

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Васильчикова Татьяна Михайловна

**Основное состояние низкоразмерных магнитных систем с
большими моментами**

1.3.10 – физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

д.ф.-м.н. Зверева Е.А.

д.ф.-м.н. Волкова О.С.

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| ГЛАВА 1. Обзор литературы | 12 |
| 1.1. Низкоразмерный магнетизм | 12 |
| 1.2. Модель спиновых цепочек | 13 |
| 1.3. Модель фрустрированной двумерной квадратной решетки | 24 |
| 1.4. Модель фрустрированной треугольной решетки | 36 |
| ГЛАВА 2. Экспериментальные методики и способы анализа экспериментальных данных | 44 |
| 2.1. Методики измерения и анализ магнитных свойств | 44 |
| 2.1.1. Вибрационный магнитометр VSM PPMS | 44 |
| 2.1.2. Система измерений магнитной восприимчивости на переменном токе ACMS II PPMS | 48 |
| 2.2. Методика измерения и анализа удельной теплоемкости | 50 |
| 2.2.1. Вклад кристаллической решетки в теплоемкость | 53 |
| 2.2.2. Магнитный вклад в теплоемкость | 55 |
| 2.3. Методика измерения и анализ данных электронного парамагнитного резонанса | 56 |
| 2.3.1. Анализ формы линии ЭПР и основных параметров ЭПР спектров | 57 |
| 2.3.2. Анализ критического уширения линии спектра ЭПР | 60 |
| 2.4. Синтез и характеристика исследуемых соединений | 61 |
| 2.4.1. $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ | 61 |

| | | |
|-------|--|-----|
| | 2.4.2. NaMnSbO ₄ | 62 |
| | 2.4.3. GdFeTeO ₆ и GdGaTeO ₆ | 62 |
| | 2.5. Дополнительные методики, привлеченные в партнерских группах | 62 |
| ГЛАВА | 3. Спин-кластерное основное состояние нового одномерного антимоноата натрия железа Na ₂ FeSbO ₅ | 64 |
| | 3.1. Особенности кристаллической структуры | 64 |
| | 3.2. Магнитная восприимчивость на постоянном и переменном токах | 64 |
| | 3.3. Изотермы намагниченности | 69 |
| | 3.4. Удельная теплоемкость | 71 |
| | 3.5. ЭПР спектроскопия | 73 |
| | 3.6. Основное состояние Na ₂ FeSbO ₅ | 78 |
| ГЛАВА | 4. Особенности дальнего магнитного порядка на квадратной спиновой решетке двумерного антиферромагнетика антимоноата натрия марганца NaMnSbO ₄ | 82 |
| | 4.1. Особенности кристаллической структуры | 82 |
| | 4.2. Магнитные свойства | 83 |
| | 4.3. Удельная теплоемкость | 86 |
| | 4.4. Изотермы намагниченности | 88 |
| | 4.5. ЭПР спектроскопия | 91 |
| | 4.6. Основное состояние NaMnSbO ₄ | 93 |
| ГЛАВА | 5. Киральность и магнетокалорический эффект в теллуратах железа и галлия GdFeTeO ₆ и GdGaTeO ₆ | 97 |
| | 5.1. Особенности кристаллической структуры | 97 |
| | 5.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности | 98 |
| | 5.3. Температурные зависимости теплоемкости | 100 |

| | |
|---|-----|
| 5.4. ЭПР спектроскопия | 102 |
| 5.5. Магнетокалорический эффект | 104 |
| 5.6. Основное состояние в GdFeTeO_6 и GdGaTeO_6 | 106 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ | 109 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 111 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 128 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1D – одномерный

2D – двумерный

3D – трехмерный

АФМ – антиферромагнитный

ФМ – ферромагнитный

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

μ SR – мюонная спиновая релаксация

БКТ - теория Березинского – Костерлица – Таулесса

МКЭ – магнетокалорический эффект

RC – емкость хладагента

RCP – относительная мощность охлаждения

DFT+U - теория функционала плотности с учетом кулоновского взаимодействия

PBE+U - обменно-корреляционный функционал Пердью – Берка – Эрнзергофа (Perdew – Burke – Ernzerhof) с учетом кулоновского взаимодействия

HSE - обменно-корреляционный функционал Хейда – Шкусериа – Эрнзергофа (Heyd – Scuseria – Ernzerhof)

ВВЕДЕНИЕ

Низкоразмерные системы, составленные из малых спинов $S = 1/2, 1$ не испытывают магнитного упорядочения при конечной температуре, согласно теореме Мермина – Вагнера. Однако, развитие современных технологий требует рассмотрения магнитных структур пониженной размерности с большими спинами. В ряду переходных металлов наибольший магнитный момент $S = 5/2$ обнаруживается для катионов Fe^{3+} , Mn^{2+} . Свойства соединений этих металлов обычно описываются гейзенберговским гамильтонианом. Такие катионы обладают малой анизотропией, тем самым фрустрация обменных магнитных взаимодействий приобретает решающее значение в формировании основного состояния.

Фрустрация или конкуренция обменных магнитных взаимодействий может быть связана в простейшем случае с геометрическим фактором в расположении ближайших соседей. Так, кластеры, цепочки и плоскости, содержащие треугольные мотивы в расположении магнитных катионов демонстрируют высокие значения параметра фрустрации. Для $S = 5/2$ большое значение приобретают пути супер – супер обменных взаимодействий через промежуточные группы. С одной стороны, обмены между соседями, следующими за ближайшими в «не фрустрированных» решетках – цепочках, квадратных слоях, создают серьезную конкуренцию обменным магнитным взаимодействиям между ближайшими соседями, расширяя границы скоррелированных, но неупорядоченных фаз. С другой стороны, обменные магнитные взаимодействия $S = 5/2$ на больших расстояниях между низкоразмерными фрагментами зачастую переводят систему в магнитоупорядоченную область. Тем самым, в широком интервале температур для низкоразмерных магнетиков $S = 5/2$ может наблюдаться деликатный баланс между спин - жидкостным и магнитоупорядоченным состоянием. Конкурентный сценарий предполагает наличие большого числа дефектов и примесей, что будет приводить к спин – стекольным эффектам.

Актуальность работы

Фундаментальная значимость 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, а при 0 К переходит в магнитоупорядоченное состояние 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 свойства 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 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^{3+} в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ 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^{2+} в NaMnSbO_4 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^{3+} в GdFeTeO_6 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 $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, NaMnSbO_4 , GdFeTeO_6 . 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^{3+} в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, связанное с большим числом дефектов и разрывов.

Впервые установлено формирование скошенной структуры в антиферромагнитном состоянии спин $S = 5/2$ квадратной решетке катионов Mn^{2+} в NaMnSbO_4 , которому предшествует заметный интервал корреляционных антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка.

Впервые обнаружено установление антиферромагнитного порядка в GdFeTeO_6 , связанного с формированием 120° структуры в спин $S = 5/2$ треугольной решетке катионов Fe^{3+} , и отсутствие магнитного упорядочения в его парамагнитном аналоге GdGaTeO_6 . Для GdFeTeO_6 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 со спином $S = 5/2$, обнаруженных в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, NaMnSbO_4 , GdFeTeO_6 . 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 квартала.

Положения, выносимые на защиту:

1. В антимонате натрия железа $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, состоящем из одномерных спин-цепочечных кластеров FeO_4 , отсутствует дальний магнитный порядок вплоть до 2 К.
2. Формирование спин-кластерного основного состояния в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ происходит в два этапа при $T_{f1} \approx 80$ К и $T_{f2} \approx 35$ К.

3. Антимонат натрия марганца NaMnSbO_4 упорядочивается антиферромагнитно при $T_N \approx 44$ К. Корреляционный максимум при $T_{\max} = 55$ К подчеркивает пониженную размерность магнитной подсистемы.
4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости NaMnSbO_4 описывается в рамках модели квадратной магнитной решетки с основным обменным параметром $J = -5.3$ К.
5. Теллурат железа GdFeTeO_6 со структурой розаита магнитоупорядочивается при $T_N = 2.4$ К, а его изоструктурный аналог с галлием GdGaTeO_6 остается парамагнетиком вплоть до 2 К.
6. Магнетокалорический эффект в GdFeTeO_6 сопровождается значительным изменением энтропии $-\Delta S_M(T) = 35.3$ Дж/кг·К и адиабатической температуры $\Delta T_{\text{ad}} = 27$ 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).

Публикации. 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 низкоразмерных магнетиков, теплоемкости, спектров электронного парамагнитного резонанса, обработке 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 страницы, включая 72 рисунка, 5 таблиц, 39 формул.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Низкоразмерный магнетизм

Рассмотрение низкоразмерных магнитных моделей началось с простейшей модели Изинга для бесконечной цепочки магнитных моментов, которые могут занимать только два положения – вверх или вниз относительно оси легкого намагничивания и взаимодействующих только с ближайшими соседями [3]. Гамильтониан Изинга для описания обменного магнитного взаимодействия имеет вид:

$$H_{Ising} = J \sum_n (S_n^z S_{n+1}^z). \quad (1.1)$$

В рамках этой модели не было обнаружено магнитного упорядочения для цепочки спинов $S = 1/2$ при какой-либо конечной температуре $T > 0$ К, порядок наступал при нуле температуры. Чуть позднее Гейзенбергом была предложена модель, в которой магнитный момент обладает тремя проекциями [4]:

$$H_{Heisenberg} = J \sum_n (S_n^x S_{n+1}^x + S_n^y S_{n+1}^y + S_n^z S_{n+1}^z). \quad (1.2)$$

Такая цепочка не упорядочивается даже при $T = 0$ К. Расширение этой модели на двумерную плоскость не дает магнитного упорядочения при конечной температуре, но основное ее состояние упорядочено. Теорема Мермина – Вагнера [2], сформулированная для низкоразмерных гейзенберговских систем утверждает, что одно – и двумерные магнетики не могут упорядочиться ни ферро-, ни антиферромагнитно при любой температуре отличной от 0 К.

Рассмотрение низкоразмерных структур переходных металлов со спинами $S = 5/2$, которые обладают маленькой анизотропией, неизбежно потребует применения гейзенберговской модели. Для таких систем даже слабые магнитные взаимодействия между низкоразмерными фрагментами на больших расстояниях могут приводить к дальнему магнитному порядку.

1.2. Модель спиновых цепочек

Одномерные спиновые цепочки являются постоянной темой исследований из-за их разнообразных магнитных свойств [5-7]. Можно отметить некоторые из них, например, наблюдение спин-пайерлсовского перехода в CuGeO_3 [8], зарядовые и орбитальные спин-пайерлсовские переходы в NaVO_2 [9] и $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ [10], Бозе-эйнштейновская конденсация магнонов в TlCuCl_3 [11] и спиральные спиновые структуры в LiCuVO_4 [12,13] и LiCu_2O_2 [14-16]. Все эти соединения основаны на ионах с низким значением спина, то есть $S = 1/2$, где квантовые эффекты на физические свойства наиболее выражены.

1D-цепочки с большим спином мало изучены, потому что квантовые эффекты в этих системах затухают с увеличением S , и даже небольшое межцепочечное обменное взаимодействие может обеспечить дальнейшее антиферромагнитное упорядочение. Более исследованными можно считать соединения с цепочками полуцелых спинов, такие как цепочка Гейзенберга $S = 3/2$ $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ [17], линейная цепочка $\text{SrMn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ [18], винтовая цепочка $\text{SrMn}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [19].

Менее изучены классические квазиодномерные магнитные системы на основе ионов с большими значениями спина, например $S = 5/2$. Чем более изолированы цепи в данном соединении, тем более выраженным должен быть квантовый аспект свойств. Недавно $\text{FeF}_3(4,4'\text{-bpy})$ был описан как идеальный одномерный однородный антиферромагнетик с цепочками спинов $S = 5/2$ [20]. Это соединение кристаллизуется в слоистую структуру с пространственной группой $I222$. Как показано на рисунке 1.1, слои уложены друг на друга вдоль оси b и стабилизированы водородными связями через $\text{C}_2\text{-H}_2\cdots\text{F}_1$ между слоями. Внутри слоя октаэдры FeF_4N_2 разделяют транс-атомы F, образуя линейную магнитную цепочку вдоль оси a (рис. 1.1).

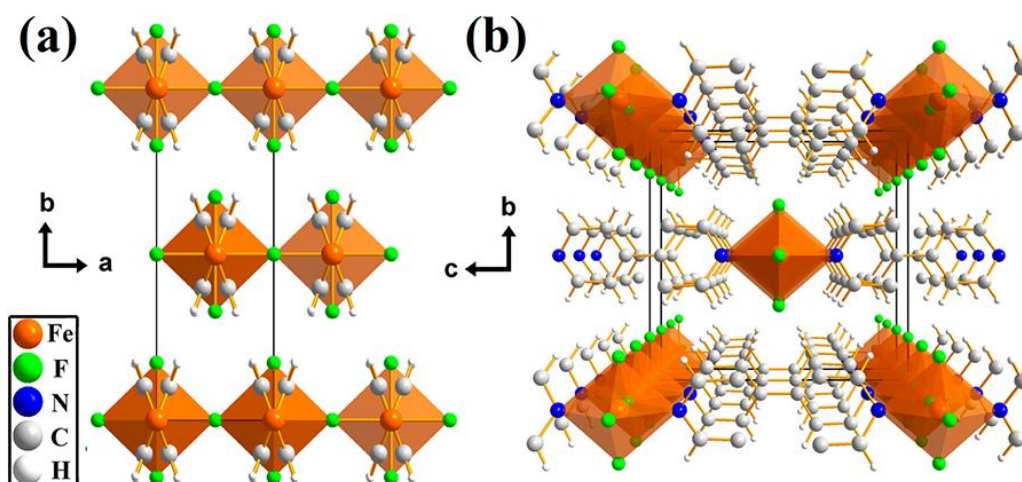


Рис. 1.1. Кристаллическая структура $FeF_3(4,4'\text{-bpy})$ вдоль осей c и a [20].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ $FeF_3(4,4'\text{-bpy})$ демонстрирует широкий максимум при $T = 164$ К, что свидетельствует о достаточно сильном внутрицепочечном взаимодействии (рис. 1.2). Зависимость $\chi(T)$ аппроксимировалась классической моделью Фишера, и наилучшее согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми в интервале температур 50 и 350 К достигается при величине обмена $J/k_B = -19.2$ К. Небольшое расхождение в низкотемпературном режиме может возникать из-за внутрицепочечного взаимодействия "следующий-ближайший" и/или взаимодействия Дзялошинского – Мория, которые не включены в приведенную выше модель. Температурная зависимость теплоемкости показана также на рисунке 1.2. Как и для восприимчивости, на зависимости $C_p(T)$ отсутствуют признаки фазового перехода вплоть до 2 К. На кривой $C_p/T(T)$ заметен широкий максимум около 74 К, что свидетельствует о наличии корреляций ближнего порядка. Несмотря на сильное внутрицепочечное взаимодействие по цепи Fe-F-Fe, $FeF_3(4,4'\text{-bpy})$ не испытывает дальнего магнитного порядка до 2 К благодаря ничтожно малому междоцепочечному взаимодействию J' ($J'/J < 3.2 \times 10^{-5}$) [20].

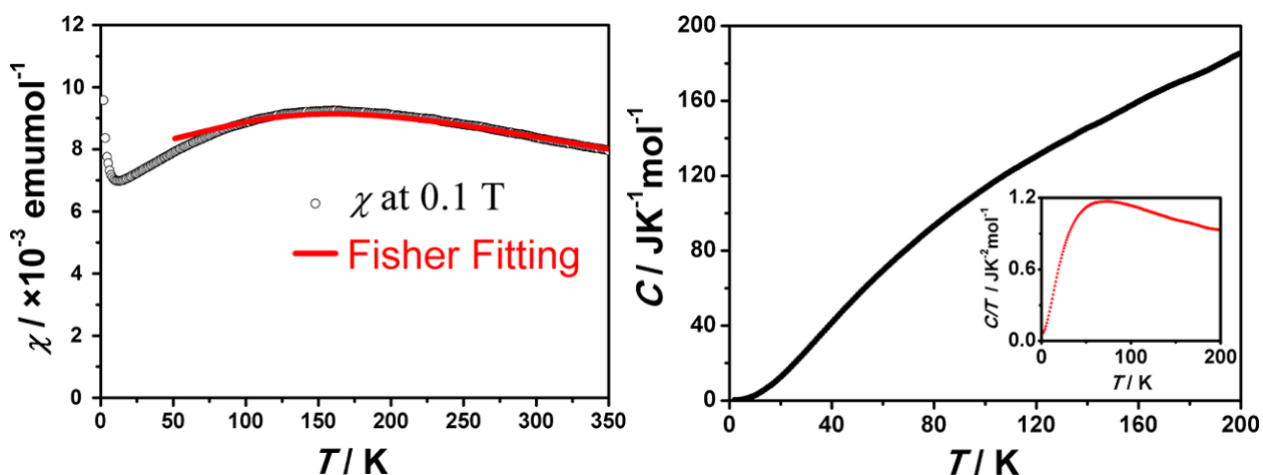


Рис. 1.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости для $FeF_3(4,4'\text{-bpy})$ [20].

Другим примером однородной гейзенберговской цепочки с большим спином можно считать антиферромагнетик $[C_2NH_8]_3[Fe(SO_4)_3]$, который кристаллизуется в тригональной решетке с пространственной группой $R\bar{3}c$ [21]. На рисунке 1.3 показана кристаллическая структура $[C_2NH_8]_3[Fe(SO_4)_3]$ вдоль оси c и в плоскости ab , соответственно. Каждые два соседних иона Fe^{3+} в кислородных октаэдрах связаны между собой тремя сульфатными группами, образуя бесконечную однородную одномерную линейную цепочку вдоль оси c . Внутрицепочечное взаимодействие J реализуется путем суперобмена Fe-O-S-O-Fe. Как показано на рисунке 3b, каждая линейная цепь равномерно окружена шестью изоморфными линейными цепочками гексагональной формы,

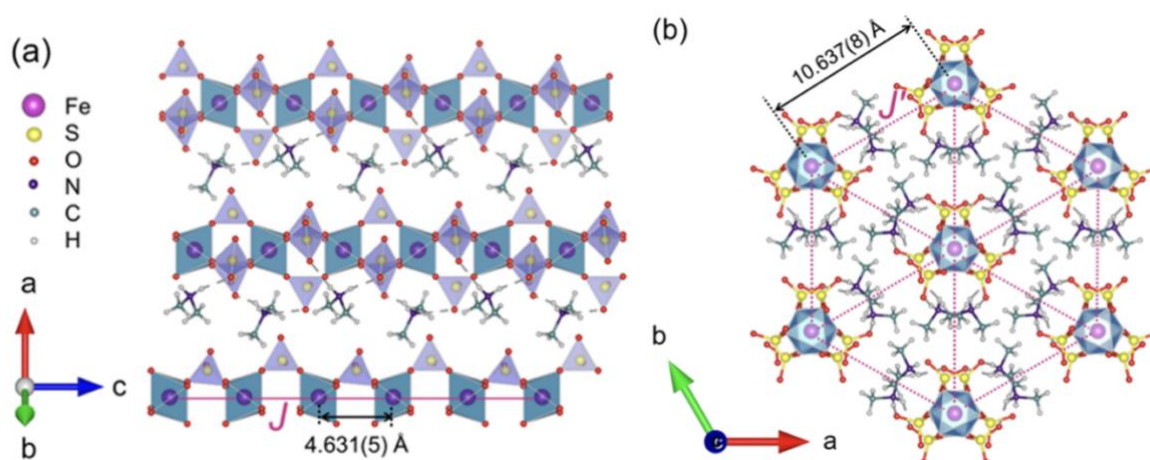


Рис. 1.3. Кристаллическая структура $[C_2NH_8]_3[Fe(SO_4)_3]$ вдоль оси c и в плоскости ab [21].

а спиновые цепи равномерно разделены немагнитными N,N-диметилиминовыми группами, образующими равностороннюю треугольную структуру в *ab*-плоскости. Межцепочечное расстояние Fe–Fe более чем вдвое превышает внутрицепочечное расстояние. Это говорит о том, что однородные линейные цепи почти изолированы друг от друга, и ожидается, что межцепочечное взаимодействие J' будет пренебрежимо малым.

На кривой магнитной восприимчивости наблюдается широкий максимум при $T_{\max} = 18$ К, указывающий на существование корреляций ближнего порядка (рис. 1.4). Примечательно, что дальний магнитный порядок не наблюдается вплоть до 2 К, несмотря на довольно большую температуру Кюри – Вейсса $\theta_{CW} = -25.5$ К. Для более точного определения значения внутрицепочечного взаимодействия J кривая $\chi(T)$ аппроксимировалась модифицированной моделью Боннера – Фишера для линейной цепочки. Эта модель идеально воспроизводит экспериментальные данные в интервале температур от 2 до 300 К и дает обмен $J/k_B = -2.3$ К.

Температурная зависимость теплоемкости демонстрирует плавный рост без каких-либо аномалий λ -типа, что еще раз подтверждает отсутствие дальнего антиферромагнитного упорядочения (рис. 1.4). На магнитном вкладе в теплоемкость $C_m(T)$ виден заметный горб при температурах около 13 К, который очень похож на широкий максимум на кривой $\chi(T)$, отражающий

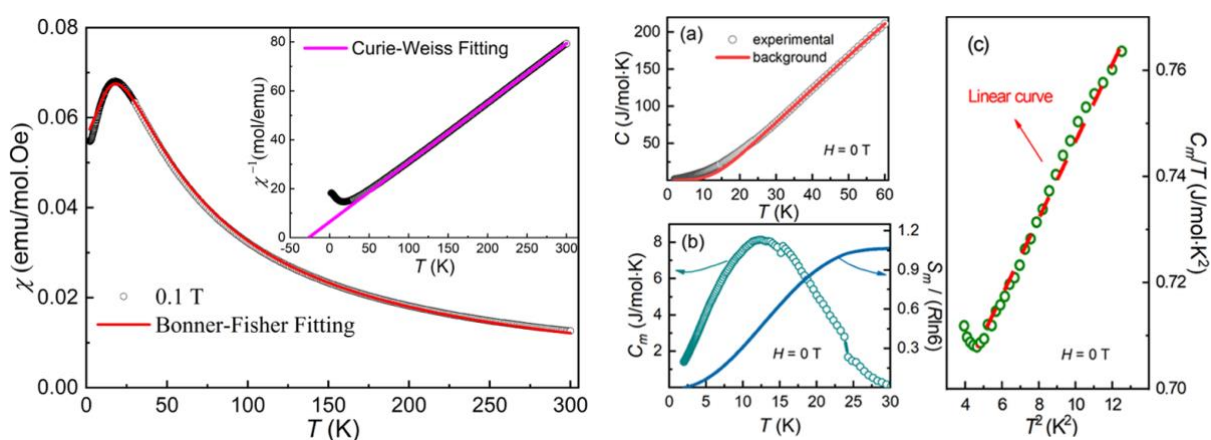


Рис. 1.4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости для $[C_2NH_8]_3[Fe(SO_4)_3]$ [21].

одномерные спиновые корреляции ближнего порядка для ионов Fe^{3+} вдоль цепочки. Довольно малое отношение $J'/J < 2.5 \times 10^{-3}$ свидетельствует о том, что $[\text{C}_2\text{NH}_8]_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ ведет себя как идеальный одномерный однородный антиферромагнетик, в котором магнитное упорядочение предотвращается чрезвычайно малым межцепочечным взаимодействием и присутствием квантовых флуктуаций даже для классического спина $S = 5/2$.

Структура с треугольным мотивом цепочки реализуется в $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ [22]. $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $C2/c$ и имеет структуру типа шеелита. Ионы железа Fe^{3+} ($S = 5/2$) образуют бесконечную зигзагообразную цепочку, идущую вдоль оси c , как показано на рисунке 1.5. Эти цепочки очень хорошо разделены относительно большим расстоянием 8.64 \AA , что позволяет предположить, что соединение могло иметь почти изолированные зигзагообразные спиновые цепи $S = 5/2$.

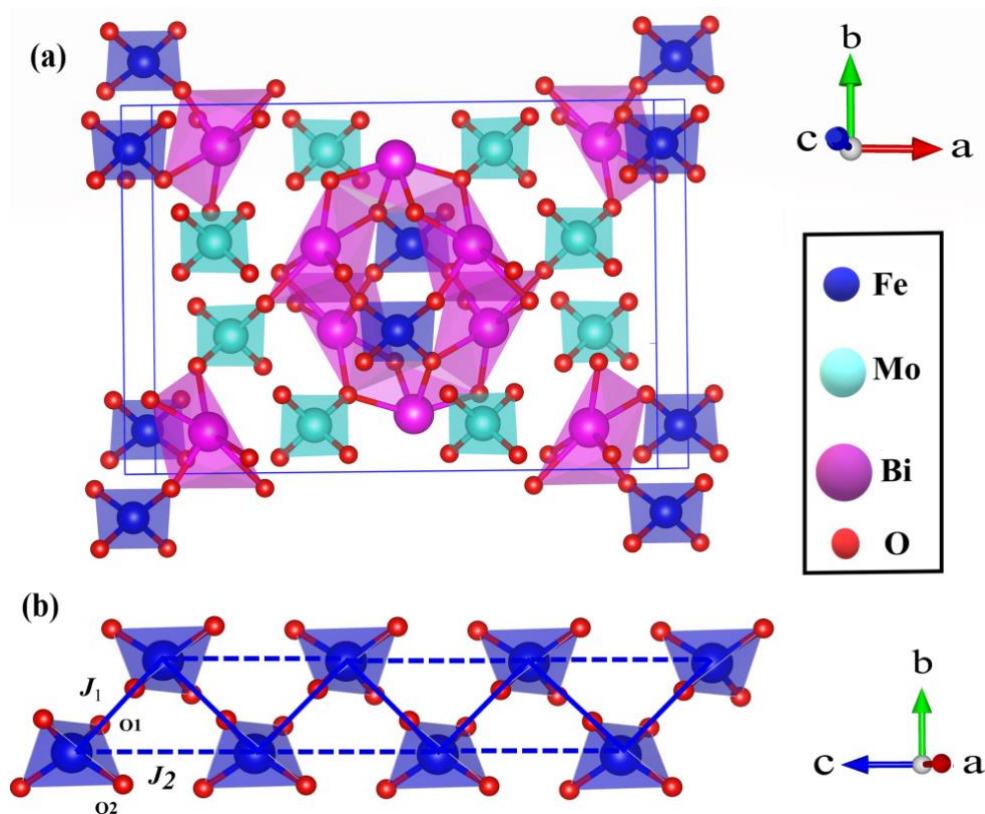


Рис. 1.5. Кристаллическая структура $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$. Тетраэдры FeO_4 формируют зигзаг-цепочку вдоль оси c [22].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри – Вейсса в области высоких температур, а при $T \sim 10$ К демонстрирует широкий максимум, указывающий на наличие корреляций ближнего порядка (рис. 1.6). Анализ $\chi(T)$ в рамках модели Боннера – Фишера не привел к удовлетворительному результату. Экспериментальное значение магнитной восприимчивости оказалось намного меньше модельных данных, что свидетельствует о наличии значительных дополнительных антиферромагнитных обменных связей.

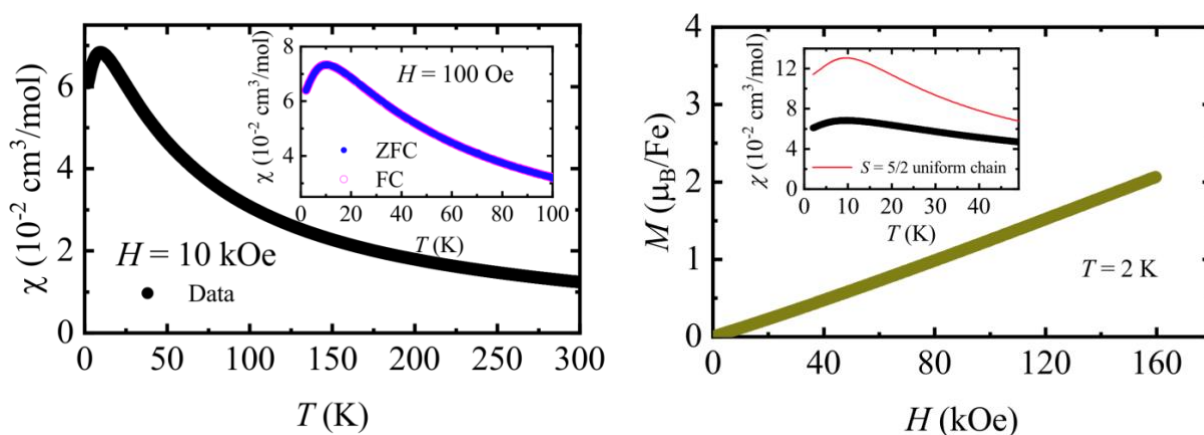


Рис. 1.6. Температурные и полевая зависимости намагниченности для $Bi_3FeMo_2O_{12}$ [22].

Интересно, что в данных удельной теплоемкости $C_p(T)$ $Bi_3FeMo_2O_{12}$ не наблюдается острого пика вплоть до 0.2 К, что указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка (рис. 1.7). Значение параметра фрустрации $f = |\theta_{CW}|/T_N$ больше 200, что свидетельствует о наличии сильной спиновой фрустрации. Появление широкого максимума в данных C_p связано с короткодействующими спиновыми корреляциями, возникающими из-за одномерного характера обменного взаимодействия между моментами ионов Fe^{3+} . Температурная зависимость магнитной части теплоемкости не подчиняется экспоненциальному поведению, что исключает существование спиновой щели в основном состоянии.

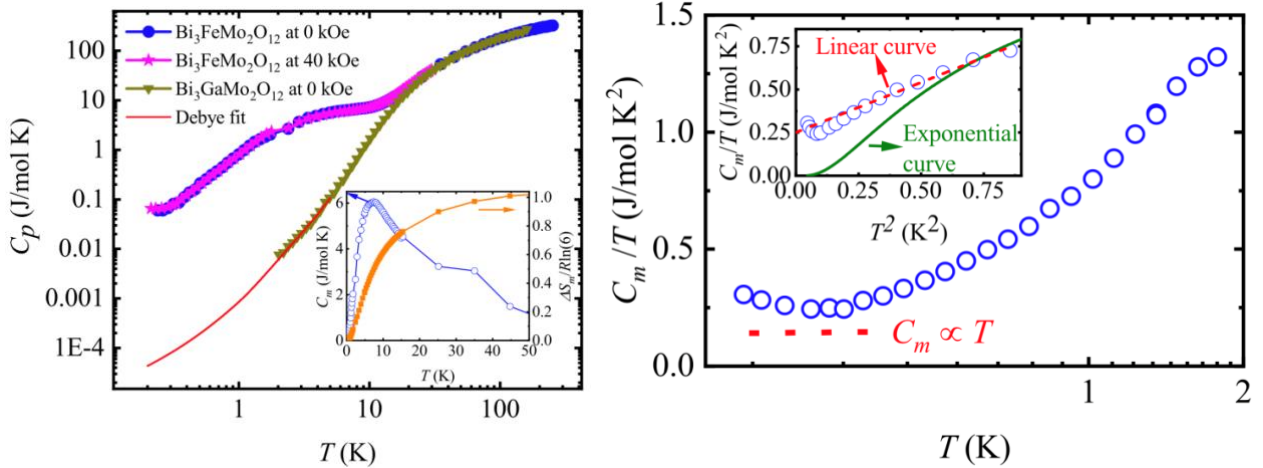


Рис. 1.7. Температурная зависимость удельной теплоемкости $C_p(T)$ для $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ [221].

Расчеты электронной структуры показывают, что значение J_1 сравнимо с J_2 ($J_2/J_1 \approx 1.1$) с пренебрежимо малым межцепочечным взаимодействием ($J'/J \approx 0.01$), что означает, что $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ представляет собой сильно фрустрированную треугольную цепную систему. Все результаты подтверждают, что это соединение может быть возможным кандидатом на роль бесщелевой спиновой жидкости.

Главной особенностью кристаллической структуры оксихлорида селенита железа висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ является наличие почти изолированных зигзагообразных цепочек октаэдров FeO_6 с общими

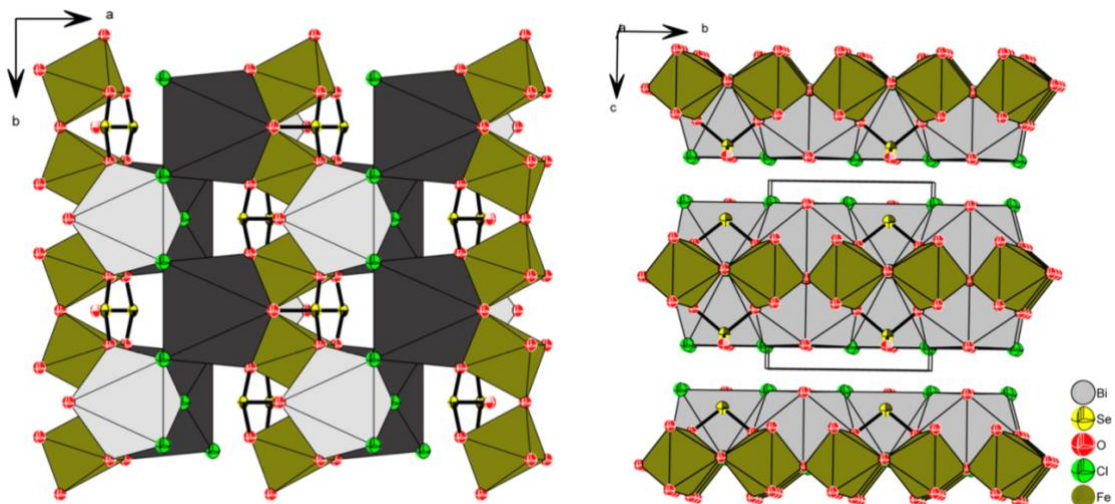


Рис. 1.8. Кристаллическая структура $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ [23].

вершинами, декорированными полиэдрами BiO_4Cl_3 и BiO_3Cl_3 и группами SeO_3 , как показано на рисунке 1.8 [23]. Физические свойства этого соединения тесно связаны с его кристаллической структурой.

При понижении температуры магнитная восприимчивость проходит через широкий максимум $T_{\text{max}} \approx 130$ К, что свидетельствует о формировании корреляции ближнего порядка и определяет масштаб магнитных обменных внутрицепочечных взаимодействий $J_{\parallel} \approx 17$ К. Значительно ниже этого максимума χ демонстрирует подъем типа Кюри, прерываемый резкой аномалией при $T_N = 13$ К (рис. 1.9). Эта аномалия проявляется и в теплоемкости, как показано на вставке к рисунку 1.9, несмотря на то, что она довольно слабая. В целом температурную зависимость $\chi(T)$ в $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ можно трактовать как формирование режима корреляций ближнего порядка при высоких температурах с последующим установлением трехмерного дальнего порядка при температуре Нееля. Отмечается, что T_{max} и T_N различаются на один порядок, что свидетельствует о квазинизкоразмерном характере магнетизма в исследуемом соединении.

Данные электронного спинового резонанса хорошо согласуются с результатами исследований статической восприимчивости и выявляют протяженную область корреляций ближнего порядка в исследуемом соединении.

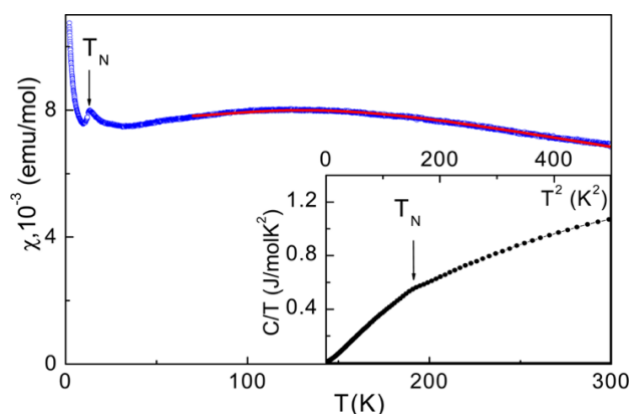


Рис. 1.9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$. На вставке показана температурная зависимость удельной теплоемкости в масштабе $C/T(T^2)$ [23].

Критическое уширение линий поглощения ЭПР при низких температурах согласуется с расхождением зависящей от температуры корреляционной длины, ожидаемой для квазиодномерной антиферромагнитной спиновой цепочки при приближении к дальнему порядку сверху. Расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности позволяют оценить параметры обменного взаимодействия как ближайшего J_{\parallel} , так и следующего за ближайшим соседом J_{\parallel}' внутри цепочек, как межцепочечное взаимодействие J_{\perp} . Эти значения оказались в хорошем соответствии с оценками, основанными на упрощенном описании магнетизма в квазиодномерных системах. Для отношения параметров внутрицепочечного обменного взаимодействия к межцепочечному $\xi = J_{\perp}/J_{\parallel}$ анализ мессбауэровских данных ^{57}Fe и расчеты магнитной структуры дают значение ~ 0.03 , что значительно меньше, чем полученное в модели Фишера. Это подчеркивает важность учета для дополнительных обменных взаимодействий внутри цепочек [23].

Магнитные свойства оксиарсената $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ исследовались методами намагничивания и порошковой дифракции нейтронов [24]. Кристаллическая структура этого соединения содержит псевдоодномерные пилообразные цепочки $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{\circ}$, образованные равнобедренными треугольниками ионов железа Fe^{3+} ($S = 5/2$) с общими вершинами, занимающими две неэквивалентные кристаллографические позиции. Цепочки тянутся бесконечно вдоль кристаллографической оси b и структурно отделены друг от друга диамагнитными звеньями $(\text{AsO}_4)^{3-}$ вдоль оси a и катионами Rb^+ вдоль оси c . (рис. 1.10). Сравнение уточненных связей и углов в $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ указывает на различные взаимодействия между спинами на основании (J_{bb}) и между углами между основанием и вершиной (J_{bv}) треугольников. Расстояния $\text{Fe1}-\text{Fe2}$ и $\text{Fe2}-\text{Fe2}$ составляют $3.076(1)$ и $2.895(1)$ Å соответственно. Валентные углы, определяющие пути сверхобмена вдоль основания треугольников (J_{bb}), составляют $97.7(3)^{\circ}$ и $89.7(7)^{\circ}$ соответственно, а углы основания-вершины (J_{bv}) $\text{Fe1}-\text{O1}-\text{Fe2}$ и $\text{Fe1}-\text{O3}-\text{Fe2}$ составляют $105.9(1)^{\circ}$ и $91.5(1)^{\circ}$ соответственно.

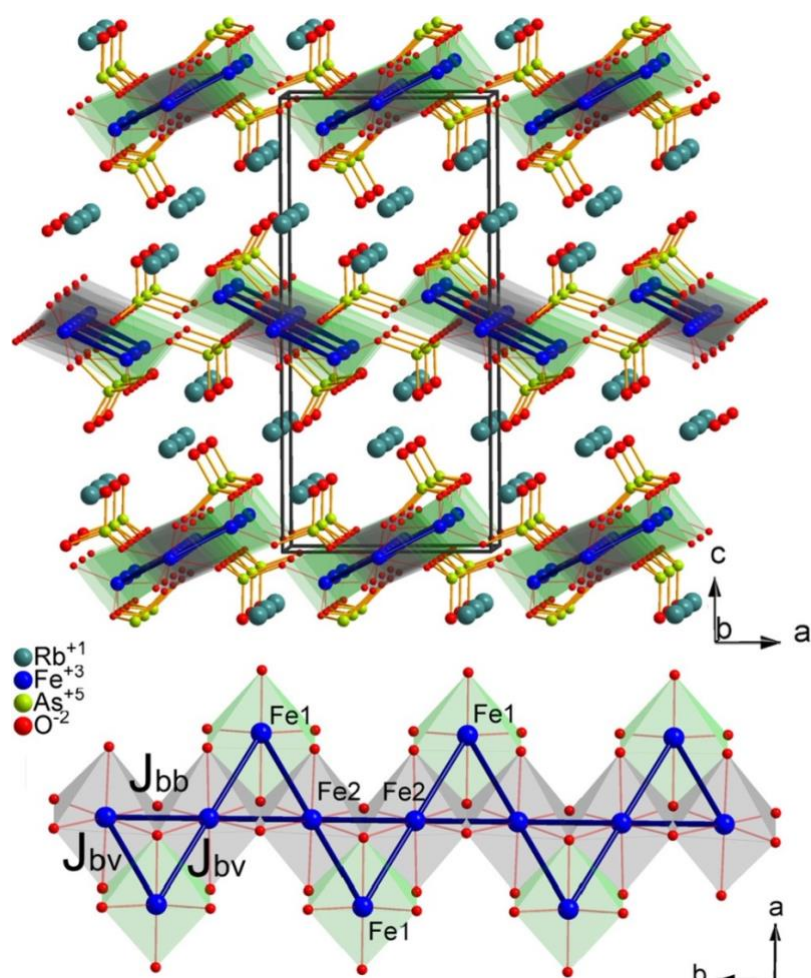


Рис. 1.10. Полиэдрический вид кристаллической структуры $Rb_2Fe_2O(AsO_4)_2$ [24].

