

УДК 548.31:537.622

**РОЛЬ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2009 Л.М. Волкова\*

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 22 января 2009 г.*

Показана роль кристаллохимических факторов в создании условий для формирования магнитной структуры неорганических соединений. Представлен кристаллохимический метод для количественной оценки силы магнитных взаимодействий и определения ориентации магнитных моментов на основе структурных данных. Показано соответствие результатов, полученных с помощью этого метода, с экспериментом на примере определения магнитных структур двух известных антиферромагнетиков  $Cs_2CuCl_4$  и  $Sr_2CuO_3$ . Установлено, что поиск новых материалов с искомой магнитной структурой может быть осуществлен по данным о кристаллической структуре соединения. Найдены новые, содержащие низкоразмерные фрагменты магнетики  $Tl_2Cu(CO_3)_2$ ,  $BaCu_2(AsO_4)_2$ ,  $BaV_2P_2O_{10}$ ,  $VOSe_2O_5$ ,  $KCu(CO_3)F$  и  $A(VO)(XO_4)$  ( $A = Li, Na, NH_4, K$ ;  $X = P$  и  $As$ ). Проведен обширный анализ магнитных взаимодействий, на основе структурных данных вычислены знак и сила магнитных взаимодействий как внутри низкоразмерных фрагментов, так и между ними и исследованы геометрические фрустрации во всех найденных соединениях.

**Ключевые слова:** кристаллохимия, магнитные взаимодействия, новый метод, низкоразмерные магнетики.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование связи кристаллической и магнитной структуры магнитных соединений является очень важной и интересной проблемой. Кристаллическая структура подрешетки магнитных ионов соединения не всегда совпадает со структурой спиновой системы. Это дает основание критически оценивать возможности кристаллохимии в предсказании магнитной структуры. Вместе с тем два широко распространенных представления о природе магнитных взаимодействий имеют кристаллохимический аспект, поскольку явно указывают на зависимость силы взаимодействия и типа ориентации спинов магнитных ионов от расположения промежуточных анионов между магнитными ионами. Во-первых, идея Крамерса (1934 г.) [ 1 ], согласно которой в обменных связях между магнитными ионами, разделенными одной или несколькими диамагнитными группами, существенную роль играют электроны немагнитных ионов. Во-вторых, открытие эмпирических правил Гуденафа—Канамори—Андерсона для определения знака и величины суперобмена в изоляторах [ 2—5 ]. Согласно этим правилам, линейное взаимодействие катион—анион—катион между наполовину заполненными орбиталями является антиферромагнитным (AFM). Взаимодействие катион—анион—катион под углом  $90^\circ$  между наполовину заполненными орбиталями является ферромагнитным (FM). Эти правила активно используются до сих пор, однако пределы их применения ограничены главным образом тем, что они предсказывают тип упорядочения только между ближайшими соседями, которые взаимодействуют через посредничество валентных взаимодействий с промежуточными анионами. Отклонения величин связывающих углов в реальных структурах от углов, рассматриваемых в правилах, вы-

---

\* E-mail: volkova@ich.dvo.ru

зывают затруднения. Однако возможность легко оценить магнитные свойства побуждает многих исследователей усовершенствовать эти правила и приблизить их к своим объектам [6—8]. Зависимость ближайших соседних взаимодействий от связывающего угла  $M-X-M$  очевидна. Однако предсказать по этим правилам знак и силу магнитных взаимодействий между цепочками или плоскостями, удаленными друг от друга на большие расстояния, невозможно. В силу рассмотренных обстоятельств кристаллохимическим (геометрическим) факторам в определении магнитной структуры отводится второстепенная роль.

С таким положением кристаллохимии можно согласиться лишь отчасти. Действительно, кристаллохимия не может объяснить природу возникновения той или иной магнитной структуры, однако она способна определить условия, при которых эта структура может иметь место. Тем самым кристаллохимические методы могут быть использованы не только для определения магнитной структуры кристаллических соединений, но и для поиска соединений с заданной магнитной структурой на основе данных о кристаллической структуре. Это утверждение основано на наших предыдущих [9—12] исследованиях связи магнитной структуры с кристаллической структурой неорганических соединений (изоляторов).

Цель данной работы заключается в том, чтобы показать возможности кристаллохимии в исследовании магнетизма. Ниже описан созданный нами ранее [9, 10] кристаллохимический метод для расчета параметров магнитных взаимодействий и проведено сравнение с экспериментальными данными результатов исследования двух известных антиферромагнетиков  $Cs_2CuCl_4$  и  $Sr_2CuO_3$ , полученных с применением этого метода. Далее представлено исследование магнитной структуры 11 новых низкоразмерных и псевдонизкоразмерных магнетиков, которые были найдены нами в базе данных неорганических кристаллических структур (ICSD; FIZ Karlsruhe, Germany).

#### МЕТОД

Знак и сила магнитных взаимодействий в рассматриваемых соединениях были рассчитаны кристаллохимическим методом [9, 10] на основе структурных данных. Для создания этого метода мы исследовали связь магнитных характеристик с кристаллической структурой в соединениях  $d$ -элементов по экспериментальным данным, приведенным в литературе. В результате мы установили, что взаимодействие между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  возникает в момент пересечения границы пространства между ними промежуточным ионом  $A_n$ . Согласно полярной модели [13], мы принимали во внимание не только анионы, которые валентно связаны с магнитными ионами, но также все промежуточные отрицательно или положительно ионизированные атомы, кроме катионов металлов без неспаренных электронов. Область ограниченного пространства (локального пространства) между ионами  $M_i$  и  $M_j$  вдоль линии связи определена как цилиндр, радиус которого равен радиусу этих ионов. Если магнитные ионы не идентичны, то принятие за радиус цилиндра радиуса мелкого иона давало лучшее приближение к эксперименту. Сила магнитных взаимодействий и тип упорядочения магнитных моментов в изоляторах определяются главным образом геометрическим расположением и размером промежуточных ионов в локальном пространстве между двумя магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  (рис. 1). Величина вклада в AFM или FM составляющие взаимодействия является максимальной, если промежуточный ион располагается в центральной трети локального пространства между магнитными ионами. Для максимального вклада в AFM составляющую взаимодействия промежуточный ион должен быть приближен к оси, а в FM составляющую взаимодействия, напротив, к поверхности цилиндра, ограничивающего область пространства между магнитными ионами. Расстояние между магнитными ионами влияет только на величину вклада, но не определяет знак (тип) этого вклада.

Если несколько промежуточных ионов входят в локальное пространство между двумя магнитными ионами, то каждый из них, в зависимости от своего расположения, будет стремиться ориентировать магнитные моменты этих ионов соответствующим образом и вносить свой вклад в возникновение AFM или FM составляющих магнитного взаимодействия.

