

Магнитные свойства монокристаллов людвицитов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$)

© Г.А. Петраковский^{*,**}, Л.Н. Безматерных^{*}, Д.А. Великанов^{*}, А.М. Воротинов^{*},
О.А. Баюков^{*,**}, М. Schneider^{***}

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,

Красноярск, Россия

*** Paul Scherrer Institut,

Villigen, Switzerland

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2008 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2009 г.)

Выращены качественные монокристаллы людвицитов Cu_2MBO_5 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$). Проведены их магнитные, резонансные и мессбауэровские исследования. Установлено, что соединения Cu_2FeBO_5 и Cu_2GaBO_5 являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 32 и 3.4 К соответственно. Предложена модель магнитной структуры данных соединений. Показано, что магнитные свойства людвицитов существенно зависят от степени распределения ионов по кристаллографическим позициям.

PACS: 75.10.-b, 75.25.+z, 75.30.-m

1. Введение

Бороферриты со структурой людвигита $\text{Me}^{2+}\text{M}^{3+}\text{BO}_5$ являются орторомбическими кристаллами с пространственной группой $Pbam$ [1]. К настоящему времени известен широкий набор как природных, так и синтетических людвицитов, в которых в качестве катионов выступают $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ и $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Al}$ [1–5].

Авторы работ [5–14] относят эти материалы к низкомерным магнетикам. Они предполагают, что магнитную структуру этих кристаллов можно представить в виде двумерных слоев, а распределение магнитоактивных катионов обуславливает разделение структуры на две слабо связанные магнитные подсистемы. Одна из подсистем заселена в основном катионами Me^{2+} , а другая — катионами M^{3+} . Основанием для этого предположения выступают экспериментально наблюдаемые особенности на температурных зависимостях восприимчивости и дифференциально-термического анализа.

Людвициты меди, изучаемые в настоящей работе, являются искаженным вследствие эффекта Яна–Теллера вариантом структуры $Pbam$ и имеют пространственную группу $P2_1/c$ [15]. Параметры кристаллических решеток: для Cu_2FeBO_5 $a = 3.108 \text{ \AA}$, $b = 12.003 \text{ \AA}$, $c = 9.459 \text{ \AA}$, $\beta = 96.66^\circ$, $z = 4$; для Cu_2GaBO_5 $a = 3.1146 \text{ \AA}$, $b = 11.921 \text{ \AA}$, $c = 9.477 \text{ \AA}$, $\beta = 97.91^\circ$, $z = 4$. В работе [16] измерены магнитные свойства Cu_2FeBO_5 . Авторы обнаружили, что подсистемы Cu и Fe упорядочиваются независимо. Нам представляется важным изучить магнитное поведение соединений Cu_2FeBO_5 и Cu_2GaBO_5 на качественных монокристаллах. Это позволит, в частности, разделить

вклады ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$) и Fe^{3+} ($S = 5/2$) в формирование магнитного состояния соединений.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости монокристаллов Cu_2FeBO_5 и Cu_2GaBO_5 , полевой зависимости намагниченности при температуре 1.8 К и мессбауэровских спектров Cu_2FeBO_5 при комнатной температуре. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что данные людвициты представляют собой антиферромагнетики с недостроенной 3D-структурой обменных взаимодействий.

2. Приготовление образцов

Монокристаллы ферробората меди Cu_2FeBO_5 выращены из раствора-расплава 51.5 wt.% ($\text{B}_2\text{O}_3 + 0.283\text{LiO}_2$) + 48.5 wt.% ($\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), в котором Cu_2FeBO_5 является высокотемпературной фазой с интервалом кристаллизации не менее 80–100°C. Его температура насыщения $T_{\text{sat}} = 905\text{--}910^\circ\text{C}$, наклон концентрационной зависимости температуры насыщения $dT_{\text{sat}}/dn = 2^\circ\text{C}/\text{wt.}\%$, ширина метастабильной зоны $\Delta T_{\text{met}} = 10\text{--}12^\circ\text{C}$.

Раствор-расплав массой 100 г был приготовлен в 100 мл платиновом тигле последовательным сплавлением при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ следующих реактивов: B_2O_3 — 52.1 г; Li_2CO_3 — 13.8 г (Li_2O — 5.6 г); CuO — 28.2 г; Fe_2O_3 — 14.1 г.