Измерения намагниченности указывают на сложное магнитное поведение с индуцированным температурой перемагничиванием в слабых магнитных полях и ступенчатым метамагнитным переходом. Резкий скачок на температурной зависимости намагниченности указывает на установление дальнего магнитного порядка ниже 25 К (рис. 1.11). Можно отметить, что существует сильная анизотропия между двумя ориентациями кристаллов вблизи температуры перехода. Наличие гистерезиса в данных намагниченности свидетельствует о наличии ферромагнитной компоненты в поле магнитной фазы. Помимо гистерезиса, разделяющего восходящую и нисходящую ветви, хорошо заметно ступенчатое магнитное поведение. Метамагнитный переход происходит около 3 кЭ при $T = 2$ К и смещается до 6 кЭ при $T = 10$ К. Когда поле приложено перпендикулярно оси b , метамагнитный фазовый переход

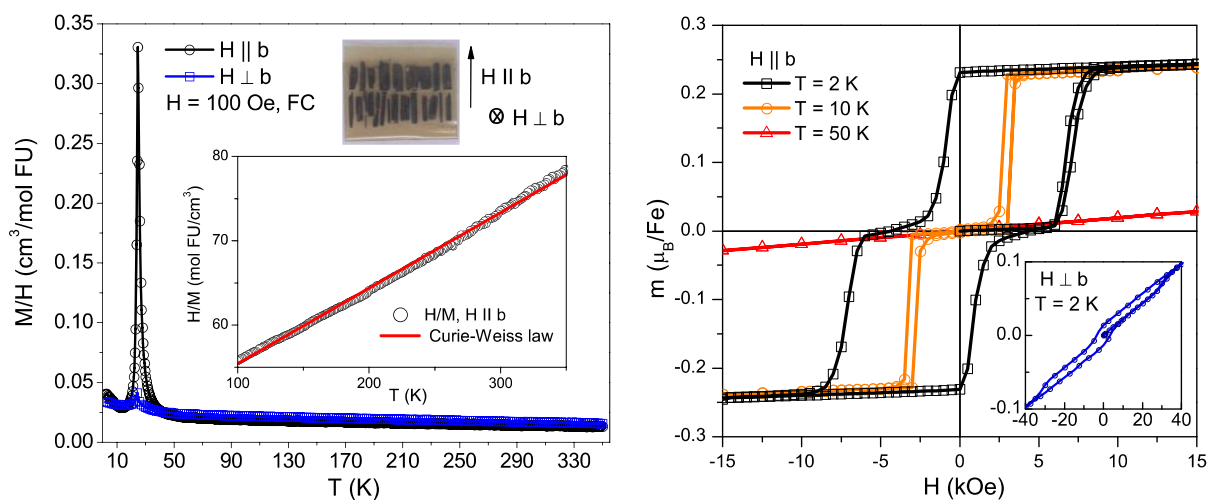


Рис. 1.11. Температурные и полевые зависимости намагниченности для $Rb_2Fe_2O(AsO_4)_2$ [24].

происходит в гораздо более высоком поле 30 кЭ, при $T = 2$ К (как показано на вставке к рис. 11). Также стоит отметить, что кривые намагничивания не достигают полного насыщения даже для самых высоких приложенных внешних полей 120 кЭ. Наибольшее абсолютное значение намагниченности, около $0.3 \mu_B/Fe$, более чем на порядок меньше предсказанного значения, соответствующего параллельному расположению магнитных моментов Fe^{3+} .

Эксперименты по дифракции нейтронов, проведенные в нулевом магнитном поле, выявили антиферромагнитный дальний магнитный порядок ниже температуры Нееля около 25 К. Магнитная структура состоит из ферромагнитных пилообразных цепочек, взаимно компенсирующих друг друга вдоль направления c (рис. 1.12). Внутри каждой цепочки моменты Fe1 лежат коллинеарно вдоль направления b , а моменты Fe2 наклонены в обратную сторону примерно на 30° , образуя зигзагообразный рисунок. Пониженный статический магнитный момент Fe объясняется магнитной фрустрацией, вызванной геометрией треугольника. Нейтронные данные, собранные во внешнем магнитном поле, показывают переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. В ферромагнитном состоянии отдельные цепочки остаются ферромагнитными с близкой спиновой топологией, но их связь становится исключительно ферромагнитной.

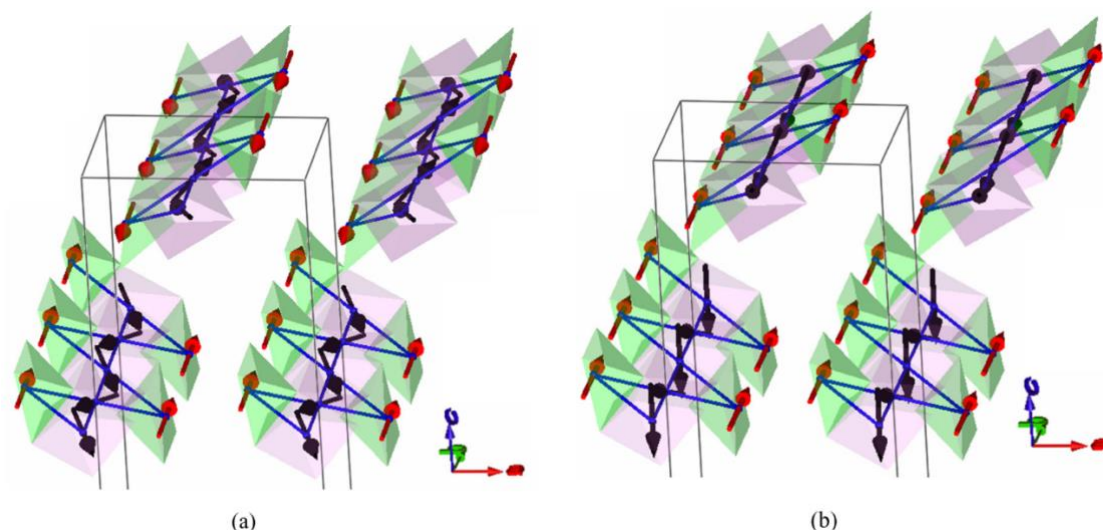


Рис. 1.12. Схематическое изображение магнитной структуры $Rb_2Fe_2O(AsO_4)_2$ [24].

Ожидается, что наблюдаемые магнитные состояния и конкуренция между ними будут возникать из-за сильно фрустрированных взаимодействий внутри пилообразных цепочек и относительно слабой связи между ними.

1.3. Модель фрустрированной двумерной квадратной решетки

Слоистые квазидвумерные соединения представляют собой наиболее многочисленный и интересный класс материалов как с точки зрения практических аспектов, так и замечательных физических свойств. В 2D слоях магнитные ионы могут принимать различные конфигурации, включая треугольные, квадратные, сотовые, кагоме и т.д. [25-29]. Такое разнообразие обеспечивает отличную платформу для изучения экзотических магнитных явлений [30, 31].

Самый простой подход для описания двумерной квадратной решетки спинов рассматривает взаимодействие ближайших соседей вдоль стороны квадрата J_1 и взаимодействие следующих ближайших соседей по диагонали квадрата J_2 (рис. 1.13, левая панель). Это представление: так называемая модель фрустрированной квадратной решетки, также известное как модель J_1 - J_2 [29, 32-42]. В зависимости от соотношения $\alpha = |J_2|/|J_1|$ и знака обменных параметров

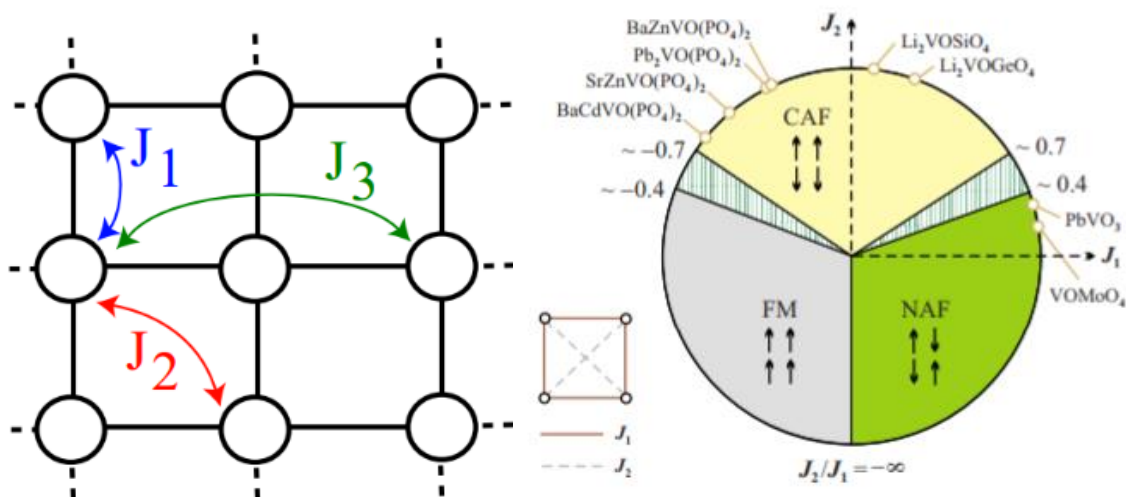


Рис. 1.13. Модель двумерной квадратной решетки спинов с учетом взаимодействия между ближайшими соседями (J_1) и следующими ближайшими соседями (J_2) и фазовая диаграмма фрустрированной квадратной решетки [36]

J_1 и J_2 могут быть реализованы три разные упорядоченные фазы: ферромагнитное, неелевское антиферромагнитное и страйповое антиферромагнитное состояния (рис. 1.13). Кроме того, на фазовой диаграмме есть две критические области вблизи значений коэффициента фрустрации $\alpha \approx 1/2$, где прогнозируются либо основные состояния спиновой жидкости и плакетной валентной связи ($J_1 > 0$) [37, 41], либо спиновые нематические основные состояния ($J_1 < 0$) [39].

Первое экспериментальное подтверждение реализации страйпового антиферромагнитного основного состояния было получено для слоистых оксидов ванадия Li_2VOXO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) [37, 42-44]. Оба эти соединения считались первыми примерами фрустрированных двумерных квантовых антиферромагнетиков Гейзенберга с квадратной решеткой. Изоструктурные соединения $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ кристаллизуются в тетрагональную систему $P4/nmm$ содержащую две формульные единицы на ячейку с $a = 6.3682 \text{ \AA}$, $c = 4.449 \text{ \AA}$ для $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ и $a = 6.4779 \text{ \AA}$, $c = 4.520 \text{ \AA}$ (рис 1.14). Слои данных соединений состоят из пирамид VO_5 , разделенными тетраэдрами $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$, которые в пределах одного слоя направлены попеременно то вверх, то вниз, а

атомы V в центре пирамид образуют квадратную решетку. Эти сложные слои стехиометрическим образом объединены с ионами лития [38]. В представлении квантовой модели Гейзенберга атомы V ведут себя как локальные спины ($S = 1/2$), связанные в слое магнитными обменами J_1 и J_2 и образуют квадратную решетку. Здесь J_1 отвечает связи V-V вдоль стороны квадрата (в центре пирамид, указывающих в противоположных направлениях) и J_2 отвечает связи V-V вдоль диагонали.

Измерения магнитной восприимчивости и ядерного магнитного резонанса ^7Li и ^{29}Si показали установление дальнего коллинеарного порядка с $T_N \sim 2.8$ К для $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ и отсутствие каких-либо явных особенностей фазового перехода для $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$ вплоть до 1.9 К [42, 43]. Полученный из ЯМР ^7Li критический показатель для $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ принимает значение $b \approx 0.25$, что согласуется со значением для фазового перехода в 2D системе Изинга, где $b = 1/8$. Теоретические расчеты методом функционала плотности (LDA) позволили получить значения параметров обмена $J_1 \sim 0.75$ К и 1.7 К и $J_2 \sim 8.8$ К и 8.1 К для образца с Si и Ge соответственно [38], которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в [42-44].

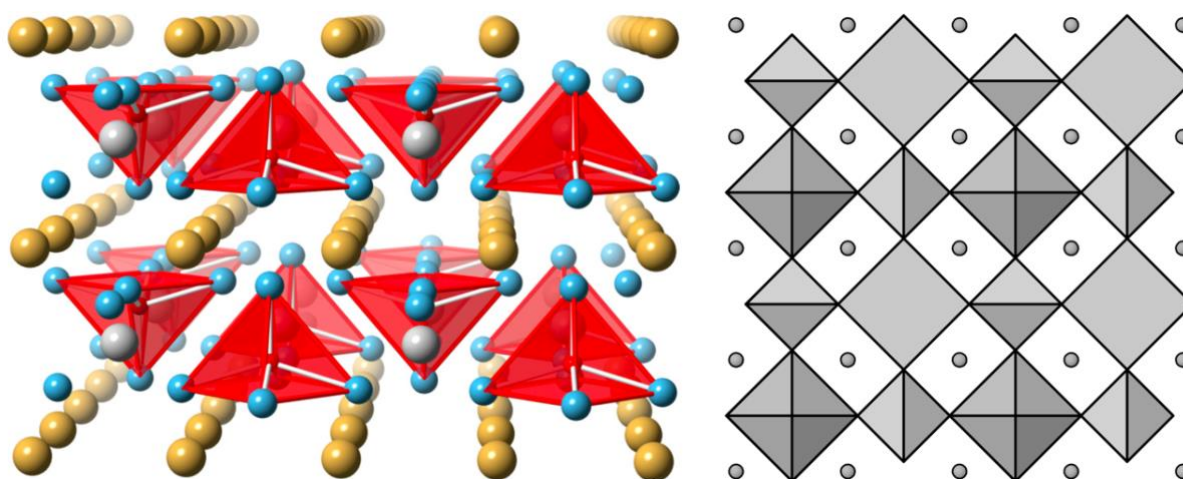


Рис. 1.14. Полиэдрический вид кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{VO}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$: красным указаны пирамиды VO_5 , желтым, серым и голубым помечены атомы Li, Si и O, соответственно. Проекция вдоль $[001]$: тетраэдры $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ покрашены в серый цвет, пирамиды VO_5 в черный цвет, а серые кружки указывают расположение Li^+ [42].

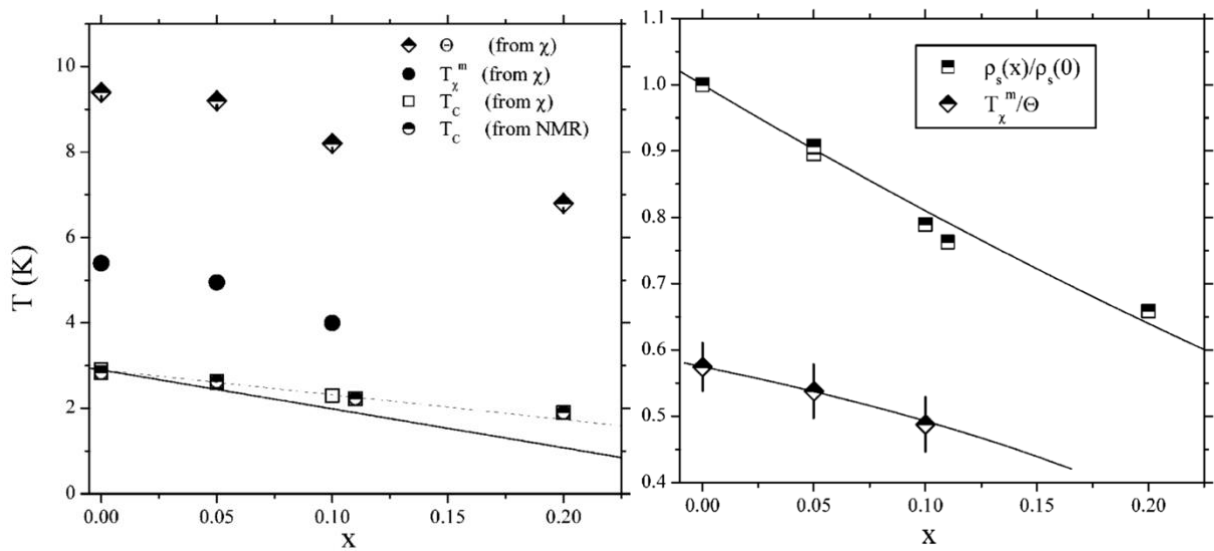


Рис. 1.15. Концентрационные зависимости значений T_{χ}^m , Θ и T_c , полученная из измерений восприимчивости и ЯМР. Значения спиновой жесткости $\rho_s(x)$ и отношение $T_{\chi}^m(x)/\Theta(x)$ для разных концентраций в системе твердых растворов $\text{Li}_2\text{V}_{1-x}\text{OTi}_x\text{SiO}_4$ (для $0 \leq x \leq 0.2$) [45].

Более поздние исследования твердых растворов $\text{Li}_2\text{V}_{1-x}\text{OTi}_x\text{SiO}_4$ (для $0 \leq x \leq 0.2$) с помощью исследований ЯМР ^7Li и ^{29}Si , мюонной спиновой релаксации, а также намагниченности [45] показали, что отношение $|J_2/J_1|$ уменьшается с ростом x (рис. 1.15), а температура магнитного упорядочения уменьшается с уменьшением спиновой жесткости [43] примерно в $(1 - x)^2$ раза.

В отличие от Li_2VOXO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) обменные взаимодействия вдоль стороны квадрата (J_1) и вдоль его диагонали (J_2) конкурируют в других $S = 1/2$ (V^{4+}) ванадатах, например в VOMoO_4 [46, 47]. Разница в кристаллических структурах этих соединений лишь в том, что в Li_2VOXO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) между слоями SiVO_5 присутствует плоскости ионов Li^+ (рис 1.14), которых нет в молибдате ванадия VOMoO_4 (рис. 1.15). Хотя структура очень похожа на структуру Li_2VOXO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), было установлено, что обменные связи более чем на порядок больше (из измеренной намагниченности $J_1 : J_2 \approx 150$ [46]), которые находятся в удовлетворительном согласии со значениями, полученными из расчетов электронной структуры. Эта система упорядочивается при заметно более высокой температуре около 42 К и

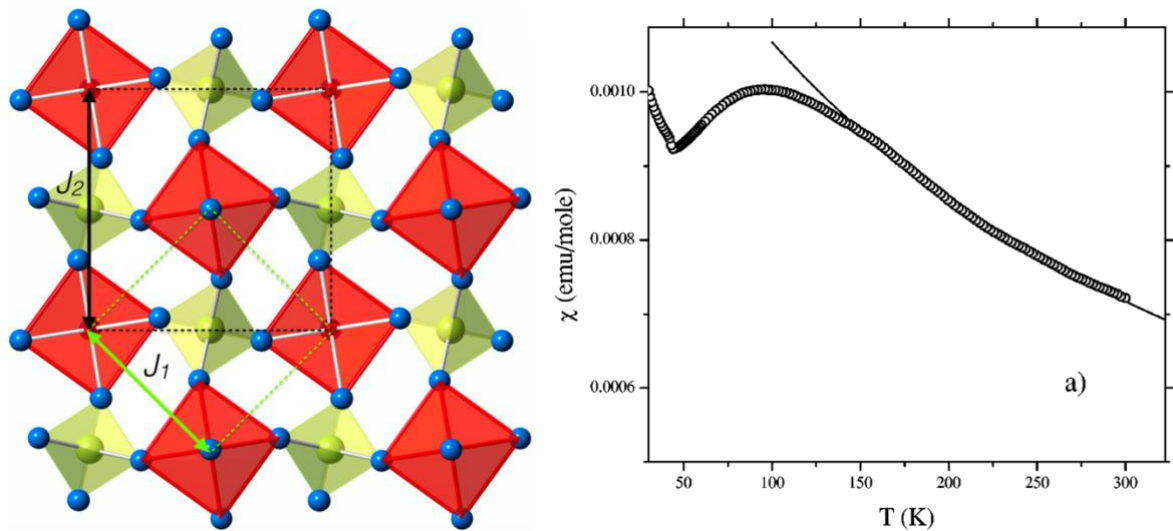


Рис. 1.15. Кристаллическая структура $VOMoO_4$ и температурная зависимость магнитной восприимчивости для $VOMoO_4$ [46].

демонстрирует структурное искажение при ~ 100 К, возможно вызванное фрустрацией и приводящее к прогрессивному росту доменов в низкотемпературной области (рис 1.15). Следует отметить, что теоретические расчеты [38, 47] предсказывают довольно сильный межслоевой обмен для обеих систем Li_2VOXO_4 ($X = Si, Ge$) и $VOMoO_4$.

Другим широко изученным семейством оксидов с двумерной квадратной решеткой являются сложные фосфаты ванадия $AA'VO(PO_4)_2$ ($A, A' = Pb, Zn, Sr, Ba, Cd$) [48-51]. Структура соединения $Pb_2VO(PO_4)_2$ подобна структуре Li_2VOXO_4 ($X = Si, Ge$). Она состоит из слоев с квадратной (XY) решеткой ионов V^{4+} ($S = 1/2$) в пирамидальном кислородном окружении (рис. 1.16).

На зависимости $\chi(T)$ $Pb_2VO(PO_4)_2$ наблюдается явный максимум при температуре $T_{max} \approx 8.7$ К, что характерно для низкоразмерных систем (рис. 1.16). Излом при $T_N \approx 3.6$ К на $\chi(T)$ указывает на переход системы в упорядоченное состояние. Эта аномалия достаточно мала в слабом магнитном поле, но она увеличивается и смещается в сторону более высоких температур с

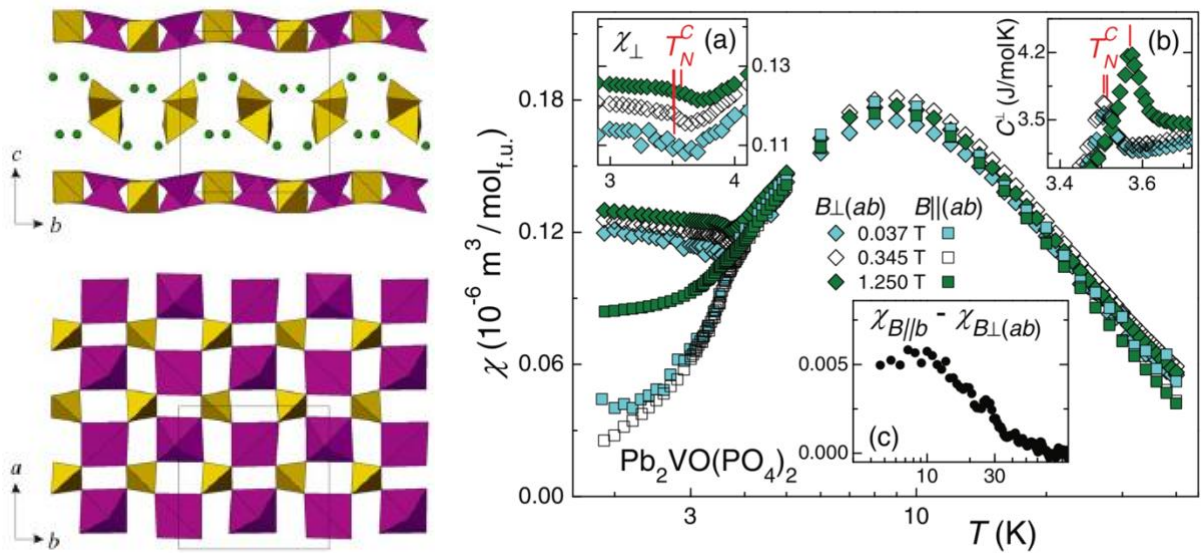


Рис. 1.16. Кристаллическая структура 2D магнетика $Pb_2VO(PO_4)_2$ [50] и температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля [50].

увеличением поля. Аналогичное поведение магнитной восприимчивости наблюдается и в других оксидов этого семейства (рис. 1.17). Было обнаружено, что соединение $Pb_2VO(PO_4)_2$ является первым примером фрустрированной квадратной решетки с ферромагнитным ближайшим обменным взаимодействием $J_1 = -6$ К и более сильным антиферромагнитным параметром диагонального обмена $J_2 = 9.8$ К [48-50].

Интересно упомянуть, что исследования методом ЭПР на 2D антиферромагнетике $Pb_2VO(PO_4)_2$ обнаруживают спиновую динамику в соответствии с образованием внутрислоистых магнитных вихрей при $T_{KT} = 0.85T_N$ [50], то есть поведение, предсказанное в теории Березинского – Костерлица – Таулесса (БКТ) (рис. 1.17). Детальные исследования ширины линии ЭПР при вариации магнитного поля, впервые сделанные в работе Фёрстера и др. [50] показывают, что критическая температура T_{KT} уменьшается с ростом величины внешнего поля.

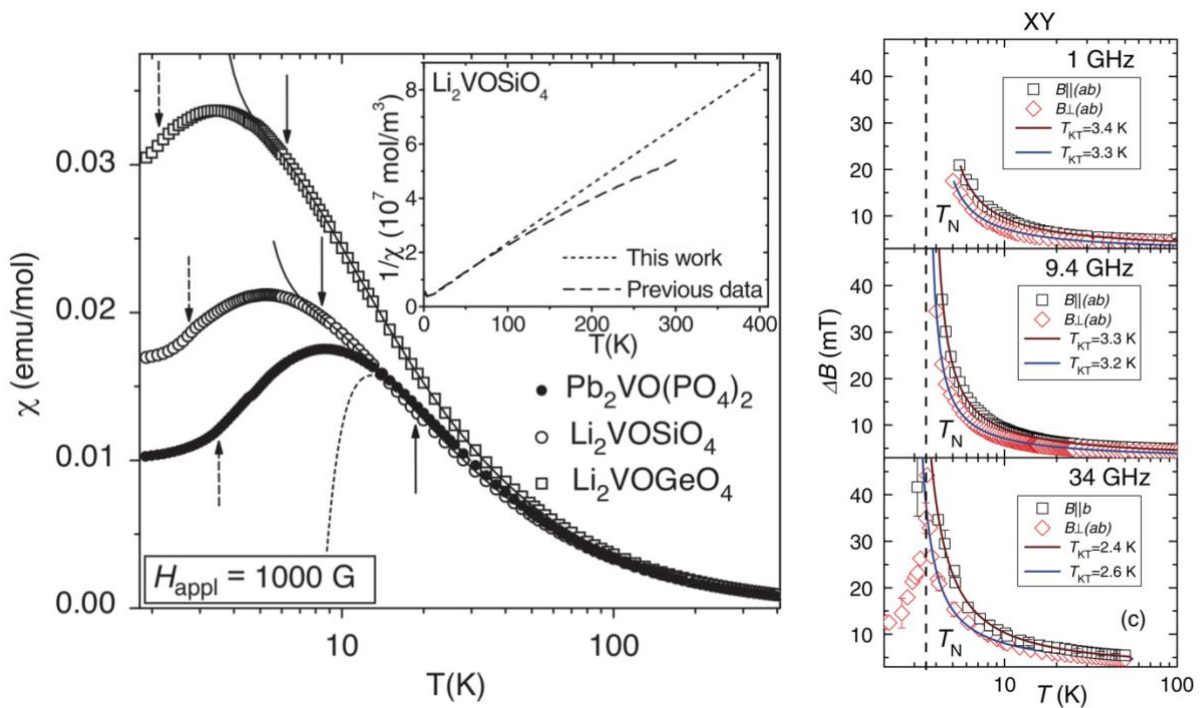


Рис. 1.17. Сравнение температурных зависимостей $\chi(T)$ для $Pb_2VO(PO_4)_2$, Li_2VOGeO_4 и Li_2VOSiO_4 [48]. Температурные зависимости ширины линии ЭПР для $Pb_2VO(PO_4)_2$ [52]. Сплошной кривой показана аппроксимация в модели БКТ (правая панель).

В более ранней работе, посвященной изучению изоструктурного аналога свинцового фосфата $Zn_2VO(PO_4)_2$, было предложено, что система с цинком является одномерной спиновой цепью [52], но более поздние исследования [53, 54] однозначно исключили одномерную модель и выявили такое же термодинамическое поведение, как и для $Pb_2VO(PO_4)_2$.

Так же из семейства сложных фосфатов ванадия было изучено соединение $PbZnVO(PO_4)_2$. Рентгенограмма $PbZnVO(PO_4)_2$ была проиндексирована для ромбической ячейки с параметрами решетки $a = 8.763 \text{ \AA}$, $b = 9.072 \text{ \AA}$ и $c = 18.070 \text{ \AA}$ [49]. Эта элементарная ячейка очень похожа на элементарные ячейки родственных соединений $BaZnVO(PO_4)_2$ ($a = 8.814 \text{ \AA}$, $b = 9.039 \text{ \AA}$ и $c = 18.538 \text{ \AA}$) [55] и $SrZnVO(PO_4)_2$ ($a = 9.066 \text{ \AA}$, $b = 9.072 \text{ \AA}$ и $c = 17.513 \text{ \AA}$) [56]. Кристаллическая структура $PbZnVO(PO_4)_2$ представлена на рисунке 1.18. Атомы ванадия образуют искаженные октаэдры. Авторы статьи отбросили последний атом на рисунке, чтобы атомы ванадия образовывали

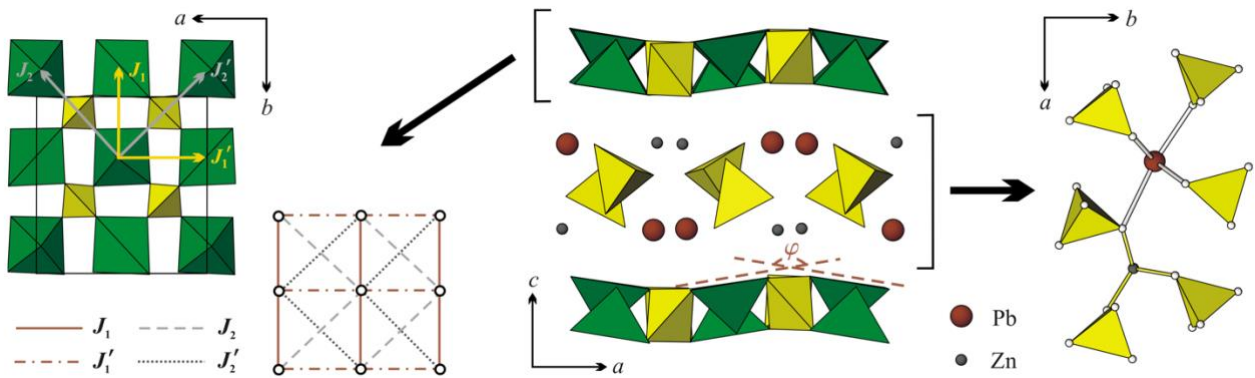


Рис. 1.18. Кристаллическая структура $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$. Слой $[\text{VOPO}_4]$ и магнитные взаимодействия; общий вид кристаллической структуры; связь катионов Pb и Zn. Коричневые и серые сферы соответствуют Pb и Zn. На левой панели обмены J_1, J_1', J_2, J_2' показаны сплошной, штрихпунктирной, штриховой и пунктирной линиями соответственно [49].

квадратную пирамиду, чтобы упростить сравнения с другими соединениями из данного семейства. Атомы фосфора находятся в слегка искаженных тетраэдрах PO_4 . Катион свинца имеет семь кислородных соседей, а атомы цинка образуют почти правильные тетраэдры с дополнительными атомами кислорода. Тетраэдры PO_4 разделяют углы с пирамидами VO_5 и образуют слои $[\text{VOPO}_4]$. Тетраэдры PO_4 вместе с катионами Pb и Zn находятся в межслоевом пространстве и могут рассматриваться как двумерные блоки $[\text{PbZnPO}_4]$. Пирамиды VO_5 связаны через тетраэдры PO_4 , что приводит к образованию четырех обменных связей: J_1 и J_1' между ближайшими соседями и J_2 и J_2' между следующими ближайшими соседями (левая панель рисунка 1.18).

Было установлено, что $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$ является материалом с фрустрированной квадратной решеткой, ферромагнитным взаимодействием J_1 (между ближайшими соседями) и антиферромагнитным взаимодействием J_2 (следующие ближайшие соседи) в присутствии пространственной анизотропии обменных связей. Также авторы статьи сравнили $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$ с другими материалами с квадратной решеткой. Эти соединения показывают различную степень фрустрации, о чем свидетельствует коэффициент фрустрации $\alpha = J_2/J_1$. Значение α уменьшается от $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ [57] до $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ [56] и далее до

$\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$. Два последних соединения показывают схожие $\alpha = -1.9$, положения и величины максимумов восприимчивости в этих фосфатах близки друг к другу. Усиление фрустрации в $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ приводит к смещению максимума к более низким температурам и к увеличению значения восприимчивости в области максимума. Все исследованные до настоящего времени члены семейства $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ($A, A' = \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) обнаруживают столбчатое антиферромагнитное состояние с параметрами фрустрации $-0,9 \leq \alpha \leq -1,9$ [44, 49, 57].

Среди других магнетиков с двумерной квадратной решеткой спинов $S = 1/2$ можно упомянуть $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ ($\alpha = -1.8$) [58] и AMoOPO_4Cl ($A = \text{K}, \text{Rb}$) ($\alpha > -10$) [59], которые считаются хорошими кандидатами в $J_1 - J_2$ столбчатым антиферромагнетиками. В $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ реализована тетрагональная кристаллическая структура с трехмерным каркасом $\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$, образованным фрустрированными слоями VOPO_4 (рис. 1.19). Несмотря на тетрагональную кристаллографическую симметрию, низкотемпературная сверхструктура $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ порождает ряд неэквивалентных суперобменных путей, искажая классическую модель квадратной решетки. В ходе исследования атомных позиций данного соединения авторы выделяют шесть неэквивалентных путей обмена в в плоскости ab : J_1, J_1' и J_1'' между ближайшими соседями, а также J_2, J_2' и J_2'' между следующими ближайшими соседями [58].

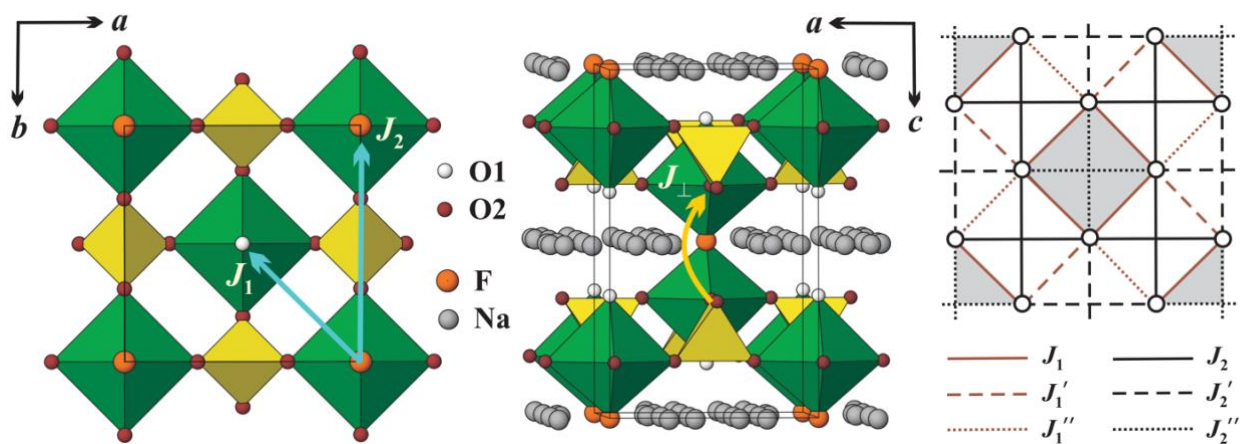


Рис. 1.19. Кристаллическая структура $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ модель спиновой решетки с шестью неэквивалентными связями [58]

Таким образом, спиновая решетка состоит из правильных $J_1 - J_2''$ плакеток, чередующиеся с менее правильными элементами, имеющими один тип связей для следующих ближних соседей (J_2 или J_2'), но разные связи ближайших атомов (рис.1.19).

Соединения $4d^1A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) были описаны Борелом в 1998 году [60]. Они кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4/nmm$ с постоянными решетки $a = 6.4340 \text{ \AA}$ и $c = 7.2715 \text{ \AA}$ для образца с калием и $a = 6.4551 \text{ \AA}$ и $c = 7.4612 \text{ \AA}$ для рубидиевого образца. Как показано в кристаллической структуре на рисунке 1.20, октаэдры MoO_5Cl и тетраэдры PO_4 соединяясь вершинами, образуют слои, которые разделены ионами K или Rb . Ожидается суперобменное взаимодействие между ближайшим спинами и соседними спинами два иона кислорода в тетраэдрах PO_4 . Следовательно, можно видеть, что две квадратные решетки, образованные обмены J_2 ,

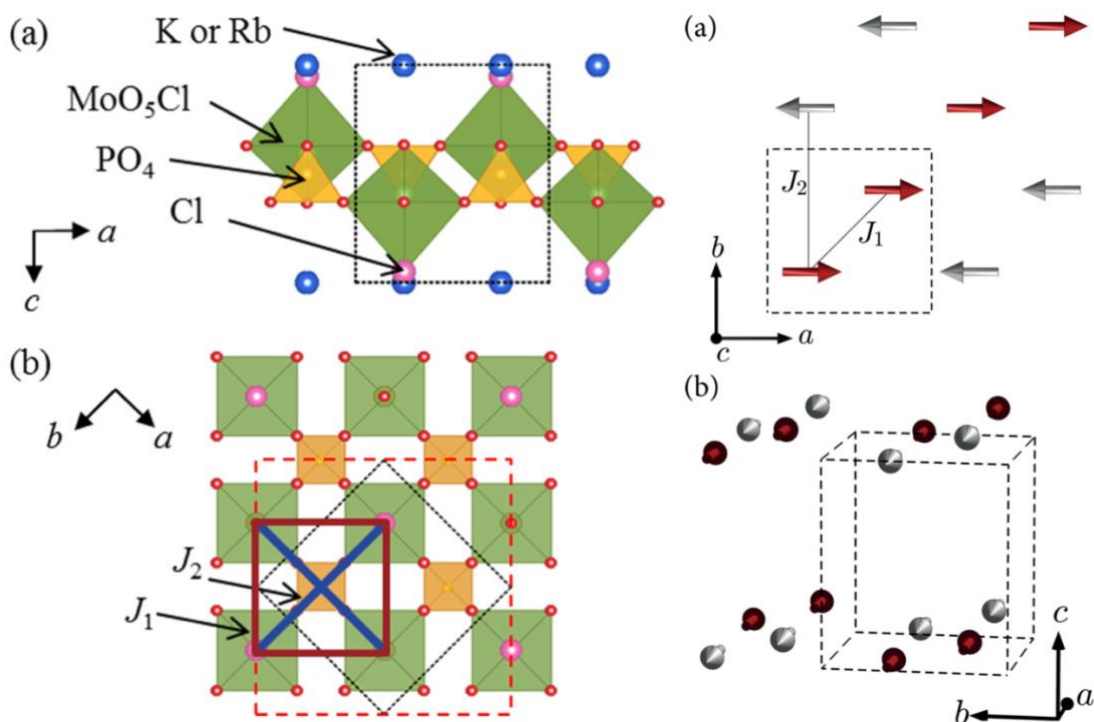


Рис. 1.20. Кристаллические структуры $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) вдоль осей b (a) и оси c (b), где октаэдры MoO_5Cl показаны зеленым цветом, тетраэдры PO_4 – желтым, а ионы $\text{K}(\text{Rb})$, O и Cl представлены синим, красным и пурпурным цветом, соответственно. Возможная магнитная структура $A\text{MoOPO}_4\text{Cl}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), определенная методом нейтронографии [59].

сложены в шахматном порядке и соединены обмeнами J_1 , чтобы сформировать квадратную решетку $J_1 - J_2$ в структуре. Нейтронoграфические исследования заключают, что магнитная структура состоит из антиферромагнитных цепочек вдоль направления $[100]$, которые ферромагнитно ориентируются вдоль направления $[100]$, и является столбчатой антиферромагнитной структурой [59].

Оксид ванадия Sr_2VO_4 обладает необычными магнитными свойствами при низких температурах [61-65]. В тетрагональном Sr_2VO_4 с пространственной группой I_4/mmm [62] октаэдрически координированные ионы ванадия V^{4+} формируют квадратную решетку в плоскости ab (рис. 1.21). Несмотря на утверждения, что основное магнитное состояние является антиферромагнитным с температурами перехода в диапазоне 10–100 К, определенными из исследований восприимчивости, формирование дальнего магнитного порядка остается неподтвержденным на основе

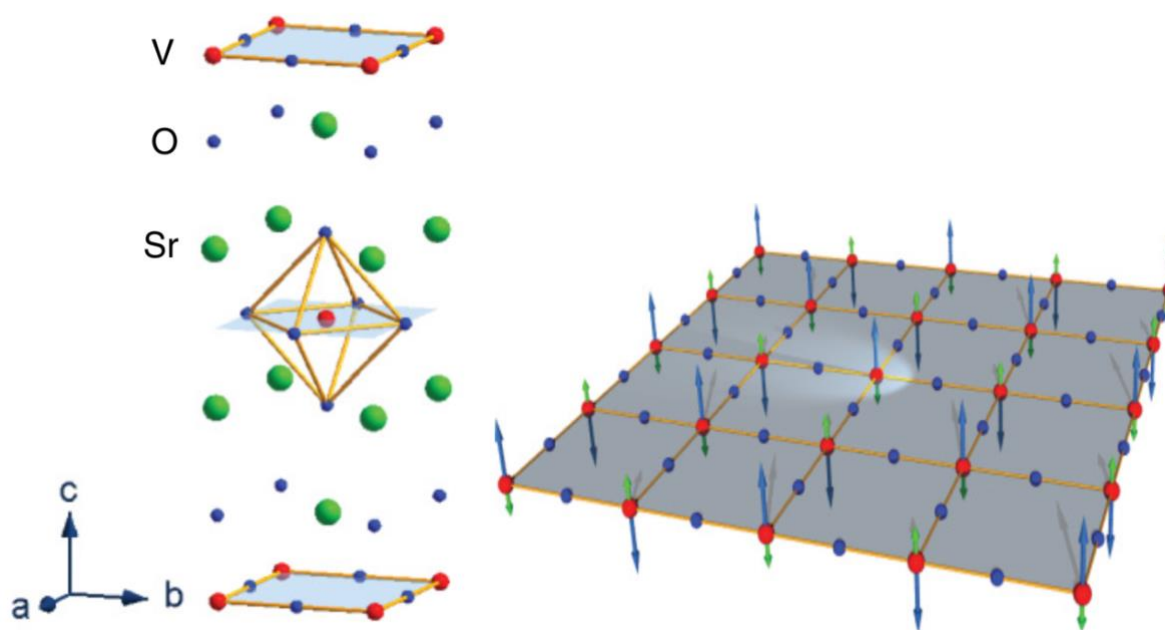


Рис. 1.21. Элементарная ячейка тетрагонального Sr_2VO_4 , симметрия I_4/mmm [62], подчеркивающая плоскости VO_2 и октаэдрическую координацию ионов V . Эскиз возможного чередующегося спин-орбитального порядка в плоскости ab ; короткие и длинные стрелки соответствуют спиновым и орбитальным моментам ионов ванадия, соответственно.