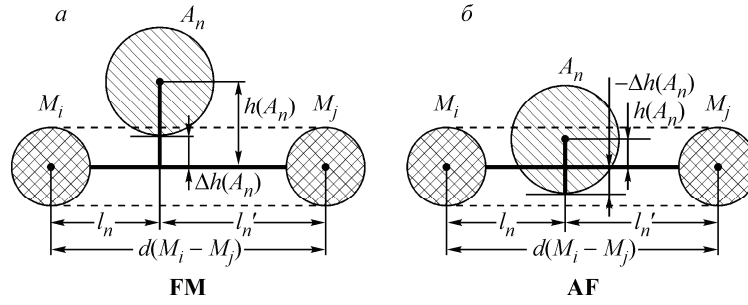


Рис. 1. Схематическое представление расположения промежуточного иона  $A_n$  в локальном пространстве между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  в случаях, когда ион  $A_n$  инициирует возникновение FM (а) и AFM (б) взаимодействий.  $\Delta h(A_n)$ ,  $l_n$ ,  $l'_n$  и  $d(M_i - M_j)$  — параметры, определяющие знак и силу магнитных взаимодействий

Если несколько промежуточных ионов входят в локальное пространство между двумя магнитными ионами, то каждый из них, в зависимости от своего расположения, будет стремиться ориентировать магнитные моменты этих ионов соответствующим образом и вносить свой вклад в возникновение AFM или FM составляющих магнитного взаимодействия. Знак и сила взаимодействия  $J_{ij}^S$  между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  определяются суммой этих вкладов  $j_n^S$ :

$$J_{ij}^S = \sum_n j_n^S. \quad (1)$$

Если  $J_{ij}^S < 0$ , тип упорядочения магнитных моментов ионов  $M_i$  и  $M_j$  является AFM, а когда  $J_{ij}^S > 0$ , тип упорядочения магнитных моментов является FM. Знак и значение этих вкладов  $j_n^S$  определяются степенью перекрытия пространства между магнитными ионами промежуточным ионом  $A_n$ , степенью асимметрии расположения иона  $A_n$  относительно середины линии связи  $M_i-M_j$  и расстоянием между магнитными ионами  $d(M_i - M_j)$ :

$$j_n^S = \frac{\Delta h(A_n) \frac{l_n}{l'_n} + \Delta h(A_n) \frac{l'_n}{l_n}}{d(M_i - M_j)^2}, \quad \text{если } l'_n / l_n < 2, \quad (2)$$

и

$$j_n^S = \frac{\Delta h(A_n) \frac{l_n}{l'_n}}{d(M_i - M_j)^2}, \quad \text{если } l'_n / l_n \geq 2. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta h(A_n)$  — разность между расстоянием  $h(A_n)$  от центра иона  $A_n$  до линии связи  $M_i-M_j$  и радиусом ( $r_{A_n}$ ) иона  $A_n$  (см. рис. 1):

$$\Delta h(A_n) = h(A_n) - r_{A_n}. \quad (4)$$

Она характеризует степень перекрытия локального пространства между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$ . Если  $\Delta h(A_n) < 0$ , то ион  $A_n$  перекрывает (на  $|\Delta h|$ ) линию связи  $M_i-M_j$  и инициирует возникновение вклада в AFM составляющую магнитного взаимодействия. Если  $\Delta h(A_n) > 0$ , то между линией связи и ионом  $A_n$  остается щель (ширина щели  $\Delta h$ ), и этот ион инициирует вклад в FM составляющую магнитного взаимодействия.

Параметры  $l_n$  и  $l'_n$  — длины отрезков, на которые делит линию связи  $M_i-M_j$  перпендикуляр, опущенный из центра иона. Примем, что  $l_n \leq l'_n$ ;  $l'_n = d(M_i - M_j) - l_n$ . Отношение  $l'_n / l_n$  характеризует степень асимметрии расположения иона  $A_n$  относительно середины линии связи  $M_i-M_j$ . Если  $l'_n / l_n < 2$ , то магнитные моменты обоих ионов будут испытывать ориентирующее

влияние промежуточного иона  $A_n$  и расчет  $j_n^S$  нужно выполнять по формуле (2). Если  $l'_n/l_n \geq 2$ , то ион  $A_n$  влияет на ориентацию магнитного момента только ближайшего магнитного иона и расчет  $j_n^S$  нужно выполнять по формуле (3).

Отметим, что при расчете значения  $J_{ij}^S$  необходимо дополнительно учитывать вклад от прямого взаимодействия  $j^D$ , если расстояние между магнитными ионами  $d(M_i - M_j)$  меньше двух диаметров этих ионов:

$$J_{ij}^S = \sum_n j_n^S + j^D. \quad (5)$$

Мы исходили из предположения о том, что существует некоторое критическое расстояние  $D_c$  между магнитными ионами, когда AFM и FM вклады от прямого взаимодействия равны и устраниают друг друга. Отклонение от  $D_c$  в сторону уменьшения приводит к AFM связыванию, а в сторону увеличения — к FM связыванию. Величина  $j^D$  вклада прямо пропорциональна величине отклонения  $(d(M_i - M_j) - D_c)$  и обратно пропорциональна радиусу магнитных ионов  $r_{M_n}$  и расстоянию между ними  $d(M_i - M_j)$ :

$$j^D = \frac{d(M_i - M_j) - D_c}{r_{M_n} d(M_i - M_j)}. \quad (6)$$

Эмпирически мы установили значение  $D_c$  для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , равным  $2,88 \text{ \AA}$ .

Для вычисления знака и силы магнитного взаимодействия  $J_{ij}^S$  была создана программа MagInter. В этой программе используются математические выражения (1)—(4), полученные в этом методе. Геометрические параметры для этих выражений ( $h(A_n)$ ,  $\Delta h(A_n)$ ,  $l_n$  и  $l'_n$ ) вычисляются из межатомных расстояний и углов, которые рассчитывают по программе SELXTL [14]. Формат исходных структурных данных соответствует формату файла кристаллографической информации (CIF) в базе данных ICSD. Для расчетов используют ионные радиусы Шеннона [15].

Рассчитанные параметры магнитных взаимодействий могут проявляться лишь в тех случаях, когда нет препятствий их одновременному существованию со стороны геометрических конфигураций в подрешетке магнитных ионов. Для окончательного заключения о магнитной структуре необходимо проводить анализ строения подрешетки магнитных ионов и выделять такие специфические конфигурации, которые могут вызывать конкуренцию (фрустрацию) магнитных взаимодействий. Для нестехиометрических составов нужно дополнительно принимать во внимание присутствие вакансий и немагнитных примесей.

**Критическое положение промежуточных ионов.** Существует несколько критических положений промежуточных ионов  $A_n$ , незначительное отклонение от которых может привести к переориентации магнитных моментов (переход AFM—FM) и/или резкому изменению силы магнитного взаимодействия. Следующие положения промежуточных ионов можно рассматривать как критические:

(а)  $h(A_n) = r_M + r_{A_n}$ : в этом случае ион  $A_n$  не инициирует возникновение магнитного взаимодействия, однако при незначительном уменьшении  $h(A_n)$  (смещение иона  $A_n$  внутрь этой области) возникнет сильное FM взаимодействие между магнитными ионами.

(б)  $h(A_n) = r_{A_n}$  ( $\Delta h(A_n) = 0$ ): в этом случае взаимодействие между магнитными ионами исчезнет. Однако при незначительном уменьшении  $h(A_n)$  (перекрывание линии связи ионом  $A_n$ ) возникнет слабое AFM взаимодействие, тогда как при незначительном увеличении  $h(A_n)$  (образование щели между ионом  $A_n$  и линией связи  $M_i - M_j$ ) появится слабое FM взаимодействие.

