На правах рукописи

Mm/-

Михашенок Наталья Владимировна

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТОВ МАРГАНЦА MnGeO₃ и Mn₂GeO₄

01.04.11 – Физика магнитных явлений

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, доцент
	Волков Никита Валентинович
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, доцент, вед.н.с.
	Федерального государственного бюджетного учреждения
	науки «Казанский физико-технический институт им. Е.К.
	Завойского» Казанского научного центра Российской
	академии наук
	Еремина Рушана Михайловна;
	доктор физико-математических наук, профессор
	Федерального государственного автономного
	образовательного учреждения высшего образования
	«Национальный исследовательский Томский
	государственный университет»
	Найден Евгений Петрович
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное
	учреждение высшего профессионального образования
	"Московский государственный университет имени М. В.

Ломоносова"

Защита состоится «25» декабря 2014 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН.

С диссертацией можно ознакомится в библиотеке Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН..

Автореферат разослан

«10» ноября 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор физико-математических наук

M

Втюрин А. Н.

2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность: Богатейшая природная кладовая минералов с разнообразными и интересными 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.

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 проведение измерений на монокристаллах позволяет выявить достаточно большое количество надежных физических величин. Примерами магнитных материалов, исследуемых и нашедших широкое практическое применение, являются, например, гематит, магнетит, людвигиты, хантиты, варвикиты.

Создать рукотворные аналоги силикатных минералов, интересных в магнитном отношении, 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 окислительнопроцессам. Одним способов облегчить восстановительным ИЗ технологический процесс является замещение оксида кремний SiO₂, как компоненты состава, более легкоплавким оксидом германия GeO₂. 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 AMSi₂O₆ (диопсид, геденбергит, йохансенит) в настоящее время исследуются как мультифорроичные

материалы изоморфные соединения $AMGe_2O_6$ (A=K, Na, Li, M=Fe²⁺, Mn²⁺) [1-3].

Важную составляющую интереса, побудившего начать поиск условий или неисследованных в магнитном выращивания новых отношении монокристаллов, представляют соединения, позволяющие после изучения их структуры, априори 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 MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ у разных авторов противоречивы и малоинформативны. Данные о магнитных и других измерений на монокристаллах отсутствуют.

2. Так как в отличие от силикатных аналогов выбранные соединения MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ обладают более низкими температурами плавления, можно применить метод спонтанной кристаллизации из растворрасплава для выращивания монокристаллов этих соединений

Вышесказанное помогло поставить и сформулировать цель данной работы.

Цель работы. Выращивание и комплексное исследование магнитных свойств монокристаллов марганцевых германатов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄.

Для осуществления поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- Вырастить монокристаллы MnGeO₃ и Mn₂GeO₄. Для этого необходимо найти оптимальный способ для роста качественных монокристаллов этих соединений.
- Провести необходимые измерения магнитных свойств в широком диапазоне температур и магнитных полей полученных монокристаллов.

- Выяснить причины расхождения данных о температуре магнитного фазового перехода для поликристаллических образцов MnGeO₃, полученных разными авторами.
- 4. Изучить статические магнитные свойства монокристаллов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄, 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 MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ методом спонтанной кристаллизации из растворрасплава 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 Mn₂GeO₄ предложено и доказано существование в этом соединении двух магнитных подсистем.

Научная и 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 MnGeO₃ и Mn₂GeO₄, 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 MnGeO₃ и Mn₂GeO₄. Научную значимость представляет установленное наличие двух магнитных подсистем, что позволило объяснить сложную магнитную фазовую Mn₂GeO₄. Экспериментальные данные, полученные в диаграмму ДЛЯ диссертации, могут быть использованы как справочный достоверный материал, характеризующий магнитные и термодинамические свойства германатов. Рекомендации монокристаллов марганцевых 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.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием образцов, обоснованностью качественных использованных В работе надежных экспериментальных исследования магнитных, методик образцов термодинамических характеристик резонансных И (монокристаллическая рентгеновская дифракция, вибрационная и SQUIDмагнитометрия и т.д.), воспроизводимостью результатов на нескольких образцах, как из одного, так и из разных технологических опытов и согласованностью результатов, полученных различными методами.

