединений с простейшей формулой в семействах пироксенов и оливинов можно считать основанием для проведения экспериментальных работ по выращиванию и исследованию монокристаллов этих соединений. В Институте физике им. Л. В. Киренского СО РАН накоплен большой экспериментальный опыт по выращиванию монокристаллов оксидных соединений, что сулило априори успех в получении монокристаллов этих соединений. Противоречивость и недостаточность опубликованных экспериментальных данных по магнитным свойствам для поликристаллических образцов марганцевых германатов и отсутствие таких данных для монокристаллов явились побудительной причиной исследовать магнитные свойства монокристаллов. Полученные данные должны стать, в значительной степени, наиболее полной информацией о магнетизме в соединениях MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 и служить справочным материалом для дальнейших исследований, в том числе, магнитоэлектрических свойств.

Для осуществления поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Вырастить монокристаллы германатов марганца MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . Для этого необходимо найти оптимальный способ для роста качественных монокристаллов этих соединений.
2. Провести необходимые измерения магнитных свойств в широком диапазоне температур и магнитных полей полученных монокристаллов для построения магнитных фазовых диаграмм.
3. Выяснить причины расхождения данных о температуре магнитного фазового перехода для поликристаллических образцов MnGeO_3 , полученных разными авторами.

ГЛАВА 2. Технология выращивания монокристаллов германатов марганца в системе MnO-GeO_2

2.1 Синтез монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4

В качестве метода выращивания монокристаллов (м/к) германатов марганца мы использовали метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, традиционно применяемый для выращивания монокристаллов тугоплавких оксидных соединений [74]. Выращивание кристаллов из раствора-расплава осуществлялось при нормальном давлении. Оксиды высокого качества MnO и GeO_2 смешивались в эквимольном соотношении. Для получения монокристаллов с замещением часть оксида германия GeO_2 была замещена оксидом кремния SiO_2 . В качестве растворителя использовался MnCl_2 [75] с температурой плавления $T_{\text{пл}}=615^\circ\text{C}$, чтобы избежать возможного загрязнения монокристаллов ионами растворителей, обычно используемых в раствор-расплавном методе (B_2O_3 , PbO , BaO , PbF_2 и др. и их комбинации). Использование в качестве растворителя MnCl_2 облегчила также процедуру извлечения кристаллов из тигля. При применении в качестве растворителей перечисленных выше оксидов, кристаллы из затвердевшего плавня отмываются в горячих водных растворах азотной и др. кислот. В случае химической неустойчивости кристаллов к кислотам, кристаллы из тигля приходится извлекать механическим путем, что неизбежно приводит к повреждениям и ломке кристаллов. Оказалось, что кристаллы MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 разрушаются при отмывании в кислотах, так что удачным выбором в качестве растворителя MnCl_2 была решена еще и проблема извлечения кристаллов из тигля кипячением тигля с плавнем в воде.

Для предотвращения неизбежных при нагревании на воздухе окислительно-восстановительных процессов в системе Mn-O с изменением валентности марганца был найден способ герметизации тигля с плавнем с

помощью особой конструкции из алундовых тиглей и заполнения межстеночных пространств каолиновой ватой, смешанной с B_2O_3 . (рисунок 8).

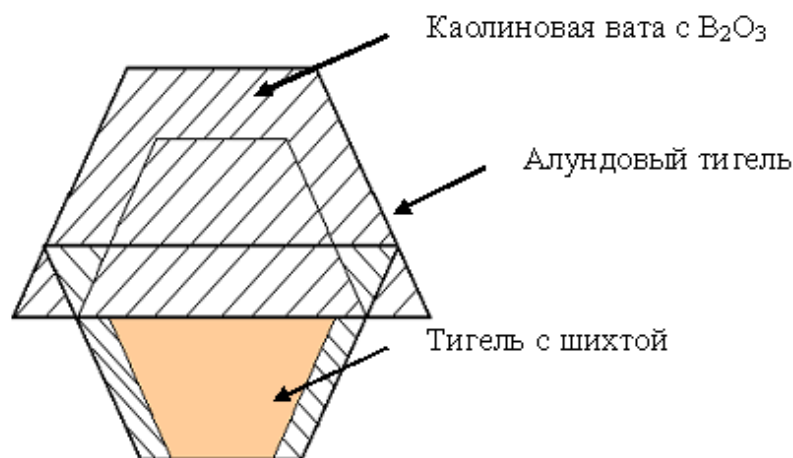


Рисунок 8 – Конструкция тиглей для выращивания марганцевых германатов.

Было проведено несколько экспериментов по поиску оптимальной конструкции из тиглей, которая позволила получить наиболее качественную герметизацию. Окончательная конструкция позволила получить монокристаллы германатов марганца хорошего качества и снизить содержание сопровождающей фазы Mn_3O_4 . При уменьшении скорости охлаждения имело место разрастание и сокристаллизующейся фазы Mn_3O_4 . Поэтому увеличение размеров кристаллов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 с помощью уменьшения скорости охлаждения не было успешным. Оптимальные параметры технологических режимов для выращивания поли- и монокристаллов марганцевых германатов приведены в Таблице 1.

Исходные компоненты MnO , GeO_2 и $MnCl_2$ тщательно перемешивались и помещались в эту специально разработанную конструкцию из алундовых тиглей. Затем эта конструкция помещалась в печь с силитовыми нагревателями с автоматизированной системой управления. В безградиентной зоне печи обеспечивается стабильность поддержания температуры $0,1^\circ$. Кристаллизация проводилась путем нагрева шихты до максимальной температуры для полного

растворения с последующей выдержкой в течение 2 часов для гомогенизации состава и постепенным охлаждением расплава с заданной скоростью.

Таблица 1. Параметры технологических режимов

Соединение	Состав шихты, вес. %				Температурный режим		
	MnO	GeO ₂	SiO ₂	MnCl ₂	T _{max} , час	Выдержка при T _{max} , час	Скорость охлаждения v _{охл} , °/час
MnGeO ₃ монокристалл	5	8	-	87	1050	2	20
MnGeO ₃ поликристалл	41	59	-	-	1000	12	100
MnGe(Si)O ₃	8	11	2	79	1050	2	20
Mn ₂ GeO ₄	16	15	-	69	1070	2	10

В результате полученные монокристаллы MnGeO₃ с максимальным размером 0.6 x 0.2 x 0.2 см³ коричневого цвета, прозрачные, имели форму иголок, вытянутых вдоль оси *c*. (рисунк 9). С помощью поляризационного микроскопа было обнаружено, что кристалл двуосный, двойникование отсутствует.

Дифференциально-термический анализ, проведенный на синтезированных нами монокристаллических образцах MnGeO₃ (рисунк 10), показал отсутствие структурных фазовых переходов при нагревании образцов до 900°C.

Поликристаллические образцы MnGeO₃ были нами получены в результате твердофазной реакции между компонентами состава MnO и GeO₂ в эквимолярном соотношении 1:1 в откаченной кварцевой ампуле.

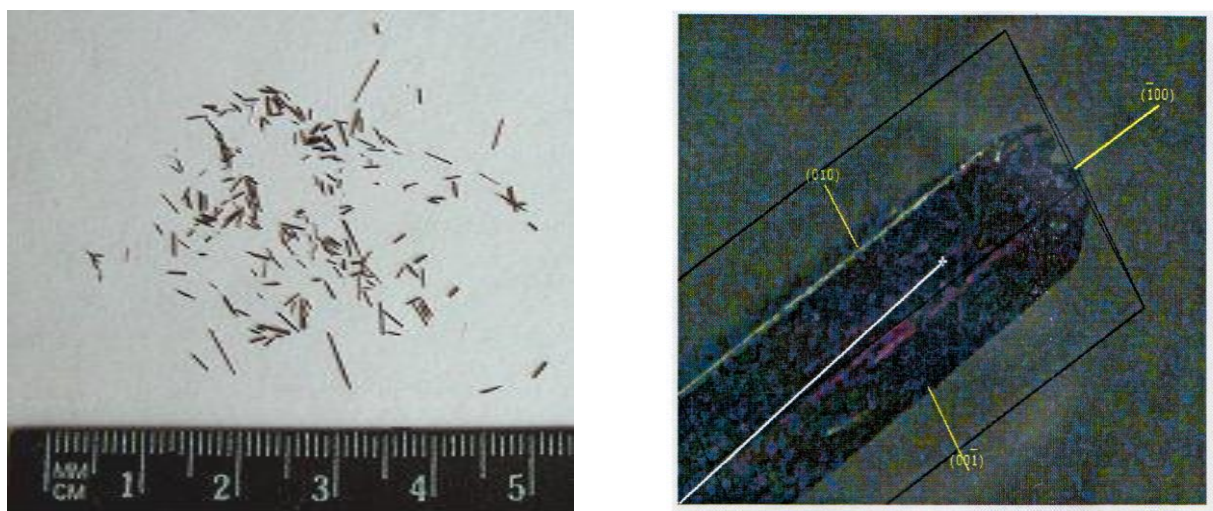


Рисунок 9 – а) Выращенные монокристаллы MnGeO_3 . и б) монокристалл MnGeO_3 , ориентированный для магнитных измерений.

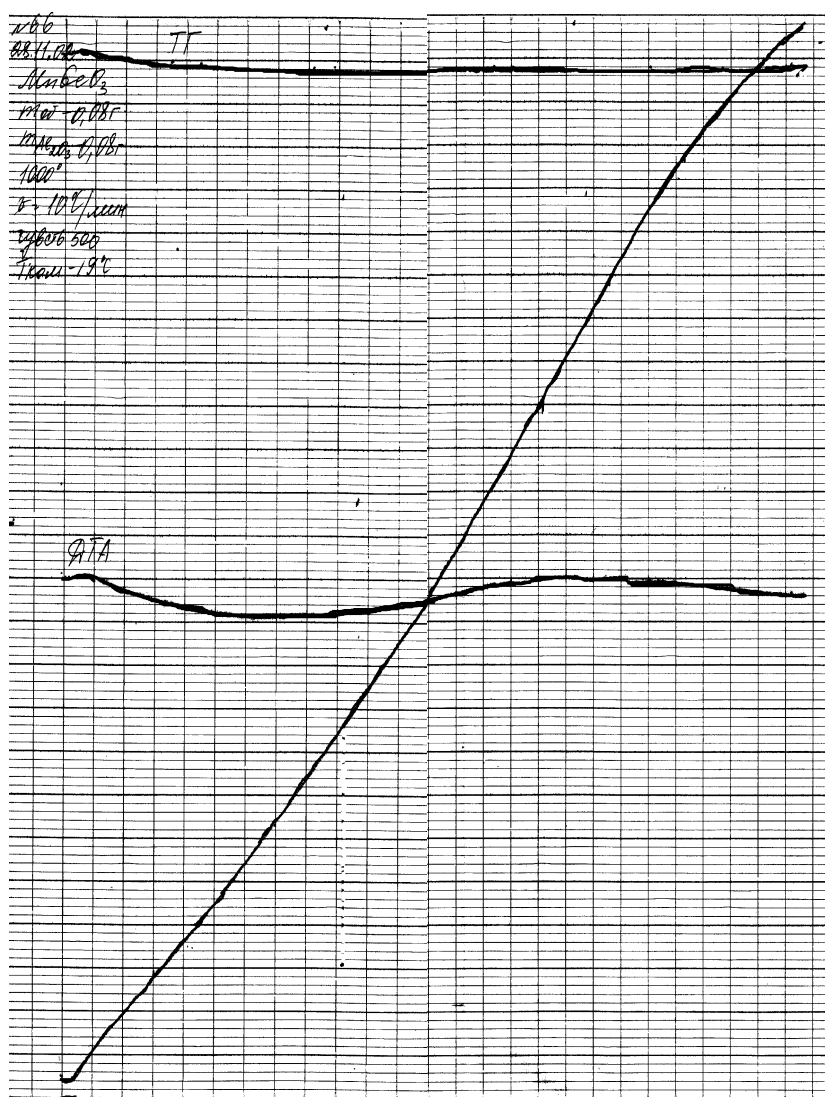


Рисунок 10 – Диаграмма ДТА для MnGeO_3 .

Для выращивания монокристаллов Mn_2GeO_4 применялся такой же подход по обеспечению оптимальных условия для синтеза качественных монокристаллов. Параметры технологического режима также приведены в Таблице 1. В результате были получены монокристаллы Mn_2GeO_4 светлокоричневого цвета, прозрачные, имеющие более объемную форму с максимальным размером $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ см}^3$ (рисунок 11).

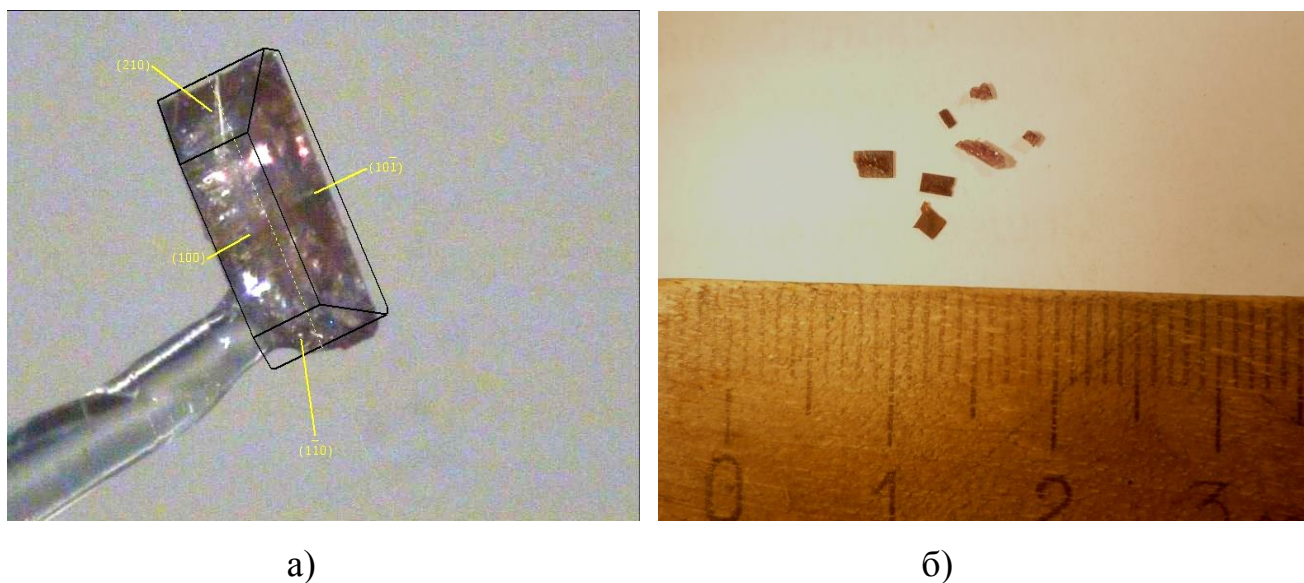


Рисунок 11 – а) ориентированный монокристалл Mn_2GeO_4 .

б) выращенные монокристаллы

2.2 Выводы

В системе MnO-GeO_2 выращены монокристаллы германатов марганца MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . Предложенная технология позволила получить монокристаллы высокого качества и размеров, необходимых для проведения комплексных исследований физических свойств выращенных соединений.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ MnGeO_3

3.1 Рентгеноструктурный анализ и кристаллическая структура

Рентгеноструктурный анализ поли- и монокристаллов MnGeO_3 проводился в лаборатории кристаллофизики (ИФ СО РАН). Для определения кристаллической структуры использовались рентгеновские установки ДРОН-2 для поликристаллических образцов и монокристалльный автодифрактометр SMART APEX (Bruker AXS). Все рентгенограммы снимались при комнатной температуре. Было определено, что MnGeO_3 обладает структурой пироксена, которая была охарактеризована в первой главе. Орторомбическая модификация пироксена MnGeO_3 с пространственной группой $Pbca$ изоморфна CoGeO_3 и MgGeO_3 [30, 39].

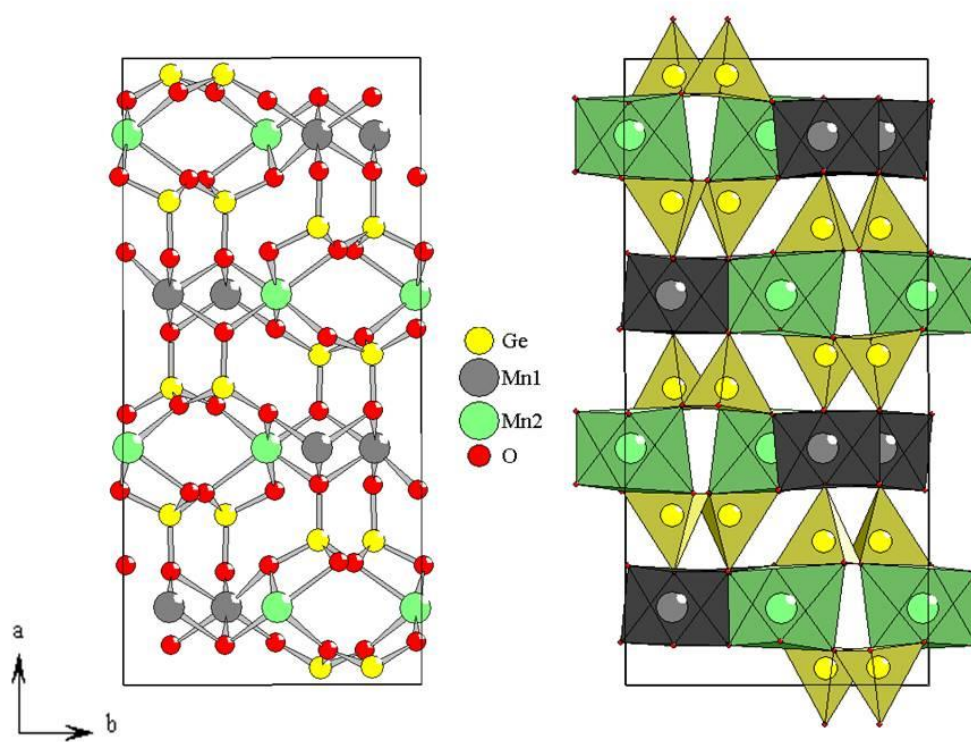
Кристаллографические данные приведены в Таблице 2. Можно заметить, что они хорошо согласуются с данными, опубликованными в работах [31-33, 43, 44] и данными для поликристаллических образцов, выращенных в рамках данной работы. В Таблице 3 для сравнения приведены параметры элементарной ячейки, имеющиеся в литературе. Координаты атомов и изотропные параметры тепловых колебаний приведены в Таблице 4.

Как уже описывалось в первой обзорной главе, характерной особенностью структуры MnGeO_3 является наличие германиевых цепочек, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, соединенных общими вершинами в бесконечный ряд вдоль c -оси. Атомы марганца, в свою очередь, находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода (MnO_6) в двух неэквивалентных позициях Mn1 и Mn2. Октаэдры, соединяясь ребрами, образуют зигзагообразные двухшаговые ленты – риббонсы, вытянутые вдоль c -оси (рисунок 12а, 12b).

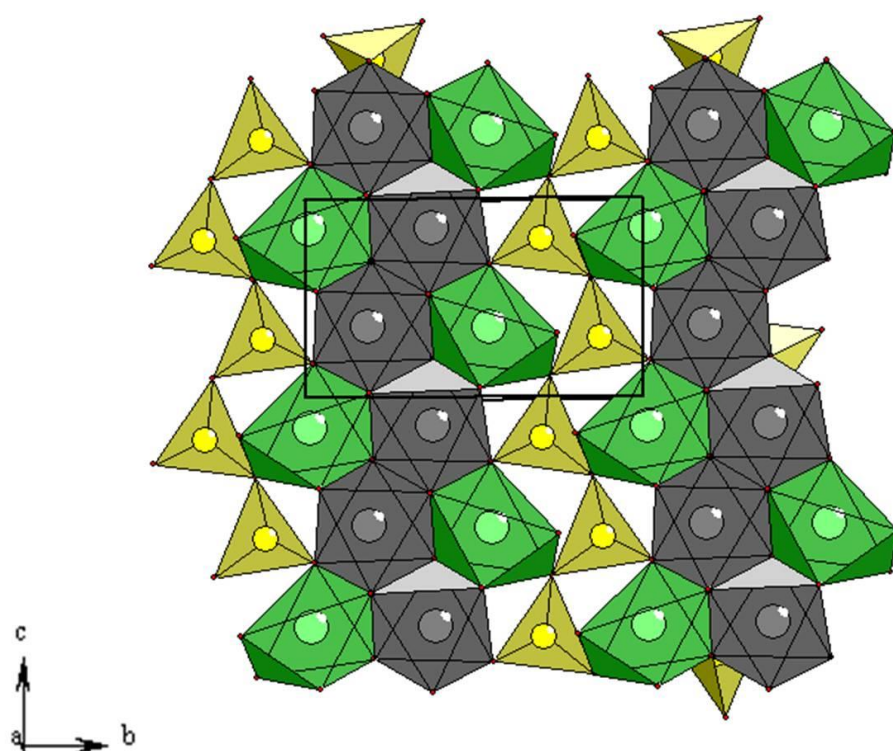
Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и качество уточнения модели структуры монокристалла MnGeO_3 .

Химическая формула	MnGeO_3
Молярная масса	175,55
Температура, К	300
Пространственная группа симметрии	$Pbca$
Параметры элементарной ячейки, Å	
a, Å	19.220(3)
b, Å	9.215(1)
c, Å	5.4597(8)
V, Å ³	966.98(23)
Плотность (расчитанная), г/см ³	4.324
Коэффициент линейного поглощения, μ (мм ⁻¹)	17.37
Параметры эксперимента	
Длина волны, Å	0.71073 (MoK_α)
Интервал углов	$4,24^\circ \leq 2\theta \leq 46,54^\circ$
Измерено отражений / из них независимых	3565 / 689 ($R_{\text{int}}=0,0359$)
Результаты уточнения	
Степень согласования	1,118
Конечные R индексы	
R1	0,0251
wR2	0,0675

О характере и степени искажения кислородных октаэдров, окружающих каждую неэквивалентную позицию, можно судить по данным [таблицы 5](#), содержащей расстояния ион-кислород. Так, среднее расстояние Mn-O для Mn1 октаэдра составляет 2,17 Å с максимальным отклонением от этого значения 0,09 Å. Максимальное отклонением от среднего значения угла O-Mn-O составляет 7°. В отличие от Mn1 октаэдра, октаэдр с Mn2 позицией более искажен. В то время как четыре расстояния Mn-O имеют среднее значение 2,15 Å



a)



б)

Рисунок 12 – Кристаллическая структура MnGeO_3 .
 а) элементарная ячейка б) проекция на bc плоскость.

с максимальным отклонением $0,07\text{\AA}$, остальные два расстояния Mn2-O5 и Mn2-O4 составляют $2,36\text{\AA}$ и $2,43\text{\AA}$, соответственно. Эти длинные связи имеют общие атомы кислорода с германиевыми цепочками. Углы O-Mn-O, которые также включают эти общие атомы кислорода, имеют максимальное отклонение 22° от среднего значения 90° . Германиевые цепочки тоже имеют искажения от правильной координации, причем Ge1 цепочка с углом $160,54^\circ$ более растянутая, а Ge2 цепочка с углом $135,23^\circ$ более изломана.

Таблица 3. Структурные данные MnGeO_3 .

	М/кр.	П/кр.	[31]	[32]	[33]	[43]	[44]	М/кр. Si
	Pbca							
a, $\text{\AA}$	19.220	19.223	19.3	19.29	19.267	19.23	19.245	19.29
b, $\text{\AA}$	9.215	9.286	9.27	9.25	9.248	9.248	9.228	9.27
c, $\text{\AA}$	5.459	5.426	5.40	5.48	5.477	5.458	5.437	5.47

Таблица 4. Относительные координаты ($\times 10^4$) и тепловые параметры, $U_{\text{эКВ}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), атомов кристаллического MnGeO_3 . $U_{\text{эКВ}} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$.

атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}$
Ge(1)	7295(1)	6570(1)	346(1)	6(1)
Ge(2)	4729(1)	3375(1)	2011(1)	6(1)
Mn(1)	6235(1)	3457(1)	-1406(2)	7(1)
Mn(2)	6223(1)	5186(1)	3511(2)	9(1)
O(1)	5631(2)	3404(4)	1951(7)	7(1)
O(2)	8193(2)	6604(4)	232(7)	7(1)
O(3)	4319(2)	4857(4)	3203(7)	9(1)
O(4)	4452(2)	1890(4)	3900(7)	8(1)
O(5)	6942(2)	7754(4)	-1857(7)	9(1)
O(6)	6904(2)	4901(4)	447(7)	11(1)

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния (Å) и угловые параметры (градусы) в структуре MnGeO_3 .

атомы	расстояние	атомы	расстояние
Ge(1) – O(6)	1,713(4)	Ge(2) – O(3)	1,708(4)
Ge(1) – O(2)	1,727(4)	Ge(2) – O(1)	1,735(4)
Ge(1) – O(5)	1,760(4)	Ge(2) – O(4)	1,794(4)
Ge(1) – O(5) ^{#1}	1,784(4)	Ge(2) – O(4) ^{#2}	1,796(4)
Mn(1) – O(6)	2,109(4)	Mn(2) – O(3) ^{#6}	2,075(4)
Mn(1) – O(3) ^{#3}	2,124(4)	Mn(2) – O(6)	2,140(4)
Mn(1) – O(2) ^{#4}	2,140(4)	Mn(2) – O(1)	2,172(4)
Mn(1) – O(1)	2,170(4)	Mn(2) – O(2) ^{#7}	2,205(4)
Mn(1) – O(2) ^{#5}	2,219(4)	Mn(2) – O(5) ^{#1}	2,356(4)
Mn(1) – O(1) ^{#2}	2,256(4)	Mn(2) – O(4) ^{#8}	2,426(4)
атомы	угол	атомы	угол
Mn(1)–O(1)–Mn(2)	92,0(1)	Mn(1) ^{#7} –O(2)–Mn(1) ^{#11}	96,4(2)
Mn(1)–O(1)–Mn(1) ^{#10}	94,5(2)	Mn(2) ^{#4} –O(2)–Mn(1) ^{#11}	98,7(2)
Mn(2)–O(1)–Mn(1) ^{#10}	98,6(2)	Mn(2) ^{#6} –O(3)–Mn(1) ^{#3}	99,3(2)
Mn(1) ^{#7} –O(2)–Mn(2) ^{#4}	94,9(2)	Mn(1)–O(6)–Mn(2)	94,6(2)

Преобразования симметрии, использованные при получении эквивалентных атомов:

#1 (x, 3/2-y, 1/2+z);	#2 (x, 1/2-y, 1/2-z);	#3 (1-x, 1-y, -z);
#4 (3/2-x, 1-y, z-1/2);	#5 (3/2-x, y-1/2, z);	#6 (1-x, 1-y, 1-z);
#7 (3/2-x, 1-y, 1/2+z);	#8 (1-x, 1/2+y, 1/2-z);	#10 (x, 1/2-y, 1/2+z);
#11 (3/2-x, 1/2+y, z)		

3.2 Исследование магнитных свойств

Температурные зависимости намагниченности поли- и монокристаллов $\text{Mn}(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_3$ проводились на SQUID-магнетометре (Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН) в диапазоне температур 4,2-200 К в магнитном поле 500 Ое, а температурные и полевые зависимости намагниченности монокристалла MnGeO_3 с точной ориентацией магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла проводились на вибрационном магнетометре оригинальной конструкции (Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН) в температурном диапазоне 4.2-300 К в магнитных полях до 80 кОе.

Температурная зависимость статической молярной восприимчивости $\chi(T)$ и обратной ей величины $\chi^{-1}(T)$ для трех ромбических направлений кристалла **a**, **b** и **c**, измеренная в $H = 1$ кОе, показана на рисунке 13. При понижении температуры от комнатной восприимчивости $\chi(T)$ для всех осей возрастают. Ниже $T = 35 \div 37$ К наблюдается ярко выраженная анизотропия восприимчивости $\chi(T)$. Для магнитного поля, приложенного параллельно **a**-оси величина восприимчивости $\chi_a(T)$, проходя через максимум, резко уменьшается. Такое анизотропное поведение характерно для антиферромагнетиков. Начиная с $T_N = 36$ К $\chi_a(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Такое поведение восприимчивости $\chi_a(T)$ ниже T_N свидетельствует о том, что вдоль **a** оси расположен спонтанный вектор антиферромагнетизма **L**, т.е. восприимчивость $\chi_a(T) = \chi_{a\parallel}$ — продольная. Восприимчивости вдоль **b** и **c** осей, $\chi_{b\perp}$ и $\chi_{c\perp}$ — поперечные.