нейтронографических исследований. Чтобы объяснить эти свойства, было выдвинуто несколько предложений, которые включают орбитально упорядоченную фазу из-за искажения Яна – Теллера [61], восьмиполлюсный порядок, обусловленный спин-орбитальной связью [66], и порядок Нееля с «выключенным» магнитным моментом, где спиновые и орбитальные моменты взаимно компенсируют друг друга (рис. 1.20) [62]. Исследования μ SR показали неоднородное магнитное состояние [63] с значительной конкуренцией ферромагнитных и антиферромагнитных корреляций, препятствующих формированию упорядоченной фазы дальнего порядка.

В настоящее время в литературе упоминается лишь несколько двумерных соединений с классическим спином и квадратной решеткой. В частности, крелнерит CuMnO_2 [67] является таким редким примером, топологически представляя собой квадратную решетку с $S = 2$. В этом соединении реализуется моноклинная структура $C2/m$ ($a = 5.5945 \text{ \AA}$, $b = 2.8847 \text{ \AA}$, $c = 5.8935 \text{ \AA}$ и $\beta = 103.97^\circ$), которая может быть описана как слои октаэдров MnO_6 соединенных по ребру, соединенные ионами Cu^+ с двумя линейно координированными ионами кислорода, образуя, таким образом, гантели O-Cu-O, перпендикулярно расположенные в плоскости (ab), как в структуре делафоссита (рис. 1.22).

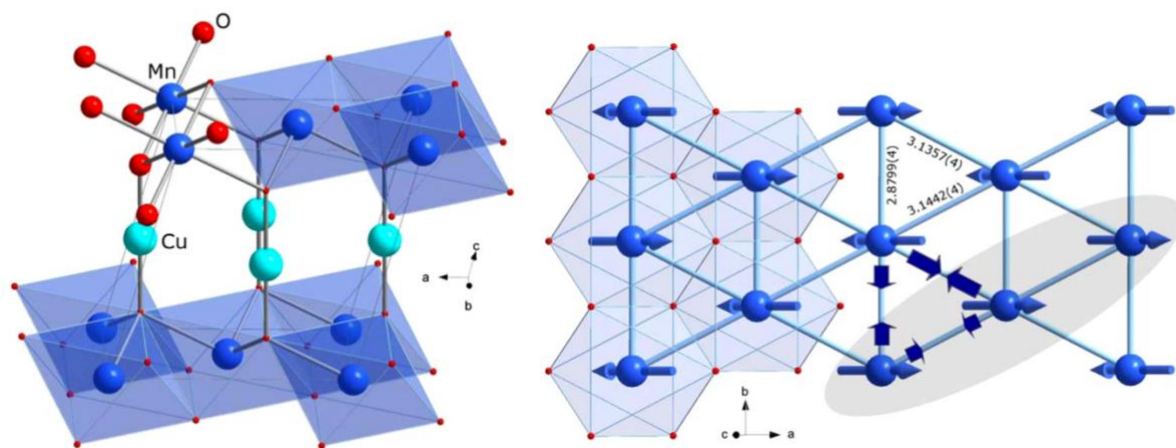


Рис. 1.22. 3D структура CuMnO_2 , иллюстрация магнитной структуры CuMnO_2 , соответствующей векторам распространения $\mathbf{k}_1 = (-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. ФМ-цепочка вдоль направления $[110]$ выделена заштрихованной областью. [67].

Нейтроннографическое исследование показало, что трехмерное дальнее магнитное упорядочение происходит одновременно с понижением моноклинной симметрии до триклинной [67].

1.4. Модель фрустрированной треугольной решетки

Конкурирующие взаимодействия в спин-фрустрированных системах часто приводят к необычному критическому поведению вблизи переходов [27, 68, 69]. Слоистые (квазидвумерные) $3d$ -оксиды тригональной кристаллической структурой типа розиаита представляют довольно узкое семейство магнитных соединений, в основном ограниченное арсенатами AAs_2O_6 ($A = Mn, Co, Ni, Pd$) [70-73] и антимонатами MSb_2O_6 ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) [74, 75].

Все соединения семейства AAs_2O_6 ($A = Mn, Co, Ni, Pd$) кристаллизуются в структуру, чередующую слои изолированных октаэдров AO_6 и соединенных по ребру октаэдров AsO_6 (рис. 1.23). Несмотря на слоистый мотив в структуре этих оксидов, все четыре соединения претерпевают трехмерное антиферромагнитное упорядочение при низких температурах (рис. 1.24). Это может быть обусловлено тем, что межслоевые спиновые обменные взаимодействия не являются пренебрежимо малыми. Основные магнитные параметры арсенатов собраны в Таблице 1.1.

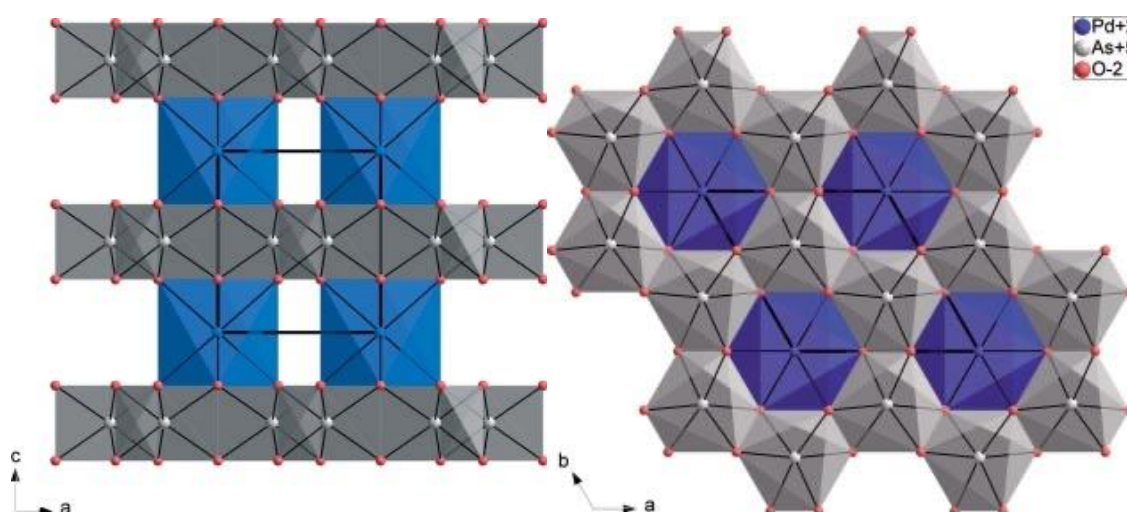


Рис.1.23. Кристаллическая структура AAs_2O_6 ($A = Mn, Co, Ni, Pd$) в плоскостях ac и ab . Изолированные октаэдры AO_6 (показаны синим) чередуются с серыми слоями октаэдров AsO_6 [71].

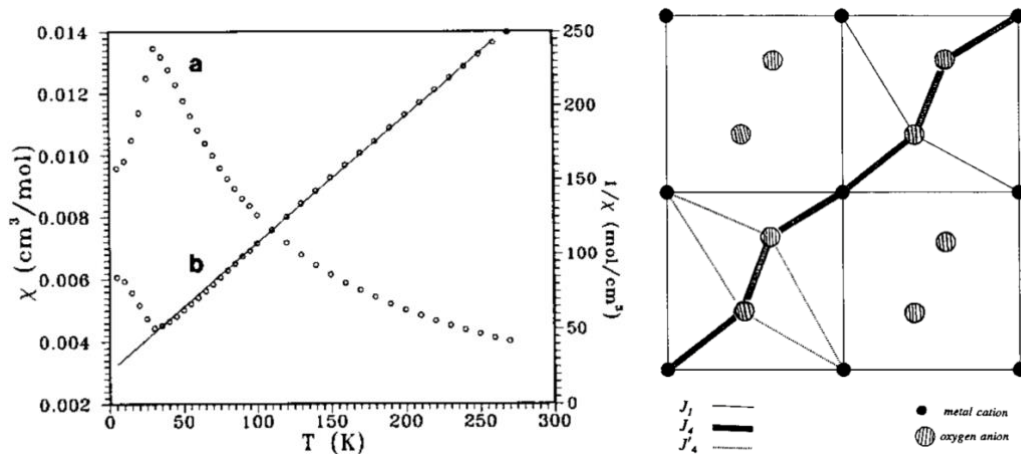


Рис. 1.24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и ее обратная величина для NiAs_2O_6 . Возможные пути обменов в проекции 100 [70]

Интересно отметить, что обратная магнитная восприимчивость для никелевого арсената слегка отклоняется от линейного хода ниже ~ 80 К, указывая на наличие слабых корреляций ближнего порядка, имеющих ферромагнитную природу.

В работе [70] предложены возможные пути суперобмена в проекции (100). Отсутствие доминирующего пути суперобмена могло быть причиной отсутствия значимых корреляции ближнего порядка в этих оксидах (рис. 1.24). Нейтронные исследования [70] показали, что расположение спинов в NiAs_2O_6 можно описать как состоящее из чередующейся последовательности ферромагнитных слоев (плоскость ab), связанных антиферромагнитно.

Несмотря на то, что магнитная структура PdAs_2O_6 идентична структуре его изоструктурного $3d$ -аналога NiAs_2O_6 , его температура Нееля (140 К, рис. 1.25) намного выше, чем у NiAs_2O_6 (30 К) [72]. Это удивительно ввиду большого расстояния и непрямого пути обмена между магнитными ионами Pd^{2+} . Нейтронные исследования палладиевого арсенита выявили, что магнитные моменты атомов Pd^{2+} упорядочены ферромагнитно в гексагональной плоскости ab . Благодаря антиферромагнитному обменному взаимодействию между моментами палладия ферромагнитные слои образуют последовательность $+ - + -$ вдоль оси c (рис. 3, правая панель).

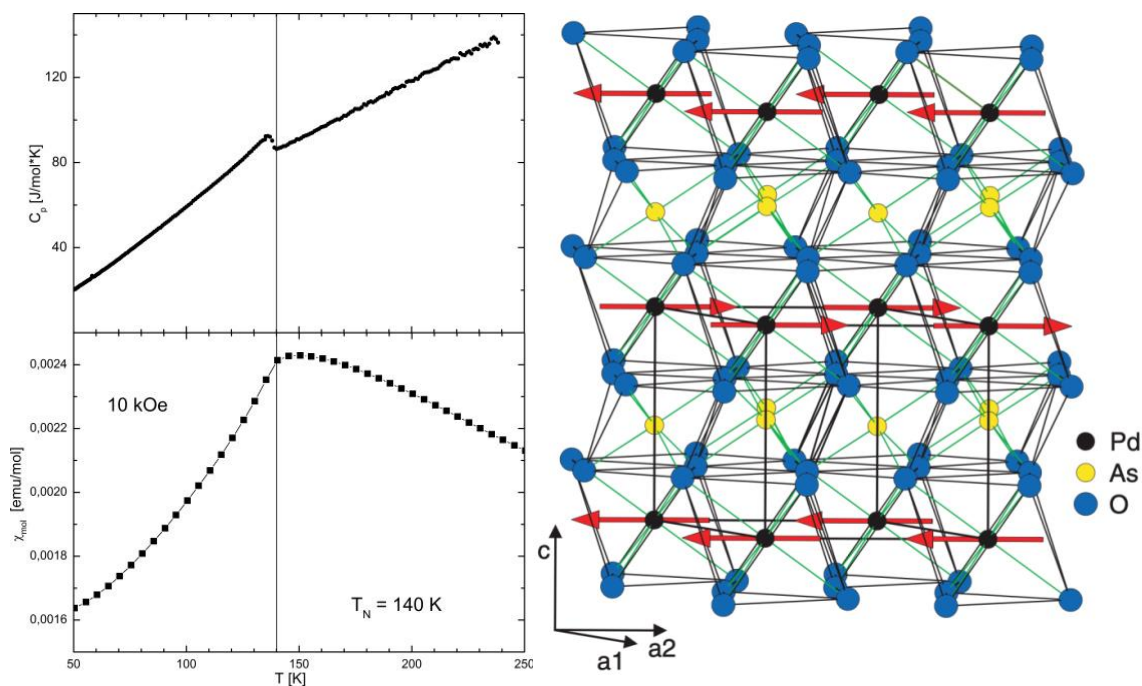


Рис. 1.25. Температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости для PdAs_2O_6 . Магнитная структура PdAs_2O_6 . Показаны изолированные октаэдры PdO_6 между слоями AsO_6 . [72].

Таблица 1.1. Основные магнитные параметры для AAs_2O_6 ($A = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$)

| | CoAs_2O_6 [70] | NiAs_2O_6 [70] | MnAs_2O_6 [70] | PdAs_2O_6 [72] |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| T_N (K) | 20 | 30 | 13 | 140 |
| θ (K) | -65 | -66 | -21 | -251 |

Теоретический анализ первичных обменных взаимодействий предполагал, что геометрия сетки обменных связей для этих соединений очень подвижна в зависимости от типа переходного металла и длин связей [72, 73]. Было установлено, что сильнейшие спиновые обменные взаимодействия $M\text{-O}\cdots\text{O-M}$ J_1 в MAAs_2O_6 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) уменьшают свою силу в ряду $\text{NiAs}_2\text{O}_6 > \text{CoAs}_2\text{O}_6 > \text{MnAs}_2\text{O}_6$, так как вклады 2p-орбиталей кислорода в уровни d-орбиталей октаэдров MO_6 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) уменьшаются в порядке $\text{NiO}_6 > \text{CoO}_6 > \text{MnO}_6$. Соединения с кобальтом и никелем принимают сверхструктуру (0, 0, 1/2), потому что в их спиновых обменах преобладает самый сильный обмен J_1 $M\text{-O}\cdots\text{O-M}$ (рис. 1.26). В марганцевом арсенате все спиновые обмены

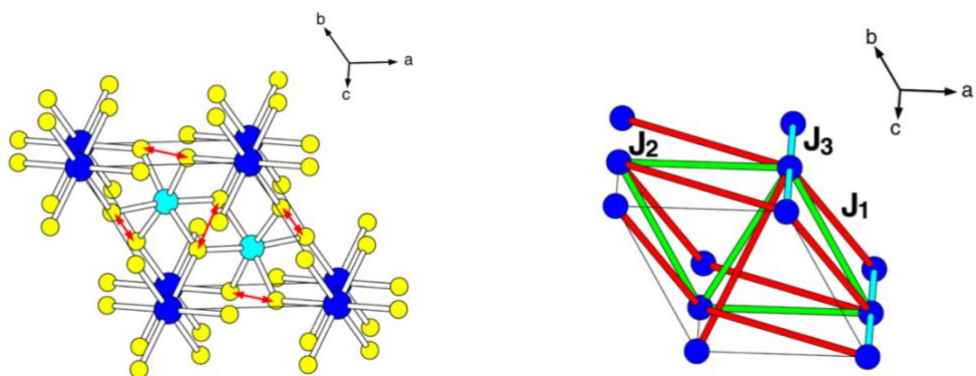


Рис. 1.26. Кристаллическая структура $MA_s_2O_6$ ($M = Mn, Co, Ni$), где синие, голубые и желтые кружки представляют атомы M , As и O соответственно. Красными стрелками показаны самые короткие связи $O \cdots O$ в $MA_s_2O_6$. (правая панель) Спиновые обменные взаимодействия в $MA_s_2O_6$ ($M = Mn, Co, Ni$ [73]).

слабые и сравнимы по величине. Анализ его несоизмеримой сверхструктуры (0.055, 0.389, 0.136) с использованием соизмеримого приближения (0, 1/3, 1/7) показывает, что решающим фактором, приводящим к сверхструктуре, являются не спиновые обменные взаимодействия, а магнитные диполь-дипольные взаимодействия [73].

Всестороннее исследование [74] антимоаната марганца $MnSb_2O_6$ со структурой розиаита выявило значительное сходство магнитных свойств с упомянутыми выше арсенатами. Было установлено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри – Вейсса в парамагнитной области, а также претерпевает 3D АФМ упорядочение при $T_N = 8.5$ К (рис. 1.27). Кроме того, дополнительно наблюдался небольшой скачок при $T_1 = 41.5$ К, заметный как на $\chi(T)$, так и температурной зависимости удельной теплоемкости (рис. 1.27). Эта небольшая аномалия указывает на слабый переход первого рода [74]. Следует отметить, что подобная особенность наблюдалась для родственного соединения $NiAs_2O_6$ [69].

Из расчетов по теории функционала плотности следует [73], что в антимоанате $MnSb_2O_6$ все обмены имеют треугольную геометрию и подвержены фрустрации. Антиферромагнитные межслоевые спин-обменные

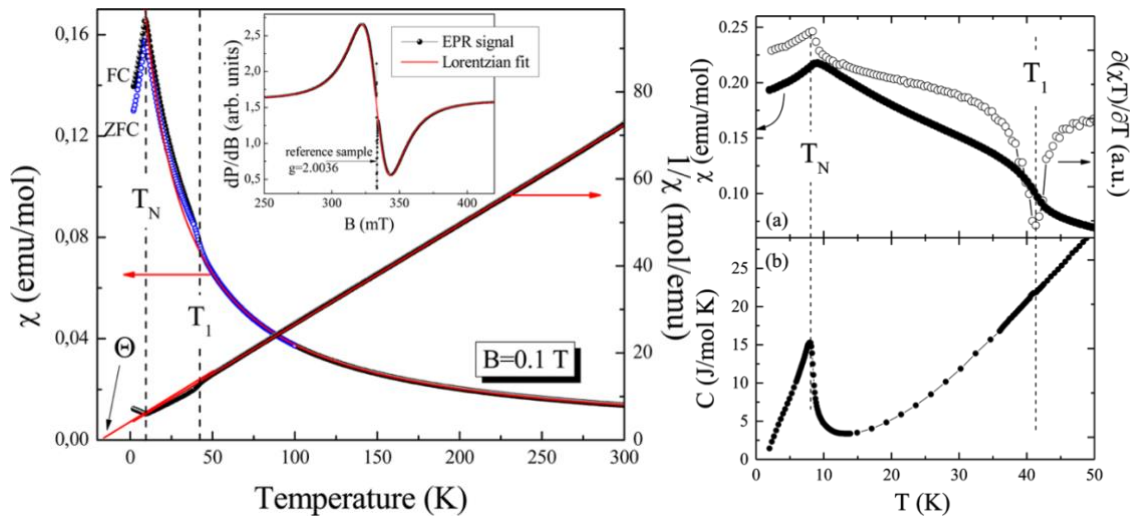


Рис. 1.27. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и ее обратной величины для $MnSb_2O_6$. На вставке показан ЭПР спектр. Температурные зависимости удельной теплоемкости и производной магнитной восприимчивости для $MnSb_2O_6$ [74]

взаимодействия сильнее, чем внутрислоевые. Эти результаты аналогичны полученным для $MnAs_2O_6$ [71]. Таким образом, можно заключить, что $MnSb_2O_6$ может иметь несоизмеримую магнитную структуру, как и $MnAs_2O_6$.

В рамках расширения исследований семейства MSb_2O_6 были изучены свойства антимоанатов с ионами никеля, кобальта и меди [75]. Соединения с $M = Co$ и Ni антиферромагнитно упорядочиваются при 11 и 15 К, соответственно. Медный аналог $CuSb_2O_6$ не проявляет дальнего магнитного порядка вплоть до 1.5 К, однако обнаруживает антиферромагнитные корреляции ближнего порядка (рис. 1.28).

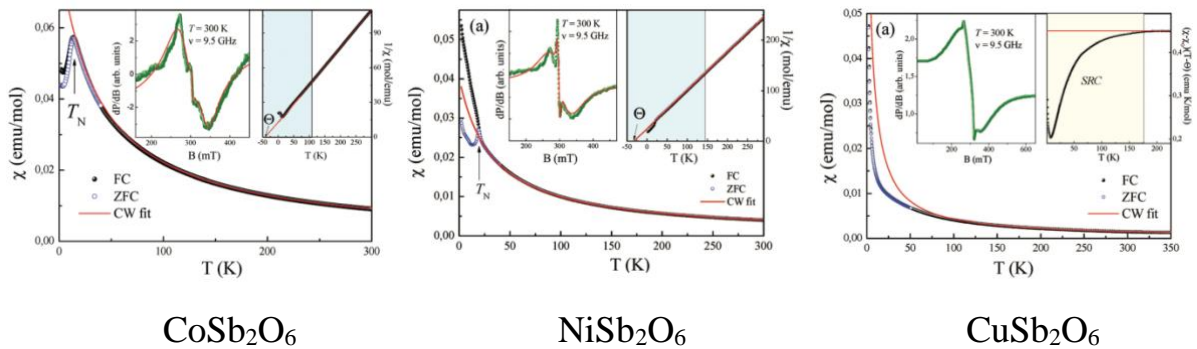


Рис. 1.28. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для MSb_2O_6 ($M = Co, Ni, Cu$) [75].

Таблица 1.2. Основные магнитные параметры для MSb_2O_6 ($M = Mn, Co, Ni, Cu$)

| | $MnSb_2O_6$ [74] | $CoSb_2O_6$ [75] | $NiSb_2O_6$ [75] | $CuSb_2O_6$ [75] |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| T_N (К) | 8.5 | 11.6 | 15 | - |
| θ (К) | -17 | -39 | -33 | -4 |

Магнитные исследования показали, что в теллуриате $MnSnTeO_6$ дальний антиферромагнитный порядок устанавливается при $T_N = 9.8$ К [76]. Из фазовой магнитной диаграммы, однако, следует, что имеются, по крайней мере, две фазы, возможно, связанные с двумя разными ориентациями спинов, что может отвечать изменениям взаимной ориентации соседних спинов на треугольной решетке. Тем не менее, критическое магнитное поле принимает относительно небольшое значение, что подразумевает умеренную анизотропию.

Соединения $RCrTeO_6$ для практически полного редкоземельного ряда ($R = La \dots Yb$ и Y) представляют собой сверхструктуры типа розиаита с удвоенным гексагональным параметром c за счет чередования Cr/Te [77-79]. Все катионы Cr и Te в теллуридах $RCrTeO_6$ имеют октаэдрическую координацию с атомами кислорода. В этой сверхструктуре образованы октаэдрами TeO_6 и CrO_6 с общими ребрами в виде листа и сложены вдоль оси c , как показано на рисунке 1.29.

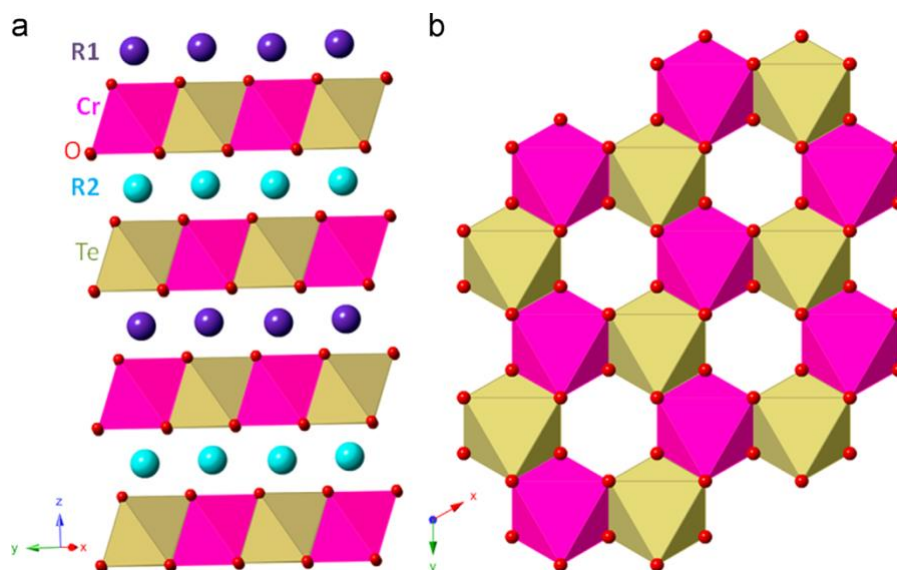


Рис. 1.29. Кристаллическая структура $RCrTeO_6$ ($R = Y, La, Tb, Er$) [78].

Редкоземельные элементы можно рассматривать как зажатые между слоями $(\text{Cr/Te})\text{O}_6$ [78].

При низких температурах температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $R = \text{La}$ и Y имеют округлый максимум при 10.2 К и 11 К, соответственно (рис. 1.30). Эти результаты показывают, что в немагнитных редкоземельных соединениях с иттрием и лантаном сосуществуют как ближний, так и дальний антиферромагнитный порядок. В этих соединениях магнитны только ионы Cr^{3+} . Можно было бы ожидать связи между ионами Cr^{3+} , которые разделены немагнитными октаэдрами Te^{6+} в ab -плоскости (рис. 1.29). Предполагалось, что межслоевые обменные взаимодействия (Cr-O-La1-O-Cr и Cr-O-La2-O-Cr с расстоянием 5.983 Å) будут слабее внутрислоевых (Cr-O-Te-O-Cr , 5.159 Å). Однако LaCrTeO_6 и YCrTeO_6 испытывают магнитное упорядочение несмотря на слабое межслоевое взаимодействие.

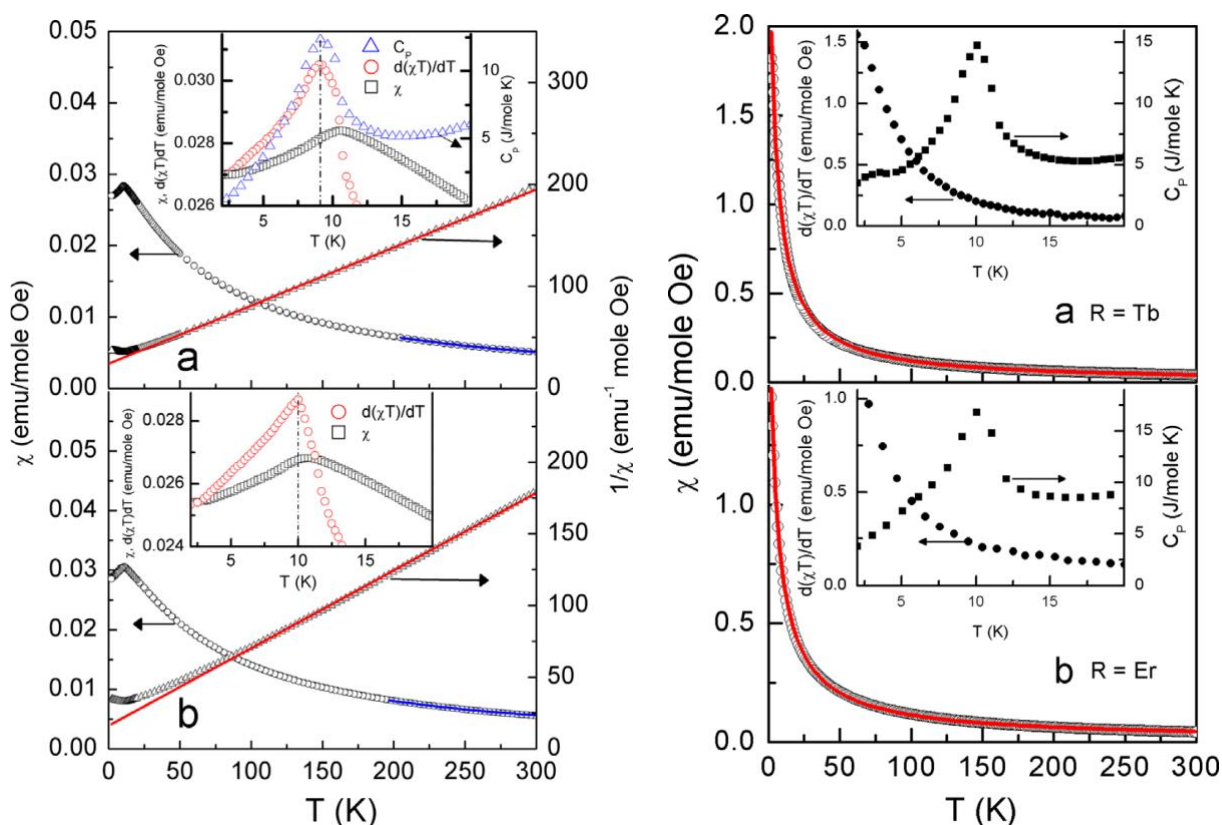


Рис. 1.30. Температурные зависимости термодинамических характеристик для теллуатов RCrTeO_6 ($R = \text{Y}, \text{La}$ – слева; $R = \text{Tb}, \text{Er}$ – справа) [78].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для $R = Tb, Dy, Ho$ и Er демонстрируют качественно сходное поведение, однако обнаруживают совершенно иное магнитное поведение по сравнению с данными $\chi(T)$ для немагнитных $R = La$ и Y (рис. 1.30). Производные $d(\chi T)/dT$ демонстрируют монотонный рост при понижении температуры до 1.8 К без каких-либо признаков дальнего порядка, тогда как на кривых теплоемкости $C_p(T)$ наблюдаются отчетливые аномалии при $T_N = 10$ К (вставка на рис. 1.30) для обоих соединений, свидетельствующие о формировании упорядоченного состояния. В области низких температур на сигнале $\chi(T)$ наблюдается значительный рост, обусловленный доминирующим локальным моментами ионов R^{3+} .

Эти данные свидетельствуют о том, что подрешетки редкоземельных элементов и ионов хрома являются магнитно-независимыми, то есть T_N вблизи 10 К обусловлена спиновым упорядочением Cr^{3+} , а элементы Tb и Er со значительно большими спинами не упорядочиваются вплоть до 2 К.

Изоструктурные соединения с заменой ионов Cr^{3+} на ионы Fe^{3+} синтезированы только с четырьмя наибольшими ионами $R^{3+} = La$ [79-81], Pr , Nd и Sm [81] а магнитные свойства сообщались только для $LaFeTeO_6$ [80]. Температурные и полевые зависимости намагниченности продемонстрировали парамагнитное поведение в температурном диапазоне 3 – 300 К (рис. 1.31).

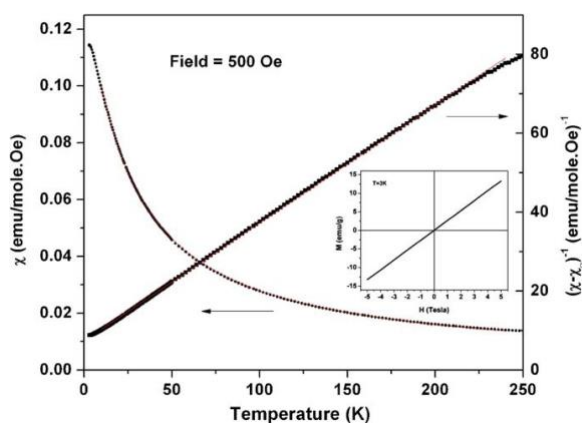


Рис. 1.31. Температурные и полевые зависимости намагниченности в $LaFeTeO_6$ [80].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И СПОСОБЫ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ



Рис. 2.1. Система измерения физических свойств PPMS Quantum Design [82].

В настоящей работе для измерения магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токах, а также для измерения удельной теплоемкости низкоразмерных металлооксидных соединений использовалась система измерения физических свойств PPMS Quantum Design (Physical Properties Measurement System PPMS 9) [82], рисунок 2.1. Диапазон исследованных температур составлял от 2 до 300 К, диапазон внешних магнитных полей – до 9 Тл включительно.

Стабильность поддерживаемой температуры находится на уровне 0.2% при $T < 20$ К, и на уровне 0.02% при $T > 20$ К. Точность выставяемой температуры составляет 1%. Однородность распределения магнитного поля составляет 0.01% на длине 5.5 см.

2.1. Методики измерения и анализа магнитных свойств

2.1.1. Вибрационный магнитометр VSM PPMS

Система типично производит измерения на частоте 40 Гц. Наименьший измеряемый сигнал находится на уровне 10^{-6} ед. Основной принцип работы вибромагнитометра состоит в том, что изменяющийся магнитный поток будет вызывать напряжение в измерительной катушке. Зависящее от времени напряжение определяется следующим уравнением:

$$V_{coil} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right), \quad (2.1)$$

где Φ - магнитный поток в измерительной катушке, z - вертикальное положение образца относительно катушки, а t - время. Для синусоидально колеблющегося образца выражение напряжения:

$$V_{coil} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t), \quad (2.2)$$

где C - константа, m - магнитный момент образца, A - амплитуда колебаний, а f - частота колебаний.

Процедура измерения магнитного момента включает измерение коэффициента синусоидального отклика напряжения от детектирующей катушки (рис. 2.2). Образец крепится к концу штока, который приводится в движение по синусоиде. Центр колебаний расположен в вертикальном центре измерительной катушки градиентометра.

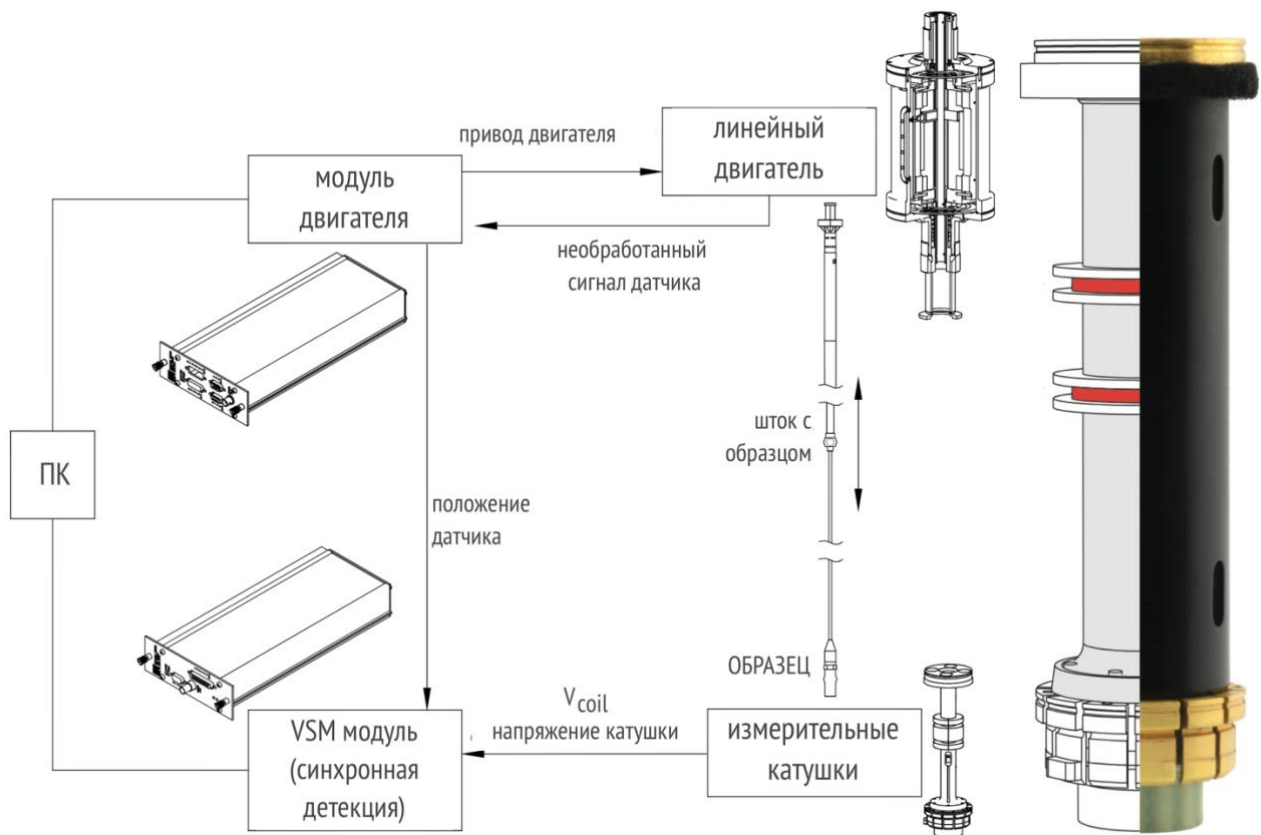


Рис. 2.2. Принцип действия вибрационного магнитометра VSM PPMS и схематический вид внутренних компонентов катушек VSM [82].

Точное положение и амплитуда колебаний контролируются модулем двигателя с использованием оптического линейного датчика сигнала, считываемого с линейного привода. Напряжение, индуцированное в измерительной катушке, усиливается и фиксируется в детектирующем модуле. Этот модуль использует сигнал датчика положения в качестве эталона для синхронизации. Сигнал датчика поступает от модуля двигателя, который интерпретирует необработанные сигналы датчика от линейного привода. Детектирующий модуль обнаруживает сигналы от датчика и от усиленного напряжения измерительной катушки. Эти сигналы усредняются и передаются по шине CAN в приложение VSM, работающее на компьютере.

Держатель образца, который крепится к штоку, изготовлен из материала, магнитный момент намного больше минимального исследуемого магнитного момента. Для успешного проведения измерений необходимо сделать держатель образца относительно однородным. На рис. 2.3 (слева) показана геометрия держателя образца в форме желоба. Поперечное сечение имеет форму буквы «С» для удержания образца и создания однородной области для установки образца. В результате небольшие вертикальные смещения держателя образца не будут создавать сигнал. Монокристаллический образец крепится непосредственно на держатель образца, а образцы в виде порошка массой около 30 мг засыпаются в тефлоновую капсулу, которая надежно защелкивается в держатель (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Держатель образцов в форме желоба (слева) и тефлоновые капсулы для порошковых образцов [82].

В пределе малых магнитных полей удельная магнитная восприимчивость есть линейная функция внешнего магнитного поля:

$$\chi = \frac{M}{H \cdot m} \quad (2.3)$$

которая не зависит ни от размеров тела, ни от напряженности поля, а определяется лишь фундаментальными свойствами соответствующего вещества и температурой, и полностью отражает специфику взаимодействия материала с внешним полем. При постоянной напряженности поля H понижение температуры должно приводить к уменьшению степени термического разупорядочения и, как следствие, к увеличению M и χ . Действительно, для идеального парамагнетика выполняется закон Кюри: $\chi = C/T$, где C – константа Кюри. Для любого магнетика в парамагнитной области, существенно выше каких-либо магнитных фазовых переходов, то есть когда температура заметно больше параметров обменных магнитных взаимодействий $k_B T \gg J$, магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри – Вейсса [83]:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (2.4)$$

где χ_0 – температурно-независимый вклад, C – константа Кюри, Θ – температура Вейсса, которая является мерой обменного взаимодействия между магнитными центрами. Константа Кюри связана с концентрацией магнитных центров и может быть использована для определения эффективного магнитного момента:

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_{eff}^2. \quad (2.5)$$

С другой стороны, используя экспериментально полученное значение эффективного g -фактора, теоретическая оценка эффективного момента может быть выполнена по формуле:

$$\mu_{eff}^2 = n g^2 S(S + 1) \mu_B^2, \quad (2.6)$$

где n – число магнитных центров, g обозначает g -фактор, S – спин. Температура Вейсса в теории среднего поля представляет собой сумму всех обменных

магнитных взаимодействий в системе [83]:

$$\Theta = \sum_i \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_B}, \quad (2.7)$$

где z_i – число ближайших соседей, J_i – энергия обменного взаимодействия.

2.1.2. Система измерения магнитной восприимчивости на переменном токе ACMS II PPMS

Опция ACMS II специально разработана для измерения динамической восприимчивости материала к переменному току в зависимости от величины/частоты магнитного поля переменного тока и/или параметров окружающей среды, связанных с температурой и/или магнитным полем постоянного тока. Чувствительность АС момента находится на уровне $1 \cdot 10^{-8}$ етм. Наводимое переменное поле находится в интервале 0.05 – 15 Э на частотах 10 Гц – 10 кГц.

Вставка ACMS состоит из набора катушек привода переменного тока, который обеспечивает переменное поле, и набора детектирующих катушек, реагирующих на общий момент. Эти катушки расположены внутри вставки, концентрично со сверхпроводящим магнитом постоянного тока системы PPMS (рис. 2.4). Катушка привода продольно намотана вокруг катушек детектирования. Во время измерений переменного тока к области измерения прикладывается переменное поле, и образец располагается в центре детектирующей катушки. Калибровочные катушки способствуют увеличению точности измерений. Исследуемый образец помещается в пластиковый контейнер (рис. 2.5), который прикручивается к короткому держателю, обеспечивая надежную фиксацию образца внутри контейнера. Затем короткий держатель соединяется с длинным штоком и устанавливается внутрь вставки ACMS PPMS.