(в)  $l'_n/l_n = 2$ : в этом случае незначительное смещение иона  $A_n$  к центру параллельно линии связи  $M_i - M_j$  вызовет резкое возрастание силы магнитного взаимодействия. Когда несколько промежуточных ионов  $A_n$  находятся между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$ , возможны следующие критические позиции:

(з) Когда отношение между суммами вкладов  $j_n^S$  в AFM и FM составляющие взаимодействия становится близко к 1, взаимодействие между магнитными ионами  $M_i$  и  $M_j$  является слабым, и небольшое смещение даже одного из промежуточных ионов может привести к его полному исчезновению или переходу AFM—FM.

(д) Когда хотя бы один из промежуточных ионов  $A_n$  находится в критическом положении типа (а) или (б), то вклад в AF или FM составляющие взаимодействия может претерпеть резкие изменения даже от незначительного смещения этих ионов и вызвать в результате резкое изменение силы взаимодействия и переориентацию спинов магнитных ионов.

Несмотря на грубый характер модели, наш метод дает разумные оценки не только ориентации спинов, но и силы всего спектра магнитных взаимодействий как внутри низкоразмерного фрагмента, так и между фрагментами. Существенным преимуществом нашего метода перед другими является его чувствительность к незначительным изменениям в локальном окружении магнитных ионов. С его помощью можно численно оценить вклад каждого промежуточного иона в AFM или FM составляющую взаимодействия, а также установить ионы, локализованные в критических позициях, отклонение от которых вызовет аномальное изменение силы магнитного взаимодействия или переориентацию спинов (переход AFM—FM).

**Сравнение результатов расчета с экспериментом.** На примере двух известных антиферромагнетиков  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  рассмотрим соответствие между вычисленными и экспериментально найденными параметрами магнитных взаимодействий.

**$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ .** В кристаллической структуре  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  ( $Pnma$ :  $a = 9,769$ ,  $b = 7,607$ ,  $c = 12,381$  Å) [16] (рис. 2, а) ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,57$  Å) расположены в сжатых тетраэдрах, образованных ионами Cl ( $r_{\text{Cl}^-} = 1,81$  Å). Эти тетраэдры не имеют общих ионов хлора. Магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют треугольные решетки, параллельные плоскости  $bc$  (см. рис. 2, б). Согласно нашим расче-

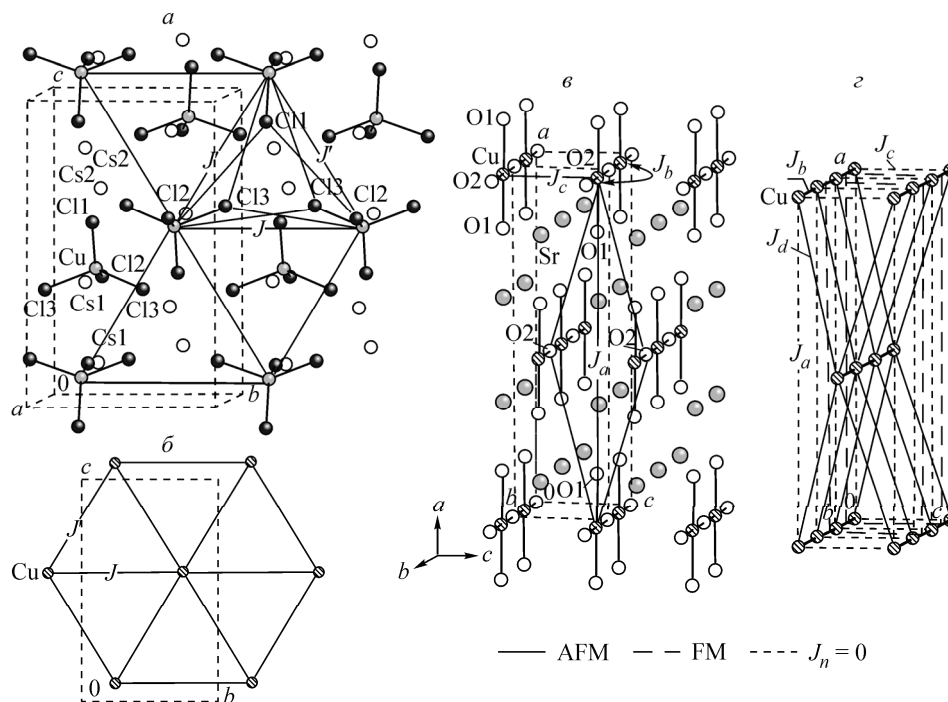


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  — а и магнитные взаимодействия в треугольной подрешетке ионов  $\text{Cu}^{2+}$  — б, кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  — в, подрешетка ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и взаимодействия  $J_n$  — г. Показано расположение промежуточных ионов в локальном пространстве магнитных взаимодействий — а и в. Здесь и на других рисунках ширина линий показывает силу  $J_n$  взаимодействий

там, оба взаимодействия  $J$  ( $J = -0,0100 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 7,607 \text{ \AA}$ ) и  $J'$  ( $J' = -0,0039 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 7,276 \text{ \AA}$ ) в треугольной решетке являются AFM. Возникновение взаимодействия  $J$  инициируют два промежуточных иона C13 ( $j_{\text{C13}} = -0,0050$ ),  $h(\text{C13}) = 0,998 \text{ \AA}$ ,  $l'_{\text{C13}}/l_{\text{C13}} = 2,819$ ) (см. рис. 2, б). AFM составляющая взаимодействия  $J'$  также возникает под действием двух промежуточных ионов C11 ( $j_{\text{C11}} = -0,0022$ ,  $h(\text{C11}) = 1,432 \text{ \AA}$ ,  $l'_{\text{C11}}/l_{\text{C11}} = 3,283$ ) и C13 ( $j_{\text{C13}} = -0,0024$ ,  $h(\text{C13}) = 1,392 \text{ \AA}$ ,  $l'_{\text{C13}}/l_{\text{C13}} = 3,182$ ). Однако в локальном пространстве взаимодействия  $J'$  дополнительно находятся еще два иона C12 и C13 и вносят маленькие вклады ( $j_{\text{C12}} = 0,0003$ ,  $j_{\text{C13}} = 0,0004$ ) в его FM составляющую. Треугольная решетка  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  является фрустрированной, поскольку все три взаимодействия в треугольнике являются AFM.

Таким образом, магнитная структура  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  представляет собой двумерный фрустрированный антиферромагнетик с треугольной решеткой, что полностью согласуется с экспериментом [ 17 ]. Рассчитанное нами отношение величин AFM взаимодействий в треугольной решетке ( $J'/J = 0,39$ ) несколько выше экспериментальной величины ( $J'/J = 0,34$ ) [ 17 ]. Это может быть связано не только с грубостью модели, но также и с тем, что экспериментальное определение обменных констант  $J$  и  $J'$  выполняли при низкой температуре на реальных объектах. Дополнительно к экспериментальным данным мы рассчитали параметры магнитных взаимодействий  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  между треугольными решетками. Оказалось, что  $J_1$  ( $J_1/J = -0,03$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 6,229 \text{ \AA}$ ) является FM и самым слабым, а два других взаимодействия  $J_2$  ( $J_2/J = 0,6$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 6,419 \text{ \AA}$ ) и  $J_3$  ( $J_3/J = 0,17$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 6,809 \text{ \AA}$ ) относительно сильные и AFM.