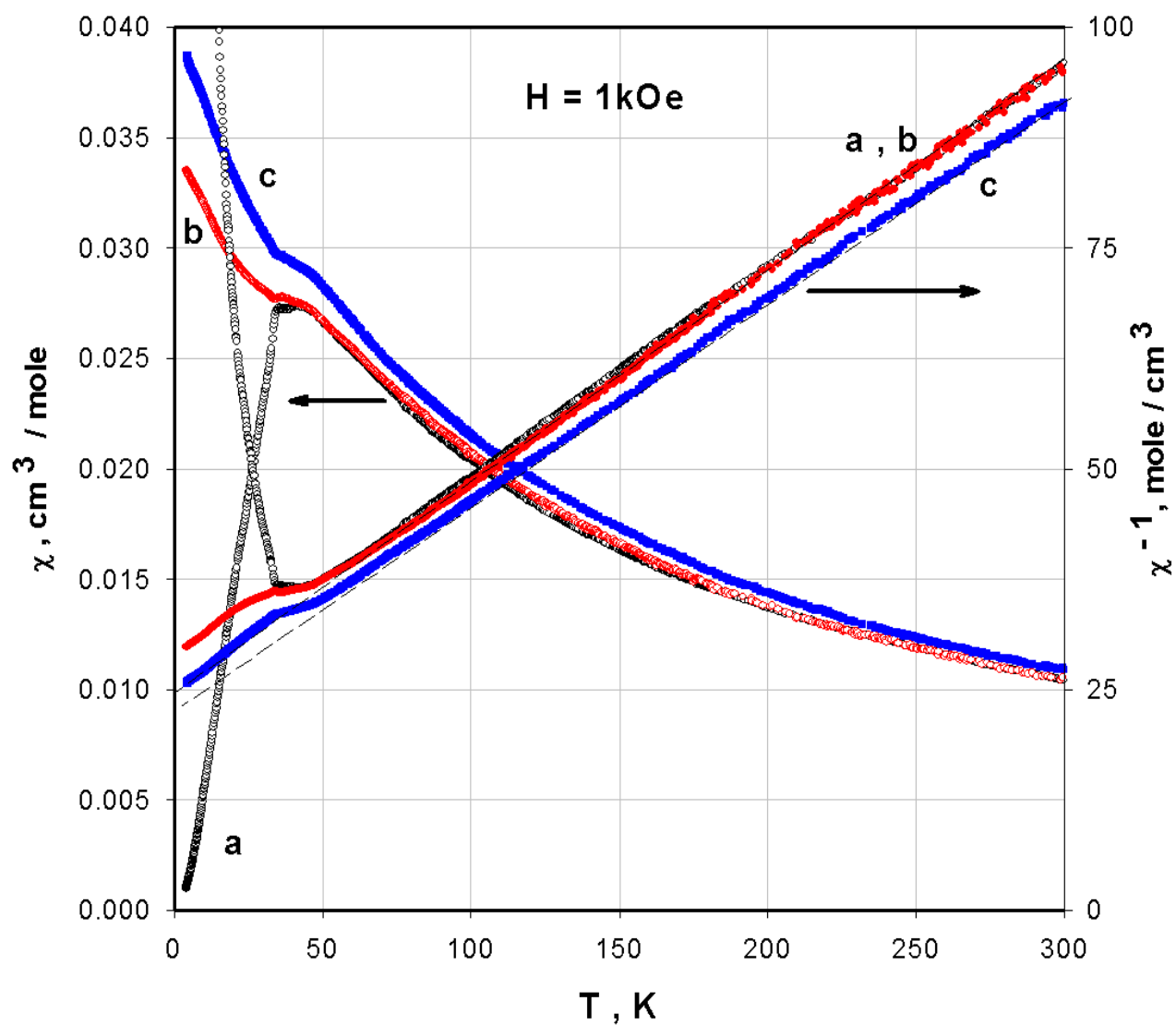


Рисунок 13 – Температурная зависимость молярной восприимчивости $\chi(T)$ - левая шкала и обратной ей величины $\chi^{-1}(T)$ - правая шкала для трех ромбических осей кристалла **a**, **b** и **c**, измеренная в $H = 1 \text{ kOe}$.

В парамагнитной области при $T > T_N$ существует незначительная анизотропия. Величина $\chi_c(T)$ несколько больше значений $\chi_a(T)$ и $\chi_b(T)$, которые практически совпадают. В области температур $60 < T < 300$ К обратная восприимчивость $\chi^{-1}(T)$ имеет линейную зависимость и подчиняется закону Кюри-Вейсса $\chi = C/(T - \theta)$ для всех кристаллографических направлений кристалла. Из этой зависимости были рассчитаны эффективные магнитные моменты μ_{eff} для трех ромбических направлений кристалла. В пределах ошибки измерений, полученные значения эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{eff. a, b, c}}$ совпадают со значением $\mu_{\text{eff.}} = 5.92 \mu_B$ для иона Mn^{2+} со спином $S=5/2$. Экстраполированием линейной части обратной восприимчивости до пересечения с температурной осью получены значения асимптотических температур Кюри θ (таблица 6).

Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля при различных температурах для **a**-оси кристалла показано на [рисунке 14](#).

Таблица 6. Магнитные характеристики MnGeO_3 .

Соединение	T_N	θ (°K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
MnGeO_3 м/кр	36	$\theta_{a,b} = -107$ $\theta_c = -102$	$\mu_{\text{eff. a, b}} = 5.8$ $\mu_{\text{eff. c}} = 5.9$
MnGeO_3 п/кр	18	-46	5.6
Sawaoka	10	-54	6.0
Herpin	16	-46	5.8
$\text{Mn}(\text{Ge, Si})\text{O}_3$	18	-50	6.2

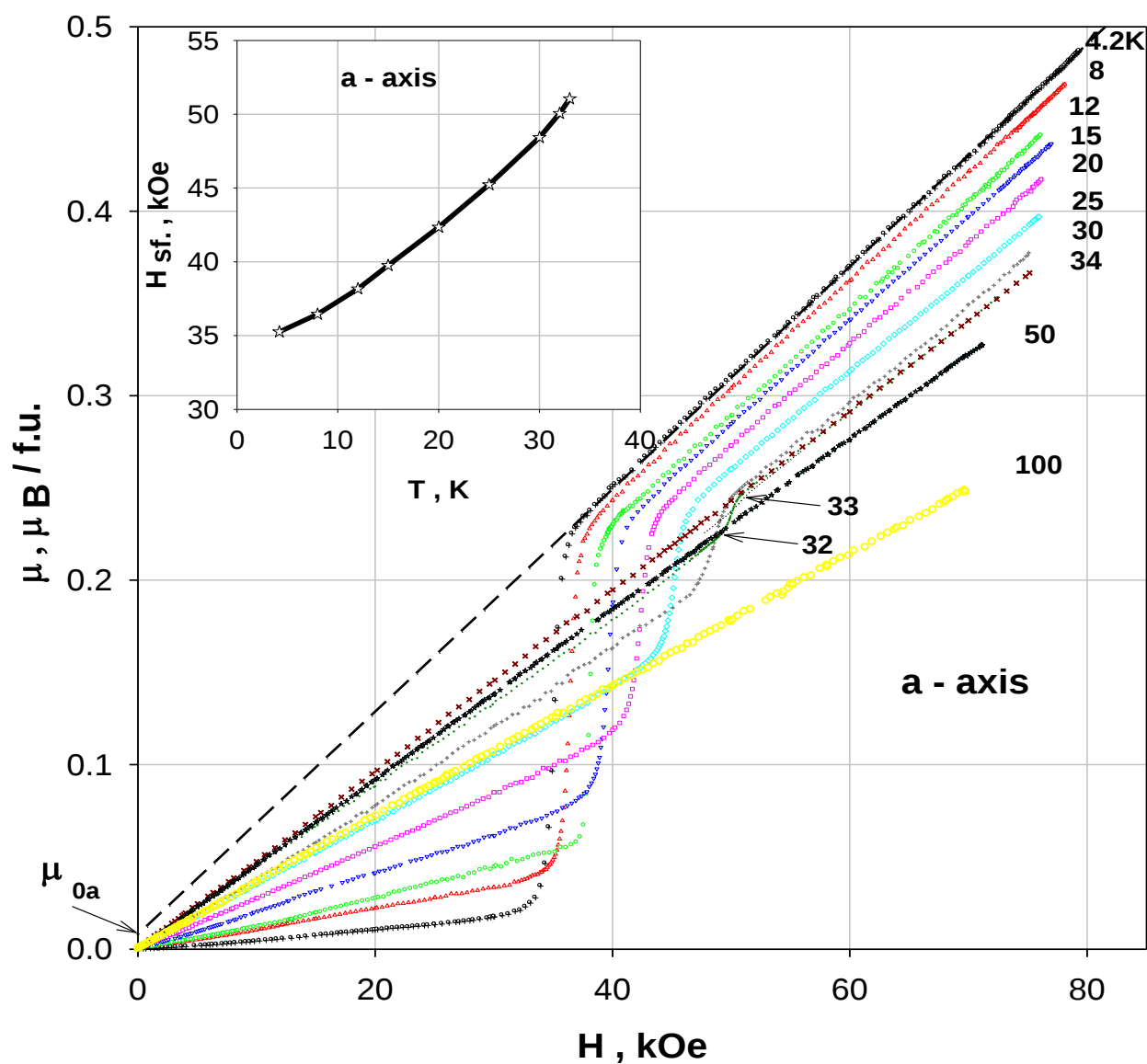


Рисунок 14 – Зависимости намагниченности $\mu_a(H)$ от магнитного поля при различных температурах для a оси кристалла. На вставке показана зависимость поля спин-флоп перехода H_{sf} как функция температуры.

В низких температурах намагниченность с увеличением поля плавно и незначительно увеличивается, затем при критическом поле $H_{sf} \sim 40$ kOe испытывает резкий подъем – спин-флоп переход. При дальнейшем увеличении поля зависимость – линейная. При $T = 4.2$ К для **a**-оси значение восприимчивости $\chi_{a\parallel}(H) \approx 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$ для малых $H \ll H_{sf}$ полей. При $H \geq H_{sf}$ вектор антиферромагнетизма **L** поворачивается перпендикулярно полю, скачком возрастает намагниченность μ_a , и восприимчивость становится равной $\chi_{a\perp}(H) = 33.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$. Следует отметить, что экстраполяция прямой, проведенной по экспериментальным точкам из высоких полей с наклоном, равным $\chi_{a\perp}(H)$, отсекает на оси намагниченности величину $\mu_{0a}(H=0) \approx 7 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$, где f.u – формульная единица (рисунок 14)

При возрастании и убывании поля в области спин-флоп перехода существует незначительный гистерезис с шириной ~ 80 Oe (не показан). Критические поля H_{sf} для различных изотерм, где имеет место спин-флоп переход, определялись по максимальному значению производных $(\partial \mu_a / \partial H)_{T=\text{const}}$. Результат в виде фазовой диаграммы – зависимость $H_{sf}(T)$ показан на вставке к рисунку 14.

На рисунке 15 представлены зависимости намагниченности $\mu_c(H)$ для **c** оси кристалла при различных температурах. По прямой, проведенной по экспериментальным точкам в интервале полей $20 < H < 80$ kOe, была определена восприимчивость $\chi_c(H) = 33.75 \text{ cm}^3/\text{mole}$. Эта прямая отсекает на оси намагниченности величину $\mu_{0c}(H=0) \approx 7 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$, что соответствует значению $\mu_{0a}(H=0)$. Для изотерм с более высокими температурами величина μ_{0c} уменьшается, и при $T \approx 30$ К значение μ_{0c} падает на порядок. При этом углы наклона $\mu_c(H)$ также уменьшаются.

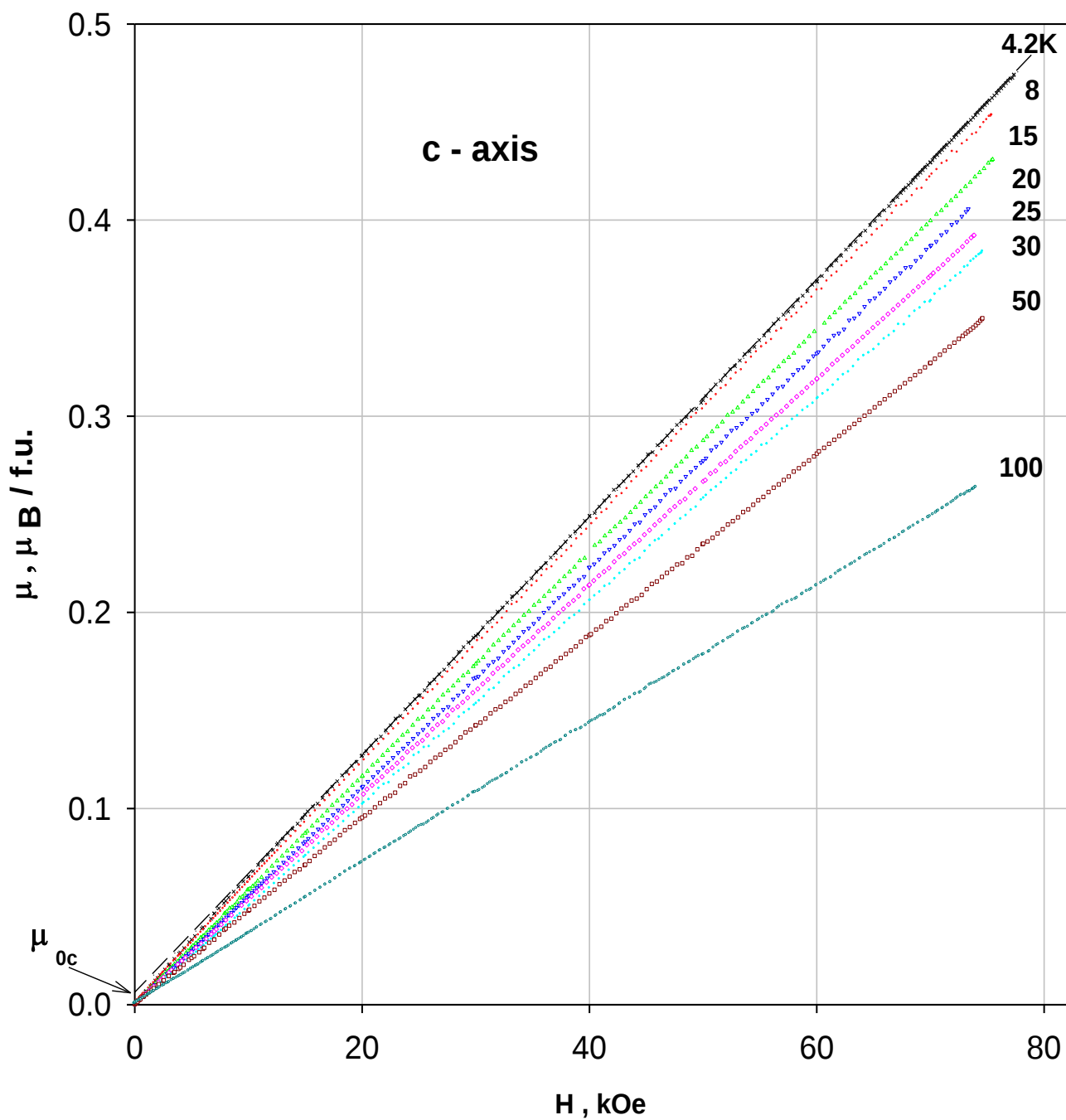


Рисунок 15 – Изотермы намагниченности μ_c от магнитного поля при различных температурах для *c*-оси кристалла.

Зависимости намагниченности $\mu_b(H)$ для ***b***-оси кристалла в исследованной области температур являются линейными функциями поля с постоянными восприимчивостями при каждой температуре, что присуще направлению, перпендикулярному оси антиферромагнетизма. С повышением температуры наклон зависимостей $\mu_b(H)$ уменьшается. Изотерма $\mu_b(H)$ при $T = 4.2$ К с $\chi_b(H) = 33.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$. представлена на [рисунке 16](#). Там же для сравнения приведены зависимости намагниченности $\mu_a(H)$ и $\mu_c(H)$. При $H > H_{sf}$ вектор антиферромагнетизма ***L*** опрокидывается в направление ***c***-оси, так как видно, что зависимость намагниченности $\mu_a(H > H_{sf})$ практически наложена на зависимость $\mu_c(H)$, при этом поворот ***L***, видимо, происходит в ***ac***-плоскости.

Из экспериментально определенных значений $\chi(H)$ с учетом величин μ_{0a} и μ_{0c} для кристаллографических направлений ***a***, ***b***, ***c*** при $T=4.2$ К определены обменные поля $2H_e = \chi^{-1}(H) * \mu_s$ как точки пересечения $\mu(H)$ с намагниченностью насыщения $\mu_s = 5 \text{ } \mu_B/\text{f.u.}$ иона Mn^{2+} монокристалла MnGeO_3 . Это следующие величины: $2H_e a = 822 \text{ kOe}$, $2H_e b = 826 \text{ kOe}$ и $2H_e c = 827 \text{ kOe}$. Согласно соотношению $H_{sf}^2 = 2H_e * H_A$, в ***ac***-плоскости поле анизотропии $H_A = 0.75 \text{ kOe}$.

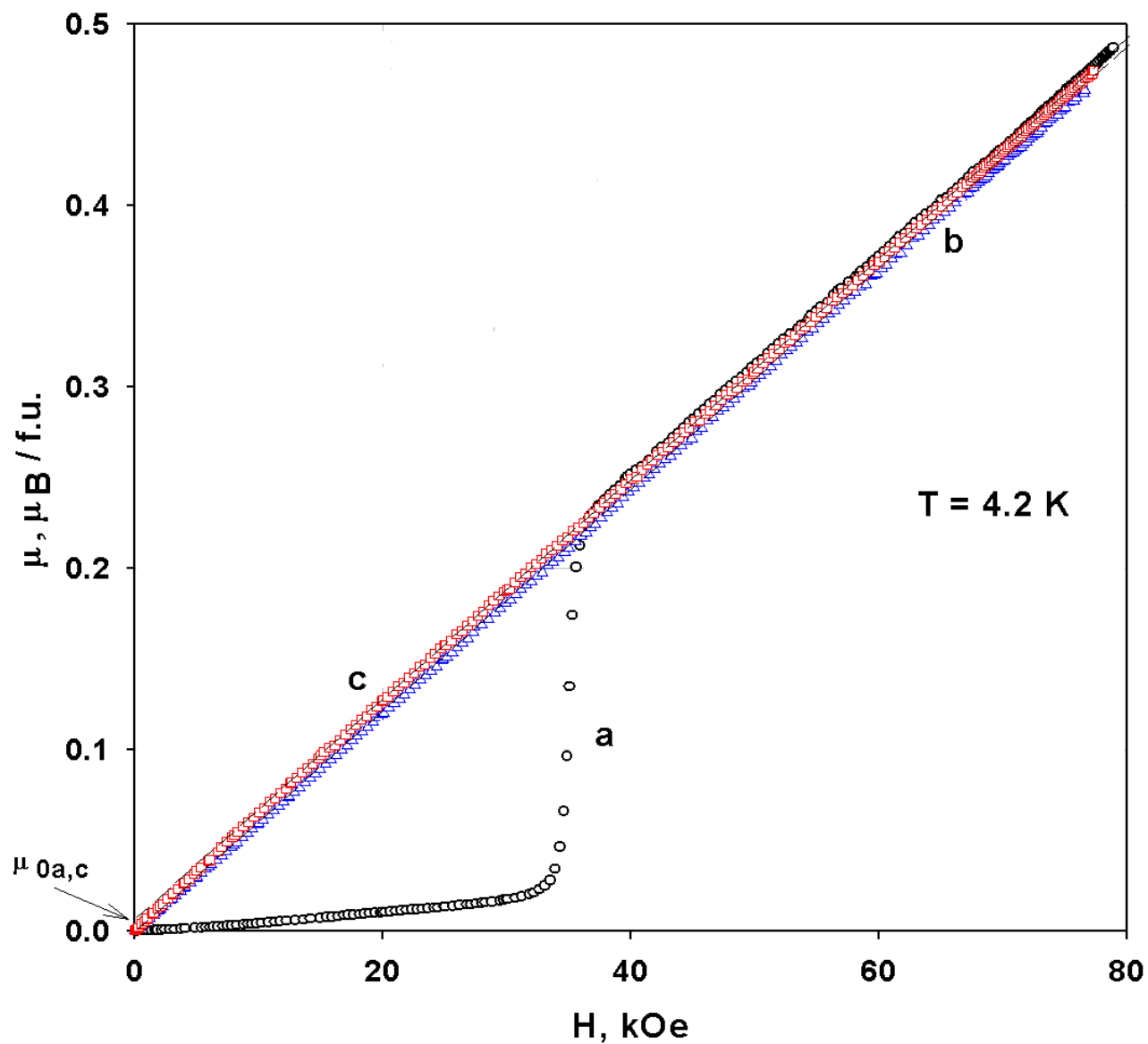


Рисунок 16 – Зависимости намагниченностей μ_a , μ_b и μ_c от магнитного поля H при $T=4.2 \text{ K}$. На вставке к рисунку видно, что производная $d\mu_c/dH$ с увеличением поля становится постоянной, начиная с $H \approx 20 \text{ kOe}$.

Проведенные магнитные измерения монокристаллического образца MnGeO_3 показали значительные несоответствия магнитных характеристик для поликристаллических материалов, приведенных в литературных источниках [43, 44]. Из таблицы 6 видно, что значение температуры магнитного фазового перехода T_N для монокристаллического образца MnGeO_3 много больше, чем значения T_N , приведенные в работах [43, 44] для поликристаллических образцов. Соответствующим образом ведет себя и парамагнитная температура Кюри θ . Чтобы понять такое различие, было решено синтезировать поликристаллические образцы MnGeO_3 по технологии, приведенной в работе Sawaoka и др. [43]. На рисунке 17 приведена температурная зависимость для этого образца. Видно, что температура магнитного фазового перехода $T_N=18$ К значительно ниже по сравнению с T_N для монокристалла.

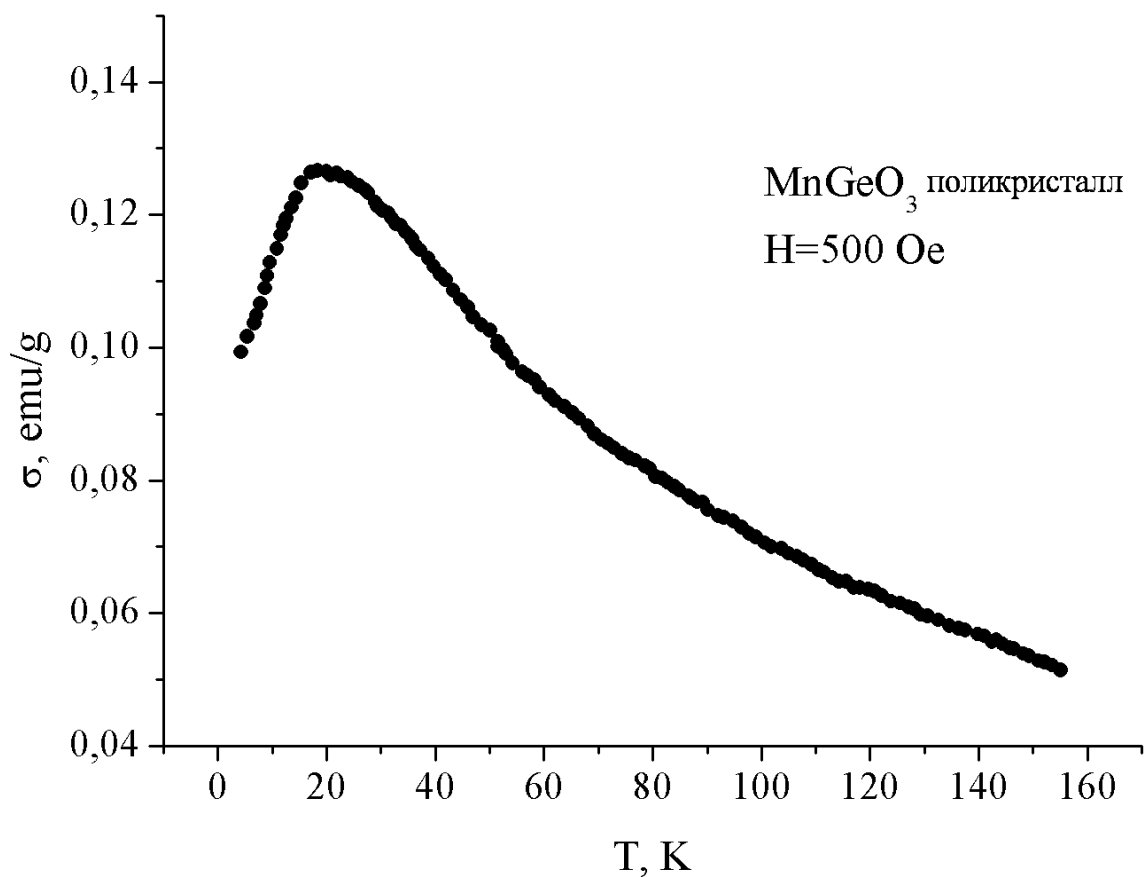


Рисунок 17 – Температурная зависимость намагниченности поликристалла MnGeO_3 в магнитном поле $H=500$ Oe

Поликристаллические образцы получены методом твердофазной реакции в кварцевых ампулах. Возникло предположение о возможном загрязнении поликристаллических образцов примесями кремния из. Поэтому было решено применить технологию, описанную во второй главе, для выращивания монокристаллов $\text{MnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, замещая германий кремнием введением в раствор-расплав SiO_2 (таблица 1). Известно, что SiO_2 растворяется в GeO_2 в широкой области концентраций [76] и при полном замещении германия кремнием получается известное соединение MnSiO_3 с $T_N=7$ К [43]. Наличие кремния в синтезированных поликристаллических образцах подтвердил рентгенофлуоресцентный анализ. Химическая формула и постоянные решетки этих монокристаллов получены из рентгеновских исследований, выполненных на отдельном монокристалле (см. таблица 3). Состав монокристалла с добавлением Si определен как $\text{MnGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{O}_3$. Температурная зависимость намагниченности монокристалла приведена на рисунке 18. Из рисунка видно значительное уменьшение $T_N=18$ К по сравнению с чистым MnGeO_3 ($T_N=36$ К), что и подтверждает предположение о возможном загрязнении поликристаллических образцов примесями кремния.

Различие имеющихся литературных данных для поликристаллических образцов, по-видимому, вызвано различной степенью загрязнения кремнием. Дело в том, что при замещении Ge на Si средние расстояния в кислородном октаэдре увеличиваются, Mn1-O от 2.17 Å до 2.189 Å и Mn2-O от 2.23 Å до 2.245 Å. Это удлинение обменных связей – наиболее вероятная причина уменьшения T_N .

В работе [77, 78] авторы, имея данные о разрушающем влиянии кремния на спин-пайерловскую температуру в CuGeO_3 , утверждает, что замещение

германия кремнием способно “порвать” сверхобменные взаимодействия между соседними цепочками меди в местах размещения Si или изменить это взаимодействие от антиферромагнитного к ферромагнитному.

Таким образом, мы можем предположить, что магнитные свойства MnGeO_3 чувствительны даже к небольшим примесям в германиевой подсистеме.

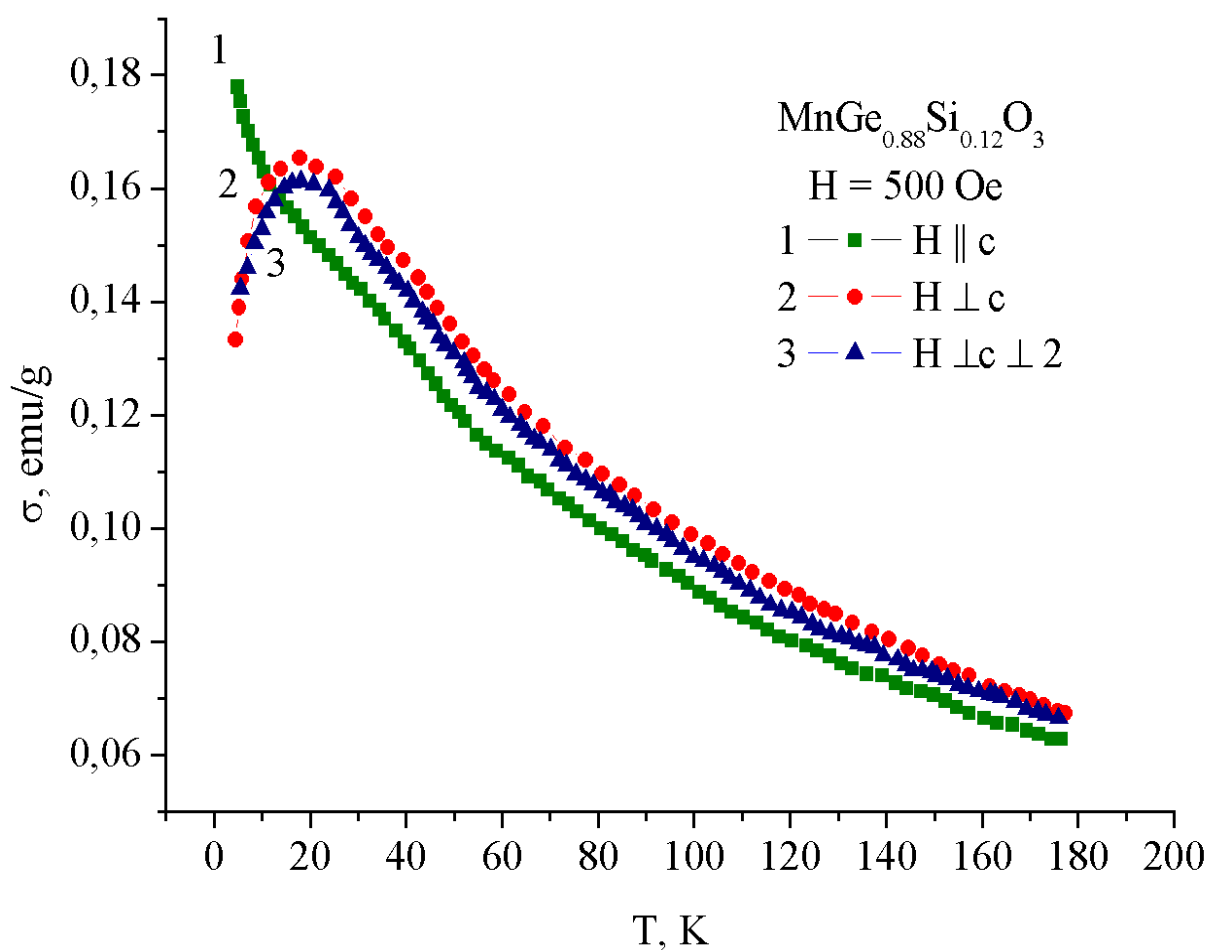


Рисунок 18 – Температурная зависимость намагниченности монокристалла $\text{MnGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{O}_3$ в поле 500 Oe

3.3 Эффект Мессбауэра

Измерения эффекта Мессбауэра проводились при комнатной температуре с источником Co^{57} (Cr) на порошкообразном образце MnGeO_3 при введении 1 % изотопа Fe^{57} .

