

# Магнитные свойства тетраборатов $\text{Fe}_4\text{VO}_7$ и $\text{Mn}_4\text{VO}_7$ в трех структурных типах

А. С. Шинкоренко<sup>1)</sup>

Институт физики им. Л. В. Киренского “Федеральный исследовательский центр  
“Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН”, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 19 июля 2022 г.

После переработки 12 августа 2022 г.

Принята к публикации 22 августа 2022 г.

Кристаллическая структура и магнитные свойства тетраборатов  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$  были изучены в рамках приближения DFT-GGA. Соединения из семейства тетраборатов могут существовать в различных структурных модификациях. Были рассмотрены три из них, а именно:  $Pbca$  (тип  $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$ ),  $Cmcm$  (тип  $\beta\text{-ZnV}_4\text{O}_7$ ) и  $P6_522$  (тип  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$ ). Возможные магнитные упорядочения в данных структурных типах впервые описаны в рамках теоретико-группового анализа. Последующие DFT расчеты позволили впервые описать магнитную структуру  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$  в трех структурных типах. При сравнении полной энергии соединений тетраборатов в трех структурных типах без учета спиновой поляризации установлено, что  $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  и  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$  структуры обладают наименьшей энергией в  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  соответственно. Показано, что учет магнитной структуры приводит к тому, что  $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  становится наиболее выгодным структурным типом для обоих исследуемых соединений. Исследовано поведение энгалпии под давлением и показано, что при давлении структурный тип  $\beta\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  является наиболее энергетически выгодным.

DOI: 10.31857/S1234567822180069, EDN: kgclsa

**1. Введение.** В последнее время возрос интерес к системам с пониженной размерностью и конкурирующими обменными взаимодействиями (низкоразмерные магнетики, фрустрированные магнитные системы). Свойства таких систем существенно отличаются от свойств обычных магнетиков. Одними из таких соединений являются тетрабораты переходных металлов с общей химической формулой  $\text{Me}^{+2}\text{V}_4\text{O}_7$ , где  $\text{Me}$  — переходный металл. Данные соединения образуются в нескольких структурных модификациях, с треугольниками  $\text{VO}_3$  и/или тетраэдрами  $\text{VO}_4$  в качестве структурных единиц [1–7]. В тетраборатах переходных металлов существует два основных структурных типа: так называемые  $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  (пр. гр.  $Pbca$ ) и  $\beta\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  (пр. гр.  $Cmcm$ ). Кроме того, недавно в [6] была обнаружена новая структурная модификация тетрабората никеля  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$  с пространственной группой симметрии  $P6_522$ .

Магнитные свойства тетраборатов с атомами переходных металлов, таких как железо, марганец, кобальт и никель, в настоящее время изучены недостаточно [2, 5, 6]. В частности, магнитная структура тетраборатов  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$  до сих пор не выяснена.

В то же время интерес вызывает возможность возникновения фрустрации обменных взаимодействий и появления низкоразмерного магнетизма в известных структурных типах соединений тетраборатов переходных металлов. Так, например, исследование магнитных свойств тетрабората  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$  с пространственной группой симметрии  $P6_522$  показывает, что это соединение является одномерным гейзенберговским антиферромагнетиком [5]. В [8] показано, что квазиодномерный магнетизм в этой фазе обусловлен магнитным взаимодействием вдоль цепочек октаэдров  $\text{Me}^{+2}\text{O}_6$ .

В настоящей работе в рамках расчетов *ab initio* рассмотрены три структурные модификации тетраборатов  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$ , а именно,  $Pbca$  ( $\alpha$ -структурный тип),  $Cmcm$  ( $\beta$ -структурный тип) и  $P6_522$  ( $\gamma$ -структурный тип). В этих структурных модификациях магнитные атомы образуют необычные структурные мотивы. В работе впервые получена магнитная структура  $\text{Fe}_4\text{VO}_7$  и  $\text{Mn}_4\text{VO}_7$  в исследуемых структурных модификациях, а также изучена возможность их стабилизации под действием давления.