**$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ .** В кристаллической структуре  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  ( $Immm$ :  $a = 12,702$ ,  $b = 3,911$ ,  $c = 3,499 \text{ \AA}$ ) [ 18 ] (см. рис. 2, в) плоские квадраты  $\text{CuO}_4$  связаны ионами O2 в цепочки, вытянутые вдоль оси  $b$ . Согласно нашим расчетам, в цепочке существуют сильные AFM  $J_b$  ( $J_b = -0,1830 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 3,911 \text{ \AA}$ ) взаимодействия, которые возникают под действием ионов O2, расположенных на середине линии связи Cu—Cu (см. рис. 2, з). Между цепочками вдоль короткой оси  $c$  взаимодействие практически отсутствует ( $J_c \rightarrow 0$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 3,499 \text{ \AA}$ ), в то время как вдоль длинной оси  $a$  существует слабое FM взаимодействие  $J_a$  ( $J_a/J_b = -0,03$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 12,702 \text{ \AA}$ ), которое формируется из AFM вкладов от двух ионов O1 ( $2j_{\text{O1}} = -0,0032 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $h(\text{O1}) = 0 \text{ \AA}$ ,  $l'_{\text{O1}}/l_{\text{O1}} = 5,488$ ) и превышающих их FM вкладов от двух ионов O2 ( $2j_{\text{O2}} = 0,0086 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $h(\text{O2}) = 1,749 \text{ \AA}$ ,  $l'_{\text{O2}}/l_{\text{O2}} = 1$ ). Ближайшие взаимодействия  $J_d$  ( $J_d/J_b = 0,04$ ,  $d(\text{Cu—Cu}) = 6,872 \text{ \AA}$ ) между цепочками, расположенными в соседних слоях, являются слабыми и AFM.

Таким образом, нами установлено, что соединение  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  является одномерным антиферромагнетиком. Наши данные находятся в согласии с экспериментом, который показывает, что  $J_b$  взаимодействие в цепочке велико и превышает 1000 К согласно [ 19, 20 ] и достигает  $2200 \pm 200$  К согласно [ 21 ]. Межцепочечные взаимодействия согласно расчетам [ 22, 23 ] экстремально слабы и являются AFM вдоль оси  $c$  и FM вдоль оси  $a$  [ 22, 24 ].

Таким образом, приведенные примеры вместе с результатами, полученными нами в [ 9—12 ], показывают, что созданный нами кристаллический метод позволяет определить структуру магнитной подсистемы исходя из данных о кристаллической структуре соединения.

#### ПОИСК НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

С открытием новых спин-зависимых явлений обострился интерес к соединениям, содержащим магнитно-упорядоченные и фрустрированные низкоразмерные фрагменты. В этой главе будут представлены новые низкоразмерные и псевдонизкоразмерные магнетики, которые были найдены нами в базе данных ICSD с помощью программы MagInter.

**Антиферромагнитные димеры в фрустрированном  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  магнетике.** Магнитная структура  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  ( $P2_1/c$ :  $a = 7,583$ ,  $b = 9,799$  и  $c = 9,119 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,5^\circ$ ) [ 25 ] образована AFM димерами, расположенными в плоскости  $bc$  (рис. 3, а). Она является искаженным аналогом магнитной структуры хорошо известного тетрагонального магнетика  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [ 26 ]. Однако в  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  межатомные расстояния между ионами меди ( $d(\text{Cu—Cu}) = 2,583 \text{ \AA}$ ) в ди-

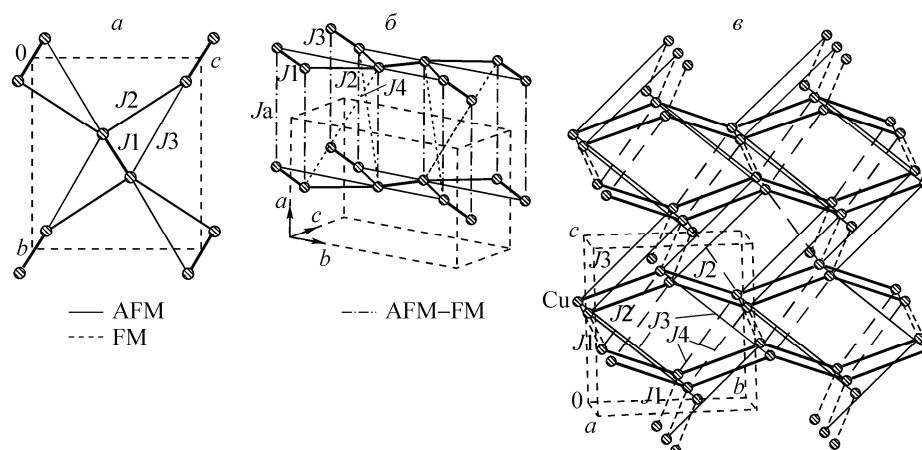


Рис. 3. Подрешетка магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и взаимодействия  $J_n$  в  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ : а — плоскость  $bc$ , б — трехмерная структура,  $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)$  — в

мере значительно короче, чем в  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ( $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2,903 \text{ \AA}$ ) и намного меньше двух диаметров ионов меди. Сильное AFM  $J_1$  ( $J_1 = -0,115 \text{ \AA}^{-1}$ ) взаимодействие в димере формируется из крупного AFM вклада  $j^D$  ( $j^D = -0,157 \text{ \AA}^{-1}$ ) от прямого взаимодействия ионов меди и сравнительно небольшого FM вклада от двух ионов O3 ( $2j_{\text{O3}} = 0,019 \text{ \AA}^{-1}$ ) и двух ионов O4 ( $2j_{\text{O4}} = 0,023 \text{ \AA}^{-1}$ ). Из-за понижения тетрагональной симметрии до моноклинной симметрии в  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  междимерные AFM взаимодействия  $J_1$  ( $J_2/J_1 = 0,71$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 5,314 \text{ \AA}$ ) и  $J_3$  ( $J_3/J_1 = 0,47$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 5,926 \text{ \AA}$ ) в плоскости становятся неравноценными, тогда как в  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  эти взаимодействия идентичны. Магнитные взаимодействия в плоскости  $bc$  конкурируют друг с другом, так как образуют AFM треугольники  $J_1J_2J_3$ . Межплоскостные взаимодействия в  $\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$   $J_4$  ( $J_4/J_1 = -0,06$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 7,771 \text{ \AA}$ ) и  $J_a$  ( $J_a/J_1 = -0,13$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 7,583 \text{ \AA}$ ) являются слабыми FM взаимодействиями. Взаимодействие  $J_a$  может испытать переход из FM в AFM состояние. Взаимодействия через параметр вдоль оси  $b$  ( $J_b/J_1 = -0,14$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 9,799 \text{ \AA}$ ) являются FM, а вдоль оси  $c$  ( $J_c/J_1 = 0,17$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 9,119 \text{ \AA}$ ) — AFM.

