

Влияние замещения ионов никеля ионами кобальта на градиент электрического поля в $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{B}_2\text{O}_6$

© М.С. Павловский, С.Н. Софонова

Институт физики им. Л.В. Киренского — обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра „Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“, Красноярск, Россия

E-mail: ssn@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2025 г.

В окончательной редакции 9 ноября 2025 г.

Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

С помощью программного пакета VASP проведены расчеты главных компонент тензора градиента электрического поля для ионов никеля и кобальта в кристаллах $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$. Сравнение параметров градиента электрического поля на ионах Ni и Co в каждом кристалле, полученных с использованием экспериментальных и теоретических структурных данных, позволяет предположить, что в $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ происходит замещение в кристаллографической позиции 2a ионов кобальта ионами никеля, а в $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ происходит замещение в кристаллографической позиции 2a ионов никеля ионами кобальта.

Ключевые слова: котоиты, катионное упорядочение, расчеты *ab initio*.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62131.270-25

1. Введение

Твердый раствор замещения образуется в том случае, когда размеры, валентности и электроотрицательности замещаемого и замещающего атома находятся в определенных соотношениях [1]. В разупорядоченных твердых растворах замещающий и замещаемый атомы равномерно распределены по образцу [2]. Однако в том случае, если в соединении существует несколько неэквивалентных кристаллографических позиций, смешение атомов в разных кристаллографических позициях может быть неравномерным. Так, например, в структуре людвигита существуют четыре кристаллографические позиции, которые занимают металлические ионы, и, в зависимости от состава, может быть как полностью катионно-упорядоченное соединение [3,4], так и разупорядоченное [5–8], причем в некоторых составах в каждой позиции присутствуют два типа атомов, но с разной вероятностью, что значительно влияет на свойства [4].

Соединения $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{B}_2\text{O}_6$ являются прекрасными кандидатами для образования твердых растворов замещения во всем диапазоне концентраций, поскольку существуют два крайних изоструктурных соединения: $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$; кроме этого, атомы никеля и кобальта соседствуют в периодической таблице Менделеева, оба иона входят в состав в двухвалентном состоянии и имеют практически одинаковый ионный радиус. Однако в структуре котоита, в которой реализуются соединения $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{B}_2\text{O}_6$, металлические ионы занимают две кристаллографические позиции: 2a и 4f (рис. 1), и встает вопрос о распределении ионов никеля

и кобальта по кристаллографическим позициям при различных концентрациях ($0 < x < 3$).

Во многих случаях метод рентгеновской дифракции позволяет определить степень заселенности каждой позиции разными атомами, однако для соединений, в состав которых входят атомы, соседствующие в периодической таблице Менделеева, метод дифракции нейтронов становится практически единственным методом, с помощью которого можно исследовать распределение

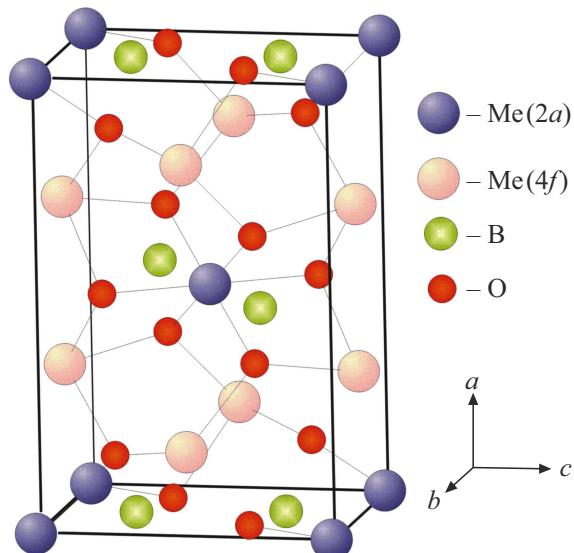


Рис. 1. Структура котоита. Темно-фиолетовыми и светло-розовыми окружностями обозначены позиции атомов переходных металлов 2a и 4f.

атомов по позициям и обнаружить сверхструктурное упорядочение [9]. Однако метод дифракции нейтронов не относится к широкодоступным и имеет ряд ограничений (например, для соединений, содержащих изотоп ^{10}B из-за его высокого поглощения).