В кристаллизационной печи с неоднородным температурным полем тигель устанавливался так, чтобы при температуре 800–900°C вертикальная составляющая температурного градиента в растворе-расплаве была равна $dT_{\text{sat}}/dn = -(1\text{--}2)^\circ\text{C}/\text{cm}$. Знак минус означает, что температура при удалении от дна тигля

убывала. Для полного растворения и гомогенизации раствор-расплав выдерживали при температуре 980°C в течение 24 h. После этого в приготовленную зону раствора-расплава вводили кристаллодержатель, и раствор-расплав охлаждали со скоростью 100°C/h до температуры на $1-3^\circ\text{C}$ ниже границы метастабильности. Спонтанно зарождающиеся кристаллы затем разрачивались при плавном снижении температуры со скоростью $dT_{\text{sat}}/dt = 1-3^\circ\text{C}$ в сутки. За трое суток на кристаллодержателе выросли кристаллы Cu_2FeBO_5 в форме наклонных призм размером до $2 \times 2 \times 15$ mm. Призмы были вытянуты вдоль наименьшего параметра элементарной ячейки.

Монокристаллы Cu_2GaBO_5 были выращены по той же технологии с соответствующими компонентами шихты.

3. Магнитные измерения

Измерения магнитных свойств проведены с использованием СКВИД-магнитометра и промышленной установки PPMS. На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости намагниченности монокристалла Cu_2FeBO_5 в диапазоне температур $4.2-270$ K в поле 200 Oe для двух ориентаций образца. В области температур $T > 120$ K восприимчивость изотропна, и ее температурная зависимость следует закону Кюри-Вейсса. Асимптотическая температура Нееля $\theta_N = -384$ K, что указывает на преимущественно антиферромагнитный характер обменных взаимодействий в спиновой системе (рис. 2). Постоянная Кюри-Вейсса $C_{\text{exp}}^{-1} \approx 56$, в то время как расчетная величина

$$C_{\text{calc}}^{-1} = \{N_0\mu_B^2 [2g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1) + g_{\text{Fe}}^2 S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}} + 1)] / 3k_B M_{\text{mol}}\}^{-1}$$

для $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Fe}} = 2$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$ и $S_{\text{Fe}} = 5/2$ оказывается равной 53. Близость этих величин свидетельствует

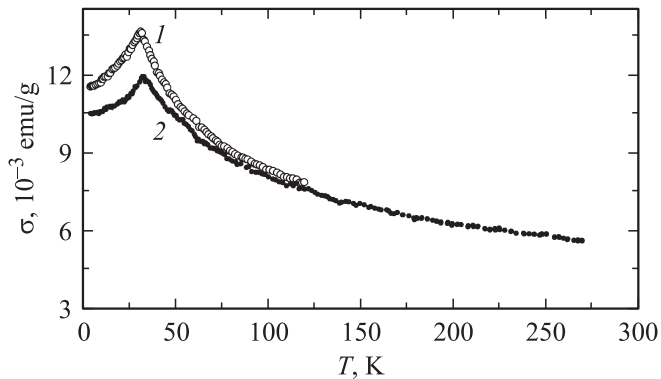


Рис. 1. Зависимость намагниченности Cu_2FeBO_5 от температуры. Поле измерения 200 Oe. 1 — поле перпендикулярно оси a , 2 — поле параллельно оси a .

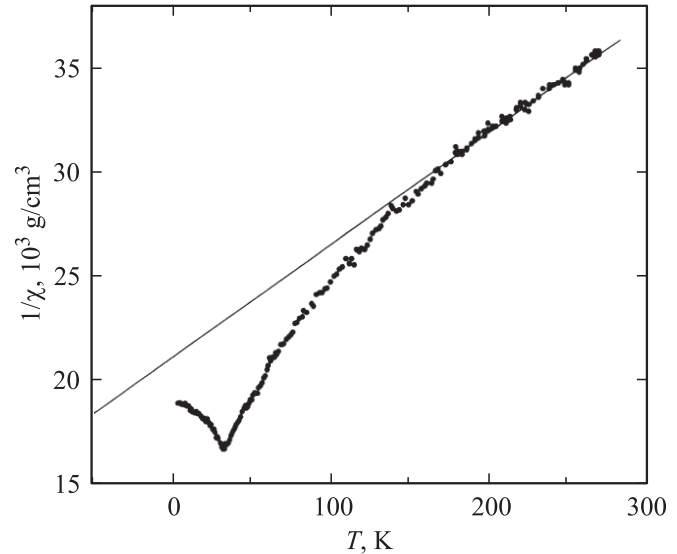


Рис. 2. Зависимость обратной восприимчивости Cu_2FeBO_5 от температуры. Поле параллельно оси a кристалла.

