# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

## Васильчикова Татьяна Михайловна

# Основное состояние низкоразмерных магнитных систем с большими моментами

1.3.10 – физика низких температур

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научные руководители	—	Зверева Елена Алексеевна доктор физико-математических наук
		<b>Волкова Ольга Сергеевна</b> доктор физико-математических наук,
Официальные оппоненты –	_	Еремина Рушана Михайловна доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории радиоскопии и диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского
		<b>Ховайло Владимир Васильевич</b> – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий сотрудник Лаборатории «Многофункциональные магнитные материалы» НИТУ «МИСиС»
		Морозов Игорь Викторович доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 15 декабря 2022 г. в 17 часов 20 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, 2-05.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/502596657/

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

работы. Фундаментальная значимость Актуальность заявленной проблемы и ее актуальность определяются тем, что экспериментальные работы по изучению магнетизма одно – и двумерных материалов представляют собой проверку теоретических предсказаний в области низкоразмерного магнетизма, сделанных ранее в теоретических работах. Теоретическая основа низкоразмерного магнетизма была создана теоремой Бете [1], который предсказал отсутствие магнитного упорядочения при нуле температур в однородной гейзенберговской цепочке. Двумерный гейзенберговский магнетик остается разупорядоченным при конечной температуре в соответствии с теоремой Мермина – Вагнера [2]. В пределах заявленной проблемы рассматриваются и такие вопросы, как взаимное влияние магнитного и структурного порядка, фрустрация обменных магнитных взаимодействий, их влияние на формирование квантового основного состояния. Настоящая работа направлена на установление основного состояния в низкоразмерных структурах с большими спинами S = 5/2, которые обладают малой одноионной анизотропией и, тем самым могут быть описываться моделью Гейзенберга. Для получения более полной картины квантового основного состояния в исследованных объектах информация о термодинамических и резонансных свойствах была дополнена и расширена (в сотрудничестве с другими научно – исследовательскими группами) данными мессбауэровской спектроскопии, теоретических первопринципных расчетов энергетического спектра. Результаты исследований были получены в тесной коллаборации с международными партнерами и сопровождались публикациями в ведущих научных журналах по физике конденсированного состояния.

**Цель** диссертационной работы состояла в исследовании квантового основного состояния в низкоразмерных решетках (одномерные цепочки, квадратные слои, треугольные слои) больших моментов.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Установление квантового основного состояния в спин S = 5/2 зигзагообразных цепочках катионов Fe<sup>3+</sup> в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> в измерениях статической и динамической магнитной восприимчивости в комбинации с измерениями теплоемкости и электронного парамагнитного резонанса.

2. Установление квантового основного состояния в спин S = 5/2 двумерных квадратных слоях катионов Mn<sup>2+</sup> в NaMnSbO<sub>4</sub> в измерениях статической магнитной восприимчивости, теплоемкости в комбинации с измерениями электронного парамагнитного резонанса.

3. Установление квантового основного состояния в спин S = 5/2 двумерных треугольных слоях катионов Fe<sup>3+</sup> в GdFeTeO<sub>6</sub> в измерениях статической магнитной восприимчивости в комбинации с измерениями теплоемкости.

Научная новизна. Настоящая работа посвящена установлению влияния фрустрации на формирование квантового основного состояния в низкоразмерных решетках спинов S = 5/2 путем комбинации измерений магнитной восприимчивости в статическом и динамическом магнитных полях, теплоемкости, спектров электронного парамагнитного резонанса. Объектами исследования стали несколько низкоразмерных магнетиков Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, NaMnSbO<sub>4</sub>, GdFeTeO<sub>6</sub>. Эти измерения были также дополнены другими резонансными методиками, первопринципными расчетами.

В настоящей работе впервые установлено спин – кластерное состояние в спин S = 5/2 зигзагообразных цепочках, составленных из катионов Fe<sup>3+</sup> в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, связанное с большим числом дефектов и разрывов.

Впервые установлено формирование скошенной структуры в антиферромагнитном состоянии спин S = 5/2 квадратной решетке катионов Mn<sup>2+</sup> в NaMnSbO<sub>4</sub>, которому предшествует заметный интервал корреляционных антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка.