Спектр представляет собой асимметричный квадрупольный дублет (рисунок 19). Поскольку ширины линий дублета различны, то за причину асимметрии дублета принимаем наличие неэквивалентных позиций железа в кристалле, а не эффект Гольданского-Карягина, связанный с анизотропией упругих колебаний атомов в кристалле. Для проверки этого предположения мы исследовали функцию распределения вероятности квадрупольного расщепления $P(QS)$, построенную на основе экспериментального спектра при одном значении изомерного химического сдвига 1.19 мм/с, которая проявляет сильную асимметрию распределения вероятностей $P(QS)$ (рисунок 20 – нижняя кривая). Эта асимметрия говорит о наличии в кристалле неэквивалентных позиций или состояний железа.

Расшифровка мессбауэровских спектров проводилась в два этапа. На первом этапе определялось распределение вероятности квадрупольных дублетов $P(QS)$ в экспериментальном спектре. При определении $P(QS)$ использовались 2 группы дублетов с различными химическими сдвигами (рисунок 20 – верхние кривые). Достаточно хорошая симметрия этих функций свидетельствует в пользу того, что в данном кристалле мы действительно имеем две неэквивалентные позиции железа, различающиеся как степень ковалентности связи, так и степень искажения локального окружения, что согласуется с данными работы [44].

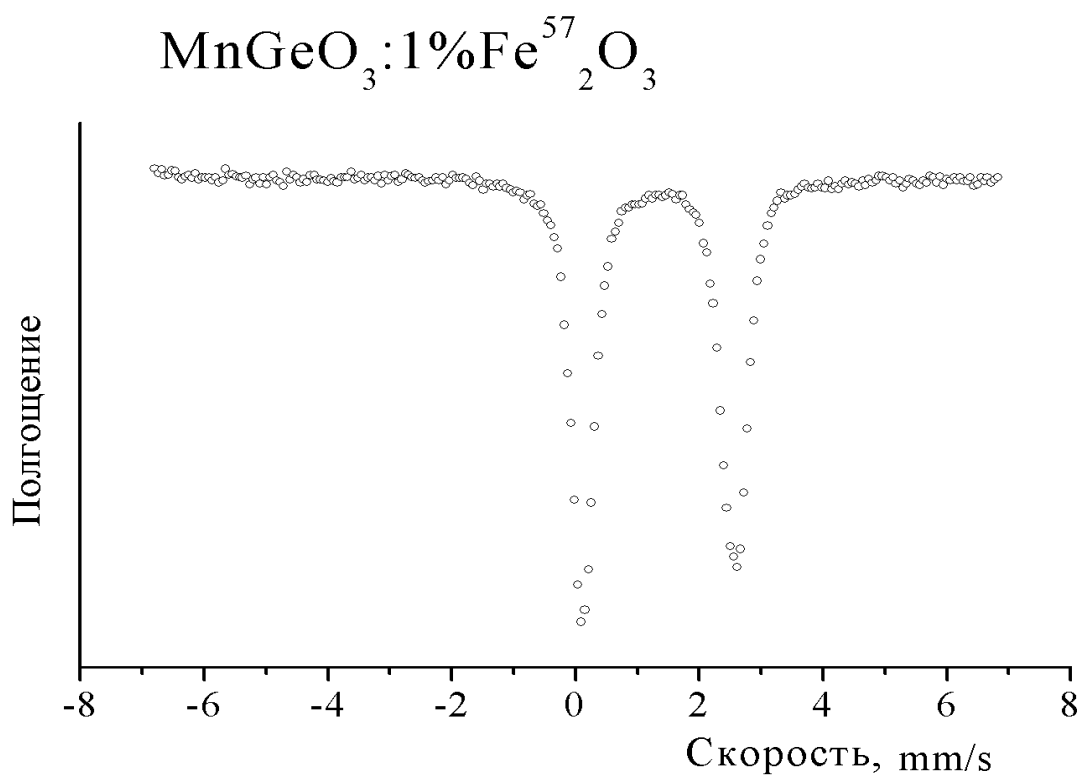


Рисунок 19 – Мессбауэровский спектр MnGeO_3 , измеренный при комнатной температуре.

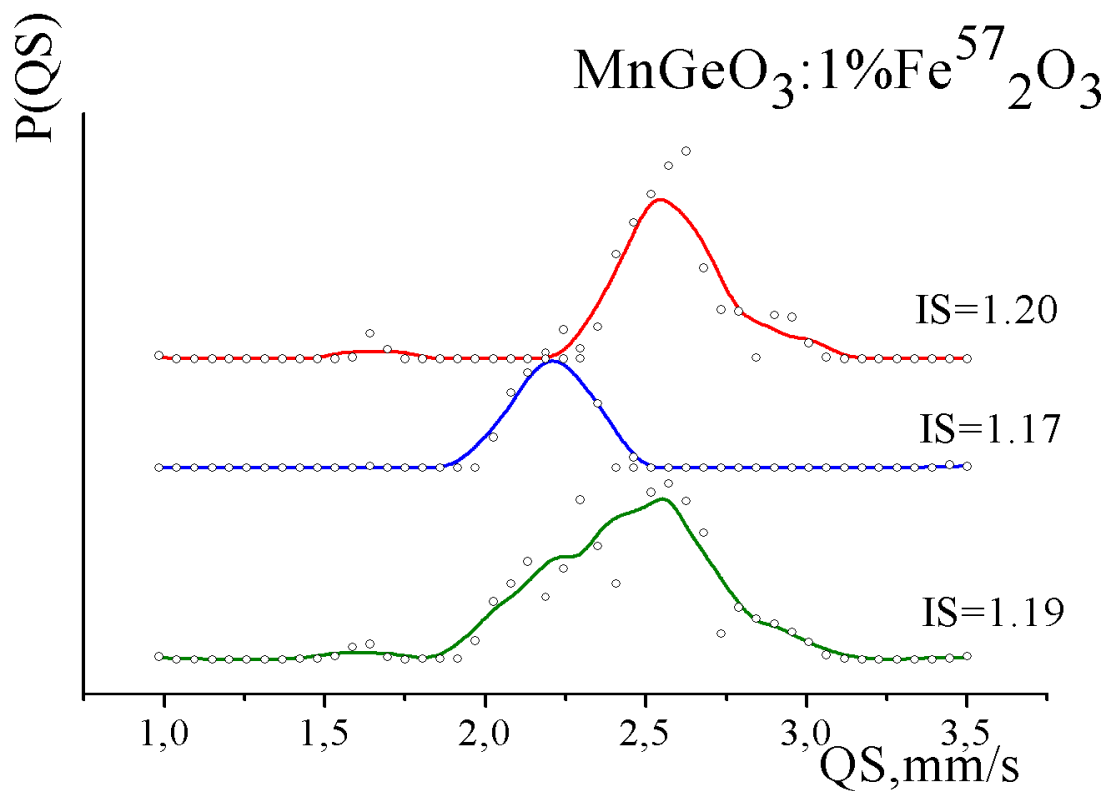


Рисунок 20 – Распределение вероятности квадрупольных расщеплений в мессбауэровском спектре MnGeO_3 .

Вероятности $P(QS)$ несут лишь качественную информацию, поэтому на следующем этапе на их основе строим модельный спектр, который в рамках метода наименьших квадратов, в предположении лоренцевой формы линий поглощения и линейном приближении подгоняем к экспериментальному спектру при варьировании всех мессбауэровских параметров. Параметры сверхтонкой структуры спектров, полученные в результате такой подгонки, сведены в [таблицу 7](#).

Таблица 7. Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров $MnGeO_3:Fe^{57}$.

Позиция	$IS \pm 0.02 \text{ мм/с}$	$QS \pm 0.04 \text{ мм/с}$	$W \pm 0.02 \text{ мм/с}$	$S \pm 0.05$
Fe1 (Mn1)	1.17	2.23	0.33	0.37
Fe2 (Mn2)	1.20	2.58	0.35	0.63

IS – изомерный химический сдвиг относительно αFe , QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения на полувысоте, S – доленая заселенность позиции железом.

Величина изомерного сдвига свидетельствует о том, что примесное железо вошло в $MnGeO_3$ в двухвалентном состоянии как Fe^{2+} , что позволило пронаблюдать корреляцию рентгеновских и мессбауэровских данных. При сравнении результатов рентгеновских и мессбауэровских исследований позиции железа легко идентифицируются. Из рентгеновских данных видно, что кислородный октаэдр вокруг позиции Mn2 сильнее искажен, чем вокруг Mn1. Соответственно квадрупольное расщепление, которое характеризует степень искажения локального окружения, для позиции Fe2 заметно больше, чем для позиции Fe1. Более того, рентгеновские данные показывают, что среднее расстояние в координационных октаэдрах $Mn1-O = 2.17 \text{ \AA}$ и $Mn2-O = 2.23 \text{ \AA}$. Меньшее межионное расстояние говорит о том, что связь Mn1 с решеткой

должна быть более ковалентная, чем для Mn2. Меньшая величина химического сдвига для позиции Fe1 свидетельствует о том, что в данном узле электронная плотность на ядре железа выше, а, следовательно, и выше степень ковалентности связи. Интересно заметить, что предпочтение Fe^{2+} к искаженной позиции Mn2 в два раза больше, чем к симметричной позиции Mn1. Вероятно, это вызвано асимметрией $3d^6$ -электронной оболочки Fe^{2+} в сравнении с симметричной $3d^5$ -оболочкой Mn^{2+} .

3.4 Исследование резонансных свойств (ЭПР исследования)

Спектры ЭПР снимались на спектрометре фирмы Radiopan SE/X-2544, работающем в X-диапазоне в интервале температур 78–300 К, при различных ориентациях магнитного поля относительно осей кристалла.

Спектр состоит из одиночной линии лоренцевой формы со следующими параметрами при комнатной температуре: $\Delta H_{\perp}=345$ Ое, $\Delta H_{\parallel}=375$ Ое, $g_{\perp}=2.00$, $g_{\parallel}=2.01$ (значок $\parallel$ означает ориентацию внешнего магнитного поля параллельно оси c кристалла, значок $\perp$ означает произвольную ориентацию внешнего магнитного поля перпендикулярно оси c). Угловые зависимости ширины линии при комнатной температуре показаны на [рисунке 21а](#).

Угловая зависимость ширины линии магнитного резонанса в плоскости, содержащей ось c кристалла имеет период $\pi/2$ и хорошо описывается функцией $\Delta H \sim A(1+\cos^2\theta)$, типичной для магнитоконцентрированных соединений с орторомбической элементарной ячейкой. Угловая зависимость ширины линии в плоскости, перпендикулярной c -оси, слабо выражена и в пределах экспериментальной ошибки практически постоянна. Угловая зависимость резонансного поля показана на [рисунке 21б](#).

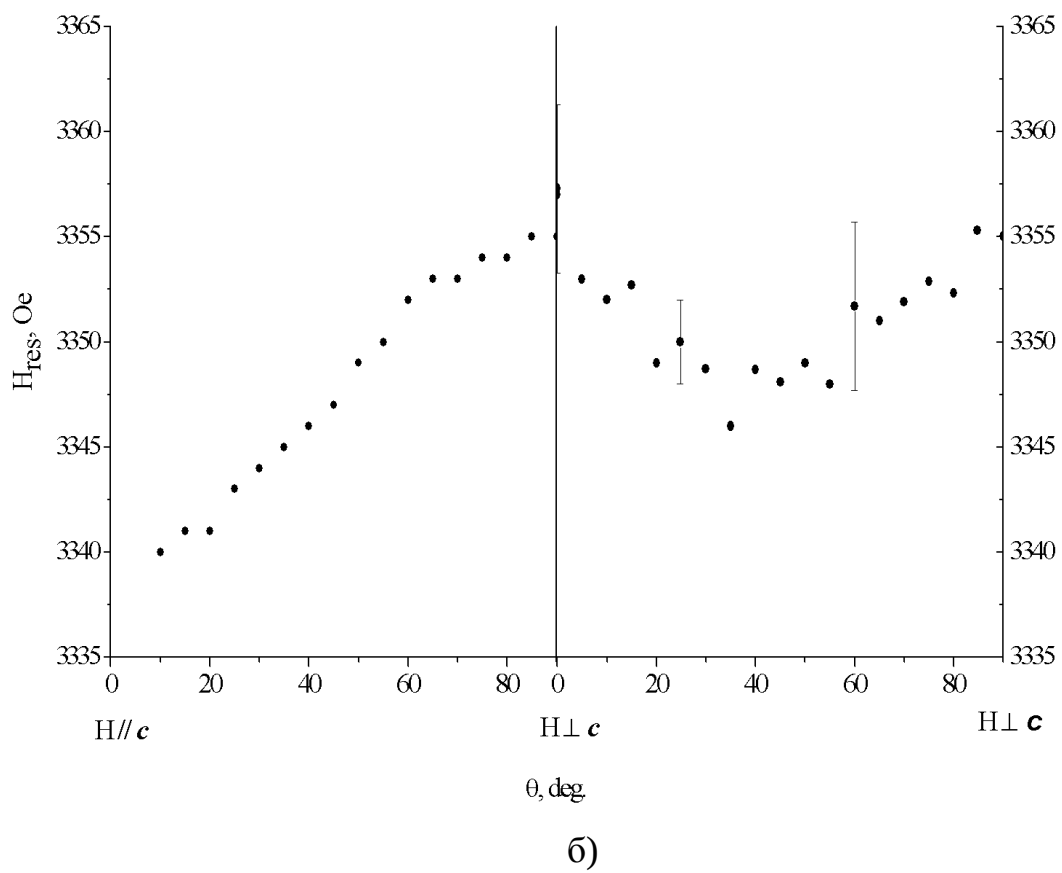
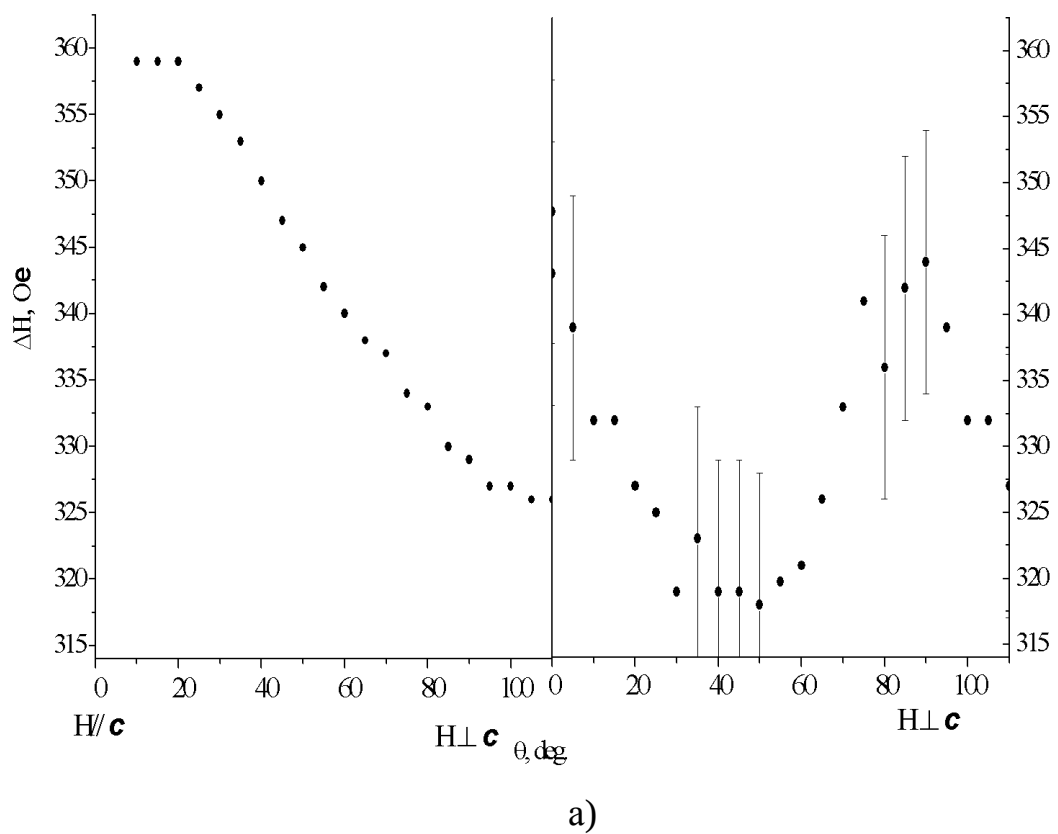


Рисунок 21 – Угловые зависимости а) ширины линии монокристалла MnGeO_3
 б) резонансного поля монокристалла MnGeO_3 при комнатной температуре.

Температурные зависимости ширины линии и резонансного поля для различных ориентаций внешнего магнитного поля в MnGeO_3 показаны на рисунке 22. При понижении температуры от 300 К до 80 К наблюдается уширение линии магнитного резонанса. Данное уширение вызвано ростом флуктуаций локальных полей на ионах марганца при понижении температуры. По-видимому, ширина линии магнитного резонанса растет вплоть до температуры магнитного фазового перехода, при котором критически уширяется в соответствии с теоретическими моделями [79, 80].

Значение резонансного поля с понижением температуры возрастает при ориентации магнитного поля перпендикулярно оси c кристалла, $H \perp c$, и уменьшается при параллельной ориентации, $H \parallel c$.

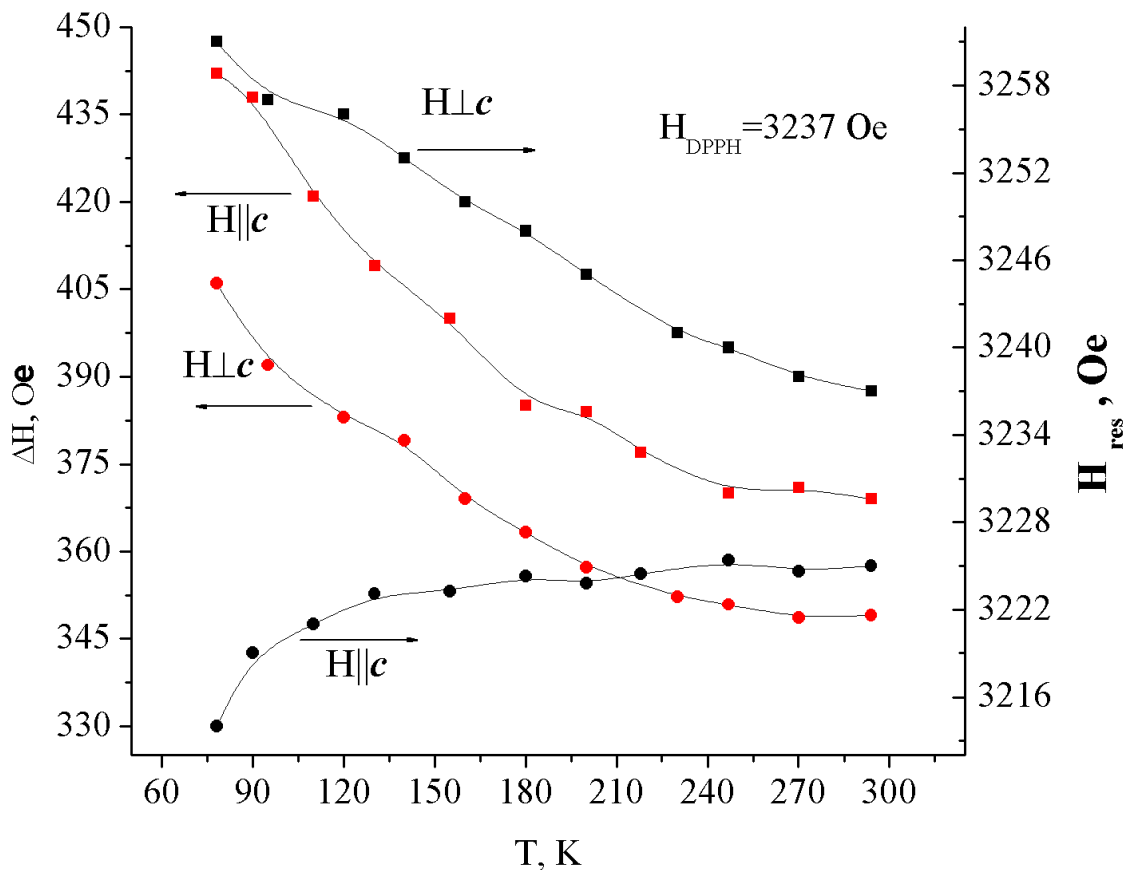


Рисунок 22 – Температурные зависимости ширины линии ΔH и резонансного поля H_{res} монокристалла MnGeO_3 .

Вычисление второго момента M_2 линии поглощения для ионов марганца в кристаллической решетке MnGeO_3 в модели точечных диполей с учетом ближайшего числа соседей как в риббонсе, так и в соседних риббонсах приводит к значению величины $M_2 \sim 3,62 \times 10^{+7} \div 1,8 \times 10^{+7} \text{ Э}^2$ для различных направлений магнитных моментов относительно осей кристалла. Это, в свою очередь, приводит к значению ширины линии при комнатной температуре $\Delta H \sim \sqrt{M_2} \sim 6000 \div 4250 \text{ Э}$. Несоответствие этих величин с экспериментальными (рисунок 22) свидетельствует о значительном обменном сужении ширины линии магнитного резонанса так, что $\Delta H \sim \sqrt{M_2}/J$, где J – величина эффективного обменного поля на ионах марганца. Оценка величины J дает следующие значения $\sim 17 \div 12 \text{ К}$.

3.5 Анализ обменных взаимодействий и магнитная структура

С точки зрения взаимодействия только ближайших соседей катионы марганца образуют одиночные риббонсы, лежащие в **bc**-плоскости и направленные по **c**-оси. Риббонс схематично можно представить следующим образом, рисунок 23, где кружками обозначены катионы Mn1 , а квадратами – Mn2 .

Обменные взаимодействия в MnGeO_3 можно описать в рамках простой модели косвенной связи, которая базируется на теории сверхобменного взаимодействия Андерсона – Еремина, двумя обменными интегралами [81]: обменный интеграл J внутри риббонса (Mn-O-Mn) и обменный интеграл G между риббонсами (Mn-O-Ge-O-Mn). Интеграл J представляет 90° -е косвенное обменное взаимодействие, осуществляющееся через ион кислорода. Известно [24], что такое взаимодействие пары $3d^5$ -катионов, к которым относится Mn^{2+} , антиферромагнитно.

$$J = - \frac{2}{75} c(8b + 3c) U_{Mn} | \cos \varphi |, \quad (1)$$

где b , c - параметры гибридизации электрона катиона-лиганда для σ и π связей, соответственно. Каждый из них представляет коэффициент примешивания лиганда атомной волновой функции и волновой функции катиона; U_{Mn} – энергия возбуждения электрона с катиона на лиганд; φ – угол косвенной связи Mn-O-Mn.

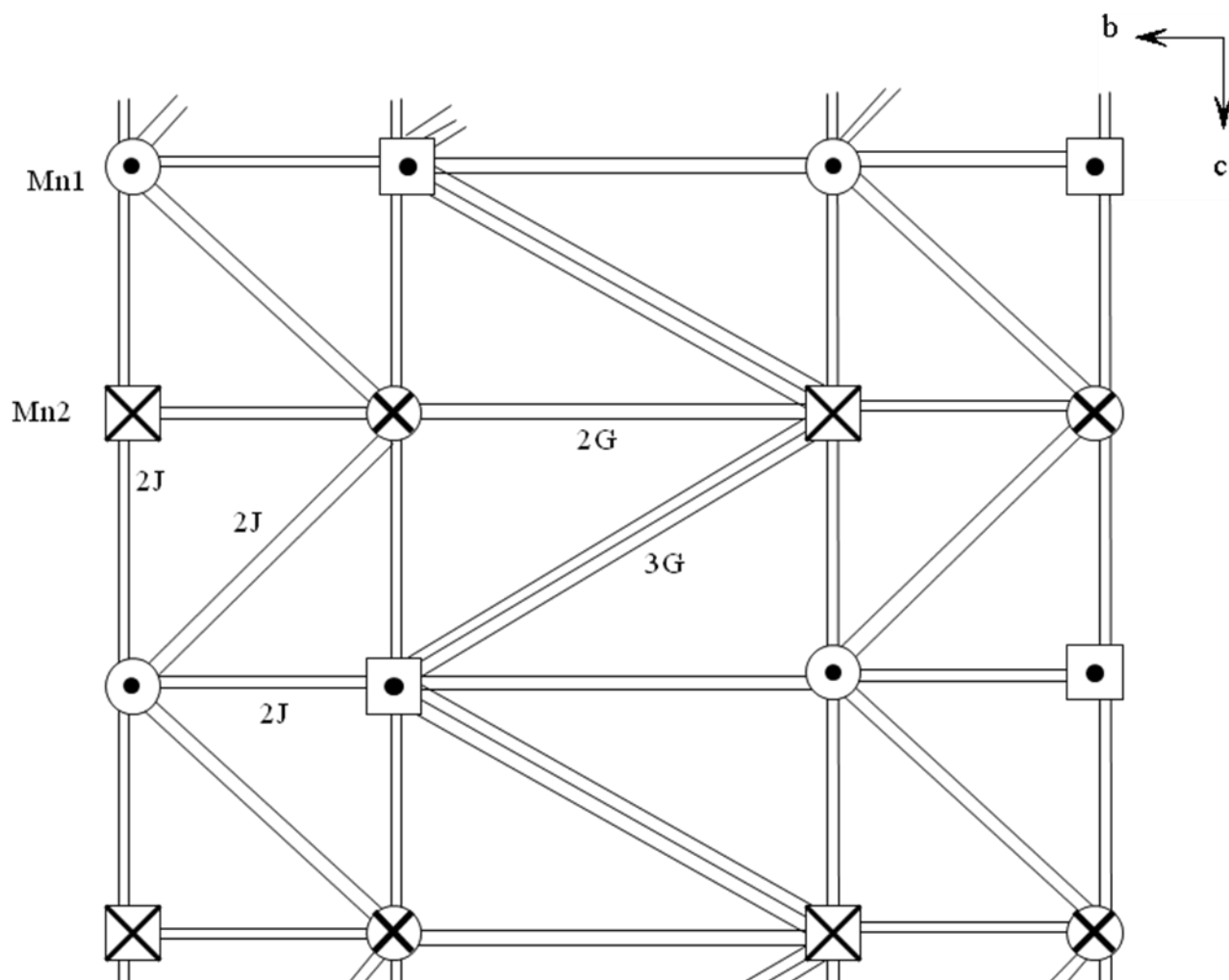


Рисунок 23 – Схематичное представление косвенных обменных связей в bc -плоскости.