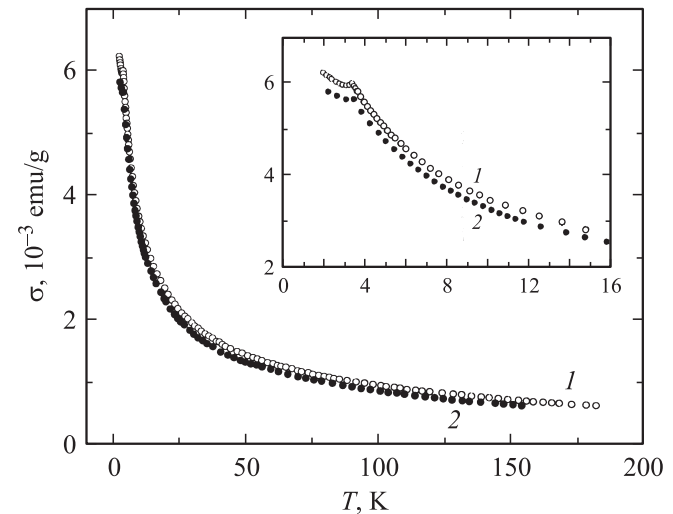


Рис. 3. Зависимость намагниченности Cu_2GaBO_5 от температуры. Поле измерения 50 Oe. 1 — поле параллельно оси a , 2 — поле перпендикулярно оси a .

о том, что магнетизм кристалла определяется действительно катионами Cu^{2+} и Fe^{3+} . При температуре $T_N = 32$ K наблюдается максимум восприимчивости, который мы идентифицируем как переход кристалла в антиферромагнитное состояние. Никаких дополнительных особенностей зависимости на рис. 1 и 2 не содержат. Наши результаты отличаются от результатов работы [16]. Различие, видимо, связано с использованием в [6] набора мелких монокристаллов с концентрационной неоднородностью, тогда как в нашем случае исследовался высококачественный монокристалл.

Температурные зависимости намагниченности монокристалла Cu_2GaBO_5 в области температур $1.8-180$ K

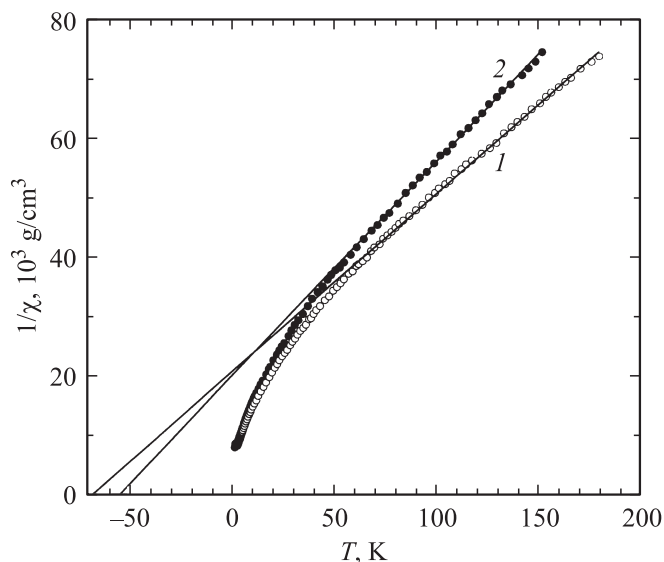


Рис. 4. Зависимость обратной восприимчивости Cu_2GaBO_5 от температуры. Обозначения те же, что на рис. 3.

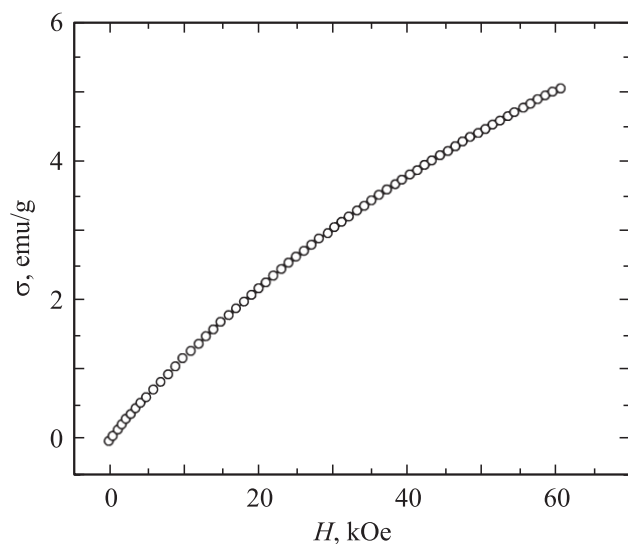


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности Cu_2GaBO_5 при температуре $T = 1.8 \text{ K}$.