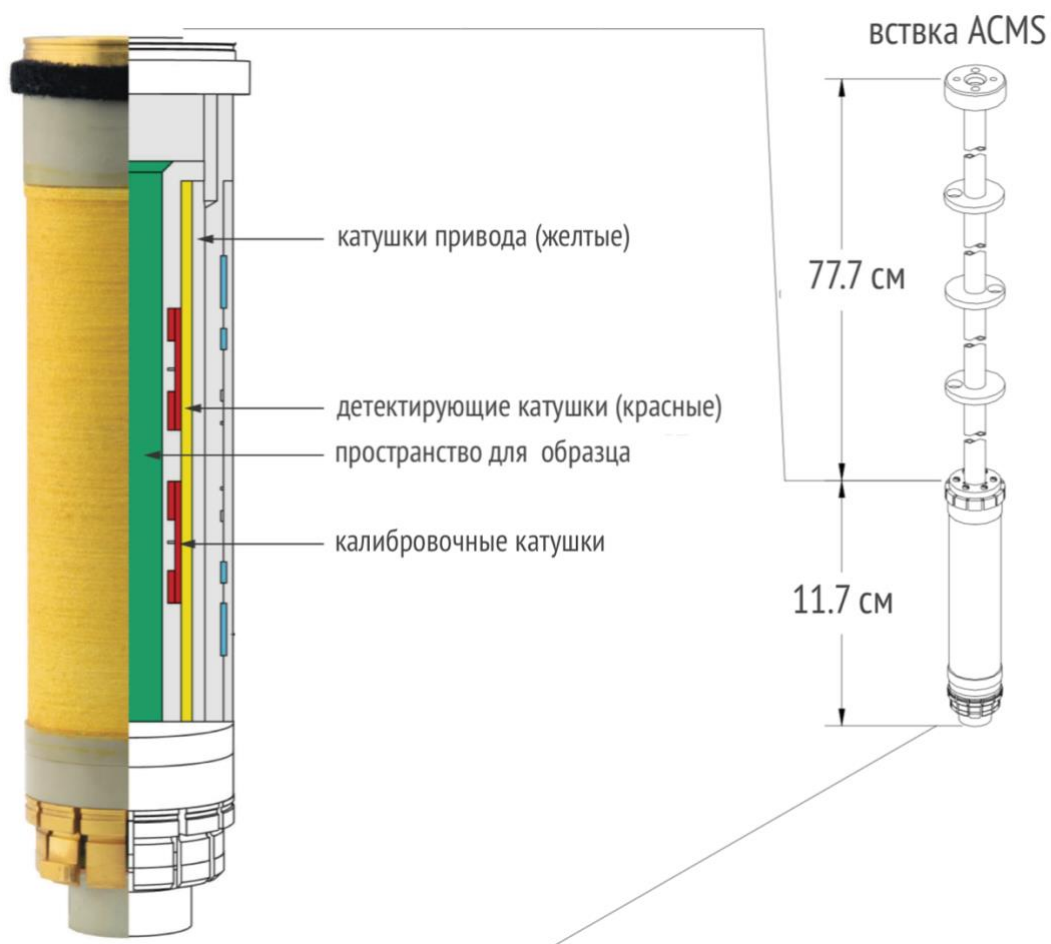


Рис. 2.4. Схема вставки ACMS PPMS [82].

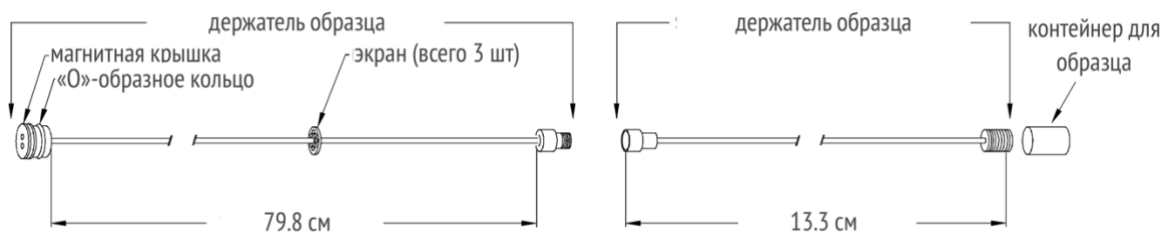
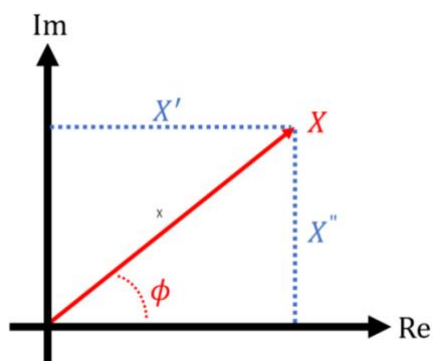


Рис. 2.5. Схема держателя образца ACMS PPMS [82].

В процессе исследования динамической восприимчивости измеряемыми величинами являются «реальная» χ' и «мнимая» χ'' части восприимчивости, которые также могут быть представлены как вектор, имеющий различную

величину χ и фазовый сдвиг ϕ (относительно сигнала привода). Обе эти компоненты связаны следующими равенствами:



$$\begin{aligned} \chi' &= \chi \cos \phi, \quad \chi'' = \chi \sin \phi \\ \chi &= \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}, \\ \phi &= \tan^{-1}(\chi', \chi'') \end{aligned} \quad (2.8)$$

Рис. 2.6. Графическое представление соотношения (χ', χ'') и (χ, ϕ)

Соотношение между (χ', χ'') и (χ, ϕ) также может быть представлено в комплексной плоскости, как показано на рисунке 2.6. И χ' , и χ'' очень чувствительны к термодинамическим изменениям фазы и часто используются для определения точных температур перехода.

2.2. Методика измерения и анализа удельной теплоемкости

Исследования температурных зависимостей удельной теплоемкости позволяют отследить изменения в структурной, электронной и магнитной подсистемах твердого тела.

Измерение теплоемкости исследованных в настоящей работе металлооксидных соединений производилось квазиadiaбатическим релаксационным методом на установке PPMS 9 [82]. Данная система является автоматизированной и производит бесконтактное измерение теплоемкости при постоянном давлении. Диапазон измерений температуры от 0.1 до 400 К, внешнее поле (до 9 Тл), вакуум (до 0.01 мкбар). Оптимальная масса образца составляла 10 – 20 мг. Точность измерения 5% в интервале 2 – 300 К.

Во время измерения известное количество тепла подается при постоянной мощности в течение фиксированного времени, а затем за этим периодом нагрева следует период охлаждения той же продолжительности.

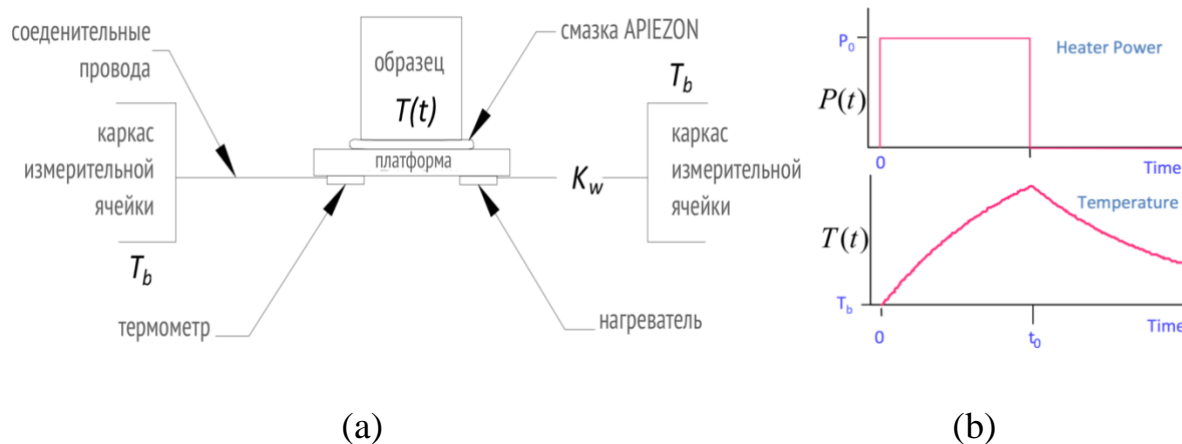


Рис. 2.7. (a) Схема измерительной ячейки для удельной теплоемкости [82].
(b) схема измерения удельной теплоемкости

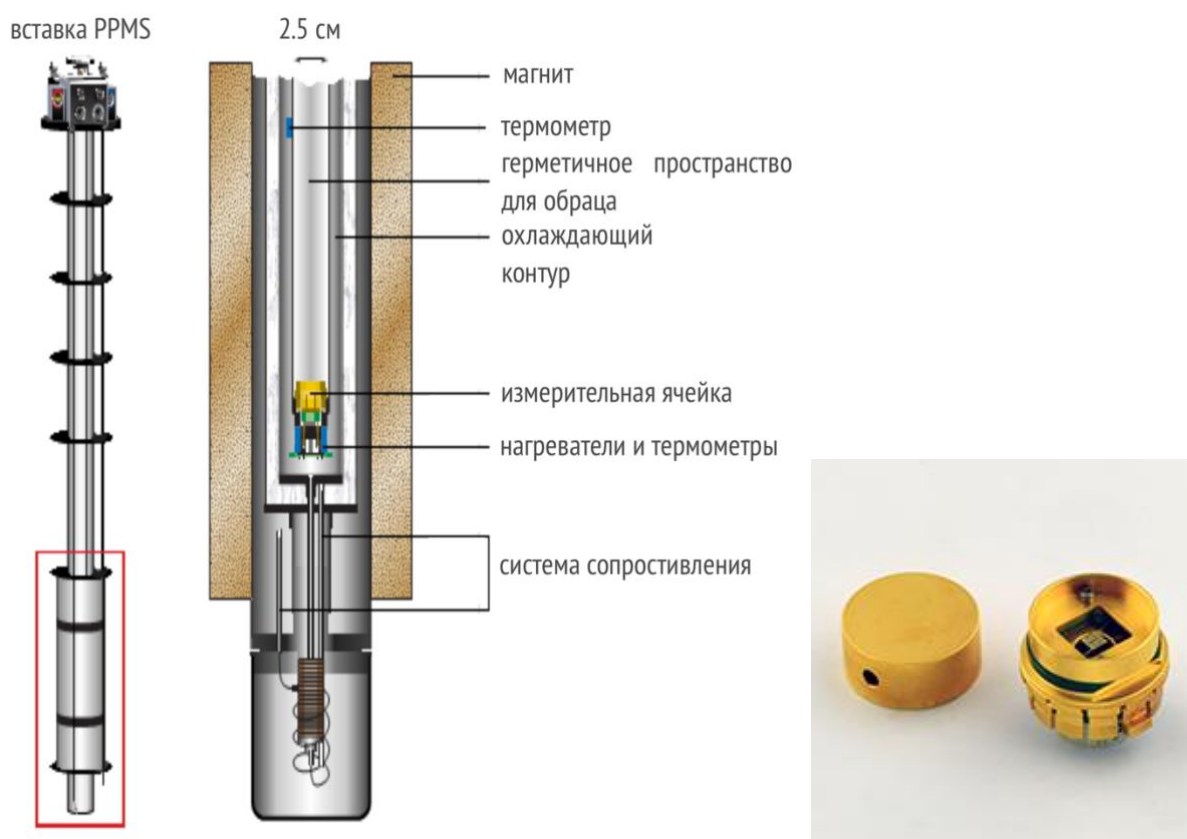


Рис. 2.8. Вставка PPMS и ее вид в разрезе (слева) и измерительная ячейка (справа) [82].

Нагреватель и термометр прикреплены к нижней части платформы образца (рис. 2.7а).

Тонкие провода служат для электрического соединения с нагревателем и термометром, а также являются опорной конструкцией платформы. Образец

крепится к платформе с помощью тонкого слоя смазки, который обеспечивает необходимый тепловой контакт с платформой. В системе создается достаточный вакуум, так что теплопроводность между платформой образца и каркасом измерительной ячейки полностью определяется проводимостью проводов. Это позволяет и платформе, и образцу достичь достаточного теплового равновесия во время измерения.

На рисунке 2.8 слева показана вставка с экранами и внешними соединениями для измерения удельной теплоемкости. Область красного квадрата, то есть непосредственно измерительная часть, глубоко погруженная в сосуд Дьюара, увеличена и показана на рисунке 2.8 справа. Камера для образца имеет диаметр около 2.5 см. Термометр размещен на стенке этой камеры, а охлаждающее кольцо находится снаружи. Измерительная ячейка (рис. 2.8, слева) располагается внутри камеры для образца, в области однородного магнитного поля. Нагреватели и термометры размещены в нижней части ячейки.

Принимая, что образец и платформа (рис. 2.7а) находятся в хорошем тепловом контакте друг с другом и имеют одинаковую температуру во время измерения, можно предположить, что температура T платформы как функция времени t подчиняется уравнению:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t), \quad (2.9)$$

где C_{total} – общая теплоемкость образца и платформы; K_w – теплопроводность соединительных проводов; T_b – температура каркаса измерительной ячейки и $P(t)$ – мощность, приложенная нагревателем. Согласно рисунку 1b, $P(t) = P_0$ ($0 \leq t \leq t_0$) и $P(t) = 0$ ($t > t_0$). При начальных условиях $T_{on}(0) = T_b$ и $T_{on}(t_0) = T_{off}(t_0)$, уравнение (2.10) можно решить, получив:

$$T(t) = \begin{cases} \frac{P_0 \tau (1 - e^{-t/\tau})}{C_{total}} + T_b & (0 \leq t \leq t_0) \\ \frac{P_0 \tau (1 - e^{-t/\tau}) e^{-(t-t_0)/\tau}}{C_{total}} + T_b & (t > t_0) \end{cases}, \quad (2.10)$$

где время релаксации $\tau = C_{total}/K_w$, которое определяется из аппроксимации

экспоненциального хода температуры.

В первом приближении теплоемкость твердого тела может быть представлена суммой вкладов кристаллической решетки (фононов - ph), электронов (e) и магнов (m) [84]:

$$C = C_{ph} + C_e + C_m. \quad (2.11)$$

Так как исследованные в настоящей работе металлооксидные соединения были диэлектриками, электронный вклад в теплоемкость далее рассматриваться не будет.

2.2.1. Вклад кристаллической решетки в теплоемкость

Для описания теплоемкости решетки используют две основные классические модели (Дебая и Эйнштейна), в которых не используется спектр фононов в его общем виде, а предполагается, что закон дисперсии имеет некоторую простую форму.

Модель Дебая (низкие температуры). В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одним и тем же линейным законом дисперсии $\omega(k) = ck$, и фононная теплоемкость описывается функцией [84]:

$$C_{ph} = 9R \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{T/\Theta_D} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.12)$$

где $x = \hbar \omega / kT$, $\Theta_D = \hbar \omega_{max} / k$ – температура Дебая, ω_{max} – максимальная частота фононного спектра, k – постоянная Больцмана.

Эта формула выражает теплоемкость при всех температурах через один эмпирический параметр Θ_D . В области низких температур, вплоть до $T = \Theta_D/10$, верхний предел интеграла можно устремить к бесконечности, тогда получаемое выражение для низкотемпературной теплоемкости пропорционально T^3 :

$$C_{ph} = \beta T^3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \nu \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3, \quad (2.13)$$

где ν – число атомов в формульной единице, R – универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/моль К. Закон « T^3 » при низких температурах справедлив практически для всех твердых тел. Аппроксимация экспериментальных данных с использованием формулы (2.13) позволяет оценить значение Θ_D .

Модель Эйнштейна (высокие температуры). При рассмотрении многоатомной решетки возникает необходимость принимать во внимание оптические колебания, частота которых слабо зависит от волнового вектора k . В модели Эйнштейна всем колебаниям приписывается одна и та же частота и тогда вклад во внутреннюю энергию от каждой оптической ветви равен [84]:

$$U = \frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/kT} - 1}. \quad (2.14)$$

Формула для фононной теплоемкости имеет вид

$$C_{ph} = 3Rn \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1)^2} = 3Rnf \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (2.15)$$

где n – число атомов на формульную единицу кристалла, \hbar и k_B – постоянные Планка и Больцмана. Модель Эйнштейна хорошо работает при температурах $\hbar\omega_E \ll k_B T$. При высоких температурах теплоемкость будет стремиться к своему предельному значению в соответствии с законом Дюлонга и Пти:

$$C = 3Rn. \quad (2.16)$$

При наличии немагнитного изоструктурного аналога исследуемого магнетика его теплоемкость аппроксимируется или в рамках модели Дебая или в рамках модели Эйнштейна (или используя их комбинацию) для корректной оценки решеточного вклада. В рамках модели Дебая, можно провести процедуру нормализации температур Дебая с учетом разницы в молярных весах для атомов, входящих в формульную единицу для магнитного $X_m Y_n Z_q A_d$ и немагнитного $L_m Y_s Z_p A_d$ образцов в соответствии с выражением:

$$\frac{\Theta_{L_m Y_s Z_p A_d}^3}{\Theta_{X_m Y_n Z_q A_d}^3} = \frac{(m + s + p + d)mM_X^{3/2} + nM_Y^{3/2} + qM_Z^{3/2} + dM_A^{3/2}}{(m + n + q + d)mM_L^{3/2} + sM_Y^{3/2} + pM_Z^{3/2} + dM_A^{3/2}}, \quad (2.17)$$

где L, Y, Z, A, X – химические элементы в формуле вещества; m, s, p, d, n, q – соответствующее количество атомов каждого типа на формульную единицу, M – молярный вес для соответствующего атома. Определив по формуле (2.17) отношение температур Дебая, можно оценить значение температуры Дебая Θ_D^{mag} для исследуемого магнитного образца.

2.2.2. Магнитный вклад в теплоемкость

Выделив магнитную часть теплоемкости путем вычитания решеточного вклада из полной теплоемкости (см. (2.11)), можно найти скачок теплоемкости ΔC_m и изменение энтропии системы ΔS_m , вызванные фазовым переходом. Для магнитных фазовых переходов типа парамагнетик-ферромагнетик или парамагнетик – антиферромагнетик в рамках теории молекулярного поля Вейсса скачок теплоемкости можно оценить в соответствии с выражением [84]:

$$\Delta C_m = 5R \cdot n \frac{S(S+1)}{(S+1)^2 + S^2}, \quad (2.18)$$

где n – число магнитных атомов на формульную единицу, S – спин магнитного атома.

Из второго начала термодинамики следует $dQ = TdS$ (Q – количество теплоты, переданное системе, T – температура, S – энтропия системы). Поскольку $dQ = CdT$, то:

$$\Delta S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T)}{T} dT. \quad (2.19)$$

Теоретическую оценку в рамках теории молекулярного поля Вейсса для системы n магнитных ионов можно провести в соответствии с формулой [83]:

$$\Delta S_m(T) = nR \ln(2S + 1), \quad (2.20)$$

где n – число магнитных атомов на формульную единицу, R – универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/моль К, S – спин магнитного атома.

2.3. Методика измерения и анализ данных электронного парамагнитного резонанса

Для получения спектров электронного парамагнитного (спинового) резонанса использовалась установка, оборудованная криогенной системой (6 - 273 К). Сигнал ЭПР регистрировался с помощью ЭПР спектрометра CMS 8400 ADANI [85]. Данный ЭПР-спектрометр работает в X-диапазоне на постоянной частоте (в интервале частот $\sim 9.1 - 9.6$ ГГц при сканировании по магнитному полю).



Рис. 2.9. ЭПР спектрометр CMS 8400 [85]

Чувствительность составляет $5 \cdot 10^{10}$ спин/(Т $\cdot 10^{-4}$). Максимальная амплитуда развёртки поля – 0.7 Тл. Однородность магнитного поля - $2 \cdot 10^{-5}$. Резонатор имеет прямоугольную форму и относится к типу Н₁₀₂. Добротность ненагруженного резонатора $Q = 5000$. Максимальное ослабление мощности микроволнового излучения, подаваемого к резонатору, равняется 40 дБ. Максимальная мощность микроволнового излучения, подаваемого к резонатору, составляет 100 мВт. Диапазон коэффициентов усиления: 1 - $16 \cdot 10^3$.

Возможность исследования спектров ЭПР в широком интервале температур 6 – 273 К обеспечена системой термостатирования с гелиевым проточным криостатом ESRCryo202HE (рис. 2.10). Образец помещается в кварцевую ампулу, которая, в свою очередь, загружается в кварцевый дьюар, расположенный внутри резонатора ЭПР-спектрометра. Полость кварцевого дьяра находится в тепловом контакте с медным теплообменником, который охлаждается интенсивным потоком протекающего гелия. Также вблизи ампулы с образцом смонтирована термопара Cu/Cu:Fe, регистрирующая его текущую температуру.

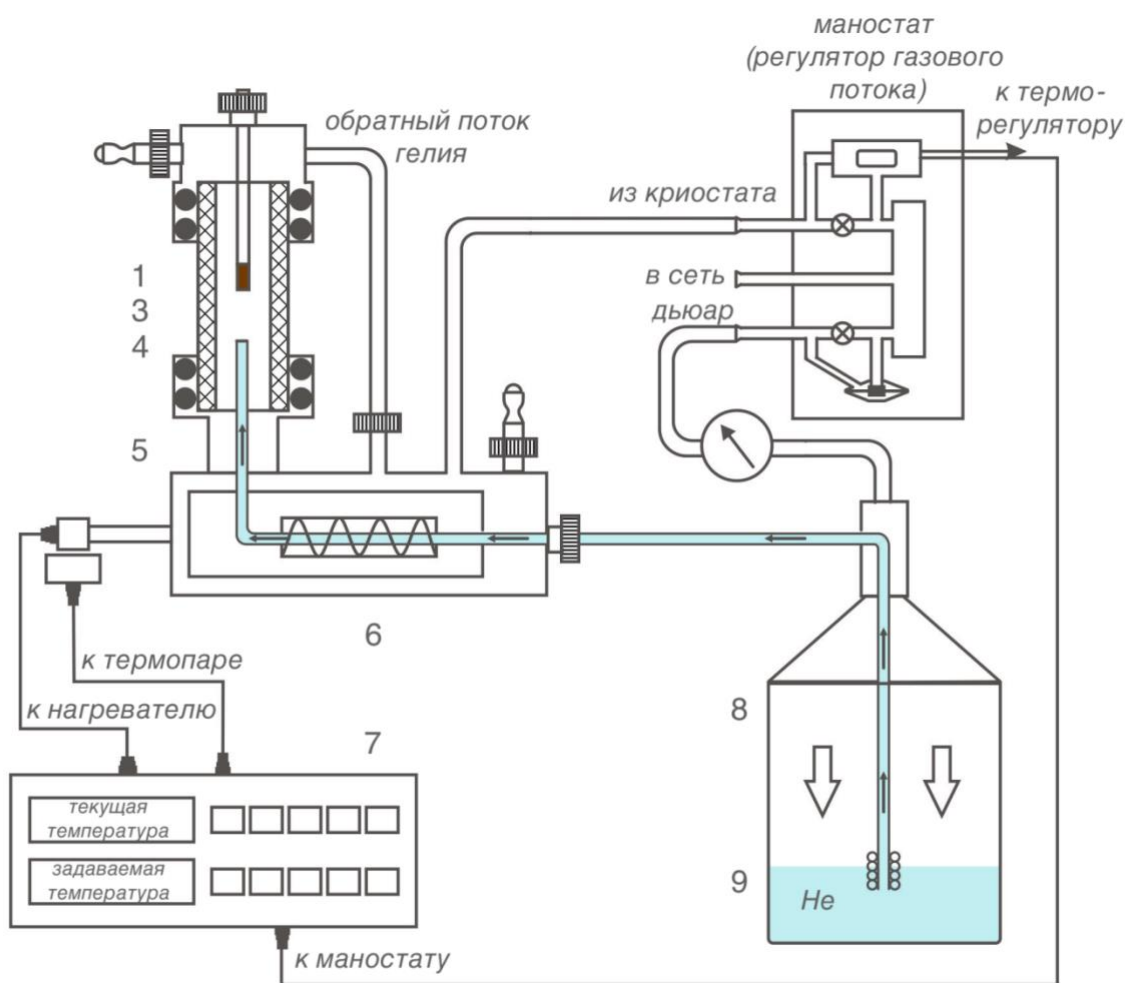


Рис. 2.10. Блок-схема комплекта проточного гелиевого криостата ESRCryo202He. 1 - ампула с образцом; 3 - кварцевый дьюар; 4 – термопара; 5 - щедный экран; 6 – нагреватель; 7 – терморегулятор; 8 – дьюар; 9 – нагреватель.

Стабилизация температуры достигается с использованием резистивного нагревателя и температурного контроллера tSTAT310хс. Электромагнитный клапан маностата позволяет регулировать поток гелия через теплообменник (рис. 2.10). Необходимое для прокачки гелия избыточное давление в транспортном дьюаре обеспечивает мембранный клапан маностата.

2.3.1. анализ формы линии ЭПР и основных параметров ЭПР спектров

При проведении ЭПР исследования условие резонанса в уравнении:

$$\Delta E = \hbar\omega = h\nu = g\mu_B|\Delta m_s|H_z \quad (2.21)$$

выполняется, когда разность энергий при определенном магнитном поле соответствует энергии СВЧ-излучения определенной частоты. Часто реальный эксперимент проводится путем применения микроволн с фиксированной частотой (и интенсивностью) и изменения магнитного поля. При выполнении условия резонанса микроволновое излучение поглощается. Этот спектр поглощения (рис. 2.11) дает информацию о спиновой системе.

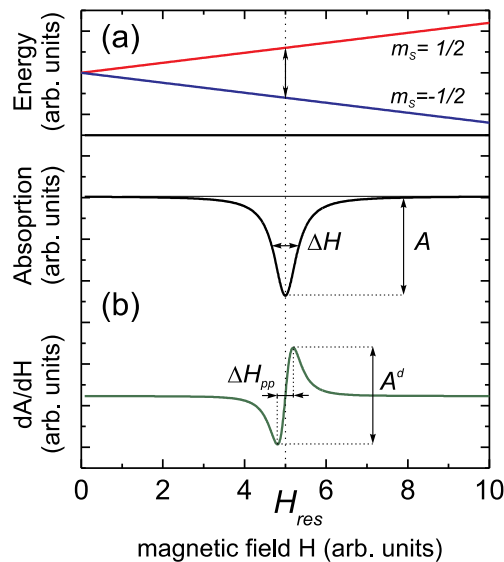


Рис. 2.11. (a) Зеемановское расщепление в магнитном поле для спина с $S = 1/2$
 (a). (b) Спектр поглощения и его производная. Спектр поглощения сосредоточен в резонансном поле H_{res} с амплитудой A и шириной линии на полувысоте ΔH . Производная спектра поглощения dA/dH характеризуется размахом ширины линии ΔH_{pp} и ее амплитудой A_d .

Для определения основных параметров (ширина линии, амплитуда сигнала поглощения, резонансное поле) необходимо аппроксимировать экспериментальные спектры ЭПР. Чаще всего форма линий ЭПР удовлетворительно описывается лоренцевой кривой (наблюдаются в спектрах при достаточно большой концентрации парамагнитных центров из-за так называемого обменного сужения) [86]:

$$Y = Y_{max} \frac{\Delta B^2}{\Delta B^2 + (B - B_r)^2}, \quad (2.22)$$

где B_r – резонансное поле, ΔB – ширина линии поглощения (полуширина на

полувысоте).

Учитывая две круговых компоненты линейно поляризованного микроволнового поля, выражение для первой производной лоренцевой формы линии можно записать:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B}{(B - B_r)^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B}{(B + B_r)^2 + \Delta B^2} \right]. \quad (2.23)$$

В случае достаточно широкой линии (когда ширина линии одного порядка с величиной резонансного поля) аналитическое выражение для лоренцевой формы линии с учетом дайсоновской поправки и двух компонент с круговой поляризацией можно записать в виде [87, 88]:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B + \alpha(B - B_r)}{(B - B_r)^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B - \alpha(B + B_r)}{(B + B_r)^2 + \Delta B^2} \right], \quad (2.24)$$

где α обозначает параметр асимметрии, который определяет долю дисперсии в спектрах поглощения, B – магнитное поле, B_r – резонансное поле, ΔB – ширина линии. В предельном случае коэффициент α перед дайсоновским слагаемым становится равным нулю и линия принимает классическую лоренцеву форму.

Резонансное значение магнитного поля обратно пропорционально g -фактору:

$$B_r = \frac{h\nu}{g\mu_B}, \quad (2.25)$$

где ν – рабочая частота. Для повышения точности определения эффективного g -фактора использовался эталонный образец органического парамагнитного вещества дифенилпикрилгидразида (BDPA), с хорошо известным значением g -фактора $g = 2.0036 \pm 0.0002$ [89] и g -фактор образца определялся из соотношения резонансных полей для образца и эталона:

$$g_{sample} = \frac{g_{et}(B_{res})_{et}}{(B_{res})_{sample}}. \quad (2.26)$$

Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости χ_{ESR} получалась путем двойного интегрирования первой производной линии поглощения спектра ЭПР при каждой температуре. Важно отметить, что этот метод позволяет исследовать поведение χ_{ESR} для каждой из магнитных подсистем, если в соединении присутствуют два и более типа магнитных центров.

2.3.2. Анализ критического уширения линии спектра ЭПР

Уширение линии ЭПР ΔB при понижении температуры обычно связывается с уменьшением спиновых флуктуаций («замедлением» спинов) при приближении к критической температуре, что является причиной расхождения спин-корреляционной длины, которая, в свою очередь, влияет на спин-спиновое время релаксации обменно-суженной линии ЭПР, что, соответственно, должно приводить к критическому уширению линии поглощения в непосредственной близости от T_N . Известно, что при непрерывных фазовых переходах (переходах второго рода) расходимость корреляционной длины:

$$\xi \propto |t|^{-\nu}, \quad (2.27)$$

где ν – критический индекс расходимости корреляционной длины, а t – безразмерное расстояние до точки перехода $t = T - T_N/T_N$ для перехода при $T = T_N \neq 0$. Флуктуации имеют место при всех масштабах длины и времени. В точке перехода корреляционная длина и время бесконечны. Вблизи перехода все наблюдаемые величины степенным образом зависят от внешних параметров. Набор соответствующих показателей полностью описывает критическое поведение вблизи фазового перехода. Теория критического уширения линии ЭПР была развита в работах Хубера, Мори и Кавасаки [90-93] и впервые с успехом использована для объяснения поведения $\Delta B(T)$ в антиферромагнетиках в окрестностях температуры Нееля. В рамках этой модели наблюдаемое увеличение ширины линии описывается следующей формулой:

$$\Delta B(T) = \Delta B^* + A \cdot \left[\frac{T_N^{ESR}}{T - T_N^{ESR}} \right]^\beta, \quad (2.28)$$

где первый член ΔB^* описывает высокотемпературный предел ширины обменно-суженной линии, который является температурно-независимым, в то время как второй член отвечает за критическое поведение при приближении сверху к температуре T_N^{ESR} – температуре упорядочения и β – критическая экспонента.

В рамках теории Кавасаки критический показатель для ширины линии ЭПР $\beta = [1/2(7 + \eta)\nu - 2(1 - \alpha)]$, где ν – расходимость корреляционной длины, η – критический показатель расходимости статических корреляций и α относится к расходимости теплоемкости, соответственно. Используя значения $\eta = \alpha = 0$ и $\nu = 2/3$ для трехмерного гейзенберговского антиферромагнетика [91, 92], β равным $1/3$. В случае магнитных систем пониженной размерности $\beta = (3 - 2\eta)\nu$ и $\beta = (3.5 - 2\eta)\nu$ для двумерной и одномерной систем соответственно [94, 95]. При $\eta = 0$ и $\nu = 1/2$, значения $\beta = 3/2$ и $\beta = 7/4$ для двумерной и одномерной систем, соответственно.

2.4. Синтез и характеристика исследуемых соединений

Все исследуемые в рамках настоящей работы образцы были синтезированы на кафедре общей и неорганической химии Химического факультета Южного Федерального университета и предоставлены для измерений к.х.н., доцентом Химического факультета ЮФУ Налбандяном Владимиром Бабкеновичем.

2.4.1. Na_2FeSbO_5

Поликристаллические образцы сложного оксида Na_2FeSbO_5 были получены методом твердофазного синтеза. Необходимое количество реагентов было тщательно перемешано и прокалено на воздухе при температуре 980-1030° С. Кристаллическая структура нового антимоноата натрия железа расшифрована по рентгенофазовым дифрактограммам методом Ритвельда на Химическом факультете Университета Дели, Индия, профессором Ситхараман Умой.

Согласно этим исследованиям, $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ кристаллизуется в орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbna$ ($a = 15.6991(9) \text{ \AA}$; $b = 5.3323(4) \text{ \AA}$; $c = 10.8875(6) \text{ \AA}$).

2.4.2. NaMnSbO_4

Поликристаллические образцы оксида антимоната натрия марганца были получены методом твердофазного синтеза в инертной атмосфере для поддержания марганца в его низкой степени окисления $2+$. Кристаллическая структура NaMnSbO_4 расшифрована по рентгенофазовым дифрактограммам методом Ритвельдана на кафедре общей и неорганической химии Химического факультета Южного Федерального Университета. Установлено, что структура орторомбическая, принадлежит пространственной группе $Pbcn$ ($a = 5.6004$, $b = 11.6885$, $c = 5.2933 \text{ \AA}$).

2.4.3. GdFeTeO_6 и GdGaTeO_6

Поликристаллические образцы теллуридов гадолиния железа GdFeTeO_6 и гадолиния галлия GdGaTeO_6 были приготовлены методом твердофазного синтеза. Тригональная кристаллическая структура исследуемых образцов (пространственная группа $P\bar{3}1c$) была определена методом Ритвельда на кафедре общей и неорганической химии Химического факультета Южного Федерального Университета.

2.5. Дополнительные методики, привлеченные в партнерских группах

Исследования мессбауэровской спектроскопии были выполнены на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н Пресняковым И.А. и к.х.н. Соболевым А.В.

Определение спиновых обменных взаимодействий с использованием анализа на основе расчетов функционала плотности [96-98] было выполнено проф. Вангбо М. (*Whangbo M.-H.*) в Университете Северной Каролины, США и проф. Ку Х.-Ж. (*Koo H.-J.*) в Университете Кюнг-Хи, Сеул, Южная Корея для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ с использованием квантового метода Монте Карло реализованный алгоритмом Loop в пакете ALPS [99], выполнены д.ф.-м.н. Стрельцовым С.В. в Институте физики металлов УФУ РАН.

Теоретические расчеты из первых принципов магнитных обменных взаимодействий в NaMnSbO_4 были выполнены [100-102] проф. Вангбо М. (*Whangbo M.-H.*) в Университете Северной Каролины, США и проф. Ку Х.-Ж. (*Koo H.-J.*) в Университете Кюнг-Хи, Сеул, Южная Корея.

Главные обменные взаимодействия в GdFeTeO_6 были определены в расчетах из первых принципов (*ab initio*), используя метод волновых потенциалов (*projector-augmentedwave*, PAW) из пакета Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [102, 103] теоретической группой из Университета Аквилы, Италия под руководством Алессандро Стропа (*Dr. Stroppa A.*). Расчеты выполнялись двумя методами - PBE + U и HSE.

ГЛАВА 3. СПИН-КЛАСТЕРНОЕ ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ НОВОГО ОДНОМЕРНОГО АНТИМОНАТА НАТРИЯ-ЖЕЛЕЗА $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$

3.1. Особенности кристаллической структуры

В соединении $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ атомы сурьмы находятся в октаэдрическом кислородном окружении, причем октаэдры SbO_6 связываются гранями, формируя цепочки вдоль направления b (рис. 3.1 [104]). Атомы железа, находящиеся в кислородных тетраэдрах FeO_4 , соединенных по вершинам, также выстраиваются вдоль оси b в зигзагообразные цепочки. Таким образом, цепочки октаэдров SbO_6 соединены с цепочками тетраэдров FeO_4 по углам, образуя трехмерный каркас $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$.

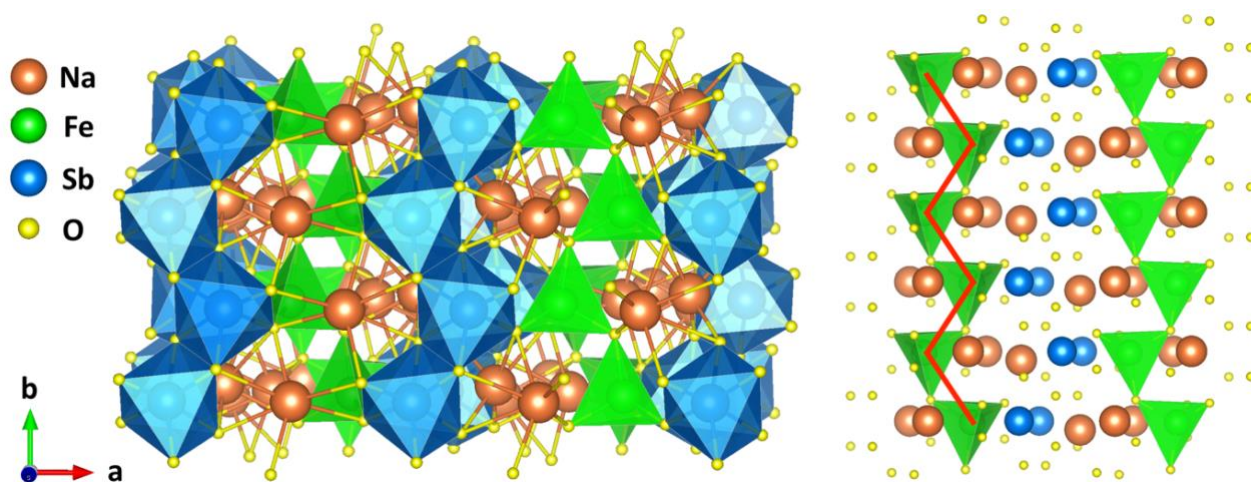


Рис. 3.1. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ в плоскости ab . (левая панель). Зигзагообразные цепочки октаэдров SbO_6 , связанных по ребру, показаны синим цветом; зигзагообразные цепочки тетраэдров FeO_4 , связанных вершинами, отмечены зеленым цветом. Оранжевыми и желтыми сферами показаны атомы натрия и кислорода, соответственно. На правой панели выделены цепочки железосодержащих тетраэдров, красной линией подчеркнут зигзагообразный мотив этих цепочек [104].

3.2. Магнитная восприимчивость на постоянном и переменном токах

Температурные зависимости магнитной восприимчивости на постоянном токе $\chi = M/B$, полученные в различных полях, представлены на рисунке 3.2 [104].

Наиболее яркой особенностью на зависимости $\chi(T)$ в поле $B = 0.1$ Тл является небольшая аномалия ступенчатого типа при температуре около 100 К. Ниже этой температуры кривые магнитной восприимчивости, записанные при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в присутствии внешнего поля (FC), заметно расходятся. Однако это расщепление последовательно уменьшается с увеличением напряженности внешнего магнитного поля и полностью исчезает в поле $B = 9$ Тл.

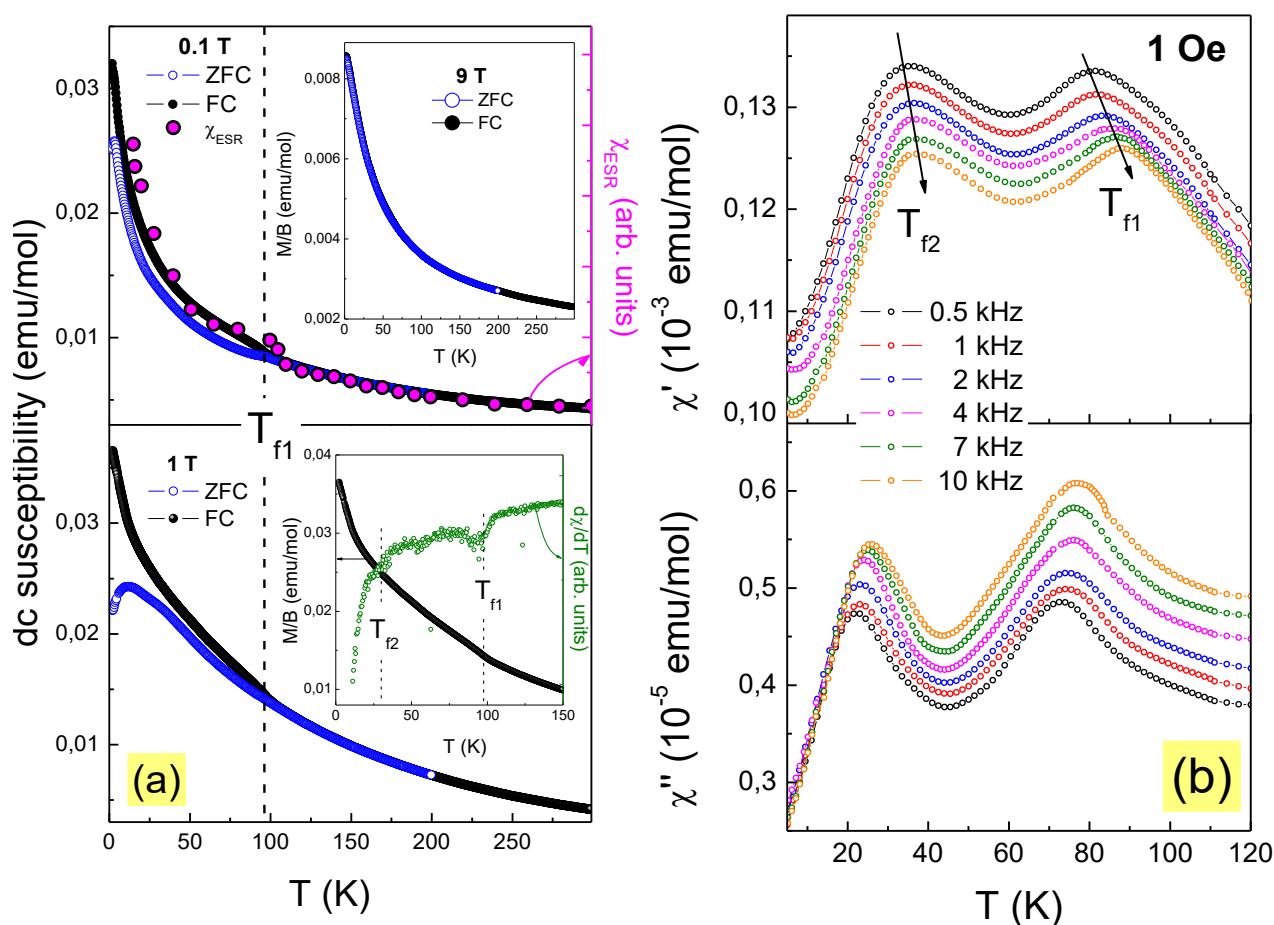


Рис. 3.2. (a) Температурные зависимости магнитной восприимчивости на постоянном токе $\chi = M/B$ для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ в режимах ZFC (синие открытые символы) и FC (черные заполненные символы), измеренные при разных χ магнитных полях наряду с динамической магнитной восприимчивостью χ_{ESR} (малиновые символы), полученной из исследований ЭПР (см. параграф 3.6). (b) действительная χ' и мнимая χ'' части магнитной восприимчивости на переменном токе χ_{ac} при различных частотах [104].

На зависимости $\chi(T)$ в поле $B = 1$ Тл есть дополнительная аномалия при температуре около 30 К, наличие которой можно легко увидеть на производной $d\chi/dT(T)$ (см. нижнюю вставку на рис. 3.2а). В то же время, никаких признаков дальнего магнитного упорядочения в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ не наблюдается вплоть до температуры 2 К.