Магнитное взаимодействие между цепочками в структуре кристалла реализуется через протяженные косвенные связи Mn-O-Ge-O-Mn в **a** и **c** направлениях кристалла через промежуточный тетраэдрически координированный германий. Такое взаимодействие на порядок величины слабее взаимодействия ближайших соседей, но достаточно для установления 3D-упорядочения. Протяженные связи d^5 -катионов также приводят к антиферромагнитному упорядочению пары.

$$G = -\frac{4}{25}g^2\left(\frac{8}{9}b^2+c^2\right)(U_{Ge}+U_{Mn})\left|\cos\varphi_1\right|\left|\cos\varphi_2\right|, \quad (2)$$

где g – параметр гибридизации электрона кислорода-германия, U_{Ge} – энергия возбуждения электрона с германия на кислород, φ_1 and φ_2 – углы связи Mn-O-Ge. Для грубых оценок пренебрегаем различиями углов связи для разных пар катионов, которые могут меняться в пределах от 91.96° до 98.74° , и различиями длин связи Mn-O, которые могут меняться в пределах от $2.109\text{\AA}$ до $2.257\text{\AA}$ и будем рассматривать только число связей. Так как b, c and $g \ll 1$, интеграл $J \gg G$ и, следовательно, взаимодействия между риббонсами намного слабее, чем взаимодействия внутри риббонса. Эти взаимодействия в проекции на **bc** плоскость схематически представлены на [рисунке 23](#), где число линий указывает на число связей. Сначала рассмотрим обменные взаимодействия внутри риббонса, описанные интегралом J ([рисунк 23](#)). Видно, что Mn1 имеет пять ближайших соседей, а Mn2 имеет только три ближайших соседа, связанных антиферромагнитно. В этом случае, взаимодействиями, определяющими взаимную ориентацию магнитных моментов внутри цепочки являются взаимодействия Mn1-Mn1 и Mn1-Mn2 вдоль **c** оси. Взаимодействие Mn1-Mn1 вдоль **b** оси является фрустрированным. Так, магнитную структуру внутри цепочки, главным образом, определяют шесть обменных связей для Mn1 и две – для Mn2.

Теперь рассмотрим взаимодействия в **bc** плоскости, описанные интегралом G (рисунок 23). Можно видеть, что ионы $Mn2$ соседних риббонсов взаимодействуют друг с другом через «диагональную» связь ($3G$). Это взаимодействие $Mn2-Mn2$ полностью определяет относительную ориентацию магнитных моментов риббонса. Взаимодействие $Mn1-Mn2$ ($2G$), в данном случае, является фрустрированным. Таким образом, только четыре обменные связи, описанные интегралом G , определяют взаимную ориентацию магнитных моментов в **bc** плоскости.

Теперь рассмотрим взаимодействия, описанные обменным интегралом G , для риббонсов, расположенных вдоль **a** оси. $Mn1$ ион в каждой плоскости имеет одиннадцать связей с ионами марганца, находящимися в соседних слоях, через промежуточные $Ge1$ и $Ge2$ тетраэдры: шесть антиферромагнитных связей с $Mn\uparrow$ и пять антиферромагнитных связей с $Mn\downarrow$. Таким образом, только одна связь дает вклад в магнитное упорядочение. $Mn2$ ион в каждой плоскости имеет тринадцать связей с ионами марганца, находящимися в соседних плоскостях через промежуточный $Ge1$ тетраэдр: семь связей с $Mn\uparrow$ и шесть связей с $Mn\downarrow$. Таким образом, только одна связь дает вклад в магнитное упорядочение. $Mn2$ ион также имеет восемь связей с $Mn\uparrow$ и пять связей с $Mn\downarrow$ через $Ge2$ тетраэдры, и, соответственно, три обменные связи дают вклад в упорядочение магнитных моментов в структуре кристалла $MnGeO_3$. Наличие фрустрированных обменных взаимодействий, возможно, и определяет низкую температуру магнитного фазового перехода в $MnGeO_3$. Магнитная структура, предложенная в рамках простой модели косвенной связи, изображена на рисунке 24, и она согласуется с магнитной структурой, определенной из нейтронографических данных в работе [44].

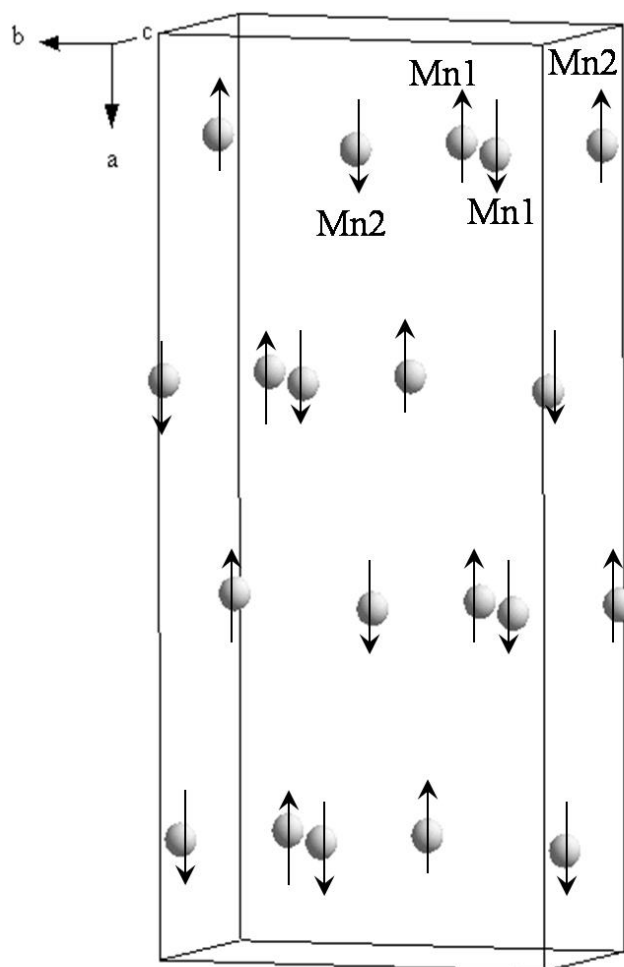


Рисунок 24 – Магнитная структура MnGeO_3 .

3.6 Выводы

Приведенные в работе данные магнитных измерений на моно- и поликристаллических образцах MnGeO_3 прежде всего продемонстрировали важность получения беспримесных монокристаллов для аттестации образцов, особенно в первых, заявочных работах. Впервые выращенные нами раствор-расплавным методом монокристаллы MnGeO_3 , с использованием в качестве растворителя MnCl_2 , показали значительное различие в величинах обменного взаимодействия и температуры магнитного фазового перехода по сравнению с литературными данными для поликристаллического MnGeO_3 . Выяснена

возможная причина расхождения температуры магнитного фазового перехода в выращенных монокристаллических образцах и приведенных литературных данных для поликристаллов. Показано, что снижение температуры магнитного фазового перехода в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллическими образцами связано с наличием примесей. С большой степенью достоверности можно теперь констатировать, что монокристалл MnGeO_3 является антиферромагнетиком с $T_N = 36 \text{ K}$, $\theta = -105 \text{ K}$, $\mu_{\text{eff.}} = 5.9\mu_B$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ Mn_2GeO_4

4.1 Кристаллическая структура Mn_2GeO_4

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов Mn_2GeO_4 проводился на монокристалльном автодифрактометре SMART APEXII с использованием монохроматизированного MoK_α излучения ($\lambda=0.7106 \text{ \AA}$). Все рентгенограммы снимались при комнатной температуре. Поиск модели проводился с помощью программы SHELXS [82] прямыми методами. Определение индексов граней кристалла было проведено при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра D8-ADVANCE, что позволило однозначно сопоставить направление осей ячейки с геометрией кристалла (рисунк 10). Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента приведены в таблице 8.

Установлено, что Mn_2GeO_4 обладает оливиновой структурой, причем кристаллическая структура монокристалла полностью совпадает со структурой, опубликованной ранее в работе [57]. Необходимо отметить еще раз некоторые важные аспекты кристаллической структуры Mn_2GeO_4 . Так, магнитные ионы Mn находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода $[\text{MnO}_6]$ в двух неэквивалентных позициях Mn1 и Mn2, причем Mn1 в положении с центром симметрии, а Mn2 – с зеркальной плоскостью (рисунк 25). Октаэдры $[\text{Mn1O}_6]$, связанные между собой общими ребрами, образуют одиночные цепочки, вытянутые вдоль **b** оси (рисунк 26в). Октаэдры $[\text{Mn2O}_6]$ (рисунк 26г) присоединяются к цепочке $[\text{Mn1O}_6]$ с обеих сторон таким образом, что все они вместе формируют зигзагообразные цепочки вдоль **b** оси (рисунк 26б). Атомы Ge, находясь в тетраэдрическом окружении, образуют тетраэдры $[\text{GeO}_4]$, которые между собой никак не связаны.

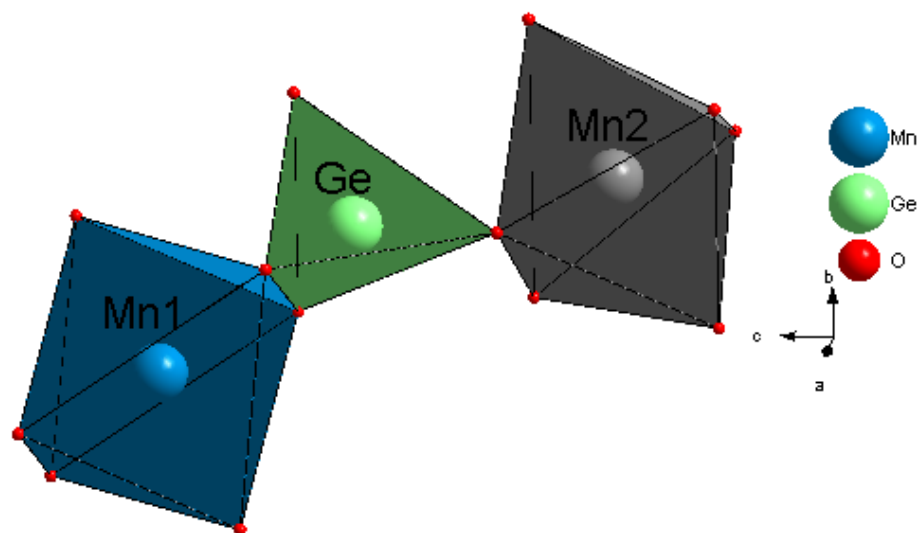


Рисунок 25 – Полиэдры MnO_6 и GeO_4 в структуре оливина Mn_2GeO_4 .

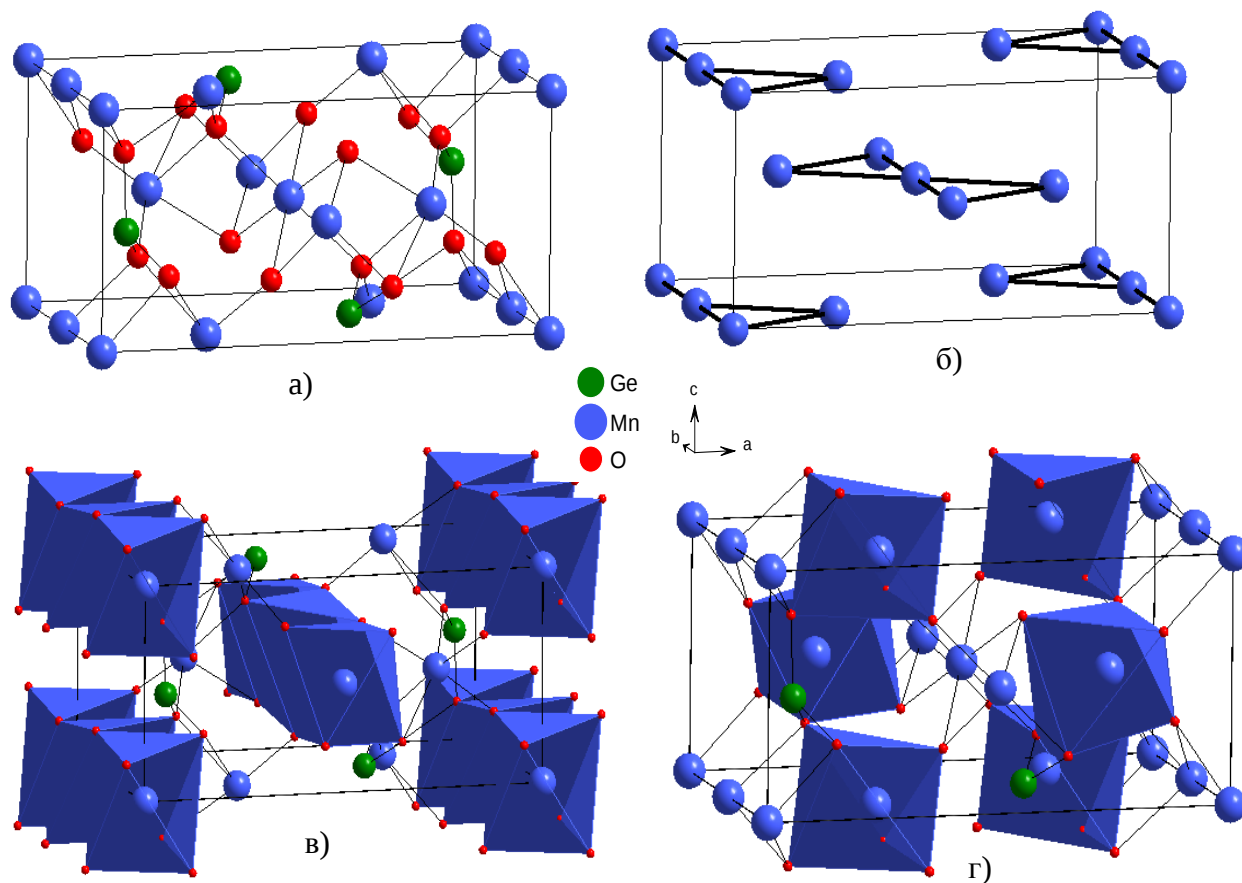


Рисунок 26 – Кристаллическая структура оливина Mn_2GeO_4 . а) элементарная ячейка б) магнитные ионы в элементарной ячейке в) каркас, образованный ионами Mn1 г) каркас, образованный ионами Mn2.

Таблица 8. Основные кристаллографические характеристики Mn_2GeO_4 и параметры эксперимента

Химическая формула	Mn_2GeO_4
Молярная масса	246.47
Температура, К	300
Пространственная группа симметрии	<i>Pnma</i>
Параметры элементарной ячейки, Å	
a, Å	10.740(2)
b, Å	6.312(1)
c, Å	5.077(1)
V, Å ³	344.17(7)
Плотность (расчитанная), г/см ³	4.757
Коэффициент линейного поглощения, μ (мм ⁻¹)	15.75
Параметры эксперимента	
Длина волны, Å	0.7106 (MoK $_{\alpha}$)
$2\theta_{\text{max}}$, град	59.10
R _{int}	0.039
Результаты уточнения	
Степень согласования	0.994
Конечные R индексы	
R1	0.0226
wR2	0.0595

Координаты атомов и их заселенности позиций представлены в **таблице 9**. Основные межатомные расстояния – в **таблице 10**.

Таблица 9. Координаты атомов, заселенность позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры (U_{eq})

Атом	X	Y	Z	q	U_{eq}
Ge	0.09667(3)	$\frac{1}{4}$	0.06541(8)	1.0	0.0030(2)
Mn1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.0	0.0060(2)
Mn2	0.27931(5)	$\frac{1}{4}$	0.5095(1)	1.0	0.0049(2)
O1	0.0938(2)	$\frac{1}{4}$	-0.2780(6)	1.0	0.0046(5)
O2	0.1654(2)	0.4703(3)	0.2245(4)	1.0	0.0065(4)
O3	-0.0533(2)	$\frac{1}{4}$	0.2206(6)	1.0	0.0059(5)

Таблица 10. Основные межатомные расстояния.

	$d, \text{\AA}$		$d, \text{\AA}$		$d, \text{\AA}$
Ge-O1	1.7427(4)	Mn2-O3 ²	2.1429(4)	Mn1-O1 ⁵	2.1847(3)
Ge-O2 ¹	1.7696(3)	Mn2-O2 ³	2.1578(3)	Mn1-O1	2.1847(3)
Ge-O2	1.7696(3)	Mn2-O2 ⁴	2.1578(3)	Mn1-O3	2.1991(3)
Ge-O3	1.7617(3)	Mn2-O1	2.2678(4)	Mn1-O3 ⁵	2.1991(3)
Mn2-O3 ²	2.1429(4)	Mn2-O2	2.3509(3)	Mn1-O2	2.2694(4)
Mn2-O2 ³	2.1578(3)	Mn2-O2 ¹	2.3509(3)	Mn1-O2 ⁶	2.2694(4)

4.2 Исследование магнитных свойств

Измерения магнитных свойств монокристаллов проведены с использованием промышленного SQUID-магнитометра MPMS-XL (Quantum Design) и на вибрационном магнетометре оригинальной конструкции (Институт

физики им. Л. В. Киренского СО РАН) в температурном интервале от 2 К до 300 К и магнитных полях до 80 кОе с точной ориентацией приложенного магнитного поля относительно кристаллографических направлений кристалла. На [рисунке 27](#) представлена температурная зависимость обратной восприимчивости ($1/\chi$ vs T) в магнитном поле $H=1$ кОе для монокристалла Mn_2GeO_4 . Видны ярко выраженные аномалии для направления магнитного поля H вдоль оси c кристалла ($H \parallel c$) при температурах $T_1=47.7$ К, $T_2=17.2$ К, $T_3=5.5$ К, указывающие на магнитные фазовые переходы. Измерения были проведены на двух монокристаллических образцах с тщательной ориентацией магнитного поля относительно трех кристаллографических направлений a , b и c . Результаты измерений для этих образцов совпадают. Измерения намагниченность (восприимчивость) проводились при различных магнитных полях от 20 Ое до 50 кОе в интервале температур от гелиевых до комнатной. Прежде всего, необходимо отметить, что прямолинейные участки $1/\chi$ vs T для трех направлений, где выполняется закон Кюри-Вейсса, начинаются при температуре 150 К. Отклонение от закона Кюри-Вейсса при понижении температуры обусловлено, скорее всего, возникновением ближнего порядка и типично для большинства антиферромагнетиков. Оценка эффективного магнитного момента для Mn^{2+} (d^5) с $g=2$ дает значение $\mu_{eff} = 6,06\mu_B$, $5,95\mu_B$, $6,02\mu_B$ для a , b и c , соответственно, что согласуется с теоретическим значением $5,92 \mu_B$ для $s=5/2$. При этом температура Кюри-Вейса $\theta \sim -161$ К, -166 К и -164 К для a , b и c , соответственно ([таблица 11](#)).

Таблица 11. Магнитные параметры Mn_2GeO_4

	$C, g \cdot K / emu$	θ_{cw}, K	μ_{eff}, μ_B
<i>a</i>	37.2	-161	6.06
<i>b</i>	36	-166	5.95
<i>c</i>	36.5	-164	6.02

Восприимчивость зависит от направления приложенного магнитного поля во всем измеряемом температурном интервале до 300 К. Это бесспорно свидетельствует о наличии в этом соединении магнитной анизотропии, в том числе в парамагнитной области. Однако, анизотропия незначительна по сравнению, например, в Fe_2SiO_4 [62] и Co_2SiO_4 [62, 83].

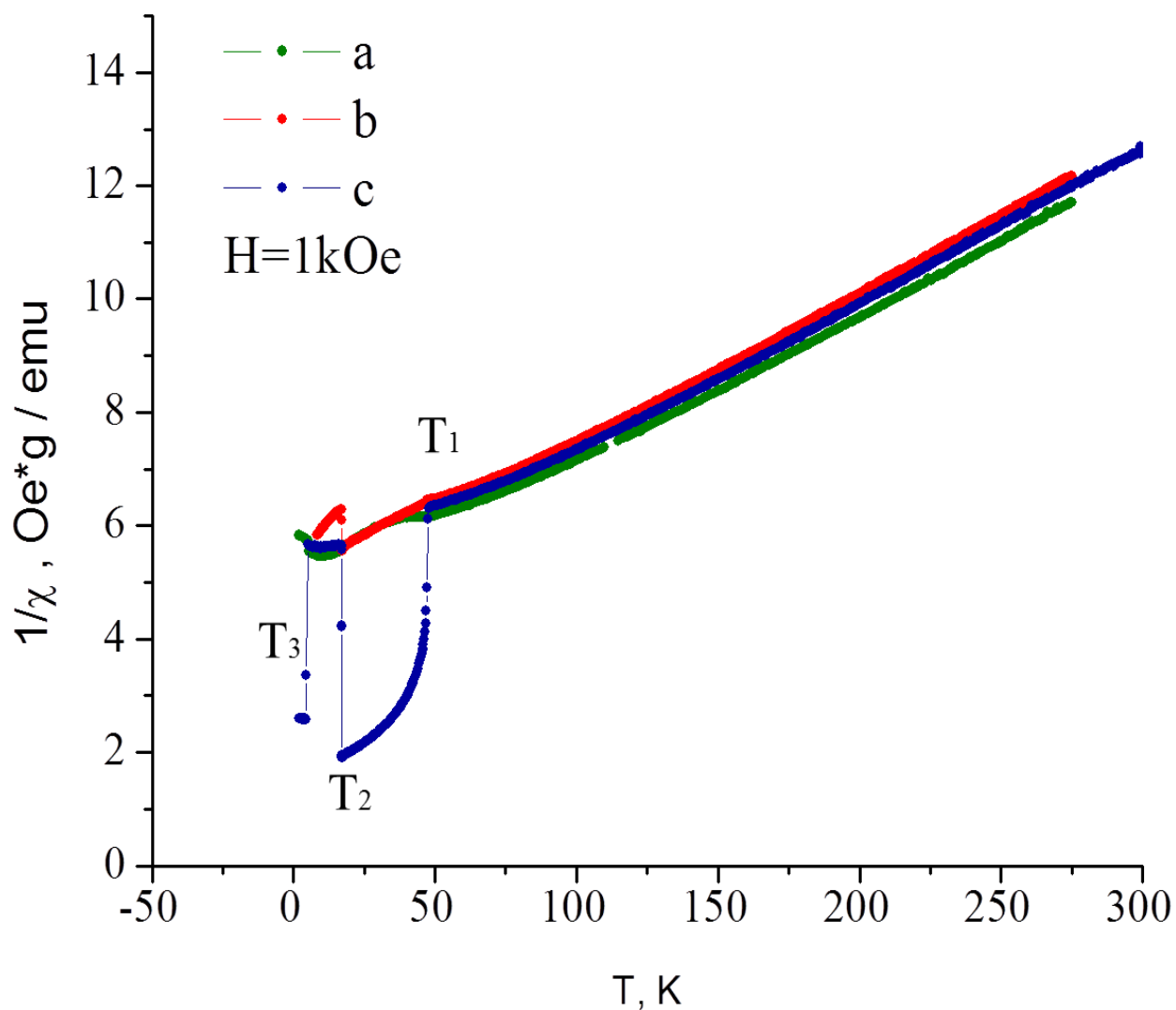


Рисунок 27 – Температурная зависимость обратной восприимчивости Mn_2GeO_4 в магнитном поле $H = 1 \text{ kOe}$ для трех кристаллографических направлений.

Перейдем к рассмотрению температурной зависимости намагниченности ниже 50 К для выращенных нами монокристаллов Mn_2GeO_4 , измеренной для трех кристаллографических направлений в различных магнитных полях. Необходимо отметить резкость магнитных переходов. На [рисунке 28](#) представлены температурные зависимости намагниченности в полях 20 Ое, 1 кОе и 50 кОе. Наиболее впечатляюще выглядит температурная зависимость намагниченности вдоль направления *c*-оси, характерная для ферро-, ферримагнетиков. Если рост намагниченности при T_1 и ее поведение при уменьшении температуры на первый взгляд, памятуя о $\theta_{\text{CW}} \sim -160$ К, типичны, например, для антиферромагнетиков со скошенной структурой, приводящей к возникновению слабого ферромагнетизма при T_N , в нашем случае вдоль *c* направления, то перестройка магнитной структуры при дальнейшем понижении температуры с двумя температурами перехода, необычна. Некоторое слабое подобие поведения намагниченности вдоль *a* и *b* осей возможно является следствием неточной ориентацией магнитного поля относительно этих осей. Во всяком случае, это предположение может иметь смысл в интервале температур T_1 - T_2 .

С увеличением магнитного поля намагниченность вдоль оси *c* возрастает и, в основном, сохраняет характерные особенности. Однако, в поле $H=1$ кОе ([рисунк 28b](#)) намагниченность при температурах ниже T_3 начинает уменьшаться в отличие от ее поведения в поле $H=20$ Ое ([рисунк 28a](#)), где она остается постоянной вплоть до 2 К. Если переходы T_1 и T_3 не зависят от величины приложенного магнитного поля, то T_2 , при которой происходит резкое падение намагниченности, зависит от величины магнитного поля: T_2 уменьшается от 17,2 К при $H=20$ Ое до 12,6 К при $H=50$ кОе ([рисунк 28c](#)), что хорошо согласуется с данными работы [18] и результатами измерений теплоемкости, которые будут приведены далее.

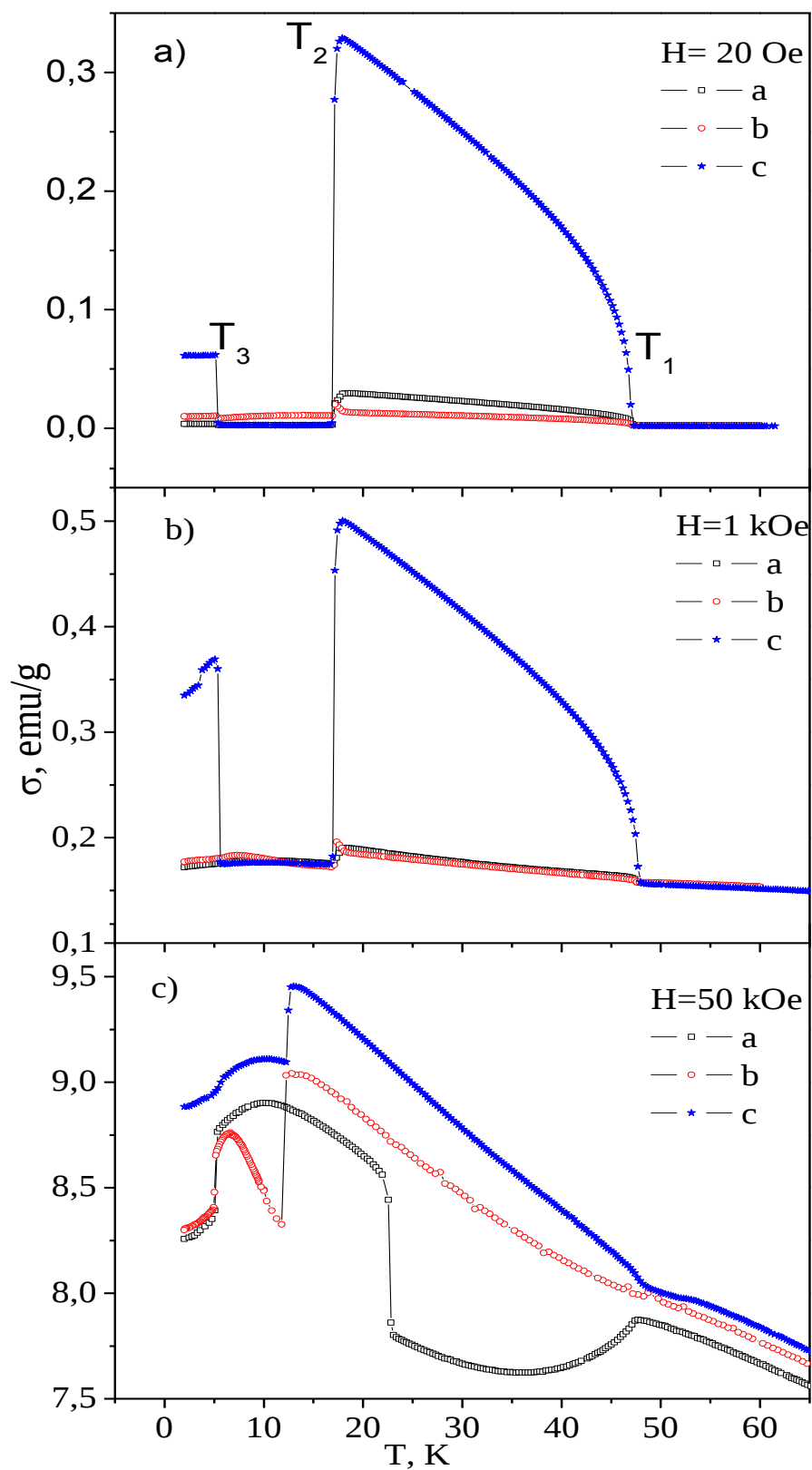


Рисунок 28 – Температурная зависимость намагниченности Mn_2GeO_4 для основных кристаллографических направлений в различных магнитных полях.

При дальнейшем повышении поля до 50 kOe во всех трех направлениях вид температурных зависимостей намагниченности значительно изменяется. Особенно разительно изменилась температурная зависимость при $H \parallel a$ ниже T_1 : при T_1 наблюдается острый максимум, характерный для одноосного антиферромагнетика (рисунок 28с). При $T = 23$ К и $H \parallel a$ намагниченность резко увеличивается. Отличия наблюдаются также при дальнейшем понижении температуры.

Измерены полевые зависимости намагниченности для всех кристаллографических направлений монокристалла в области полей до 50 kOe и при различных температурах от 2 К до 100 К. На рисунке 29 показаны эти зависимости для направлений a , b , c кристалла в полях до 50 kOe. В основном, полевые зависимости вдоль всех направлений идентичны и имеют линейный характер. Однако, в области температур $T < T_3$ заметны плавные отклонения от линейного характера в полях от 26 kOe до 39 kOe. (вставка, рисунок 29).