**Ферромагнитные димеры и антиферромагнитные зигзагообразные цепочки в  $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$ .** В кристаллической структуре  $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$  ( $P_{21}/n$ ,  $a = 4,752$ ,  $b = 8,506$ ,  $c = 8,945 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 93,49^\circ$ ) [27] тригональные бипирамиды Cu связываются общим ребром O4—O4 в димеры, однако магнитное взаимодействие  $J_1$  в димерах не является доминирующим (см. рис. 3, в). Внутримерное  $J_1$  ( $J_1 = 0,052 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2,974 \text{ \AA}$ ) взаимодействие является FM и формируется под действием двух ионов O4, которые расположены в критическом положении  $b$  и могут управлять ориентацией спинов в димере. Смещение (на  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ ) ионов O4 к линии связи Cu—Cu может привести к исчезновению магнитного взаимодействия в димере, а дальнейшее приближение ионов O4 к линии связи сменит ориентацию спинов в димере на AFM. Димеры связаны между собой в трехмерную (3D) магнитную структуру более сильными AFM  $J_2$  ( $J_2/J_1 = -1,15$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 5,001 \text{ \AA}$ ) взаимодействиями, которые образуют зигзагообразные цепочки вдоль оси  $b$ , сильными AFM  $J_3$  ( $J_3/J_1 = -0,79$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 7,548 \text{ \AA}$ ) взаимодействиями и относительно слабыми FM  $J_4$  ( $J_4/J_1 = 0,38$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 5,789 \text{ \AA}$ ) взаимодействиями (см. рис. 3, в). Взаимодействия  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_4$  конкурируют друг с другом, так как образуют треугольник, в котором два взаимодействия являются FM, а одно AFM. Взаимодействия через параметр вдоль осей  $a$  ( $J_a/J_1 = 0,24$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 4,752 \text{ \AA}$ ),  $b$  ( $J_b/J_1 = 0,008$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 8,506 \text{ \AA}$ ) и  $c$  ( $J_c/J_1 = 0,21$ ,  $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 8,945 \text{ \AA}$ ) являются FM.

Таким образом, магнитная структура соединения  $\text{BaCu}_2(\text{AsO}_4)_2$  не соответствует кристаллической структуре подрешетки магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , основу которой составляют димеры, поскольку внутримерные FM  $J_1$  взаимодействия слабее междимерных AFM  $J_2$  взаимодействий. Доминирующие междимерные  $J_2$  взаимодействия образуют вдоль оси  $b$  зигзагообразные AFM цепочки.

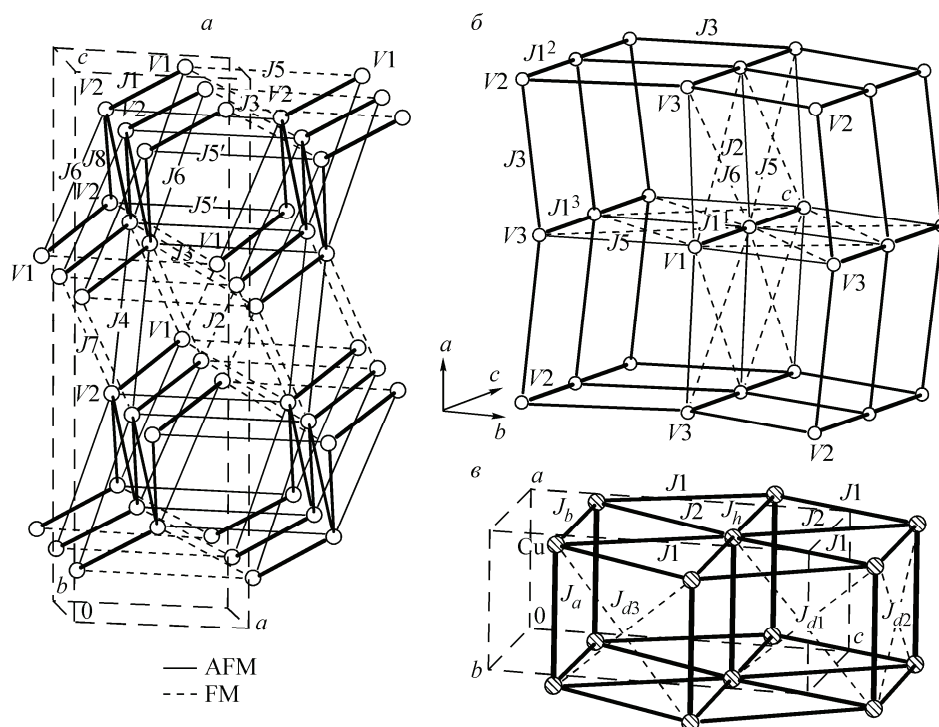


Рис. 4. Подрешетка магнитных ионов  $V^{4+}$  и взаимодействия  $J_n$  в  $BaV_2P_2O_{10}$  — а и в  $VOSe_2O_5$  — б. Подрешетка магнитных ионов  $Cu^{2+}$  и магнитные взаимодействия  $J_n$  в  $KCu(CO_3)F$  — в

**Псевдоодномерный антиферромагнетик  $BaV_2P_2O_{10}$ .** В кристаллической структуре  $BaV_2P_2O_{10}$  ( $P2_1c$ :  $a = 5,220$ ,  $b = 9,170$ ,  $c = 16,325$  Å;  $\beta = 92,76^\circ$ ) [28] два типа координационных полиэдров четырехвалентного ванадия (пирамида  $VO_5$  и октаэдр  $V_2O_6$ ) объединены общим ионом кислорода O1 в димеры  $V_2O_{10}$  (рис. 4, а). Между ионами V1 и V2 в димере возникает самое сильное AFM взаимодействие  $J_1$  ( $J_1 = -0,0794$  Å $^{-1}$ ,  $d(V1-V2) = 3,626$  Å) под действием промежуточного иона O1. Два ряда этих димеров связаны между собой сильными AFM взаимодействиями  $J_8$  ( $J_8/J_1 = 0,72$ ,  $d(V-V) = 5,529$  Å), которые образуют зигзагообразную цепочку вдоль оси  $b$ . Вдоль цепочки через параметр  $b$  существуют сравнительно сильные AFM  $J_b^{V1}$  ( $J_b^{V1}/J_8 = -0,32$ ) взаимодействия между ионами V1 и слабые FM  $J_b^{V2}$  ( $J_b^{V2}/J_8 = -0,05$ ) взаимодействия между ионами V2. В результате образуются псевдоодномерные AFM фрагменты, вытянутые вдоль оси  $b$ . Между этими фрагментами существуют слабые AFM и FM взаимодействия.

Магнитная структура  $BaV_2P_2O_{10}$ , представляющая собой псевдоодномерный антиферромагнетик, не соответствует кристаллической структуре подрешетки магнитных ионов ванадия. В кристаллической структуре ионы ванадия, расположенные на кратчайших расстояниях (3,626 Å ( $J_1$ ), 4,079 Å ( $J_2$ ) и 4,245 Å ( $J_3$ )), образуют искаженные шестиугольники, однако FM взаимодействия  $J_2$  и  $J_3$  в этих шестиугольниках значительно слабее ( $J_2/J_8 = -0,42$ ,  $J_3/J_8 = -0,25$ ), чем взаимодействия  $J_8$  между ними.