Положения, выносимые на защиту:

- Технология выращивания монокристаллов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава;
- Результаты исследования кристаллической структуры монокристаллов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄;
- 3. Результаты исследования магнитных, резонансных и термодинамических свойств монокристаллов MnGeO₃и Mn₂GeO₄

Апробация работы: Основные результаты работы были представлены и обсуждены 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 Simposium "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.), Международный симпозиум по магнетизму «ICM 2012» (г. Пусан, Корея, 2012 г.), Московский международный симпозиум по магнетизму «ICM 2012» по магнетизму «MISM-2014» (г. Москва, 2014 г.).

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, их них 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 публикации в сборниках трудов и конференций и 7 тезисов докладов на международных конференциях

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обосновывается актуальность выбранной диссертационной темы исследования, сформулированы цели и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе изложен краткий литературный обзор работ по исследованию структурных и магнитных свойств выбранных соединений и изоморфных им аналогов. Описана кристаллическая структура минералов пироксена и оливина. Выявлено несоответствие магнитных характеристик, приведенных разными авторами для поликристаллических образцов. Сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведена технология выращивания монокристаллов марганцевых германатов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ методом спонтанной кристаллизации из расвора-расплава. Дано описание условий для роста качественных монокристаллов MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ подходящих размеров для исследования их физических свойств.

Третья глава посвящена исследованию структурных и магнитных свойств монокристаллов MnGeO₃. Было определено, что MnGeO₃ обладает структурой пироксена. Кристаллографические данные хорошо согласуются с данными, опубликованными В литературе [4-8] И данными для поликристаллических образцов, выращенных в рамках данной работы. Исследования магнитных свойств монокристаллов MnGeO₃ установили, что это соединение упорядочивается антиферромагнитно ниже T_N = 36 К. Температурная зависимость статической молярной восприимчивости χ(T) и обратной ей величины $\chi^{-1}(T)$ для трех ромбических направлений кристалла a, b и c, измеренная в H = 1 kOe, показана на рисунке 1. Начиная с T_N = 36 K $\chi_{\mathbf{a}}(T) \rightarrow 0$ при T $\rightarrow 0$. Такое поведение восприимчивости $\chi_{\mathbf{a}}(T)$ ниже T_N свидетельствует о том, что вдоль а оси направлен спонтанный вектор антиферромагнетизма L, т.е. восприимчивость χ_a (T) = $\chi_{a\parallel}$ – продольная. Восприимчивости вдоль *b* и *c* осей, $\chi_{b^{\perp}}$ и $\chi_{c^{\perp}}$ – поперечные.



Рисунок 1 – Температурная зависимость молярной восприимчивости χ (T) левая шкала и обратной ей величины $\chi^{-1}(T)$ - правая шкала для трех ромбических осей кристалла а. b И c. измеренная в поле Н = 1kOe.

Проведенные магнитные измерения монокристаллического образца MnGeO₃ показали значительные несоответствия магнитных характеристик поликристаллических материалов, приведенных В литературных ДЛЯ источниках [7, 8]. Оказалось, что значение температуры магнитного фазового перехода T_N для монокристаллического образца MnGeO₃ много больше, чем значения T_N, приведенные в работах [7, 8] для поликристаллических образцов. Чтобы понять такое различие, было решено синтезировать поликристаллические образцы MnGeO₃ по технологии, приведенной в работе Sawaoka и др. [7]. На рисунке 2 приведена температурная зависимость намагниченности для синтезированного образца. Видно, что температура магнитного фазового перехода T_N=18 К значительно ниже по сравнению с T_N для монокристалла.

Поликристаллические образцы получены методом твердофазной реакции в кварцевых ампулах. Возникло предположение о возможном загрязнении поликристаллических образцов примесями кремния. Поэтому было решено вырастить монокристаллы $MnGe_{1-x}Si_xO_3$, замещая германий кремнием введением в раствор-расплав SiO_2 . Состав монокристалла с добавлением Si определен как $MnGe_{0.88}Si_{0.12}O_3$. Температурная зависимость намагниченности монокристалла приведена на рисунке 3. 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 о температуре магнитного фазового перехода T_N 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 увеличение обменных связей – наиболее вероятная причина уменьшения T_N .