Впервые обнаружено установление антиферромагнитного порядка в GdFeTeO<sub>6</sub>, связанного с формированием 120° структуры в спин S = 5/2 треугольной решетке катионов Fe<sup>3+</sup>, и отсутствие магнитного упорядочения в его парамагнитном аналоге GdGaTeO<sub>6</sub>. Для GdFeTeO<sub>6</sub> произведена оценка магнетокалорического эффекта.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В настоящей работе впервые исследована магнитная восприимчивость в статическом и динамическом магнитных полях, теплоемкость, спектры электронного парамагнитного резонанса для ряда низкоразмерных структур спин S = 5/2, обнаруженных в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, NaMnSbO<sub>4</sub>, GdFeTeO<sub>6</sub>. В результате проведения комплексного исследования данных материалов были получены приоритетные данные о роли фрустрации в формировании квантового основного состояния и определены характеристики магнитной подсистемы при формировании дальнего магнитного порядка. Так же в рамках данной работы удалось выявить и оценить хладопотенциал некоторых систем выше температуры кипения водорода, что важно для практических применений.

Степень достоверности результатов, полученных в работе, обеспечена применением современного сертифицированного оборудования на каждом этапе исследования. Эксперименты проводились в условиях полной воспроизводимости экспериментальных данных и сопоставлении с результатами теоретических расчетов. Полученные научные результаты опубликованы в зарубежных рецензируемых изданиях, в том числе из первого квартиля.

#### Положения, выносимые на защиту:

 В антимонате натрия железа Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, состоящем из одномерных спин-цепочечных кластеров FeO<sub>4</sub>, отсутствует дальний магнитный порядок вплоть до 2 К.

- 2. Формирование спин-кластерного основного состояния в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> происходит в два этапа при  $T_{\rm fl} \approx 80$  К и  $T_{\rm f2} \approx 35$  К.
- 3. Антимонат натрия марганца NaMnSbO<sub>4</sub> упорядочивается антиферромагнитно при  $T_{\rm N} \approx 44$  К. Корреляционный максимум при  $T_{\rm max} = 55$  К отражает пониженную размерность магнитной подсистемы.
- Температурная зависимость магнитной восприимчивости NaMnSbO<sub>4</sub> описывается в рамках модели квадратной магнитной решетки с основным обменным параметром J = -5.3 K.
- 5. Теллурат железа GdFeTeO<sub>6</sub> со структурой розиаита магнитоупорядочивается при  $T_{\rm N} = 2.4$  K, а его изоструктурный аналог с галлием GdGaTeO<sub>6</sub> остается парамагнетиком вплоть до 2 K.
- 6. Магнетокалорический эффект в GdFeTeO<sub>6</sub> сопровождается значительным изменением энтропии  $-\Delta S_{\rm M}(T) = 35.3$  Дж/кг·К и адиабатической температуры  $\Delta T_{\rm ad} = 27$  К при B = 9 Тл, T = 2 К.

Апробация работы. По основным результатам работы были сделаны 2 доклада в рамках Международного молодежного научного форума «Ломоносов» (Москва, Россия, 2019 и 2020 годы) и 1 доклад на международной конференции «Modern development of magnetic resonance» (Казань, Россия, 2020 год).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в зарубежных научных журналах из списка ВАК, входящих в перечень Scopus и Web of Science, в том числе в 2 журналах из первого квартиля, и 4 тезиса докладов.

Личный вклад автора состоит в выполнении экспериментов ПО измерениям статической и динамической магнитной восприимчивости теплоемкости, низкоразмерных магнетиков, спектров электронного обработке парамагнитного резонанса, экспериментальных данных, сопоставлении их с данными других резонансных методик, как то Мессбауэровской спектроскопии и первопринципных расчетов. Совместно с руководителями была осуществлена постановка задачи исследования,

планирование экспериментов, обсуждение результатов, их научная интерпретация и подготовка к публикации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 152 наименований. Общий объем работы составляет 128 страниц, включая 72 рисунка, 5 таблиц, 39 формул.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены сведения об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по низкоразмерным системам, геометрия магнитных подсистем которых схожа с исследованными в данной работе объектами. Рассмотрены примеры реализации спиновых цепочек в соединениях со спином S = 5/2. Обобщены результаты термодинамических исследований магнетиков с двумерной квадратной решеткой. Описаны свойства соединений с кристаллической структурой типа розиаита, испытывающие фрустрацию на треугольной решетке.

Вторая глава посвящена описанию методик исследования термодинамических и резонансных свойств изучаемых образцов. Собраны подходы и модели анализа полученных экспериментальных данных. Приводится информация о синтезе и характеризации исследуемых соединений. Также описаны подходы к теоретическим расчетам, проведенным в сторонних организациях для дополнительного анализа сложного поведения магнитных подсистем объектов исследования.