Развитие методов расчета физических свойств соединений *ab initio* позволяет описывать физические свойства соединений, а в ряде случаев даже предсказывать их [10]. Как было показано недавно, замещение ионов железа ян-тэллеровскими ионами Mn^{3+} в кристаллах $\text{HoFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ приводит к сильному повышению температуры спин-переориентационного перехода [11]. Изменения углов и расстояний в кислородных октаэдрах $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ играют важную роль, приводя к изменению градиента электрического поля (ГЭП) и баланса обменных констант в 3d-подсистеме [11,12], что может свидетельствовать о влиянии искажений кислородного октаэдра на магнитные свойства ортоферрита. Градиент электрического поля очень чувствителен к химическим и структурным изменениям. Изменения градиента электрического поля при катионном замещении могут позволить смоделировать предпочтительное распределение ионов переходных металлов по кристаллографическим позициям в твердых растворах.

В качестве объектов исследования в работе выбраны соединения $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ со структурой котоита, в которой металлические ионы занимают две неэквивалентные позиции. Для соединений $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ вопрос о распределении металлических ионов по позициям остается открытым. В работе [13] были исследованы спектры диффузного рассеяния соединений $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$, определены параметры Рака (Racah); сравнение параметров Рака для соединений $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ показало, что ионы никеля предпочитают занимать кристаллографическую позицию 4f [13]. Однако этот метод не является прямым методом для определения распределения ионов по кристаллическим позициям. В работе [14] было показано, что распределение металлических ионов по позициям оказывает значительное влияние на основное магнитное состояние в соединениях $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$.

В настоящей работе мы изучаем влияние замещения ионов никеля на ионы кобальта на ГЭП в кристаллах $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ в рамках расчетов *ab initio*.

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционных функционалов Пердью–Бурка–Эрнцерхова (Perdew–Burke–Ernzerhof) с обобщенной градиентной аппроксимацией (PBE-GGA), реализованных в пакете VASP [15,16]. Число плоских волн ограничивалось

энергией 400 eV. Сетка Монхорста–Пака (Monkhorst-Pack) [17] выбиралась равной $7 \times 5 \times 9$. В расчете был использован метод GGA + U в приближении Дударева [18], при котором параметр U для ионов кобальта и никеля выбирался 4 eV. Конфигурация валентных электронов для ионов Co — $3\text{d}^84\text{s}^1$, Ni: $3\text{d}^94\text{s}^1$, B — $2\text{s}^22\text{p}^1$ и ионов O — $2\text{s}^22\text{p}^4$. Величины компонент тензора градиента электрического поля вычислялись по методике описанной в работах [19] и реализованной в пакете VASP.

3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе были проведены теоретические расчеты *ab initio* тензоров ГЭП для ионов кобальта и никеля в соединениях $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$. Кристаллическая структура исследуемых соединений подобна структуре природного минерала котоита и описывается пространственной группой симметрии Pnmn ромбической сингонии; элементарная ячейка содержит две формулярные единицы ($Z = 2$) (рис. 1). Ионы кобальта и/или никеля занимают в элементарной ячейке две неэквивалентные позиции 2a и 4f (позиции Вайкова). Предполагается, что в соединениях $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ ионы кобальта и никеля распределяются по неэквивалентным позициям следующим образом: четыре иона кобальта в позиции 4f и два иона никеля в позиции 2a для $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$, четыре иона никеля в позиции 4f и два иона кобальта в позиции 2a для $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ (рис. 2). Однако можно ожидать и „подмешивания“ одних ионов другими в обеих позициях, так как ионы никеля и кобальта имеют одинаковую валентность и близкие ионные радиусы.