Как видно из рисунка 3.3, температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$, а также произведение χT отчетливо демонстрируют отсутствие поведения типа Кюри – Вейсса (2.4) вплоть до самой высокой температуры, достигнутой в эксперименте. Теоретическое значение χ_0

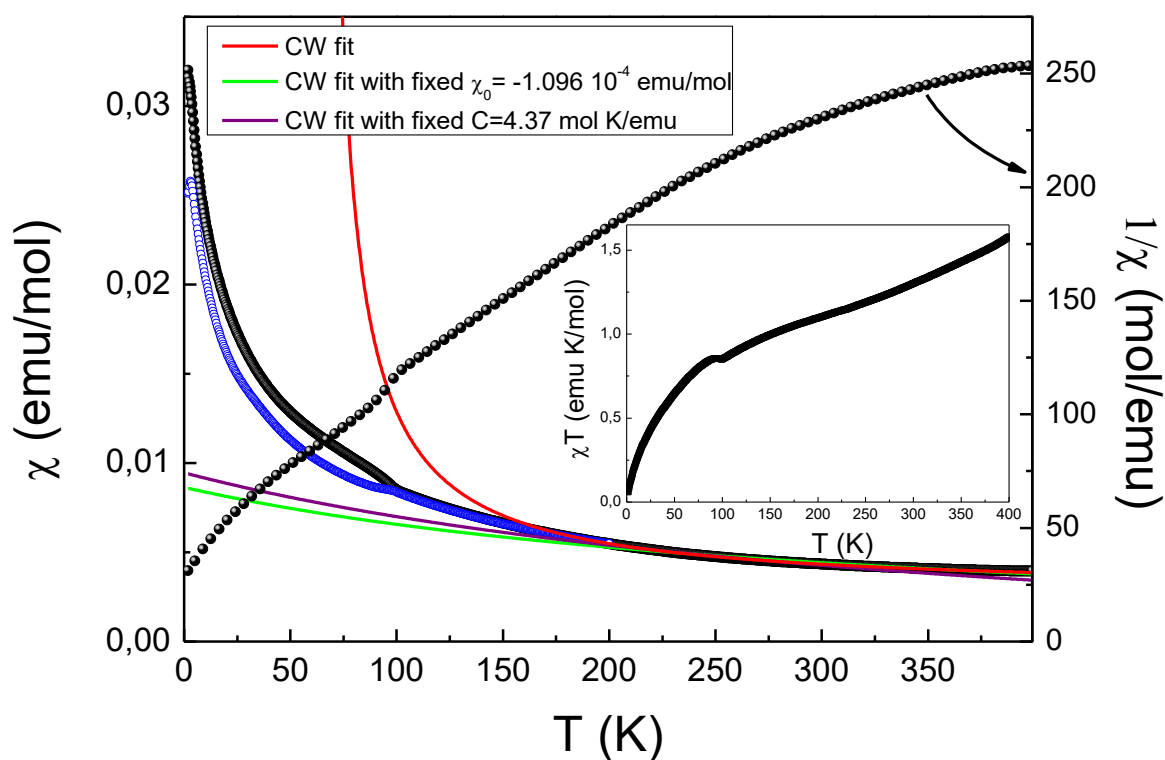


Рис. 3.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости на постоянном токе $\chi = M/B$ для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ в режимах ZFC (синие открытые символы) и FC (черные заполненные символы) в поле $B = 0.1$ Тл. Сплошная кривая демонстрирует аппроксимацию по закону Кюри – Вейсса с переменными параметрами; зеленая линия - с фиксированным параметром χ_0 , а фиолетовая - с фиксированным параметром C . На вставке: температурная зависимость произведения $\chi T(T)$, которая подчеркивает несоблюдение закона Кюри-Вейсса в исследованном интервале температур [104].

оценивается как $\chi_0^{\text{theor}} = -1.096 \times 10^{-4} \text{emu/mol}$ в соответствии с суммированием констант Паскаля [105] для ионов, составляющих $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. Попытки описать зависимость $\chi(T)$ с использованием закона Кюри – Вейсса, который существенно зависит от используемого температурного интервала, привели к нереалистичным параметрам аппроксимации.

В рамках исследования спин-динамического поведения, мы провели измерения магнитной восприимчивости на переменном токе $\chi_{\text{ac}}(T)$. Из рисунка 3.2b очевидно, что и на действительной χ' и на мнимой χ'' части имеются два гладких, но отличных друг от друга спиновых перехода типа кроссовер при температурах T_{f1} и T_{f2} . Оба этих перехода зависят от частоты. Значения T_{f1} и T_{f2} , оцененные из действительной части χ' при частоте 0.5 Гц, составляют приблизительно 80 и 35 К соответственно. С увеличением частоты положение аномалий смещается в сторону более высоких температур. В исследуемом диапазоне частот величина этого сдвига, оцененная с помощью коэффициента $T_f/T_f\Delta(\log\omega)$, как в канонических спиновых стеклах [106, 107], составляет 0.04 для T_{f1} и 0.02 для T_{f2} . Значения этих критических температур немного отличаются от тех, которые были определены из аномалий на температурной зависимости $\chi(T)$ на постоянном токе, измеренных при $B = 1$ Тл (рис. 3.2a). Соответствующие аномалии на мнимой части χ'' возникают при 73 и 22 К. Такое уменьшение температуры, при которой возникает пик на мнимой части χ'' , характерно для непроводящих спиновых стекол [108].

Энергии активации двух разных релаксационных процессов могут быть определены с использованием закона Аррениуса:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_f}\right). \quad (3.1)$$

Здесь $\omega = 2\pi f$ – частота возбуждения χ_{ac} измерений, а T_f – пиковая температура. Используя графики Аррениуса ($\ln(\omega)$ от $1/T_f$) мы получили $E_{a1} = 1680 \pm 10$ К для «высокой» температуры замерзания и $E_{a2} = 940 \pm 10$ К для «низкой» температуры замерзания (рис. 3.4).

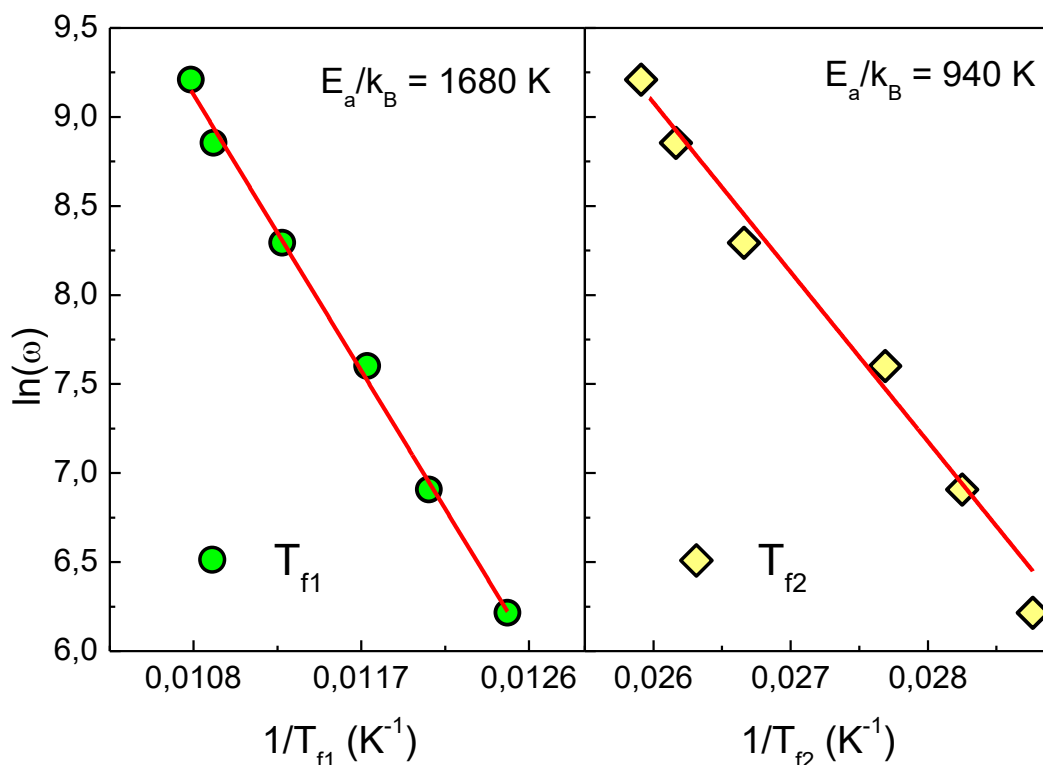


Рис. 3.4. Графики Аррениуса $\ln(\omega)$ от $1/T_f$ для двух релаксационных процессов в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ [104].

Интересно отметить, что такая необычная спиновая динамика наблюдалась ранее для нескольких квазиодномерных магнитных систем, связанных с образованием «частично неупорядоченной антиферромагнитной структуры», которую можно рассматривать как состояние, подобное спиновой жидкости. К таким примерам можно отнести KCr_3As_3 [109], $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [110], $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ [111], ([MnTPP] [TCNE]) [112] и FeMgVO_4 [113]. В репрезентативной системе FeMgVO_4 , магнитная подсистема которой состоит из зигзагообразных цепочек ионов железа Fe^{3+} , примеси разрывают магнитные цепочки. Мессбауэровские эксперименты показывают, что спины разорванных зигзагообразных цепочек замораживаются при низких температурах. Однако исследования удельной теплоемкости не выявляют аномалий, а данные нейтронографии на порошковых образцах не демонстрируют брегговских пиков [113]. Это указывает на спин-стекольную природу основного состояния в FeMgVO_4 .

Частотная зависимость T_f может быть описана критическим «замедляющим» механизмом спиновой динамики [107, 114], который

описывается как

$$\tau(T_f) = \tau_0 \left(\frac{T_f}{T_g} - 1 \right)^{zv}, \quad (3.2)$$

где τ – время спиновой релаксации ($\tau \approx 1/f$), T_g – критическая температура спин-стекольного упорядочения при $f \rightarrow 0$, zv – динамическая экспонента, а τ_0 – характерный масштаб времени для спиновой динамики. Графики $\log \tau$ от $\log[(T_f/T_g) - 1]$ показаны на рисунке 3.5. Эти графики лучше всего описываются при значениях $T_{g1} = 70 \pm 5$ К и $T_{g2} = 30 \pm 5$ К. Из точки пересечения и наклона прямой линейной аппроксимации мы получаем $\tau_0^1 \approx 10^{-8}$ с, $zv_1 \approx 7$ и $\tau_0^2 \approx 10^{-11}$ с, $zv_2 \approx 10$. Значение экспонент zv находятся в хорошем согласии с данными, экспериментально и теоретически докладываемыми для низкоразмерных спин-кластерных магнитных систем. [12, 114-117]

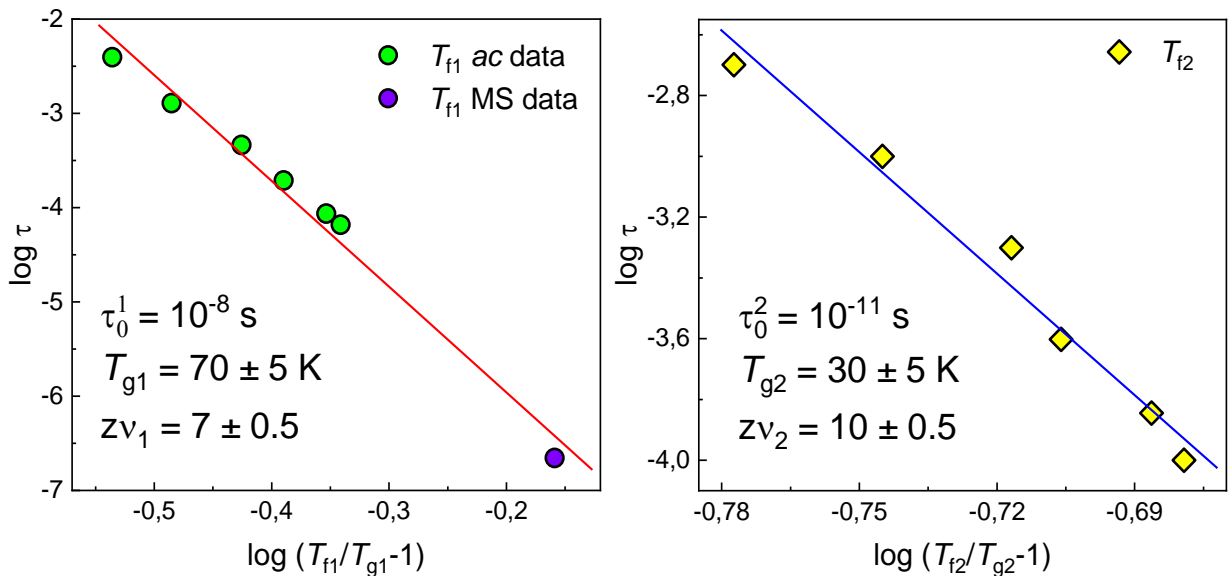


Рис. 3.5. Логарифмическая зависимость времени релаксации $\log \tau$ от $\log[(T_f/T_g) - 1]$ для двух релаксационных процессов при низких температурах в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$.

Сплошные линии - линейные аппроксимации экспериментальных данных.

Фиолетовый символ получен из мессбауэровских данных [104].

3.3. Изотермы намагниченности

Полная изотерма намагниченности $M(B)$ при $T = 1.8$ К, записанная во

внешних полях от -7 до 7 Тл (рис. 3.6) имеет характерную для спин-кластерных соединений особенность, а именно S -образную форму, подразумевающую присутствие слабой ферромагнитной компоненты в обменных взаимодействиях [104]. На кривой $M(B)$ также можно заметить крошечный гистерезис с остаточной намагниченностью, достигающей $M_r \approx 0.002 \mu_B/\text{f.u.}$ (нижняя вставка рис. 3.6). Наличие этого гистерезиса может быть объяснено замораживанием спинов в магнитной системе. Во всем исследованном диапазоне приложенных магнитных полей изотерма намагниченности не выходит на насыщение, и магнитный момент все еще намного ниже теоретически ожидаемого значения насыщения для иона Fe^{3+} ($S = 5/2$) в высокоспиновом состоянии: $M_S = ngS\mu_B \approx 5 \mu_B/\text{f.u.}$ С повышением температуры изотермы намагниченности $M(B)$ постепенно выпрямляются, демонстрируя уменьшение ферромагнитного корреляционного

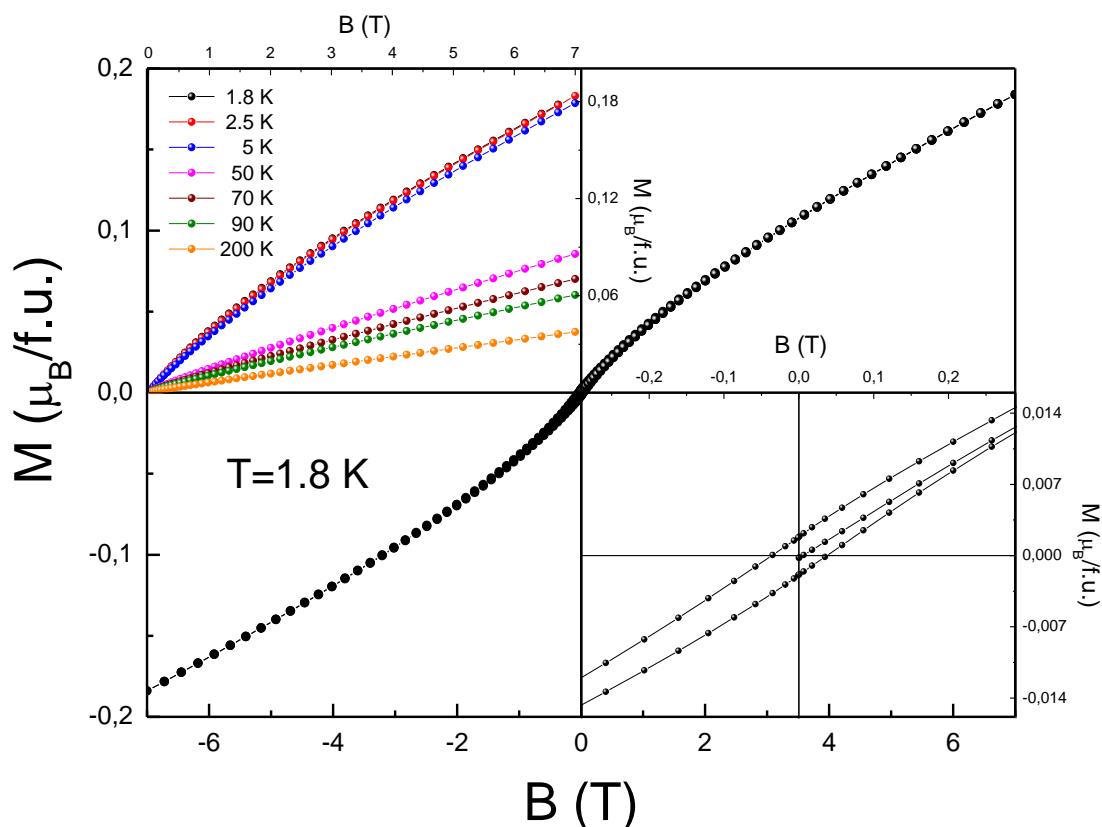


Рис. 3.6. Изотерма $M(B)$ при $T = 1.8$ K для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. На вставках показаны изотермы $M(B)$ при вариации температур и увеличенная центральная часть $M(B)$ при $T = 1.8$ K [104].

вклада (верхняя вставка на рис. 3.6). Также, во всем исследованном интервале температур не было обнаружено дополнительных особенностей, индуцированных магнитным полем. Все наблюдаемые явления последовательно указывают на состояние спинового стекла при низких температурах.

3.4. Удельная теплоемкость

Температурные зависимости удельной теплоемкости $C_p(T)$ для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, измеренные во внешних магнитных полях $B = 0$ и 9 Тл, показаны на рисунке 3.7 [104].

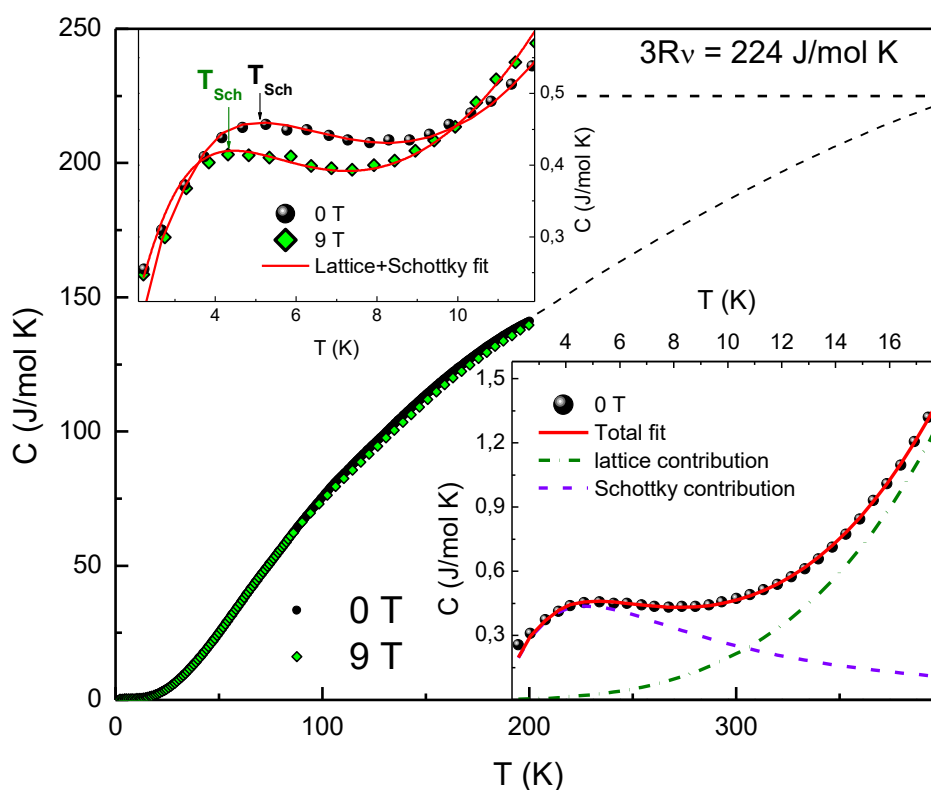


Рис. 3.7. Температурная зависимость удельной теплоемкости $C_p(T)$ в полях $B = 0$ Тл (черные кружки) и $B = 9$ Тл (зеленые ромбы) для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. На верхней вставке подробно представлены аномалии Шоттки-типа на $C_p(T)$ в области низких температурах. На нижней вставке показано разложение низкотемпературной части зависимости $C_p(T)$ на решеточный C_{ph} и магнитный C_m вклады, где зеленая пунктирная линия соответствует вкладу решетки в удельную теплоемкость C_{ph} , фиолетовая пунктирная линия - магнитный вклад в теплоемкость C_m , и красная линия их сумма (3.3) [104].

Во всем исследованном диапазоне температур экспериментальные данные не демонстрируют аномалии λ -типа, которая могла бы указывать на переход в магнитоупорядоченное состояние, которое хорошо согласуется с температурной зависимостью магнитной восприимчивости. Число атомов на формульную единицу в исследуемом соединении $\nu = 9$, поэтому ожидается, что значение насыщения по классическому закону Дюлонга-Пти (2.16) будет равно $C = 224$ Дж/(моль К). В области низких температур зависимость $C_p(T)$ при $B = 0$ Тл демонстрирует слабый широкий максимум (аномалия Шоттки-типа) при температуре $T_{Sch} \approx 5$ К, что, скорее всего, соответствует присутствию небольшого количества дефектов в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$.

Приложение внешнего магнитного поля практически не влияет на характер зависимости $C_p(T)$, но слегка сдвигает значение T_{Sch} к более низким температурам (верхняя вставка на рис. 3.7). Чтобы получить количественные оценки, мы аппроксимировали низкотемпературную часть удельной теплоемкости суммой фононного C_{ph} (в рамках модели Дебая (2.13)) и магнитного C_m (аномалия Шоттки типа) вкладов:

$$C_p = \beta T^3 + nC_{Sch}, \quad (3.3)$$

где n – концентрация дефектов, ответственных за аномалию Шоттки с запрещенной зоной Δ [84],

$$C_{Sch} = R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Delta/T)}{[1 + \exp(\Delta/T)]^2} \quad (3.4)$$

Как видно на нижней вставке на рисунке 3.7, красная сплошная кривая дает разумное описание экспериментальных данных с параметрами $n \approx 9.8\%$, $\beta = 1.77 \times 10^{-4}$ Дж/(моль К⁴) и $\Delta = 9.9 \pm 0.1$ К в нулевом магнитном поле. Внешнее поле $B = 9$ Тл уменьшает значение энергетической щели до $\Delta = 8.5 \pm 0.1$ К. Определенные выше значения находятся в удовлетворительном согласии с положением аномалии Шоттки-типа $T_{Sch} = 0.42\Delta$ [84]. Используя значение параметра β из аппроксимации (3.3), можно оценить значение температуры Дебая $\Theta_D = 460 \pm 10$ К.

3.5. ЭПР спектроскопия

Эволюция спектров ЭПР на порошковом образце $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, полученных при различных температурах, представлена на рисунке 3.8 [104]. Форма линии этих спектров имеет довольно сложный вид и радикально меняется с изменением температуры. При высоких температурах наблюдается лоренцева форма линии с g -фактором $g \approx 2$, характерная для высокоспиновых состояний ионов Fe^{3+} в тетраэдрической координации. При понижении температуры наблюдается сильное искажение спектра ЭПР. Экспериментальные спектры являются относительно широкими, и, следовательно, были аппроксимированы с учетом двух компонент с круговой поляризацией для микроволнового поля (в соответствии с выражением (2.23)). Удовлетворительное описание может быть

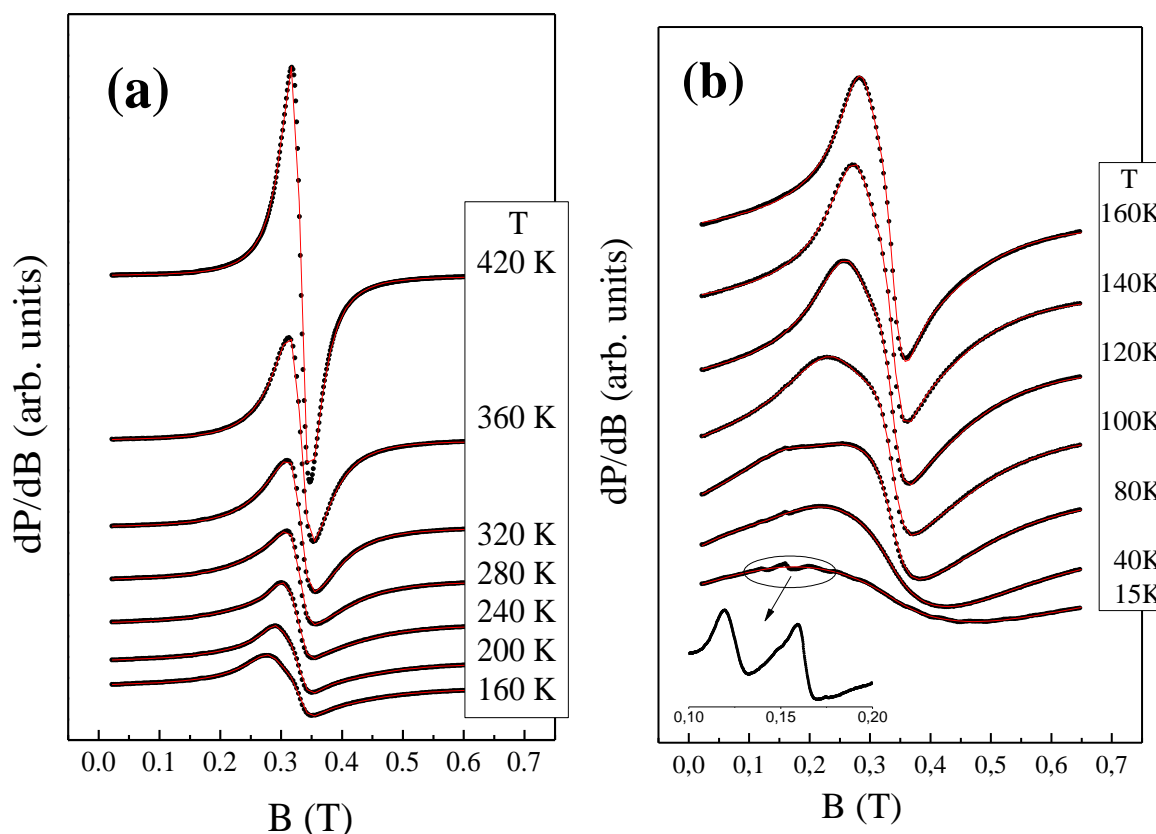


Рис. 3.8. Температурная зависимость первой производной линии поглощения для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. Черными символами показаны экспериментальные данные, а красные линии представляют результаты аппроксимации суммой двух ($T > 225 \text{ K}$) или трех ($T < 225 \text{ K}$) лоренцевых компонент, каждая из которых описывается по формуле (2.23) [104].

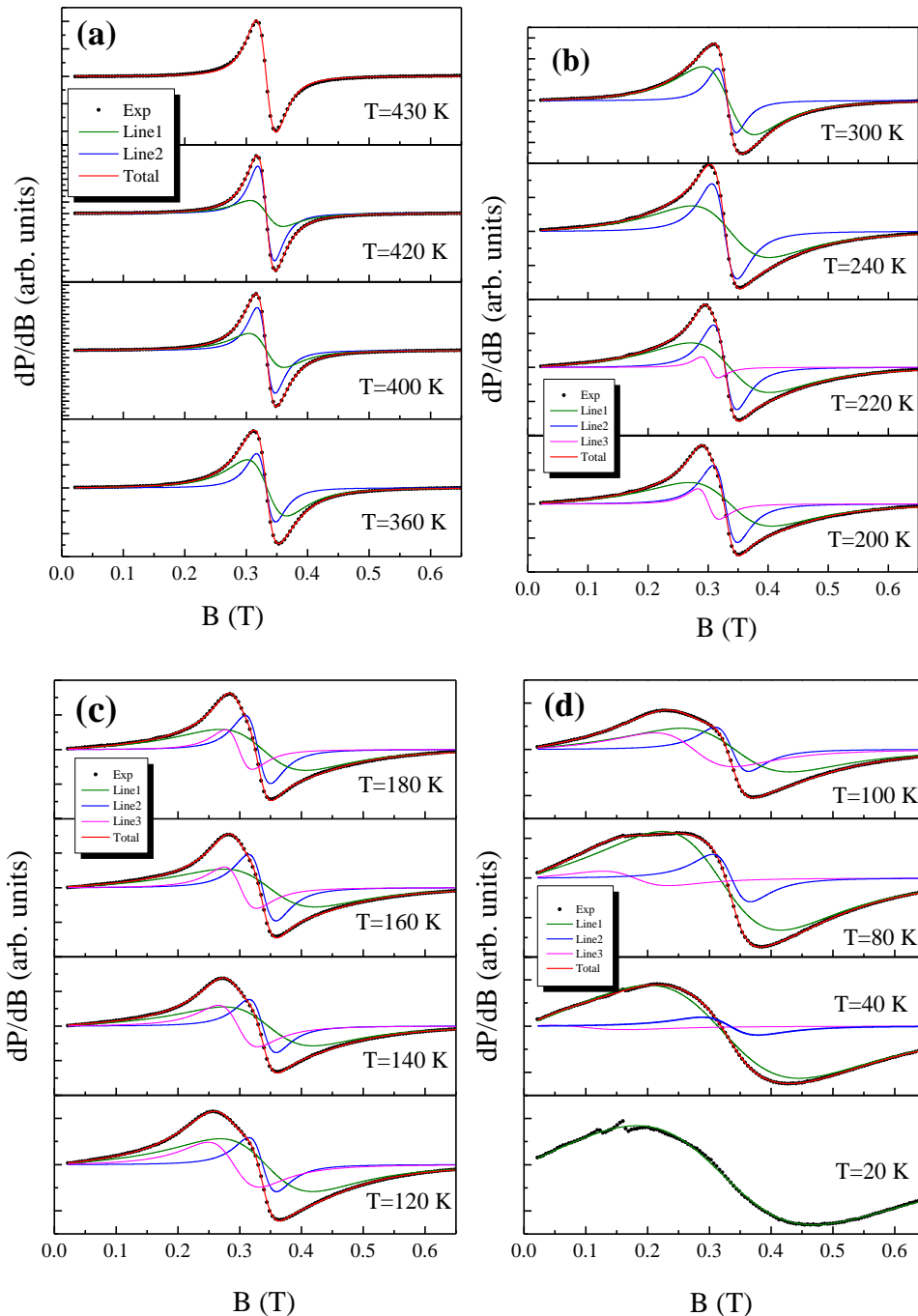


Рис. 3.9. Спектры ЭПР для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ при вариации температур. Черными символами представлены экспериментальные данные ((a): $360 < T < 430$ K, (b): $200 < T < 300$ K, (c): $120 < T < 180$ K, (d): $20 < T < 100$ K), а кривые являются результатом аппроксимации для каждого лоренциана, заданного уравнением (2.23). Зеленые, синие и пурпурные кривые представляют разрешенные компоненты спектров ЭПР, а красная сплошная линия является суммой этих компонентов [104].

достигнуто путем использования одной, двух и трех линий Лоренца в диапазонах температур 6 - 30 К, 220 - 450 К и 40 - 220 К, соответственно (красные линии на рис. 3.8).

Пример разложения спектров ЭПР представлен на рисунке 3.9. Основной вклад в поглощение дают две основные резонансные моды, линии L_1 и L_2 (зеленая и синяя кривые на рисунке 3.11, соответственно). Более того, во всем исследованном интервале температур доминирующий вклад вносит мода L_1 , что позволяет присвоить эту моду сигналу от зигзагообразных цепочек связанных по углам тетраэдров FeO_4 , а моду L_2 - фрагментам этих цепочек. Последние проявляют себя как отдельная парамагнитная подсистема. Как для линий L_1 , так и для линий L_2 , положение резонансного поля B_r практически не меняется во всем интервале температур. Это указывает на отсутствие дальнего магнитного упорядочения вплоть до 6 К. Таким образом, данные ЭПР хорошо согласуются с данными статической намагниченности и удельной теплоемкости.

Кроме того, тщательный анализ спектров ЭПР показывает появление дополнительной линии L_3 , амплитуда которой быстро нарастет с уменьшением температуры, а резонансное поле сильно смещено в сторону более слабых полей, в отличие от резонансных полей линий L_1 и L_2 которые остаются практически неизменными во всем диапазоне температур. Сильный сдвиг резонансного поля для линии L_3 указывает на наличие внутреннего магнитного поля, которое меняет условия резонанса. Обычно это характерно для магнитного упорядочения. В этом случае, однако, очевидно, что это упорядочение не охватывает весь объем образца и, скорее всего, отвечает за формирование ограниченных упорядоченных областей (линейных кластеров).

При температурах $T < 20$ К основная линия L_1 доминирует в спектрах, а линии L_2 и L_3 практически исчезают: положение резонанса для линии L_3 явно выпадает из исследуемого диапазона магнитного поля, а присутствие линии L_2 размывается на фоне более интенсивной линии L_1 из-за их сильного уширения. Кроме того, при самых низких температурах на фоне основной моды L_1 можно увидеть два слабых сопутствующих сигнала при $g_4 \approx 4.1$ и $g_5 \approx 5.6$ (см. вставку

на рис. 3.8b). Подобный отклик ЭПР наблюдался ранее в других Fe^{3+} - содержащих оксидах [118]. Сигнал при $g \approx 4.2$ был связан со средним крамерсовым дублетом позиций железа, которые расположены либо в тетраэдрической, либо в октаэдрической искаженной координации. Эта интерпретация поддерживается Лавриджем и Парке [119], а также аналогичное поведение наблюдалось экспериментально для $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$ [120]. Следуя этой интерпретации, мы предполагаем, что основные сигналы при $g_1 \approx 2$ и $g_5 \approx 5.6$ типичны для ионов железа Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении, в то время как сигнал при $g_4 \approx 4.2$ может быть связан с ионами Fe^{3+} в ромбоэдрически искаженных координациях.

Значения ширины линии ΔB и эффективного g-фактора, полученные из аппроксимации спектров ЭПР, собраны на рисунках 3.10 и 3.11. В интервале

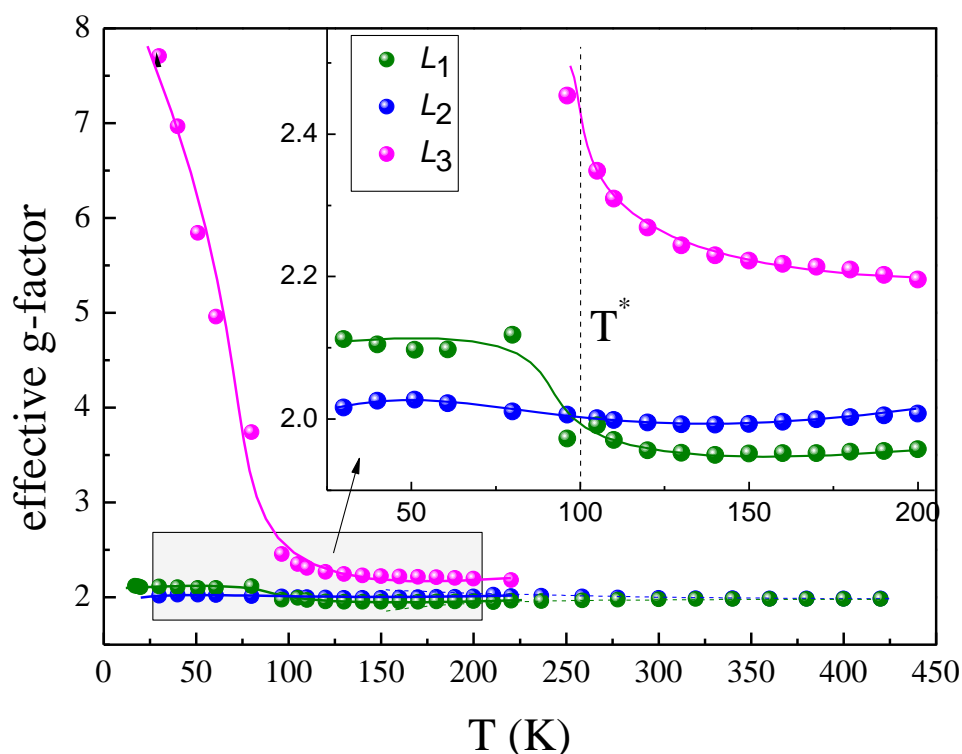


Рис. 3.10. Температурная зависимость эффективного g-фактора для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. Зеленые, синие и пурпурные символы отвечают каждой из трех лоренцевских мод L_1 , L_2 и L_3 , соответственно. На вставке показана увеличенная низкотемпературная область. Пунктирная линия указывает на критическую точку наблюдаемой аномалии T^ [104].*

температур $T > 100$ К линии L_1 и L_2 характеризуются изотропным независимым от температуры эффективным g -фактором $g = 2.00 \pm 0.05$, тогда как g -фактор линии L_3 очень близок к значению $g_3 = 2.2$ (рисунок 3.10).

С понижением температуры характер температурной зависимости $g(T)$ заметно меняется; при температуре $T^* = 100(5)$ К g -фактор моды L_1 демонстрирует небольшой скачок, достигающий $g_1 = 2.1$, g -фактор моды L_2 остается практически неизменным от температуры, а g_3 резко растет. Такое поведение $g(T)$ качественно согласуется с наличием основной аномалии на магнитной восприимчивости на постоянном токе и на переменном токе, а также на данных из мэссбауровской спектроскопии [104], ниже которой происходит «заморозка» спиновой системы.

Температурные зависимости ширины линии ЭПР для компонент L_1 , L_2 и L_3 показаны на рисунке 3.11. Ширина линии ΔB_1 монотонно увеличивается во всем температурном диапазоне, исключая интервал $100 \text{ К} > T > 210 \text{ К}$, где

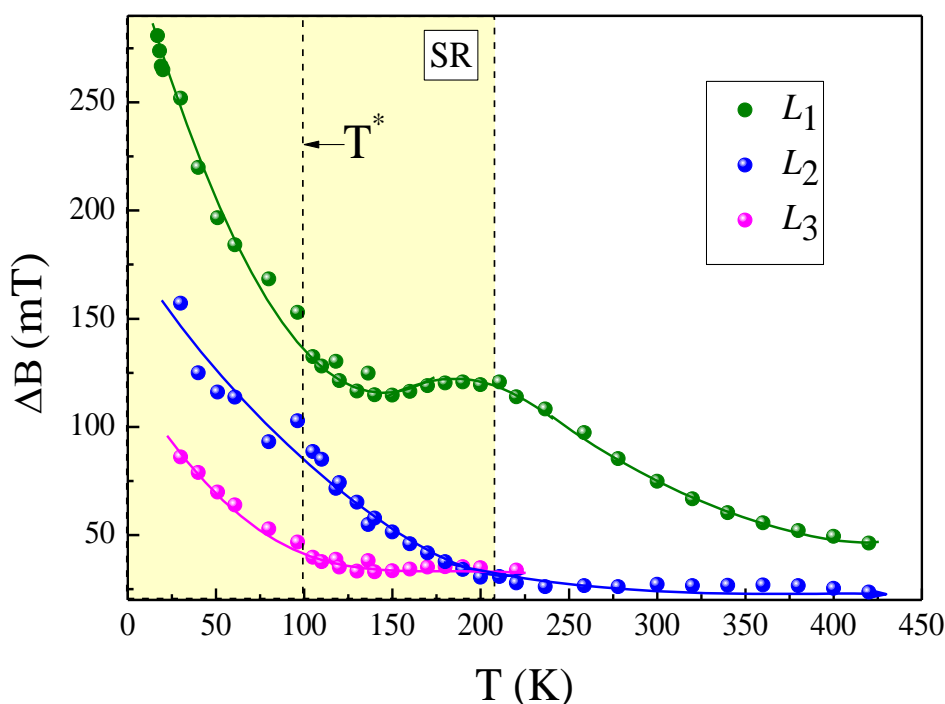


Рис. 3.11. Температурная зависимость ширины линии ЭПР ΔB для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. Зеленые, синие и пурпурные символы отвечают каждой из трех лоренцевских мод L_1 , L_2 и L_3 , соответственно. Пунктирные линии указывают на критические температуры, при которых наблюдаются аномалии [104].

наблюдается широкий ступенчатый переход в другой динамический режим. Значения ширины линии ΔB_2 и ΔB_3 остаются практически не зависящими от температуры вплоть до ~ 210 К и ~ 100 К соответственно, а затем постепенно увеличиваются. Такое критическое уширение линии для всех компонентов является показательным для развития сильных спиновых корреляций и замедления спинов при низких температурах [90, 91]. Аналогичное явление уширения линии в широком диапазоне температур сообщалось для многих других антиферромагнитных соединений, в том числе классических и низкоразмерных, а также для материалов со спин-кластерным поведением [121-125].

Было обнаружено, что интегральная интенсивность ЭПР χ_{ESR} , которая, как известно, пропорциональна концентрации парамагнитных центров, определяемая двойным интегрированием, хорошо согласуется со статической магнитной восприимчивостью $\chi(T)$, и также имеет ступенчатую аномалию при $T^* \approx 100$ К (рис. 3.2а).

Очевидно, что температурные зависимости параметров ЭПР подразумевают значительную роль магнитных корреляций ближнего порядка при температурах ниже 210 К и подтверждает переход к медленному динамическому режиму, то есть к состоянию спинового стекла при низкой температуре [104].