**Третья глава** посвящена изучению магнитных свойств и установлению основного квантового состояния в антимонате натрий-железа Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, в структуре которого катионы железа Fe<sup>3+</sup> (S = 5/2), находящиеся в



Рис. 3.1. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> в плоскости ab. (слева). Зигзагообразные цепочки тетраэдров FeO<sub>4</sub>, связанных вершинами, отмечены зеленым цветом. На правой панели выделены цепочки железосодержащих тетраэдров, красной линией подчеркнут зигзагообразный мотив этих цепочек.

кислородных тетраэдрах FeO<sub>4</sub>, соединенных по вершинам, выстраиваются в зигзагообразные цепочки вдоль оси *b* (рис. 1) [A1]. Данные статической магнитной восприимчивости  $\chi$ (T) не демонстрируют аномалий, указывающих на формирование дальнего магнитного порядка в исследуемом соединении в интервале температур 2 – 300 К в полях до 9 Тл (рис 2а). Наиболее очевидной особенностью является ступенчатая аномалия на  $\chi$ (T) при температуре около 100 К в поле *B* = 0.1 Тл. Ниже этой температуры кривые магнитной восприимчивости, записанные в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в магнитном поле (FC), заметно расходятся. Исследования *ас* восприимчивости позволили обнаружить спин-стекольное поведение при температурах ниже 100 К с уникальным двухступенчатым переходом при *T*<sub>f1</sub> ≈ 80 К и *T*<sub>f2</sub> ≈ 35 К (рис. 2b). С увеличением частоты положения этих аномалий смещаются в область более высоких температур. В исследуемом диапазоне частот величина этого сдвига составляет 0.04 для *T*<sub>f1</sub> и 0.02 для *T*<sub>f2</sub>, как в спин-кластерных системах [3].

Значения активационных энергий для двух соответствующих релаксационных процессов, проанализированные по закону Аррениуса, составили  $E_{a1} = 1680 \pm 10$  К и  $E_{a2} = 940 \pm 10$  К. Анализ частотной зависимости температуры замерзания  $T_{\rm f}$  позволил оценить характерные масштабы времени



Рис. 2. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости на постоянном токе  $\chi = M/B$  для Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> в режимах ZFC (синие открытые символы) и FC (черные заполненные символы), измеренные при наряду динамической разных магнитных полях С магнитной восприимчивостью *у*<sub>ESR</sub> (малиновые символы), полученной из исследований мнимая  $\chi''$  части действительная χ′ ЭПР. *(b)* u магнитной восприимчивости на переменном токе  $\chi_{ac}$  при различных частотах.

для спиновой динамики  $\tau_0^1 \approx 10^{-8}$  с и  $\tau_0^2 = 10^{-11}$  с, а также значения динамических экспонент  $zv_1 \approx 7$  и  $zv_2 \approx 10$ . Полученные оценки находятся в хорошем согласии с данными для низкоразмерных спин-кластерных магнитных систем [3-5].

На температурных зависимостях удельной теплоемкости  $C_p(T)$  в нулевом поле и поле B = 9 Тл отсутствует аномалия  $\lambda$ -типа, которая могла бы свидетельствовать о переходе в магнитоупорядоченное состояние, что находится в согласии с данными магнитной восприимчивости (рис. 3). В низкотемпературной области на кривой  $C_p(T)$  наблюдается небольшой по амплитуде широкий максимум (аномалия Шоттки типа) при  $T_{\text{Sch}} \approx 5$  K, отвечающий, скорее всего, небольшому количеству дефектов или примеси в образе. Приложение внешнего магнитного поля практически не влияет на



Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости С<sub>р</sub>(Т) в полях В = 0 Тл (черные кружки) и В = 9 Тл (зеленые ромбы) для Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>. На верхней вставке подробно представлены аномалии Шоттки-типа на  $C_p(T)$  в области низких температурах. На нижней вставке показано разложение низкотемпературной части зависимости  $C_p(T)$  на решеточный C<sub>ph</sub> и магнитный Ст вклады).

характер зависимости, при этом незначительно уменьшая значение  $T_{\rm Sch}$ . Величина энергетической щели  $\Delta_{\rm Sch}$  составляет 9.1 ± 0.1 К для нулевого поля и 8.5 ± 0.1 К для В = 9 Тл, что находится в разумном соответствии с позицией аномалии Шоттки типа  $T_{\rm Sch} = 0.42 \Delta_{\rm Sch}$ .

