

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Раганян Григорий Вартанович**

**Низкоразмерный магнетизм в треугольных решетках  
антимонатов и теллуридов переходных металлов**

1.3.10 – Физика низких температур

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель** – **Волкова Ольга Сергеевна**  
*доктор физико-математических наук*

**Официальные оппоненты** – **Казак Наталья Валерьевна** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений Института физики имени Л.В. Киренского

**Пятаков Александр Павлович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики колебаний физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Глушков Владимир Витальевич** – доктор физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научно-организационной работе, ВРИО заведующего отделом физики низких температур и криогенной техники Института общей физики имени А.М. Прохорова РАН

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, 2-05.

E-mail: [perov@magn.ru](mailto:perov@magn.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3188>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Двумерные треугольные решетки активно исследуются теоретиками и экспериментаторами как наиболее простой объект с конкурирующими обменными магнитными взаимодействиями благодаря геометрическому фактору. Для изинговского спина  $S=1/2$  в них впервые предложена модель резонирующей валентной связи (RVB), составленной из набора синглетов, которая обладает свойствами спиновой жидкости. В приближении Гейзенберга квантовым основным состоянием таких решеток является 120-градусный антиферромагнитный порядок.

Теоретический учет анизотропии  $D$  расширил набор предполагаемых фаз в треугольных двумерных антиферромагнитных решетках с понижением температуры. Так, для  $D < 0$ , или анизотропии типа легкая ось, предполагается формирование коллинеарной фазы, соседствующей со 120-градусным магнитоупорядоченным основным состоянием. Для  $D$  вблизи нуля, предполагается формирование  $Z_2$ -вихрей. Для  $D > 0$ , 120-градусная антиферромагнитная фаза сосуществует с промежуточным хиральным спин-жидкостным состоянием.

В настоящей работе проведено сравнение основного состояния различных треугольных решеток при вариации анизотропии и величины магнитного момента в семействах соединений  $MSb_2O_6$  (где  $M = Mn, Co, Ni, Cu$ ) и  $A_2MnTeO_6$  (где  $A = Li, Na, Ag, Tl$ ).

**Цель работы** состояла в установлении квантового основного состояния и определении параметров магнитной подсистемы в двумерных треугольных решетках при вариации спина в теллуратах и антимонатах переходных металлов. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1) Установление основного состояния и построение магнитной фазовой диаграммы в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  в измерениях теплоёмкости и намагниченности. Оценка величины главного обменного магнитного взаимодействия и анизотропии в измерениях магнитных свойств. Определение  $g$ -фактора методом электронного парамагнитного резонанса и анализ полученных спектров в широком интервале температур для установления размерности магнитной подсистемы.

2) Создание модели квантового основного состояния в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  в комбинации экспериментальных данных и теоретических расчетов. Проведение сравнительного анализа киральной и некиральной модификаций  $MnSb_2O_6$ .

3) Установление основного состояния в антимонатах переходных металлов  $TMSb_2O_6$  ( $TM=Co, Ni, Cu$ ) в измерениях теплоемкости и намагниченности. Комбинация магнитных данных с результатами ЭПР спектроскопии. Анализ взаимосвязи структуры и свойств в семействе антимонатов переходных металлов.

4) Установление основного состояния в теллуратах  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Li, Na, Ag, Tl$ ) в измерениях теплоемкости и намагниченности. Комбинация магнитных данных с результатами ЭПР спектроскопии. Построение магнитной фазовой диаграммы, оценка величины главного обменного магнитного взаимодействия и предложение магнитной модели для  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$ .

**Научная новизна работы.** В данной работе впервые проведены систематическое исследование двумерных треугольных решеток с различными спинами и магнитной анизотропией. Исследованы термодинамические и резонансные свойства, установлены параметры квантового основного состояния в семействах теллуратов и антимонатов переходных металлов  $MSb_2O_6$  ( $M=Mn, Co, Ni, Cu$ ) и  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Li, Na, Ag, Tl$ ). Из кривых намагничивания сделаны оценки интегралов обменных магнитных взаимодействий в основном состоянии, построены магнитные фазовые диаграммы.

1) Впервые установлены параметры основного состояния в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$ . Выполнен сравнительный анализ магнитных свойств киральной и некиральной модификаций  $MnSb_2O_6$ . Методом ЭПР спектроскопии установлена размерность магнитной подсистемы.

2) Впервые установлено основное состояние в антимонатах переходных металлов  $TMSb_2O_6$  ( $TM=Co, Ni, Cu$ ). Проведен анализ взаимосвязи структуры и свойств в указанном семействе. Методом ЭПР спектроскопии определен g-фактор магнитоактивных центров.

3) Впервые установлено формирование основного антиферромагнитного состояния в теллуратах  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Li, Na, Ag, Tl$ ). Впервые построены магнитные фазовые диаграммы  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$ , сделана оценка величины главного обменного магнитного взаимодействия и предложена магнитная модель.

**Теоретическая и практическая значимость.** Расширение круга соединений, в которых реализуются двумерные треугольные решетки с различными спинами важно для понимания формирования основного магнитного состояния двумерных систем. Вариация магнитных ионов позволяет создать набор систем с различными спинами и магнитной анизотропией. Настоящая работа имеет фундаментальную важность в связи с расширением круга модельных экспериментальных систем. С другой стороны, практическая значимость

полученных результатов затрагивает вопросы создания элементов магнитной записи и хранения информации.

В рамках настоящей работы исследованы новые двумерные треугольные решетки в семействе антимонатов и теллуридов переходных металлов  $MSb_2O_6$  ( $M=Mn, Co, Ni, Cu$ ) и  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Li, Na, Ag, Tl$ ). Экспериментальные результаты согласованы с теоретическими расчетами интегралов обменных магнитных взаимодействий, что позволило предложить модели магнитных основных состояний.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

В настоящей работе установлено квантовое основное антиферромагнитное состояние и определены параметры магнитной подсистемы в двумерных треугольных решетках при вариации спинов в теллуридах и антимонатах переходных металлов.

1) Некиральная модификация антимоната марганца  $MnSb_2O_6$  демонстрирует формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже  $T_N=8K$ . Сравнительный анализ киральной и некиральной модификаций  $MnSb_2O_6$  выявил близость магнитных моделей в основном состоянии.

2) Антимонаты переходных металлов  $TMSb_2O_6$  ( $TM = Co, Ni$ ) демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже 11 и 20K. Антимонат меди  $CuSb_2O_6$  остается парамагнитным вплоть до 1.5K.

3) Теллуриды  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$  демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже 8.5 и 5.5K. Их антиферромагнитно упорядоченное состояние описывается 120-градусной структурой в плоскости, сформированной доминирующим обменным магнитным взаимодействием в плоскости и слабым межслоевым обменом. Теллуриды  $Ag_2MnTeO_6$  и  $Tl_2MnTeO_6$  демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже 2.6 и 10.2K.

**Достоверность и обоснованность результатов**, полученных в диссертационной работе, определяется использованием высокочистых в химическом отношении образцов теллуридов и антимонатов переходных металлов, широким спектром применяемых экспериментальных физических методов, воспроизводимостью результатов при повторных измерениях, согласием полученных данных с результатами численных расчетов, а также с экспериментальными данными, известными из литературы.

**Апробация работы.** Результаты данной диссертационной работы были представлены на восьми международных и внутрисоссийских конференциях и симпозиумах:

59-я Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием (Москва, Россия, 2016), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, Россия, 2017), Modern Developments of Magnetic Resonance (Казань, Россия, 2017), Joint European Magnetic Symposia (Майнц, Германия, 2018), 2nd International Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Будапешт, Венгрия, 2018), V Всероссийский молодежный научный форум Open Science (Гатчина, Россия, 2018), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019), Modern development of magnetic resonance, (Казань, Россия, 2020)

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал участие в выработке направления исследования. В статьях по антимоноату марганца соискатель выполнял измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в стационарных полях до 9Т, температурных зависимостей теплоемкости искомого соединения и его немагнитного аналога, обработку экспериментальных данных и устанавливал магнитную фазовую диаграмму магнитных и тепловых свойств  $MnSb_2O_6$ . Предметом его работы так же стали предварительные исследования спектров ЭПР антимоноата марганца, использованные для обработки высокополевого электронного спинового резонанса. В статье по антимоноатам кобальта, никеля, меди соискатель выполнял измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости в стационарных полях до 9Т и спектров электронного парамагнитного резонанса. В статье по теллуратам одновалентных металлов и марганца соискатель выполнял исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности в стационарных полях до 9Т, температурных зависимостей теплоемкости. В статьях по теллуратам лития и натрия марганца он исследовал эволюцию спектров ЭПР в широком интервале температур и получил параметры магнитной подсистемы из их обработки, включая полуширину спектра, g-фактор и динамическую магнитную восприимчивость. Раганиян Г.В. принимал активное участие в обсуждении экспериментальных результатов и формировании концепции основного состояния исследованных соединений. Остальные экспериментальные данные и первопринципные расчеты были получены в соавторстве и подробно обсуждены в главе 2.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальных методов, трех экспериментальных глав, заключения,

библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 95 страниц, включая 74 рисунка и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 73 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В начале данной работы рассматривается актуальность темы диссертации, а также формулируются цели и задачи исследования. Показано, что полученные результаты обладают научной новизной и практической значимостью. Также представлены сведения о структуре диссертации и апробации результатов.