3.6. Основное состояние $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$

Для определения модели магнитного состояния $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ были определены интегралы обменных магнитных взаимодействий в системе [104]. На рисунке 3.12а показаны возможные пути спинового обмена. Интересующими нас являются спиновый обмен J_1 внутри цепочки между ближайшими соседями (красная линия), а также пути J_2 и J_3 междоцепочечных обменов с ближайшими соседями (голубые и зеленые линии). Полученные значения обменов $J_1 - J_3$ приведены в таблице 3.1. Все три спиновых обмена $J_1 - J_3$ являются антиферромагнитными, причем обмен внутри цепочки J_1 намного сильнее

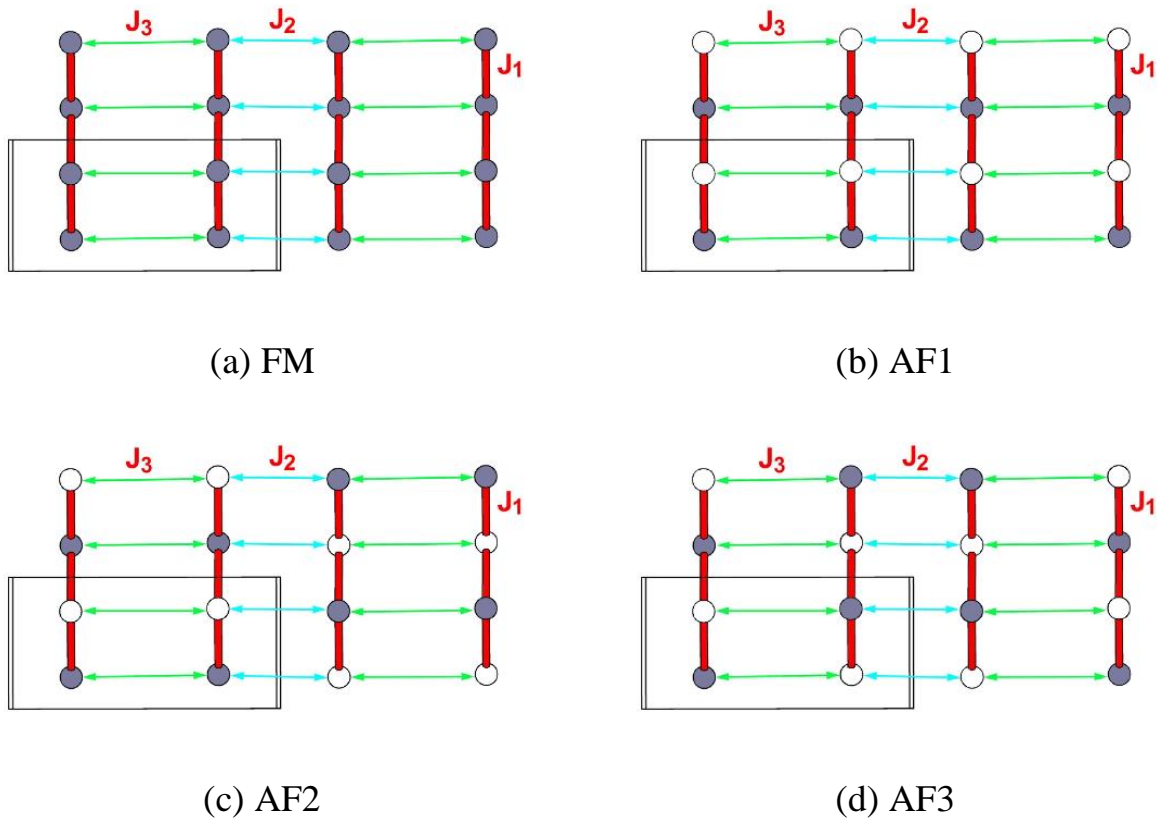


Рис. 3.12. Возможные упорядоченные спин-конфигурационные состояния FM, AF1, AF2 и AF3 для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$. Серые и белые символы обозначают спины вверх и вниз для ионов Fe^{3+} . Пути спиновых обменов J_1 , J_2 и J_3 обозначены красными, голубыми и зелеными линиями соответственно [104].

Таблица 3.1. Параметры спинового обмена (в K) полученные из GGA + U-расчетов для $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$

| U^{eff} (эВ) | 3 | 4 |
|-----------------------|--------|--------|
| J_1 | -215.2 | -181.1 |
| J_2 | -3.23 | -2.65 |
| J_3 | -4.47 | -3.81 |

межцепочечных спиновых обменов J_2 и J_3 . С точки зрения магнитной подсистемы $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ может быть представлен как система одномерных цепочек вдоль оси b , что хорошо согласуется с ранее полученными экспериментальными данными для этого соединения.

Полученные обмены использовались для расчета температурной

зависимости магнитной восприимчивости антиферромагнитных цепочек со спином $S = 5/2$. Как видно из рисунка 3.13, рассматриваемая спиновая модель не упорядочивается до самых низких температур, использованных в расчетах (5 К). Широкий максимум на температурной зависимости восприимчивости отражает наличие спиновых корреляций ближнего порядка, которые очень типичны для низкоразмерных спиновых систем, в частности, слабо взаимодействующих гайзенберговских цепочек [83, 126]. Эти корреляции также наблюдались в ЭПР-спектрах. С другой стороны, температурное поведение рассчитанной восприимчивости очень отличается от того, что видно в эксперименте (см. рис. 3.2). Теория и эксперимент могут быть согласованы, если мы примем во внимание фрагментацию цепочек, как предполагается из данных ЭПР. Из-за сегментации систему следует скорее рассматривать не как сеть цепочек, а как набор слабо связанных фрагментов цепочек (различной длины), что, очевидно, приводит к поведению типа Кюри при низких температурах, наблюдаемых на экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости.

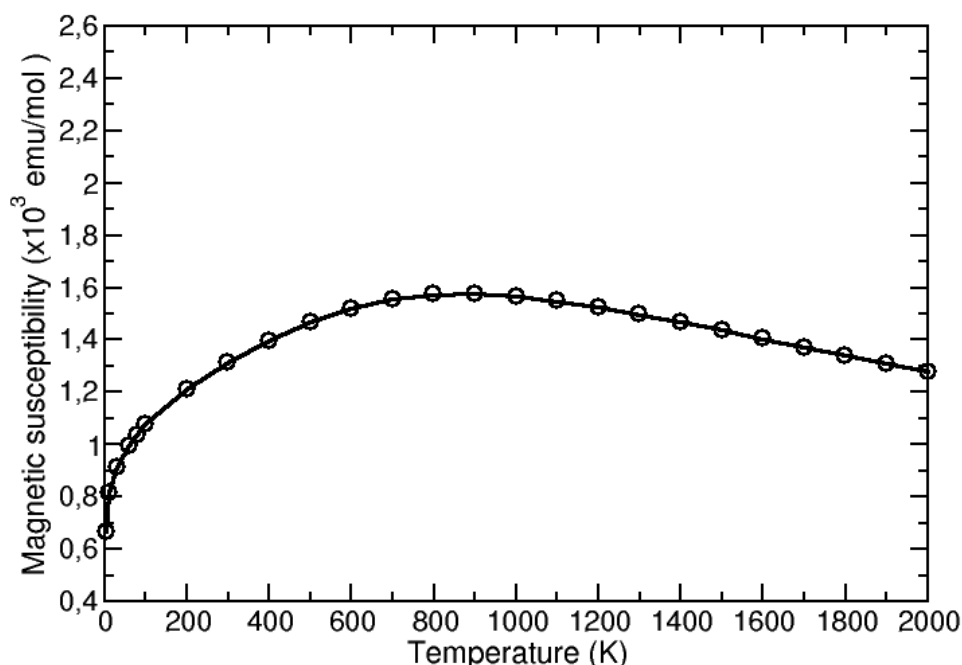


Рис. 3.13. Смоделированная температурная зависимость магнитной восприимчивости для слабосвязанных антиферромагнитных цепочек со спином

$$S = 5/2 \text{ с обменом внутри цепочек } J_{intra} = 181 \text{ K}$$

$$\text{и междцепочечным обменом } J_{inter} = 3 \text{ K}$$

Из-за большого значения обменного взаимодействия внутри цепочек максимум корреляции для лежит очень высоко по температуре - $T_{\max} \approx 850$ К. Очевидно, это значение намного выше, чем экспериментально исследованный температурный диапазон в настоящей работе. Это объясняет, почему наблюдаемая магнитная восприимчивость не подчиняется закону Кюри – Вейсса до 400 К.

Результаты этой главы опубликованы в статье:

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 $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$: 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: 5.436.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ДАЛЬНЕГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА НА КВАДРАТНОЙ СПИНОВОЙ РЕШЕТКЕ ДВУМЕРНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА - АНТИМОНАТА НАТРИЯ МАРГАНЦА NaMnSbO_4

4.1. Особенности кристаллической структуры

В кристаллической структуре антимоната NaMnSbO_4 магнитоактивные смешанные слои катионов марганца и натрия в октаэдрическом кислородном окружении чередуются с немагнитными слоями сурьмы вдоль оси b (левая панель рис. 4.1). В магнитоактивном слое (плоскость ac) ионы марганца формируют практически квадратную решетку октаэдров, связанных по углам (правая панель рис. 4.1). Структурные особенности исследуемой системы обеспечивают условия для понижения размерности магнитных обменных взаимодействий и значительной роли фрустрации магнитной подсистемы [127].

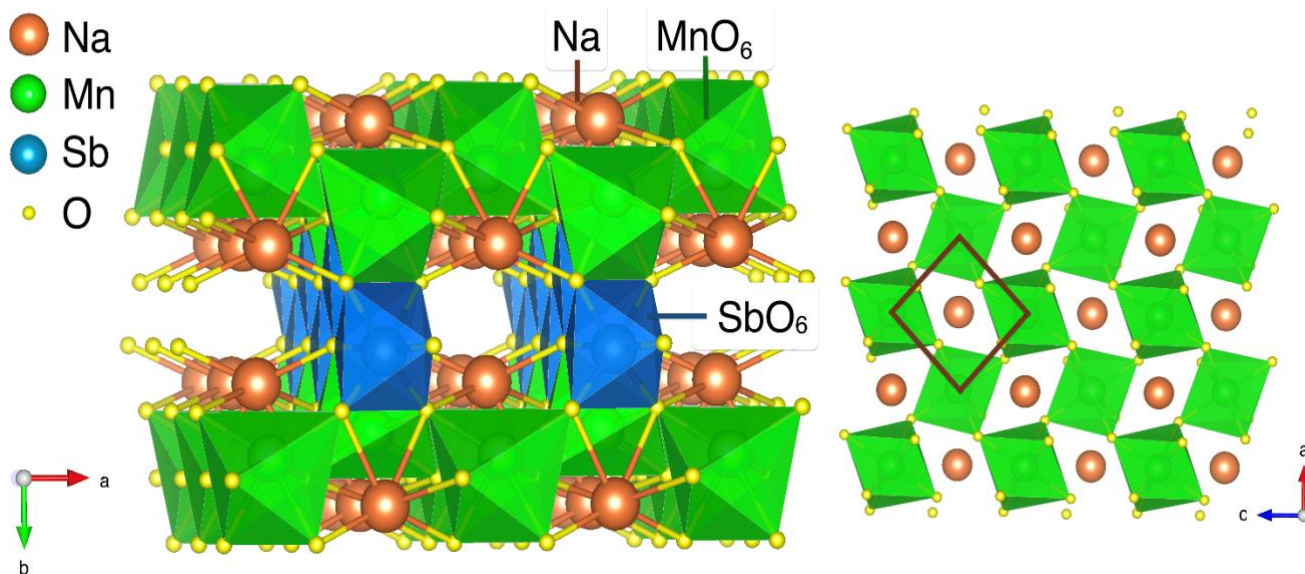


Рис. 4.1. Полиэдрический вид слоистой кристаллической структуры NaMnSbO_4 . Зеленые и синие октаэдры содержат Na и Sb, соответственно, ионы Na показаны оранжевыми сферами (левая панель). Проекция магнитоактивного слоя в плоскости ac [127].

4.2. Магнитные свойства

Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ для соединения NaMnSbO_4 демонстрирует сложное поведение с изменением температуры (рис. 4.2) [127]. 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 в конце концов испытывает излом при $T_N \sim 44$ К, после чего намагниченность вновь нарастает. Кажется естественным связать наблюдаемую аномалию при T_N с установлением дальнего магнитного порядка, которому предшествует ближний при температуре около 55 К.

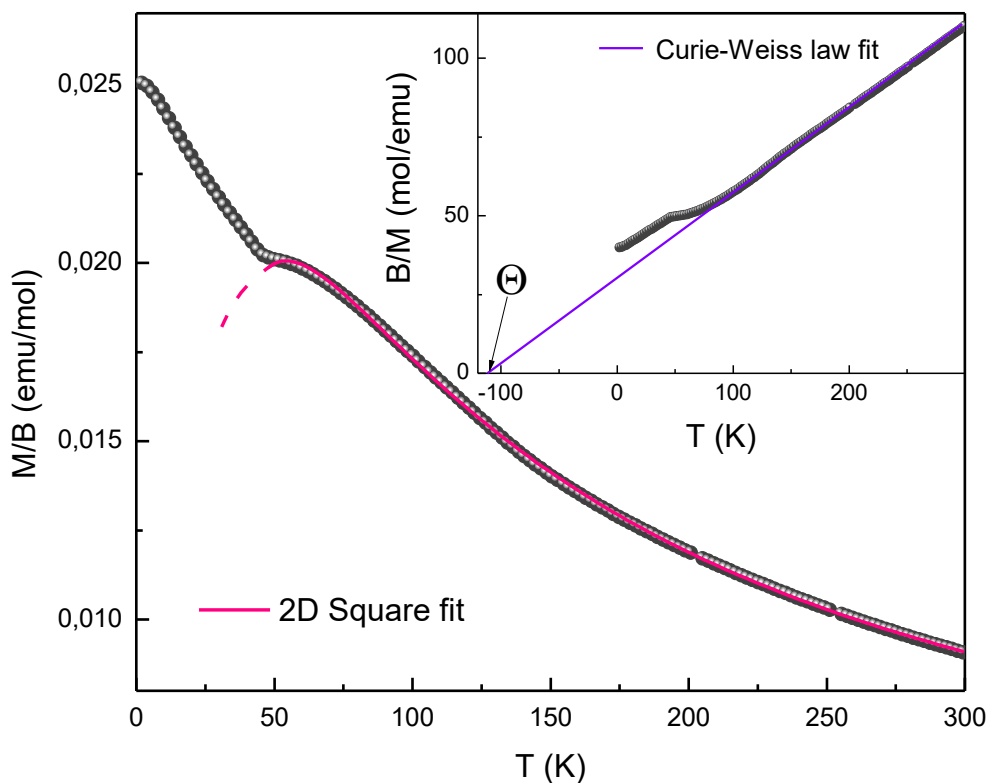


Рис. 4.2. Температурная зависимость намагниченности и ее обратная величина (на вставке) в поле $B = 9$ Тл, записанная в FC режиме, для поликристаллического образца NaMnSbO_4 . Розовая линия – результат аппроксимации в рамках модели двумерной квадратной структуры. Фиолетовая линия на вставке – аппроксимация по закону Кюри – Вейсса [127].

Аппроксимация температурной зависимости магнитной восприимчивости в температурном диапазоне от 250 до 300 К с использованием модифицированного закона Кюри – Вейсса (2.4) дает значение температурно-независимого вклада $\chi_0 \sim -6.9 \times 10^{-5}$ emu/mol, что находится в удовлетворительном согласии с величиной $\chi_{\text{dia}} \sim -7 \times 10^{-5}$ emu/mol, полученной прямым суммированием констант Паскаля [105] для диамагнитных вкладов атомов в соединении NaMnSbO₄. Отрицательная температура Вейсса $\Theta \sim -115 \pm 1$ К указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий в парамагнитной фазе. Полученное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 5.98 \mu_B/\text{f.u.}$ находится в хорошем соответствии с теоретическим значением $\mu_{\text{theor}} = 5.96 \mu_B/\text{f.u.}$, ожидаемым для иона марганца Mn²⁺ в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$).

Принимая во внимание структурные особенности исследуемого соединения, можно рассматривать магнитную подсистему как практически двумерную квадратную [127]. Это позволяет аппроксимировать температурную зависимость магнитной восприимчивости во всем диапазоне температур выше T_N в рамках модели двумерной квадратной решетки. Мы анализировали зависимость $\chi(T)$, используя уравнение для высокотемпературного разложения магнитной восприимчивости с добавлением температурно-независимого слагаемого χ_0 [128]:

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\beta^2/kJ}{\frac{3T}{JS(S+1)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{(T/JS(S+1))^{n-1}}}, \quad (4.1)$$

Подставляя параметры C_n для системы спинов $S = 5/2$ из работы Лайнса [128], выражение можно переписать в виде:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{0.374g^2/J}{\frac{12T}{35J} + 4 + C_{n1} \frac{J}{T} + C_{n2} \left(\frac{J}{T}\right)^2 + C_{n3} \left(\frac{J}{T}\right)^3 + C_{n4} \left(\frac{J}{T}\right)^4 + C_{n5} \left(\frac{J}{T}\right)^5}, \quad (4.2)$$

где где $J = J/k$ – основной обменный параметр в единицах Кельвина и коэффициенты $C_{n1} = 12.67$, $C_{n2} = 17.45625$, $C_{n3} = 175.51953125$, $C_{n4} =$

697.55615234375, $C_{n5} = 871.9451904296875$. Наилучшее согласие между экспериментальными данными $\chi(T)$ и аппроксимацией (сплошная розовая линия на рис. 2) достигается при значении $J = -5.3$ К и $g = 1.98$. Отметим, что и параметр спинового обмена J , и эффективный g -фактор находятся в хорошем соответствии с данными теоретических расчетов ($J_1^{\text{theor}} = -5.35$ К при $U_{\text{eff}} = 5$ эВ) и данными ЭПР ($g_{\text{ESR}} = 2.01 \pm 0.01$), соответственно (см. ниже и в [127]).

Как видно из рисунка 4.3, положение аномалии при $T_N \approx 44$ К слегка смещается в сторону высоких температур с увеличением магнитного поля до 9 Тл.

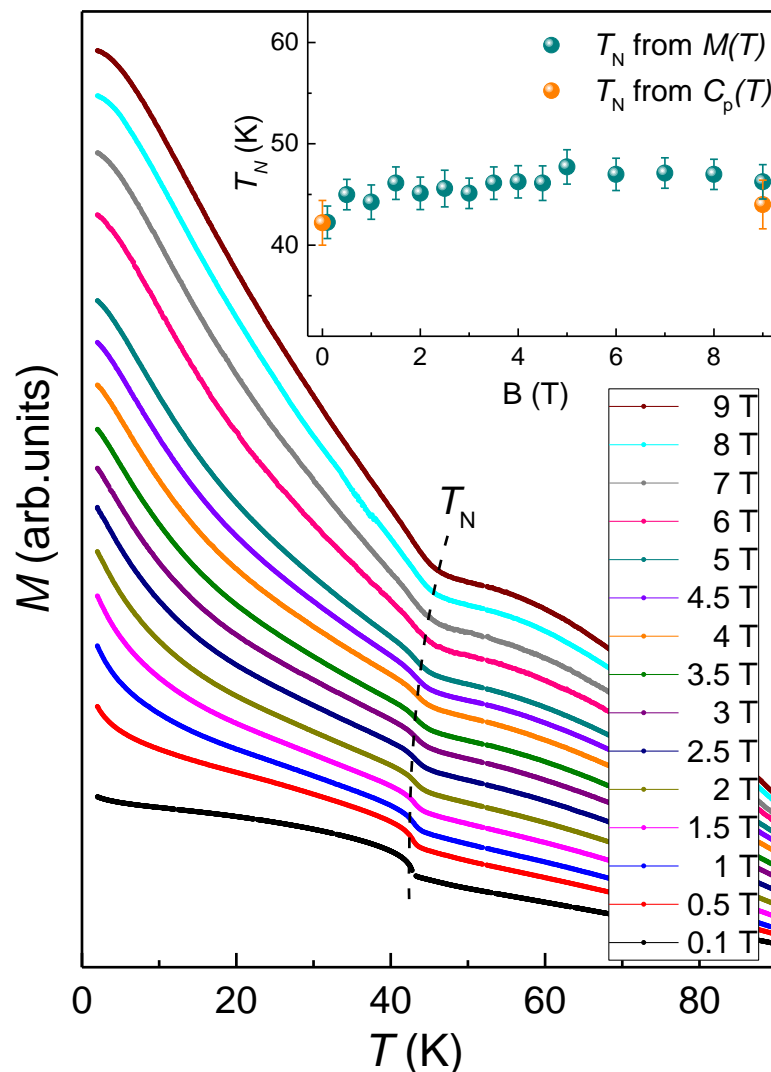


Рис. 4.3. Кривые $M(T)$ для NaMnSbO_4 при различных внешних магнитных полях.

Пунктирная стрелка показывает положение аномалии T_N . На вставке представлена зависимость T_N от значения B [127].

4.3. Удельная теплоемкость

Данные удельной теплоемкости в нулевом магнитном поле хорошо согласуются с температурной зависимостью магнитной восприимчивости и демонстрируют отчетливую аномалию λ -типа, что прямо подтверждает установление дальнего магнитного порядка при T_N (рис. 4.4(a)) [127]. В приложенном внешнем магнитном поле максимум при T_N на зависимости $C_p(T)$ уширяется и смещается к более высоким температурам (вставка на рис. 4.4(a)). Согласно классическому закону Дюлонга – Пти (2.16), значение насыщения удельной теплоемкости в NaMnSbO_4 должно составлять 175 Дж/(моль К).

Для того, чтобы проанализировать природу магнитного фазового перехода и выделить соответствующий вклад в теплоемкость и энтропию был синтезирован изоструктурный немагнитный аналог Na_2TeO_4 . Температурная зависимость удельной теплоемкости для диамагнитного образца также показаны на рисунке 4.4(a). Для количественных оценок мы предполагали, что

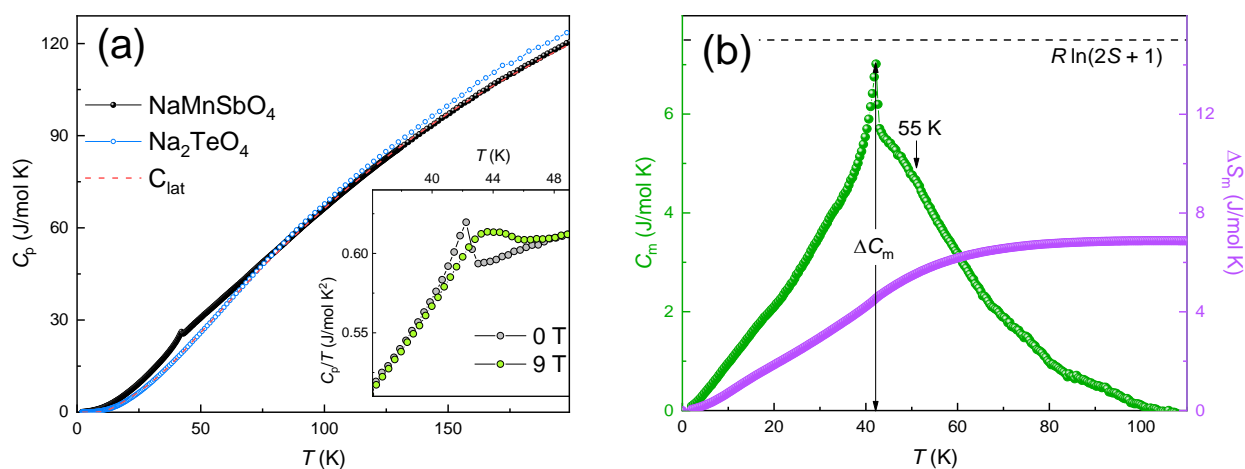


Рис. 4.4. (а) Температурные зависимости удельной теплоемкости $C_p(T)$ NaMnSbO_4 (черные символы) и его немагнитного изоструктурного аналога Na_2TeO_6 (синие символы) в нулевом магнитном поле; пунктирная линия представляет решёточный вклад $C_{lat}(T)$. (б) Магнитная удельная теплоемкости $C_m(T)$ (зеленые символы) и магнитная энтропия $S_m(T)$ (фиолетовые символы). На вставке: увеличенная низкотемпературная часть C_p в поле $B = 0$ (серые символы) и $B = 9$ Тл (салатовые символы) [127].

теплоемкость изоструктурного немагнитного соединения Na_2TeO_4 обеспечивает правильную оценку фононного вклада в теплоемкость. Поправка к этому вкладу для NaMnSbO_4 была сделана с учетом разницы между молярными массами для каждого типа атомов в соединении ($\text{Na} - \text{Mn}$ и $\text{Te} - \text{Sb}$) в соответствии с выражением (2.17). Стандартная процедура масштабирования [129] была применена к данным $C_p(T)$ для NaMnSbO_4 и Na_2TeO_4 для оценки вклада фононов решетки $C_{\text{lat}}(T)$ (красная пунктирная линия на рис. 4.4а).

Магнитный вклад C_m в теплоемкость был получен путем вычитания решеточного вклада C_{lat} из экспериментальных значений полной теплоемкости $C_p(T)$ (см рис. 4.4(b)). Важно отметить, что корреляционный максимум, наблюдаемый на зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при температуре около $T_{\text{max}} \sim 55$ К также вполне очевиден и на зависимости $C_m(T)$. Положение его, однако, здесь слегка ниже (рис. 4.4(b)). Наблюдаемый скачок теплоемкости при температуре упорядочения составляет $\Delta C_m \sim 7$ Дж/(моль К) заметно меньше величины, ожидаемой из теории среднего поля по формуле (2.18) для трехмерного магнитного упорядочения ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$), т.е. $\Delta C_{\text{theor}} \sim 19.6$ Дж/(моль К). Видно также, что магнитная энтропия насыщается на уровне ~ 6.9 Дж/(моль К) (рис. 4.4(b)), что также существенно ниже значения из оценки по теории среднего поля для системы ионов Mn^{2+} со спином $S = 5/2$ согласно формуле (2.20) $\Delta S_m = 14.9$ Дж/(моль К). Следует отметить, что ниже температуры T_N выделяется только около 30% энтропии, что свидетельствует о большом вкладе корреляций ближнего порядка, что обычно является характерным для низкоразмерных и фрустрированных магнитных систем [25, 30].

4.4. Изотермы намагниченности

Изотермы намагниченности для NaMnSbO_4 при вариации температур представлены на рисунке 4.5 [127]. Петля магнитного гистерезиса в сочетании с линейным поведением $M(B)$ зависимости в сильном поле является особенностью скошенного антиферромагнитного упорядочения [130-132]. Отметим, что петля гистерезиса сужается с ростом температуры и в конечном итоге исчезает при $T >$

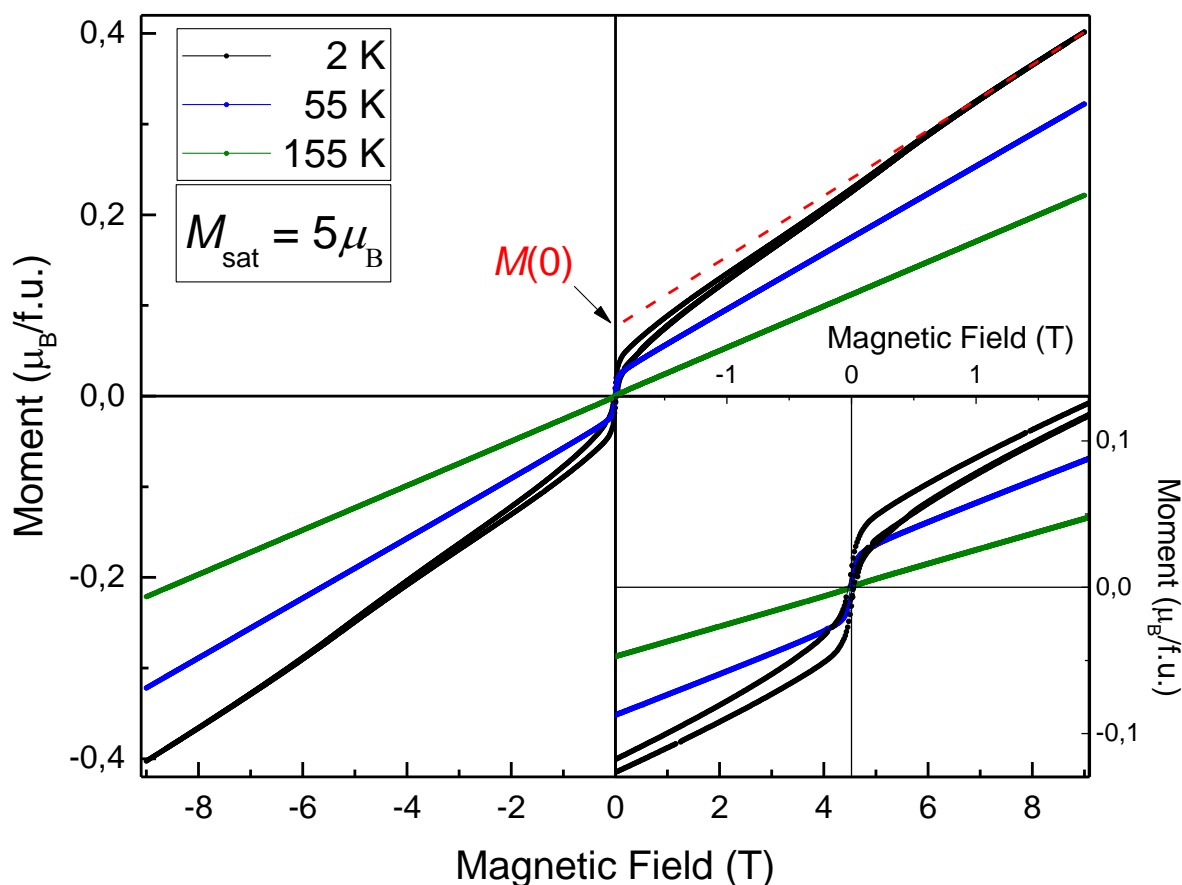


Рис. 4.5. Полевые зависимости намагниченности $M(B)$ NaMnSbO_4 при вариации температур. Красная пунктирная линия представляет линейную аппроксимацию $M(B)$ для полей $B > 7$ Тл при температуре 2 К. На вставке показаны увеличенные центральные части $M(B)$ [127].

T_N (рис. 4.6), подтверждая тем самым, что причиной ее существования является установление дальнего магнитного порядка. Эта особенность является неотъемлемым свойством исследуемой системы. Кривые $M(B)$ в окрестности области ближнего магнитного порядка ($T \approx T_{\max}$), напротив, проходят точно через исходную точку. Тем не менее, несмотря на отсутствие петли гистерезиса, изотермы при этих температурах все еще демонстрируют небольшой спонтанный момент, который медленно затухает.

В конечном счете, при $T > 100$ К наблюдается линейное поведение полевых зависимостей намагниченности, типичное для парамагнетиков или устойчивых антиферромагнетиков с сильными обменными взаимодействиями.

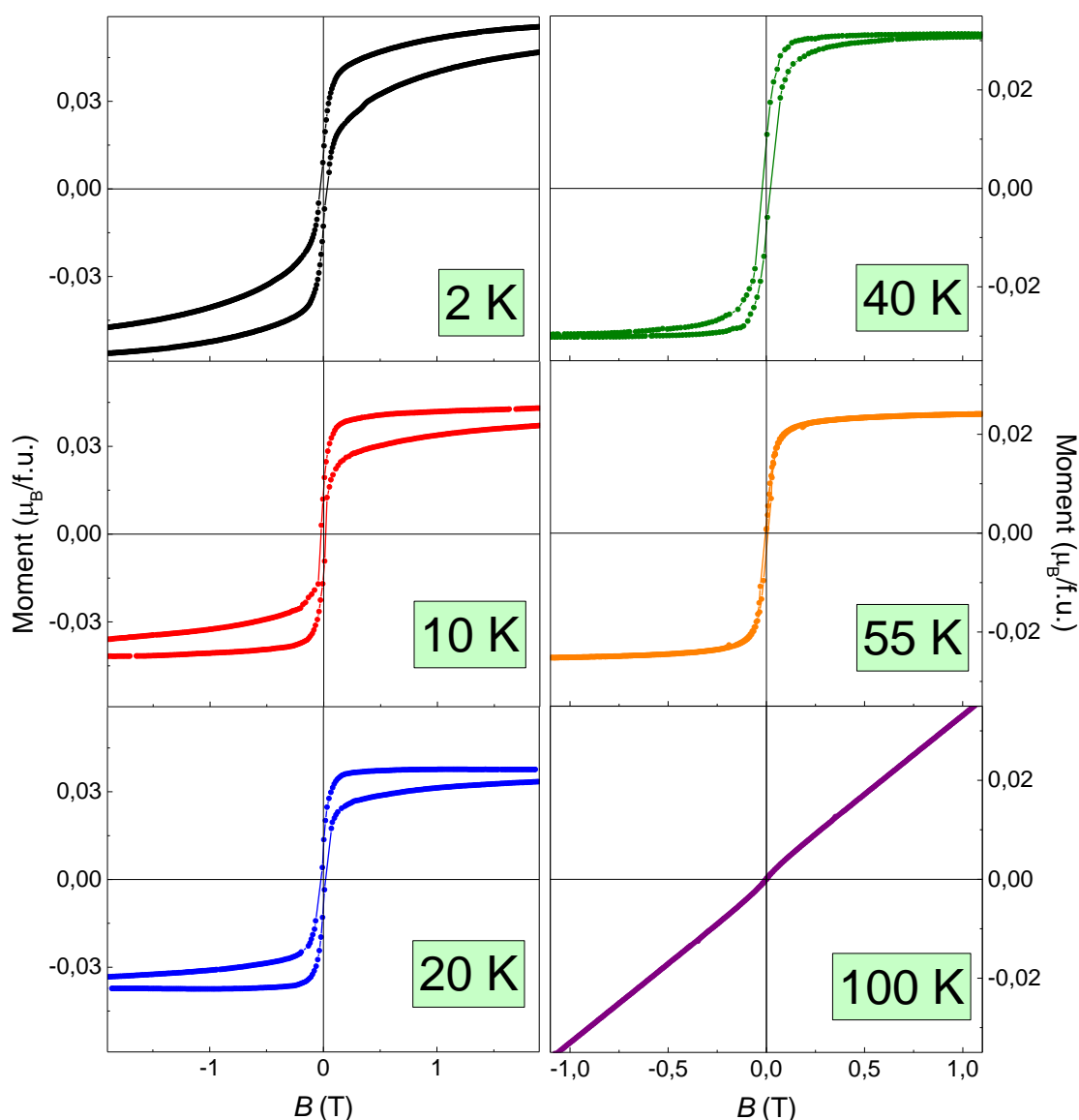


Рис. 4.6. Центральные части изотерм намагниченности для NaMnSbO_4 , снятые при различных температурах как выше, так и ниже температуры перехода T_N . Данные при температурах 2 - 55 K были скорректированы путем вычитания линейного фона, чтобы подчеркнуть изменение формы гистерезиса с повышением температуры [127].

Для определения угла скашивания спина мы экстраполировали линейную область изотермы ($B > 7$ Тл) при 2 K до пересечения с осью Y $M(0) = 0.081\mu_B$, получив значение скошенного момента в нулевом поле (рис. 4.5). Соответствующий угол наклона φ можно рассчитать с помощью выражения $\varphi =$

$\sin^{-1}[M(0)/gS\mu_B]$ [132]. Используя значения спина $S = 5/2$ и эффективного g -фактора $g = 2$ для ионов Mn^{2+} , получаем $\varphi \approx 1^\circ$.

Никаких других аномалий, индуцированных магнитным полем, не было обнаружено до вплоть до 9 Тл. Можно заметить, что в исследуемом диапазоне приложенных магнитных полей магнитный момент все еще намного ниже теоретически ожидаемого магнитного момента насыщения $M_S = gS\mu_B = 5\mu_B$ для Mn^{2+} ($S = 5/2$) ионов.

Очень интересно, что форма петли гистерезиса довольно необычна. Он сжат в середине, часто обозначается как «суженная петля» или петля гистерезиса с «осиной талией». На данный момент, как правило, не дается убедительного объяснения этому явлению, поскольку оно может быть связано с несколькими различными физическими причинами. Возможные объяснения были перечислены, например, в работе [133]. Среди них описывается влияние дипольных взаимодействий, влияние поверхностной анизотропии, наложенной на объемную анизотропию, бимодальное распределение коэрцитивной силы, смешение конкурирующих анизотропий (одноосных и кубических) и т. д.

Такой тип гистерезиса наблюдался для многих различных магнитных материалов: например, для пирохлора $Dy_{2-x}Eu_xTi_2O_7$ [134], для монодисперсных ферромагнитных наночастиц $FePt$ [133], для двухслойных композитных пленок полистирола ферритового типа $BaFe_{12}O_{19}$ с магнитным покрытием $NiCoP$ [135], для нанокompозита $Fe_2O_3-SiO_2$ [136], для сверхрешеток из марганца/рутената $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/SrRuO_3$ [137], для одномерных нанотрубок из $Nd_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$ [138], для однофазного нанопорошка $CoFe_2O_4$ [139].

Довольно близкий нам пример с петлей гистерезиса подобного типа наблюдался и для двумерного мультиферроика $BaNiF_4$ [140]. Согласно теоретическим расчетам, эта система представляет собой скошенный антиферромагнетик со слабым взаимодействием между различными слоями [141], что приводит к низкой температуре магнитного упорядочения и выраженному двумерному поведению. $BaNiF_4$ был отнесен к двумерными магнитными вихревыми системами, для которых были обнаружены изотермы M -

В с гистерезисом «осиная талия» [142]. В этом случае спины имеют тенденцию выстраиваться по кругу в слабых магнитных полях и параллельно магнитному полю, когда поле достаточно велико. Ederer и Spaldin указали, что ориентированные антиферромагнитно спины из-за скашивания легко выровнять при достаточно высоком поле, что приводит к резкому увеличению намагниченности и слабому ферромагнетизму [141]. Однако в слабом поле, из-за слабой антиферромагнитной природы скашивания, спины вернуться к своей первоначальной ориентации, и слабый антиферромагнетизм восстановится, что приведет к резкому уменьшению намагниченности и кривой $M(B)$ с «осиной талией».

4.5. ЭПР спектроскопия

Во всем исследованном интервале температур в спектрах ЭПР наблюдается одиночная обменно-суженная линия Лоренцева типа со значением g -фактором, близким к 2, по-видимому, отвечающая сигналу от иона S -типа Mn^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении [127]. При температурах ниже $T < 50$ К сигнал ЭПР значительно деградирует, что свидетельствует о начале установления дальнего магнитного порядка и соответствующем открытии энергетической щели для резонансных возбуждений. Репрезентативный спектр ЭПР порошкового образца $NaMnSbO_4$ при комнатной температуре представлен на вставке к рисунку 4.7. Для тщательного анализа формы относительно широкой линии поглощения (лишь на порядок меньше величины резонансного поля в исследуемом соединении) необходимо принять во внимание наличие двух компонент с круговой поляризацией. Поэтому для анализа использовалась формула (2.23). Было установлено, что во всем температурном диапазоне экспериментальные данные описываются одиночной лоренцевой линией. Результат аппроксимации показан синей сплошной линией на рисунке 4.7, и, как видно, находится в разумном согласии с экспериментальными данными. Параметры спектров ЭПР, полученные из аппроксимации, также представлены на рисунке 4.7. Эффективный g -фактор остается практически не зависящим от

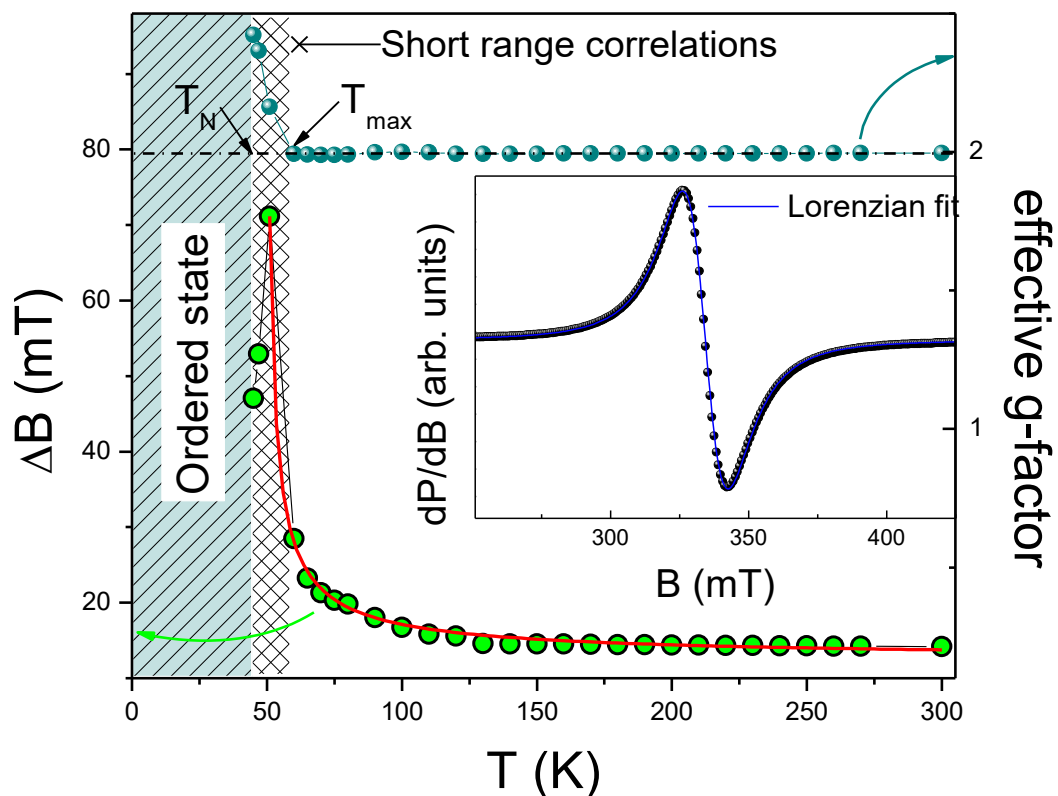


Рис. 4.7. Температурные зависимости ширины линии ЭПР ΔB и эффективного g -фактора для NaMnSbO_4 . Сплошная красная кривая - аппроксимация по формуле (2.28). На вставке представлен репрезентативный спектр ЭПР, записанный при комнатной температуре: черные символы - экспериментальные данные, сплошная синяя линия - аппроксимация функцией лоренцева типа (2.23) [127]

температуры вплоть до температуры 50 К, и демонстрирует заметный сдвиг резонансного поля при приближении к критической температуре $T_N \sim 44$ К. Такое поведение указывает на установление дальнего магнитного порядка и появление внутреннего магнитного поля, которое нарушает условия резонанса.