Ионы никеля и кобальта в изоструктурных соединениях будут иметь некоторые отличия в формах ближайшего окружения. И здесь, как нам кажется, уместно сравнивать ГЭП на этих ионах. Величины компонент тензора

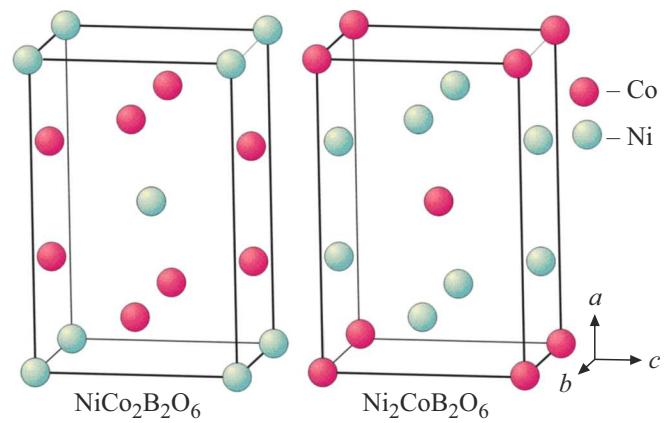


Рис. 2. Распределение ионов кобальта (темно-красные круги) и никеля (светло-зеленые круги) по неэквивалентным кристаллографическим позициям 2a и 4f в соединениях $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$.

Таблица 1. Параметры решетки и координаты атомов исследуемых соединений, вычисленные в настоящей работе и полученные экспериментально в работах [13,21]

		$\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$		$\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$		$\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$		$\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$	
Параметры решетки									
		эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
a , Å		5.462	5.4011	5.4582	5.4026	5.4314	5.3677	5.396	5.3404
b , Å		8.436	8.3995	8.4269	8.4139	8.3789	8.2395	8.297	8.2561
c , Å		4.529	4.5347	4.5149	4.4742	4.4917	4.4924	4.459	4.4495
Атом	Позиция	Относительные координаты атомов							
		эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
Co/Ni	2a	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0	0; 0; 0
Co/Ni	4f	0.5 0.8136 0	0.5 0.8125 0	0.5 0.8144 0	0.5 0.8170 0	0.5 0.8152 0	0.5 0.8163 0	0.5 0.81572 0	0.5 0.81658 0
B	4g	0.2446 0.5 0.0417	0.2435 0.5 0.0442	0.2457 0.5 0.0439	0.2487 0.5 0.0445	0.2457 0.5 0.0432	0.2426 0.5 0.0412	0.2449 0.5 0.0439	0.2450 0.5 0.0441
O1	4g	0.1807 0.5 0.7480	0.1801 0.5 0.7504	0.1788 0.5 0.7483	0.1780 0.5 0.7490	0.1771 0.5 0.7475	0.1742 0.5 0.7449	0.1757 0.5 0.7489	0.1738 0.5 0.7466
O2	8h	0.2928 0.6385 0.1975	0.2925 0.6396 0.2010	0.2956 0.6390 0.1996	0.3004 0.6393 0.2023	0.2975 0.6396 0.2013	0.2944 0.6425 0.1977	0.2989 0.6399 0.2012	0.2994 0.6417 0.2034

ГЭП и направления соответствующих им собственных векторов очень чувствительны к малым искажениям формы ближайшего окружения рассматриваемого иона.

Ранее нами была опробована методика расчета ГЭП в работе [20], где исследовалось влияние концентрации примесного иона марганца на структурные и магнитные свойства в кристалле ортоферрита гольмия.

В настоящей работе для каждого исследуемого соединения использовалось два набора параметров решетки и координат атомов. Первый — экспериментальный, полученный с помощью рентгеноструктурного анализа, проведенного в работах [13,21]. Второй — теоретический, полученный в настоящей работе путем минимизации полной энергии кристалла при варьировании структурных параметров.

Расчеты ГЭП проводились с использованием экспериментальных и теоретических структурных данных и сравнивались между собой для каждого соединения. Таким образом мы получали информацию о структурных отличиях экспериментальных и теоретических данных для конкретного соединения.

В рамках метода функционала электронной плотности были произведены расчеты минимума полной энергии при варьировании параметров решетки и свободных координат атомов для соединений $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$. Полученные равновесные структурные параметры приведены в табл. 1.

Для сравнения приведены экспериментальные данные [13,21]. Можно видеть хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Отклонение в параметрах решетки не превысило 2 %.