**Первая глава** исследования посвящена обзору литературы по низкоразмерным системам, магнитные подсистемы которых схожи с объектами, изученными в данной работе. Рассматриваются объекты с треугольной решеткой с различными спинами и обобщаются результаты термодинамических исследований двумерных магнетиков. Описываются свойства соединений, которые испытывают фрустрацию на треугольной решётке.

**Во второй главе** описываются методики исследования термодинамических и резонансных свойств образцов, а также подходы и модели для анализа полученных данных. Здесь же приводится информация о синтезе исследуемых соединений и характеристике их структуры и элементного состава.

**В третьей главе** описано исследование новой некиральной модификации антимоаната марганца  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  (P31m) и ее сравнение с некиральной модификацией со структурой типа розиаита (P321). Некиральная модификация обладает слоистой структурой с катионным упорядочением по слоям (рис. 1). Слои изолированных октаэдров  $\text{MnO}_6$  чередуются с немагнитными связанными по ребру октаэдрами  $\text{SbO}_6$ , которые формируют плоскости типа пчелиных сот. Катионы марганца в слое формируют правильную треугольную решетку. В киральной модификации магнитные октаэдры  $\text{MnO}_6$  чередуются с немагнитными октаэдрами  $\text{SbO}_6$  в одном слое, формируя искаженную треугольную решетку так, что в слое присутствуют «большие» треугольники, в которых ионы марганца отстоят на  $D=5.5960 \text{ \AA}$ , «малые» треугольники с расстояниями между ионами марганца  $d=4.8450 \text{ \AA}$  и «искаженные» треугольники с одним большим  $D$  и двумя малыми  $d$  ребрами.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = M/B$  некиральной модификации  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ , измеренная в поле  $B = 0.1 \text{ Т}$ , показана на рисунке 2. Она демонстрирует узкий пик вблизи  $T_N=8\text{К}$ , отвечающий формированию антиферромагнитно-

упорядоченного состояния. Температурная зависимость магнитной восприимчивости была обработана в рамках закона Кюри-Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (1)$$

с температурно-независимым вкладом  $\chi_0 = 1.14 \cdot 10^{-4}$  emu/mol, константой Кюри  $C = 4.4$  emu K / mol и температурой Вейсса  $\Theta = -17$  K и показана сплошной линией на рис. 2.

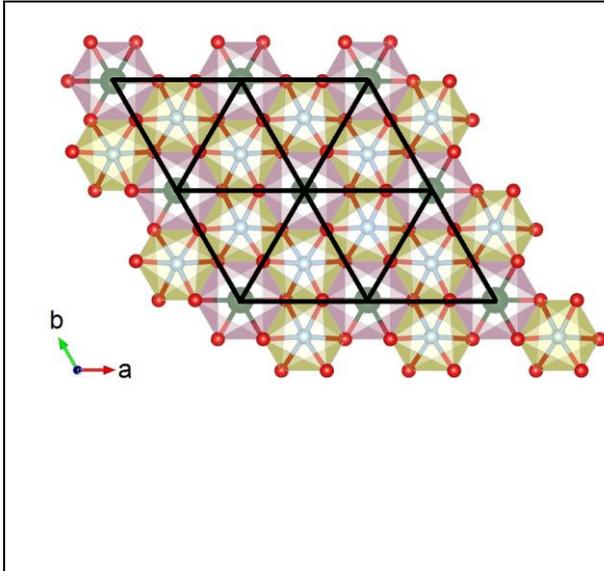


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  перпендикулярно оси  $c$  в полиэдрическом представлении. Магнитные катионы  $Mn^{2+}$  показаны темными сферами в октаэдрическом кислородном окружении и формируют двумерные треугольные слои, топология которых показана толстыми линиями. Немангнитные катионы  $Sb^{5+}$  показаны большими светлыми сферами в октаэдрическом кислородном окружении и находятся в другом слое.

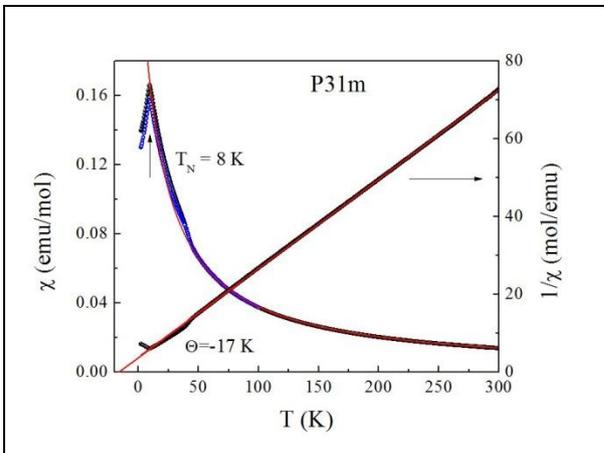


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные в поле  $B = 0.1$  Тл при записи в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) (черные символы) и охлаждения в нулевом магнитном поле ZFC (синие символы), а также величина обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$ . Сплошная красная линия аппроксимация в соответствии с законом Кюри-Вейсса.

Значение эффективного момента некирального  $MnSb_2O_6$  (P31m) может быть получено из константы Кюри по формуле

$$\mu_{eff}^{exp} = \sqrt{8C} \mu_B \quad (2)$$

как  $\mu_{eff}^{exp} = 5.9$   $\mu_B$ , что близко к теоретическому значению для иона  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), рассчитанному по формуле

$$\mu_{eff}^{theor} = g \sqrt{nS(S+1)} \mu_B \quad (3)$$

как  $\mu_{eff}^{theor} = 5.9\mu_B$ . Отрицательный знак температуры Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе в соответствии с дальнедействующим антиферромагнитным упорядочением. Температура Нееля и температура Вейсса в киральной модификации (P321) выше, чем в некиральной (P31m), что может быть связано с повышением фрустрации в идеальном треугольном магнитном слое в структуре.

Некиральная модификация  $MnSb_2O_6$  (P31m) демонстрирует рост намагниченности и излом в поле спин-флопа  $B_{SF}^{NC} = 0.72T$ , который смещается вверх при повышении температуры. Поведение киральной модификации (P321) в целом, похоже на поведение некиральной фазы. Поле спин-флопа при 2K составляет  $B_{SF}^C = 1T$ . Для уточнения параметров магнитной подсистемы были выполнены измерения полевой зависимости намагниченности некиральной (P31m) и киральной (P321) фаз  $MnSb_2O_6$  в импульсных магнитных полях до 30T. На рис. 3 приведена зависимость  $M(B)$  для киральной модификации  $MnSb_2O_6$  (P31m). Поле насыщения в некиральной (P31m) и киральной (P321) модификациях составляют  $B_{SFip}^{NC} = 17.9T$  и  $B_{SFip}^C = 25.3T$ . Момент насыщения в обоих соединениях достигает  $5\mu_B / f.u.$ , которое может быть определено теоретически для  $g=2$ , по формуле

$$M_{sat} = ngS\mu_B, \quad (4)$$

где  $n$  – число магнитных центров на формульную единицу. Поле спин-флипа в рамках теории среднего поля позволяет оценить величину главного обмена в системе. Для двумерной треугольной магнитной плоскости в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  оценка на  $J$  составляет  $J=0.8K$ , а поле магнитной анизотропии составляет  $B_A=0.03T$ , что отвечает одноионной анизотропии катиона  $Mn^{2+}$  [1-2].

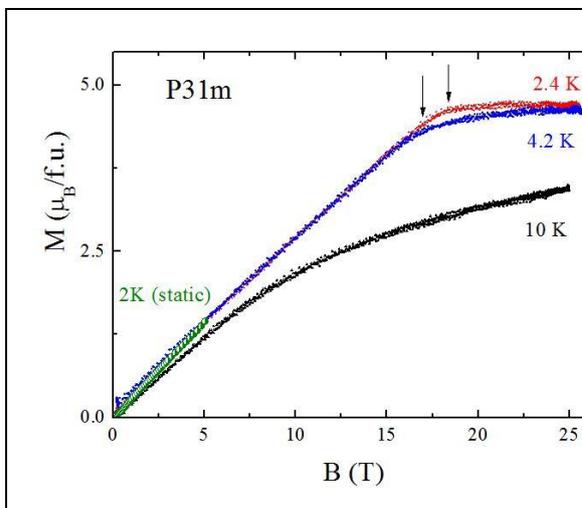


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности при вариации температуры для некиральной (P31m) фазы  $MnSb_2O_6$ . Стрелками отмечены поля выхода момента на насыщение.

На температурных зависимостях теплоемкости некиральной (P31m) и киральной (P321) модификаций  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  присутствуют  $\lambda$ -аномалии при формировании антиферромагнитно упорядоченного состояния при  $T_N = 8\text{K}$  и  $12\text{K}$ . После вычитания решеточного вклада от немагнитного аналога было определено значение магнитной энтропии как 12 и 13 J/mol K для некиральной и киральной модификаций. Эти значения близки к теоретической магнитной энтропии, определенной по формуле

$$S_m = nR \ln(2S + 1) \quad (5)$$

для  $n=1$  магнитного центра на формульную единицу как  $S_m=14.9$  J/mol K. Ниже температуры Нееля выделилось порядка 80% от полной энтропии, что указывает на трехмерность магнитной подсистемы.