**2. Детали расчета.** Расчеты проводились с использованием пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9, 10] с использованием PAW –

<sup>1)</sup>e-mail: shas@iph.krasn.ru

псевдопотенциалов [11, 12]. Конфигурация валентных электронов для ионов Fe, Mn, V и O была:  $3d^7 4s^1$ ,  $3p^6 4s^2$ ,  $3d^6$ ,  $2s^2 2p^1$ ,  $2s^2 2p^4$ , соответственно. Обменно-корреляционный функционал учитывался с использованием приближения обобщенного градиента (GGA) [13]. Число плоских волн было ограничено энергией 600 эВ. При оптимизации кристаллических структур сетка Монкхорста–Пака [14] выбиралась таким образом, чтобы плотность  $k$ -точек в разных структурных типах была одинаковой. Для этого использовался параметр  $KSPACING = 0.2$ , что соответствует сеткам Монкхорста–Пака  $4 \times 4 \times 3$ ,  $3 \times 5 \times 6$  и  $4 \times 4 \times 1$  для структур с группами симметрии  $Pbca$ ,  $Stct$  и  $P6_5 22$  соответственно. Для каждого структурного типа проводилась полная оптимизация кристаллической структуры. Параметры и координаты атомов оптимизировались до тех пор, пока силы на ионах не достигали величины не более, чем 1 мэВ/А. Теоретико-групповой анализ магнитных структур выполнен в пакете FullProf (BASIREPS) [15] для волнового вектора  $\mathbf{k} = 0$ .

### 3. Результаты и обсуждение.

**3.1. Кристаллическая структура.** На рисунке 1 приведены кристаллические структуры  $\alpha$ - (рис. 1а),  $\beta$ - (рис. 1б),  $\gamma$ - (рис. 1с) структурных типов. Кристаллическая структура  $\alpha$ -типа с пространственной группой симметрии  $Pbca$  содержит восемь формульных единиц ( $Z = 8$ ) и состоит из бор-кислородных тетраэдров и треугольников, образующих разреженную сеть. Магнитные атомы образуют димеры, связанные между собой зигзагообразными цепочками. Структуры  $\beta$ -типа и  $\gamma$ -типа с  $Stct$  ( $Z = 4$ ) и  $P6_5 22$  ( $Z = 6$ ) пространственными группами симметрии соответственно, состоят из бор-кислородных тетраэдров и более плотно упакованы. Магнитные атомы в  $\beta$ -структурном типе образуют слои неправильных сот, расположенных в плоскостях  $bc$  вдоль оси  $a$ . В структуре  $\gamma$ -типа магнитные атомы также образуют слои в плоскостях  $ab$  вдоль оси  $c$ , состоящие из правильных шестиугольников.

Рассмотрим вначале неспинполяризованный случай. В таблице 1 приведены параметры решетки и полные энергии относительно самого низкоэнергетического структурного типа для всех рассмотренных структур вместе с известными экспериментальными данными.

Как видно из табл. 1, в неспинполяризованном случае для тетрабората  $FeV_4O_7$  наиболее энергетически выгодным является  $\gamma$ -структурный тип, а для  $MnV_4O_7$  –  $\alpha$ -структурный тип. Экспериментально известно, что тетраборат  $MnV_4O_7$  синтезирован в двух стабильных модификациях: в фазе  $\alpha$ - $MnV_4O_7$

при нормальном давлении [4] и  $\beta$ - $MnV_4O_7$  при давлении  $P = 7.5$  ГПа [6]. Однако, как следует из нашего расчета, структурный тип  $\gamma$ - $MnV_4O_7$  лежит ниже по энергии, чем  $\beta$ - $MnV_4O_7$ . Что касается тетрабората  $FeV_4O_7$ , то его структурная модификация при нормальном давлении неизвестна, а синтез под давлением  $P = 10.5$  ГПа [3] приводит к формированию структурного типа  $\beta$ - $FeV_4O_7$ . Как видно из табл. 1, структурный тип  $\beta$ - $FeV_4O_7$  всего на 0.07 эВ выше по энергии, чем  $\gamma$ - $FeV_4O_7$ . Однако этот расчет был проведен без учета магнитной структуры. В настоящее время неизвестны экспериментально установленные магнитные структуры в соединениях  $FeV_4O_7$  и  $MnV_4O_7$ . Для определения возможных магнитных структур в исследуемых тетраборатах был проведен теоретико-групповой анализ.

### 3.2. Теоретико-групповой анализ магнитных структур в $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -структурных типах.

а)  $\alpha$ -структурный тип.  $\alpha$ -структурный тип имеет орторомбическую симметрию с пространственной группой симметрии  $Pbca$  (# 61). Для этой группы симметрии существует восемь одномерных неприводимых представлений. Разложение магнитного представления по неприводимым представлениям имеет вид:  $\Gamma = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4 + 3\tau_5 + 3\tau_6 + 3\tau_7 + 3\tau_8$ .