Исследования электронного парамагнитного резонанса показали, что форма линии ЭПР имеет достаточно сложный характер и радикально меняется при вариации температуры. При высоких температурах наблюдается обменно-суженная линия лоренцева типа с g-фактором близким к 2, характерным для ионов железа Fe<sup>3+</sup> в высокоспиновом состоянии. При понижении температуры, очевидно, можно различить наличие как минимум двух компонент в спектрах. Установлено, что удовлетворительного описания удается достичь используя одну, две и три лоренцевых линии в температурных интервалах T = 6 - 20 K, T = 220 - 450 K и T = 40 - 220 K, соответственно (рис. 4). Очевидно, основной вклад в поглощение вносят две основные резонансные моды, линии  $L_1$  и  $L_2$ , первая из которых может отвечать сигналу от зигзагообразных цепочек из соединенных по углу тетраэдров FeO4, а вторая - фрагментам этих цепочек, проявляющих себя как отдельная парамагнитная подсистема. При этом позиция резонансного поля  $B_r$  для обеих компонент остается практически неизменной во всем



Рис. 4. Спектры ЭПР для  $Na_2FeSbO_5$  при вариации температур. Черными символами представлены экспериментальные данные ((a): 360 < T < 430 K, (b): 200 < T < 300 K, (c): 120 < T < 180 K, (d): 20 < T < 100 K), а кривые являются результатом аппроксимации для каждого лоренциана. Зеленые, синие и пурпурные кривые представляют разрешенные компоненты спектров ЭПР, а красная сплошная линия является суммой этих компонентов.

температурном интервале, подтверждая данные термодинамических исследований об отсутствии дальнего магнитного порядка в изучаемом соединении. Температурная зависимость интегральной интенсивности  $\chi_{ESR}(T)$  хорошо согласуется со статической восприимчивостью  $\chi(T)$ , также демонстрируя аномалию при  $T \sim 100$  K.

Спиновые обменные взаимодействия, определенные с использованием анализа на основе расчетов функционала плотности [6-8], демонстрируют сильный одномерный антиферромагнитный характер с основным обменом внутри цепочки *J*<sub>intra</sub> ~200 К и небольшим межцепочечным взаимодействием *J*<sub>inter</sub> ~3 К.

Четвертая глава посвящена исследованию магнитных свойств и установлению квантового основного состояния в антимонате натрия маргнца NaMnSbO<sub>4</sub> [A2]. В этом соединении смешанные слои катионов марганца и натрия в октаэдрическом кислородном окружении чередуются с немагнитными слоями сурьмы вдоль оси *b*. В магнитоактивном слое (плоскость *ac*) ионы марганца  $Mn^{2+}$  (S = 5/2) формируют практически квадратную решетку октаэдров, связанных по углам (рис. 5). Структурные особенности исследуемой системы обеспечивают условия для понижения размерности



Рис. 5. Полиэдрический вид слоистой кристаллической структуры NaMnSbO<sub>4</sub>. Зеленые и синие октаэдры содержат Na и Sb, соответственно, ионы Na показаны оранжевыми сферами (левая панель). Проекция магнитоактивного слоя в плоскости ас.

магнитных обменных взаимодействий и значительной роли фрустрации магнитной подсистемы.

Температурная зависимость намагниченности *М*(*T*) для соединения NaMnSbO<sub>4</sub> демонстрирует сложное поведение (рис. 6). В области высоких температур эта зависимость подчиняется закону Кюри – Вейсса. При дальнейшем понижении температуры кривая M(T) проходит через широкий корреляционный максимум при температуре около 55 К, характерный для низкоразмерных систем, и испытывает излом при  $T_{\rm N} \sim 44$  K, после чего намагниченность вновь нарастает. Кажется естественным связать наблюдаемую аномалию при  $T_{\rm N}$  с установлением дальнего магнитного порядка, которому предшествует антиферромагнитные корреляции при температуре около 55 К. Принимая во внимание описанные выше структурные особенности исследуемого соединения, можно рассматривать его магнитную подсистему как практически двумерную квадратную. Это позволяет аппроксимировать температурную зависимость магнитной восприимчивости во всем диапазоне температур выше T<sub>N</sub> в рамках модели двумерной квадратной решетки. Мы анализировали зависимость  $\chi(T)$ , используя уравнение Лайнса для высокотемпературного разложения магнитной восприимчивости с добавлением температурно-независимого слагаемого  $\chi_0$  [9].



Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности и ее обратная величина (на вставке) в поле B = 9 Тл, записанная в FC режиме, для поликристаллического образца NaMnSbO4. Розовая линия – результат аппроксимации в рамках модели двумерной квадратной структуры.

Наилучшее согласие между экспериментальными данными и аппроксимацией (сплошная розовая линия на рис. 6) достигается при значении J = -5.3К и g = 1.98. Отметим, что и параметр обменного взаимодействия J, и эффективный g- фактор находятся в хорошем соответствии с данными теоретических расчетов ( $J_1^{theor} = -5.35$  К при  $U_{eff} = 5$  эВ) и данными ЭПР ( $g_{ESR} = 2.01 \pm 0.01$ ), соответственно. Положение аномалии при  $T_N \approx 44$  К слегка смещается в сторону высоких температур с увеличением внешнего магнитного поля до 9 Т.