Дополнительно были измерены полевые зависимости намагниченности в полях до 80 kOe и в температурных интервалах, где наблюдаются магнитные фазовые переходы, вдоль главных кристаллографических направлений (рисунок 30). На всех графиках видны переходы типа спин-флоп, но если вдоль a оси эти переходы существуют в температурном интервале $T_1 - T_2$ ($T_1 = T_N$), то вдоль b оси в этом температурном интервале они отсутствуют и наблюдаются в интервале $T_2 - T_3$.

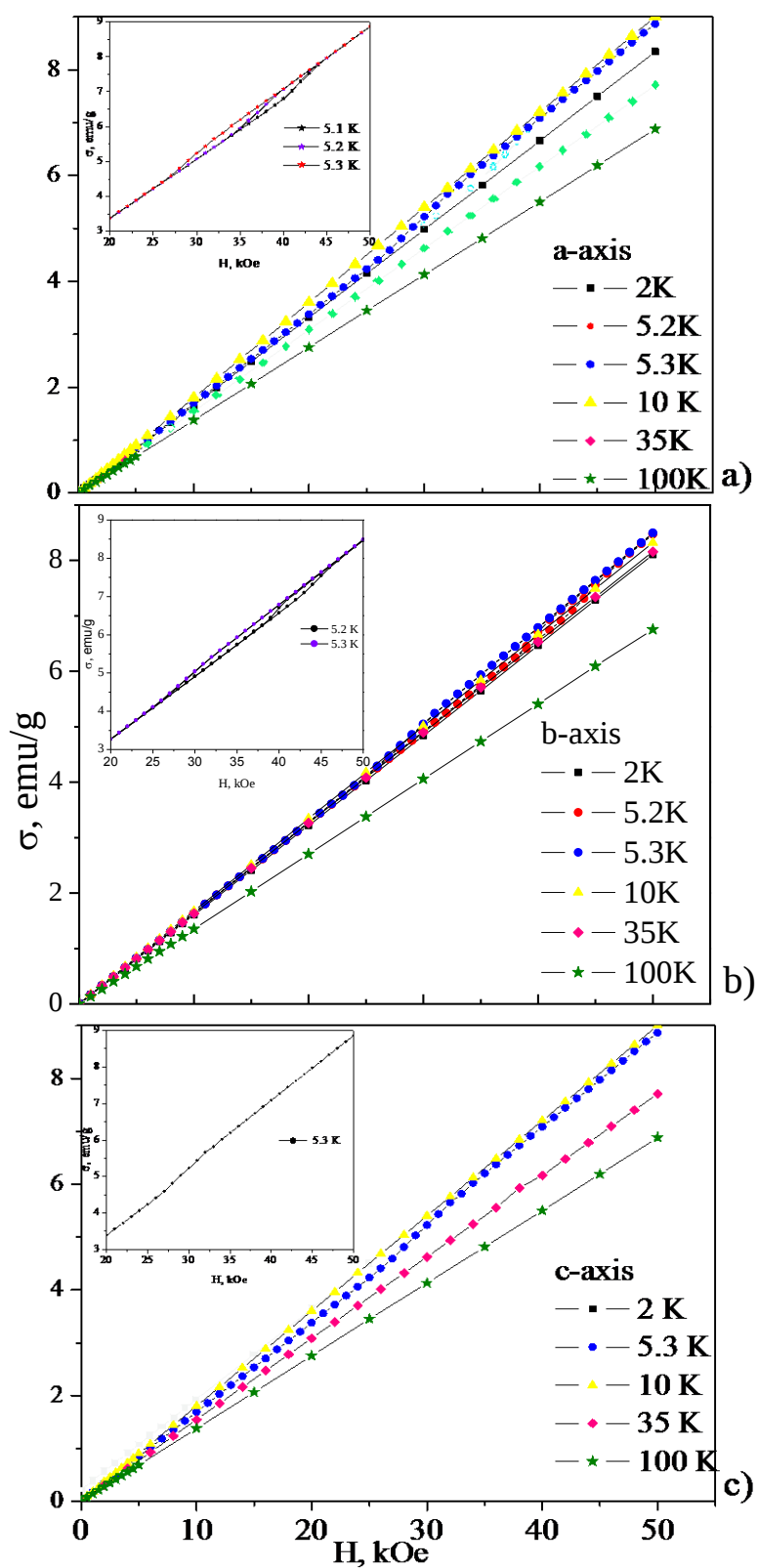


Рисунок 29 – Полевые зависимости намагниченности для трех кристаллографических направлений Mn_2GeO_4 при различных температурах: а) $H \parallel a$; б) $H \parallel b$; в) $H \parallel c$. На вставках к рисункам показаны слабые отклонения от линейного характера

Рассмотрим полевую зависимость для **a** направления в области температур от 17 К до температуры Нееля (рисунок 30а). На ней можно выделить скачок намагниченности при определенной величине поля, выше и ниже которого полевые зависимости можно представить линейными участками, выходящими из начала координат. Такой вид зависимости характерен для спин-переориентационного перехода типа спин-флоп. Критическое поле такого перехода H_{ca} с понижением температуры от T_N уменьшается и при $T=T_2$ обращается в нуль. Скачок намагниченности, с нашей точки зрения, обусловлен изменением ориентации вектора антиферромагнетизма **L**, то есть от $\chi_{||}$ при $H < H_c$ к $\chi_{\perp}$ при $H > H_c$, при этом всегда $\chi_{||} < \chi_{\perp}$. Это означает, что в отсутствие магнитного поля в области температур $T_2 \div T_N$ магнитная структура кристалла характеризуется антиферромагнитным упорядочением с осью антиферромагнетизма, направленной вдоль оси **a**.

В направлении **b** оси полевые зависимости в области температур $T_3 \div T_2$ (рисунок 30b) ведут себя похожим образом, но критическое поле H_{cb} с увеличением температуры уменьшается и также обращается в нуль при $T=T_2$. Таким образом, анализ полевых зависимостей для этих двух направлений дает основание предположить, что в области температур $T_3 \div T_2$ ось антиферромагнетизма направлена по **b** оси, а температура T_2 является температурой спонтанного перехода между этими двумя состояниями. Если магнитное поле направлено вдоль **c** оси, то также наблюдаются скачки намагниченности в области $T_3 \div T_2$, причем критические поля H_{cc} зависят от температуры так же, как и для направления **b**. Но в отличие от двух других направлений, в этом случае фазовый переход не сопровождается изменением наклона полевой зависимости. Такую особенность, по-видимому, можно объяснить тем, что оба участка полевой зависимости характеризуются восприимчивостью $\chi_{\perp}$ (вектор **L** направлен перпендикулярно внешнему магнитному полю), то есть при этом переходе происходит вращение вектора антиферромагнетизма **L** в плоскости, перпендикулярной оси **c**.

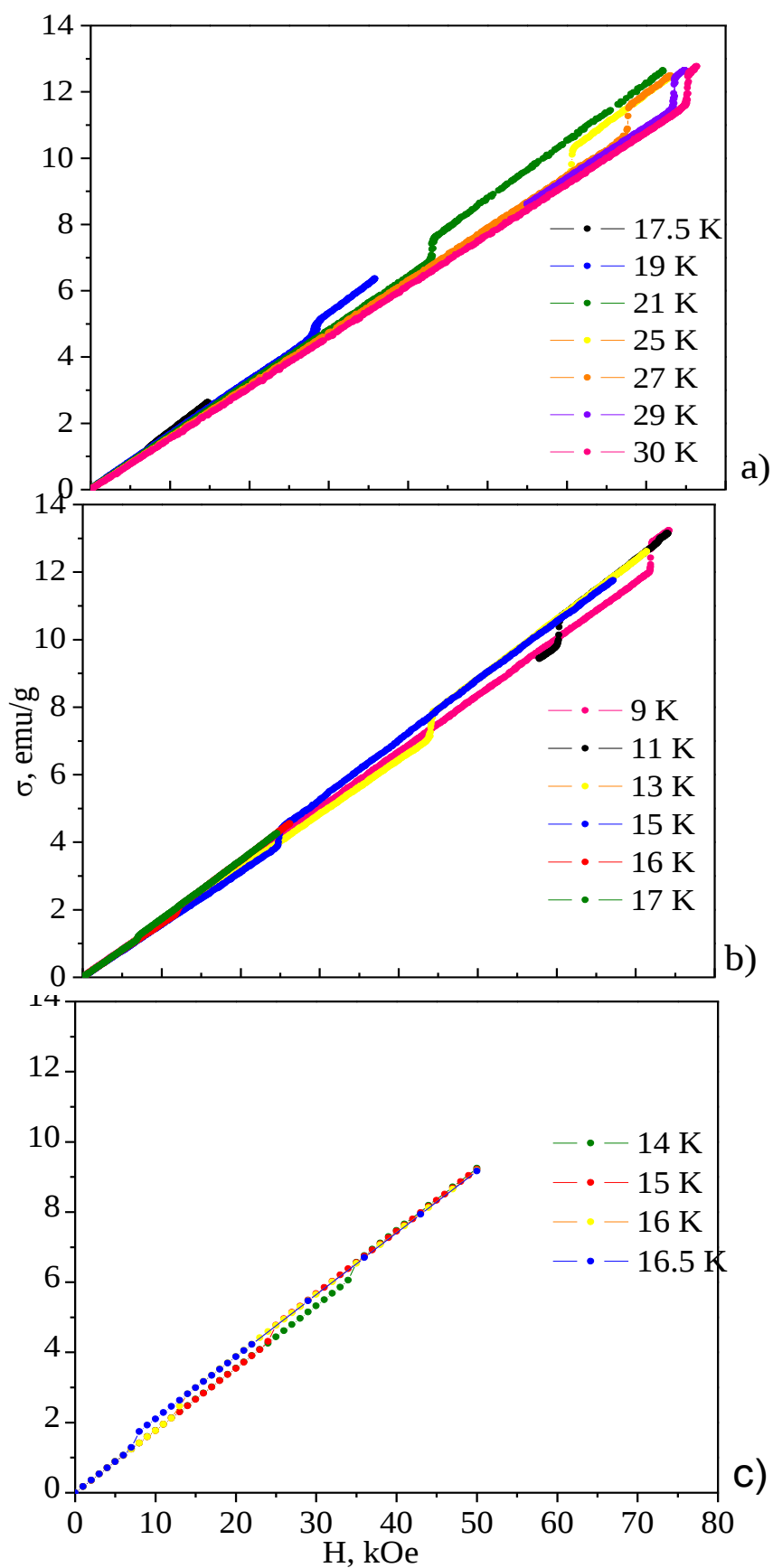


Рисунок 30 – Полевые зависимости намагниченности Mn_2GeO_4 для трех кристаллографических направлений: а) $H||a$; б) $H||b$; в) $H||c$.)

Другими словами, магнитное поле $H \parallel c$ также индуцирует спин-переориентационный переход между состояниями с $L \parallel b$ и $L \parallel a$. А скачок намагниченности вызван появлением слабого ферромагнитного момента в индуцированной полем фазе при $H > H_{cc}$. Отсюда следует, что в этом кристалле слабый ферромагнитный момент наблюдается в состоянии с вектором антиферромагнетизма $L \parallel a$ и отсутствует в состоянии с $L \parallel b$.

Отметим важную особенность температурных зависимостей критических полей для перехода между состояниями с $L \parallel b$ и $L \parallel a$. Для всех ориентаций магнитного поля критические поля H_c стремятся к нулю с приближением к температуре T_2 . В то же время характер температурной зависимости различается для разных ориентаций магнитного поля. Если магнитное поле ориентировано вдоль ромбической оси a , то критическое поле увеличивается при нагревании кристалла. Такое поведение характерно для спин-флоп переходов и обусловлено тем, что разница $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$, определяющая величину критического поля, уменьшается с ростом температуры и приближением к T_N . В то же время для двух других направлений температурная зависимость обратная. Эти особенности качественно можно объяснить тем, что магнитная анизотропия, определяющая ориентацию вектора антиферромагнетизма в этом кристалле, определяется несколькими механизмами, вклады которых имеют противоположные знаки и поэтому частично компенсируют друг друга. Наличие в кристаллической структуре двух позиций марганца Mn1 и Mn2 с разными локальными симметриями дает основание выделить все позиции в две магнитные подсистемы: Mn1 подсистема и Mn2 подсистема. Из-за различия температурных зависимостей вкладов суммарная константа магнитной анизотропии меняет знак при температуре $T = T_2$, что и приводит к спонтанному ориентационному переходу. По-видимому, один из этих вкладов зависит от магнитного поля, приложенного в различных кристаллографических направлениях, что и может быть причиной индуцированных полем ориентационных переходов в области температур $T_3 \div T_2$.

Правильность предположения о существовании в Mn_2GeO_4 двух подсистем, как определяющий фактор для понимания магнитных свойств и

термодинамических особенностей, подтверждается далее в работе полученными данными магнитных, термодинамических исследований и оценками обменных взаимодействий.

Похожие температурные зависимости критических полей, обусловленные конкуренцией магнитоанизотропных вкладов магнитных подсистем Fe^{3+} и редкоземельных ионов, наблюдались для магнитных фазовых диаграмм в редкоземельных ферроборатах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [84, 85]. Еще одним примером объяснения сложной магнитной структуры с помощью двух подсистем может служить CuB_2O_4 , где ионы Cu находятся в двух неэквивалентных позициях, образуя две магнитные подсистемы, одна из которых магнитоупорядоченная, а другая – парамагнитная, находящаяся в подмагничивающем поле упорядоченной подсистемы.

Необходимо отметить одну интригующую особенность полевых зависимостей намагниченности для ***a*** и ***b*** осей. Удивляет небольшая величина скачка намагниченности при H_{ca} и H_{cb} , что является нетипичным для обычных двухподрешеточных антиферромагнетиков, как, например, в случае MnGeO_3 , где наблюдается классический вид спин-флоп перехода [86]. Такое поведение намагниченности может возникнуть, если полевая зависимость представляет собой суперпозицию двух различных зависимостей. Такое предположение может иметь место, если предположить в Mn_2GeO_4 сосуществование двух магнитных подсистем. В дальнейшем, в этой работе на основании других измерений, мы покажем, что Mn_2GeO_4 можно рассматривать как двухподсистемный магнетик, причем одна подсистема образована ионами Mn1, вторая – ионами Mn2.

В области температур T_1 - T_2 и ниже T_3 обнаружены петли гистерезиса только вдоль ***c***-axis, причем их вид различен в этих областях (рисунок 31). Необходимо отметить, что петли гистерезиса, снятые при температурах 35 К, 40 К и 45 К, смещены относительно оси $H=0$ (рисунок 31).

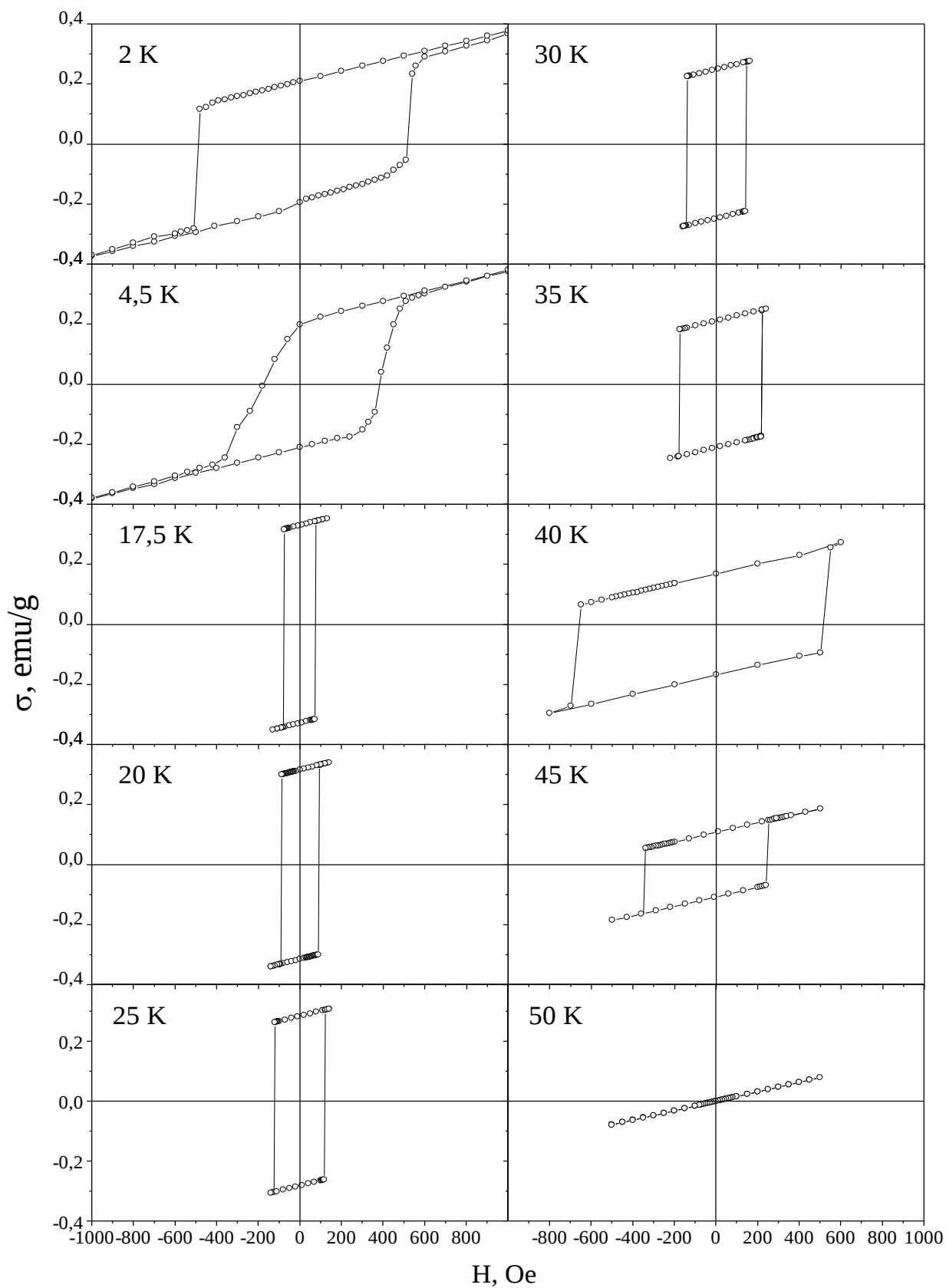


Рисунок 31 – Петли гистерезиса для Mn_2GeO_4 , магнитное поле H приложено вдоль направления c оси.

Слабая остаточная намагниченность в направлении c -оси в температурном интервале T_1 - T_2 указывает на слабый ферромагнетизм, обусловленный скошенной магнитной структурой. Если значения остаточной намагниченности, полученные из петель гистерезиса в этой области температур (рисунок 31), нанести на температурную зависимость намагниченности вдоль c axis (рисунок 28a), то они, как и ожидалось, хорошо ложатся на эту кривую. В температурной области ниже T_3 петли гистерезиса имеют неправильную форму. Как будет показано ниже, остаточная намагниченность в этой области обусловлена более сложной магнитной структурой.

4.3 Термодинамические исследования

Исследования термодинамических свойств проводились с помощью коммерческой платформы PPMS 6000 (Quantum Design, USA, 2008) на основе релаксационного метода [87] в температурном интервале от 2 К до 300 К и магнитных полях до 90 кОе. На рисунке 32 показана температурная зависимость удельной теплоемкости $C_p(T)$ для монокристаллического Mn_2GeO_4 . Эта зависимость характеризуется ярко выраженной аномалией λ -типа вблизи магнитного фазового перехода при $T=47$ К: с повышением температуры теплоемкость постепенно увеличивается со стороны низких температур и резко уменьшается при переходе через температуру Нееля.

Кроме того, далее, при понижении температуры, наблюдаются две очень узкие аномалии при температурах T_2 и T_3 , типичные для фазовых переходов первого порядка. Все три аномалии в $C_p(T)$ коррелируют с магнитными фазовыми переходами в температурной зависимости намагниченности (рисунок 28). Температура T_2 зависит от величины приложенного магнитного поля (вставка к рисунку 32): уменьшается от 17,1 К при $H = 0$ Т до 5,7 К при $H = 9$ Тл. Наряду с ярко выраженными аномалиями появляется еще одна особенность – широкий пик вблизи 7 К.

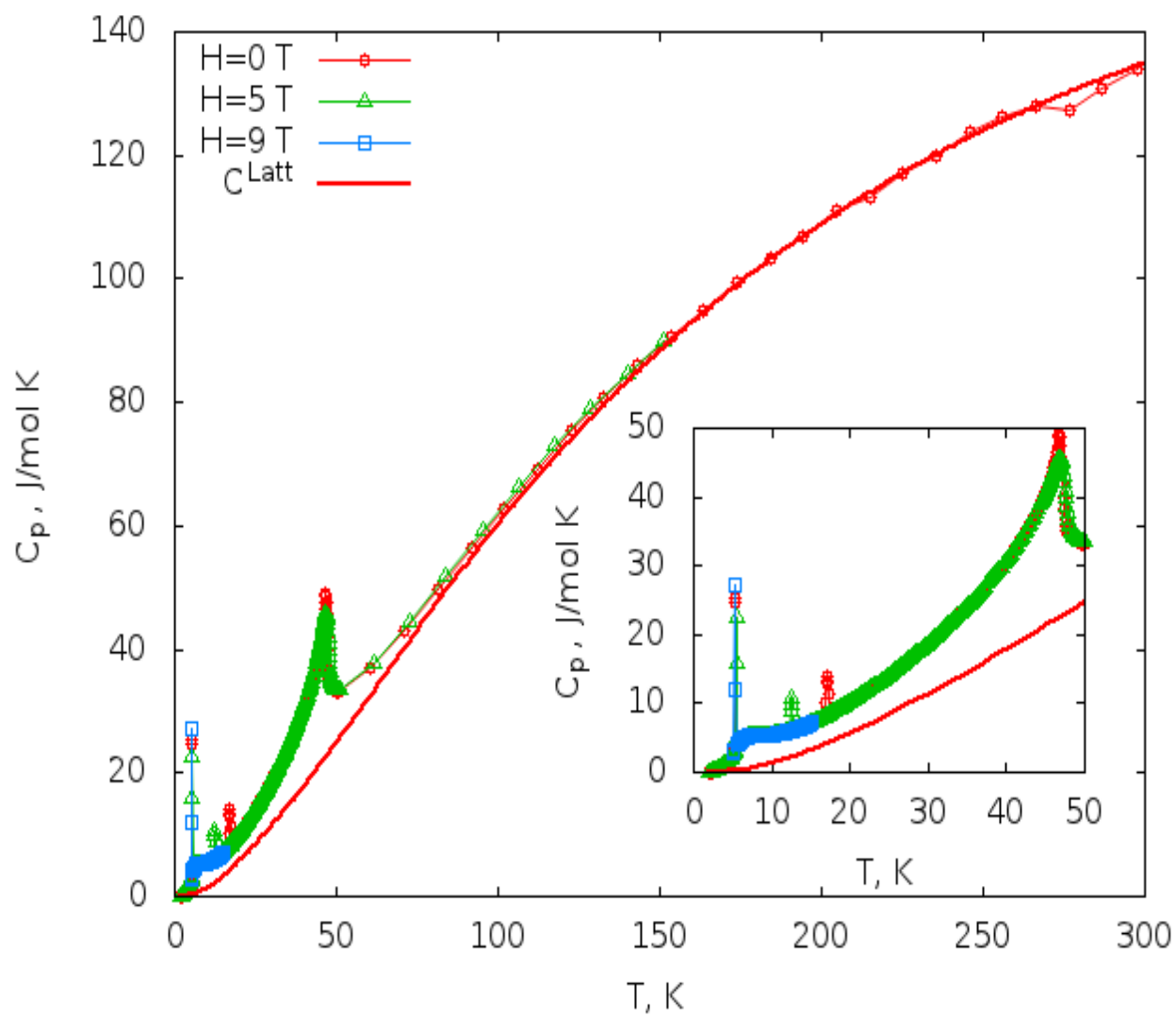


Рисунок 32 – Температурная зависимость удельной теплоемкости для Mn_2GeO_4 . На вставке показано влияние магнитного поля на положение максимума при T_2 .

На рисунке 33 наши данные показаны вместе с литературными данными для других оливинов. Следует отметить, что фазовые переходы, подобные переходам в Mn_2GeO_4 при T_2 и T_3 в других оливинах не наблюдаются, но имеет место широкий пик в низкотемпературной области для Fe-оливина и MnSi-оливина при 20 K и 12 K, соответственно.

Авторы работы [66] приписывают этот широкий пик в C_p для Mn_2SiO_4 магнитному фазовому переходу от коллинеарной к скошенной спиновой структуре, в то время как, в работе [88] подобная аномалия в C_p для Fe_2SiO_4 объясняется иным образом. Так, авторы предполагают, что этот пик может быть приписан вкладу Шоттки, возникающему в результате расщепления низкоэнергетических возбужденных состояний марганца в кристаллическом поле. Этот предложенный сценарий для объяснения аномалии можно применить и в случае Mn_2GeO_4 , считая, что подсистема Mn1 проявляются в теплоемкости как Шоттки аномалия, а подсистема Mn2 ответственные за λ -аномалию при T_N . Для того чтобы убедиться, что предположение о неполном участии всех ионов Mn в формировании магнитного порядка при T_N имеет место, оценим отдельные вклады в теплоемкость Mn_2GeO_4 .

Теплоемкость твердого тела можно записать в виде:

$$C_v = C_v^{\text{latt}} + C_v^{\text{Sch}} + C_v^{\text{mag}}, \quad (3)$$

где C_v^{latt} – решеточный вклад, связанный с колебаниями атомов в кристаллической решетке, C_v^{Sch} – теплоемкость Шоттки, C_v^{mag} – магнитный вклад, связанный с магнитными степенями свободы. Вклады свободных электронов кристаллических дефектов и ангармонических эффектов малы в нашем случае и не будут приниматься во внимание. Небольшое различие между C_v и C_p может быть оценено в соответствии с термодинамическим соотношением, которое требует данные о коэффициенте теплового расширения, объеме материала и изотермической сжимаемости. С другой стороны, в [89, 90] было показано, что разница между C_v и C_p становится значительной только при высокой температуре.

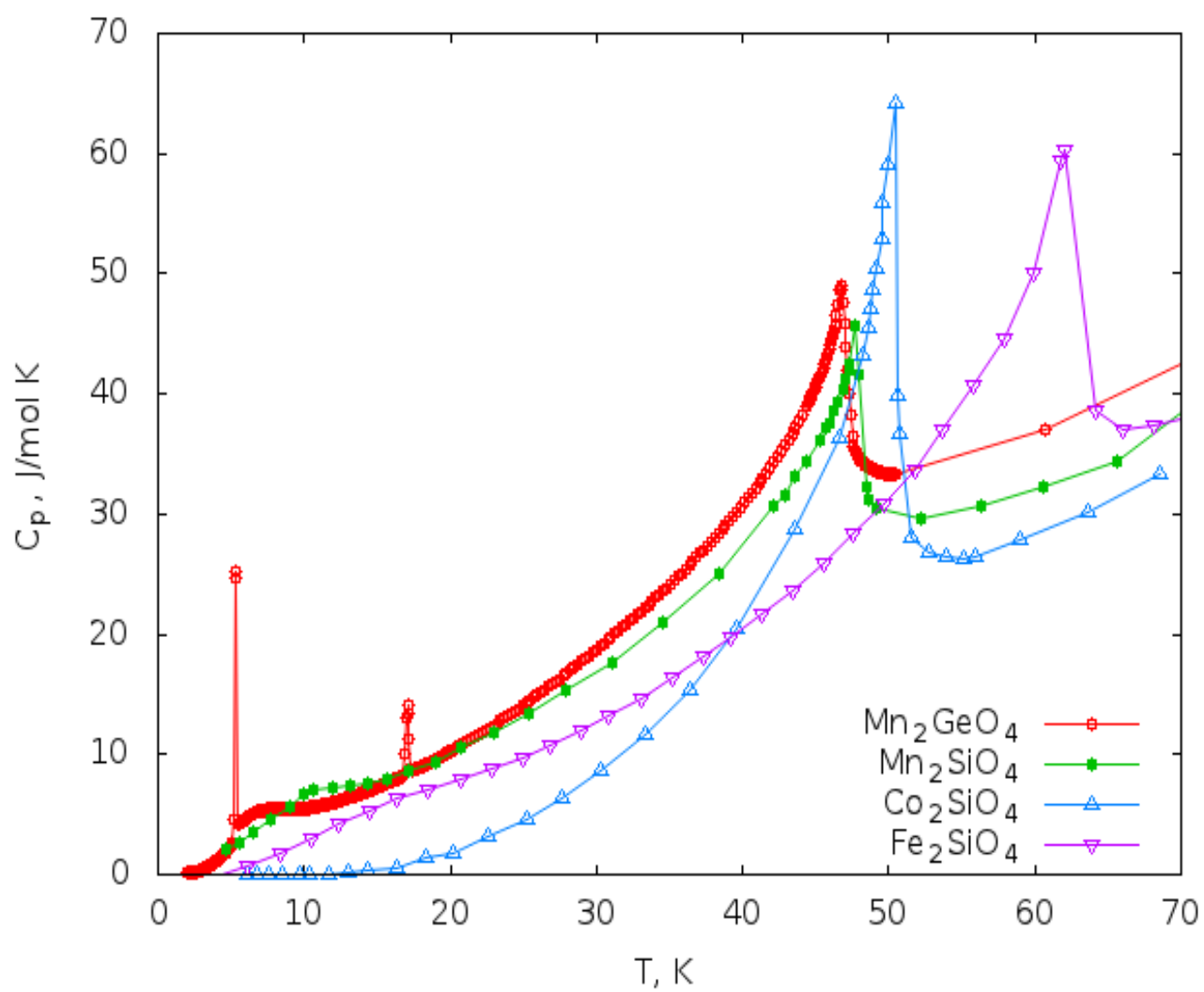


Рисунок 33 – Температурные зависимости теплоемкости оливинов, встречающиеся в литературе

Для оценки решеточного вклада мы использовали результаты расчета фононной плотности состояний (фононного спектра) из первых принципов в рамках модели жесткого иона Гордона-Кима [91]. Результаты расчета приведены на рисунке 34.