Для каждой компоненты спинового магнитного момента возможны ферромагнитная (ФМ) и семь различных антиферромагнитных (АФМ) конфигураций. В табл. 2 приведены возможные типы АФМ упорядочений на примере  $z$ -компоненты спинового магнитного момента. Для оценки возможности реализации того или иного магнитного упорядочения были рассчитаны энергии этих упорядочений (табл. 2). Магнитные моменты для всех типов магнитного упорядочения равны  $3.6 \mu_B$  и  $4.5 \mu_B$  для тетраборатов  $FeV_4O_7$  и  $MnV_4O_7$  соответственно.

Как видно, различные АФМ конфигурации имеют близкие энергии. Как в  $\alpha$ - $MnV_4O_7$ , так и в  $\alpha$ - $FeV_4O_7$  наименьшую энергию имеет АФМ<sub>5</sub> тип упорядочения (рис. 2). Как видно, в данном случае внутри зигзагообразных цепочек имеет место ФМ упорядочение, а взаимодействия между цепочками антиферромагнитны. ФМ упорядочение является наименее энергетически выгодным для обоих тетраборатов.

б)  $\beta$ -структурный тип.  $\beta$ -структурный тип имеет пространственную группу симметрии  $Stct$  (# 63). Для этой группы симметрии существует восемь одномерных неприводимых представлений. Разложение магнитного представления в неприводимых представлениях выглядит следующим образом:  $\Gamma = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_8$ .