Для исследуемых соединений с использованием теоретических и экспериментальных структурных данных были произведены расчеты величин компонент диагонализованных тензоров градиента электрического поля V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} ($|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$), параметра асимметрии поля η ($\eta = |V_{xx} - V_{yy}| / |V_{zz}|$) и координат собственных векторов \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} , соответствующих главным компонентам тензора ГЭП. Результаты приведены в табл. 2, вектора изображены на рис. 3.

Табл. 2 демонстрирует хорошее согласие значений главных компонент тензора ГЭП и параметров асимметрии, полученных с использованием теоретических и экспериментальных структурных данных для $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. На рис. 3, *a–d* можно видеть, что направления собственных векторов, соответствующих главным компонентам тензора ГЭП, практически полностью совпадают. Это говорит о том, что хорошо согласуются между собой теоретические и экспериментальные параметры решетки и координаты атомов (это также можно видеть в табл. 1), и, главное, имеют хорошую схожесть между собой формы ближайшего окружения ионов кобальта в экспериментальной и теоретической структурах данного соединения. Аналогичную ситуацию можно наблюдать в

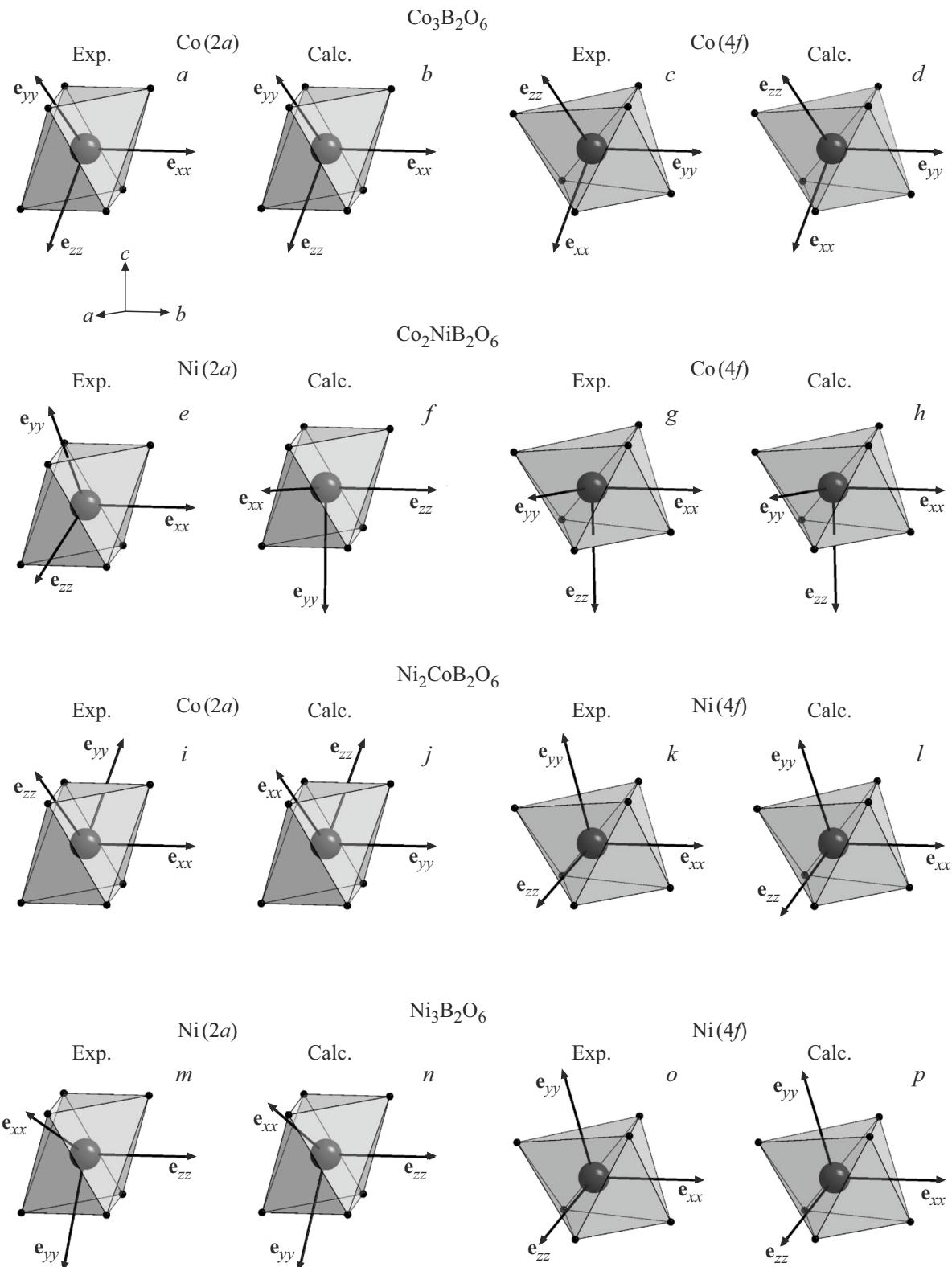


Рис. 3. Собственные векторы \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} , соответствующие главным компонентам тензора ГЭП для ионов никеля и кобальта в исследуемых соединениях.

Таблица 2. Главные компоненты тензора ГЭП и параметра асимметрии, полученные с использованием вычисленных в настоящей работе параметров решетки (верхняя строка в ячейке) и установленных экспериментально в работах [13,21] (нижняя строка в ячейке)

	V_{xx} , V/Å ²	V_{yy} , V/Å ²	V_{zz} , V/Å ²	η
$\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$				
Co (2a)	-59.823	-56.524	116.347	0.028
	-60.167	-52.961	113.128	0.064
Co (4f)	-88.800	-13.122	101.922	0.743