для двух ориентаций магнитного поля 50 Oe показаны на рис. 3. Аномалия восприимчивости при $T_N = 3.4 \text{ K}$ соответствует переходу спиновой системы в антиферромагнитное состояние. В области температур 50–180 K магнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса с асимптотической температурой Нееля θ_N около -60 K (рис. 4). Следовательно, преобладающие обменные взаимодействия в магнитной системе ионов Cu^{2+} антиферромагнитные. Полевая зависимость намагниченности при температуре $T = 1.8 \text{ K}$ показана на рис. 5. В полях до 60 Oe магнитного насыщения не наблюдается.

4. ЭПР-измерения

Измерения электронного парамагнитного резонанса кристаллов в парамагнитной области температур 77–300 K проведены на ЭПР-спектрометре 3 см диапазона. При ориентации кристалла Cu_2GaBO_5 перпендикулярно оси a наблюдается резонанс с g -фактором около 2.173 и шириной линии поглощения ΔH_{pp} порядка 360 Oe при комнатной температуре. При понижении температуры до 77 K ширина линии и значение g -фактора монотонно уменьшаются до 320 Oe и 2.152 соответственно.

В случае кристалла Cu_2FeBO_5 при той же ориентации магнитного поля наблюдается очень широкая линия магнитного резонанса гауссовой формы с параметрами $\Delta H_{pp} = 3186 \text{ Oe}$ и $g = 1.81$, практически не зависящими от температуры вплоть до 77 K.

5. Мессбауэровские измерения

Мессбауэровские измерения проведены с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$, имеющим ширину линии на полувысоте 0.24 mm/s, и с поглотителем из порошка нитропрусида натрия. Измеренный при комнатной температуре спектр показан на рис. 6.

Расшифровка спектра осуществлена в два этапа. На первом этапе определено распределение вероятности квадрупольных расщеплений $P(QS)$, которое показано на рис. 7. Особенности на этом распределении свидетельствуют о наличии возможных неэквивалентных позиций (состояний) железа. Информация, извлекаемая из распределения вероятностей, носит качественный характер, поскольку при подгонке использовалась одна общая для группы дублетов величина изомерного сдви-

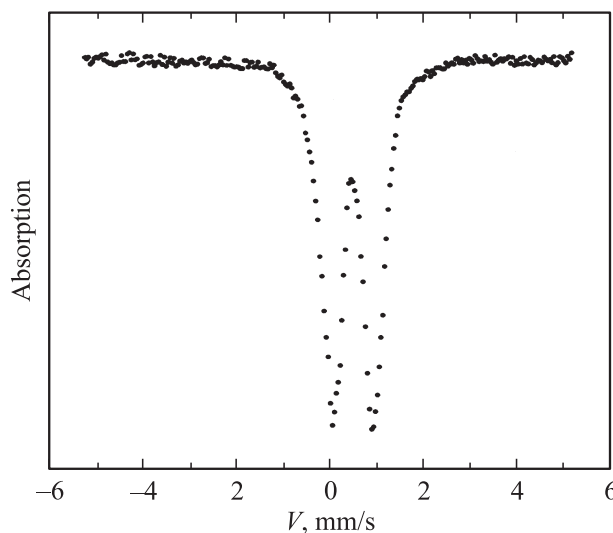


Рис. 6. Мессбауэровский спектр Cu_2FeBO_5 , измеренный при комнатной температуре.

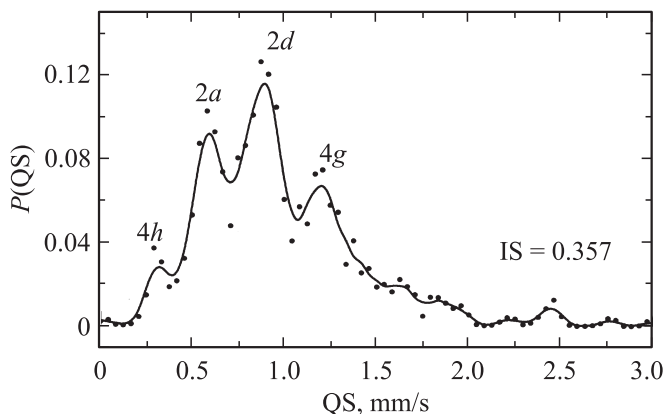


Рис. 7. Функция распределения вероятности квадрупольного расщепления для Cu_2FeBO_5 .

га. Эта информация использовалась для формирования модельного спектра.

На втором этапе модельный спектр подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора параметров сверхтонкой структуры в рамках метода наименьших квадратов и в линейном приближении. При этой подгонке уточнены параметры индивидуальных дублетов. Заселенности ложных позиций, присутствующих в функции распределения вероятности, становятся пренебрежимо малыми. Результаты двухэтапной расшифровки спектра приведены в табл. 1.