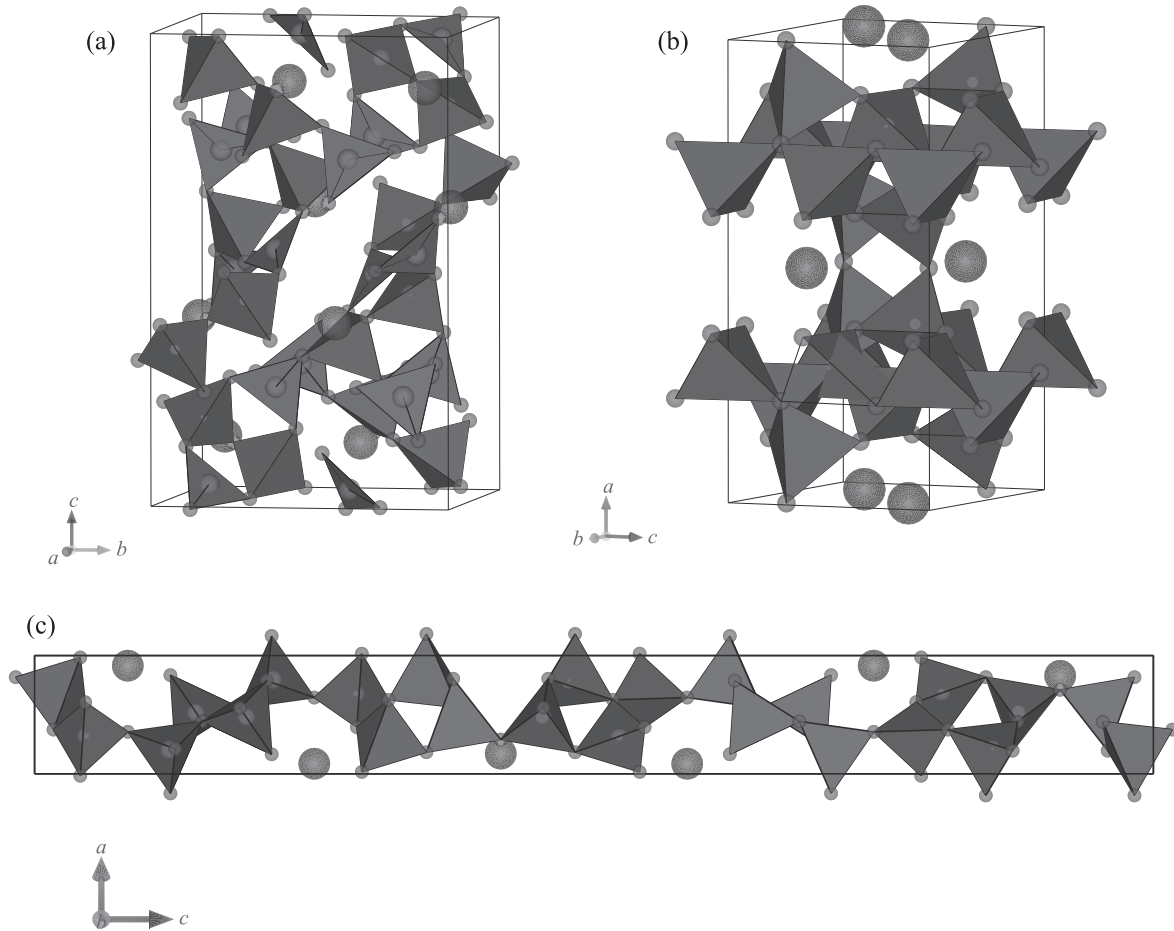


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура: (a) –  $\alpha$ -типа (пр. гр.  $Pbca$ ); (b) –  $\beta$ -типа (пр. гр.  $Cmcm$ ); (c) –  $\gamma$ -типа (пр. гр.  $P6_522$ )

**Таблица 1.** Вычисленные параметры решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и разность энергий относительно самого низкоэнергетического структурного типа ( $\Delta E$ ) в неспинполяризованном случае. В скобках приведены известные экспериментальные параметры решетки

Структурный тип	Группа симметрии	$FeV_4O_7$ [3]			
		$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\Delta E$ , эВ/ф.ед.
$\alpha$ -тип	$Pbca$	13.60	8.08	8.68	0.35
$\beta$ -тип	$Cmcm$	10.95 (10.88)	6.30 (6.52)	5.23 (5.20)	0.07
$\gamma$ -тип	$P6_522$	4.34	4.34	35.30	0.00
$MnV_4O_7$ [4, 6]					
$\alpha$ -тип	$Pbca$	13.77 (14.01)	8.13 (8.07)	8.75 (8.62)	0.00
$\beta$ -тип	$Cmcm$	10.98 (10.89)	6.39 (6.63)	5.23 (5.19)	0.39
$\gamma$ -тип	$P6_522$	4.37	4.37	35.55	0.02

В  $\beta$ -структурном типе возможны только коллинеарные ФМ и АФМ упорядочения. Энергии обоих возможных магнитных упорядочений для  $\beta$ - $FeV_4O_7$  и  $\beta$ - $MnV_4O_7$  приведены в табл. 3. Магнитные моменты для всех магнитных конфигураций равны  $3.6 \mu_B$  и  $4.5 \mu_B$  для  $\beta$ - $FeV_4O_7$  и  $\beta$ - $MnV_4O_7$  соответственно.

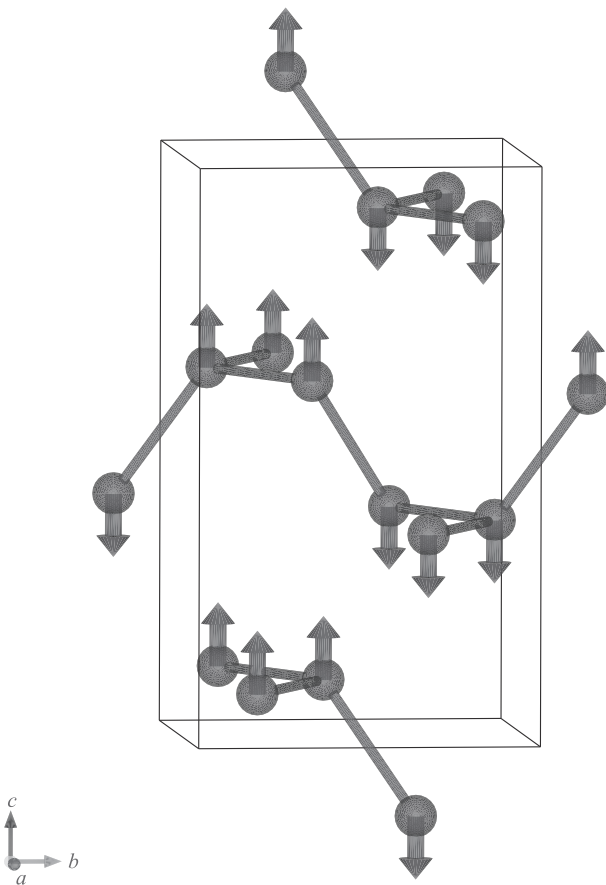
Как видно из табл. 3, в обоих случаях энергетически выгодной является антиферромагнитная структура. На рисунке 3 изображено АФМ упорядочение: в плоскости обмен между магнитными ионами ФМ, а между плоскостями – АФМ. Заметим, что энергии двух магнитных упорядочений в обоих тетраборатах