Измерения методом электронного парамагнитного резонанса в широком интервале температур от гелиевой до комнатной выполнены для киральной (P321) и некиральной (P31m) модификаций  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ . Во всем исследованном диапазоне температур в спектре наблюдается одиночная обменно-суженная линия, которая отвечает сигналу от ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Параметры ЭПР спектров для некиральной модификации  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ , полученные из аппроксимации представлены на рис. 4. Величина  $g$ -фактора близка к двум и практически не зависит от температуры. При  $T < 50\text{K}$   $g$ -фактор отклоняется от равновесного значения, что может быть связано с усилением магнитных корреляций при приближении к температуре магнитного упорядочения. Обработка функции  $\Delta B(T)$  в рамках теории критического уширения ширины линии ЭПР позволила определить значение критической экспоненты  $\beta=0.5$ , близкой к  $1/3$ , соответствующей трехмерному антиферромагнитному упорядочению [3,4]. Величина  $\chi_{\text{ESR}}$ , полученная двойным интегрированием функции  $dP/dB$ , находится в хорошем соответствии с данными магнитной характеристики.

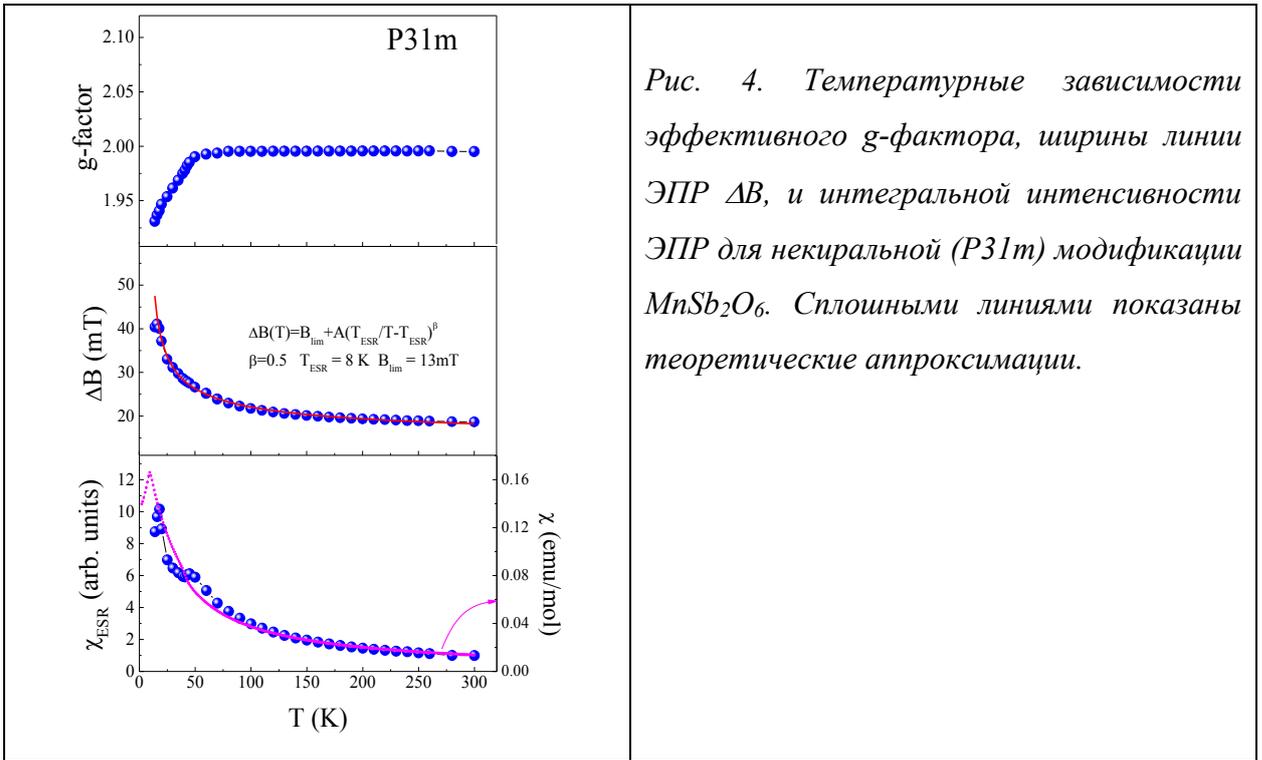


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного  $g$ -фактора, ширины линии ЭПР  $\Delta B$ , и интегральной интенсивности ЭПР для некиральной (P31m) модификации  $MnSb_2O_6$ . Сплошными линиями показаны теоретические аппроксимации.

Суммируя данные, полученные из исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности и теплоемкости, были построены магнитные фазовые диаграммы для киральной (P31m) и некиральной (P321) модификаций  $MnSb_2O_6$ . Оба соединения демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния (AFM) ниже 8 и 12K в нулевом поле, соответственно. Эта фаза испытывает во внешнем магнитном поле 0.7 и 1T спин-флоп переход, что отвечает области SF на магнитной фазовой диаграмме. Эта фаза ограничена полем спин-флипа, которое составляет 18 и 25T для некиральной и киральной модификаций, соответственно. На рис. 5 представлена магнитная фазовая диаграмма для некиральной модификации  $MnSb_2O_6$ .

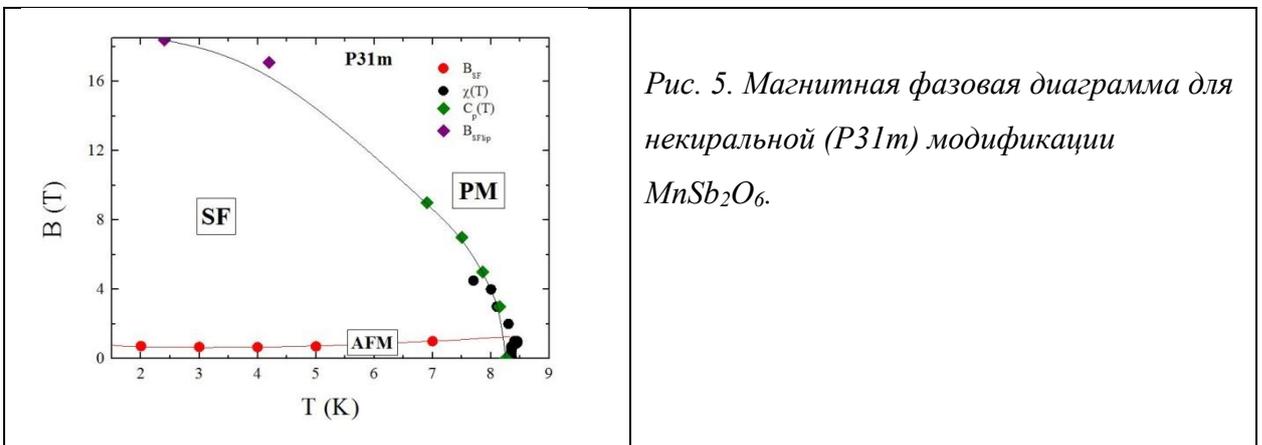


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма для некиральной (P31m) модификации  $MnSb_2O_6$ .

Расчет интегралов обменных магнитных взаимодействий в некиральной модификации  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  из первых принципов [5] показал, что в системе действует три основных антиферромагнитных взаимодействия  $J_1=0.96\text{K}$ ,  $J_2=0.54\text{K}$ ,  $J_3=0.57\text{K}$ , схематично представленных на рисунке 6. Видно, что доминирующим является межслоевой обмен  $J_1$ . Обмен  $J_2$  зафрустрирован из-за треугольной топологии. Тем самым, обмены  $J_1$  и  $J_3$  формируют двумерную антиферромагнитную структуру. Величина  $J_1$  хорошо согласуется с оценкой из данных магнитной характеристики.

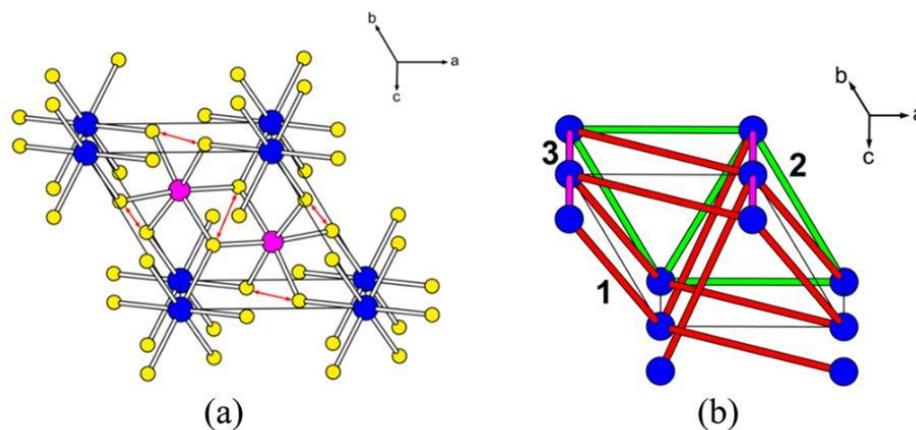


Рис. 6. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры некирального  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ . Правая панель: топология магнитной подсистемы, основанная на антиферромагнитных обменах, показанных линиями и обозначенными цифрами [5].