	-91.666	-8.466	100.132	0.831
$\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$				
Ni (2a)	-10.493	-1.177	11.670	0.798
	-10.315	-3.560	13.875	0.487
Co (4f)	-70.854	-40.807	111.661	0.269
	-66.804	-41.440	108.243	0.234
$\text{CoNi}_2\text{B}_2\text{O}_6$				
Co (2a)	-61.990	-56.740	118.730	0.044
	-175.366	-91.015	266.381	0.317
Ni (4f)	-24.434	-4.300	28.733	0.701
	-21.661	-4.066	25.727	0.684
$\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$				
Ni (2a)	-12.619	-0.080	12.699	0.987
	-13.050	-1.288	14.338	0.820
Ni (4f)	-23.436	-4.012	27.448	0.708
	-24.009	-4.711	28.720	0.672

табл. 2 и на рис. 3, *m*–*p* для соединения $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что используемая в настоящей работе методика теоретического расчета очень хорошо описывает структурные свойства исследуемых соединений.

Также в табл. 2 и на рис. 3 можно видеть, что значения компонент тензора ГЭП и направления соответствующих векторов, а также значения фактора асимметрии для иона кобальта в $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ значительно отличаются от таковых для иона никеля в $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Это говорит о том, что, несмотря на одинаковый структурный тип соединений $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, ионы кобальта и никеля формируют вокруг себя ближайшее окружение одинаковой симметрии, но разной формы.

Из расчетов, полученных с использованием теоретических структурных параметров, можно видеть следующее. В соединениях $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ для иона никеля в кристаллографической позиции 4f параметры ГЭП (V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} , \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} , η) имеют близкие значения (рис. 3, *l* и *p*, табл. 2). В $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ для иона кобальта в кристаллографической позиции 2a имеют близкие значения главные компоненты тензора ГЭП и фактора асимметрии (табл. 2). Можно видеть