**Таблица 2.** Энергии возможных магнитных конфигураций соединений  $\alpha\text{-FeV}_4\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-MnV}_4\text{O}_7$  ( $\Delta E$ ) относительно ФМ упорядочения (полная энергия ФМ состояния для  $\alpha\text{-FeV}_4\text{O}_7$   $E = -95.8063$  эВ, для  $\alpha\text{-MnV}_4\text{O}_7$   $E = -97.9077$  эВ)

Типы магнитного упорядочения		$\alpha\text{-FeV}_4\text{O}_7$ $\Delta E$ , эВ/ф.ед.	$\alpha\text{-MnV}_4\text{O}_7$ $\Delta E$ , эВ/ф.ед.
$\tau_3$ (ФМ)	++++++	0.0000	0.0000
$\tau_1$ (АФМ <sub>1</sub> )	+ + - - + + - -	-0.0037	-0.0033
$\tau_2$ (АФМ <sub>2</sub> )	+ + - - - - + +	-0.0040	-0.0028
$\tau_4$ (АФМ <sub>3</sub> )	+ + + + - - - -	-0.0032	-0.0031
$\tau_5$ (АФМ <sub>4</sub> )	+ - - + + - - +	-0.0047	-0.0038
$\tau_6$ (АФМ <sub>5</sub> )	+ - - + + + - -	-0.0060	-0.0048
$\tau_7$ (АФМ <sub>6</sub> )	+ - - - + + + -	-0.0023	-0.0020
$\tau_8$ (АФМ <sub>7</sub> )	+ - - - - - + +	-0.0042	-0.0036

**Таблица 3.** Энергии возможных магнитных упорядочений тетраборатов  $\beta\text{-FeV}_4\text{O}_7$  и  $\beta\text{-MnV}_4\text{O}_7$  ( $\Delta E$ ) относительно ФМ упорядочения (энергия ФМ состояния для  $\beta\text{-FeV}_4\text{O}_7$   $E = -95.0701$  эВ, для  $\beta\text{-MnV}_4\text{O}_7$   $E = -97.1917$  эВ)

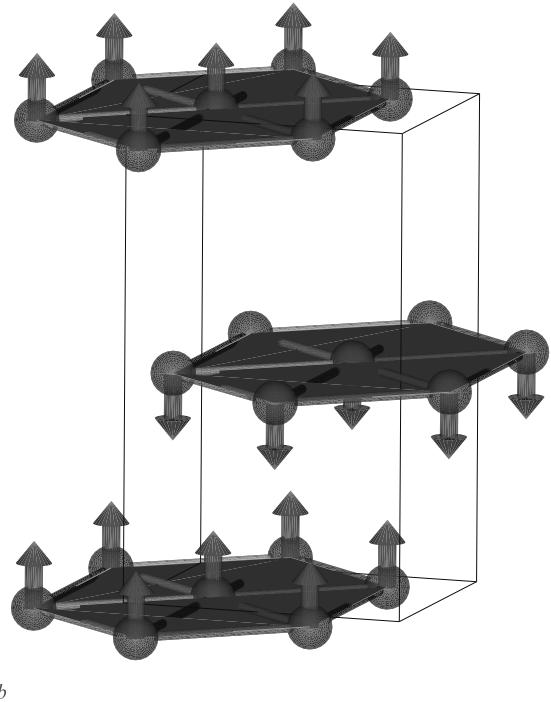
Типы магнитного упорядочения	$\beta\text{-FeV}_4\text{O}_7$	$\beta\text{-MnV}_4\text{O}_7$
	$\Delta E$ , эВ/ф.ед.	$\Delta E$ , эВ/ф.ед.
$\tau_3$ (ФМ)	0.0000	0.0000
$\tau_8$ (АФМ)	-0.0055	-0.0058



**Рис. 2.** (Цветной онлайн) Магнитная структура для АФМ<sub>5</sub> типа упорядочения в  $\alpha$ -структурном типе (см. табл. 3). Показаны только магнитные атомы

близки, что указывает на возможную фрустрацию магнитных подсистем в них.