**Четвертая глава** посвящена исследованию квазидвумерных слоистых соединений из семейства с химической формулой  $\text{TMSb}_2\text{O}_6$  ( $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Кристаллическая структура оксидов  $\text{TMSb}_2\text{O}_6$  ( $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) является тригональной с пространственной группой  $R\bar{3}1m$ . Структура исследуемых соединений слоистая с катионным упорядочением по слоям и аналогична некиральной модификации  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ , показанной на рисунке 1. Ионы переходных металлов во всех соединениях формируют правильную двумерную треугольную магнитную решетку.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi = M/B$  образцов  $\text{TMSb}_2\text{O}_6$  ( $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) были измерены в полях  $B = 0.1 \text{ T}$ . На рисунке 7 показаны типичные зависимости для  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ . Для Co и Ni зависимости, измеренные в режимах FC и ZFC, демонстрируют максимумы вблизи 11 и 20K, что характерно для антиферромагнетиков. Система  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  не показывает признаков формирования магнитоупорядоченного состояния вплоть до 2K, магнитная восприимчивость монотонно возрастает вплоть до самых низких температур. В области высоких температур для всех исследованных образцов магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса, описываемому формулой 1, с параметрами, рассчитанными по формулам (2) и (3). Значения

полученных параметров магнитной подсистемы показаны в таблице 1. Видно, что данные магнитной характеристики и обработки ЭПР спектров хорошо согласуются.

Таблица 1. Параметры магнитной подсистемы, полученные при обработке зависимостей  $\chi(T)$  по закону Кюри-Вейсса и из обработки ЭПР спектров.

	S	C, emu K/mol	$\mu_{eff}^{exp}$ , $\mu_B/f.u.$	$\mu_{eff}^{theor}$ , $\mu_B/f.u.$	g-фактор из ЭПР	$\Theta$ , К
CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3/2 (Co <sup>2+</sup> )	3.0	4.9	4.5	g = 2.3	-39
NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1 (Ni <sup>2+</sup> )	1.3	3.2	3.1	g = 2.2	-33
CuSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1/2 (Cu <sup>2+</sup> )	0.5	1.9	1.9	g = 2.2	-4

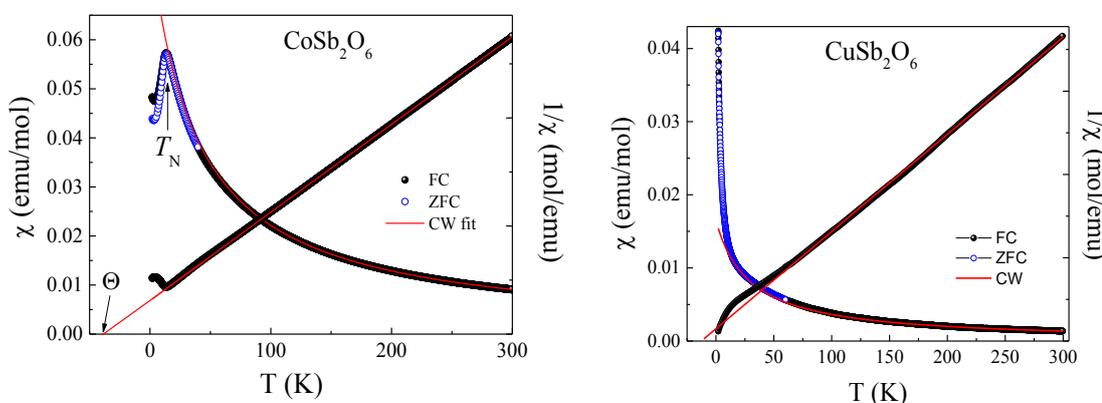


Рис. 7. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости CoSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (левая панель) и CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (правая панель), полученные в режимах охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). Сплошными линиями показаны обработки по закону Кюри-Вейсса [6].

Намагниченность соединений TMSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (TM=Co, Ni, Cu) растет при приложении внешнего магнитного поля. В соединении CoSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> на зависимости M(B) при 2K присутствует прогиб в поле  $B_{SF}^{Co}=3T$ , отвечающий спин-флоп переходу, как показано на левой панели рисунка 8. Намагниченность достигает порядка 0.8  $\mu_B/f.u.$  в поле 9T. В CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> намагниченность в поле невелика и составляет 0.25  $\mu_B/f.u.$  в поле 7T. Ее форма напоминает сильно искаженную функцию Бриллюэна, благодаря корреляциям ближнего порядка в матрице и/или дефектам. Полученные в полях значения намагниченности не превышают 25% от момента насыщения, который может быть рассчитан по формуле (4). Величины моментов насыщения и поля спин-флопа для соединений TMSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (TM=Co, Ni, Cu) приведены в таблице 2. Тем самым, во всех исследованных системах присутствуют заметно большие антиферромагнитные обменные взаимодействия по сравнению с полями 7-9T.

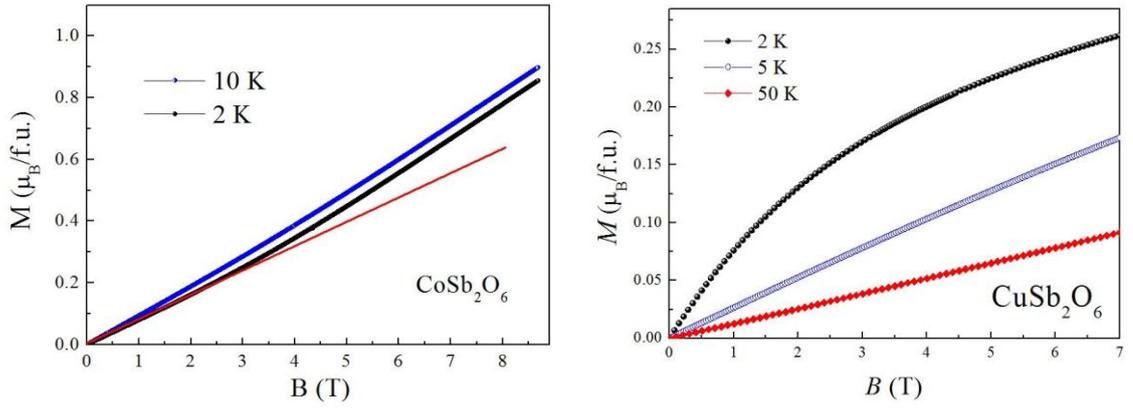


Рис. 8. Полевые зависимости намагниченности  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  при вариации температуры [6].

Таблица 2. Магнитные параметры для  $\text{TMSb}_2\text{O}_6$  (TM=Co, Ni, Cu).

	S	g-фактор из ЭПР	$\text{B}_{\text{SF}}$ , T	$M_{\text{S}}$ , $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$
$\text{CoSb}_2\text{O}_6$	3/2 ( $\text{Co}^{2+}$ )	$g = 2.3$	3	3.45
$\text{NiSb}_2\text{O}_6$	1 ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$g = 2.2$		2.2
$\text{CuSb}_2\text{O}_6$	1/2 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$g = 2.2$		1.1

Теплоемкость  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  представлена на рисунке 9. На зависимости  $C_p(T)$  в нулевом магнитном поле присутствует аномалия  $\lambda$ -типа при  $T_N = 11$  K, отвечающая формированию антиферромагнитно-упорядоченного состояния. В магнитных полях положение аномалии  $\lambda$ -типа на  $C_p(T)$  сдвигается в сторону более низких температур (рис. 9, правая панель), что характерно для антиферромагнетика.

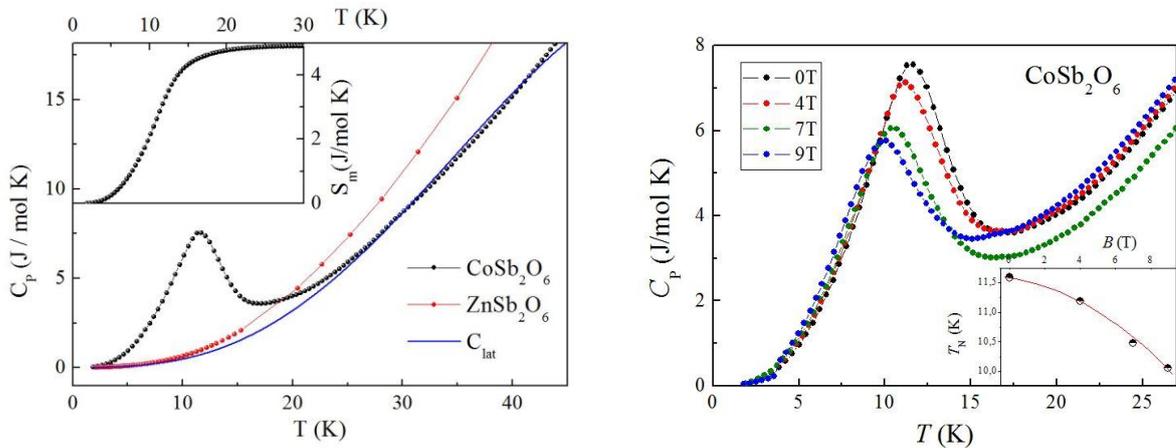


Рис. 9. Левая панель: температурные зависимости удельной теплоемкости для  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и немагнитного аналога  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  в нулевом магнитном поле, на вставке температурная

*зависимость магнитной энтропии. Правая панель: температурные зависимости удельной теплоемкости для  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  при вариации магнитного поля в области низких температур. На вставке: изменение положения температуры Нееля в магнитном поле по данным из теплоемкости.*

Магнитный вклад в теплоемкость  $C_m$  определялся как разность полной теплоемкости  $C_p$  и решеточного вклада  $C_{lat}$ , полученного при обработке теплоемкости немагнитного аналога  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ . Магнитная энтропия  $S_m$ , рассчитанная интегрированием функции  $C_m/T$  показана на вставке левой панели рисунка 9. Она достигает в  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  5 J/mol K, что указывает на состояние  $\text{Co}^{2+}$  с  $J_{\text{eff}}=1/2$  при низких температурах [7]. Теоретическое значение магнитной энтропии может быть рассчитано по формуле (4) для  $S=J_{\text{eff}}$  как  $S_m=5.8$  J/mol K.