Рисунок 2 – Температурная зависимость намагниченности поликристалла MnGeO₃ в магнитном поле H=500 Oe

Рисунок 3 – Температурная зависимость намагниченности монокристалла MnGe_{0.88}Si_{0.12}O₃ в поле H=500 Oe

Анализ обменных взаимодействий, проведенный в диссертационной работе, в рамках модели косвенной связи помог охарактеризовать магнитную структуру MnGeO₃ как очень сложную, с фрустрированными обменными взаимодействиями. Предложенная магнитная структура (рисунок 4)

согласуется с нейтронографическими данными, приведенными в работе [8] на поликристаллах.



Рисунок 4 – Магнитная структура MnGeO₃

В четвертой главе приведены исследования физических свойств Mn_2GeO_4 . Определена кристаллическая монокристаллов структура И элементарной ячейки, которые параметры согласуются С данными, приведенными в литературе для поликристаллов. Установлено, что Mn₂GeO₄ обладает структурой минерала оливина. Магнитные ионы Mn находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода $[MnO_6]$ В двух неэквивалентных позициях Mn1 и Mn2, причем Mn1 (4a) в положении с локальной симметрией ī, а Mn2 (4c) – с зеркальной плоскостью m.

На температурной зависимости обратной восприимчивости для трех ромбических осей кристалла (рисунок 5) видны три последовательные ярко выраженные фазовые переходы при $T_1=47.7$ K, $T_2=17.2$ K и $T_3=5.5$ K. Из измерений полевых зависимостей намагниченности, представленных на рисунке 6, установлено, что температура Т₂ является температурой спонтанного спин-переориентационного перехода между состояниями с вектором антиферромагнетизма вдоль *а* и *b* осей. Необходимо отметить одну интригующую особенность полевых зависимостей намагниченности для *а* и **b** осей. Удивляет небольшая величина скачка намагниченности при H_{ca} и H_{cb} , обычных двухподрешеточных что является нетипичным для антиферромагнетиков, как, например, в случае MnGeO₃, где наблюдается классический вид спин-флоп перехода [9]. Сделано предположение, что такое поведение намагниченности может возникнуть, если полевая зависимость представляет собой суперпозицию различных зависимостей от двух магнитных подсистем, образованных ионами Mn²⁺.



Рисунок 5 – Температурная зависимость обратной восприимчивости Mn₂GeO₄ в магнитном поле H=1 kOe для трех кристаллографических направлений.

Рисунок 6 – Полевые зависимости намагниченности Mn₂GeO₄ для трех кристаллографических направлений: a) H||*a*; b) H||*b*; b) H||*c*.) Измерения теплоемкости, проведенные в работе на монокристалле Mn2GeO4, и анализ магнитной энтропии помогли подтвердить это предположение. На рисунке 7 приведена температурная зависимость теплоемкости C_p(T).



Рисунок 7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости для Mn₂GeO₄. На вставке показано влияние магнитного поля на положение максимума при T₂.

Можно видеть, что эта зависимость характеризуется ярко выраженной аномалией λ -типа вблизи магнитного фазового перехода при T_N=47 К. Кроме того, далее, при понижении температуры, наблюдались две очень узкие аномалии при температурах T₂ и T₃, типичные для фазовых переходов первого рода. Все три аномалии в C_p(T) коррелируют с магнитными фазовыми переходами, установленными из магнитных измерений. Следует отметить, что фазовые переходы, подобные переходам в Mn₂GeO₄ при T₂ и T₃ в других оливинах, не наблюдаются, но имеет место широкий пик (аномалия Шоттки) в низкотемпературной области для Fe-оливина и MnSi-оливина при 20 К и 12 К, соответственно [10, 11]. В [12, 13] было показано, что разница между C_V и C_P становится значительной только при высокой температуре. Для оценки отдельных вкладов в теплоемкость Mn₂GeO₄, теплоемкость твердого тела можно записать в виде:

$$C_{v} = C_{v}^{\text{latt}} + C_{v}^{\text{sch}} + C_{v}^{\text{mag}}, \qquad (1)$$

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.