**Фрустрированные линейные цепи в антиферромагнетике  $VOSe_2O_5$ .** В кристаллической структуре  $VOSe_2O_5$  ( $P4cc$ :  $a = 11,22$ ,  $c = 7,86$  Å) [29] ионы ванадия занимают три независимых кристаллографических положения V1, V2 и V3, имеют октаэдрическое окружение. Октаэдры объединяются вершинами и образуют три типа линейных цепочек  $[V(1)O_4O_{2/2}]_\infty$ ,  $[V(2)O_4O_{2/2}]_\infty$  и  $[V(3)O_4O_{2/2}]_\infty$ , вытянутых вдоль оси  $c$ . Магнитная и кристаллическая структуры подрешетки магнитных ионов в соединении  $VOSe_2O_5$  совпадают. Характеристики соответствующих магнитных взаимодействий практически одинаковы в цепочках ионов V1, V2 и V3. Ближайшие



взаимодействия в цепочках  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  ( $J_2/J_1 \cong J_3/J_1 = 1$ ,  $J_1 = -0,193 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,930 \text{ \AA}$ ) являются доминирующими AFM взаимодействиями (см. рис. 4, б). Взаимодействия ( $J_1^2$ ,  $J_2^2$  и  $J_3^2$ ) со вторыми соседями в этих цепочках являются FM, однако они нестабильны, так как могут испытывать фазовый переход FM  $\rightarrow$  AFM в случае незначительного удаления промежуточных ионов O4 (критическое положение  $a$ ) от линии связи V—V при понижении температуры. Это приводит к фрустрации цепочек, так как величина отношений  $J_1^2/J_1$ ,  $J_2^2/J_2$  и  $J_3^2/J_3$  становится равной  $\sim 0,2$ , что приближается к критическому значению ( $1/6$  согласно [30] и  $0,24$  согласно [31]).

Линейные цепи V2 и V3 ионов связаны относительно сильными AFM  $J_3$  взаимодействиями ( $J_3/J_1 = 0,4$ ,  $d(V-V) = 5,767 \text{ \AA}$ ) в каркас, имеющий каналы. В центре этих каналов оказываются линейные цепи ионов V1, которые слабо связаны с магнитными ионами V2 и V3, образующими этот канал (см. рис. 4, б). Таким образом, магнитная структура VOSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, являясь AFM трехмерной структурой, содержит в каналах одномерные фрагменты — AFM линейные цепочки  $J_1$  взаимодействий.

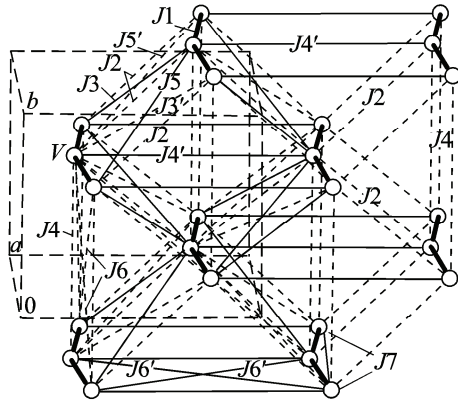
**Антиферромагнетик KCu(CO<sub>3</sub>)F с фрустрированной треугольной решеткой.** Геометрическая особенность структуры KCu(CO<sub>3</sub>)F ( $Pmc2_1$ :  $a = 3,972$ ,  $b = 5,038$ ,  $c = 9,005 \text{ \AA}$ ) [32] позволяет рассматривать ее как псевдослоистую структуру: ионы Cu<sup>2+</sup> и плоские группы CO<sub>3</sub> располагаются в плоскостях {000} и {100}, а атомы K и F — между ними. Магнитные ионы Cu<sup>2+</sup> образуют слегка искаженную треугольную решетку в плоскости  $bc$  (см. рис. 4, в). Вдоль сторон треугольника существуют сильные AFM взаимодействия  $J_1$  ( $-0,119 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(Cu-Cu) = 5,004 \text{ \AA}$ ),  $J_2$  ( $J_2/J_1 = 0,67$ ,  $d(Cu-Cu) = 5,331 \text{ \AA}$ ) и  $J_b$  ( $J_b/J_1 = 0,57$ ,  $d(Cu-Cu) = 5,038 \text{ \AA}$ ), которые конкурируют друг с другом. AFM составляющие каждого из этих взаимодействий формируются под действием только одного из промежуточных ионов кислорода O1, O2 или O3. Чтобы ликвидировать конкуренцию  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_b$  взаимодействий в треугольной решетке, необходимо переориентировать (переход AFM  $\rightarrow$  FM) магнитные моменты одного из этих взаимодействий. Это потребует значительных смещений промежуточных ионов кислорода за счет поворота групп CO<sub>3</sub>, однако такие структурные изменения в соединениях с жесткими группировками известны. Между треугольными решетками существуют очень сильные AF взаимодействия  $J_a$  ( $J_a = -0,154$ ,  $J_a/J_1 = 1,29$ ), которые являются доминирующими в KCu(CO<sub>3</sub>)F. Они образуют магнитно-упорядоченные линейные AFM цепочки вдоль оси  $a$ , поскольку AFM взаимодействия  $J_{2a}$  ( $J_{2a}/J_a = 0,001$ ) между вторыми соседями в цепочке являются очень слабыми, а взаимодействия между третьими соседями являются AFM.

**Эволюция магнитной структуры в ряду соединений ванадия A(VO)(XO<sub>4</sub>), где (A = Li, Na, NH<sub>4</sub>, K; X = P и As).** Покажем, как изменяется магнитная структура в ряду соединений ванадия A(VO)(XO<sub>4</sub>) (рис. 5), где (A = Li, Na, NH<sub>4</sub>, K; X = P и As), в зависимости от размера A и X, согласно нашим расчетам. Соединение Li(VO)(PO<sub>4</sub>) кристаллизуется в двух модификациях. Метастабильная ромбическая модификация  $\beta$ -Li(VO)(PO<sub>4</sub>) [33] является одномерным фрустрированным антиферромагнетиком, который может переходить в упорядоченное состояние. Магнитная структура этого соединения образована сильными AFM  $J_1$  взаимодействиями ( $J_1 = -0,097 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,746 \text{ \AA}$ ) в слегка изогнутых цепочках ионов V<sup>4+</sup>, вытянутых вдоль оси  $a$ . Цепочки фрустрированы из-за конкуренции между ближайшими AFM взаимодействиями и FM  $J_3$  взаимодействиями с третьими соседями в цепочке ( $J_3/J_1 = -0,26$ ;  $J_1 = -0,097 \text{ \AA}^{-1}$ ). Однако взаимодействия  $J_3$  могут исчезнуть или изменить ориентацию магнитных моментов на AFM при незначительных смещениях промежуточных ионов V и O2, в результате чего произойдет магнитное упорядочение. Между цепочками существуют слабые AFM и FM взаимодействия.

В отличие от ромбической модификации, в триклинной модификации  $\alpha$ -Li(VO)(PO<sub>4</sub>) [34] AFM цепочки ( $J_1 = -0,095 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,599 \text{ \AA}$ ;  $J_1' = -0,098 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,629 \text{ \AA}$ ), вытянутые вдоль оси  $b$ , объединены в плоскости сильными AFM  $J_3$  ( $J_3/J_1 = 0,60$ ,  $d(V-V) = 5,324 \text{ \AA}$ ) взаимодействиями.