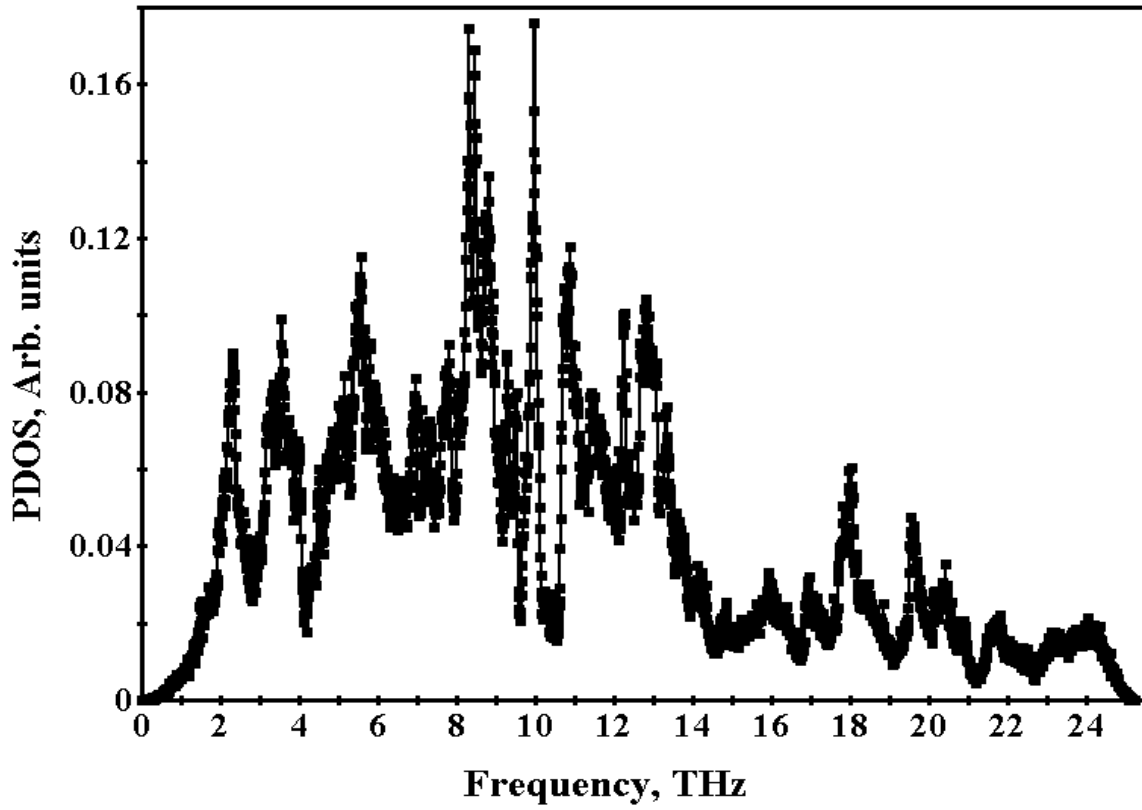


Рисунок 34 – Фононная плотность состояний для Mn_2GeO_4 .

Решеточный вклад в теплоемкость, определяемый уравнением (4), представлен на рисунке 32.

$$C_v^{\text{latt}} = nk_B \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} g(\omega) d\omega \quad (4)$$

Нерешеточный вклад в диапазоне температур от T_3 до T_N , за исключением узкой области вблизи T_2 , был описан в виде суммы теплоемкости Шоттки и вклада от магнитной системы.

$$C_v^{\text{non-latt}}(T) = C_v^{\text{Sch}}(T) + C_v^{\text{mag}}(T). \quad (5)$$

Согласно [90], теплоемкость Шоттки рассчитывается как

$$C_{\text{Sch}}(T) = K_1(K_2/T)^2 \exp(K_2/T) / (1 + \exp(K_2/T))^2 \quad (6)$$

Вклад в теплоемкость от магнитного фазового перехода был смоделирован уравнением (5) для $T < T_N$ [92]

$$C_{\text{mag}} = K_3 \ln((1 + (T/T_N)^m) / (1 - (T/T_N)^m)) \quad (7)$$

Коэффициенты K_1 , K_2 , K_3 и m были определены в результате подгонки к экспериментальным данным. В Таблице 12 сведены параметры подгонки для уравнения (3).

Таблица 12. Параметры подгонки к уравнению (3) экспериментальных данных для теплоемкости Mn_2GeO_4 .

Параметр	Коэффициент
K_1	9.1 J/mol K
K_2	15.6 K
K_3	6.3875 J/mol K
m	1.49

После того, как были определены выражение для нерешеточного вклады и параметры подгонки, вклады, входящие в уравнение (3), подставлялись и подгонялись все вместе. Результаты такой подгонки представлены на рисунке 35. Удовлетворительное согласие демонстрируется во всем диапазоне температур от T_1 до T_N . Отметим, что в наших образцах Mn_2GeO_4 температура максимума Шоттки аномалии ниже, чем, например, в Fe_2SiO_4 из-за параметра спин-орбитальной связи иона Mn^{2+} с $\lambda \approx 60 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с Fe^{2+} , для которого $\lambda \approx 100 \text{ см}^{-1}$ [88].

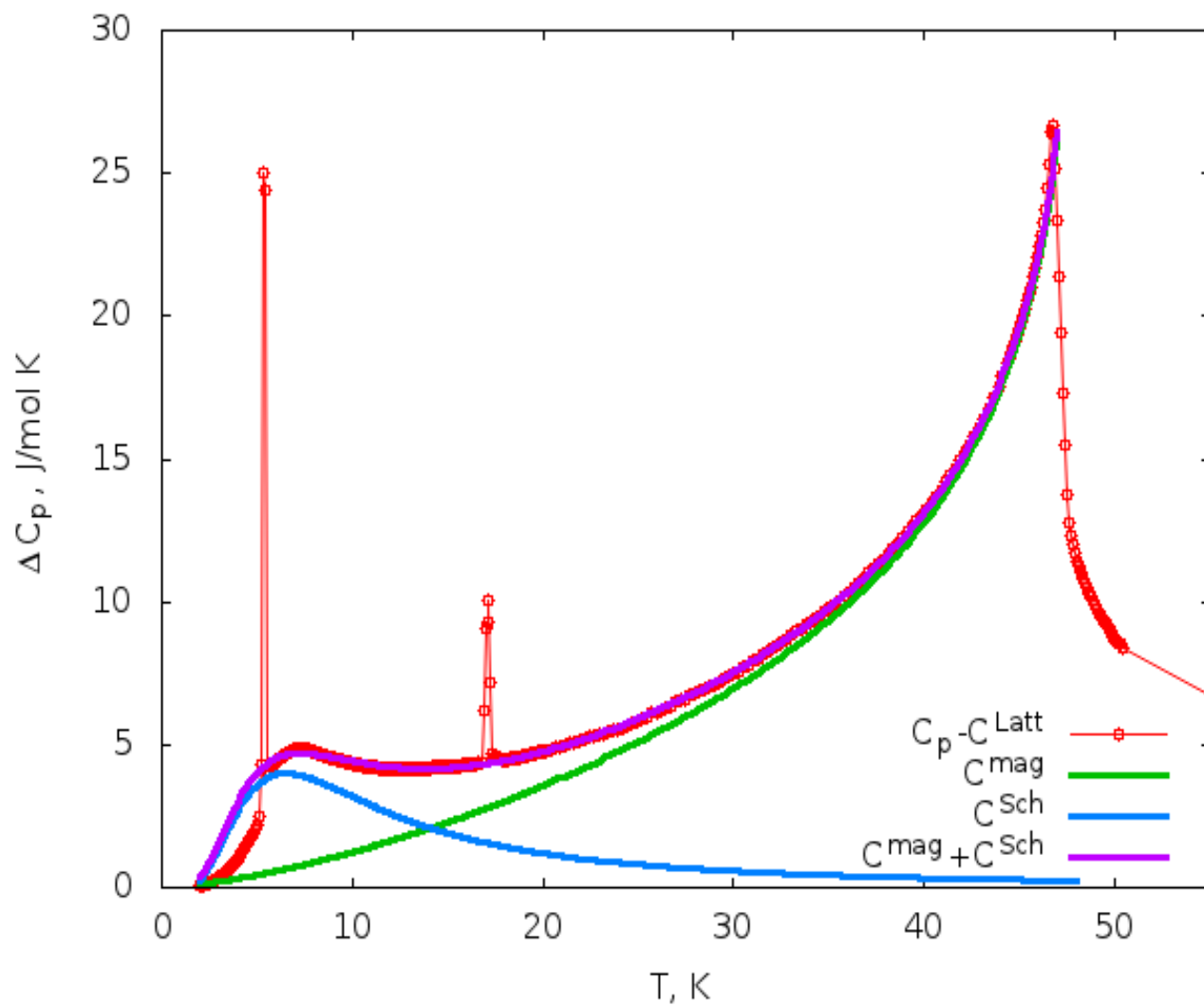


Рисунок 35 – Экспериментальные данные нерешеточного вклада в теплоемкость Mn_2GeO_4 (открытые кружки) и оценки магнитного вклада и вклада Шоттки аномалии, полученные в результате подгонки (сплошные линии)

Оценим энтропию упорядочения магнитных ионов Mn^{2+} . Нерешеточный вклад (ΔS), магнитный вклад (ΔS_{mag}) и вклад Шоттки аномалии (ΔS_{Sch}) в энтропию представлены на [рисунке 36](#).

Теоретическое предельное значение магнитной энтропии $\Delta S \ 2R\ln 6$ (29.79 Дж/моль*К), как видно из [рисунка 36](#), не достигается и составляет 20 Дж/моль*К. К сожалению, релаксационный метод измерений непригоден для правильных и точных измерений теплоемкости вблизи фазовых переходов первого рода и не дает никакой возможности выделить вклады энтропии, связанные с фазовым переходом при температурах T_2 и T_3 . Кроме того, из [рисунка 36](#) видно, что энтропия при T_N составляет только 70% от предельного значения, полученного из экспериментальных данных. Это означает, что заметный ближний порядок сохраняется в магнитной системе при температурах, значительно превышающих T_N и, фактически, полная магнитная энтропия достигает предельного значения при температурах порядка двух и более температуры Нееля (около 150 К), что полностью коррелирует с нашими результатами измерения магнитной восприимчивости.

Значение магнитной энтропии ΔS_{mag} близко по значению величине $R\ln 6$ (14,8 Дж/(моль*К)) вместо $2R\ln 6$ (29.79 Дж/моль*К). Таким образом, видно, что не все магнитные ионы ответственны за λ аномалию при T_N , и это подтверждает наше предположение о том, что в Mn_2GeO_4 сосуществуют 2 магнитные подсистемы, одна из которых дает вклад в λ -аномалию при T_N , а другая – Шоттки аномалию. В настоящее время мы не готовы определенно ответить на вопрос, какая из подсистем ответственна за какую аномалию. В тоже время, для Fe_2SiO_4 авторы [88] утверждают, что подсистема M1 проявляется в теплоемкости как Шоттки аномалии, которая объясняет широкий максимум в температурной зависимости теплоемкости вблизи 20 К, в то время как подсистема M2 преимущественно дает вклад в критическую λ -аномалию. Такое утверждение можно применить и для Mn_2GeO_4 , считая подсистему M1 как Mn1, а подсистему M2 как Mn2.

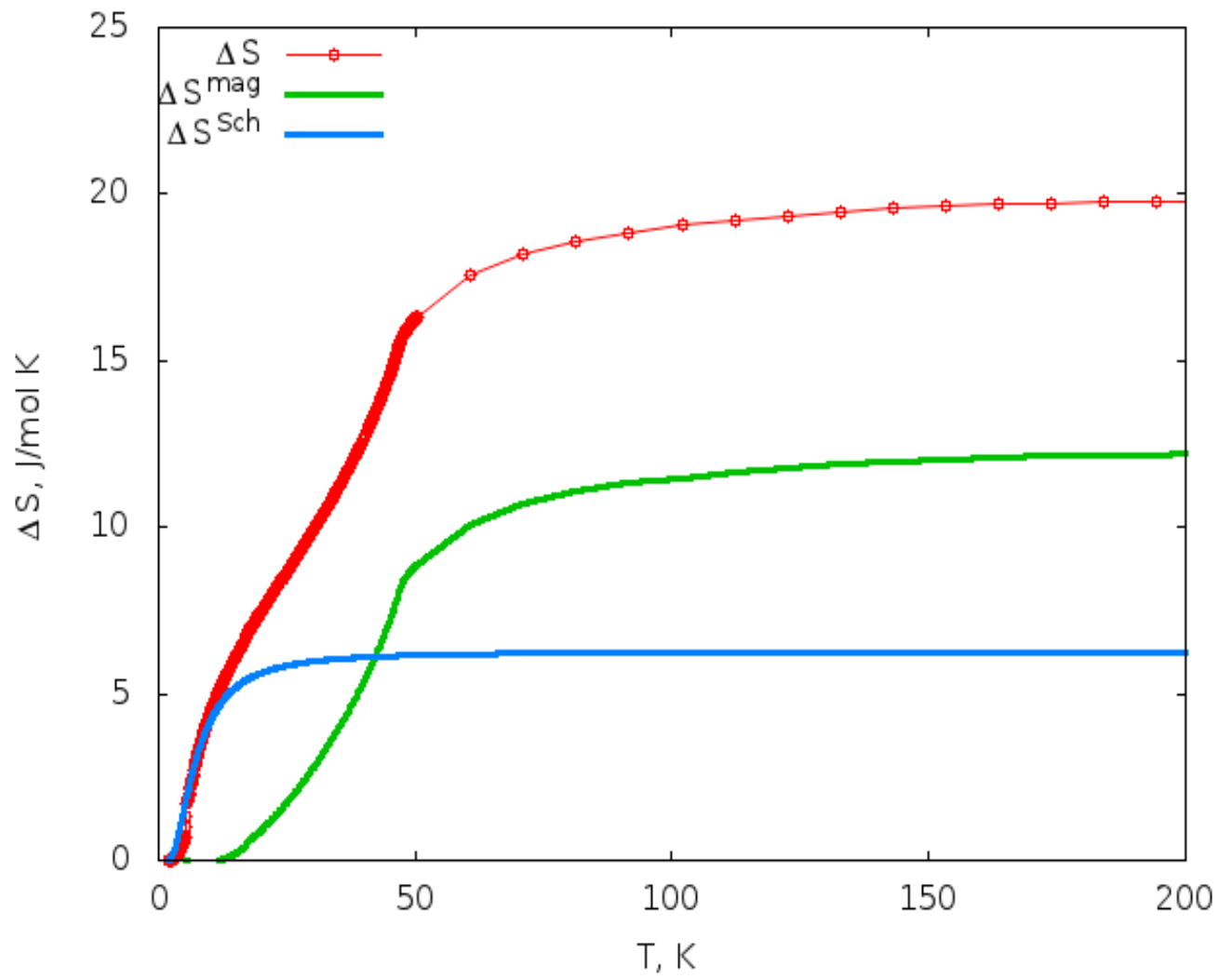


Рисунок 36 – Вклады в энтропию Mn_2GeO_4 .

Таким образом, измерения теплоемкости показали наличие в Mn_2GeO_4 трех ярко выраженных магнитных фазовых переходов. Все три перехода при T_1 , T_2 и T_3 точно коррелируют с магнитными фазовыми переходами в кривой намагничивания. Важным, на наш взгляд, результатом измерений теплоемкости является предположение, что при $T_1=T_N$ полностью антиферромагнитно упорядочивается только подсистемы Mn2, в то время как Mn1 моменты скошены от оси c .

4.4 Магнитная фазовая диаграмма

Приведенный подробный анализ полевых зависимостей намагниченности в различных направлениях и характерных температурных интервалах оказался полезным при построении магнитных фазовых диаграмм.

На [рисунке 37a и 37b](#) приведены магнитные фазовые диаграммы для Mn_2GeO_4 , полученные на основании данных магнитных и измерений теплоемкости, где хорошо выражены границы между разными магнитными состояниями: $T > T_1$ – парамагнитная фаза; 1 – антиферромагнитная фаза со скошенной магнитной структурой, 2 – антиферромагнитная коллинеарная фаза и 3 – антиферромагнитная фаза с несоразмерной магнитной структурой.

Построенные магнитные фазовые диаграммы ([рисунк 37](#)) отразили основные выводы, полученные из анализа полевых зависимостей намагниченности, которые кратко уместно изложить в этом разделе.

Из температурной зависимости H_c для a axis ([рисунк 37a](#)) видно, что при понижении температуры критическое поле перехода H_{ca} уменьшается и стремится к 0 при $T=17$ К, т.е. вектор антиферромагнетизма $\mathbf{L} \parallel \mathbf{a}$ при $H < H_{ca}$ в области 1. В области 2 для b оси критическое поле H_{cb} возрастает по мере понижения температуры. В этом случае вектор $\mathbf{L}$ для $H < H_{cb}$ лежит вдоль b оси. Таким образом, мы полагаем, что происходит переориентация $\mathbf{L}$ в плоскости ab . Очевидно, что $T=17$ К является температурой спонтанной переориентации.

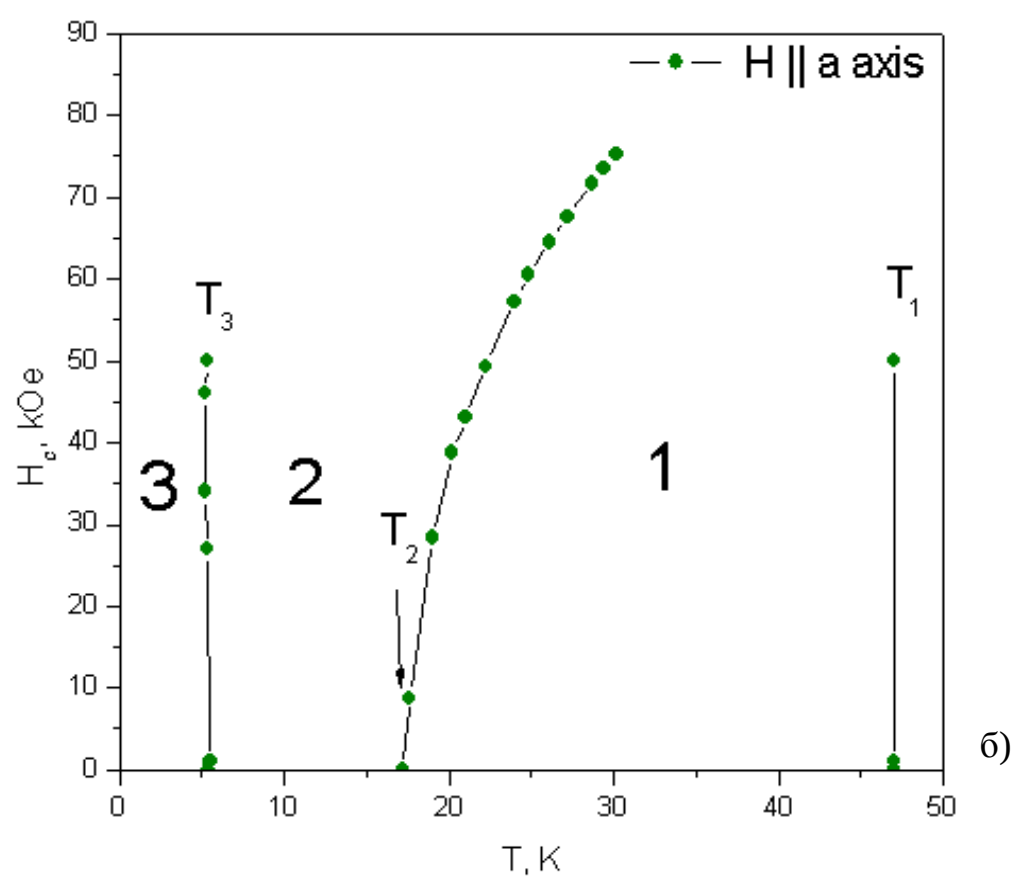
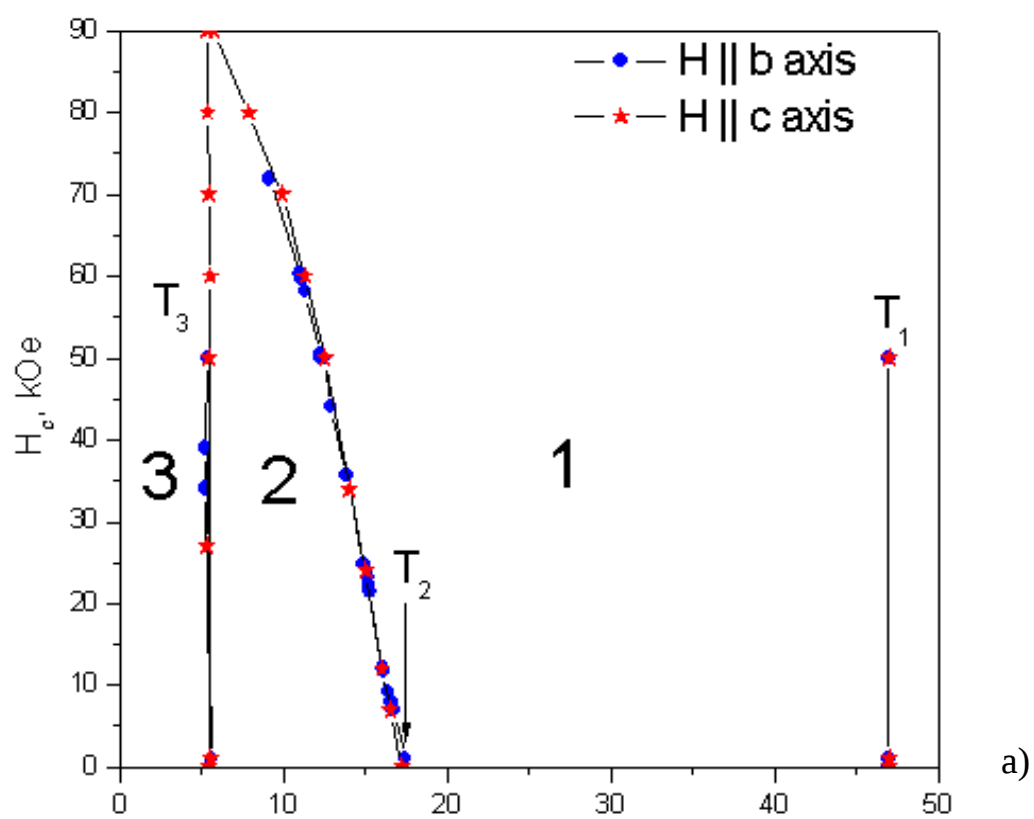


Рисунок 37 – . Магнитная фазовая диаграмма Mn_2GeO_4

Учитывая, что при $T_2=17$ К вдоль c оси в области температур T_2 - T_3 исчезает наблюдаемый слабый ферромагнитный момент, можно считать, что при $T=17$ К в Mn_2GeO_4 происходит переход типа Морина [93]. Фазовая диаграмма вдоль c оси приведена на рисунке 376, можно видеть ее сходство с фазовой диаграммой, приведенной в работе [18], где авторы на основании нейтронографических измерений предполагают существование в низкотемпературной области соразмерной и несоразмерной магнитной структуры, причем соразмерная устанавливается за счет ионов $Mn2$, а несоразмерная – за счет ионов $Mn1$. Таким образом, утверждается наличие суперпозиции этих двух магнитных подсистем.

4.5 Исследование магнитной структуры методом магнитного резонанса (АФМР)

Так как особенности кристаллической структуры и предполагаемое наличие магнитных подсистем создают предпосылки для реализации сложной магнитной структуры в Mn_2GeO_4 , в этой работе были проведены также исследования резонансных свойств (исследования АФМР). Ранее этот метод успешно применялся для изучения магнитных фазовых диаграмм двухподсистемного магнитного соединения CuB_2O_4 [94].

Зависимости резонансной частоты от температуры и приложенного магнитного поля, так называемые частотно-полевые зависимости, монокристалла Mn_2GeO_4 исследовались на спектрометре магнитного резонанса в интервале частот 25 – 140 ГГц в импульсных магнитных полях до 80 kOe [95].

Частотно-полевые зависимости резонанса, измеренные при $T=4,2$ К в магнитном поле вдоль ромбических осей a и b , приведены на рисунке 38.

В направлении a -оси частотно-полевая зависимость имеет типичный для антиферромагнетиков вид, который описывается соотношением [96]

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H^2 + H_{\Delta}^2, \quad \text{где } \gamma H_{\Delta} = \gamma \sqrt{2H_E H_a} = \omega_c \quad - \text{ энергетическая щель в спектре АФМР.} \quad (8)$$

С увеличением внешнего магнитного поля H частота этой ветви стремится к линейной зависимости $\omega = \gamma H$, показанной на рисунке пунктирной линией.

Если поле направлено вдоль $\mathbf{b}$ -оси, частотно-полевая зависимость имеет очень пологий вид, пересекающий зависимость $\omega = \gamma H$. Такие пологие зависимости характерны для магнетиков со спиральной магнитной структурой. Аналогичные пологие частотно-полевые зависимости были предсказаны теоретически в [97] и экспериментально наблюдались в работах [98, 99]. Экспериментальные данные для $\mathbf{b}$ оси на рисунке хорошо описываются следующим уравнением:

$$\omega = \sqrt{\omega_c^2 + kH^2} \quad (9)$$

с параметрами: $\omega_c = 85.57$ ГГц, $k = 0.16$ ГГц²/кОе².

Приведенное значение энергетической щели подгонялось одновременно для резонансных данных, измеренных в направлениях $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ осей. Теоретические зависимости, построенные по уравнениям (8) и (9) с этими параметрами, показаны на рисунке 38 сплошными линиями.

Традиционный вид частотно-полевой зависимости для $\mathbf{a}$ оси, по-видимому, объясняется тем, что плоскость спирали (как и следует из работы [18]) перпендикулярна этой оси, и при такой ориентации поля спиральный характер магнитной структуры не ощущается. В то же время для $\mathbf{c}$ оси, как и для $\mathbf{b}$ оси, частотно-полевая зависимость также должна быть полой и слабо зависящей от магнитного поля. Однако для этого направления не удалось обнаружить резонансное поглощение при $T = 4,2$ К в доступном для нас интервале частот 25-140 ГГц. По-видимому, это связано с тем, что кристалл Mn_2GeO_4 принадлежит к орторомбической сингонии и его анизотропные свойства в рамках феноменологической теории описываются двумя эффективными полями анизотропии. Это приводит к тому, что спектр АФМР содержит две ветви резонанса с различными начальными расщеплениями (см., например, [98, 100]). Видимо, начальное расщепление для этого направления выше 140 ГГц и по этой причине не наблюдается при гелиевой температуре. С повышением температуры

значение щели должно уменьшаться. Попробуем оценить значение величины расщепления ω_c при $T=0$ для c -оси.