Изотермы намагниченности для NaMnSbO<sub>4</sub> при вариации температур представлены на рисунке 7. Петля магнитного гистерезиса в сочетании с линейным поведением M(B) зависимости в сильном поле является особенностью скошенного антиферромагнитного упорядочения [10]. Очень интересно, что форма петли гистерезиса довольно необычна. Она сжата в середине, часто обозначается как «суженная петля» или петля гистерезиса с «осиной талией» [11].

Данные удельной  $C_p(T)$  теплоемкости в нулевом магнитном поле хорошо согласуются с температурной зависимостью магнитной восприимчивости и демонстрируют отчетливую аномалию  $\lambda$ -типа, что прямо подтверждает установление дальнего магнитного порядка при  $T_N$  (рис. 8). В приложенном внешнем магнитном поле максимум при  $T_N$  на зависимости  $C_p(T)$  уширяется и смещается к более высоким температурам.

Рис. 7. Полевые за-0.4 2 K висимости намаг-155 K ниченности при ва-0.2 темперариации  $M_{\rm sat} = 5\mu_{\rm B}$ *M*(0) Moment (µ<sub>B</sub>/f.u.) тур. Красная пунк-Magnetic Field (T тирная линия пред-0.0 ставляет линейную аппроксимацию Moment (µ<sub>B</sub>/f.u.) M(B) для полей B >-0.2 0 0 7 Т при температуре На 2 К. -0.1 -0.4 вставке показаны -8 -6 -4 -2 2 4 6 8 0 *увеличенные* цен-Magnetic Field (T) тральные части M(B)

Анализ магнитного вклада в теплоемкость и энтропии показал поведение, характерное для низкоразмерных и фрустрированных магнитных систем [12, 13].

Спектры ЭПР NaMnSbO<sub>4</sub> в парамагнитной фазе обнаруживают сигнал лоренцевой формы, который можно отнести к ионам  $Mn^{2+}$  и характеризующийся независимым от температуры эффективным g-фактором g = 2.01 ± 0.1 (рис. 9). Данные ЭПР указывают на расширенную область корреляций



Рис. 4.4. (а) Температурные зависимости удельной теплоемкости  $C_p(T)$ NaMnSbO<sub>4</sub> (черные символы) и его немагнитного изоструктурного аналога Na<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> (синие символы) в нулевом магнитном поле; пунктирная линия представляет решёточный вклад  $C_{lat}(T)$ . (б) Магнитная удельная теплоемкости  $C_m(T)$  (зеленые символы) и магнитная энтропия  $S_m(T)$ (фиолетовые символы). На вставке: увеличенная низкотемпературная часть  $C_p$  в поле B = 0 (серые символы) и B = 9 Tл (салатовые символы).



Рис. 9. Температурные ширины зависимости линии ЭПР  $\Delta B$  и эффективного д-фактора для *NaMnSbO*<sub>4</sub>. *На вставке* представлен репрезентативный спектр ЭПР, записанный при комнатной температуре: черные символы - экспериментальные данные, сплошная синяя линия аппроксимация функцией лоренцева типа.

ближнего порядка, типичную для низкоразмерных или фрустрированных магнетиков. Анализ уширения линии ЭПР, выполненный с использованием теории Кавасаки – Мори – Хубера [14-17], подтверждает низкоразмерный характер магнитных обменных взаимодействий.

Обобщая данные теоретических расчетов можно предсказать, что внутри каждого слоя ионы Mn<sup>2+</sup> будут взаимодействовать антиферромагнитно. Между собой слои в структуре также испытывают антиферромагнитное упорядочение, что приведет к трехмерному антиферромагнитному состоянию системы. В то же время нетривиальный характер аномалии на температурной зависимости магнитной восприимчивости и гистерезис вида «осиная талия» может свидетельствовать о более сложном, вероятно, скошенном антиферромагнитном основном состоянии в NaMnSbO<sub>4</sub>.

**Пятая глава** рассматривает термодинамические свойства двух теллуратов гадолиния с железом и галлием GdFeTeO<sub>6</sub> и GdGaTeO<sub>6</sub> со структурой типа розиаита [A3]. С точки зрения организации магнитной подсистемы структура представляет собой чередующиеся слои двух типов (рис. 10). В слоях первого типа находятся изолированные (нет прямых контактов) ионы  $Gd^{3+}(J = 7/2)$  в октаэдрическом кислородном окружении, которые формируют треугольную сетку. В случае GdFeTeO<sub>6</sub> в слоях второго типа



Puc. 10. Верхняя часть: Полиэдрическое представление кристаллической струк- $Gd(Fe,Ga)TeO_{6}$ , түры Фиолетовые, зеленые, серые и черные сферы отвечают ионам Gd, Fe (Ga), Te u O, coomветственно. Нижняя часть: магнитоактивный слой ионов Fe и Te и слой Gd.