Тем самым, в исследовании магнитных, тепловых и резонансных свойств  $\text{TMSb}_2\text{O}_6$  (TM = Co, Ni, Cu) было установлено формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния в  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  при температурах 11 и 20K. В  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  отсутствие дальнего магнитного порядка наблюдалось вплоть до 1.5K что подтверждалось данными нейтронной дифракции [6]. Температуры антиферромагнитного упорядочения, пропорциональные величине магнитного момента, находятся в хорошем согласии с предположением  $J_{\text{eff}}=1/2$  для  $\text{Co}^{2+}$  и  $S=1$  для  $\text{Ni}^{2+}$ . Отсутствие дальнего магнитного порядка в  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  может быть связано с ослаблением межслоевого обмена в этом соединении, так как единственная магнитоактивная орбиталь  $\text{Cu}^{2+}$   $dx^2-y^2$  находится преимущественно в магнитоактивной плоскости.

**Пятая глава** посвящена исследованию квазидвумерных слоистых соединений из семейства с химической формулой  $\text{A}_2\text{MnTeO}_6$  (A=Li, Na, Ag, Tl), имеющих одинаковую кристаллическую структуру с пространственной группой P-31c. Магнитные слои соединенных по ребру октаэдров  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  и  $\text{Te}^{6+}\text{O}_6$ , обладают геометрией типа «пчелиные соты», как показано на рис. 10, левая панель. Они разделены между собой немагнитными катионами металлов  $\text{A}^+$ , как показано на рисунке 10, правая панель. Магнитные ионы  $\text{Mn}^{4+}$  формируют треугольную решетку, что позволяет ожидать фрустрацию обменных магнитных взаимодействий.

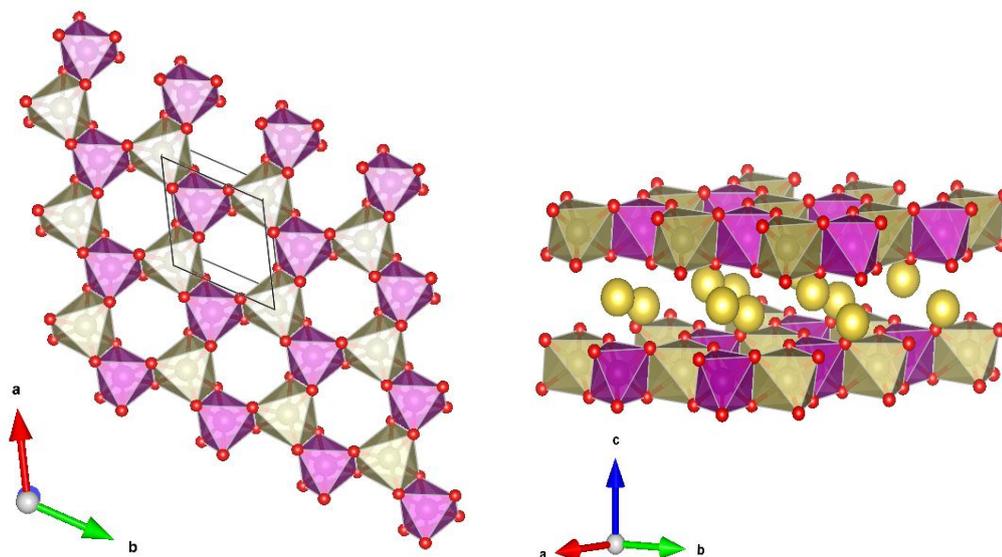


Рис. 10. Полиэдрическое представление слоистой кристаллической структуры  $A_2MnTeO_6$ . Левая панель: проекция магнитоактивного слоя в плоскости  $(ab)$  с чередующимися, связанными по ребру октаэдрами  $MnO_6$  и  $TeO_6$ . Правая панель: трехмерное представление кристаллической структуры. Темными и светлыми октаэдрами показаны единицы  $MnO_6$  и  $TeO_6$ , соответственно.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi = M/B$  четырех теллуриатов марганца  $A_2MnTeO_6$  ( $A = Li, Na, Ag, Tl$ ) были измерены в поле  $B = 0.1$  Т. На рисунке 10 приведены репрезентативные зависимости  $\chi(T)$  для двух образцов. В слабых магнитных полях образцы демонстрируют типичный для парамагнетиков рост магнитной восприимчивости Кюри-Вейссовского типа и формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния при низких температурах, которое проявляется в виде изломов на зависимостях  $\chi(T)$ . Температуры Нееля для всех исследованных соединений приведены в таблице 3.

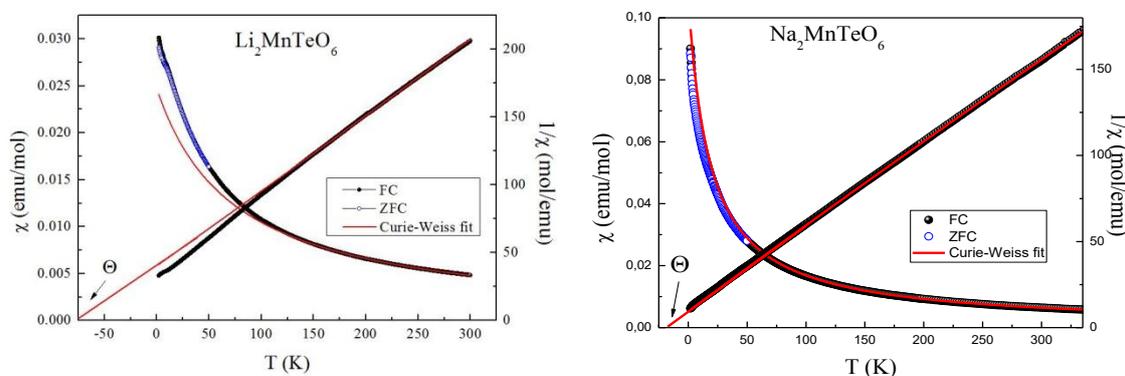


Рис. 10. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых соединений  $Li_2MnTeO_6$  (слева) и  $Na_2MnTeO_6$  (справа) в поле  $B=0.1$  Тл при записи в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) (черные символы) и охлаждения в нулевом магнитном

поле ZFC (синие символы), а так же величина обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  для исследуемых соединений. Сплошные красные кривые - аппроксимация в соответствии с законом Кюри-Вейсса.

Таблица 3. Основные параметры магнитной подсистемы теллуриатов  $A_2MnTeO_6$  ( $A = Li, Na, Ag, Tl$ )

	$\mu_{eff}^{exp}, \mu_B/f.u.$	$\mu_{eff}^{theor}, \mu_B/f.u.$	g-factor	$T_N, K$	$\Theta_{Weiss}, K$
$Li_2MnTeO_6$	3.8 <sup>+</sup>	3.8	$g = 1.97$	8.5	-51
$Na_2MnTeO_6$	3.9	3.8	$g_{av} = 1.97$	5.5	-19
$Ag_2MnTeO_6$	3.8	3.8	$g = 1.97$	2.6	-14
$Tl_2MnTeO_6$	4.2	3.8	$g = 1.96$	10.2	-32

В области высоких температур магнитная восприимчивость может быть удовлетворительно описана в рамках закона Кюри-Вейсса по формуле (1). Основные параметры магнитной подсистемы, полученные из аппроксимации экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса собраны в таблице 3. Эффективные моменты для  $A=Li, Na, Ag$  близки к теоретическому значению, рассчитанному по формуле (2). Завышенное значение эффективного момента для  $Tl_2MnTeO_6$  может быть связано с превышением содержания ионов марганца по сравнению с теллуром  $Mn/Te=1.5$  [8]. Как видно для всех образцов значение температуры Вейсса заметно превышает температуру магнитного упорядочения  $f = T_N/\Theta \sim 5$ , что указывает на фрустрацию магнитной подсистемы.