в)  $\gamma$ -структурный тип.  $\gamma$ -структурный тип имеет гексагональную симметрию с пространственной группой симметрии  $R6_522$  (# 179). Разложение магнитного представления в неприводимых представле-



**Рис. 3.** (Цветной онлайн) АФМ структура для  $\beta$ -структурного типа, показаны только магнитные атомы

ниях выглядит следующим образом:  $\Gamma = \tau_1 + 2\tau_2 + 3\tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5 + 3\tau_6$ .

В  $\gamma$ -структурном типе возможны как коллинеарные, так и неколлинеарные магнитные структуры. Энергии возможных магнитных упорядочений для соединений  $\gamma\text{-FeV}_4\text{O}_7$  и  $\gamma\text{-MnV}_4\text{O}_7$  приведены в табл. 4. Средние магнитные моменты для всех типов магнитного упорядочения равны  $3.6 \mu_B$  и  $4.5 \mu_B$  для  $\gamma\text{-FeV}_4\text{O}_7$  и  $\gamma\text{-MnV}_4\text{O}_7$  соответственно. В тетраборате железа коллинеарное ферромагнитное упорядочение имеет наименьшую энергию. В то же время в тетраборате марганца ситуация более сложная: три неколлинеарные магнитные конфигурации близки по энергии, что также указывает на возможную фрустрацию магнитных подсистем в них.

**Таблица 4.** Энергии возможных магнитных упорядочений тетраборатов  $FeV_4O_7$  и  $MnV_4O_7$  ( $\Delta E$ ) относительно ФМ упорядочения в структурном типе  $\gamma-NiV_4O_7$  (энергия ФМ состояния для  $FeV_4O_7$   $E = -95.1303$  эВ, для  $MnV_4O_7$   $E = -96.9742$  эВ)

Типы магнитного упорядочения	$\gamma-FeV_4O_7$	$\gamma-MnV_4O_7$
	$\Delta E$ , эВ/ф.ед	$\Delta E$ , эВ/ф.ед
Коллинеарная ФМ ( $\tau_2$ )	0.0000	0.0000
Коллинеарная АФМ ( $\tau_4$ )	0.0015	-0.0003
Неколлинеарная АФМ ( $\tau_1$ )	0.0006	-0.0056
Неколлинеарная АФМ ( $\tau_2$ )	0.0342	-0.0057
Неколлинеарная АФМ ( $\tau_4$ )	0.0006	-0.0010
Неколлинеарная АФМ ( $\tau_5$ )	0.0007	-0.0057

Таким образом, в рамках теоретико-группового анализа и DFT расчетов впервые найдено основное магнитное состояние тетраборатов  $FeV_4O_7$  и  $MnV_4O_7$ . Из сравнения полных энергий видно, что в обоих тетраборатах  $\alpha$ -структурный тип имеет более низкую энергию, чем  $\beta$ - и  $\gamma$ -структурные типы. При этом разница энергий между этими структурными типами велика,  $\Delta E \sim 0.7$  эВ/ф.ед. ( $FeV_4O_7$ ) и  $\sim 0.9$  эВ/ф.ед. ( $MnV_4O_7$ ). Таким образом, учет магнитной структуры приводит к тому, что  $\alpha$ -структурный тип становится более выраженным в  $MnV_4O_7$  по сравнению с другими структурными типами, а в  $\alpha-FeV_4O_7$  становится наиболее энергетически выгодным структурным типом вместо  $\gamma$ -структурного типа.

**3.3. Поведение под давлением.** Как следует из предыдущего раздела,  $\gamma$ -структурный тип не является энергетически выгодным для обоих соединений. Однако, как следует из [5], фаза  $\gamma-NiV_4O_7$  обладает необычными магнитными свойствами. Исследуемые тетрабораты  $FeV_4O_7$  и  $MnV_4O_7$  имеют изоморфные структуры с тетраборатом  $NiV_4O_7$ , поэтому не исключено, что структурный тип  $\gamma-NiV_4O_7$  также может реализовываться в исследуемых соединениях, например, под давлением. Для проверки этого предположения было проведено исследование поведения различных структурных типов под давлением.

Для каждого структурного типа мы использовали тип магнитного упорядочения с наименьшей энергией для каждого соединения (см. табл. 2–4). В табл. 5 приведены параметры решетки для каждого структурного типа.