Для оценки решеточного вклада в работе были использованы результаты расчета фононной плотности состояний (фононного спектра) из первых принципов в рамках модели жесткого иона Гордона-Кима [14]

Анализ отдельных вкладов в температурную зависимость удельной теплоемкости $C_P(T)$ (рисунок 7а) позволили оценить энтропию упорядочения магнитных ионов Mn^{2+} . Результаты такой оценки представлены на рисунке 76.



Рисунок 7 – а) Экспериментальные данные нерешеточного вклада в теплоемкость Mn₂GeO₄ (открытые кружки) и оценки магнитного вклада и вклада Шоттки аномалии, полученные в результате подгонки (сплошные линии) б) Вклады в энтропию Mn₂GeO₄.

Значение магнитной энтропии ΔS_{mag} близко по значению величине Rln6 (14,8 Дж/(моль*К)) вместо 2Rln6 (29.79 Дж/моль*К). Таким образом, видно, что не все магнитные ионы ответственны за λ аномалию при T_N , и это дает основание предполагать, что в Mn₂GeO₄ сосуществуют 2 магнитные подсистемы, одна из которых дает вклад в λ -аномалию при T_N , а другая ответственна за Шоттки аномалию. К такому же выводу приходят авторы работы [10], исследуя магнитное поведение соединения Fe₂SiO₄, имеющего одинаковую с Mn₂GeO₄ кристаллическую структуру. Таким образом, широкий максимум в температурной зависимости около 7 К (Шоттки аномалия) вызван магнитной неупорядоченностью подсистемы Mn1, в то

время как, подсистема Mn2 в этой температурной области магнитоупорядочена и дает вклад в критическую λ-аномалию.

Таким образом, важным, на наш взгляд, результатом измерений является предположение, ЧТО при $T_1 = T_N$ теплоемкости полностью антиферромагнитно упорядочивается только подсистема Mn2. Для уточнения деталей магнитной структуры были проведены исследования Ha рисунке 8 приведены резонансных свойств. частотно-полевые зависимости резонанса, измеренные при Т=4,2 К в магнитном поле вдоль ромбических осей а и b.



Рисунок 8 – Частотно-полевые зависимости АФМР вдоль *а*- и *b*-осей при T=4,2 К.

В направлении *а*-оси частотно-полевая зависимость имеет типичный для антиферромагнетиков вид

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

Если поле направлено вдоль *b*-оси, частотно-полевая зависимость имеет очень пологий вид, пересекающий зависимость $\omega = \gamma H$. Такие пологие зависимости характерны для магнетиков со спиральной магнитной структурой. Экспериментальные данные для *b* оси на рисунке хорошо описываются следующим уравнением:

$$\omega = \sqrt{\omega_c^2 + k \mathrm{H}^2} \tag{3}$$

с параметрами: ω_c =85.57 ГГц, k=0.16 ГГц²/kOe².

Для *с* направления не удалось обнаружить резонансное поглощение при T=4,2 К в доступном для нас интервале частот 25-140 ГГц. По-видимому, начальное расщепление для этого направления выше 140 ГГц и по этой причине не наблюдается при гелиевой температуре. Оценка начального расщепления при T=0 дает величину $\omega_c = 151$ ГГц.

На рисунке 9 приведена температурная зависимость начального расщепления ω_c для *b* направления.



Рисунок 9 – Температурная зависимость энергетической щели для **H** || **b**

В температурном интервале T_1 - T_2 зависимость ω_c (T) описывается уравнением (2). 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. В интервале T_2 - T_3 зависимость ω_c (T) подчиняется уравнению $\omega = \gamma(H_\Delta$ -H). Используя выражение для энергетической щели в спектре AФMP (2) и значение обменного поля $H_E=320$ kOe, полученное из данных полевых зависимостей намагниченности, была построена температурная зависимость поля анизотропии H_A (рисунок 10).



Рисунок 10 – Температурная зависимость поля анизотропии

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 T_N .

Таким образом, спин-переориентационный переход может быть связан с конкуренцией анизотропных вкладов различных подсистем ионов марганца в магнитную анизотропию. Если анизотропные вклады различных подсистем марганца имеют разные знаки различную ИОНОВ И температурную конкуренция приводит зависимость, ИХ к изменению знака полной анизотропии при Т₂.