Полевые зависимости для теллуриатов  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$  при  $T = 1.4 K$  представлены на рис. 11. Установлено, что в натриевом образце намагниченность достигает насыщения в полях  $B_{flip} \sim 35 T$ , тогда как литиевый теллуриат демонстрирует насыщение только в области предельных достигнутых в эксперименте полей в окрестности  $B_{flip} \sim 55 T$ . Поле спин-флипа позволяет оценить величину главного обмена в системе, так как эта величина приблизительно равна обменному полю  $B_E$ , которое, в свою очередь, связано с интегралом обменного магнитного взаимодействия, как  $g\mu_B B_E = 2zJS$ . Для g-фактора  $Mn^{4+}$  со спином  $S=3/2$   $g=1.97$ , определенного методом ЭПР, и числа соседей  $z=6$  в двумерной треугольной плоскости оценка интегралов обменных магнитных взаимодействий составляет в  $Li_2MnTeO_6$   $J_{Li}=4.0K$  и в  $Na_2MnTeO_6$   $J_{Na}=2.6K$ .

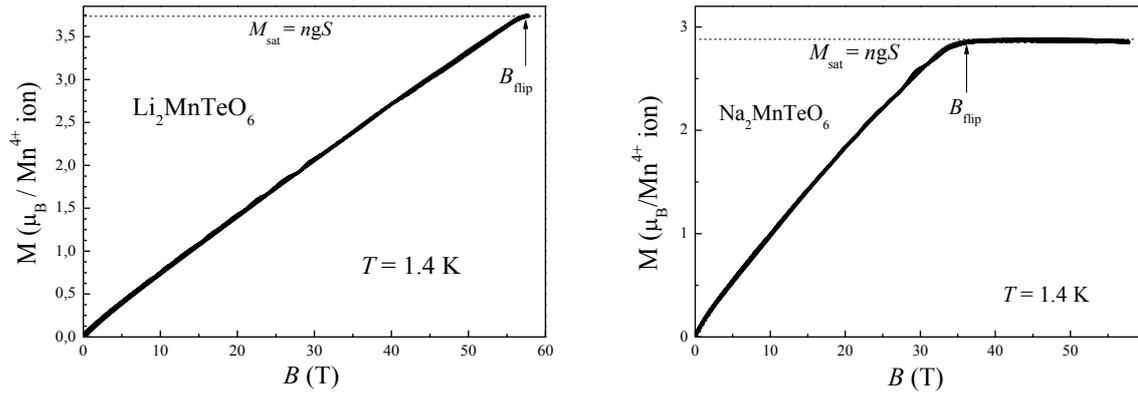


Рис. 11. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при  $T = 1.4$  К в импульсных магнитных полях для  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ .

Температурные зависимости теплоемкости образцов  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и приведены на рисунке 12. Все зависимости  $C_p(T)$  в нулевом магнитном поле демонстрируют отчетливую аномалию  $\lambda$ -типа, которая соответствует переходу 2-го рода в антиферромагнитное состояние. Температуры Нееля по данным из удельной теплоемкости составляют  $T_N = 8.5$  К, 6.6К, 2.6К и 10.2 К для марганцевых теллуридов Li, Na, Ag и Tl, соответственно. Очевидно, что в ряду Li-Ag наблюдается монотонное уменьшение температуры Нееля с ростом радиуса катиона. Образец с Tl выбивается из общего ряда, демонстрируя заметно более высокую температуру Нееля. Это может быть связано с нестехиометрией образца, так как было показано, что отношение Mn/Te составляет 1.5.

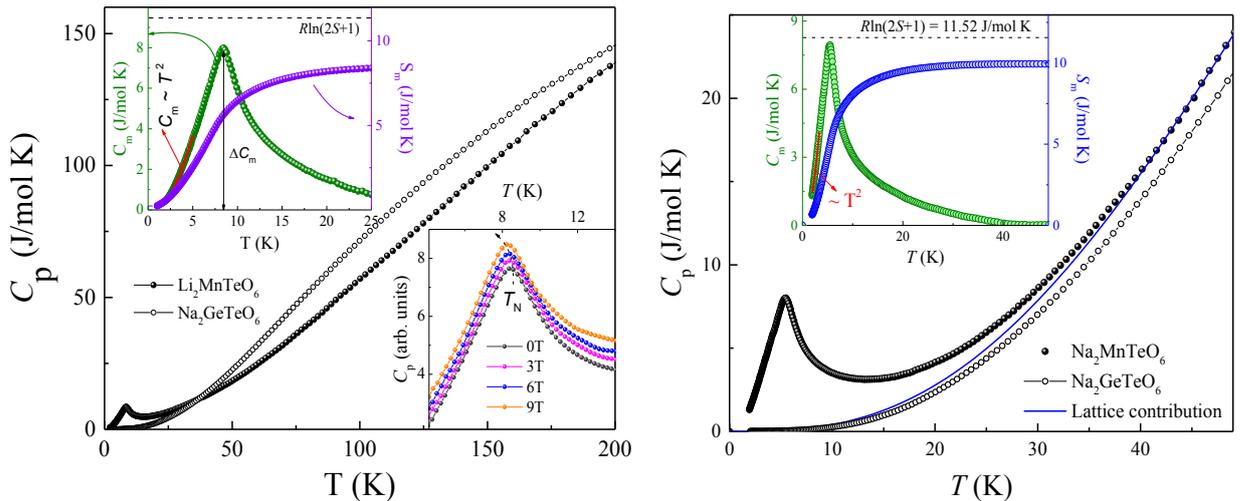


Рис. 12. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  (левая панель) и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  (правая панель). показаны закрытыми символами. Теплоемкость немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Na}_2\text{GeTeO}_6$  показана открытыми символами. Сплошной линией показан решеточный вклад в теплоемкость. На верхних вставках представлены температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость и магнитной энтропии, сплошными линиями показаны аппроксимации степенной функцией  $T^2$  [9-10].

Для того, чтобы определить магнитную энтропию в соединениях  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  был получен немагнитный аналог  $\text{Na}_2\text{GeTeO}_6$ . Температуры Дебая для указанных соединений были определены как:  $\Theta_D=470\text{K}$  (Li),  $\Theta_D=430\text{K}$  (Na) и для немагнитного аналога  $\Theta_D=420\text{K}$ . Применялась стандартная процедура скеллинга теплоемкости  $\text{Na}_2\text{GeTeO}_6$  для определения решеточного вклада в теплоемкость. Полученный после вычитания из общей теплоемкости решеточного вклада магнитный вклад в теплоемкость  $C_m$  показан на верхних вставках рисунка 12 для  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ . Анализ зависимости  $C_m(T)$  выявил ее пропорциональность  $T^2$ , что указывает на присутствие двумерных антиферромагнитных магнонов. Экспериментально определенное значение магнитной энтропии, полученное интегрированием функции  $C_m/T(T)$  составило  $8.8\text{ J/mol K}$  (Li) и  $10\text{ J/mol K}$  (Na). Эти величины близки к теоретическому значению  $\Delta S_m=R \ln(2S+1)=11.5\text{ J/mol K}$ . Видно, что ниже температуры Нееля выделяется менее 50% магнитной энтропии, что указывает на присутствие фрустрации в системе при высоких температурах.

Во всем исследованном диапазоне температур в спектрах ЭПР  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  наблюдается относительно широкая линия Лоренцева типа, по-видимому, отвечающая сигналу от ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Тщательный анализ показывает, что для корректного описания формы линии  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  необходимо использовать сумму двух Лоренцианов, что указывает на присутствие дополнительной малоинтенсивной резонансной моды, которая отвечает присутствию небольшого количества примесной фазы. В области низких температур для обоих образцов наблюдается деградация парамагнитного сигнала ЭПР, характерная при приближении к области магнитоупорядоченного состояния и открытия щели в спектре магнитных резонансных возбуждений.

Параметры обработки ЭПР спектров  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  представлены на рис. 13. Хорошо видно, что данные ЭПР удовлетворительно согласуются с данными по статической магнитной восприимчивости. Во всем интервале исследованных температур в спектрах ЭПР при понижении температуры линия заметно уширяется, а эффективный  $g$ -фактор отклоняется от постоянного значения ниже  $\sim 150\text{ K}$  (Na) и  $\sim 175\text{ K}$  (Li), свидетельствуя об очень протяженной области корреляций ближнего порядка, что типично для низкоразмерных и фрустрированных систем.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР  $\Delta B$  удовлетворительно описывается в рамках модели критического уширения из-за уменьшения спиновых флуктуаций при приближении к критической температуре. Значения критической экспоненты  $\beta$  для обоих образцов близко единице, что в три раза превышает значение  $1/3$ ,

характерное для 3D Гейзенберговских антиферромагнетиков. Такое увеличение степени указывает на двумерный характер обменных корреляций в исследуемом семействе образцов. Параметры обработки ЭПР спектров для образцов  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Li, Na$ ) приведены в таблице 4.

ЭПР спектры теллуриатов серебра и талия исследовались при температурах вблизи комнатной. В спектрах присутствует относительно широкая анизотропная линия. Теоретическая аппроксимация спектров одиночной функцией Лоренца позволила определить среднее значение  $g$ -фактора как  $g_{Ag}=1.97\pm 0.01$  и  $g_{Tl}=1.96\pm 0.01$ . Указанные значения типичны для ионов  $Mn^{4+}$  в октаэдрическом окружении.