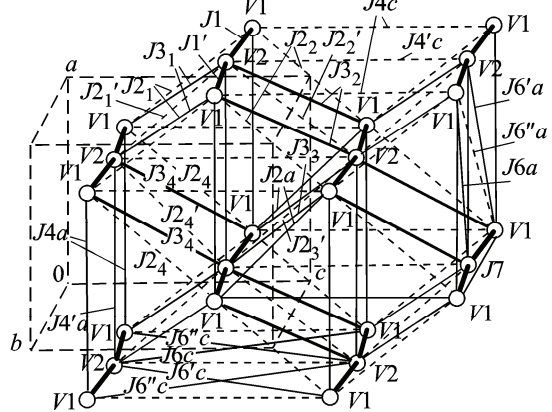
$\beta$ -Li(VO)(PO<sub>4</sub>)

*Pmma*:  $a = 7,444; b = 6,300; c = 7,147 \text{ \AA}$  [33]



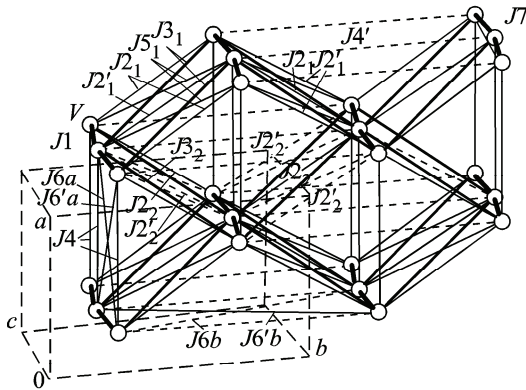
$\alpha$ -Li(VO)(PO<sub>4</sub>)

*P1*:  $a = 6,748; b = 7,206; c = 7,922 \text{ \AA}, 89,8^\circ; 91,3^\circ; 117^\circ$  [34]



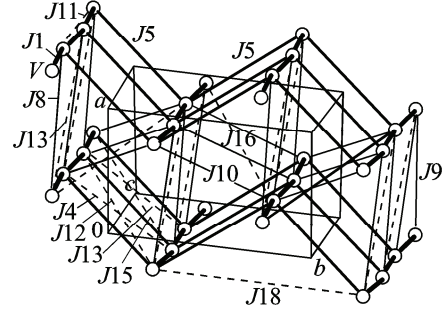
Na(VO)(PO<sub>4</sub>)

*P2<sub>1</sub>/c*:  $a = 6,524, b = 8,455, c = 7,119 \text{ \AA}, 90^\circ, 115,3^\circ, 90^\circ$  [35]



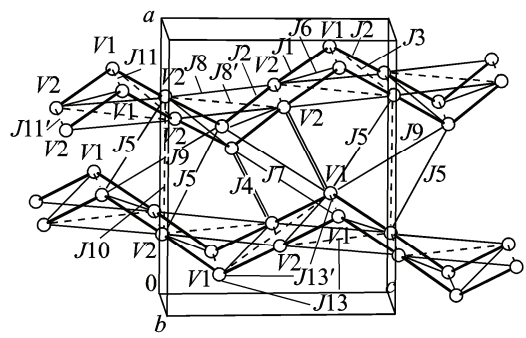
Na(VO)(AsO<sub>4</sub>)

*P2<sub>1</sub>/c*:  $a = 6,650, b = 8,714, c = 7,221 \text{ \AA}, 90^\circ, 115,2^\circ, 90^\circ$  [36]



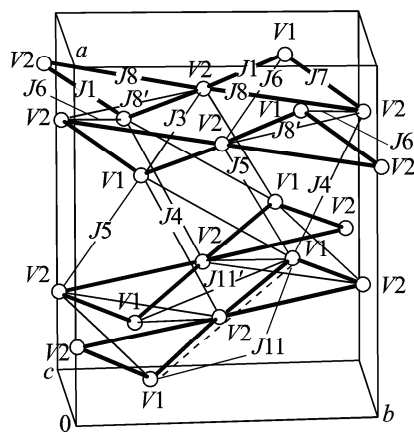
NH<sub>4</sub>(VO)(PO<sub>4</sub>)

*P2<sub>1</sub>n*:  $a = 12,916, b = 6,456, c = 10,491 \text{ \AA}$  [37]



K(VO)(PO<sub>4</sub>)

*P2<sub>1</sub>a*:  $a = 12,764, b = 10,515, c = 6,365 \text{ \AA}$  [37]



— AFM - - - - FM

Рис. 5. Подрешетка ионов V<sup>4+</sup> и магнитные взаимодействия J<sub>n</sub> в ряду соединений ванадия A(VO)(XO<sub>4</sub>), где (A = Li, Na, NH<sub>4</sub>, K; X = P и As)

При замещении ионов Li на более крупные ионы Na происходит еще большее связывание AFM J<sub>1</sub> цепочек (J<sub>1</sub> = -0,111 Å<sup>-1</sup>, d(V—V) = 3,565 Å) и образование трехмерной магнитной структуры Na(VO)(PO<sub>4</sub>) [35]. Наиболее сильными среди межцепочечных взаимодействий в этой структуре являются AFM J<sub>31</sub> (J<sub>31</sub>/J<sub>1</sub> = 0,58, d(V—V) = 5,750 Å), AFM J<sub>32</sub> (J<sub>32</sub>/J<sub>1</sub> = 0,51,

$d(V-V) = 5,462 \text{ \AA}$ ) и FM  $J4$  ( $J4/J1 = -0,41$ ,  $d(V-V) = 7,524 \text{ \AA}$ ) и  $J5$  ( $J5/J1 = -0,43$ ,  $d(V-V) = 7,909 \text{ \AA}$ ) взаимодействия.

Замещение в структуре  $\text{Na}(\text{VO})(\text{PO}_4)$  мелкого атома P на более крупный As, напротив, приводит к понижению размерности магнитной структуры  $\text{Na}(\text{VO})(\text{AsO}_4)$  [36] и превращению ее в двумерную структуру. Цепи AFM  $J1$  ( $J1 = -0,112 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,617 \text{ \AA}$ ) взаимодействий объединяются в этом соединении достаточно сильными AFM  $J5$  взаимодействиями ( $J5/J1 = 0,50$ ,  $d(V-V) = 5,612 \text{ \AA}$ ) в сильно гофрированные слои, перпендикулярные оси  $a$ . Взаимодействие между слоями гораздо слабее, чем в слое. Самым сильным межслоевым взаимодействием является FM  $J13$  взаимодействие ( $J13/J1 = -0,24$ ,  $d(V-V) = 7,451 \text{ \AA}$ ).

Тем не менее зависимости размерности магнитной структуры от размера ионов-заместителей не наблюдается, поскольку замещение ионов Li на еще более крупные ионы  $\text{NH}_4$  и K снова превращают магнитную структуру в одномерную, однако на другой основе. Вместо практически линейных AFM цепочек, которые характерны для соединений Li и Na, в  $\text{NH}_4(\text{VO})(\text{PO}_4)$  [37] и  $\text{K}(\text{VO})(\text{PO}_4)$  [38] возникают цепочки из искаженных фрустрированных AFM треугольников. Образуются эти треугольники из сильных AFM  $J1$ ,  $J2$  и  $J8$  взаимодействий ( $\text{NH}_4(\text{K})$ -соединения:  $J1 = -0,108(-0,115) \text{ \AA}^{-1}$ ,  $d(V-V) = 3,447(3,420) \text{ \AA}$ ;  $J2/J1 = 0,85(0,76)$ ,  $d(V-V) = 3,516(3,524) \text{ \AA}$ ;  $J8/J1 = 0,53(0,48)$ ,  $d(V-V) = 6,159(6,146) \text{ \AA}$ ). Цепочки из треугольников связаны между собой слабыми магнитными взаимодействиями.