Таким образом, на основании проведенного комплексного Mn_2GeO_4 исследования физических свойств И расчета обменных взаимодействий показано, что данное соединение обладает сложной магнитной структурой. Важную роль в формировании такой структуры Mn₂GeO₄ играет наличие двух магнитных подсистем. Этот основной вывод о сложной двухподсистемной магнитной структуре не полностью согласуется с авторами работы [15], опубликованной недавно. Если по нашим расчетам все обменные взаимодействия в Mn_2GeO_4 отрицательные, то в работе [15] авторы считают, что в плоскости *ab* обмен ферромагнитный. Вывод о появлении спиральной магнитной структуры при Т = 5.5 К В плоскости перпендикулярной а-оси, сделанный на основании резонансных свойств, подтверждается данными работы [15].

выводы

- Разработан способ выращивания монокристаллов германатов марганца в системе MnO-GeO₂. Впервые выращены монокристаллы MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ 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 MnGeO₃ устанавливается антиферромагнитный порядок с легкой осью вдоль а оси. Показано, что снижение температуры магнитного фазового поликристаллических образцах сравнению перехода В ПО С монокристаллическими образцами вызвано наличием примесей, связанных с выбором технологического процесса.
- 3. Впервые проведенное комплексное исследование физических свойств монокристаллов Mn₂GeO₄ показало, что данное соединение обладает сложной магнитной структурой. Построена магнитная фазовая диаграмма: ниже T₁=T_N=47.7 устанавливается антиферромагнитный порядок со скошенной магнитной структурой, ниже T₂=17 К наблюдается коллинеарная магнитная структура, ниже T₃=5.5 К спиральная магнитная структура.
- 4. Установлено, что такая сложная магнитная фазовая диаграмма Mn₂GeO₄ обусловлена наличием в этом соединении двух магнитных подсистем ионов Mn^{2+} , одна из которых (Mn2) упорядочивается при T_N , (Mn1), а другая находясь В парамагнитном состоянии, подмагничивается магнитным полем, создаваемым магнитоупорядоченной подсистемой.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Sapronova N.V., Volkov N.V., Sablina K.A., Petrakovskii G.A., Bayukov O.A., Vorotynov A. M., Velikanov D.N., Bovina A.F., Vasilyev A.D., Bondarenko G.V. Synthesis of MnGeO₃ polycrystalline and single-crystal samples and comparative analysis of their magnetic properties. // Phys. Stat. Sol. B. – 2009. – V.246. – p.206.

Balaev A.D., Volkov N.V., Sapronova N.V., Sablina K.A., Vasilyev A.D. Magnetic properties of MnGeO₃ single crystals with orthorhombic structure // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V.21. – p. 336006.

3. Volkov N. V., Mikhashenok N. V., Sablina K. A., Bayukov O. A., Gorev M. V., Balaev A. D., Pankrats A. I., Tugarinov V. I., Velikanov D. A., Molokeev M. S., and Popkov S. I. Magnetic phase diagram of the olivine-type Mn_2GeO_4 single crystal estimated from magnetic, resonance, and thermodynamic properties // J. Phys.: Condens. Matter. – 2013. – v.25. – p. 136003.

4. Sapronova N.V., Balaev A. D., Sablina K. A., Volkov N. V. and Vasilyev A. D. Synthesis and magnetic properties of MnGeO3 single crystals with orthorhombic structure // Journal of Physics: Conference Series. -2010. - V. 200. p. -032064.

5. Volkov N. V., Mikhashenok N.V., Sablina K. A., Pankrats A. I. Tugarinov V. I.,Balaev A. D. and Gorev M. V. Role of Magnetic Subsystems to Form a Complex Magnetic Structure Mn_2GeO_4 Single Crystals // Solid State Phenomena, in press.

Vorotynov A.M., Petrakovskii G.A., Sablina K.A., Velikanov D.A.,
Udod L.V., Vasiliev A.D., Bovina S.F., Sapronova N.V. Euro-Asian symposium
"Trends in magnetism" (EASTMAG-2004), Abstract book. Krasnoyarsk, Russia. –
2004. – p.194.