отличие в направлении собственных векторов, соответствующих главным компонентам тензора ГЭП (рис. 3, *b* и *j*). Однако мы можем получить расположение векторов в пространстве для иона кобальта в $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$, как для иона кобальта в позиции 2a в $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Для этого в соединении $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ для иона кобальта необходимо поменять местами компоненты тензора ГЭП V_{xx} и V_{yy} и соответствующие им вектора \mathbf{e}_{xx} и \mathbf{e}_{yy} , а также переобозначить их: $V_{xx} \rightarrow V_{yy}$ и $V_{yy} \rightarrow V_{xx}$, $\mathbf{e}_{xx} \rightarrow \mathbf{e}_{yy}$ и $\mathbf{e}_{yy} \rightarrow \mathbf{e}_{xx}$. Такую процедуру можно провести, так как компоненты тензора принято обозначать по порядку возрастания величины следующим образом: $V_{zz} > V_{xx} > V_{yy}$, а в нашем случае значения компонент V_{xx} и V_{yy} достаточно близки между собой. Чтобы тройка собственных векторов была правой, необходимо поменять направление вектора \mathbf{e}_{zz} на обратное. По рис. 3 и табл. 2 можно заметить существенные отличия параметров ГЭП для ионов никеля в кристаллографической позиции 2a и ионов кобальта в позиции 4f в соединении $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ по сравнению с параметрами ГЭП этих ионов в исходных $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ионы никеля и кобальта сохраняют форму ближайшего окружения в одном соединении ($\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$) такой же, как и в исходных составах ($\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$), только в кристаллографических позициях 4f и 2a соответственно.

Проведем сравнение полученных результатов для экспериментальной и теоретической структур соединений $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$. В $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ для иона кобальта в позиции 4f имеет место очень хорошее согласие параметров ГЭП, полученных с использованием экспериментальных и теоретических структурных данных (рис. 3, *g* и *h*, табл. 2). Аналогичная ситуация наблюдается и для иона никеля в кристаллографической позиции 4f в соединении $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ (рис. 3, *k* и *l*, табл. 2). Главные отличия можно видеть в соединении $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ для иона кобальта в кристаллографической позиции 2a. Величины главных компонент тензора ГЭП V_{xx} и V_{zz} , вычисленные с использованием экспериментальных структурных данных, более чем в два раза превосходят величины V_{xx} и V_{zz} , вычисленные с использованием теоретических структурных параметров (табл. 2). Значения параметров асимметрии также существенно отличаются. На рис. 3, *i* и *j* заметно несоответствие в направлениях собственных векторов \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} , полученных для экспериментальной и теоретической структур соединения $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$. В $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ для иона никеля в позиции 2a величина компоненты тензора ГЭП V_{yy} , полученная для экспериментальной структуры, в три раза превышает таковую, вычисленную для теоретической структуры (табл. 2). Это, в свою очередь, приводит к значительному различию факторов асимметрии. Несоответствие направлений векторов \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} , отвечающих главным компонентам тензора ГЭП для иона никеля в позиции 2a, полученных для экспериментальной и теоретической структур соединения $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$, можно видеть на рис. 3, *e* и *f*.

Учитывая хорошее согласие параметров ГЭП, вычисленных с использованием экспериментальных и теоретических структурных параметров, для ионов кобальта и никеля в $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, а также для ионов кобальта и никеля, находящихся в кристаллографической позиции 4f в соединениях $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$

соответственно, можно сделать следующий вывод. Установленные в настоящей работе отличия параметров ГЭП, полученных с использованием экспериментальных и теоретических структурных параметров для ионов кобальта и никеля, находящихся в кристаллографической позиции 2a в соединениях $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$, говорят о том, что заполнение позиции 2a только ионами никеля в $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и только ионами кобальта в $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ не соответствует экспериментальной кристаллической структуре исследуемых соединений. По всей видимости, в соединении $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ происходит замещение в кристаллографической позиции 2a ионов кобальта ионами никеля. Концентрацию никеля в данной позиции в рамках данной работы установить не представляется возможным. Химическую формулу данного образца можно записать как $\text{Ni}_{2+\Delta}\text{Co}_{1-\Delta}\text{B}_2\text{O}_6$, где Δ — концентрация никеля в позиции 2a. Аналогичным образом мы можем предположить, что в соединении $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ происходит замещение в кристаллографической позиции 2a ионов никеля ионами кобальта, и химическую формулу в данном случае можно записать $\text{Co}_{2+\Delta}\text{Ni}_{1-\Delta}\text{B}_2\text{O}_6$, где Δ — концентрация кобальта в кристаллографической позиции 2a.