Отсутствие закономерных изменений магнитной структуры в ряду соединений ванадия  $\text{A}(\text{VO})(\text{XO}_4)$ , где ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{P}$  и  $\text{As}$ ), с увеличением размера A и X обусловлено двумя причинами. Во-первых, отсутствием закономерных изменений их кристаллических структур при замещениях ионами щелочных металлов. Во-вторых, расположением между магнитными ионами небольших по размеру и "жестких" группировок типа  $\text{PO}_4$ , которые, как правило, являются промежуточными ионами одновременно в нескольких магнитных взаимодействиях и нередко находятся в пространстве взаимодействия в критических положениях. Смещение или разворот всей "жесткой" группы целиком при замещениях может привести к перемене знака или резкому изменению силы сразу нескольких магнитных взаимодействий. В результате происходит изменение магнитной структуры вплоть до изменения ее размерности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных нами ранее [9—12] исследований и в данной работе описана роль кристаллохимических факторов в создании условий для формирования магнитной структуры неорганических кристаллических соединений (изоляторов). Установлено, что тип магнитной структуры и наличие магнитного упорядочения и фрустрации обуславливаются пространственным расположением магнитных ионов в кристалле в сочетании с характеристиками магнитных взаимодействий между этими ионами. Характеристики магнитных взаимодействий (сила и тип ориентации магнитных моментов) и возможность возникновения переориентации магнитных моментов (переход FM—AFM) определяются размером и геометрическим расположением промежуточных ионов в локальном пространстве между магнитными ионами, а также расстояниями между магнитными ионами. Разработанный нами кристаллохимический метод для расчета знака и силы магнитных взаимодействий на основе структурных данных вместе с анализом конкуренции магнитных взаимодействий на специфических геометрических конфигурациях подрешетки магнитных ионов позволяют определить магнитную структуру вещества. Показано, что поиск новых материалов с искомой магнитной структурой может быть осуществлен по данным о кристаллической структуре соединения. С использованием базы данных неорганических кристаллических структур ICSD и применением разработанного нами метода найдено и исследовано 11 новых, содержащих низкоразмерные фрагменты магнетиков.

Автор благодарит Д.Ю. Попова за написание программы MagInter.

Работа выполнена при финансовой поддержке Дальневосточного отделения РАН (грант 06-I-P8-009).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kramers H.A.* // *Physica.* – 1934. – **1.** – P. 182.
2. *Goodenough J.B.* // *Phys. Rev.* – 1955. – **100.** – P. 545.
3. *Goodenough J.B.* *Magnetism and the Chemical Bond.* – N. Y.: Interscience, Wiley, 1963.
4. *Kanamori J.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – **10.** – P. 87.
5. *Anderson P.W.* In: *Solid State Physics* / Eds. F. Seitz and D. Turnbull. – N. Y.: Academic Press, 1963. – **14.** – P. 99 – 214.
6. *Mizuno Y., Tohyama T., Maekawa S.* // *Phys. Rev.* – 1998. – **B57.** – P. 5326.
7. *Shimizu T., Matsumoto T., Goto A. et al.* // *Physica.* – 2003. – **B329-333.** – P. 765.
8. *Khayati N.E., Cherkaoui R., Moursli E. et al.* // *Eur. Phys. J.* – 2001. – **B22.** – P. 429.
9. *Volkova L.M., Polyshchuk S.A.* // *J. Supercond.* – 2005. – **18.** – P. 583.
10. *Volkova L.M., Marinin D.V.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – **21.** – P. 015903.
11. *Volkova L.M., Polyshchuk S.A.* // *Ibid.* – 2006. – **18.** – P. 11177.
12. *Volkova L.M.* // *Ibid.* – 2007. – **19.** – P. 176208
13. *Вонсовский С.В.* *Магнетизм.* – М.: Наука, 1971.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64.** – P. 112.
15. *Shannon R.D.* // *Ibid.* – 1976. – **A32.** – P. 751.
16. *Bailleul S., Svoronos D., Porcher P. et al.* // *C. R. Acad. Sci. Ser. 2.* – 1991. – **313.** – P. 1149.
17. *Coldea R., Tennant D.A., Habicht K. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **88.** – P. 137203.
18. *Hyatt N.C., Gray L., Gameson I. et al.* // *Phys. Rev.* – 2004. – **B70.** – P. 214101.
19. *Keren A., Le L.P., Luke G.M. et al.* // *Ibid.* – 1993. – **B48.** – P. 12926.
20. *Ami T., Crawford M.K., Harlow R.L. et al.* // *Ibid.* – 1995. – **B51.** – P. 5994.
21. *Motoyama N., Eisaki H., Uchida S.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **76.** – P. 3212.
22. *Oguchi T.* // *Phys. Rev.* – 1964. – **133.** – P. A1098.
23. *Van Oosten A.B., Mila F.* // Preprint <http://arxiv.org/abs/cond-mat/9809249>. – 1998.
24. *Yamada K., Wada J., Hosoya S. et al.* // *Physica.* – 1995. – **C253.** – P. 135.
25. *Ehrhardt H., Lemor R.Z.* // *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* – 1981. – **477.** – S. 183 – 195.
26. *Kageyama H., Yoshimura K., Stern R. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – **82.** – P. 3168.
27. *Osterloh D., Mueller-Buschbaum H.* // *Z. Anorgan. Allgem. Chem.* – 1994. – **620.** – S. 651.
28. *Grandin A., Chardon J., Borel M.M. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 1992. – **99.** – P. 297.
29. *Meunier G., Bertaud M., Galy J.* // *Acta Crystallogr.* – 1974. – **B30.** – P. 2834 – 2839.
30. *Haldane F.D.M.* // *Phys. Rev.* – 1982. – **B25.** – P. 4925.
31. *Eggert S.* // *Ibid.* – 1966. – **B54.** – P. 9612.
32. *Mercier N., le Blanc M.* // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1994. – **31.** – P. 423.
33. *Lii K.-H., Li C.-H., Cheng C.-Y., Wang S.-L.* // *J. Solid State Chem.* – 1991. – **95.** – P. 352.
34. *Лавров А.В., Николаев В.П., Садилов Г.Г. и др.* // *Докл. АН СССР.* – 1982. – **266.** – С. 343.
35. *Benhamada L., Grandin A., Borel M.M. et al.* // *Compt. Rend. Serie 2.* – 1992. – **314.** – P. 585.
36. *Haddad A., Jouini T., Piffard Y.* // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1992. – **29.** – P. 57.
37. *Schindler M., Joswig W., Baur W.H.* // *J. Solid State Chem.* – 1997. – **134.** – P. 286.
38. *Benhamada L., Grandin A., Borel M.M. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 1991. – **C 47.** – P. 1138.