Таблица 4. Параметры образцов, полученные из аппроксимации температурной зависимости ширины линии ЭПР в рамках теории критического уширения ширины линии.

Образец	$B_{lim}$	$T^{ESR_N}$	$\beta$
$Li_2MnTeO_6$	90 мТ	$11 \pm 2$ К	$0.90 \pm 0.5$
$Na_2MnTeO_6$	78 мТ	$7.5 \pm 2$ К	$0.85 \pm 0.5$

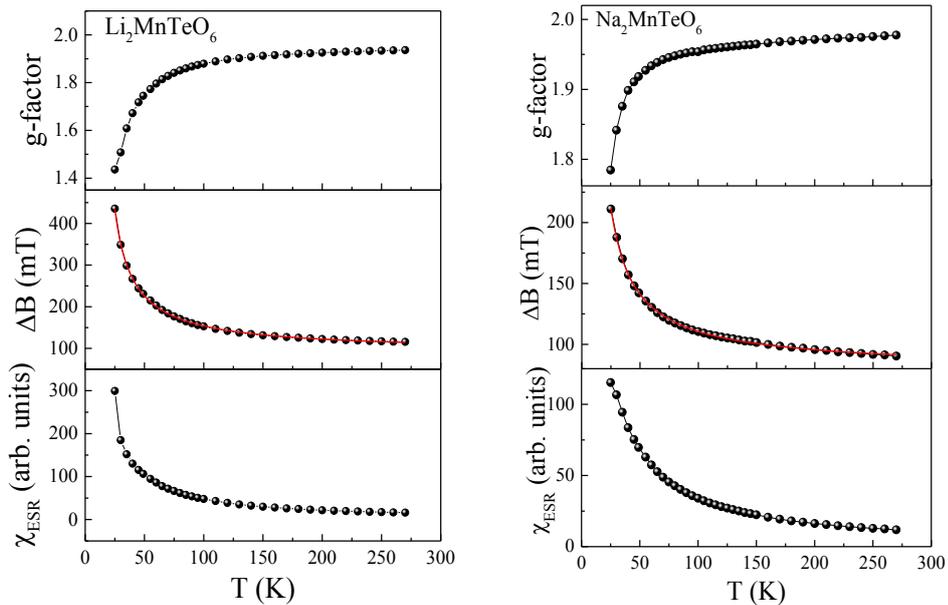


Рис. 13. Температурные зависимости эффективного  $g$ -фактора, ширины линии  $\Delta B$  и интегральной интенсивности ЭПР  $\chi_{ESR}$  для  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$ . Сплошные красные линии отвечают аппроксимации зависимости  $\Delta B(T)$  в рамках теории критического уширения Кавасаки-Мори-Хубера.

Оценка интегралов обменного магнитного взаимодействия из первых принципов была выполнена для  $A_2MnTeO_6$ , где  $A=Li, Na$ . В слое магнитные центры формируют треугольную решетку, благодаря обменным магнитным взаимодействиям  $J_1$ . Обменное магнитное взаимодействие между слоями идет по пути  $J_2$ , который так же формирует

треугольные мотивы в комбинации с обменом  $J_1$ . Для  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  было показано, что главное обменное магнитное взаимодействие соответствует антиферромагнитному  $J_1$  в слое, который варьируется от 7.85 до 3.41К при вариации энергии Хаббарда от 2 до 4 эВ. Обменное магнитное взаимодействие между слоями  $J_2$  было маленьким и варьировалось от 0.15 до -0.34К, что отвечает антиферро- и ферромагнитному знаку обмена. Полученные значения  $J_1$  и  $J_2$  хорошо согласуются со 120-градусной антиферромагнитной неколлинеарной структурой в плоскости, которая была установлена по данным нейтронной дифракции с волновым вектором  $\mathbf{k}=(1/3,1/3,0)$  и показана на вставке к левой панели рисунка 14. Модель расположения магнитных моментов и магнитная фазовая диаграмма, полученная из данных термодинамической характеристики приведены на левой панели рисунка 14 [9]. В пределах одного треугольника магнитные моменты смотрят «внутри» или «наружу».

Для  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  было показано, что главное магнитное обменное взаимодействие в слое  $J_1$  является антиферромагнитным и варьируется от 9.74 до 4.10К при вариации энергии Хаббарда от 2 до 4 эВ. Антиферромагнитное обменное взаимодействие между слоями  $J_2$  варьировалось в интервале от 0.30 до 0.12К. Магнитная структура, определенная методом нейтронной дифракции соответствовала соизмеримому 120-градусному спиновому геликоиду с волновым вектором  $\mathbf{k}=(1/3,1/3,1/3)$ . В пределах каждого треугольника в плоскости магнитные моменты направлены от центра. При переходе от одной плоскости к следующей происходит поворот магнитной структуры на 120 градусов [10]. Модель расположения магнитных моментов и магнитная фазовая диаграмма, полученная из данных термодинамической характеристики приведены на правой панели рисунка 14 [9].

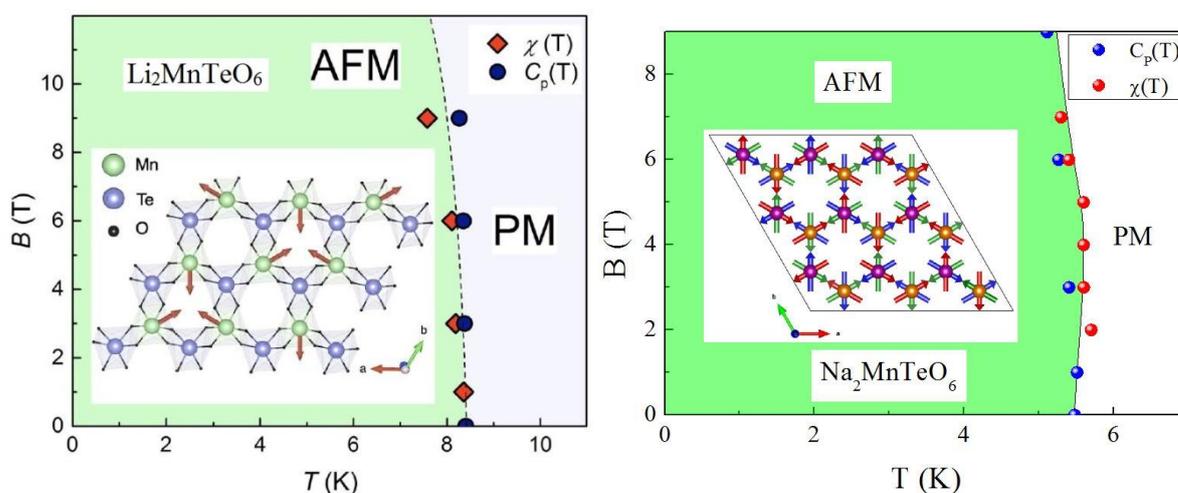


Рис. 14. Магнитные фазовые диаграммы для  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ . На вставках показаны модели магнитных структур [9, 10].

Магнитная структура  $A_2MnTeO_6$  ( $A=Ag, Tl$ ) методом нейтронной дифракции исследовалась в работе [11]. Было показано, что в  $Ag_2MnTeO_6$  при  $T < T_N$  формируется антиферромагнитная структура с волновым вектором  $\mathbf{k}=(1/3,1/3,1/3)$  как в  $Na_2MnTeO_6$ . В целом, более низкая температура Нееля в теллурате серебра указывает на ослабление обменных магнитных взаимодействий  $J_1$  и  $J_2$  из-за большего радиуса иона  $Ag^+$  по сравнению с  $Na^+$ , что приводило к увеличению расстояния между магнитными центрами  $Mn^{4+}$  в слое и между слоями. Образец  $Tl_2MnTeO_6$  не обнаруживал появления новых магнитных рефлексов, что согласуется с данными термодинамической характеристики. Заметно высокая температура Нееля для таллиевого образца в ряду  $A_2MnTeO_6$  может быть связана с нестехиометрией образца и избытком ионов марганца по сравнению с ионами теллура.

## Основные результаты

В настоящей работе установлено квантовое основное состояние и определены параметры магнитной подсистемы в двумерных треугольных решетках при вариации спина в теллуратах и антимонатах переходных металлов.

1) Установлено формирование магнитоупорядоченного состояния ниже  $T_N=8K$  и построена магнитная фазовая диаграмма в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  в измерениях теплоёмкости и намагниченности. Из полевых зависимостей намагниченности определено значение главного антиферромагнитного взаимодействия в системе как  $J=0.8K$  и величина одноионной магнитной анизотропии как  $B_A=0.03T$ . В спектрах электронного парамагнитного резонанса обнаружена одиночная обменно-суженная линия поглощения, которая существенно уширяется при понижении температуры с эффективным g-фактором при  $T = 300 K$   $g = 1.993 \pm 0.005$ . Анализ уширения линии ЭПР в рамках теории Кавасаки-Мори-Хубера позволил определить критическую экспоненту как  $\beta = 0.5$ , что характерно для магнитных систем с размерностью между 2D и 3D.