Уширение линии ЭПР с понижением температуры ранее наблюдалось для широкого класса антиферромагнитных, спин-стекольных и разбавленных магнитных систем [121, 143, 144] и объяснялось в рамках теории критического поведения ширины линии ЭПР в близости перехода типа «порядок-беспорядок». Согласно теории Мори – Кавасаки – Хубера [90-93], температурная зависимость

ширины линии ЭПР ΔB может быть описана по формуле (2.28). Аппроксимация экспериментальных данных ЭПР показала, что температурная зависимость $\Delta B(T)$ может быть достаточно хорошо описано в рамках этой модели в широком интервале температур 50 – 300 К (красная сплошная линия на рис. 4.7). Наилучшее согласие методом наименьших квадратов было достигнуто при следующих параметрах: $\Delta B^* = 12 \pm 1$ мТ, $T_N^{\text{ESR}} = 48 \pm 1$ К, и $\beta = 0.80 \pm 0.10$. Очевидно, что значение T_N^{ESR} близко к критической температуре T_N , полученной из термодинамических данных. Значение критического показателя $\beta = 0.8$ несколько больше ожидаемого $\beta = 1/3$ для трехмерного антиферромагнетика Гейзенберга в рамках подхода Кавасаки и, вероятно, указывает на преобладание двумерного характера обменных взаимодействий в NaMnSbO_4 в соответствии со слоистой квазидвумерной магнитной подрешеткой ионов марганца. Например, похожие значения β ранее наблюдались для других двухмерных антимоноатов щелочных и переходных металлов, таких как $\beta \sim 0.9$ для $2\text{D Li}(\text{Na})_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ [145], $\beta \sim 0.6$ для $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ [27].

4.6. Основное состояние NaMnSbO_4

Из анализа кристаллической структуры очевидно, что существуют три возможные пути внутрислоевых обменов J_1 , J_2 и J_3 на квадратной решетке MnO_6 в плоскости ac и два межслоевых обмена J_4 и J_5 вдоль оси b (рис. 4.8) [127]. Относительные энергии шести упорядоченных спиновых состояний, определенные расчетами DFT + U, и параметры спиновых обменов приведены в таблице 4.1. Как видно из таблицы, доминирующим обменным параметром является основной внутрислоевой обмен на квадратной решетке J_1 , все обмены антиферромагнитны. Суперобменное взаимодействие $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ J_1 при $U^{\text{eff}} = 5.0$ эВ составляет $J_1 = -5.35$ К, что находится в очень хорошем согласии с полученным из аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости значением $J = -5.3 \pm 0.5$ К. В таблице 4.1 также перечислены температуры Кюри – Вейсса Θ_{cal} , рассчитанные на основе рассчитанных спиновых обменов $J_1 - J_5$ с использованием приближения среднего поля [146].

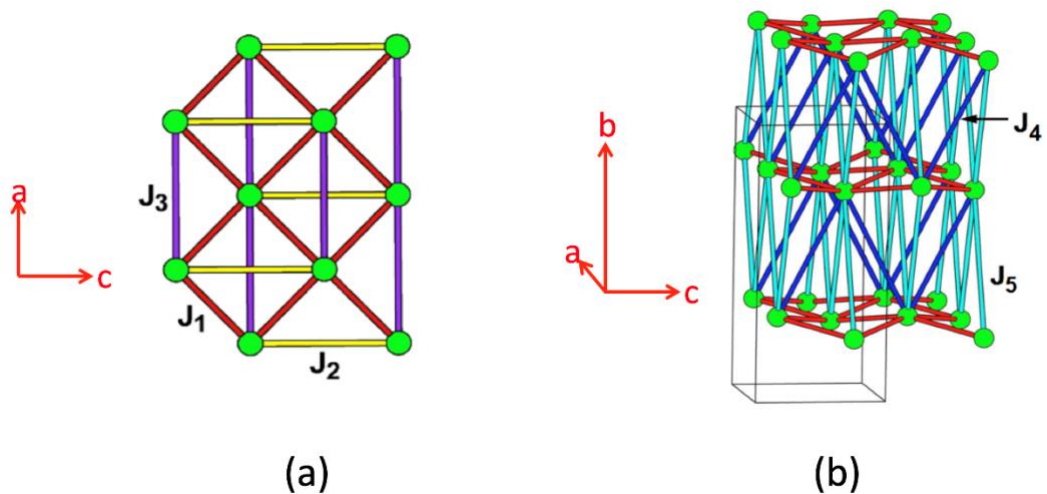


Рис. 4.8. (a) возможные пути внутрислоевых обменов $J_1 - J_3$ в слое ионов марганца в плоскости (ac) ; (b) межслоевые обмены J_4 и J_5 между соседними слоями ионов Mn^{2+} вдоль оси b [127].

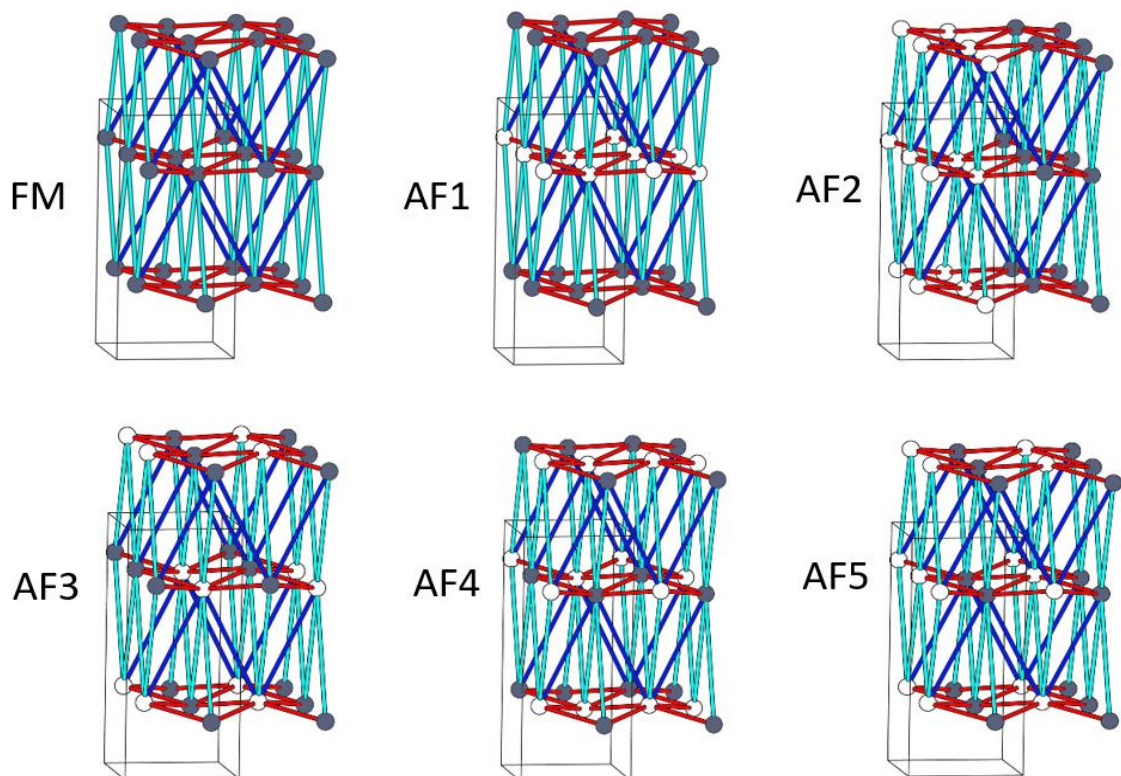


Рис. 4.9. Шесть возможных вариантов упорядоченных спин-конфигурационных состояний для $NaMnSbO_4$. Серые и белые шарики указывают на спины вверх и вниз для ионов Mn^{2+} . Для простоты только три пути спинового обмена, J_1 , J_4 и J_5 , обозначены красным, синим и голубым линиями соответственно [127].

Значение Θ_{cal} , полученные при $U^{\text{eff}} = 3$ эВ, находятся в хорошем согласии с экспериментальным значением $-112 \pm 1\text{К}$.

Таблица 4.1. Относительные энергии (в мэВ на 16 формульных единиц) упорядоченных спиновых состояний, параметры спинового обмена (в кВК) и температура Кюри – Вейсса (в К), полученные из GGA + U-расчетов для NaMnSbO_4

| U (эВ) | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|
| E_{FM} | 28.64 | 21.37 | 15.93 | 11.78 |
| E_{AF1} | 27.55 | 20.55 | 15.30 | 11.29 |
| E_{AF2} | 13.92 | 10.38 | 7.72 | 5.70 |
| E_{AF3} | 0 | 0 | 0 | 0.01 |
| E_{AF4} | 12.99 | 9.68 | 7.19 | 5.29 |
| E_{AF5} | 0.03 | 0.01 | 0 | 0 |
| J_1 | -13.03 | -9.72 | -7.24 | -5.35 |
| J_2 | -0.38 | -0.29 | -0.22 | -0.18 |
| J_3 | -0.74 | -0.56 | -0.42 | -0.33 |
| J_4 | -0.49 | -0.37 | -0.29 | -0.23 |
| J_5 | -0.26 | -0.19 | -0.14 | -0.11 |
| Θ_{cal} | -164 | -112 | -91 | -68 |

Можно предположить, что внутри каждого слоя ионы Mn^{2+} будут упорядочиваться 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_4 .

Результаты этой главы опубликованы в статье:

*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_4 // *Physical Review B.* – 2020. – V. 101. – P. 054435.*

DOI: 10.1103/PhysRevB.101.054435.

Импакт-фактор2021: 3.908.

ГЛАВА 5. КИРАЛЬНОСТЬ И МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТЕЛЛУРАТАХ ЖЕЛЕЗА И ГАЛЛИЯ $GdFeTeO_6$ И $GdGaTeO_6$

5.1. Особенности кристаллической структуры

С точки зрения организации магнитной подсистемы структура представляет собой чередующиеся слои двух типов (рис. 5.1) [147]. 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 $GdFeTeO_6$ в слоях второго типа 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

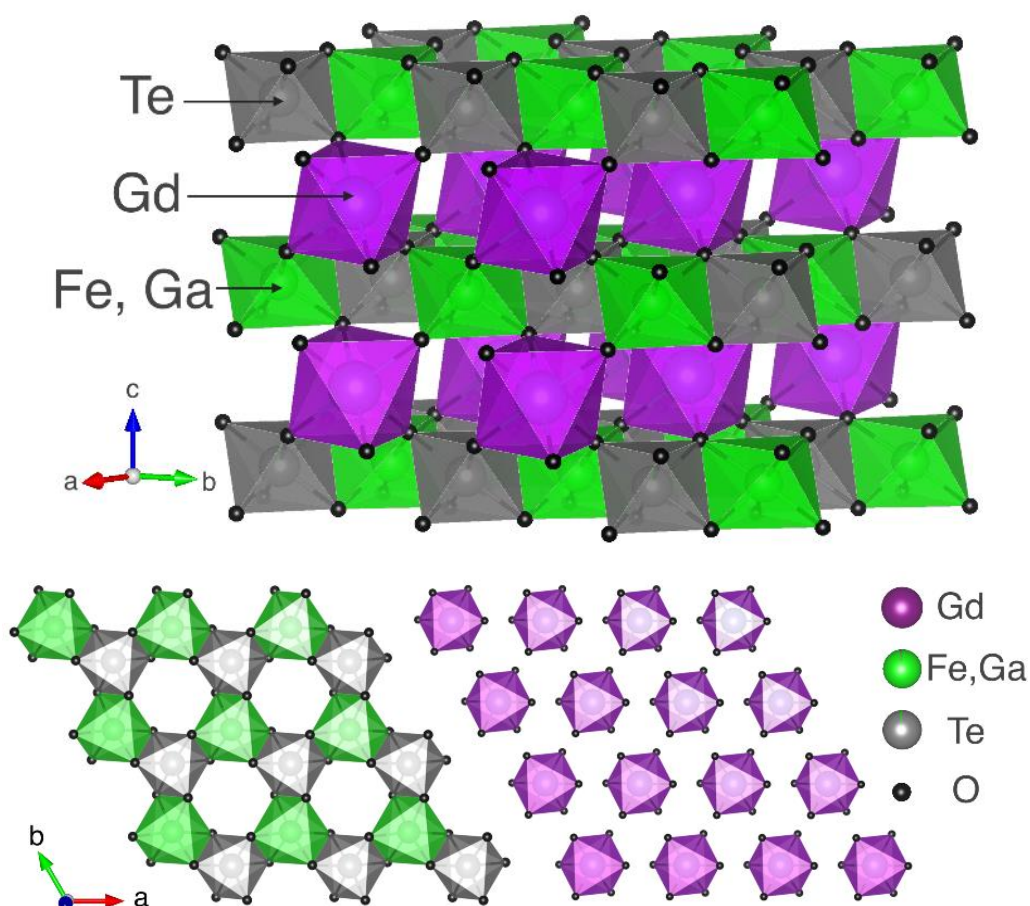


Рис. 5.1. Верхняя часть: Полиэдрическое представление кристаллической структуры $Gd(Fe,Ga)TeO_6$, Фиолетовые, зеленые, серые и черные сферы отвечают ионам Gd , Fe (Ga), Te и O , соответственно. Нижняя часть: магнитоактивный слой ионов Fe и Te и слой Gd [147].

организованы в треугольную подсистему. Суперобменные взаимодействия в этом случае устроены через промежуточные катионы по длинным путям Fe-O-Te-O-Fe. Для $GdGaTeO_6$ магнитные слои с гадолинием перемежаются немагнитными слоями Ga-Te.

5.2. Температурные и полевые зависимости намагниченности

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в поле 0.1 Тл для $GdFeTeO_6$ и $GdGaTeO_6$ показаны на рисунке 5.2 [147]. Между кривыми, записанными в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC), расхождение отсутствует, что подтверждает чистоту образцов и отсутствие спин - стекловых эффектов. В широком диапазоне температур оба соединения демонстрируют парамагнитное поведение, подчиняющееся закону Кюри – Вейсса (2.4). Значения констант Кюри $C = 11.96$ emu K/mol и 7.58 emu K/mol для $GdFeTeO_6$ и $GdGaTeO_6$ находятся в хорошем соответствии с ожидаемыми для

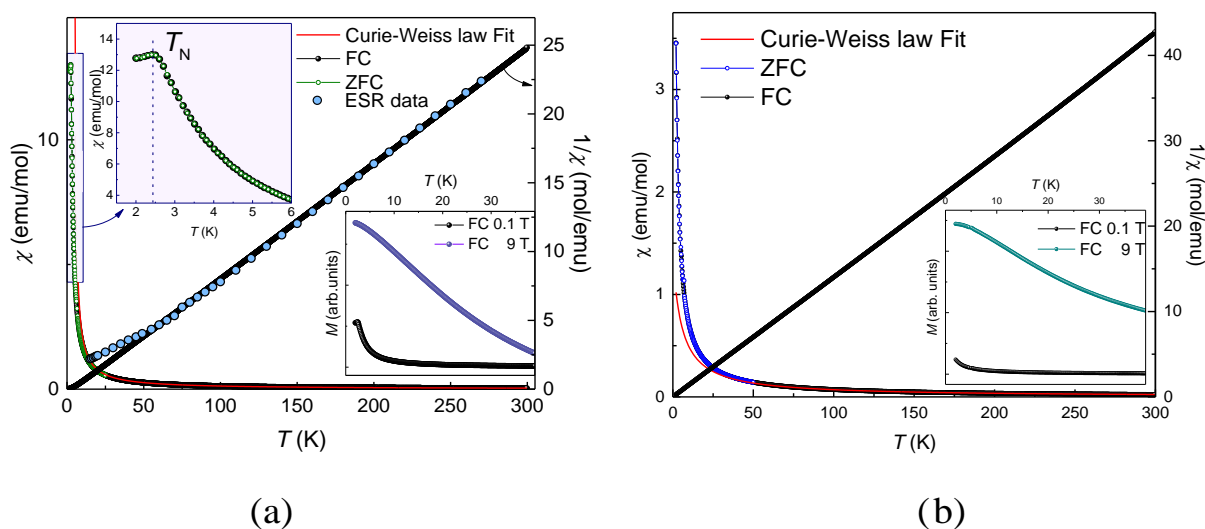


Рис. 5.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в поле $B = 0.1$ Т для $GdFeTeO_6$ (a) и $GdGaTeO_6$ (b) записанные в режимах ZFC (открытые символы) и FC (заполненные символы). Сплошные красные линии отвечают аппроксимации в соответствии с законом Кюри-Вейсса (2.4). Верхняя вставка – низкотемпературный участок $\chi(T)$ для $GdFeTeO_6$. Нижние вставки - кривые $M(T)$ в различных магнитных полях [147].

ионов Gd^{3+} ($J = 7/2$) и Fe^{3+} ($S = 5/2$) эффективных магнитных моментов. Линейный характер температурных зависимостей обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ указывает на отсутствие каких-либо эффектов магнитной фрустрации, присущих системам с треугольным мотивом магнитной подсистемы. В то время как $GdGaTeO_6$ остается парамагнитным до 2 К (рис. 5.2b), кривая $\chi(T)$ для $GdFeTeO_6$ демонстрирует излом, который может быть приписан антиферромагнитному фазовому переходу при $T_N = 2.4$ К. Низкотемпературная часть магнитной восприимчивости увеличена на верхней вставке на рис. 5.2a. Изгиб при 2.4 К легко подавляется внешним магнитным полем (нижняя вставка на рис. 5.2a). Полученная температура Вейсса $\Theta = 4 \pm 2$ К для $GdFeTeO_6$ значительно отличается от того же значения для изоструктурного $LaFeTeO_6$ $\Theta_{La} = -23.3$ К, что указывает на антиферромагнитный обмен [80]. Можно сделать вывод, что замещение диамагнитного иона La^{3+} на магнитный Gd^{3+} приводит к значительным изменениям свойств магнитной подсистемы, повышая роль ферромагнитных взаимодействий. С другой стороны, замена магнитоактивного иона Fe^{3+} на немагнитный Ga^{3+} сохраняет температуру Вейсса близкой к нулю, что указывает на преобладающую роль ионов гадолиния в формировании ферромагнитных обменов в $GdGaTeO_6$. Также интересно упомянуть здесь недавно опубликованное исследование другого изоструктурного соединения, $GdCrTeO_6$ [79]. В этом случае, очевидно, что магнитные свойства в основном определяются переходным металлом хромом, что приводит к более высокому значению температуры Нееля ($T \sim 10$ К). В то же время отрицательное, но небольшое значение температуры Вейсса (-7.3 К), скорее всего, указывает на конкурирующие антиферро-/ферромагнитные взаимодействия или скошенный ферромагнитный тип поведения, запускаемый двумя разными магнитными подсистемами, связанными с двумя разными ионами Gd и Cr, вносящими вклад в магнетизм в $GdCrTeO_6$.

Как видно из рисунка 5.3a, полная изотерма намагничивания $M(B)$ при $T = 2$ К для $GdFeTeO_6$ демонстрирует отсутствие гистерезиса и насыщается в умеренных магнитных полях, достигая 11.6 μ_B , что близко к теоретически

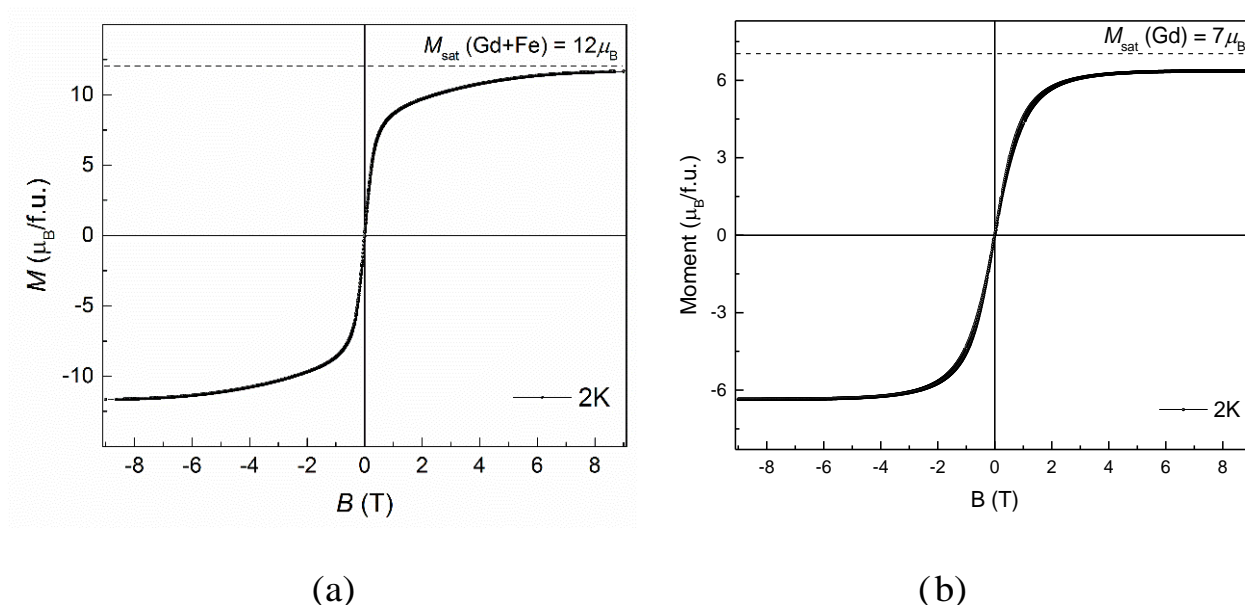


Рис. 5.3. Изотермы намагниченности при $T = 2$ К для $GdFeTeO_6$ (a) и $GdGaTeO_6$ (b) [147]

ожидаемому магнитному насыщению. момент $M_{\text{sat}} = g_{\text{Gd}}J + g_{\text{Fe}}S = 12 \mu_{\text{B}}$. В случае $GdGaTeO_6$ (рис. 5.3b) момент насыщения $M_{\text{sat}} = g_{\text{Gd}}J = 7 \mu_{\text{B}}$ несколько выше экспериментально наблюдаемого. В отличие от ферромагнитной S-образной почти насыщенной кривой намагничивания для $GdFeTeO_6$, $GdGaTeO_6$ и $GdCrTeO_6$ [79], зависимость $M(H)$ изоструктурного $LaFeTeO_6$ [80] демонстрирует линейное поведение, типичное для антиферромагнетиков.

5.3. Температурные зависимости теплоемкости

Убедительные доказательства существования магнитного фазового перехода в $GdFeTeO_6$ были дополнительно получены из данных по удельной теплоемкости, как показано на левой панели рисунка 5.4 [147]. Зависимость $C_p(T)$, измеренная в нулевом магнитном поле, демонстрирует отчетливую аномалию λ -типа при $T_N = 2.4$ К. В $GdGaTeO_6$ 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 (рис. 5.4b). В отсутствие изоструктурного немагнитного аналога для оценки решеточного вклада в теплоемкость C_{ph} , температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ была

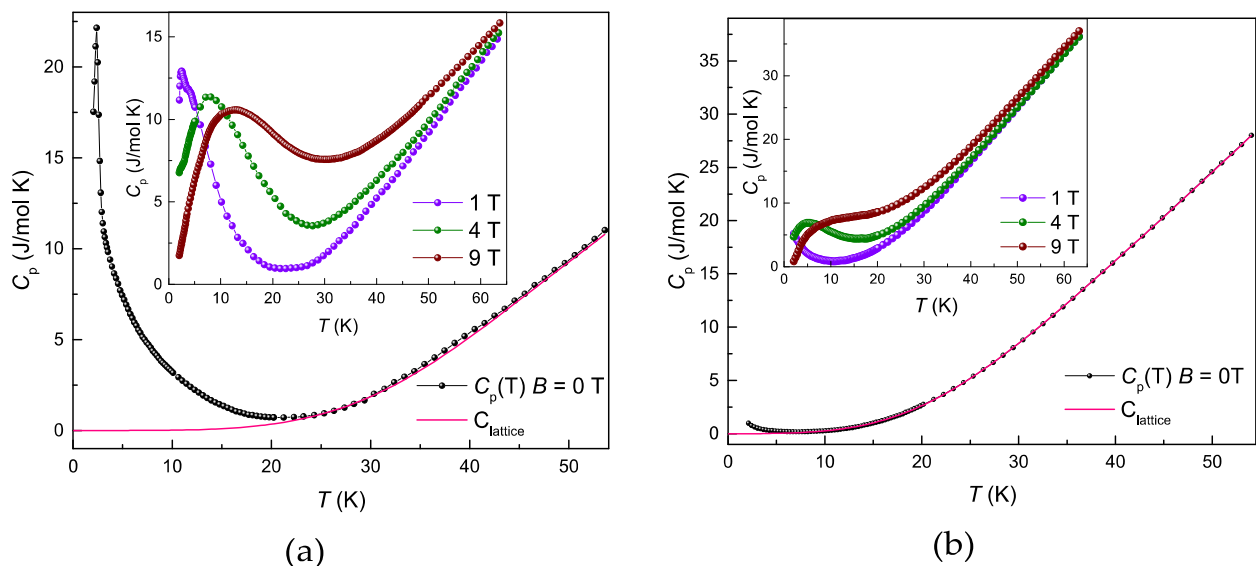


Рис. 5.4. Температурные зависимости теплоемкости для $GdFeTeO_6$ (а) и $GdGaTeO_6$ (б). Сплошные линии - фоновые вклады. На вставках показаны кривые $C_p(T)$ при вариации внешних магнитных полей [147]

аппроксимирована с использованием модели Дебая при температурах выше λ -аномалии (как сплошная линия на рис. 5.4.). Приложение внешнего магнитного поля быстро подавляет λ -пик на кривой $C_p(T)$, также при повышении температуры появляется аномалия типа Шоттки. Эта аномалия связана с зеемановским расщеплением магнитных уровней как в ионах гадолиния, так и в ионах железа. Он смещается в сторону более высоких температур с увеличением магнитного поля. Точно так же зеемановское расщепление уровней гадолиния в $GdGaTeO_6$ приводит к появлению ярко выраженной аномалии Шоттки, как показано на правой панели рисунка 5.4.

Вычитая оцененный решеточный вклад C_{ph} из полной измеренной теплоемкости, можно получить магнитный вклад C_m . Удельный скачок теплоемкости $\Delta C_m \approx 22$ Дж/моль К, что заметно меньше, чем значение, предсказанное из теории среднего поля для антиферромагнитного спинового упорядочения (2.14) $\Delta C_{theor} = 39.8$ Дж/(моль К), для ионов гадолиния ($J = 7/2$) и железа ($S = 5/2$). Это указывает на наличие заметных корреляций ближнего порядка намного выше T_N , что характерно для фрустрированных и

низкоразмерных систем [25]. Соответствующее значение магнитной энтропии при нулевом поле достигает насыщения 24 Дж/моль К примерно при 15 К. Это также ниже, чем оценка, полученная из теории среднего поля по формуле (2.20) $\Delta S_m = 32.2$ Дж/моль К.

5.4. ЭПР спектроскопия

Во всем исследованном диапазоне температур спектры ЭПР демонстрируют одиночную широкую линию (рис. 5.5), которую можно трактовать как усредненный суммарный сигнал от ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [146]. Для количественного анализа формы линии каждый спектр был аппроксимирован дайсоновским профилем (2.24) с учетом небольшого вклада дисперсии в поглощение. Результат аппроксимации показан красной сплошной линией на вставке рис. 5.5.

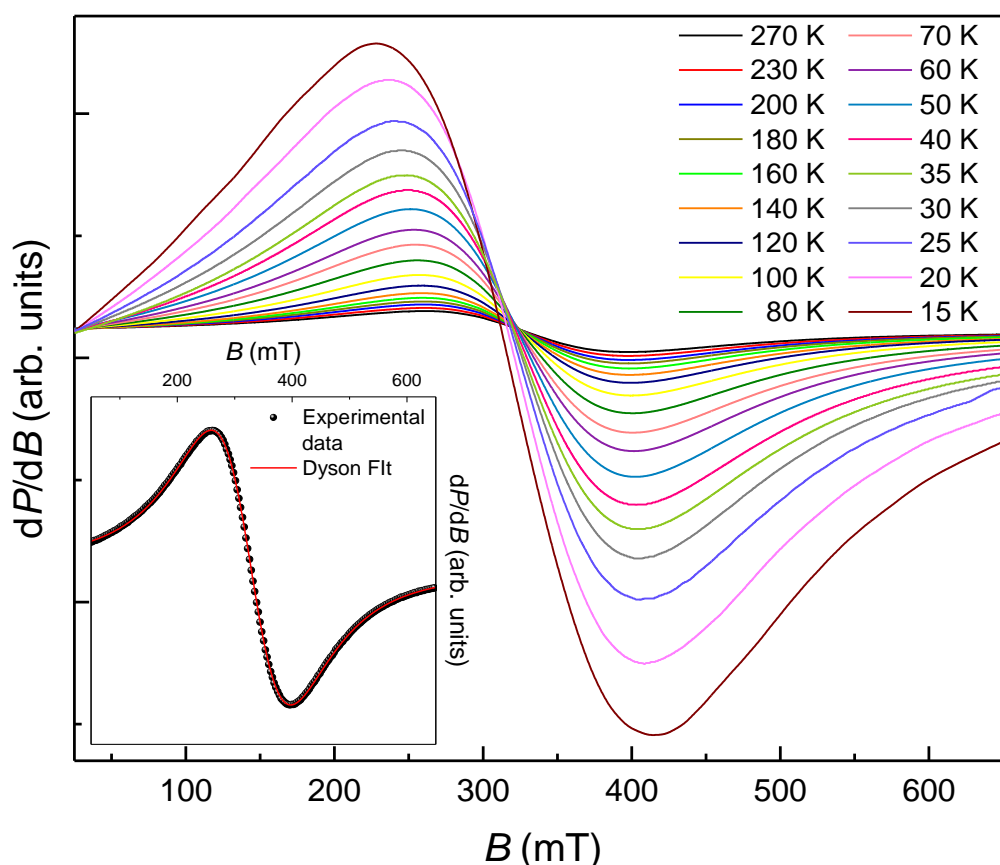


Рис. 5.5. Температурная эволюция ЭПР спектров для $GdFeTeO_6$. Вставка: черные символы отвечают экспериментальным данным, красная линия представляет аппроксимацию дайсоновским профилем (2.24) [147]

Было установлено, что эффективный g -фактор $g = 2.00 \pm 0.1$ изотропен и остается почти постоянным с понижением температуры вплоть до 100 К (верхняя часть рис. 5.6). При дальнейшем охлаждении происходит сдвиг резонансного поля, что указывает на появление ближних флуктуаций сильно выше области дальнего упорядочения; такое поведение характерно для низкоразмерных и фрустрированных систем [25]. Ширина линии ΔB заметно увеличивается с понижением температуры (нижняя часть рисунка 5.6). Как следствие, параметр асимметрии также увеличивается и принимает значение $\alpha \sim 0.35$ при низких температурах (вставка на рис. 5.6). Необходимо заметить, что значение $\alpha = 0$ приводит к симметричной линии Лоренциана, в то время как $\alpha = 1$ дает

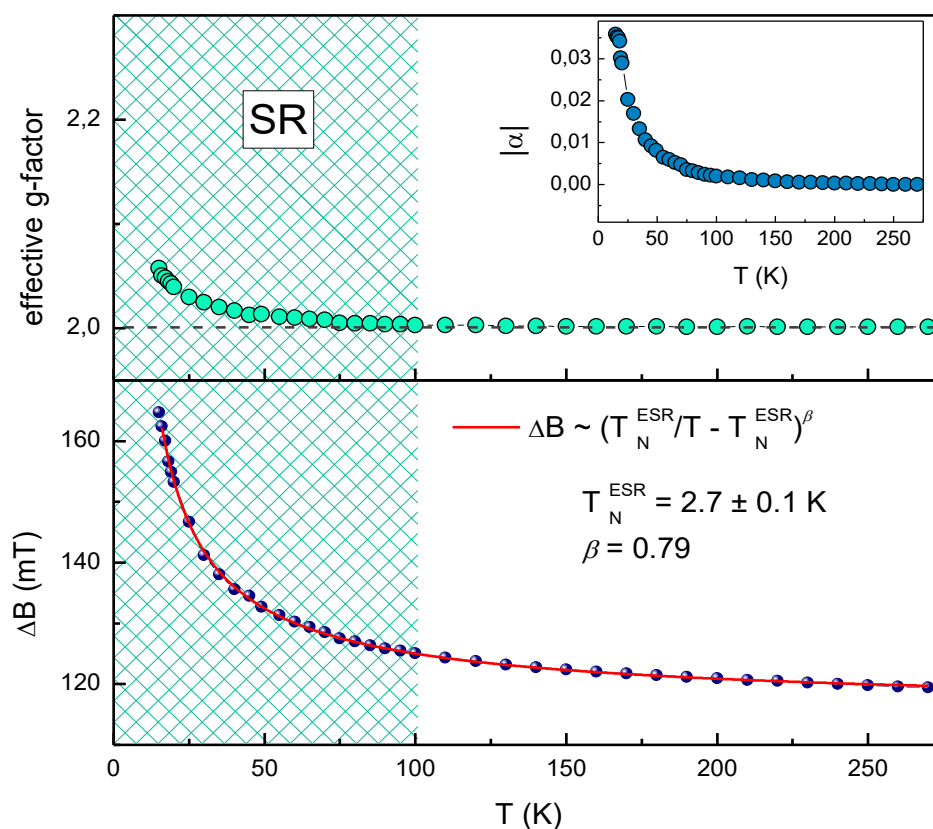


Рис 5.6. Температурная зависимость эффективного g фактора (зеленые символы) и ширина линии ЭПР (синие символы) для $GdFeTeO_6$. Сплошная красная линия отвечает аппроксимации зависимости ширины линии от температуры в рамках классического критического поведения. Вставка: температурная зависимость параметра асимметрии α [147]

асимметричную (чистый «Дайсон») резонансную линию с равными вкладами от поглощения и дисперсии. Вклад дисперсии в абсорпцию часто наблюдается в системах с пониженной размерностью, геометрической фрустрацией и достаточно широкими резонансными линиями [24, 148].

Расхождение ширины линии ЭПР можно объяснить критическим поведением, связанным с замедлением спиновых флуктуаций при приближении сверху к критической температуре [90-93]. Методом наименьших квадратов установлено (красная линия на нижней части рис. 5.6), что значение $T_N^{\text{ESR}} = 2.7 \pm 0.1$ К близко к температуре Нееля T_N , полученной из магнитной восприимчивости и теплоемкости. Критический показатель $\beta = 0.79 \pm 0.05$ К превышает значение $\beta = 1/3$, типичное для 3D гейзенберговского антиферромагнетика [90, 91], однако оно сопоставимо со значениями, зарегистрированными для других железосодержащих квази 2D оксидов [27, 120, 149].

5.5. Магнетокалорический эффект

Данные по удельной теплоемкости в различных магнитных полях позволяют косвенно оценить магнетокалорический эффект для GdFeTeO_6 [1476]. Полученный решеточный вклад C_{ph} был вычтен из общей зависимости $C_p(T, B)$ для определения магнитной энтропии $S_m(T)$ (рис. 5.7). Очевидно, что магнитная энтропия заметно смещается в сторону высокотемпературного диапазона при приложении магнитного поля. Скачок магнитной энтропии $\Delta S_M(T, \Delta B)$ может быть рассчитан как $\Delta S_M(T, \Delta B) = S_m(T, B) - S_m(T, 0)$ [150]. Адиабатическое изменение магнитного поля от B_1 до B_2 вызывает не только скачок магнитной энтропии, но и конечное изменение температуры образца $\Delta T_{\text{ad}} = T_2 - T_1$, которое может быть определено из адиабатического условия $S(T, B_1) = S(T + \Delta T, B_2)$. Таким образом, ΔT_{ad} было рассчитано из зависимости теплоемкости в нулевом поле $C_p(T)$ и $\Delta S_M(T, \Delta B)$ в соответствии с уравнением [150, 151]:

$$\Delta T(T, \Delta B) = \left\{ \exp \left[- \frac{dS_M(T, \Delta B)}{C_p(T, 0)} \right] - 1 \right\}. \quad (5.1)$$

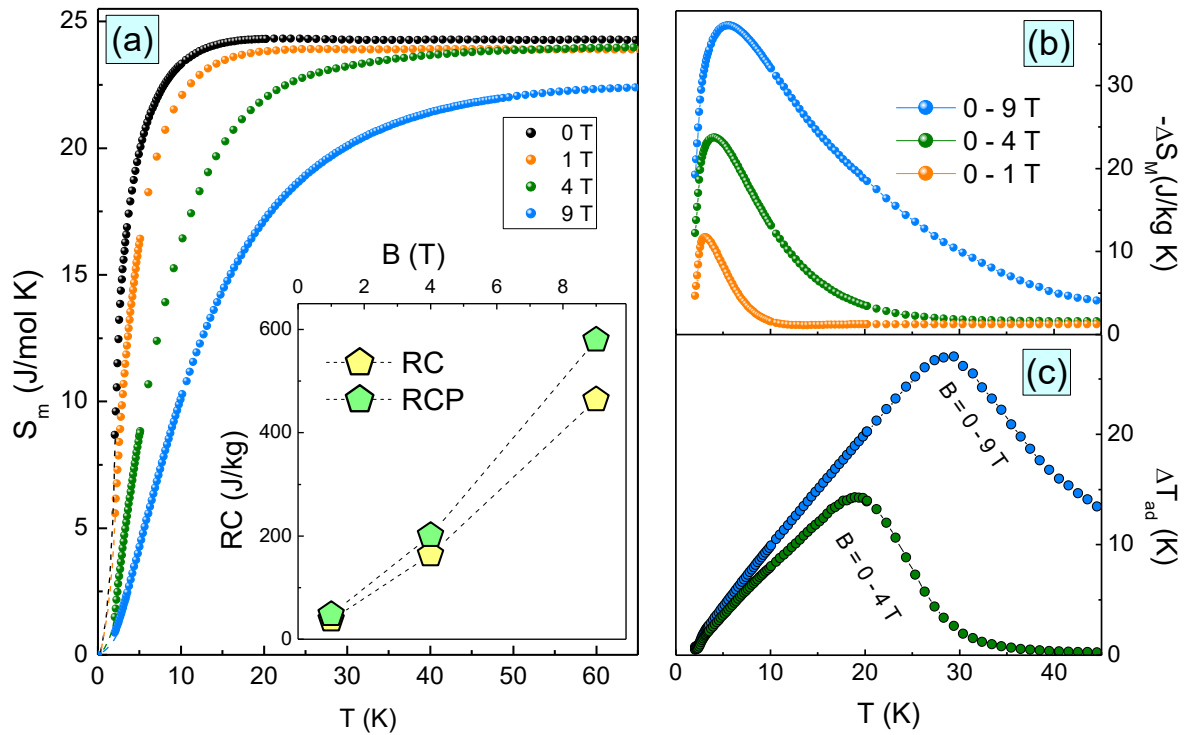


Рис 5.7. Температурная зависимость магнитной энтропии S_m в различных магнитных полях (a), скачок магнитной энтропии ΔS_M (b) и амплитуда МКЭ ΔT_{ad} (c). На вставке изображены полевые зависимости относительной мощности охлаждения (RCP) и емкости хладагента (RC) [147]

На правой панели рисунка 5.7 кривые ΔS_M и ΔT_{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 $-\Delta S_M^{\max}$ составляет 35.3 Дж/(кг К) для диапазона полей 0 – 9 Тл и остается довольно большим даже при низкой и умеренной напряженности поля (рис. 5.7(b)). Эти результаты находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными для $\Delta S_M(T, \Delta B)$, полученными из изотермального процесса намагничивания путем использования соотношения Максвелла [150]:

$$\Delta S_M = \int_0^H (dM/dT) dH. \quad (5.2)$$

Так как измерения проводятся в дискретном интервале температур и при

конкретных значениях поля, скачок энтропии ΔS_M может быть получен численно из следующего выражения:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i. \quad (5.3)$$

В данной формуле M_i, M_{i+1} соответствуют значениям магнитного момента при температурах T_i и T_{i+1} , соответственно, для малого изменения магнитного поля ΔH_i . ΔT_{ad} для исследуемого образца достигает 27 К при 9 Т и 29 К (рис. 5.7(с)). Таким образом, значения ΔS_M и ΔT_{ad} для $GdFeTeO_6$ довольно велики.

Кроме того, магнитокалорическое исследование не будет полным без оценки параметров магнитного охлаждения, а именно емкости хладагента и параметров относительной мощности охлаждения [152]. RC и RCP определяется как $RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M dT|$ и $RCP = |\Delta S_M^{max}| \times |\delta T_{FWHM}|$ соответственно, где T_1 и T_2 обозначают температуры, которые отмечают половину высоты максимума ΔS_M , ΔS_M^{max} является максимумом $\Delta S_M(T)$, и δT_{FWHM} – ширина на половине высоты максимума соответствующей зависимости $\Delta S_M(T)$. Значения RC и RCP как функции приложенного поля для $GdFeTeO_6$ изображены на вставке рис. 5.7(а). Стоит отметить, что все магнитокалорические параметры имеют достаточно хорошие значения (выше точки кипения водорода), что может быть интересно для практического использования [147].