магнитные катионы  $Fe^{3+}(S = 5/2)$  и немагнитные катионы  $Te^{6+}$ упорядочены в сотообразной геометрии, причем ионы железа, которые чередуются с ионами теллура, также организованы в треугольную подсистему. Суперобменные взаимодействия в этом случае устроены через промежуточные катионы по длинным путям Fe-O-Te-O-Fe. Для GdGaTeO<sub>6</sub> магнитные слои с гадолинием перемежаются немагнитными слоями Ga-Te.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для для GeFeTeO<sub>6</sub> и GeGaTeO<sub>6</sub> демонстрируют парамагнитное поведение, подчиняющееся закону Кюри – Вейсса (рис. 11). В то время как GdGaTeO<sub>6</sub> остается парамагнитным до 2 К (рис. 11b), кривая  $\chi$ (T) для GdFeTeO<sub>6</sub> демонстрирует излом, который может быть приписан антиферромагнитному фазовому переходу при  $T_N = 2.4$  К. Полученная температура Вейсса  $\Theta = 4 \pm 2$  К для GdFeTeO<sub>6</sub> значительно отличается от того же значения для изоструктурного LaFeTeO6  $\Theta_{La} = -23.3$  К [18]. Можно сделать вывод, что замещение диамагнитного иона La<sup>3+</sup> на магнитный Gd<sup>3+</sup> приводит к значительным изменениям свойств магнитной подсистемы, повышая роль ферримагнитных взаимодействий. С другой стороны, замена



Рис. 11. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в поле 0.1 Тл для GdFeTeO<sub>6</sub> (a) и GdGaTeO6 (b) записанные в режимах ZFC (открытые символы) и FC (заполненные символы). Сплошные красные линии - аппроксимация по закону Кюри – Вейсса. Верхняя вставка – низкотемпературный участок  $\chi(T)$  для GdFeTeO<sub>6</sub>. Нижние вставки кривые M(T) в различных магнитных полях.

магнитоактивного иона Fe<sup>3+</sup> на немагнитный Ga<sup>3+</sup> сохраняет температуру Вейсса близкой к нулю, что указывает на преобладающую роль ионов гадолиния в формировании ферримагнитных обменов в GdGaTeO<sub>6</sub>.

Убедительные доказательства существования магнитного фазового перехода в GdFeTeO<sub>6</sub> были дополнительно получены из данных по удельной теплоемкости, как показано на левой панели рисунка 12. Зависимость  $C_p(T)$ , измеренная в нулевом магнитном поле, демонстрирует отчетливую аномалию  $\lambda$ -типа при  $T_N = 2.4$  К. В GdGaTeO<sub>6</sub> до 2 К такой аномалии не обнаружено; однако следует отметить небольшой рост теплоемкости при самых низких температурах, что можно рассматривать как указание на предстоящий низкотемпературный магнитный фазовый переход. Приложение внешнего магнитного поля быстро подавляет  $\lambda$ -пик на кривой  $C_p(T)$ , также при повышении температуры появляется аномалия типа Шоттки, связана с зеемановским расщеплением магнитных уровней как в ионах гадолиния, так и в ионах железа.



Рис. 12. Температурные зависимости теплоемкости для GdFeTeO<sub>6</sub> (a) и GdGaTeO<sub>6</sub> (б). Сплошные линии - фононные вклады. На вставках показаны кривые  $C_p(T)$  при вариации внешних магнитных полей.

Данные по удельной теплоемкости в различных магнитных полях позволяют косвенно оценить магнетокалорический эффект (МКЭ) для GdFeTeO<sub>6</sub>. На правой панели рисунка 13 скачок магнитной энтропии  $\Delta S_{\rm M}$  и амплитуда МКЭ  $\Delta T_{\rm ad}$  изображены как функции температуры в различных магнитных полях. Кривые демонстрируют широкий пик с максимумом, ширина которого увеличивается по мере нарастания приложенного магнитного поля. Максимальное значение  $-\Delta S_{\rm M}^{\rm max} = 35.3$  Дж/(кг K) для диапазона полей 0 – 9 Тл и остается довольно большим даже при низкой и умеренной напряженности поля.