Как видно из рис. 4,  $\alpha$ -структурный тип имеет наименьшую энергию в обоих соединениях при нулевом давлении. Энергии  $\beta$ - и  $\gamma$ -структурных типов выше на  $\sim 1$  эВ/ф.ед. в обоих тетраборатах. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными

данными для тетрабората марганца [4, 6]. Как упоминалось выше, экспериментальная структура для тетрабората железа не известна при нулевом давлении, но наши результаты предсказывают, что для него  $\alpha$ -структурный тип также будет фазой с самой низкой энергией. Дальнейшее увеличение давления (4.4 ГПа для тетрабората железа и 4.6 ГПа для тетрабората марганца) приводит к тому, что  $\beta$ -структурный тип становится выгодным по энергии в обоих соединениях, что также согласуется с экспериментом [3, 6].  $\beta$ -структурный тип остается самой низкоэнергетической фазой и при дальнейшем увеличении давления. Заметим, что  $\gamma$ -структурный тип не становится энергетически выгодным вплоть до давления 8 ГПа. Однако следует отметить, что в тетраборате железа в диапазоне давлений 4–5 ГПа энергии всех трех структурных типов близки и можно предположить возможное появление  $\gamma$ -структурного типа в некоторых интервалах давлений в процессе синтеза. Так, в тетраборате никеля эта фаза появляется экспериментально именно при данном давлении [5].

**Выводы.** Таким образом, были исследованы структурные и магнитные свойства магнитных тетраборатов  $MnV_4O_7$  и  $FeV_4O_7$ . Были рассмотрены три возможных варианта структур:  $\alpha$ - (типа  $\alpha-ZnV_4O_7$ ),  $\beta$ - (типа  $\beta-ZnV_4O_7$ ) и  $\gamma$ - (типа  $\gamma-NiV_4O_7$ ) структурные типы. Поскольку экспериментальные данные о магнитной структуре в тетраборатах  $MnV_4O_7$  и  $FeV_4O_7$  отсутствуют в литературе, для определения возможных магнитных упорядочений и поиска наиболее энергетически выгодной магнитной структуры данных соединений был проведен теоретико-групповой анализ с последующим DFT расчетом. Было получено, что во всех структурных типах тетраборат  $MnV_4O_7$  обладает АФМ упорядочением. Тетраборат  $FeV_4O_7$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -структурных типах также обладает АФМ упорядочением, однако в  $\gamma$ -структурном типе ФМ фаза оказывается более энергетически выгодной. Обнаружено, что при нулевом давлении и в отсутствие магнитных взаимодействий  $\alpha-MnV_4O_7$  и  $\gamma-FeV_4O_7$  фазы имеют самую низкую энергию среди других структурных типов. Учет магнитных взаимодействий приводит к тому, что  $\alpha$ -структурный тип становится наиболее выгодным по энергии как для  $MnV_4O_7$ , так и для  $FeV_4O_7$ . Это согласуется с экспериментальными результатами для тетрабората марганца и может служить предсказанием возможной структуры тетрабората железа при нормальном давлении. Приложенное давление в диапазоне 4–5 ГПа приводит к тому, что  $\beta$ -структурный тип становится более энергетически выгодным в обоих случаях. В тетраборате железа

**Таблица 5.** Вычисленные (спин-поляризованные) и экспериментальные параметры решетки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и разность энергий относительно самого низкоэнергетического структурного типа ( $\Delta E$ ). В скобках приведены экспериментальные параметры решетки

Структурный тип	Группа симметрии	FeB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [3]			
		$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\Delta E$ , эВ/ф.ед.
$\alpha$ -тип	$Pbca$	13.98	8.16	8.73	0
$\beta$ -тип	$Cmcm$	10.96 (10.88)	6.53 (6.52)	5.25 (5.20)	0.73
$\gamma$ -тип	$P6_322$	4.33	4.33	35.30	0.67
MnB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [4, 6]					
$\alpha$ -тип	$Pbca$	14.12 (14.01)	8.53 (8.07)	8.79 (8.62)	0
$\beta$ -тип	$Cmcm$	10.95 (10.89)	6.69 (6.63)	5.23 (5.19)	0.72
$\gamma$ -тип	$P6_322$	4.36	4.36	35.52	0.93