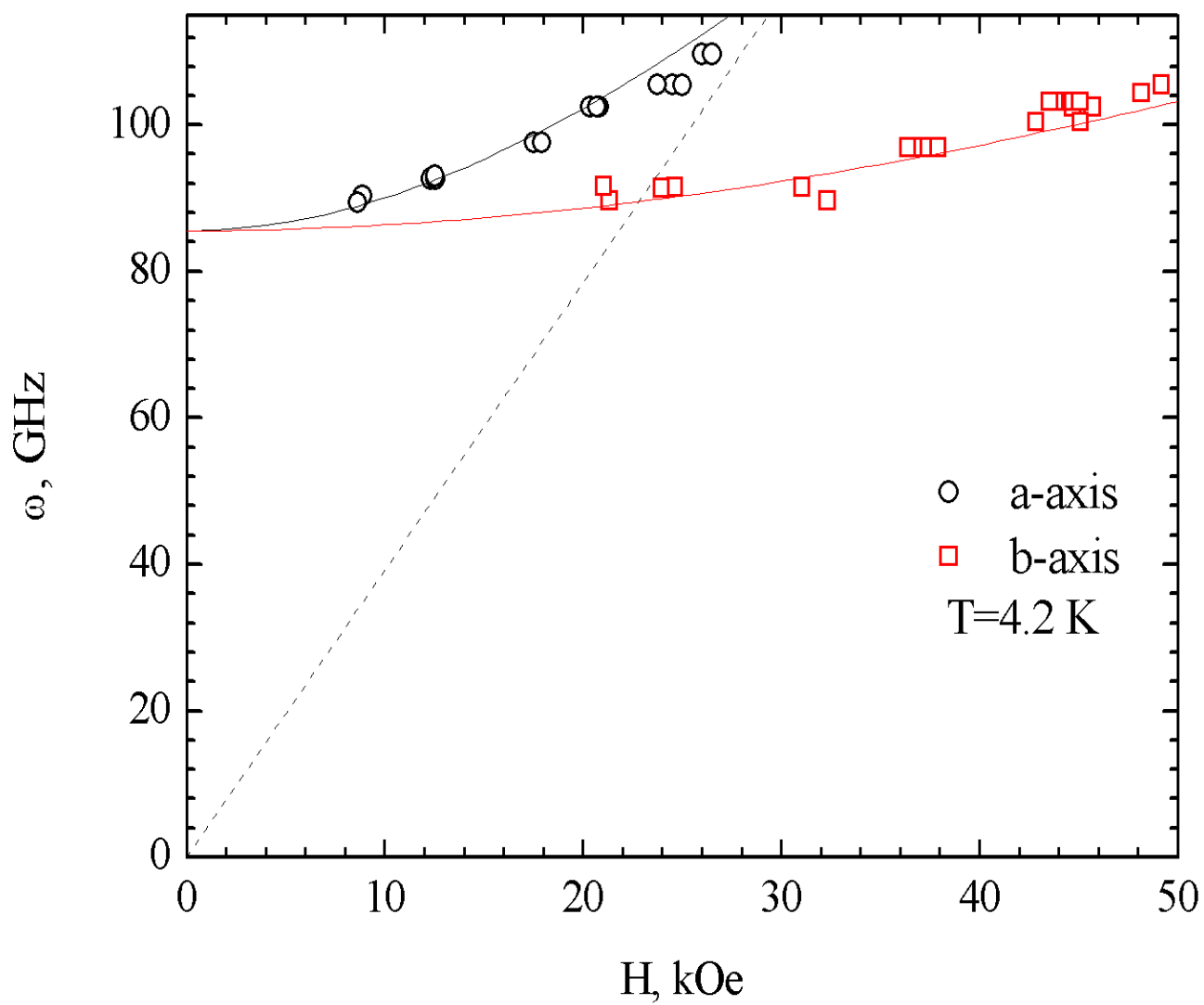


Рисунок 38 – Частотно-полевые зависимости АФМР вдоль a и b осей при $T=4,2$ К.

Как уже отмечалось выше, резонансное поглощение для этого направления на частотах до 140 ГГц наблюдается только в высокотемпературной фазе, когда величина расщепления уже достаточно низкая и лежит в доступном для спектрометра интервале частот. В этой фазе частотно-полевые зависимости для этого направления также имеют вид (8), и из температурных зависимостей резонансных полей построена температурная зависимость энергетической щели (рисунк 39). Видно, что измерения на разных частотах дают близкие результаты.

Температурная зависимость расщепления $\omega_c = \gamma\sqrt{2H_E H_a}$ определяется температурной зависимостью эффективных полей обмена и анизотропии. В приближении молекулярного поля обменное поле зависит от температуры, как намагниченность подрешетки [101], в то же время температурная зависимость поля анизотропии, в зависимости от микроскопического механизма анизотропного взаимодействия может иметь более сложный характер [102]. В случае парного механизма (диполь-дипольное или анизотропное обменное взаимодействие) поле анизотропии, а следовательно, и начальное расщепление также зависят от температуры, как подрешеточная намагниченность. Аппроксимируя зависимость $\omega_c(T)$ функцией Бриллюэна для $S = 5/2$, получаем при $T \rightarrow 0$ величину расщепления $\omega_c(0) = 151$ ГГц. Строго говоря, эта оценка годится только для парных механизмов анизотропии, определенным основанием для ее использования служит то, что функция Бриллюэна достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость $\omega_c(T)$. И возможный вклад других механизмов анизотропии не очень повлияет на оценку величины $\omega_c(0)$.

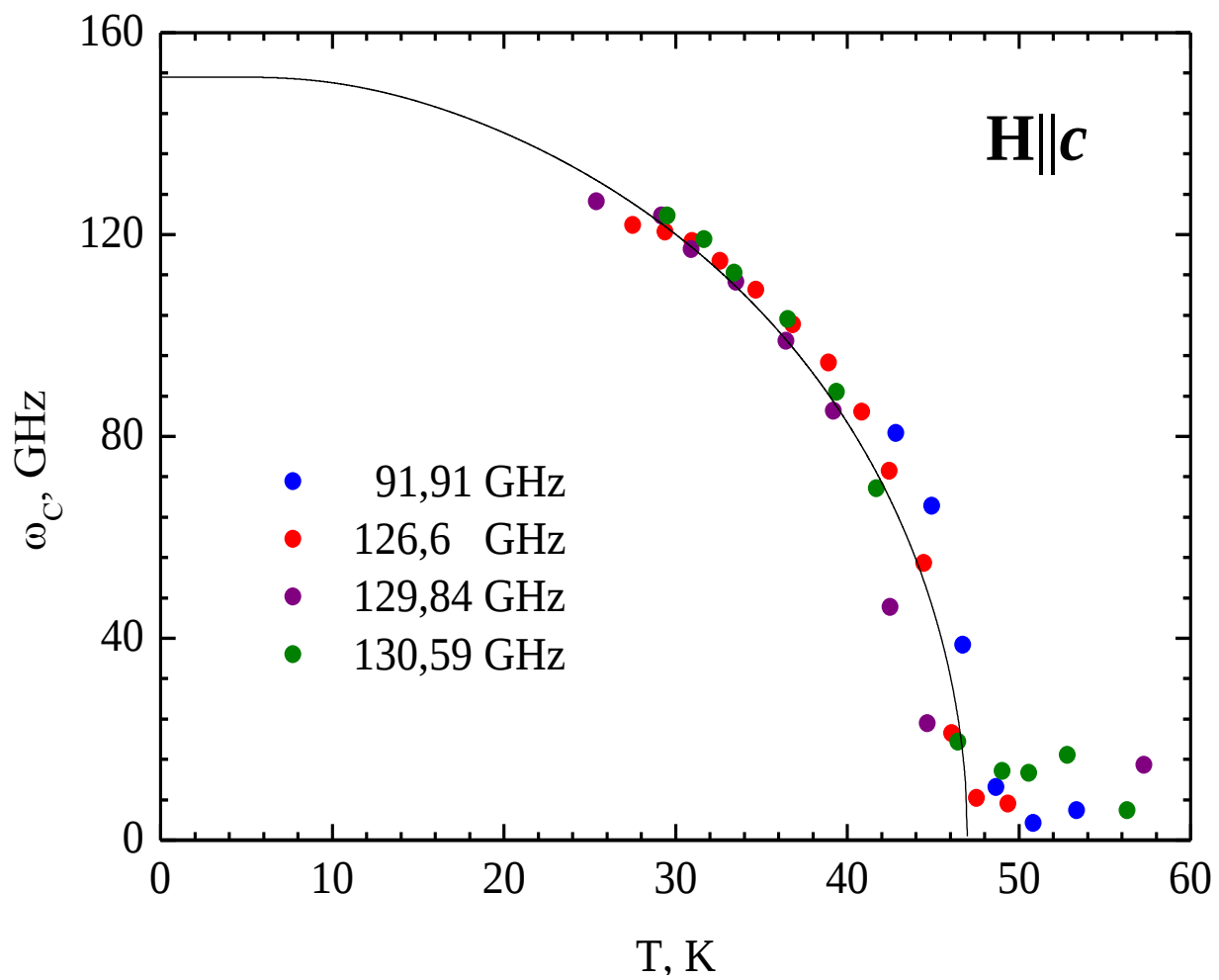


Рисунок 39 – Температурная зависимость энергетической щели для **H || c**

Рассмотрим температурную зависимость резонансного поля H_{res} для ориентации внешнего магнитного поля в направлении $\mathbf{b}$ оси (рисунок 40). Температурную зависимость на частоте 89,57 ГГц, для которой поглощение зафиксировано в температурном диапазоне от 4,2 до 60 К, можно разделить на четыре области в соответствии с областями фазовой диаграммы, границы которой также нанесены на рисунке черными линиями с открытыми кружками. При этом в каждой области фазовой диаграммы наблюдаются непрерывные монотонные зависимости с резким изменением типа зависимости при переходе через фазовую границу.

В низкотемпературной области резонансное поглощение наблюдалось только при $T=4,2$ К, экспериментальное значение резонансного поля при этой температуре соответствует частотно-полевой зависимости для оси $\mathbf{b}$ на рисунке 38. При переходе в промежуточную область фазовой диаграммы происходит скачкообразное увеличение резонансного поля, которое резко уменьшается с дальнейшим повышением температуры. Сравнение температурных зависимостей резонансных полей, измеренных на разных частотах, показывает, что в этой области фазовой диаграммы частотно-полевая зависимость является падающей, т.е. резонансная частота при фиксированной температуре уменьшается с ростом поля. Такие зависимости в антиферромагнетиках наблюдаются обычно, когда магнитное поле направлено вдоль оси антиферромагнетизма. Таким образом, падающая частотно-полевая зависимость позволяет предположить, что в этом промежуточном состоянии магнитные моменты антиферромагнитных подрешеток направлены по ромбической оси $\mathbf{b}$.

При переходе в высокотемпературную упорядоченную фазу снова происходит скачок резонансного поля, а при дальнейшем повышении температуры значения резонансного поля для всех частот плавно увеличиваются, стремясь при приближении к температуре Нееля к характерным для парамагнитного состояния значениям, определяемым уравнением $\omega = \gamma H$.

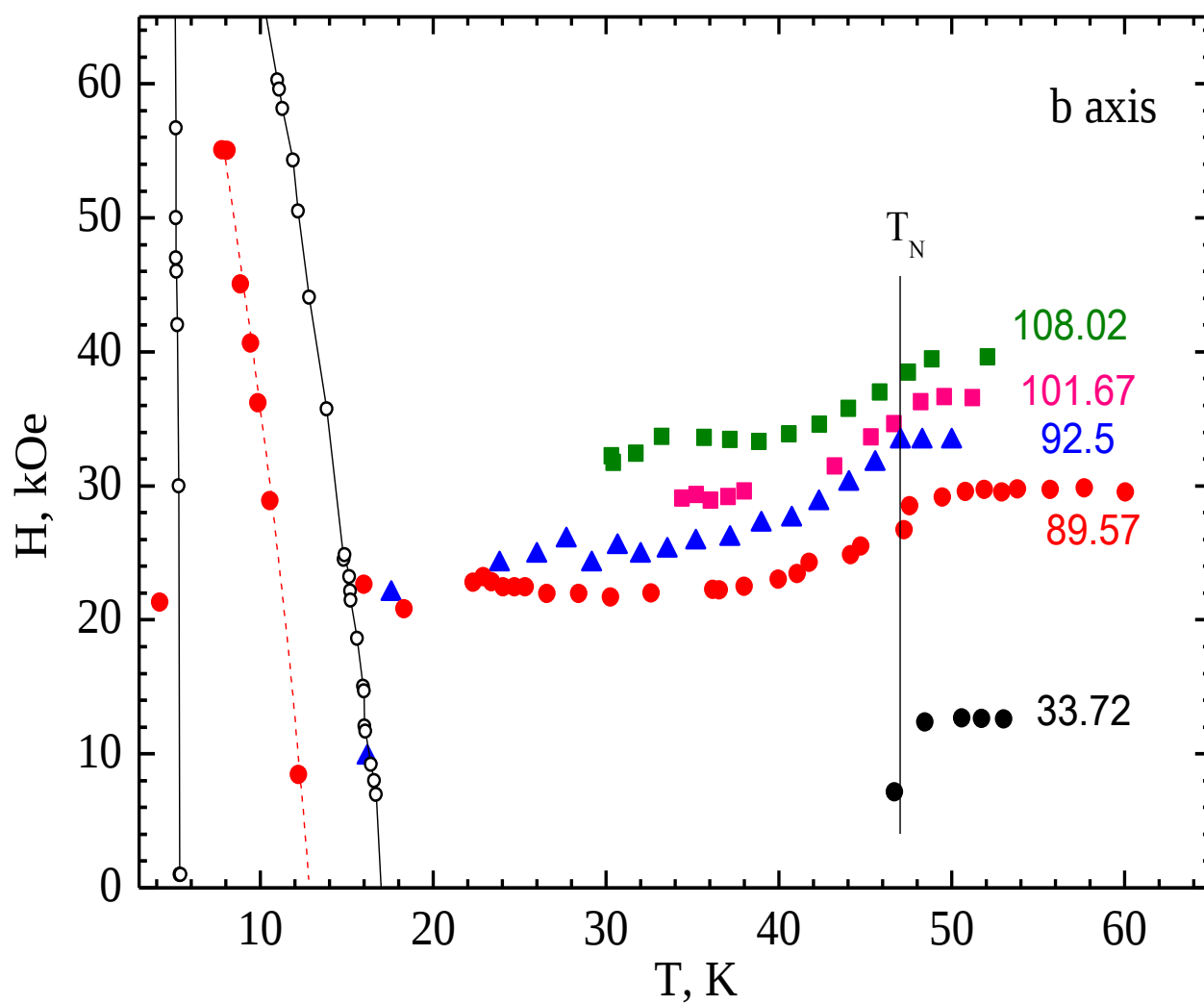


Рисунок 40 – Температурные зависимости резонансных полей, измеренных на разных частотах при ориентации магнитного поля в направлении b -оси.

В этой области температур частотно-полевая зависимость для направления **b** имеет типичный вид (8), увеличение резонансного поля при этом обусловлено тем, что энергетическая щель ω_c стремится к нулю с приближением к $T=T_N$. В парамагнитной области резонансное поле от температуры не зависит.

Таким образом, резкие скачки резонансного поля и изменение функциональной зависимости частоты резонанса от магнитного поля при переходе через границы магнитной фазовой диаграммы обусловлены изменением магнитного состояния кристалла при этих переходах. Эти изменения могут быть связаны как со спин-переориентационным переходом, при котором антиферромагнитный вектор переориентируется от **a** оси к **b** (переход «высокотемпературная фаза $\rightarrow$ промежуточная фаза»), так и с более сложным переходом при $T \approx 5,5$ К в спиральное магнитное состояние, причиной которого, возможно, является упорядочение за счет обменного взаимодействия ионов Mn1, появляющееся при понижении температуры. В то же время нужно отметить, что резонансного поглощения, соответствующего этой подсистеме, как это было, например, в CuB_2O_4 , в этом кристалле, к сожалению, не наблюдается.

Используя выражение $\omega = \gamma(H_A - H)$ [96] в температурном интервале T_2 - T_3 из температурной зависимости резонансного поля для **b** оси можно построить температурную зависимость начального расщепления ω_c (рисунок 41). На рисунке видно, что при повышении температуры значение ω_c быстро уменьшается и становится равным нулю при температуре T_2 . В температурном интервале T_1 - T_2 зависимость $\omega_c(T)$ описывается уравнением (4). Аппроксимируя эту зависимость функцией Бриллюэна, получаем при $T \rightarrow 0$ величину расщепления $\omega_c(0) = 86$ ГГц, которая согласуется с экспериментальным значением при $T=4,2$ К.

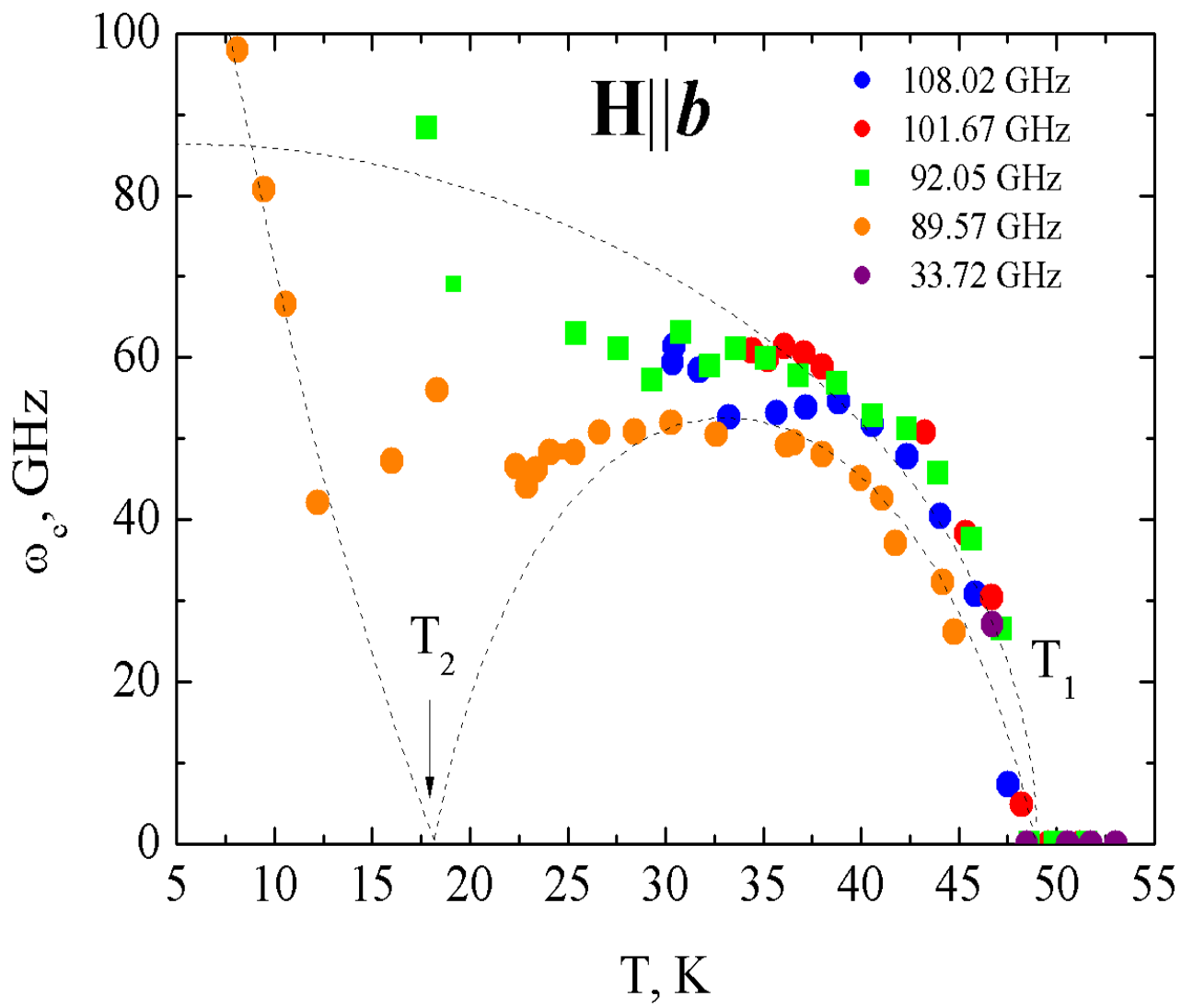


Рисунок 41 – Температурная зависимость энергетической щели для $H \parallel b$

Используя выражение для энергетической щели в спектре АФМР (8) и значение обменного поля $H_E = 320$ kOe, полученное из данных полевых зависимостей намагниченности, можно построить температурную зависимость поля анизотропии H_A (рисунок 42). Видно, что при температуре T_2 поле анизотропии меняет знак, и далее при повышении температуры сначала возрастает по абсолютной величине и снова стремится к нулю при температуре Нееля T_1 .

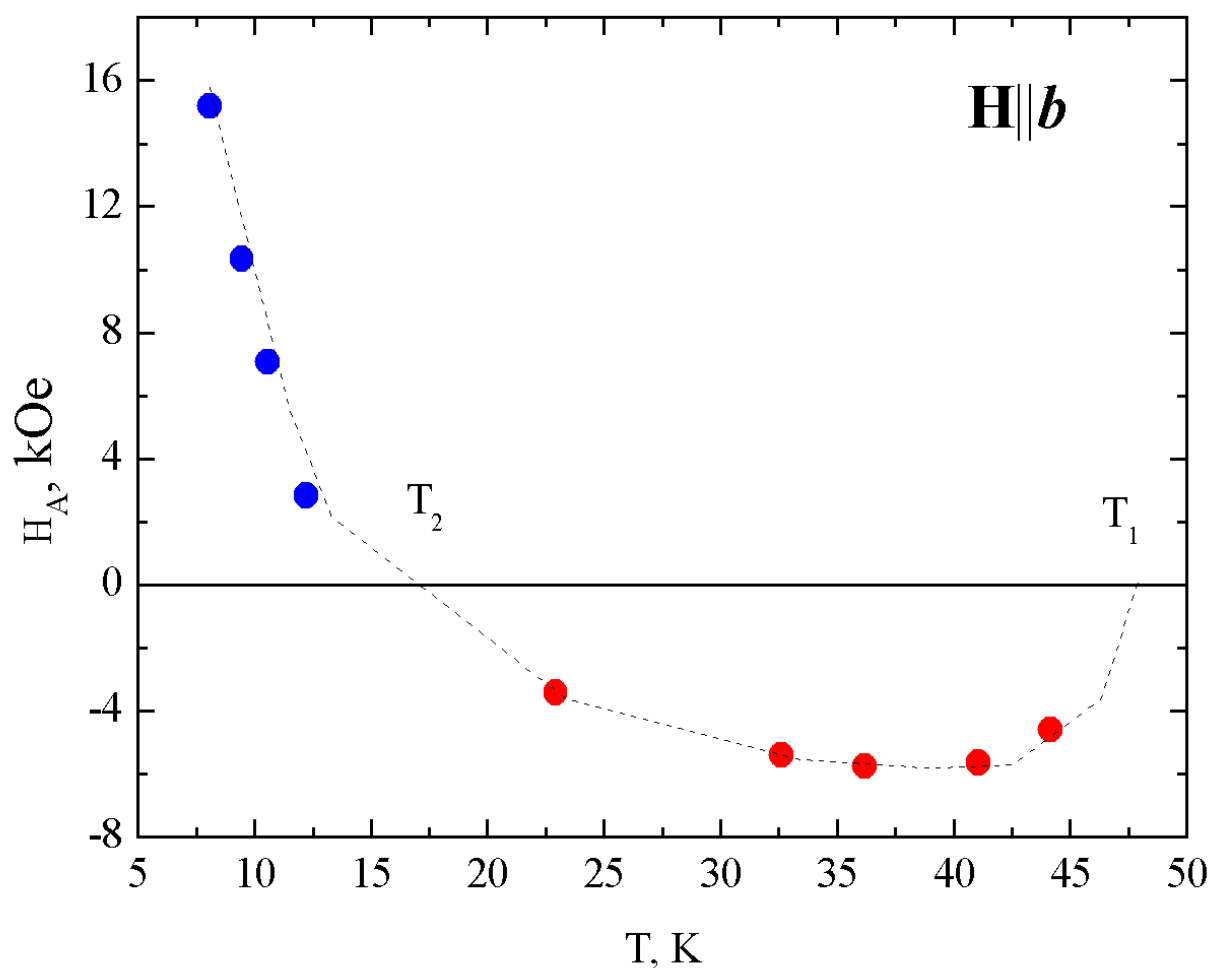


Рисунок 42 – Температурная зависимость поля анизотропии

Таким образом, спин-переориентационный переход может быть связан с конкуренцией анизотропных вкладов различных подсистем ионов марганца в магнитную анизотропию. Если анизотропные вклады различных подсистем ионов марганца имеют разные знаки и различную температурную зависимость, их конкуренция приводит к изменению знака полной анизотропии при T_2 .

4.6 Оценка обменных взаимодействий

Кроме аномальной температурной зависимости магнитной энтропии Mn_2GeO_4 (рисунок 36) другим основанием предполагать влияние двух магнитных подсистем на сложность магнитной структуры этого соединения является оценка обменных взаимодействий в Mn_2GeO_4 , приведенная ниже.

Так как в Mn_2GeO_4 все расстояния Mn-Mn много больше, чем между марганцем и кислородом, прямые обменные взаимодействия Mn-Mn можно вообще не учитывать. Основную роль играют косвенные обменные взаимодействия между двумя ионами марганца через один мостиковый ион кислорода. Общее число обменных связей Mn-O-Mn как для Mn1 так и для Mn2 равно 12. Все эти связи можно описать семью обменными взаимодействиями через ион кислорода (рисунок 43).

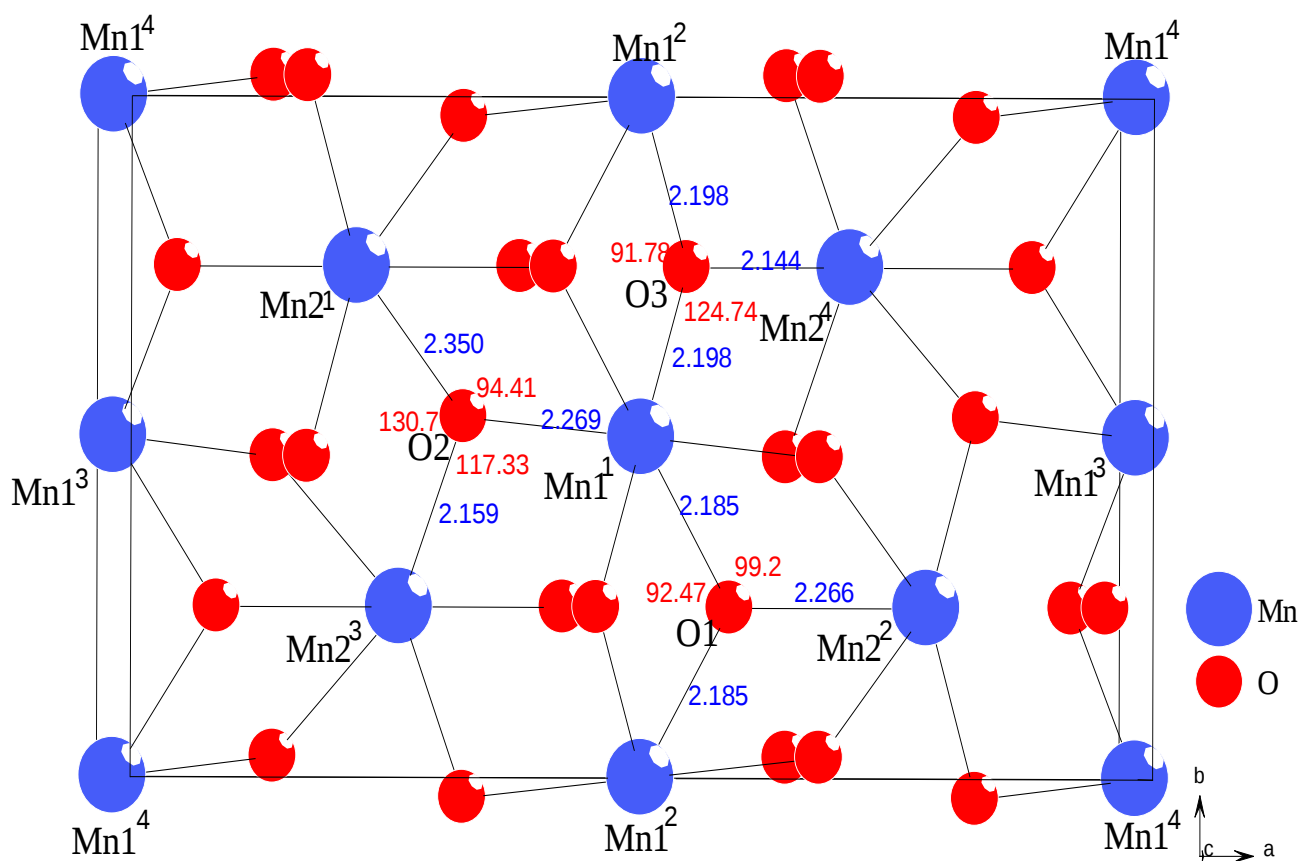


Рисунок 43 – Обменные связи в элементарной ячейке Mn_2GeO_4 .

Апострофы ^{1,2,3,4} означают номера магнитных подрешеток

В таблице 13 приведены межатомные расстояния и углы в Mn_2GeO_4 , соответствующие основным косвенным связям, ответственным за обмены как внутри подсистем, так и между подсистемами Mn1 и Mn2.

Таблица 13. Межатомные расстояния и углы в Mn_2GeO_4 соответствующие косвенным обменным взаимодействиям (наши рентгеновские измерения).