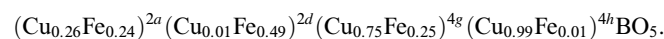
Нумерация кристаллографических подрешеток присвоена в соответствии с нумерацией катионов в работе [15]. Обозначение кристаллографических позиций дано как для орторомбических людвицитов. Как показали результаты работы [15], все кислородные октаэдры в людвиците Cu_2FeBO_5 искажены. Отнесение мессбауэровской позиции к кристаллографической позиции выполнено по степени искажения кислородного октаэдра. За степень искажения принят градиент электрического поля (ГЭП) V_{zz} , создаваемый на узле железа ближайшим координационным октаэдром ионов кислорода,

$$V_{zz} \sim \sum 2e \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3},$$

где e — заряд электрона, θ — угол между главной осью (z) тензора ГЭП и направлением на соседний анион кислорода, r — расстояние железо–кислород. В принципе для точного определения ГЭП необходимо исследовать сходимость решеточных сумм. Такие исследования, проведенные на структуре шпинели, показали, что решеточная сумма с достаточно хорошей точностью сходится к вкладу первой координационной сферы. Этому есть логичное объяснение. Для диэлектриков валентный вклад в ГЭП мал. Анионы же кислорода с большим ионным радиусом достаточно хорошо экра-

нируют вклад дальних координационных сфер. Кроме того, ошибаясь в абсолютной величине, мы надеемся на правильную оценку соотношения величин ГЭП. Результаты расчета V_{zz} представлены в табл. 1. Измеренные величины QS прямо пропорциональны величине V_{zz} , что позволяет идентифицировать наблюдаемые позиции.

Результаты мессбауэровских измерений свидетельствуют о том, что железо в разной мере входит во все четыре кристаллографические подрешетки людвигита. Значения заселенностей показаны в табл. 1 в столбце А. Для сравнения в этой же таблице даны результаты оценок по рентгеновской методике. Зная, что катионное распределение зависит от условий синтеза кристаллов и что точность мессбауэровской методики выше точности рентгеновской методики, при дальнейших расчетах мы опираемся на результаты эффекта Мессбауэра. Таким образом, исследуемый людвицит представляется следующей формулой:



В соответствии с тем, что в составе кристалла мы имеем два сорта магнитоактивных катионов, данный людвицит следует отнести к системе, имеющей восемь магнитных подрешеток. Анализ кристаллической структуры показывает, что с точки зрения косвенной обменной связи в данной структуре мы сталкиваемся с тремя типами обменных взаимодействий: это 90° -й, 120° -й и 180° -й обмены. Для оценки величин обменных взаимодействий и магнитной структуры применим простую модель косвенной связи [17]. При этом учитываем только короткие связи металл–кислород–металл ($Me-O-Me$). Длинными связями со следующими соседями типа $Me-O-Me-O-Me$ пренебрегаем. При определении заселенностей e_g -орбиталей катиона Cu^{2+} учитываем растяжение кислородного октаэдра. Анализ в рамках этой модели приводит к выводу о том, что структуру людвигита Cu_2FeBO_5 следует описывать следующими независимыми интегралами косвенного обменного

Таблица 1. Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровского спектра Cu_2FeBO_5 : IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, ± 0.01 mm/s; QS — квадрупольное расщепление, ± 0.02 mm/s; W — ширина линии поглощения на полувысоте, ± 0.02 mm/s; A — долевая заселенность позиции железом, ± 0.02 ; V_{zz} — градиент электрического поля на ионе железа

IS	QS	W	A	Позиция— подрешетка	V_{zz} , $e/\text{Å}^3$	Заселенность по [15]
0.35	0.36	0.24	0.02	4h–4	0.17	0
0.37	0.61	0.24	0.19	2a–3	0.30	0
0.36	0.88	0.32	0.39	2d–2	0.41	0.33
0.35	1.22	0.47	0.40	4g–1	0.53	0.66

катион-катионного взаимодействия:

$$J^{90}(\text{FeFe}) = -4c(8b + 3c)U_{\text{Fe}}/75 \approx -4.7 \text{ K},$$

$$J^{90}(\text{FeCu}_x) = -2c[b(U_{\text{Fe}} + U_{\text{Cu}}) - (5b/3 + c)J_{\text{Cu}}]/5 \approx 2.44 \text{ K},$$

$$J^{90}(\text{FeCu}_z) = -c[b(U_{\text{Fe}} + U_{\text{Cu}}) - (13b/3 + 2c)J_{\text{Cu}}]/5 \approx 1.13 \text{ K},$$

