

## Резюме проекта,

выполняемого при поддержке РФФИ

«Исследование монокристаллов новых сильно анизотропных оксиборатов переходных металлов с высокой магнитной жесткостью и оптической прозрачностью» по этапу № \_\_\_\_\_ заключительное

Номер договора Заказчика (соглашения, контракта): проект № 12-02-00175 (РФФИ-91)

Приоритетное направление:

02 - ФИЗИКА И АСТРОНОМИЯ

Критическая технология:

Раствор-расплавный метод синтеза монокристаллов

Период выполнения: «01» января 2012 г. – «31» декабря 2014 г.

Ключевые слова: оксибораты переходных металлов, низкоммерные кристаллические элементы, магнитная анизотропия, магнитная жесткость, переменная валентность (не более 5)

### 1. Цели фундаментального исследования и/или прикладного исследования и/или экспериментальной разработки

1. Используя раствора-расплавный метод синтеза монокристаллов получить образцы варвикитов  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) и  $Mn_2VO_4$ . Изучить их структурные характеристики, магнитные и электронные свойства.

2. Исследовать кристаллическую структуру и состав полученных оксиборатов, методом рентгеновской дифракции и электронно-зондовом микроанализом.

3. Изучить статические (намагниченность) и динамические (магнитная восприимчивость) магнитные характеристики  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) и  $Mn_2VO_4$  варвикитов в широком интервале температур ( $T = 1.8 - 300$  К) и полей ( $H = 0 - 70$  кЭ); определить магнитные фазовые переходы; установить тип магнитного упорядочения; определить основные параметры магнитной структуры; измерить температурные зависимости теплоемкости.

4. Измерить мессбауэровские спектры  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  и  $CoFeVO_4$  в интервале температур (300 - 4 К), определить параметры сверхтонкого взаимодействия, температуры магнитных переходов, изучить электронное и магнитное состояние ионов железа и их распределение по кристаллографическим позициям.

5. Измерить спектры рентгеновского поглощения (EXAFS, XANES) в области жесткого рентгеновского излучения (К – край поглощения ионов Co, Fe, Mn) в температурном интервале 300 – 6 К (измерения будут выполнены в НИЦ «Курчатовский институт», станция структурного материаловедения); определить валентное состояние (электронная конфигурация) ионов Fe и Co, учитывая, возможные формы вхождения [ $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ]. Определить соотношение катионов Mg/Co/Fe и уточнить химический состав и формулы образцов. Изучить локальное окружение вблизи поглощающих атомов Co, Fe, Mn.

6. Выполнить теоретический расчёт обменных интегралов в рамках модели косвенной обменной связи, теоретико-групповой анализ магнитной структуры и построить модель локальной магнитной структуры.

### 2. Основные результаты проекта

1. Синтезированы монокристаллы варвикитов  $Mg_{1-x}Co_xFeVO_4$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) и  $Mn_2VO_4$ . Изучение состава кристаллов было проведено на предварительно отполированных образцах с помощью рентгено-спектрального анализа и с помощью сканирующего электронно-зондового микроанализата волновым дисперсионным методом с ускоряющим напряжением 15 кВ с применением аппаратной базы (SEPMA) JEOL JXA-8100.. Полученные результаты показывают хорошие стехиометрические соотношения для всех образцов. Для состав Mg-Fe ионное соотношение Mg/Fe составляет 0,94/1,06, для варвикита Co-Fe ионной отношение Co/Fe соответствует 0,97 / 1,03, для Mg-Co-Fe содержание Mg и Co было соответствует половине содержания Fe.

2. Рентгеноструктурные исследования были проведены на дифрактометре SMART APEX II с графитовым монокроматическим Mo K $\alpha$  излучения. Для решения структуры был использован пакет программного обеспечения SHELXL-97 с помощью метода полной матрицы наименьших квадратов. Структура решена для всех полученных материалов: определены тип кристаллографической симметрии, координаты атомов, числа заполнения неэквивалентных кристаллографических позиций разноименными ионами, параметры изотропного (анизотропного) смещения, параметры кристаллической решетки

3. Мёссбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  впервые для исследуемых составов были впервые получены на спектрометре с постоянным ускорением MC-1104 Em в диапазоне температур 4–300 K в Институте кристаллографии им. Шубникова РАН. Изотоп  $^{57}\text{Co}$  (Cr), был использован в качестве источника. Для эксперимента были использованы заранее приготовленные порошковые образцы толщиной 5–10 мг/см $^2$ . Значение изомерного сдвига определяется относительно металлического  $\alpha$ -Fe. Спектры были обработаны с использованием программного пакета UnivemMS. Обработка спектров поглощения демонстрирует, что железо в соединениях в основном находится в трехвалентном состоянии и занимает октаэдрические позиции. Эти выводы согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и результатами расчета методом валентных сумм (BVS). Обнаруживается небольшая ( $4 \pm 2$  %) примесь двухвалентного железа.