Магнетокалорическое исследование не будет полным без оценки параметров магнитного охлаждения, а именно емкости хладагента (RC) и параметров относительной мощности охлаждения (RCP) [19]. Стоит отметить, что все магнетокалорические параметры имеют достаточно хорошие значения (выше точки кипения водорода), что может быть интересно для практического использования.



Рис 13. Температурная зависимость магнитной энтропии  $S_m$  в различных магнитных полях (a), скачок магнитной энтропии  $\Delta S_M$  (b) и амплитуда МКЭ  $\Delta T_{ad}$  (c). На вставке изображены полевые зависимости относительной мощности охлаждения (RCP) и емкости хладагента (RC).

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В рамках выполнения данной работы были проведены всесторонние исследования статических и резонансных магнитных свойств для антимоната натрия железа Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>, антимоната натрия марганца NaMnSbO<sub>4</sub>, теллуратах железа и галлия с гадолинием GdFeTeO<sub>6</sub> и GdGaTeO<sub>6</sub>. Установлены основные квантовые состояния изученных соединений.

- Установлено, что в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> отсутствует дальний магнитный порядок вплоть до T = 2 K, но существует расширенный температурный диапазон магнитных корреляций ближнего порядка, что подтверждается результатами измерения термодинамических и резонансных свойств.
- 2. Обнаруженные в измерениях динамической магнитной восприимчивости Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> максимумы при T<sub>f1</sub> ≈ 80 К и T<sub>f2</sub> ≈ 35 К смещаются вверх по температуре при увеличении частоты измерения и могут быть приписаны к релаксационным процессам. Их спиновая динамика позволяет отнести Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> к квазиодномерным магнитным системам с частично неупорядоченной антиферромагнитной структурой.
- 3. Показано, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> присутствуют сигналы от различных магнитных подрешеток ионов железа, которые находятся в упорядоченных и неупорядоченных тетраэдрических одномерных спин-цепочечных кластерах FeO<sub>4</sub>.
- 4. Тем самым, основное квантовое состояние в Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub> описывается моделью спиновых кластеров и связано с большим числом дефектов и разрывов в зигзагообразных цепочках ионов железа  $Fe^{3+}$  (S = 5/2).
- 5. Установлено, что NaMnSbO<sub>4</sub> упорядочивается антиферромагнитно при  $T_N \approx 44$  K, чему предшествует типичный для низкоразмерных

магнетиков широкий корреляционный максимум при  $T_{\text{max}} = 55$  К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается в рамках модели квадратной магнитной решетки с основным обменным параметром J = -5.3 К.

- Установлен низкоразмерный характер магнитных корреляций в NaMnSbO<sub>4</sub> при *T* > *T*<sub>N</sub> из обработки линии спектров ЭПР, выполненный с использованием теории Кавасаки-Мори-Хубера.
- 7. Таким образом, основным квантовым состоянием в NaMnSbO<sub>4</sub> является скошенный антиферромагнетик с квадратной решеткой ионов марганца  $Mn^{2+}$  (*S* = 5/2).
- Обнаружено формирование дальнего антиферромагнитного порядка в GdFeTeO<sub>6</sub> ниже T<sub>N</sub> = 2.4 К и парамагнитного состояния в GdGaTeO<sub>6</sub> вплоть до 2 К.
- 9. Установлено, что GdFeTeO<sub>6</sub> демонстрирует магнетокалорический эффект. В измерениях магнитных и тепловых свойств изменения энтропии и адиабатической температуры определены как -ΔS<sub>M</sub>(T) = 35.3 Дж/кг·К и ΔTad = 27 К при B = 9 Тл, T = 2 К, относительной мощности охлаждения 580 Дж/кг и хладопроизводительности 465 Дж/кг.
- 10.Основным квантовым состоянием GdFeTeO<sub>6</sub> является антиферромагнитная  $120^{\circ}$  структура в треугольной решетке ионов железа Fe<sup>3+</sup> (S = 5/2).

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Uma S., Vasilchikova T., Sobolev A., Raganyan G., Sethi A., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Presniakov I., Glazkova I., Vasiliev A., Streltsov S., Zvereva E. Synthesis and Characterization of Sodium-Iron Antimonate Na<sub>2</sub>FeSbO<sub>5</sub>: One-Dimensional Antiferromagnetic Chain Compound with a Spin-Glass Ground State // Inorganic Chemistry. – 2019. - V. 58. - P. 11333-11350. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00212.

Импакт-фактор 2021 по базе данных Web of Science: 5.436.