$$J^{90}(\text{Cu}_x\text{Cu}_x) = 4bcJ_{\text{Cu}} \approx 14.85 \text{ K},$$

$$J^{90}(\text{Cu}_z\text{Cu}_z) = 2bcJ_{\text{Cu}} \approx 7.43 \text{ K},$$

$$J^{180}(\text{FeFe}) = -4(8b^2/9 + c^2)U_{\text{Fe}} \approx -3.38 \text{ K},$$

$$J^{180}(\text{FeCu}_x) = -2[2b^2(U_{\text{Fe}} + U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}}/3)/3 - c^2J_{\text{Cu}}]/5 \approx -6.15 \text{ K},$$

$$J^{180}(\text{Cu}_x\text{Cu}_x) = -2b^2(3U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}})/3 \approx -14.5 \text{ K},$$

$$J^{120}(\text{FeFe}) = J^{180}(\text{FeFe}) \cos 60^\circ \approx -1.69 \text{ K},$$

$$J^{120}(\text{FeCu}_x) = J^{180}(\text{FeCu}_x) \cos 60^\circ \approx -3.1 \text{ K},$$

$$J^{120}(\text{FeCu}_z) = 2(8b^2/9 + c^2)J_{\text{Cu}}/5 \approx 1.7 \text{ K},$$

$$J^{120}(\text{Cu}_x\text{Cu}_x) = -2b^2(U_{\text{Cu}} - J_{\text{Cu}}) \approx -7.3 \text{ K},$$

$$J^{120}(\text{Cu}_x\text{Cu}_z) = 4b^2J_{\text{Cu}}/3 \approx 4.9 \text{ K}.$$

Здесь значки x и z при катионах Cu_x и Cu_z означают, что в направлении взаимодействия катионов лежит короткая (x) или длинная (z) ось кислородного октаэдра. Параметры электронного переноса лиганд-катион по σ -связи (b) и по π -связи (c) представляют собой квадраты коэффициентов электронного переноса, фигурирующих в выражении для антисвязывающей молекулярной орбитали лиганд-катион. Для оксидных соединений с межионными расстояниями лиганд-катион $\sim 2 \text{ \AA}$ эти параметры составляют $b = 0.02$ и $c \approx 0.01$. $J_{\text{Cu}} \approx 1.6 \text{ eV}$ — интеграл внутриатомного обмена для Cu^{2+} . Энергии электронного возбуждения лиганд-катион для оксидных соединений с плотной гексагональной упаковкой кислорода $U_{\text{Fe}} \approx 4 \text{ eV}$ и $U_{\text{Cu}} \approx 2.1 \text{ eV}$ [17].

Таблица 2. Энергии межподрешеточных обменных взаимодействий в Cu_2FeBO_5 (в К), вычисленные на основе модели косвенной связи

Подрешетка	1 \uparrow	2 \downarrow	3 \uparrow	4 \downarrow
1 \uparrow	16	-11	24.3	15
2 \downarrow	-23	16.4	0	39.4
3 \uparrow	48.6	0	15.9	-12.2
4 \downarrow	15	19.7	-6.2	7.9