2) В комбинации экспериментальных данных и теоретических расчетов из первых принципов в некиральной модификации  $MnSb_2O_6$  предложена модель магнитоупорядоченного состояния, сформированного доминирующими межслоевыми обманами. Антиферромагнитное взаимодействие в слое зафрустрировано и ослаблено из-за треугольной топологии. Проведен сравнительный анализ киральной и некиральной модификаций  $MnSb_2O_6$ .

3) В измерениях теплоемкости и намагниченности антимонатов переходных металлов установлено формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния в  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  при температурах 11 и 20К. В  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  отсутствие дальнего магнитного порядка наблюдалось вплоть до 1.5К. В ЭПР спектрах  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  при  $T=300\text{K}$  наблюдается одиночная обменно-суженная линия поглощения, соответствующая g-факторам  $g_{\text{Co}}=2.3$  и  $g_{\text{Ni}}=2.2$ . В ЭПР спектрах  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  обнаружена линия, соответствующая g-фактору  $g_{\text{Cu}}=2.2$ , интенсивность которой возрастает с понижением температуры.

4) Температуры антиферромагнитного упорядочения 11К и 20К в  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  и  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ , пропорциональные величине магнитного момента, находятся в хорошем согласии с предположением  $J_{\text{eff}}=1/2$  для  $\text{Co}^{2+}$  и  $S=1$  для  $\text{Ni}^{2+}$ . Отсутствие дальнего магнитного порядка в  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  связывается с ослаблением межслоевого обмена из-за преимущественного расположения единственной магнитоактивной орбитали катиона  $\text{Cu}^{2+}$   $dx^2-y^2$  в магнитоактивной плоскости.

5) В теллуриатах  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  установлено формирование магнитоупорядоченного состояния ниже 8.5 и 5.5К и построены магнитные фазовые диаграммы в измерениях теплоёмкости и намагниченности. Из полевых зависимостей намагниченности определено значение главного антиферромагнитного взаимодействия в системе как  $J_{\text{Li}}=4\text{K}$  и  $J_{\text{Na}}=2.6\text{K}$ . В спектрах электронного парамагнитного резонанса  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  обнаружены одиночная и две линии от матрицы и примеси. Величина g-фактора при  $T = 300 \text{ K}$  определена как  $g = 1.97 \pm 0.01$ . Анализ уширения линии ЭПР в рамках теории Кавасаки-Мори-Хубера позволил определить критические экспоненты как  $\beta_{\text{Li}} = 0.90$  и  $\beta_{\text{Na}} = 0.85$ , что характерно для магнитных систем с размерностью близкой к 3D.

6) В комбинации экспериментальных данных и теоретических расчетов из первых принципов в  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  предложена модель 120-градусного антиферромагнитно-упорядоченного состояния в плоскости, сформированного доминирующим обменным магнитным взаимодействием в плоскости и слабым межслоевым обменом.

7) В теллуриатах  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$  установлено формирование магнитоупорядоченного состояния ниже 2.6 и 10.2К в измерениях теплоёмкости и намагниченности. В спектрах электронного парамагнитного резонанса  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$  обнаружены одиночная линия. Величина g-фактора при температурах вблизи комнатной определена как  $g_{\text{Ag}} = 1.97 \pm 0.01$  и  $g_{\text{Tl}} = 1.96 \pm 0.01$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРАЦИИ

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ и восьми тезисах конференций.

- A1. Kurbakov A.I., Susloparova A.E., Pomjakushin V.Y., Skourski Y., Vavilova E.L., Vasilchikova T.M., Raganyan G.V., Vasiliev A.N. Commensurate helicoidal order in the triangular layered magnet  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  // *Physical Review B*. – 2022. – V. 105. – №. 6. – P. 064416. *IF = 1.345 (SJR)*. *Объем: 0.6 н.л. Вклад автора: 0.3. DOI: 10.1103/PhysRevB.105.064416*
- A2. Zvereva E.A., Raganyan G.V., Vasilchikova T.M., Nalbandyan V.B., Gafurov D.A., Vavilova E.L., Zakharov K.V., Koo H.J., Pomjakushin V.Yu., Susloparova A.E., Kurbakov A.I., Vasiliev A.N., Whangbo M.H. Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  // *Physical Review B*. – 2020. – V. 102. – №. 9. – P. 094433. *IF = 1.345 (SJR)*. *Объем: 0.8 н.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.094433*
- A3. Nalbandyan V.B., Shukaev I.L., Raganyan G.V., Svyazhin A., Vasiliev A.N., Zvereva E.A. Preparation, crystal chemistry, and hidden magnetic order in the family of trigonal layered tellurates  $\text{A}_2\text{Mn}(4+)\text{TeO}_6$  (A= Li, Na, Ag, or Tl) // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58. – №. 9. – P. 5524-5532. *IF = 0.928 (SJR)*. *Объем: 0.6 н.л. Вклад автора: 0.4. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03445*
- A4. Koo C., Werner J., Tzschoppe M., Abdel-Hafiez M., Biswas P.K., Sarkar R., Klauss H.H., Raganyan G.V., Ovchenkov E.A., Nikulin A.Y., Vasiliev A.N. Magnetism and the phase diagram of  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 22. – P. 224416. *IF = 1.345 (SJR)*. *Объем: 0.4 н.л. Вклад автора: 0.3. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.224416*
- A5. Nikulin A.Y., Zvereva E.A., Nalbandyan V.B., Shukaev I.L., Kurbakov A.I., Kuchugura M.D., Raganyan G.V., Popov Y.V., Ivanchenko V.D., Vasiliev A.N. Preparation and characterization of metastable trigonal layered  $\text{MSb}_2\text{O}_6$  phases (M= Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on  $\text{FeSb}_2\text{O}_6$  // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46. – №. 18. – P. 6059-6068. *IF = 0.697 (SJR)*. *Объем: 0.6 н.л. Вклад автора: 0.3. DOI: 10.1039/C6DT04859E*
- A6. Werner J., Koo C., Klingeler R., Vasiliev A.N., Ovchenkov Y.A., Polovkova A.S., Raganyan G.V., Zvereva E.A. Magnetic anisotropy and the phase diagram of chiral  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  // *Physical Review B*. – 2016. – V. 94. – №. 10. – P. 104408. *IF = 1.345 (SJR)*. *Объем: 0.4 н.л. Вклад автора: 0.3. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.104408*

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Rezende S.M., Azevedo A., Rodríguez-Suárez R.L. Introduction to antiferromagnetic magnons //Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – №. 15.
2. Barak J., Jaccarino V., Rezende S.M. The magnetic anisotropy of MnF<sub>2</sub> at 0 K //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. – V. 9. – №. 4. – P. 323-332.
3. Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points //Physics Letters A. – 1968. – V. 26. – №. 11. – P. 543.
4. Mori H., Kawasaki K. Antiferromagnetic resonance absorption //Progress of Theoretical Physics. – 1962. – V. 28. – №. 6. – P. 971-987.
5. Nalbandyan V.B., Zvereva E.A., Nikulin A.Y., Shukaev I.L., Whangbo M.H., Koo H.J., Abdel-Hafiez M., Chen X.J., Koo C., Vasiliev A.N., Klingeler R. New phase of MnSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – №. 4. – P. 1705-1711.
6. Nikulin A.Y., Zvereva E.A., Nalbandyan V.B., Shukaev I.L., Kurbakov A.I., Kuchugura M.D., Raganyan G.V., Popov Y.V., Ivanchenko V.D., Vasiliev A.N. Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> phases (M= Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> //Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – №. 18. – P. 6059-6068.
7. Das S., Voleti S., Saha-Dasgupta T., Paramakanti A. XY magnetism, Kitaev exchange, and long-range frustration in the  $J_{\text{eff}} = 1/2$  honeycomb cobaltates //Physical Review B. – 2021. – V. 104. – №. 13. – P. 134425.
8. Nalbandyan V.B., Shukaev I.L., Raganyan G.V., Svyazhin A., Vasiliev A.N., Zvereva E.A. Preparation, crystal chemistry, and hidden magnetic order in the family of trigonal layered tellurates A<sub>2</sub>Mn(4+)TeO<sub>6</sub> (A= Li, Na, Ag, or Tl) //Inorganic Chemistry. – 2019. – V. 58. – №. 9. – P. 5524-5532.
9. Nalbandyan V.B., Shukaev I.L., Raganyan G.V., Svyazhin A., Vasiliev A.N., Zvereva E.A. Preparation, crystal chemistry, and hidden magnetic order in the family of trigonal layered tellurates A<sub>2</sub>Mn(4+)TeO<sub>6</sub> (A= Li, Na, Ag, or Tl) //Inorganic Chemistry. – 2019. – V. 58. – №. 9. – P. 5524-5532.
10. Kurbakov A.I., Susloparova A.E., Pomjakushin V.Y., Skourski Y., Vavilova E.L., Vasilchikova T.M., Raganyan G.V., Vasiliev A.N. Commensurate helicoidal order in the triangular layered magnet Na<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> //Physical Review B. – 2022. – V. 105. – №. 6. – P. 064416.
11. Susloparova A.E., Kurbakov A.I. Neutron Diffraction Study of the Effect of Changes in the Crystal Structure of A<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> (A= Ag, Tl) on the Spin Configuration //Physics of Metals and Metallography. – 2022. – V. 123. – №. 7. – P. 662-667.