	, Å		$\theta, ^\circ$
Mn1-Mn1			
Mn1 ¹ -O1, Mn1 ² -O1	2.185	Mn1 ¹ -O1- Mn1 ²	92.47
Mn1 ¹ -O3, Mn1 ² -O3	2.198	Mn1 ¹ -O3-Mn1 ²	91.78
Mn1-Mn2			
Mn1 ¹ -O1, Mn2 ² -O1	2.185 2.266	Mn1-O1-Mn2 ²	99.2
Mn1 ¹ -O2, Mn2 ¹ -O2	2.269 2.350	Mn1 ¹ -O2-Mn2 ¹	94.41
Mn1 ¹ -O3, Mn2 ⁴ -O3	2.198 2.144	Mn1 ¹ -O3-Mn2 ⁴	124.7
Mn1 ¹ -O2, Mn2 ³ -O2	2.269 2.159	Mn1 ¹ -O3-Mn2 ³	117.3
Mn2-Mn2			
Mn2 ³ -O2, Mn2 ¹ -O2	2.159 2.350	Mn2 ³ -O2-Mn2 ¹	130.7

Из таблицы видно, что все углы можно объединить в две группы: $\sim (90^\circ - 100^\circ)$ и $\sim (100^\circ - 130^\circ)$ Для этих групп записываем два интеграла обменных взаимодействий, используя простую модель для расчета этих интегралов [81, 103]:

$$J_1 = - \frac{4}{75} c(8b + 3c)U, \quad (\sim 90^\circ) \quad (10)$$

$$J_2 = - \frac{4}{25} \left(\frac{8}{9} b^2 + c^2 \right) U |\cos\theta|, \quad (\sim 180^\circ, \theta - \text{угол косвенной связи}) \quad (11)$$

Здесь b и c – параметры электронного переноса лиганд-катион по σ и π связи, соответственно, U – энергия электронного возбуждения лиганд-катион. Беря обычные для окислов значения $b=0.02$, $c=0.01$ и $U(\text{Mn})=4.5$ eV [81], получаем $J_1 \approx -5.3\text{K}$; $J_2 \approx -1.7\text{K}$ для $\theta=117.3^\circ$, $J_2 \approx -2.2\text{K}$ для $\theta=124.7^\circ$, $J_2 \approx -2.5\text{K}$ для $\theta=130.7^\circ$, (для удобства окончательные значения обменных интегралов представляем в единицах градусов Кельвина), где знак минус означает, что все взаимодействия антиферромагнитные (в отличие от данных работы [18], в которой авторы предполагают в **ab** плоскости ферромагнитный обмен). Суммируя обменные взаимодействия с учетом количества ближайших соседей в элементарной ячейке, получаем значения, приведенные в таблице 14. Стрелками обозначены взаимные ориентации магнитных моментов подрешеток.

В таблице значения обменных взаимодействий, выделенные жирным шрифтом, характеризуют обменные взаимодействия, которые участвуют в установлении магнитного порядка в каждой из подсистем, в то время как значения обменных взаимодействий, обозначенные курсивом, являются конкурирующими межподсистемными взаимодействиями Mn1-Mn2.

Из таблицы видно, что каждый цепочечный катион Mn1 может как усиливать, так и ослаблять вклад во взаимодействия с плоскостными катионами Mn2, и эти вклады компенсируют друг друга. В этом случае, мы имеем две независимые магнитные подсистемы: цепочечную Mn1 и плоскостную Mn2. Взаимодействие между Mn1 и Mn2 в **ab**-plane можно изобразить как взаимодействие треугольных конфигураций (рисунок 26b), что является признаком геометрической фрустрации [1]. Несмотря на это обстоятельство и

отрицательные значения всех обменных взаимодействий, сделать вывод о том, что Mn_2GeO_4 можно рассматривать как магнитную систему с сильной фрустрацией мы не решаемся, тем более что известное для сильной фрустрации соотношение $f=|\Theta_{\text{CW}}|/T_N > 10$ здесь не выполняется. Мы можем лишь говорить об отдельных фрустрированных областях, играющих, по-видимому, определенную роль в формировании сложной магнитной структуры в Mn_2GeO_4 .

Таблица 14. Обменные взаимодействия в Mn_2GeO_4

J_{ij}, K	$\uparrow$ Mn1^1	$\downarrow$ Mn1^2	$\uparrow$ Mn1^3	$\downarrow$ Mn1^4	$\uparrow$ Mn2^1	$\downarrow$ Mn2^2	$\downarrow$ Mn2^3	$\uparrow$ Mn2^4
$\uparrow$ Mn1^1	0	-10.6(2)	0	0	-5.3	-5.3	-3.9	-3.9
$\downarrow$ Mn1^2	-10.6(2)	0	0	0	-5.3	-5.3	-3.9	-3.9
$\uparrow$ Mn1^3	0	0	0	-10.6(2)	-3.9	-3.9	-5.3	-5.3
$\downarrow$ Mn1^4	0	0	-10.6(2)	0	-3.9	-3.9	-5.3	-5.3
$\uparrow$ Mn2^1	-5.3	-5.3	-3.9	-3.9	0	0	-10(4)	0
$\downarrow$ Mn2^2	-5.3	-5.3	-3.9	-3.9	0	0	0	-10(4)
$\downarrow$ Mn2^3	-3.9	-3.9	-5.3	-5.3	-10(4)	0	0	0
$\uparrow$ Mn2^4	-3.9	-3.9	-5.3	-5.3	0	-10(4)	0	0

Этот основной вывод о сложной двухподсистемной магнитной структуре, полученный на основании комплексного исследования магнитных, резонансных, калориметрических измерений и расчете обменных взаимодействий не

полностью согласуется с авторами работы [18], опубликованной недавно. По нашим расчетам все обменные взаимодействия в Mn_2GeO_4 отрицательные, то в работе [18] авторы считают, что в плоскости **ab** обмен ферромагнитный. Однако, вывод о появлении спиральной магнитной структуры при $T = 5.5$ К в плоскости перпендикулярной **a**-оси, сделанный на основании резонансных свойств в данной работе, совпадает с выводами работы [18].

4.7 Выводы

Впервые выращены раствор расплавным методом качественные монокристаллы Mn_2GeO_4 . Проведенные магнитные, термодинамические и резонансные измерения установили несколько магнитных фаз: высокотемпературная $T_2 < T < 47.7$ К, промежуточная $5.5 \text{ К} < T < T_2$ и низкотемпературная $T < 5.5$ К. Температура $T_2 = 17$ К является температурой спонтанной переориентации. На данном этапе исследования с достаточной достоверностью определено антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнитным моментом в высокотемпературной фазе и несоразмерная фаза ниже 5.5 К. Важную роль в формировании магнитной структуры Mn_2GeO_4 играет наличие двух подсистем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ выращивания монокристаллов германатов марганца в системе MnO-GeO_2 . Впервые выращены монокристаллы MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 высокого качества с размерами, достаточными для проведения исследований их физических свойств.
2. Проведенные исследования магнитных свойств в широком интервале температур и магнитных полей показали, что ниже 36 К в MnGeO_3 устанавливается антиферромагнитный порядок с легкой осью вдоль $\mathbf{a}$ оси. Показано, что снижение температуры магнитного фазового перехода в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллическими образцами связано с наличием примесей, связанные с выбором технологического процесса.
3. Впервые проведенное комплексное исследование физических свойств монокристаллов Mn_2GeO_4 показало, что данное соединение обладает сложной магнитной структурой. Построена магнитная фазовая диаграмма: ниже $T_1=T_N=47.7$ устанавливается антиферромагнитный порядок со скошенной магнитной структурой, ниже $T_2=17$ К наблюдается коллинеарная магнитная структура, ниже $T_3=5.5$ К – спиральная магнитная структура.
4. Установлено, что такая сложная магнитная фазовая диаграмма Mn_2GeO_4 обусловлена наличием в этом соединении двух магнитных подсистем ионов Mn^{2+} , одна из которых (Mn2) упорядочивается при T_N , а другая (Mn1), находясь в парамагнитном состоянии, подмагничивается магнитным полем, создаваемым магнитоупорядоченной подсистемой.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя д.ф.-м.н. Волкова Н.В., и выражает глубокую и искреннюю признательность к.ф.-м.н. Саблиной К.А. за поддержку на всех этапах работы, внимание и ценные советы.

Автор также благодарен своим соавторам Панкрацу А.И, Тугаринову В.И., Балаеву А.Д., Великанову Д.А., Воротынову А.М., Баюкову О. А., Бовиной А.Ф., Васильеву А.Д., Молокееву М. С., Гореву М.В., Попкову А.И. за помощь в проведении экспериментальных работ.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hagemann I. S., Khalifah P. G., Ramirez A. P., and Cava R. J. Geometric magnetic frustration in olivines // *Phys. Rev. B.* –2000. –v.62, № 2. –p. R771
- [2] Ohgushi K., Ueda Y. Anomalous magnetic properties near spin-flop bicritical point in Mn_2AS_4 (A=Si, Ge) // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – v. 95. – p. 217202
- [3] Virgo D., Hafner S. S. Fe^{2+} , Mg order-disorder in natural orthopyroxenes // *Am. Mineral.* – 1970. – v.55. – p.201
- [4] Redhammer G. J., Senyshyn A., Tippelt G., Roth G. Magnetic spin structure of pyroxene-type MnGeO_3 // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – v.23. – p.254202
- [5] Wiedenmann A., Regnard J.R., Fillion G., Hafner S.S. Magnetic properties and magnetic ordering of the orthopyroxenes $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_3$ // *J. Phys C.: Solid Staate Phys.* – 1986. – v. 19. – p. 3683
- [6] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик и др. Магнитные и резонансные свойства кристаллического аморфного CuGeO_3 // *ЖЭТФ.* – 1990. – т. 98, в. 4 (10). – с. 1382.
- [7] Hase M., Terasaki I., and Uchinokura K. Observation of the spin-peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – v.71. – p.4059
- [8] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K., Tokunaga M., Miura N., Obara H. Magnetic phase diagram of the spin-Peierls cuprate CuGeO_3 // *Phys. Rev. B.* – 1993. – v.48. – p.9616
- [9] K. Uchinokura. Spin-Peierls transition in CuGeO_3 and impurity-induced ordered phases in low-dimensional spin-gap systems // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – v. 14. – p.R195
- [10] Jodlauk S., Becker P., Mydosh J. A., Khomskii D. I., Lorenz T., Streltsov S. V., Hezel D. C., and Bohatý L. Pyroxenes: a new class of multiferroics // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – v. 19, № 43. – p.432201
- [11] Петраковский Г.А., Попов М.А., Балаев А.Д., Саблина К.А., Баяуков О.А., Великанов Д.А., Воротынов А.М., Бовина А.Ф., Васильев А.Д., Boehm M.

Магнитные свойства монокристалла $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ // ФТТ. – 2009. – т.5, №9. – с.1745

[12] Петраковский Г. А., Саблина К. А., Великанов Д. А., Воротинов А. М., Волков Н.В., Бовина А. Ф. Слабый ферромагнетизм в метаборате меди CuB_2O_4 // ФТТ. – 1999. – т.41, №7. – с.1267.

[13] Volkov N. V., Sablina K. A., Bayukov O. A., Eremin E. V., Petrakovskii G. A., Velikanov D. A., Balaev A. D., Bovina A. F., Boni P. and Clementyev E. Magnetic properties of the mixed-valence manganese oxide $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – v.20. – p. 055217

[14] Petrakovskii G.A., Sablina K.A., Vorotinov A.M., Vasiliev V.N., Kruglik A.I., Balaev A.D., Velikanov D.A., Kiselev N.I. Magnetic, resonance, and electrical properties of single crystal and amorphous Bi_2CuO_4 // Sol. St. Comm. – 1991. – v.79. – p. 317.

[15] Gorodetsky G., Hornreich R. M., Sharon B. Magnetoelectric and specific heat studies of GeMnO_3 . // Phys. Lett. – 1972. – v. 39A. – p. 155

[16] Brown P. J., Forsyth J. B., and Tasset F. Studies of magneto-electric crystal using spherical neutron polarimetry // Solid State Sci. – 2005. – v.7. – p.682

[17] Holmes L.M., Van Uitert L. G. Magnetoelectric study near the critical field for spin flop in an orthorhombic antiferromagnet MnGeO_3 // Sol. St. Comm. – 1972. – v.10. – p.853

[18] White J. S., Honda T., Kimura K., Kimura T., Niedermayer Ch., Zaharko O., Poole A., Roessli B., and Kenzelmann M. Coupling of Magnetic and Ferroelectric Hysteresis by a Multicomponent Magnetic Structure in Mn_2GeO_4 // Phys. Rev. Lett. – 2012. – v.108. –077204 p.

[19] Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J. Rock-Forming Minerals, volume 2A: Single Chain Silicates. – London: Geological Society, 1997. –668 p.

[20] Ringwood A. E. Phase transitions and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1991. – v.55. – p. 2083.

[21] Papike J. J. Planetary Materials: Reviews in Mineralogy (vol.36). Washington, DC: Mineralogical society of America, 1999. –1032 p.

- [22] Jolliff B. L., Wieczorek M. A., Shearer Ch. K. and Neal C. R. New Views of the Moon: Reviews in Mineralogy & Geochemistry (vol. 60). Washington DC: Mineralogical Society of America, 2006. –721 p.
- [23] Willie R. J. The Dynamic Earth: Textbook on Geoscience. New York: Wiley, 1971. –416 p.
- [24] Чухров В.Ф. Минералы. М.: Наука, 1981. – т.3. 614 с.
- [25] Prewitt C.T., Peacor D. R. Crystal chemistry of the pyroxenes and pyroxenoids // Am. Mineral. – 1964. – v.49. – p.1527.
- [26] Warren B. E. and Modell D. I. The structure of enstatite, MgSiO_3 // Z. Kristallogr. – 1930. –v. 75. – p. 1.
- [27] Ghose S. Mg^{2+} – Fe^{2+} order in an orthopyroxene, $\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$ // Z. Kristallogr. – 1965. –v.122. – p.81.
- [28] Cameron M., Papike J. J. Structural and chemical variations in pyroxenes // Am. Mineral. – 1981. – v.66. – p.1.
- [29] Brown W. L., Morimoto N. and Smith J. V. A structural explanation of the polymorphism and transitions of MgSiO_3 // Jour. Geol. – 1961. – v.69. – p. 609.
- [30] Yamanaka T, Hirano M and Takeuchi Y. A high temperature transition in MgGeO_3 from clinopyroxene (C2/c) type to orthopyroxene (Pbca) type // Am. Mineral. – 1985. – v.70. – p.365A.
- [31] Royen P. and Forwerg W. Darstellung und kristallographische Eigenschaften der Metagermanate des Mangans, Eisens und Kobalts // Z. anorg. allg. Chemie. – 1963. – v. 326. – p. 113–126.
- [32] Tauber, J. A. Kohn, C. G. Whinfrey and W. D. The occurrence of an enstatite phase in the subsystem, $\text{GeO}_2\text{-MnGeO}_3$ // Am. Mineral. – 1963. – v.48. – p.555
- [33] Fang J. H., Townes W. D., Robinson P. D. The Crystal Structure of Manganese Metagermanate MnGeO_3 //Z. Kristallogr. – 1969. – v. 130. – p. 139
- [34] Vononkov M. G. Interatomic distances and Si-O bond type for silicates. Soviet Physics – Dokl. – 1961. – v.6. – p. 367.
- [35] Redhammer G. J., Roth G., Treutmann W., Paulus W., Andre G., Pietzonka C. and Amthauer G. Magnetic ordering and spin structure in Ca-bearing clinopyroxenes

$\text{CaM}^{2+}(\text{Si, Ge})_2\text{O}_6$, $\text{M} = \text{Fe, Ni, Co, Mn}$ // J. Solid State Chem. – 2008. – v.181. – p. 3163

[36] Nenert G., Ritter G., Isobe M., Isnard O., Vasiliev A. N. and Ueda Y. Magnetic and crystal structures of the one-dimensional ferromagnetic chain pyroxene $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ // Phys. Rev. B. – 2009. – v.80. – p.024402

[37] Redhammer G. J., Roth G., Paulus W., Andre G., Lottermoser W., Amthauer G., Treutmann W. and Koppelhuber-Bitschnau B. The crystal and magnetic structure of Li-aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature-dependent study // Phys. Chem. Mineral. – 2001. – v. 28. – p.337

[38] Redhammer G. J., Roth G., Treutmann W., Hoelzel M., Paulus W., Andre G., Pietzonka C. and Amthauer G. The magnetic structure of clinopyroxene-type $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$ and revised data on multiferroic $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // J. Solid State. Chem.– 2009. – v. 182. – p.2374

[39] Redhammer G. J., Senyshyn A., Tippelt G., Pietzonka C., Roth G. and Amthauer G. Magnetic and nuclear structure and thermal expansion of orthorhombic and monoclinic polymorphs of CoGeO_3 pyroxene // Phys. Chem. Mineral. – 2010. – v.37. –p. 311

[40] Redhammer G. J., Pachler A., Hoelzel M., Tippelt G., Roth G. and Amthauer G. Nuclear and incommensurate magnetic structure of $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ between 5 K and 298 K and new data on multiferroic $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ // Phys. Chem. Mineral. – 2011. – v.38. – p.139

[41] Nenert G., Isobe M., Ritter C., Isnard O., Vasiliev A. N. and Ueda Y. Magnetic and crystal structures of the magnetoelectric pyroxene $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ // Phys. Rev. B. – 2009. – v.79. – p. 064416

[42] Nenert G, Kim I, Isobe M, Ritter C, Vasiliev A N, Kim K H and Ueda Y Magnetic and magnetoelectric study of the pyroxene $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ // Phys. Rev. B. – 2010. –v. 81. – p.184408

[43] Sawaoka A., Miyahaka S., Akimoto S. Magnetic properties of several metasilicates and metagermanates with pyroxene structure // J. Phys. Soc. Japan. – 1968. – v.25. – p.1253

- [44] Herpin P., Whuler A., Boncher B. and Sougi M. Étude cristallographique et magnétique de MnGeO_3 // *Phys. Status Solidi b*. – 1971. – v.44. – p. 71.
- [45] Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 224 с.
- [46] Bertaut E.F. Magnetoelectricity in theory and experiment // *Mat. Res. Bull.* – 1971. – v.6. – 907.
- [47] Matsumura H., Mamiya M., Takei H. Growth of pyroxene-type MnGeO_3 and $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{GeO}_3$ crystal by the floating-zone method // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – v.210. – p. 783.
- [48] Redhammer G. J., Vorberg C., Tippelt G. Crystal structure and high temperature phase relations of monoclinic and orthorhombic pyroxene-compounds MnGeO_3 : a comparison // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2012. – v.189/1. – p.103.
- [49] Redhammer G. J., Senyshyn A., Tippelt G., Roth G. Magnetic spin structure of pyroxene-type MnGeO_3 // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – v.23. – p.254202.
- [50] Bragg W. L. and Brown G. B. Die Struktur des olivins // *Z. Kristallogr.* – 1926. – v.63. – p. 538.
- [51] Belov N. V., Belova E. N., Andrianova N. H. and Smirnova P. F. Determination of the parameters in the olivine (forsterite) structure with the harmonic three-dimensional synthesis // *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* – 1951. – v.81. – p. 399.
- [52] Birle J. D., Gibbs G. V., Moore P. B., Smith J. V. Crystal structure of natural olivines // *Am. Mineral.* – 1968. – v. 53. – p. 807.
- [53] Hahn T., ed. International tables for crystallography, Vol. A: Space group symmetry. London: Kluwer Academic Publishers, 1995. – p.731.
- [54] Newnham R. E., Caron L. G and Santoro R. P. Magnetic Properties of CaCoSiO_4 and CaFeSiO_4 // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1966. – v.49. – p.284
- [55] Caron, L.G., Santoro, R.P., and Newnham, R.E. Magnetic structure of CaMnSiO_4 // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1965. – v. 26. – p.927.

- [56] Kan X. and Coey J. M. D. Mossbauer spectra, magnetic and electrical properties of laihunite, a mixed valence iron olivine mineral // *Am. Mineral.* – 1985. – v. 70. – p. 576.
- [57] Creer J.G., Troup G.J.F. Crystal and magnetic structure of Mn_2GeO_4 // *Sol. State Communication.* – 1970. – v.8. – p.1183
- [58] Nomura S., Santoro R., Fang J., and Newnham R. Antiferromagnetism in Cobalt Orthosilicate // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1964. – v.25. – p. 901.
- [59] Santoro R. P., Newnham R. E., and Nomura S. Magnetic properties of Mn_2SiO_4 and Fe_2SiO_4 // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1966. – v. 27. – p. 655.
- [60] Lottermoser W., Müller R., and Fuess H. Antiferromagnetism in synthetic olivines // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – v. 54-57. – p. 1005.
- [61] Lottermoser W. and Fuess H. Magnetic structure of the orthosilicates Mn_2SiO_4 and Co_2SiO_4 // *Phys. Status Solidi A.* – 1988. – v.109. – p. 589 (1988).
- [62] Ballet O., Fuess H., Wacker K., Untersteller E., Treutmann W., Hellner E., and Hosoya S. Magnetization measurements of the synthetic olivine single crystals A_2SiO_4 with $\text{A}=\text{Mn}, \text{Fe}$ or Co // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1989. – v.1. – p.4955.
- [63] Lisboa-Filho P. N., M. R. C. de Almeida, Gallo P. L., Azevedo E., Paskocimas C. A., Longo E., and Ortiz W. A. Magnetic phases of imperfectly crystalline Co_2SiO_4 // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – v.273. – p.277.
- [64] Lottermoser W., Forcher K., Amthauer G., Treutmann W., and Hosoya S. Single crystal Mössbauer spectroscopy on the three principal sections of a synthetic fayalite sample in the antiferromagnetic state // *Phys. Chem. Miner.* – 1996. – v.23. – p. 432
- [65] Robie R. A., Finch C. B., and Hemingway B. S. Heat capacity between 5.1 and 383 K and entropy of fayalite (Fe_2SiO_4): Comparison of calorimetric and equilibrium values for the QFM buffer reaction // *Am. Mineral.* – 1982. – v.67. – p.463
- [66] Robie R.A., Hemingway B.S., and Takei H. Heat capacities and entropies of Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , and Co_2SiO_4 between 5 and 380 K. *Am. Mineral.* – 1982. – v.67. – p.470.

- [67] Takei H. Czochralski growth of Mn_2SiO_4 (tephroite) single crystal and its properties // *J. Cryst. Growth.* – 1976. – v.34. – p.125
- [68] Kondo H., Miyahara S. Magnetic properties of some synthetic olivines // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1963. – v.18. – p.305
- [69] Fuess H., Ballet O., Lottermoser W. Magnetic Phase Transition in Olivines M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$) // *Structural and Magnetic Phase Transitions in Minerals. Advances in Physical Geochemistry.* – 1988. – v.7 – p.185
- [70] Hoye G. S., O'Reilly W. A Magnetic study of the ferro-magnesian olivines $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SiO}_4$, $0 < x < 1$ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1972. – v. 33. – p. 1827.
- [71] Kato H., Untersteller E., Hosoya S., Kido G., Treutmann W. Field-induced magnetic phase transitions in olivine-type compounds M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ and Co) // *JMMM.* – 1995. – v. 140-144. – p.1535
- [72] Brotzeller C., Jaitner H., Hock B., Neumann O., Geick R., Treutmann W., Hosoya S. and Kato H. Various exchange interactions and anisotropies in Fe_2SiO_4 and Co_2SiO_4 // *JMMM.* – 1992. –v. 104-107. – p. 949.
- [73] Takei H. and Hosoya S. Growth and properties of olivine single-crystals by the floating-zone method // *Adv. Earth Planet. Sci.* – 1982. – v. 12. – p.537.
- [74] Тимофеева В.А. Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. М.: Институт кристаллографии АН СССР им. А.В. Шубникова, 1990. – 497 с.
- [75] Huebner J.S. Nature of phases synthesized along the join $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ // *Am. Mineralogist.* – 1986. – v. 71. – p. 111.
- [76] Торопов Н. А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы. М.: Наука, 1965. – 548 с.
- [77] D. Khomskii, W. Geertsma, and M. Mostovoy, Elementary excitations, exchange interaction and spin-Peierls transition in CuGeO_3 // *Czech. J. Phys.* – 1996. – v.46. – suppl. S6. – p. 3240.
- [78] Simonet V., Grenier B., Villain F., Flank A.-M, Dhalenne G., Revcolevschi A., Renard J.-P. Effect of structural distortions on the magnetism of doped spin-

Peierls CuGeO_3 // The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems. – 2006. – v.53. – p 155.

[79] Kokoszka G. F. Low-dimensional Cooperative Phenomena. New York and London: Plenum Press, 1976. – p.171.

[80] P. M. Richards and M. B. Salamon. Exchange narrowing of electron spin resonance in a two-dimensional system // Phys. Rev B. – 1974. – v. 9. – p.32.

[81] Bayukov O. A. and Savitskii A. F. The Prognostication Possibility of Some Magnetic Properties for Dielectrics on the Basis of Covalency Parameters of Ligand-Cation Bonds // Phys. Stat. Sol. b. – 1989. – 155. – p.249.

[82] Sheldrick G. M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // Acta Cryst. – 1990. – v.A46. – p.467.

[83] Sazonov A., Meven M., Hutanu V., Heger G., Hansen T. and Gukasov A. Magnetic behaviour of synthetic Co_2SiO_4 // Acta Crystallogr. B. – 2009. – v. 65. – p.664.

[84] Pankrats A I, Petrakovskii G A, Bezmaternykh L N, and Temerov V L 2008 Physics of Solid State 50 79. Antiferromagnetic resonance and magnetic anisotropy in single crystals of the $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ - $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ system // Physics of Solid State. – 2008. – v.50. – p. 79

[85] A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, and V. Temerov. Low-temperature magnetic phase diagram of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ holmium ferroborate: a magnetic and heat capacity study // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009.- v. 21. – p. 436001 (5pp).

[86] Balaev A. D., Volkov N. V., Saprionova N. V., Sablina K. A. and Vasil'ev A. D. Magnetic properties of MnGeO_3 single crystals with orthorhombic structure // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – v.21. – p.336006

[87] Dachs E., Benisek A. A sample-saving method for heat capacity measurements on powders using relaxation calorimetry // Cryogenics. – 2001. – v.51. – p.460

[88] Aronson M. C., Stixrude L., Davis M. K., Gannon W., and Ahilan K. Magnetic excitations and heat capacity of fayalite Fe_2SiO_4 // Am. Mineralogist. – 2007. – v.92. – p.481.

- [89] Woodfield B. F., Boerio-Goates J., Shapiro J. L., Putnam R. L., and Navrotsky A. Molar heat capacity and thermodynamic functions of zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ // J. Chem. Thermodyn. – 1999. – v. 31. – p.245.
- [90] Dachs E., Geiger C. A., Seckendorff von V., Grodzicki M. A low-temperature calorimetric study of synthetic (forsterite+fayalite) $\{(\text{Mg}_2\text{SiO}_4+\text{Fe}_2\text{SiO}_4)\}$ solid solutions: An analysis of vibrational, magnetic, and electronic contributions to the molar heat capacity and entropy of mixing // J. Chem. Thermodyn. – 2007. – 39. – 906.
- [91] Gordon R. G. and Kim Y. S. Theory for the Forces between Closed-Shell Atoms and Molecules // J. Chem. Phys. – 1972. – v.56. – p.3122
- [92] Inden G. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams // Physica B + C. – 1981. – 103. – p.82.
- [93] Morin F. Magnetic susceptibility of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with added titanium // J Phys. Rev. – 1950. – v.78. – p.819.
- [94] Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Попов М.А., Саблина К.А., Прозорова Л.А., Сосин С.С., Шимчак Г., Шимчак Р., Баран М. Новые магнитные состояния в метаборате меди CuB_2O_4 . // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – т. 78, № 9. – с. 1058-1062.
- [95] Tugarinov V. I., Makievskii I. Y. and Pankrats A. I. A computer-controlled magnetic resonance spectrometer with a pulsed magnetic field // Instruments and Experimental Techniques. – 2004. – v. 47. – p.472.
- [96] Nagamiya T., Yoshida K., and Kubo R. Antiferromagnetism // Adv. Phys. – 1995. – v.4. – p.1
- [97] B.R., Elliott R.J. Spin-wave theory of magnetic resonance in spiral spin structures: effect of an applied field. // Phys. Rev. – 1963. – v.131, No.3. – p. 1043-1056
- [98] Kimura S, Hagiwara M, Ueda H, Narumi Y, Kindo K, Yashiro H, Kashiwagi T, and Takagi H. Observation of higher-harmonic helical spin-resonance modes in the chromium spinel CdCr_2O_4 // Phys. Rev. Lett. – 2006. – v.97. – p.257202.

- [99] Воротынов А. М., Панкрац А. И., Петраковский Г. А., Саблина К. А., Пашкович В., Шимчук Г. Магнитные и резонансные свойства монокристаллов LiCu_2O_2 // ЖЭТФ. – 1998. – т.113ю – с.1866.
- [100] Glazkov V N, Smirnov A I, Petrenko O A, Paul D M^cK, Vetkin A G, and Eremina R M. Electron spin resonance in doped spin-Peierls compound $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$. // J. Phys. Condens. Matter. –1998. – v. 10. – p. 7879.
- [101] Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. – М.: Мир, 1968. – 271с.
- [102] Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. – Новосибирск: Наука, 1976. – 288 с.
- [103] Anderson P.W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions // Phys. Rev. – 1959. – v.115. – p. 2.