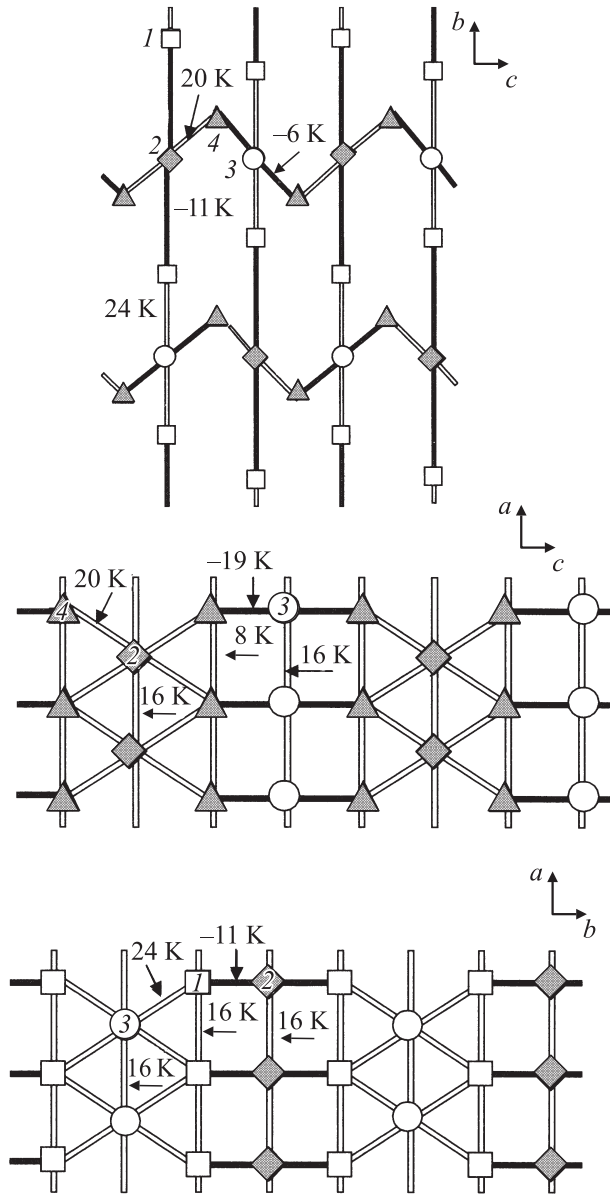


Рис. 8. Схематическое представление косвенных катион-катионных взаимодействий в решетке Cu_2FeBO_5 , действующих в плоскостях bc , ac и ab .

В принципе, зная катион-катионные обменные взаимодействия, можно оценить магнитную структуру, навязываемую кристаллической решеткой, и температуру магнитного упорядочения. Вывод формулы для температур Нееля или Кюри в случае восьмиподрешеточной системы чрезвычайно сложен. Мы воспользовались таким выражением для четырехподрешеточной системы [18], сведя число магнитных подрешеток к числу кристаллографических подрешеток. Вычисление числа магнитных связей и величин спинов проведено с учетом концентраций катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в кристаллографических подрешетках. Табл. 2 представляет матрицу вычисленных энергий межподрешеточных взаимодействий для Cu_2FeBO_5 , $E^e = 2J_{ij}S_iS_j$.

Данная система взаимодействий приводит к взаимной магнитной структуре, обозначенной стрелками при номерах подрешеток. Оказывается, что Cu_2FeBO_5 представляет собой антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N \approx 34$ К, что очень близко к экспериментальной величине 32 К. Фрустрирующим взаимодействием выступает взаимодействие между первой и четвертой подрешетками. На основе сделанных оценок можно дать схематическую картину магнитных взаимодействий, представленную на рис. 8 в плоскостях bc , ac и ab решетки людвига. На этом рисунке показаны только магнитоактивные катионы; анионы и катионы бора опущены. Светлыми и темными символами показаны катионы, имеющие противоположно направленные спины. Светлые и темные связи означают ферромагнитные и антиферромагнитные косвенные обменные связи соответственно. Фрустрирующие связи $Me1-Me4$ опущены. Из рис. 8 видно, что катионы подрешеток 1, 2 формируют плоские стенки в плоскости ab , а катионы подрешеток 2, 3 и 4 образуют зигзагообразные стенки в плоскости ac . Эти две взаимно перпендикулярные стенки объединяются в трехмерную (3D) магнитную структуру посредством катионов подрешеток 2 и 3. Таким образом, катионы 2 и 3 оказываются обменно связанными в решетке в трех измерениях, а катионы 1 и 4 — только в двух измерениях. Такая решетка в магнитном отношении называется недостроенной 3D-решеткой. Недостроенность магнитной решетки и наличие фрустрирующих взаимодействий обуславливают относительно малую величину температуры магнитного упорядочения по сравнению, например, с медным ферритом [18].

Для анализа обменных взаимодействий в Cu_2GaBO_5 нами использованы результаты работы [15] по определению распределения катионов Cu^{2+} и Ga^{3+} по подрешеточным узлам этого людвига. Согласно этим результатам, Ga^{3+} размещается лишь в двух кристаллографических подрешетках $2d$ (3) и $4h$ (4) с долевой заселенностью 0.6 и 0.7 соответственно. В этом людвиге присутствует лишь один сорт магнитных катионов, поэтому Cu_2GaBO_5 представляется четырехподрешеточным магнетиком. Учитывая концентрацию магнитоактивных катионов в подрешетках при оценке числа магнитных связей и эффективного спина подрешеток, приходим к матрице энергий межподрешеточных взаимодействий, приведенной в табл. 3. Система обменных взаимодействий в Cu_2GaBO_5 оказывается аналогичной системе взаимодействий в Cu_2FeBO_5 и должна приводить к подобной магнитной структуре. Температура Нееля, вычисленная на основе оцененных для Cu_2GaBO_5 величин взаимодействий, оказывается равной 12 К, что значительно выше экспериментальной $T_N = 3$ К. В принципе это разногласие можно отнести к несовершенству модели косвенной связи и сделанных приближений.