7. Sapronova N., Volkov N., Sablina K., Petrakovskii G., Bauykov O., Velikanov D., Vorotynov A., Bovina A. Synthesis of MnGeO₃ polycrystalline and

single-crystal samples and comparative analysis of their magnetic properties. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2008), Abstract book. Moscow, Russia. – 2008. – p. 693.

8. Sapronova N., Volkov N., Eremin E., Sablina K.. Investigation of magnetic and dielectric properties of $MnGeO_3$. // Joint European Symposia on Magnetism (JEMS 2010), Abstract book. Krakow, Poland. – 2010. – p. 154

9. Volkov N.N., Eremin E.V., Sablina K.A. and Sapronova N.V. Magnetoelectric effect in MnGeO₃ antiferromagnet // IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanospintronics (EASTMAG – 2010). Abstracts, Ekaterinburg, Russia. – 2010. – p. 74

10. Volkov N. V., Balaev A. D., Sapronova N. V., Sablina K. A., Velikanov D. A., Molokeev M. S., Popkov S. I. Synthesis and magnetic properties of Mn_2GeO_4 single crystals // Moscow International Conference on Magnetism (MISM 2011), Abstract Book. Moscow, Russia. – 2011. – p. 184.

11. Mihashenok N., Volkov N., Sablina K., Balaev A., Molokeev M, Popkov S.and Velikanov D. Magnetic and calorimetric properties of Mn_2GeO_4 single crystals // The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), Abstract Book. Busan, Korea. – 2012. – p.152.

12. Volkov N.V., Mikhashenok N.V., Sablina K.A., Pankrats A.I., Balaev A.D., Gorev M.V. Role of Magnetic Subsystems to Form a Complex Magnetic Structure Mn_2GeO_4 Single Crystals // Moscow International Conference on Magnetism (MISM 2014), Abstract Book. Moscow, Russia. – 2014. – p. 517.

Список цитируемой литературы

[1] 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

[2] 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 $CaM^{2+}(Si, Ge)_2O_6$, M = Fe, Ni, Co, Mn // J. Solid State Chem. – 2008. – v.181. – p. 3163

[3] 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 NaCrGe₂O₆ // Phys. Rev. B. -2009. - v.80. - p.024402

[4] 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.

[5] Tauber, J. A. Kohn, C. G. Whinfrey and W. D. The occurrence of an enstatite phase in the subsystem, GeO_2 -MnGeO₃ // Am. Mineral. – 1963. – v.48. – p.555

[6] Fang J. H., Townes W. D., Robinson P. D. The Crystal Structure of Manganese Metagermanate $MnGeO_3$ //Z. Kristallogr. – 1969. – v. 130. – p. 139

[7] 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

[8] Herpin P., Whuler A., Boncher B. and Sougi M. Étude cristallographique et magnétique de MnGeO₃ // Phys.Status Solidi b. -1971. - v.44. -p. 71.

[9] Balaev A.D., Volkov N.V., Sapronova N.V., Sablina K.A., Vasilyev A.D.
Magnetic properties of MnGeO₃ single crystals with orthorhombic structure // J.
Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V.21. – p. 336006.

[10] 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.

[11] Woodfield B. F., Boerio-Goates J., Shapiro J. L., Putnam R. L., and Navrotsky A. Molar heat capacity and thermodynamic functions of zirconolite $CaZrTi_2O_7//J$. Chem. Thermodyn. – 1999. – v. 31. – p.245.

[12] Dachs E., Geiger C. A., Seckendorff von V., Grodzicki M. A lowtemperature calorimetric study of synthetic (forsterite+fayalite) $\{(Mg_2SiO_4+Fe_2SiO_4)\}$ 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.

[13] 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.

[14] Gordon R. G.and Kim Y. S. Theory for the Forces between Closed-ShellAtoms and Molecules // J. Chem. Phys. – 1972. – v.56. – p.3122

[15] 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.

> Подписано в печать 24.10.2014 г. Формат 60 х 90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз. Заказ № 63 Отпечатано в ОУП ФГБУН Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН 660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр. 38