5.6. Основное состояние в $GdFeTeO_6$ и $GdGaTeO_6$

Теоретические расчеты показали, что взаимодействия Gd-Gd в системе незначительны, а магнитные энергии могут быть хорошо воспроизведены в модели, включающей только взаимодействия Fe-Fe и Gd-Fe с ближайшими соседями [147]. Также установлено значение третьего межплоскостного взаимодействия Fe-Fe с ближайшим соседом, даже если расстояние между количеством вовлеченных атомов железа довольно велико. Полученные в результате расчетов значения обменных взаимодействий для методов RBE + U и HSE указаны в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Эффективные ($S_{Gd} = 7/2$, $S_{Fe} = 5/2$) константы обменного взаимодействия (мэВ), полученные из аппроксимации энергий в приближениях PBE+U ($U_{Gd} = 2.09$, $U_{Fe} = 5$ эВ) и HSE.

| | Эффективный обмен $J_{ij}^e = S_i S_j J_{ij}$ (мэВ) | | J_{ij} или $S_{Gd} = \frac{7}{2}$, $S_{Fe} = \frac{5}{2}$ (мэВ) | |
|-------------------------------|---|----------|--|--------------|
| | PBE+U | HSE | PBE+U | HSE |
| $J_{Fe-Fe}^{in-plane}$ | -0.46834 | -0.03558 | -0.07493 | - 0.00569 |
| $J_{Fe-Fe}^{out-of-plane}$ | -0.02629 | 0.01686 | -0.00421 | 0.0027 |
| J_{Fe-Gd} | -0.03823 | -0.09934 | -0.00437 | - 0.01135 |
| $J_{Fe-Fe}^{nnnout-of-plane}$ | -0.18313 | -0.11817 | -0.0293 | - 0.01891 |

Антиферромагнитное взаимодействие ионов Fe-Fe приводит к классическому копланарному 120-градусному расположению спинов внутри каждого железосодержащего слоя. Межслоевое АФМ-взаимодействие Gd-Fe будет способствовать формированию ферромагнитного состояния с антипараллельными спинами для ионов Fe и Gd. Вместе с тем, третий требующий учета межплоскостной обмен Fe-Fe вновь оказывается антиферромагнитным.

Такая жесткая конкуренция магнитных обменных взаимодействий в сочетании с их слабостью по величине согласуется с небольшим значением критической температуры в исследуемом соединении. Теоретически рассчитанные температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости, показанные на рисунке 5.8, демонстрируют при $T_N \sim 2.6$ К (5 К) для обменных параметров, оцененных в рамках подхода HSE (PBE + U), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 5.8).

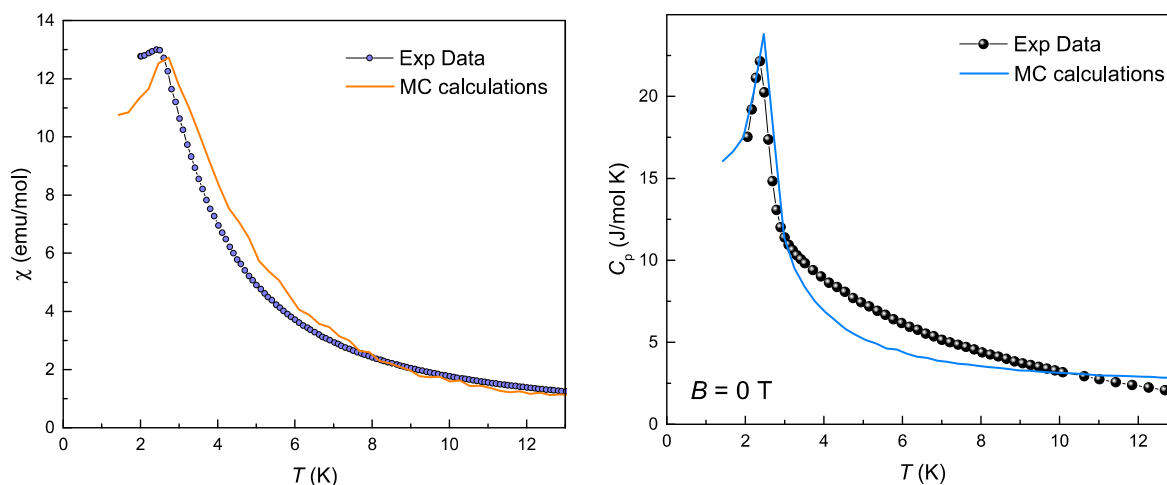


Рис. 5.8. Сравнение моделей Монте-Карло (сплошные линии) с экспериментальными данными магнитной восприимчивости (левая панель) и теплоемкости (правая панель) [147]

Результаты этой главы опубликованы в статье:

Zvereva E., Vasilchikova T., Evstigneeva M., Tyureva A., Nalbandyan V., Goncalves J., Barone P., Stroppa A., Vasiliev A. Chirality and Magnetocaloricity in $GdFeTeO_6$ as Compared to $GdGaTeO_6$ // *Materials*. – 2021. – V. 14. – P. 5954.

DOI: 10.3390/ma14205954.

Импакт-фактор 2021: 3.748.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В рамках выполнения данной работы были проведены всесторонние исследования статических и резонансных магнитных свойств для антимоната натрия железа $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$, антимоната натрия марганца NaMnSbO_4 , теллуриата железа и галлия GdFeTeO_6 и GdGaTeO_6 . Установлены основные квантовые состояния изученных соединений.

1. Установлено, что в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ отсутствует дальний магнитный порядок вплоть до $T = 2$ К, но существует расширенный температурный диапазон магнитных корреляций ближнего порядка, что подтверждается результатами измерения термодинамических и резонансных свойств.
2. Обнаруженные в измерениях динамической магнитной восприимчивости $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ максимумы при $T_{f1} \approx 80$ К и $T_{f2} \approx 35$ К смещаются вверх по температуре при увеличении частоты измерения и могут быть приписаны к релаксационным процессам. Их спиновая динамика позволяет отнести $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ к квазиодномерным магнитным системам с частично неупорядоченной антиферромагнитной структурой.
3. Показано, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ присутствуют сигналы от различных магнитных подрешеток ионов железа, которые находятся в упорядоченных и неупорядоченных тетраэдрических одномерных спин-цепочечных кластерах FeO_4 .
4. Тем самым, основное квантовое состояние в $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ 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_4 упорядочивается антиферромагнитно при $T_N \approx 44$ К, 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.

6. Установлен низкоразмерный характер магнитных корреляций в NaMnSbO_4 при $T > T_N$ из обработки линии спектров ЭПР, выполненный с использованием теории Кавасаки – Мори – Хубера.
7. Таким образом, основным квантовым состоянием в NaMnSbO_4 является скошенный антиферромагнетик с квадратной решеткой ионов марганца Mn^{2+} ($S = 5/2$).
8. Обнаружено формирование дальнего антиферромагнитного порядка в GdFeTeO_6 ниже $T_N = 2.4$ К и парамагнитного состояния в GdGaTeO_6 вплоть до 2 К.
9. Установлено, что GdFeTeO_6 демонстрирует магнетокалорический эффект. В измерениях магнитных и тепловых свойств изменения энтропии и адиабатической температуры определены как $-\Delta S_M(T) = 35.3$ Дж/кг·К и $\Delta T_{\text{ad}} = 27$ К при $B = 9$ Тл, $T = 2$ К, относительной мощности охлаждения 580 Дж/кг и хладопроизводительности 465 Дж/кг.
10. Основным квантовым состоянием GdFeTeO_6 является антиферромагнитная 120° структура в треугольной решетке ионов железа Fe^{3+} ($S = 5/2$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bethe H. Zur Theorie der Metalle // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Vol. 71. – P. 205-226.
2. 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.
3. Ising E. Report on the theory of ferromagnetism // Zeitschrift für Physik. – 1925. – Vol. 31. – P. 253-258.
4. Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol. 49. – 10. – P. 619-636.
5. Claessen R., Sing M., Schwingenschlögl U., Blaha P., Dressel M., Jacobsen C. S. Spectroscopic Signatures of Spin-Charge Separation in the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor TTF- TCNQ // Physical Review Letter. – 2002. – Vol. 88. – P. 096402.
6. Hagiwara M., Regnault L. P.; Zheludev A.; Stunault A.; Metoki N.; Suzuki T., Suga S., Kakurai K., Koike Y., Vorderwisch P., Chung J.-H. Spin excitations in an anisotropic bond-alternating quantum $S = 1$ chain in a magnetic field: contrast to haldane spin chains // Physical Review Letter. – 2005. – Vol. 94. – P. 177202.
7. Marchukov O. V., Volosniev A. G., Valiente M., Petrosyan D., Zinner N. T. Quantum spin transistor with a Heisenberg spin chain // Nature Communication. – 2016. – Vol. 7. – P. 13070.
8. Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear Cu^{2+} (Spin-1/2) Chains in an Inorganic Compound CuGeO_3 // Physical Review Letter. – 1993. – Vol. 70. – P. 3651-3654.
9. Isobe M., Ueda Y. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound α' - NaV_2O_5 –Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K– // Journal of the Physical Society of Japan. – 1996. – Vol. 65. – P. 1178-1181.

10. Ninomiya E., Isobe M., Vasil'ev A. N., Ueda, Y. J. Novel phase transition in spin-1/2 linear chain systems: $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiTiSi}_2\text{O}_6$ // Journal of the Physical Society of Japan. - 2002. - Vol. 71. - 6. - P. 1423-1426.
11. Nikuni T., Oshikawa M., Oosawa A., Tanaka H. Bose-Einstein Condensation of Dilute Magnons in TlCuCl_3 // Physical Review Letter. – 2000. – Vol. 84. – P. 5868-5871.
12. Vasil'ev A.N., Ponomarenko L.A., Manaka H., Yamada I., Isobe M., Ueda Y. Magnetic and resonant properties of quasi-one-dimensional antiferromagnet LiCuVO_4 // Physical Review B. - 2001. - Vol. 64. - 2. - P. 024419.
13. Enderle M., Mukherjee, C., Fak B., Kremer R.K., Broto J.-M., Rosner H., Drechsler S.-L, Richter J., Malek J., Prokofiev A., Assmus W., Pujol S., Raggazzoni J.-L., Rakoto H., Rheinstädter M., Rønnow H. M. Quantum helimagnetism of the frustrated spin-1/2 chain LiCuVO_4 // Europhysics Letters. – 200. – Vol. 70. – P. 237-243.
14. Gippius A. A., Morozova E. N., Moskvina A. S., Zalessky A. V., Bush A. A., Baenitz M., Rosner H., Drechsler S.-L. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu_2O_2 // Physical Review B. - 2004. - Vol. 70. – P. 020406(R).
15. Masuda T., Zheludev A., Bush A., Markina M., Vasiliev A. Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in LiCu_2O_2 // // Physical Review Letter. – 2004. – Vol. 92. – P. 177201.
16. Chen M., Hu C. D. The Spiral Spin State in LiCu_2O_2 // Journal of the Physical Society of Japan. – 2014. – Vol. 83. – P. 014702.
17. Venkatesh C., Bandyopadhyay B., Midya A., Mahalingam K., Ganesan V., Mandal P. Magnetic properties of the one-dimensional $S = 3/2$ Heisenberg antiferromagnetic spin-chain compound $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ // Physical Review B. - 2020. - Vol. 101. – P. 184429.
18. Sanjeeva L. D., Garlea V. O., McGuire M. A., McMillen C. D., Cao H. B., Kolis J. W. Structural and magnetic characterization of the one-dimensional $S = 5/2$

- antiferromagnetic chain system $\text{SrMn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ // *Physical Review B*. - 2016. - Vol. 93. – P. 224407.
19. Bera A. K., Lake B., Stein W. -D., Zander S. Magnetic correlations of the quasi-one-dimensional half-integer spin-chain antiferromagnets $\text{SrM}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) // *Physical Review B*. - 2014. - Vol. 89. – P. 094402.
 20. Lu H. C., Yamamoto T., Yoshimune W., Hayashi N., Kobayashi Y., Ajiro Y., Kageyama H. A Nearly Ideal One- Dimensional $S = 5/2$ Antiferromagnet $\text{FeF}_3(4,4'\text{-bpy})$ ($4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipyridyl}$) with Strong Intrachain Interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – P. 9804-9807.
 21. Mingyang L., Zhongwen O., Xiaochen L., Jiaojiao C., Tongtong X., Zhengcai X., Zhenxing W. Structure and Magnetism of an Ideal One-Dimensional Chain Antiferromagnet $[\text{C}_2\text{NH}_8]_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ with a Large Spin of $S = 5/2$ // *Inorganic Chemistry*. - 2022. - Vol. 13. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.2c02001.
 22. Boya K., Nam K., Manna A. K., Kang J., Lyi C., Jain A., Yusuf S. M., Khuntia P., Sana B., Kumar V., Mahajan A. V., Patil D. R., Kim K. H., Panda S. K., Koteswararao B. Magnetic properties of the $S = 5/2$ anisotropic triangular chain compound $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ // *Physical Review B*. - 2021. - Vol. 104. – P. 184402.
 23. Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Olenev A.V., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Zakharov K.V., Zvereva E.A., Volkova O.S., and Vasiliev A.N. Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin $S = 5/2$ Zigzag Chain Compound $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – P. 5830–5838.
 24. Garlea V. O., Sanjewa L. D., McGuire M. A., Kumar P., Sulejmanovic D., He J., Hwu S.-J. Complex magnetic behavior of the sawtooth Fe chains in $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ // *Physical Review B*. - 2014. - Vol. 89. – P. 014426.
 25. de Jongh L.J., Miedema A.R. Experiments on simple magnetic model systems // *Advances in Physics*. – 1974. – Vol. 23. – P. 1.

26. Ramirez A. P., Hesse B., Winklemann M. Entropy Balance and Evidence for Local Spin Singlets in a Kagomé-Like Magnet // *Physical Review Letter*. – 2000. – Vol. 84. – P. 2957-2960.
27. Zvereva E.A., Savelieva O.A., Titov Ya D., Evstigneeva M.A., Nalbandyan V.B., Kao C.N., J-Y Lin, Presniakov I.A., Sobolev A.V., Ibragimov S.A., Abdel-Hafiez M., Krupskaya Yu, Jähne C., Tan G., Klingeler R., Buechner B., Vasiliev A.N. A new layered triangular antiferromagnet $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$: spin order, field-induced transitions and anomalous critical behaviour // *Dalton Transaction*. – 2013. – Vol. 42. – P. 1550 – 1566.
28. Kurbakov A. I., Korshunov A. N., Podchezertsev S. Yu., Malyshev A. L., Evstigneeva M. A., Damay F., Park J., Koo C., Klingeler R., Zvereva E. A., Nalbandyan V. B. Zigzag spin structure in layered honeycomb $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study // *Physical Review B*. - 2017. - Vol. 96. – P. 024417.
29. Tsirlin A., Rosner H. Extension of the spin-1/2 frustrated square lattice model: The case of layered vanadium phosphates // *Physical Review B*. – 2009. - Vol. 79. – P. 214417.
30. Vasiliev A., Volkova O., Zvereva E., Markina M. Milestones of low-D quantum magnetism // *NPG Quantum Materials*. – 2018. – Vol. 3. – P. 1-18.
31. Greedan J. Geometrically frustrated magnetic materials // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – Vol. 11. – P. 37-53.
32. Chandra P., Doucot B. Possible spin-liquid state at large S for the frustrated square Heisenberg lattice // *Physical Review B*. – 1988. - Vol. 38. – P. 9335-9338.
33. Makivic´ M. S., Ding H.-Q. Two-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet: A quantum Monte Carlo study // *Physical Review B*. – 1991. - Vol. 43. – P. 3562-3574.
34. Kim J.-K. Troyer M. Low Temperature Behavior and Crossovers of the Square Lattice Quantum Heisenberg Antiferromagnet // *Physical Review Letter*. – 1998. – Vol. 80. – P. 2705-2708.

35. Capriotti L., Sorella S. Spontaneous Plaquette Dimerization in the J_1 - J_2 Heisenberg Model // *Physical Review Letter.* – 2000. – Vol. 84. – P. 3173-3176.
36. Sushkov O. P., Oitmaa J., Weihong Z. Quantum phase transitions in the two-dimensional J_1 - J_2 model // *Physical Review B.* – 2001. - Vol. 63. – P. 104420.
37. Rosner H., Singh R. R. P., Zheng W. H., Oitmaa J., Drechsler S.-L., Pickett W. E. Realization of a Large J_2 Quasi-2D Spin-Half Heisenberg System: $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ // *Physical Review Letter.* – 2002. – Vol. 88. – P. 186405.
38. Rosner H., Singh R. R. P., Zheng W. H., Oitmaa J., and Pickett W. E. High-temperature expansions for the J_1 - J_2 Heisenberg models: Applications to ab initio calculated models for $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$ // *Physical Review B.* – 2003. - Vol. 67. – P. 014416.
39. Shannon N., Schmidt B., Penc K., Thalmeier P. Finite temperature properties and frustrated ferromagnetism in a square lattice Heisenberg model // *The European Physical Journal B.* – 2004. – Vol. 38. – P. 599-616.
40. Shannon N., Momoi T., Sindzingre P. Nematic Order in Square Lattice Frustrated Ferromagnets // *Physical Review Letter.* – 2006. – Vol. 96. – P. 027213.
41. Seabra L., Sindzingre P., Momoi T., and Shannon N. Novel phases in a square-lattice frustrated ferromagnet: $1/3$ -magnetization plateau, helicoidal spin liquid, and vortex crystal // *Physical Review B.* – 2016. - Vol. 93. – P. 085132.
42. Melzi R., Carretta P., Lascialfari A., Mambrini M., Troyer M., Millet P., Mila F. $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$, a Prototype of a Two-Dimensional Frustrated Quantum Heisenberg Antiferromagnet // *Physical Review Letter.* – 2000. – Vol. 85. – P. 1318-1321.
43. Melzi R., Aldrovandi S., Tedoldi F., Carretta P., Millet P., Mila F. Magnetic and thermodynamic properties of $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$: A two-dimensional $S = 1/2$ frustrated antiferromagnet on a square lattice // *Physical Review B.* – 2001. - Vol. 64. – P. 024409.
44. Kaul E. E. Ph.D. Dissertation, Technical University Dresden. – 2005.

45. Papinutto N., Carretta P., Gonthier S., Millet P. Spin dilution in frustrated two-dimensional $S = 1/2$ antiferromagnets on a square lattice // *Physical Review B*. – 2005. - Vol. 71. – P. 174425.
46. Carretta P., Papinutto N., Azzoni C. B., Mozzati M. C., Pavarini E., Gonthier S., Millet P. Frustration-driven structural distortion in VOMoO_4 // *Physical Review B*. – 2002. - Vol. 66. – P. 094420.
47. Kiani A., Pavarini E. Electronic correlation and magnetic frustration in $\text{Li}_2\text{VO SiO}_4$ and VOMoO_4 // *Physical Review B*. – 2016. - Vol. 94. – P. 075112.
48. Kaul E., Rosner H., Shannon N., Shpanchenko R.V., Geibel C. Evidence for a frustrated square lattice with ferromagnetic nearest-neighbor interaction in the new compound $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 922. – P. 272–276.
49. Tsirlin A.A., Nath R., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V., Geibel C., Rosner H. Frustrated square lattice with spatial anisotropy: Crystal structure and magnetic properties of $\text{PbZnVO}(\text{PO}_4)_2$ // *Physical Review B*. - 2010. - Vol.81. - P. 174424.
50. Förster T., Garcia F.A., Gruner T., Kaul E.E., Schmidt B., Geibel C., Sichelschmidt J. Spin fluctuations with two-dimensional XY behavior in a frustrated $S=1/2$ square-lattice ferromagnet // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 180401.
51. Shpanchenko R.V., Kaul E.E., Geibel C., Antipov E.V. The new lead vanadylphosphate $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$. // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 2006. – Vol. 62. – P. i88-i90.
52. Bayi F., Pourroy G., Belaiche M., Legoll P., Drillon M. $\text{Zn}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ as one-dimensional spin-chain system // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. – 1993. – Vol. 30. – P. 55-59.
53. Kini N., Kaul E., Geibel C. $\text{Zn}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$: an $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnetic square lattice system // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18. – P. 1303-1311.

54. Yusuf S. M., Bera A. K., Kini N. S., Mirebeau I., Petit S. Two- and three-dimensional magnetic correlations in the spin-1/2 square-lattice system $\text{Zn}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 094412.
55. Müller-Buschbaum H. *The Crystal Chemistry of High-Temperature Oxide Superconductors and Materials with Related Structures* // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1989. – T. 28. – №. 11. – C. 1472-1493.
56. Meyer S., Mertens B., Müller-Buschbaum Hk. $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$: Zum $\text{BaZnVO}(\text{PO}_4)_2$ -Typ verwandte, jedoch nicht isotype Vanadylphosphate // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1997. – Vol. 52. P. – 985-988.
57. Nath R., Tsirlin A. A., Rosner H., Geibel C. Magnetic properties of $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$: A strongly frustrated spin-1/2 square lattice close to the quantum critical regime // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 064422.
58. Tsirlin A. A., Nath R., Abakumov A. M., Furukawa Y., Johnston D. C., Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Geibel C., Rosner H. Phase separation and frustrated square lattice magnetism of $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 014429.
59. Ishikawa H., Nakamura N., Yoshida M., Takigawa M., Babkevich P., Qureshi N., Rønnow H. M., Yajima T., Hiroi Z. J_1 - J_2 square-lattice Heisenberg antiferromagnets with $4d^1$ spins: AMoOPO_4Cl ($A = \text{K}, \text{Rb}$) // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 95. – P. 064408.
60. Borel M. M., Leclaire A., Chardon J., Provost J., Raveau B. Molybdenum(V) Chloromonophosphates with a Layer Structure: AMoOPO_4Cl ($A = \text{K}, \text{Rb}$) // *Journal Of Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 137. P. – 214-217.
61. Zhou H. D., Conner B. S., Balicas L., Wiebe C. R. Orbital-Ordering Transition in Sr_2VO_4 // *Physical Review Letter*. – 2007. – Vol. 99. – P. 136403.
62. Eremin M. V., Deisenhofer J., Eremina R. M., Teyssier J., van der Marel D., Loidl A. Alternating spin-orbital order in tetragonal Sr_2VO_4 // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 212407.
63. Yamauchi I., Nawa K., Hiraishi M., Miyazaki M., Koda A., Kojima K. M.,

- Kadono R., Nakao H., Kumai R., Murakami Y., Ueda H., Yoshimura K., Takigawa M. Structural anomalies and short-range magnetic correlations in the orbitally degenerate system Sr_2VO_4 // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – P. 064408.
64. Kim B., Khmelevskiy S., Mohn P., Franchini C. Competing magnetic interactions in a spin-1/2 square lattice: Hidden order in Sr_2VO_4 // *Physical Review B*. – 2017. – Vol. 96. – P. 180405(R).
65. Rey M. J., Dehault Ph., Joubert J. C., Lambert-Andron B., Cyrot M., Cyrot-Lackmann F. Preparation and structure of the compounds SrVO_3 and Sr_2VO_4 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – V. 86. – P. 101-108.
66. Jackeli G., Khaliullin G. Magnetically Hidden Order of Kramers Doublets in d^1 Systems: Sr_2VO_4 // *Physical Review Letter*. – 2009. – Vol. 103. – P. 067205.
67. Damay F., Poienar M., Martin C., Maignan A., Rodriguez- Carvajal J., André G., Doumerc J. P. Spin-lattice coupling induced phase transition in the $S = 2$ frustrated antiferromagnet CuMnO_2 // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 094410.
68. Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Büttgen N., Loidl A., Alexander L.K., Nath R., Mahajan A.V., Berger R.F., Cava R.J., Singh Y., Johnston D.C. Vortex dynamics and frustration in two-dimensional triangular chromium lattices // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 054406.
69. Drechsler S.-L., Volkova O., Vasiliev A. N., Tristan N., Richter J., Schmitt M., Rosner H., Malek J., Klingeler R., Zvyagin A. A., Büchner B. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin-1/2 Heisenberg Chains: $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ as a Missing Link near the Quantum Critical Point // *Physical Review Letter*. – 2007. – Vol. 98. – P. 77202.
70. Nakua A., Greedan J. Structural and magnetic properties of transition metal arsenates, AAs_2O_6 , $A = \text{Mn, Co, and Ni}$ // *Journal Solid State Chemistry*. – 1995. – Vol. 118. – P. 402-411.
71. Orosel D., Jansen M. PdAs_2O_6 , das erste paramagnetische Palladiumoxid // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2006. – Vol. 632. –

- P.1131-1133.
72. Reehuis M., Saha-Dasgupta T., Orosel D., Nuss J., Rahaman B., Keimer B., Andersen O., Jansen M. Magnetic properties of PdAs₂O₆: A dilute spin system with an unusually high Néel temperature // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 850. – P. 115118.
 73. Koo H.J., Whangbo M. H. Spin Exchange and Magnetic Dipole–Dipole Interactions Leading to the Magnetic Superstructures of MAs₂O₆ (M = Mn, Co, Ni) // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - Vol.53. - 7. - P. 3812-3817.
 74. Nalbandyan V.B., Zvereva E.A., Nikulin A.Yu., Shukaev I.L., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Abdel-Hafiez M., Chen X.-J., Koo C., Vasiliev A.N., and Klingeler R. New Phase of MnSb₂O₆ Prepared by Ion Exchange: Structural, Magnetic, and Thermodynamic Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – P. 1705–1711.
 75. Nikulin A., Zvereva E., Nalbandyan V., Shukaev I., Kurbakov A., Kuchugura M., Raganyan G., Popov Yu., Ivanchenko V., Vasiliev A. Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb₂O₆ phases (M = Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb₂O₆ // *Dalton Transaction*. – 2017. – Vol. 46. – P. 6059-6068.
 76. Nalbandyan V.B., Evstigneeva M.A., Vasilchikova T.M., Bukhteev K.Yu., Vasiliev A.N., Zvereva E.A. Trigonal layered rosielite-related antiferromagnet MnSnTeO₆: ion exchange preparation, structure and magnetic properties // *Dalton Transaction*. – 2018. – Vol. 47. – P. 14760-14766.
 77. Kasper, H.M. LnCrTeO₆ - A new series of compounds based on the PbSb₂O₆ structure // *Materials Research Bulletin*. – 1969. – Vol. 4. – P. 33-37.
 78. Narsinga Rao G., Sankar R., Panneer Muthuselvam I., Chou F.C. Magnetic and thermal property studies of RCrTeO₆ (R = trivalent lanthanides) with layered honeycomb sublattices // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 370. – P. 13-17.
 79. Gupta N., Roy S., Joshi P., Rama Rao G., Krishnan K., Singh Mudher K. X-ray and thermal investigations of LaFeTeO₆ and LaCrTeO₆ compounds // *Journal*

- of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 417. – P. 300-303.
80. Phatak R., Krishnan K., Kulkarni N., Achary S., Banerjee A., Sali S. Crystal structure, magnetic and thermal properties of LaFeTeO₆ // Materials Research Bulletin. – 1978. – Vol. 45. – P. 1978-1983.
 81. Lavat A.E., Mercader R.C., Baran E.J. Crystallographic and spectroscopic characterization of LnFeTeO₆ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 417. – P. 300-303.
 82. Quantum Design North America [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <https://www.qdusa.com>.
 83. Карлин Р. Магнетохимия / Р. Карлин – М.: Мир, 1989. - 400 с.
 84. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures / А. Tari. - London: Imperial Colleague Press, 2003. - 339 p.
 85. Испытательная лаборатория Адани [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://lab.adani.by>.
 86. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон; под ред. Л. А. Блюменфельда. – М.: Мир, 1975 – 550 с.
 87. Joshi J.P., Bhat S.V. On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra // Journal of Magnetic Resonance. - 2004. - Vol. 168. - P. 284-287.
 88. Ivanshin V.A, Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Mukhin A., Balbashov J., ESR study in lightly doped La_{1-x}Sr_xMnO₃ // Physical Review B. - 2000. - Vol. 61. - 9. - P. 6213.
 89. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини; под. ред. С. А. Альтшулера и Г. В. Скродцкого. – М.: Мир, 1972. – 2 Т.
 90. Kawasaki K. Anomalous Spin Relaxation near the Magnetic Transition // Progress of Theoretical Physics. - 1968. - Vol. 39. - 2. - P. 285-311.
 91. Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points // Physics Letter A. - 1968. - Vol. 26. - 11. - P. 543.
 92. Mori H., Kawasaki K. Antiferromagnetic resonance absorption // Progress of

- Theoretical Physics. - 1962. - Vol. 28. - 6. - P. 971-987.
93. Huber D.L. Critical-point anomalies in the electron-paramagnetic-resonance linewidth and in the zero-field relaxation time of antiferromagnets // *Physical Review B*. - 1972. - Vol. 6. - 9. - P. 3180.
 94. Richards P.M. Critical exponents for NMR and ESR linewidths in a two-dimensional antiferromagnet // *Solid State Communications*. - 1973. - Vol. 13. - 3. - P. 253-256.
 95. Anders A.G., Volotski S.V. EPR in 1-d and 2-d antiferromagnetic systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1983. - Vol. 31. - P. 1169-1170.
 96. 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.
 97. 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.
 98. 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.
 99. Bauer B., Carr L. D., Evertz H. G., Feiguin A., Freire J., Fuchs S., Gamper L., Gukelberger J., Gull E., Guertler S., Hehn A., Igarashi R., Isakov S. V., Koop D., Ma P. N., Mates P., Matsuo H., Parcollet O., Pawłowski G., Picon J. D., Pollet L., Santos E., Scarola V. W., Schollwöck U., Silva C., Surer B., Todo S., Trebst S., Troyer M., Wall M. L., Werner P., Wessel S. The ALPS project release 2.0: open source software for strongly correlated systems // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. – 2011. – Vol. 2011. – P. P05001.
 100. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Physical Review B*. - 1993. - Vol. 47. - 1. - P. 558.

101. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*. - 1996. - Vol. 6. - 1. - P. 15-50.
102. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169.
103. Blöchl P. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953–17979.
104. 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 $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$: One-Dimensional Antiferromagnetic Chain Compound with a Spin- Glass Ground State // *Inorganic Chemistry*. – 2019. - V. 58. - P. 11333-11350.
105. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic corrections and Pascal's constant // *Journal of Chemical Education*. - 2008. - Vol. 85. - P. 532-536.
106. Binder K., Young A.P. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions // *Reviews of Modern Physics*. - 1986. - Vol. 58. - 4. - P. 801.
107. Mydosh J. A. Spin Glasses, An Experimental Introduction / J. Mydosh. – London: Taylor & Francis, 1993. – 280 p.
108. 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.
109. Bao J.-K., Li L., Tang Z.-T., Liu Y., Li Y.-K., Bai H., Feng, C. M., Xu Z.-A., Cao G.-H. Cluster spin-glass ground state in quasi- one-dimensional KCr_3As_3 // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91. – P. 180404(R).
110. Bera A. K., Yusuf S. M. Quantum phase transition from a spin- liquid state to a spin-glass state in the quasi-one-dimensional spin-1/2 system $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_8$ // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 024408.
111. Sampathkumaran E. V., Niazi A. Superparamagnetic-like ac susceptibility

- behaviour in the partially disordered antiferromagnetic compound $\text{Ca}_3\text{CoRhO}_6$ // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 80401.
112. Etzkorn S. J., Hibbs W., Miller J. S., Epstein A. J. Viscous behavior in a quasi-1D fractal cluster glass // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 89. – P. 207201.
 113. Wiedenmann A., Burlet P. Magnetic behaviour of imperfect quasi one dimensional insulators FeMgBO_4 and FeMg_2BO_5 : spin glass systems? // *Journal de Physique Colloques*. – 1978. – Vol. 39. – P. C6-720-C6-722.
 114. Gunnarsson K., Svedlindh P., Nordblad P., Lundgren L., Aruga H., Ito A. Dynamics of an Ising spin-glass in the vicinity of the spin-glass temperature // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 61. – P. 74. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 754.
 115. Sandlund L., Granberg P., Lundgren L., Nordblad P., Svedlindh P., Cowen J. A., Kenning G. G. Dynamics of Cu-Mn spin- glass films // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 40. – P. 869.
 116. Kirkpatrick S., Sherrington D. Infinite-ranged models of spin- glasses // *Physical Review B*. – 1978. – Vol. 17. – P. 4384.
 117. Campbell I. A. Ordering and relaxation in spin glasses // *Physical Review B*. – 1986. – Vol. 33. – P. 3587–3590.
 118. Kurkjian C. R., Sigety E. A. Coordination of Fe^{3+} in Glass // *Physics and chemistry of glasses*. – 1968. – Vol. 9. – P. 73-83.
 119. Loveridge D., Parke S. Electron spin resonance of Fe^{3+} , Mn^{2+} and Cr^{3+} in glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. - 1971. - Vol. 12. - 1. - P. 19-27.
 120. Zvereva E.A., Presniakov I.A., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Frantsuzenko T.V., Savelieva O.A., Sobolev A.V., Nalbandyan V.B., Shih P.-S., Chiang J.-C., Lee J.-M., Chen J.-M., Lin J.-Y., Buechner B., Vasiliev A.N. Crucial Role of Site Disorder and Frustration in Unusual Magnetic Properties of Quasi-2D Triangular Lattice Antimonate $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$ // *Applied Magnetic Resonance*. – 2015. – Vol. 46. – P. 1121–1145.
 121. Causa M.T., Tovar M., Obradors X., Labarta A., Tejada J. Electron-spin

- resonance in the spin-glass-like system $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SbO}_4$ // *Physical Review B*. - 1991. - Vol. 44. - 9. - P. 4455-4460.
122. Likodimos V., Guskos N., Glenis S., Szymczak R., Bezkrivnyi. A., Wabia M., Typek J., Gasiorek G., Kurzawa M., Rychlowska-Himmel I., Blonska-Tabero A. Magnetic properties of the antiferromagnetic site-disordered vanadate $\text{Zn}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ // *European Physical Journal B*. - 2004. - Vol. 38. - 1. - P. 13-18.
 123. Guskos N., Likodimos V., Glenis S., Zolnierkiewicz G., Typec J., Szymczak R., Blonska-Tabero A. Magnetic frustration in the site ordered $\text{Mg}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ vanadate // *Journal of Applied Physics*. - 2007. - Vol. 101. - 10. - P. 103922.
 124. Oseroff S.B. Magnetic susceptibility and EPR measurements in concentrated spin-glasses: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ // *Physical Review B*. - 1982. - Vol. 25. - 11. - P. 6584.
 125. Viticoli S., Fiorani D., Nogués M., Dormann J.L. Magnetic resonance of the insulating spin-glass spinel solid solution $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ ($0.25 \leq x \leq 0.85$) // *Physical Review B*. - 1982. - Vol. 26. - 11. - P. 6085.
 126. Smith T., Friedberg S.A. Linear Chain Antiferromagnetism in $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Physical Review*. - 1968. - Vol. 176. - 2. - P. 660-665.
 127. 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_4 // *Physical Review B*. - 2020. - V. 101. - P. 054435.
 128. Lines M.E. The quadratic-layer antiferromagnet // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 1970. - Vol. 31. - 1. - P. 101-116.
 129. Losee D. B., McElearney J. N., Shankle G. E., Carlin R. L., Cresswell P. J., Robinson W. T. An Anisotropic Low-Dimensional Ising System, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its Structure and Canted Antiferromagnetic Behavior // *Physical Review B*. - 1973. - V. 8. - P. 2185-2199.
 130. Zhu W. K., Lu C.-K., Tong W., Wang J. M., Zhou H. D., Zhang S. X. Strong ferromagnetism induced by canted antiferromagnetic order in double perovskite

- iridates $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{ZnIrO}_6$ // *Physical Review B*. - 2015. - Vol. 91. - P. 144408.
131. Gitgeatpong G., Zhao Y., Avdeev M., Piltz R. O., Sato T. J., Matan K. Magnetic structure and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the $S = 1/2$ helical-honeycomb antiferromagnet $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // *Physical Review B*. - 2015. - Vol. 92. - P. 024423.
132. Danilovich I. L., Merkulova A. V., IMorozov. V., 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., Shakin A. A., Vasiliev A. N. Strongly canted antiferromagnetic ground state in $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{F}_4$ // *Journl of Alloys and Compounds*. 2019. – Vol. 776. – P. 16-21.
133. Solzi M., Pernechele C., Calestani G., Villani M., Gaboardi M., Migliori A. Non-interacting hard ferromagnetic L1_0 FePt nanoparticles embedded in a carbon matrix // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – P. 18331-18338.
134. Singh P., Pal A., Gangwar V. K., Gupta P. K., Alam M. S., Ghosh S., Singh R. K., Ghosh A. K., Chatterjee S., Wasp-Waisted loop and spin frustration in $\text{Dy}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 518. – P.167364.
135. El-Sayed A. H., Hemeda O. M., Tawfik A., Hamad M. A. Simulation of Wasp-Waisted Magnetic Hysteresis Loop for NiCoP-Coated $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Polystyrene Bilayer Composite Film // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2016. – Vol. 29. – P. 2451-2453.
136. Nikolic V. N., Tadic M., Panjan M., Kopanja L., Cvjeticanin N., Spasojevic V. Influence of annealing treatment on magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and formation of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 43. – P. 3147-3155.
137. Hui Z., Jing Z., Jin-E Z., Fu-Rong H., Hai-Lin H., Jing-Hua S., Bao-Gen S., Ji-Rong S. Antiferromagnetic interlayer coupling of (111)-oriented $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ superlattices // *Chinese Physics B*. – 2019. – Vol. 28. – 3. – P. 037501.
138. Li X., Guo F., Wang S. Y., Wang X., Xu X. L., Gao J., Liu W. F. Template-free

- synthesis of $\text{Nd}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$ nanotubes with large inner diameter and wasp-waisted hysteresis loop // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol. 107. – P062903.
139. Magno de Lima Alves T., Amorim B. F., Morales Torres M. A., Bezerra C. G., Nóbrega de Medeiros S., Gastelois P. L., Fernandez Outon L. E., Macedo Waldemar A. A. Wasp-waisted behavior in magnetic hysteresis curves of CoFe_2O_4 nanopowder at a low temperature: experimental evidence and theoretical approach // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 22187.
 140. Zhou S., Wang J., Xu Q., Du J. The wasp-waisted hysteresis loop and exchange bias in multiferroic BaNiF_4 // *AIP Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 055827.
 141. Ederer C., Spaldin N. A. Electric-field-switchable magnets: The case of BaNiF_4 // *Physical Review B*. - 2006. - Vol. 74. - P. 020401(R).
 142. Tsai C. C., Choi J., Cho S., Lee S. J., Sarma B. K., Thompson C., Chernyashevskyy O., Nevirkovets I., Metlushko V., Rivkin K., Ketterson J. B. Vortex phase boundaries from ferromagnetic resonance measurements in a patterned disc array // *Physical Review B*. - 2009. - Vol. 80. - P. 014423.
 143. Battles. J.W. Temperature Dependence of the Paramagnetic Resonance Linewidths in MnS and MnO // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – Vol. 42. – P. 1286.
 144. Webb D. J., Bhagat S. M., Furdyna J. K. Electron paramagnetic resonance linewidths in diluted magnetic semiconductors: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 55. – P. 2310.
 145. Zvereva E.A., Stratan M.I., Ovchenkov Y.A., Nalbandyan V.B., Lin J.-Y., Vavilova E.L., Iakovleva M.F., Abdel-Hafiez M., Silhanek A.V., Chen X.-J., Stroppa A., Picozzi S., Jeschke H. O., Valentí R., Vasiliev A.N. A zigzag antiferromagnetic quantum ground state in monoclinic honeycomb lattice antimonates $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – P. 144401.
 146. Smart J.S. Effective field theories of magnetism / J. S. Smart. - Philadelphia: Saunders, 1966. - 75 p.

147. Zvereva E., Vasilchikova T., Evstigneeva M., Tyureva A., Nalbandyan V., Goncalves J., Barone P., Stroppa A., Vasiliev A. Chirality and Magnetocaloricity in GdFeTeO_6 as Compared to GdGaTeO_6 // *Materials*. – 2021. – V. 14. – P. 5954.
148. Krug von Nidda H.A., Svistov L. E., Eremin M. V., Eremina R. M., Loidl A., Kataev V., Validov A., Prokofiev A., Abmus W. Anisotropic exchange in LiCuVO_4 probed by ESR // *Physical Review B*. - 2002. - Vol. 65. - 13. - P. 134445.
149. Zvereva E., Vasilchikova T., Stratan M., Belik A., Vasiliev A. Spin dynamics of two- dimensional triangular-lattice antiferromagnet 3R-AgFeO_2 // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – Vol. 50. – P. 637-648.
150. Tishin A., Spichkin Y. The magnetocaloric effect and its applications // A. Tishin, Y. Spichkin. – London: Taylor & Francis, 2003. – 476 p.
151. 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.
152. Lei D., Ouyang Z., Yue X., Yin L., Wang Z., Wang J., Xia Z., Rao G. Weak magnetic interaction, large magnetocaloric effect, and underlying spin model in triangular lattice GdFeTeO_6 // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 124. – P. 233904.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хочу выразить благодарность д.ф.-м.н. Волковой Ольге Сергеевне за помощь в работе над диссертацией, за моральную поддержку и плодотворные обсуждения.

Благодарю моего учителя и друга д.ф.-м.н. Звереву Елену Алексеевну, за помощь в выборе объектов исследования и формирования темы настоящей работы, за ценный опыт по получению, интерпретации и оформлению научных данных.

Благодарность за предоставленные для исследований образцы выражаю к.х.н. Налбандяну Владимиру Бабкеновичу (кафедра общей и неорганической химии Химического факультета Южного Федерального университета).

Помимо этого хочу сказать спасибо д.ф.-м.н. И.А. Преснякову, к.х.н. А.В. Соболеву (кафедра радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление данных мессбауэровской спектроскопии, проф. Вангбо М. (Университет Северной Каролины, США), проф. Ку Х.-Ж. (Университет Кюнг-Хи, Сеул, Южная Корея), проф. Строппа А. (Университет Аквилы, Италия), д.ф.-м.н. Стрельцову С.В. (Институт физики металлов УФУ РАН), за проведение первопринципных теоретических расчетов.

Также благодарю проф. Васильева Александра Николаевича за научные консультации и многочисленные полезные обсуждения.

Хочу выразить глубокую признательность всему коллективу кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку и создание творческой атмосферы.