Еще одной причиной расхождения экспериментальной и рассчитанной температур Нееля может служить отличие катионного распределения Ga^{3+} в позициях 4g

Таблица 3. Энергии межподрешеточных обменных взаимодействий в Cu_2GaBO_5 (в К), вычисленные на основе модели косвенной связи

Подрешетка	1 ↑	2 ↓	3 ↑	4 ↓
1 ↑	3.7	-3.6	1.8	0.9
2 ↓	-7.3	7.4	0	2.0
3 ↑	3.6	0	0.2	-0.1
4 ↓	0.9	1.0	-0.05	0.06

и 2a в исследуемом нами кристалле от распределения, приведенного в работе [15]. Известно, что данный тип соединений подвержен существенному перераспределению ионов по позициям кристаллической решетки в зависимости от условий их синтеза. Выражение для T_N свидетельствует о том, что появление Ga^{3+} в позициях 4g и 2a резко уменьшает температуру Нееля.

Результаты наших исследований сильно отличаются от результатов работы [16] для Cu_2FeBO_5 . Во-первых, мы обнаружили лишь одну особенность на температурной зависимости магнитной восприимчивости при 32 К против трех в [16]: при 20, 38 и 63 К. Во-вторых, измеренная нами асимптотическая температура Нееля $\theta_N = -384$ К в отличие от [16] (-178 К). Причину разногласия мы видим в возможной концентрационной неоднородности катионного распределения в кристаллах, использованных для магнитных измерений [6].

6. Заключение

Магнитные измерения и анализ обменных взаимодействий свидетельствуют о том, что людвициты Cu_2FeBO_5 и Cu_2GaBO_5 являются антиферромагнетиками с температурами Нееля 32 и 3 К соответственно. Недостроенность 3D-магнитной структуры и наличие фрустрирующих взаимодействий обуславливают относительно низкую температуру магнитного упорядочения. Сделано предположение о существенной зависимости магнитных свойств данного типа соединений от степени распределения катионов по кристаллографическим позициям.

Список литературы

- [1] E.F. Bertaut. Acta Cryst. **3**, 473 (1950).
- [2] Y. Takeuchi, T. Watanabe, T. Ito. Acta Cryst. **3**, 98 (1950).
- [3] R. Norrestam, K. Nielsen, I. Sotofte, N. Thorup. Z. Kristallographie **189**, 33 (1989).
- [4] J.A. Hriljac, R.D. Brown, A.K. Cheetham, L.C. Satec. J. Solid State Chem. **84**, 289 (1990).
- [5] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, A. Sulpice. J.-L. Tholence, J.L. Siqueira, L.I. Zawislak, J.B.M. da Gunha, C.A. dos Santos. Phys. Rev. B **58**, 1, 287 (1998).
- [6] H. Neuendorf, W. Gunßer. J. Magn. Magn. Mater. **173**, 117 (1997).

- [7] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, E.M. Baggio-Saitovitch. *Physica B* **281–282**, 694 (2000).
- [8] M.A. Continentino, B. Boechart, R.B. Guimataes, J.C. Fernandes, L. Chivelder. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 427 (2001).
- [9] R.B. Guimaraes, M. Mir, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, H.A. Borges, G. Cernicchiaro, M.B. Fontes, D.R.S. Candela, E. Baggio-Saitovitch. *Phys. Rev. B* **60**, 9, 6617 (1999).
- [10] M. Mir, R.B. Guimaraes, J.C. Fernandes, M.A. Continentino, A.C. Doriguetto, Y.P. Mascarenhas, J. Ellena, E.E. Castellano, R.S. Freitas, L. Chivelder. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 14, 147201-1 (2001).
- [11] M. Matos, E.V. Anda, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes. *J. Mol. Struct.* **539**, 181 (2001).
- [12] J.A. Larrea, D.R. Sanchez, E.M. Baggio-Saitovitch, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, F.J. Litterst. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 12079 (2001).
- [13] R.B. Guimaraes, M. Mir, M.A. Continentino, J.C. Fernandes, M.B. Fontes, E.S. Yague, E.M. Baggio-Saitovitch, A.M. Moreira, N.L. Speziali. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1983 (2001).
- [14] J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, M.A. Continentino, L. Ghivelder, R.S. Freitas. *Phys. Rev. B* **61**, 2, R 850 (2000).
- [15] J. Schaefer, K. Bluhm. *Z. Anorg. Allgem. Chemn.* **621**, 571 (1995).
- [16] M.A. Continentino, J.C. Fernandes, R.B. Guimaraes, H.A. Borges, A. Sulpice, J.-L. Tholence, J.L. Siqueira, J.B.M. da Gunha, C.A. dos Santos. *Eur. Phys. J. B* **9**, 613 (1999).
- [17] O. Bajukov, A. Savitskii. *Phys. Status Colidi B* **155**, 2, 249 (1989).
- [18] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.