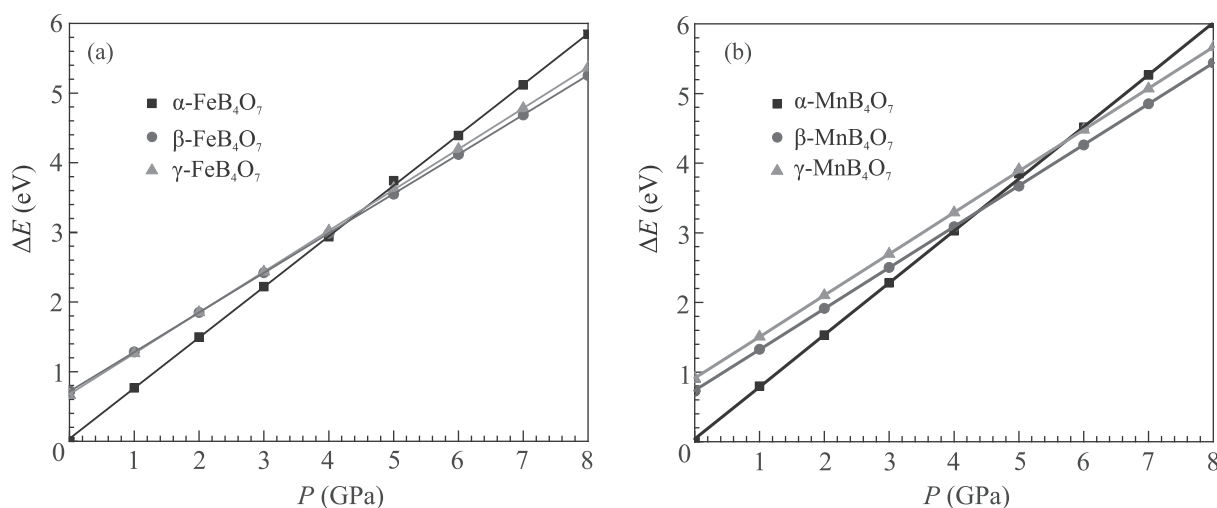


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости энтальпии от давления для различных структурных типов тетраборатов: (а) – FeB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; (б) – MnB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Энергия  $\alpha$ -структурного типа при нулевом давлении принята за ноль. Каждая точка на графике соответствует энтальпии кристалла, полученной при приложении гидростатического давления к кристаллу и последующей релаксации

энергии трех структурных типов при давлении 4.2–4.6 ГПа близки, что предполагает возможность существования  $\gamma$ -структурного типа в узком диапазоне давлений. Поскольку экспериментальные данные отсутствуют, существующие теоретические предсказания магнитной структуры тетраборатов могут быть полезны и интересны для будущих экспериментальных работ.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда # 22-22-20024, <https://rscf.ru/project/22-22-20024/>.

Расчеты выполнены с использованием компьютерных ресурсов “Комплексное моделирование и обработка данных научно-исследовательских установок мега-класса НИЦ “Курчатовский институт” (<http://ckp.urcki.ru>).

1. J. L. C. Rowsell, N. J. Taylor, and L. F. Nazar, *J. Solid State Chem.* **174**, 189 (2003).
2. T. Yang, Y. Wang, D. Yang, G. Lib, and J. Lin, *Solid State Sciences* **19**, 32 (2013).
3. S. C. Neumair, H. Huppertz, J. S. Knyrim, R. Glaum, and H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 2002 (2009).
4. S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. Gibart, M. Robbins, and R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **60**, 5 (1974).
5. M. K. Schmitt, O. Janka, O. Niehaus, T. Dresselhaus, R. Pöttgen, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Krzhizhanovskaya, S. Filatov, R. Bubnova, L. Bayarjargal, B. Winkler, R. Glaum, and H. Huppertz, *Inorg. Chem.* **56**, 4217 (2017).

6. J. S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roeffner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, and H. Huppertz, *Solid State Sciences* **10**, 168 (2008).
7. Т. Хамаганова, *Неорганические материалы* **57**(8), 866 (2021) [T. N. Khamaganova, *Inorganic Materials* **57**(8), 824 (2021)].
8. А. С. Шинкоренко, В. И. Зиненко, М. С. Павловский, *ФТТ* **63**(3), 376 (2021) [A. S. Shinkorenko, V. I. Zinenko, and M. S. Pavlovskii, *Physics of the Solid State* **63**(3), 468 (2021)].
9. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
10. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**(11), 169 (1996).
11. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **9**, 1758 (1999).
12. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**(17), 953 (1994).
13. J. P. Perdew, in *Electronic Structures of Solids'91*, ed. by P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991), p. 11.
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).