В результате проведенных экспериментальных исследований удалось хорошо описать парамагнитные спектры поглощения с помощью совокупностью из пяти дублетов, в магнитных же спектрах было обнаружено присутствие релаксационных явлений

4. Измерения ас-восприимчивости выполнены в сверхпроводящем квантовом интерференционном устройстве SQUID-магнитометре в диапазоне частот  $10 < f < 937$  Гц, с максимальным значением магнитного поля 4 Э. FC-ZFC эксперименты показали типичное поведение спинового стекла. Для всех составов найдена критическая температура, при которой возникает фаза спинового стекла TSG = 10, 20 и 22 K для Mg-Fe, Mg-Co-Fe и Co-Fe соединений соответственно.

5. Угловая зависимость намагниченности M ( $\square$ , T) на ориентированных монокристаллах была измерена с вращающимся держателем образца в полях до 50 кЭ и на вибрационном магнитометре до поля смещения 140 кЭ. В результате измерений удалось показать, что магнитная анизотропия незначительна для варвикита Mg-Fe. В отличие от него, анизотропия, найденная в варвиките Mg-Co-Fe мала. Это указывает на то, что ионы Co $^{2+}$  с низкой симметрией индуцируют эту анизотропию, которая достигает своего максимума для соединения CoFeBO $_4$  обладающего анизотропией типа «лёгкая ось» вдоль кристаллографического направления b.

6. Измерены статические (намагниченность) и динамические (магнитная восприимчивость) магнитные характеристики Mg $_{1-x}$ Co $_x$ FeBO $_4$  и Mn $_2$ BO $_4$  варвикитов (ИФ СО РАН, Международной лаборатории of высоких магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша) в широком интервале температур (T = 1.8 – 300 K) и полей (H = 0 – 70 кЭ); изучены магнитные фазовые переходы; установлен тип магнитного упорядочения; определены основные параметры магнитной структуры; измерены температурные зависимости теплоемкости.

7. Измерены спектры рентгеновского поглощения (EXAFS, XANES на K - краях Co и Fe при различных температурах. Также для сравнения показаны спектры модельных соединений Fe $_2$ O $_3$ , FeO, CoO, Co $_2$ O $_3$  и металлический стандарт Fe. Различие максимумов первой производной K – края поглощения для Fe $_2$ O $_3$ , CoO и Co $_2$ O $_3$  и исследуемых материалах указывает на то, что металлические ионы находятся в состояниях Co $^{2+}$  и Fe $^{3+}$ , что согласуется с результатами расчета методом валентных сумм (BVS) и измерений эффекта Мёссбауэра.

8. Теоретический расчет обменных интегралов в рамках модели косвенной указанных образцов. В результате расчёта удалось показать, что магнитную структуру

образцов определяют 9 обменных интегралов через p-орбиту двух соседних ионов кислорода.

**3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках фундаментального, прикладного научного исследования, экспериментальной разработки**

**4. Назначение и область применения результатов проекта**

Изучение спиновых и орбитальных состояний магнитных ионов в оксиборатах позволило более глубоко понять природу магнитных и электронных взаимодействий в оксидах переходных металлах. Особые перспективы успешного решения поставленных задач открываются при использовании синхротронного излучения для получения спектров рентгеновского магнитного кругового и линейного дихроизма (XMCD).

**5. Эффекты от внедрения результатов проекта**

**6. Возможности коммерциализации результатов проекта**

**7. Наличие соисполнителей**

В состав ВТК наряду с сотрудниками СФУ входили сотрудники ИФ СО РАН:

1. Васильев Александр Дмитриевич
2. Великанов Дмитрий Анатольевич
3. Гребенькова Юлия Эрнестовна
4. Казак Наталья Валерьевна
5. Платунов Михаил Сергеевич
6. Юркин Глеб Юрьевич
7. Орлов Юрий Сергеевич

Руководитель работ по проекту



\_\_\_\_\_ / Н. Б. Иванова.