[A2] Vasilchikova T., Nalbandyan V., Shukaev I., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Lozitskiy A., Bogaychuk A., Kuzmin V., Tagirov M., Vavilova E., Vasiliev A., Zvereva E. Peculiarities of magnetic ordering in the S = 5/2 two-dimensional square-lattice antimonate NaMnSbO<sub>4</sub> // Physical Review B. – 2020. – V. 101. – P. 054435.

DOI: 10.1103/PhysRevB.101.054435.

Импакт-фактор 2021 по базе данных Web of Science: 3.908.

[A3] Zvereva E., Vasilchikova T., Evstigneeva M., Tyureva A., Nalbandyan V., Goncalves J., Barone P., Stroppa A., Vasiliev A. Chirality and Magnetocaloricity in GdFeTeO<sub>6</sub> as Compared to GdGaTeO<sub>6</sub> // Materials. - 2021. - V. 14. - P. 5954.

DOI: 10.3390/ma14205954.

Импакт-фактор 2021 по базе данных Web of Science: 3.748.

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Bethe H. Zur Theorie der Metalle // Zeitschrift f
  ür Physik. 1931. Vol. 71. – P. 205-226.
- Mermin N.D., Wagner H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models // Physical Review Letter. – 1966. – Vol. 17. – 22. – P. 1133.
- Mydosh J. A. Spin Glasses, An Experimental Introduction / J. Mydosh. London: Taylor & Francis, 1993. – 280 p.
- Campbell I. A. Ordering and relaxation in spin glasses // Physical Review B. – 1986. – Vol. 33. – P. 3587–3590.
- Balanda M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets // Acta Physica Polonica A. – 2013. – Vol. 124. – P. 964–976.
- Whangbo M.H., Koo H.J., Dai D. Spin exchange interactions and magnetic structures of extended magnetic solids with localized spins: theoretical descriptions on formal, quantitative and qualitative levels // Journal of Solid State Chemistry. - 2003. - Vol. 176. - 2. - P. 417-481.
- Xiang H., Lee C., Koo H.-J., Gong X.G., Whangbo M.-H. Magnetic properties and energy-mapping analysis // Dalton Transactions. 2013. Vol.42. 4. P. 823-853.
- Whangbo M.-H., Xiang H. J. Magnetic Properties from the Perspectives of Electronic Hamiltonian: Spin Exchange Parameters, Spin Orientation and Spin- Half Misconception In Handbook in Solid State Chemistry / R. Dronskowski, S. Kikawa, A. Stein. - Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. – 3756 p.
- Lines M.E. The quadratic-layer antiferromagnet // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1970. - Vol. 31. - 1. - P. 101-116.
- 10.Danilovich I. L., Merkulova A. V., Morozov. V. I, Ovchenkov E. A., Spiridonov F. M., Zvereva E. A., Volkova O. S., Mazurenko V. V., Pchelkina Z. V., Tsirlin A. A., Balz C., Holenstein S., Luetkens H., Shak-

in A. A., Vasiliev A. N. Strongly canted antiferromagnetic ground state in  $Cu_3(OH)_2F_4$  // Journl of Alloys and Compounds. 2019. – Vol. 776. – P. 16-21.

- 11.Solzi M., Pernechele C., Calestani G., Villani M., Gaboardi M., Migliori A. Non-interacting hard ferromagnetic L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles embedded in a carbon matrix // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. P. 18331-18338.
- 12.de Jongh L.J., Miedema A.R. Experiments on simple magnetic model systems // Advances in Physics. 1974. Vol. 23. P. 1.
- 13.Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Markina M. Milestones of low-D quantum magnetism // NPG Quantum Materials. – 2018. – Vol. 3. – P. 1-18.
- 14.Kawasaki K. Anomalous Spin Relaxation near the Magnetic Transition // Progress of Theoretical Physics. 1968. Vol. 39. 2. P. 285-311.
- 15.Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points // Physics Letter A. 1968. Vol. 26. 11. P. 543.
- 16.Mori H., Kawasaki K. Antiferromagnetic resonance absorption // Progress of Theoretical Physics. - 1962. - Vol. 28. - 6. - P. 971-987.
- 17.Huber D.L. Critical-point anomalies in the electron-paramagneticresonance linewidth and in the zero-field relaxation time of antiferromagnets // Physical Review B. - 1972. - Vol. 6. - 9. - P. 3180.
- 18.Phatak R., Krishnan K., Kulkarni N., Achary S., Banerjee A., Sali S. Crystal structure, magnetic and thermal properties of LaFeTeO<sub>6</sub> // Materials Research Bulletin. – 1978. – Vol. 45. – P. 1978-1983.
- Gschneidner Jr., K., Pecharsky V., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol. 68. – 6. – P. 1479-1539.