4. Заключение

Проведены расчеты главных компонент тензора градиента электрического поля V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} , координат соответствующих собственных векторов \mathbf{e}_{xx} , \mathbf{e}_{yy} , \mathbf{e}_{zz} и параметра асимметрии поля η ($\eta = |V_{xx} - V_{yy}| / |V_{zz}|$) для ионов никеля и кобальта в соединениях $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ с использованием параметров решетки и координат атомов, вычисленных в настоящей работе и полученных экспериментально в работах [13,21]. Прямое сравнение параметров ГЭП, полученных с использованием экспериментальных и теоретических структурных данных, на соответствующих ионах в каждом кристалле, позволяет предположить, что в $\text{Ni}_2\text{CoB}_2\text{O}_6$ происходит замещение ионов кобальта в кристаллографической позиции 2a ионами никеля. Аналогичным образом, в $\text{Co}_2\text{NiB}_2\text{O}_6$ происходит замещение ионов никеля в кристаллографической позиции 2a ионами кобальта, что согласуется с экспериментальными данными [13].

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда

поддержки научной и научно-технической деятельности, проект № 23-12-20012 (<https://rscf.ru/project/23-12-20012/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В. Юм-Розери. Введение в физическое материаловедение. Металлургия, М. (1965). 203 с. [W. Hume-Rothery. Elements of Structural Metallurgy. Institute of Metals, London (1961).]
- [2] Б.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 251 с.
- [3] K. Bluhm, H. Müller-Buschbaum. Z. anorg. allg. Chemie 582, 1, 15 (1990).
- [4] D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. Guimarães, J.C. Fernandes, E.P. Oliveira, R.E. Santelli, J. Ellena, G.G. Eslava, L. Ghivelder. Phys. Rev. B **79**, 13, 134437 (2009).
- [5] J.A. Hriljac, R.D. Brown, A.K. Cheetham, L.C. Satek. J. Solid State Chem. **84**, 2, 289 (1990).
- [6] D.A. Perkins, J.P. Attfield. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **4**, 229 (1991).
- [7] R. Norrestam, M. Kritikos, K. Nielsen, I. Søtofte, N. Thorup. J. Solid State Chem. **111**, 2, 217 (1994).
- [8] С.Н. Софонова, А.В. Чернышев, А.Д. Васильев, А.В. Шабанов. ФТТ **66**, 10, 1736 (2024).
- [9] M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Muñoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova. Appl. Phys. Lett. **100**, 25, 251907 (2012).
- [10] П.А. Агзамова, С.В. Стрельцов. ФТТ **64**, 1, 144 (2022). [P.A. Agzamova, S.V. Streltsov. Phys. Solid State **64**, 1, 140, (2022).]
- [11] К.А. Шайхутдинов, С.А. Скоробогатов, Ю.В. Князев, Т.Н. Камкова, А.Д. Васильев, С.В. Семенов, М.С. Павловский, А.А. Красиков. ЖЭТФ **165**, 5, 685 (2024).
- [12] G. Kotnana, V.R. Reddy, S.N. Jammalamadaka. J. Magn. Magn. Mater. **429**, 353 (2017).
- [13] S. Sofronova, E. Moshkina, A. Chernyshev, A. Vasiliev, N.G. Maximov, A. Aleksandrovsky, T. Andryushchenko, A. Shabanova. CrystEngComm **26**, 19, 2536 (2024).
- [14] S.N. Sofronova, D.A. Velikanov, E.M. Moshkina, A.V. Chernyshev. Bull. RAS: Phys. **88**, Suppl. 1, S47 (2024).
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11169 (1996).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [17] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [18] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, 3, 1505 (1998).
- [19] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz. Phys. Rev. B **57**, 23, 14690 (1998).
- [20] Y.V. Knyazev, M.S. Pavlovskii, T.D. Balaev, S.V. Semenov, S.A. Skorobogatov, A.E. Sokolov, D.M. Gokfeld, K.A. Shaykhutdinov. Crystals **14**, 12, 1025 (2024).
- [21] H. Effenberger, F. Pertlik. Z. Kristallogr. — Cryst. Mater. **166**, 1–4, 129 (1984).

Редактор Е.В. Толстякова