

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Бухтеев Кирилл Юрьевич

Квазидвумерные антиферромагнетики на базе Mn^{2+} ($S=5/2$)

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 *Еремина Рушана Михайловна* - доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории радиоскопии и диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского

Ховайло Владимир Васильевич - доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС»

Бердоносков Петр Сергеевич - кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится **«16» Мая 2024 г. в 17 часов 30 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, Конференц зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2916>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Двумерные магнитные системы уже давно вызывают интерес с точки зрения исследования их квантового основного состояния. На первом этапе Ф.У. Андерсон предположил, что квантовое основное состояние фрустрированной треугольной магнитной решетки будет описываться либо моделью кристалла на валентных связях, либо моделью резонансной валентной связи [1]. Считается, что двумерный изотропный Гейзинберговский магнетик не может испытать магнитного упорядочения при конечной температуре. Однако, учет слабых обменных взаимодействий, таких как анизотропия или обмен Дзялошинского-Мория, может приводить к магнитному упорядочению в двумерном слое при отличной от нуля температуре. Последние работы в области теллуридов и галидов переходных металлов в Ван-дер-Ваальсовых системах вызвали бум исследований в этой области. В связи с этим, фундаментальная проблема установления магнитного порядка в двумерных слоях с большим спином $S = 5/2$ играет ключевую роль в современной физике твердого тела и материаловедении.

Актуальность работы

В середине прошлого века был сделан целый ряд теоретических предсказаний квантового основного состояния и путей его достижения в двумерных объектах. Бум экспериментальных исследований в этой области начался с пионерских работ Ван-дер-Ваальсовых материалов типа графена. В первую очередь исследователей интересовали транспортные свойства и трансформация энергетического спектра при переходе от объемных к слоистым структурам. В последнее время, фокус сместился в область влияния низкоразмерности на магнитную подсистему, в связи с открытием ферромагнитного упорядочения при 30-40 К в бислое $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [2] и монослое CrI_3 [3].

Исследования монослоев Ван-дер-Ваальсовых материалов требует исключительных экспериментальных техник по созданию и исследованию таких материалов. В то же время, разрешение фундаментальных вопросов о квантовом основном состоянии двумерных магнетиков возможно в трехмерных объектах, где в силу особенностей структуры низкоразмерный магнитный каркас выделен промежуточными немагнитными группами, например, тетраэдрами SiO_4 , GeO_4 или октаэдрами TeO_6 , SbO_6 . Кристаллические пустоты между магнитными слоями также могут заполняться ионами щелочных или щелочноземельных металлов. Такие объекты демонстрируют широкий спектр низкоразмерных корреляций в парамагнитной области, которые сменяются, как правило, формированием магнитноупорядоченного состояния при низких температурах.

Недавно было показано, что тригональный антиферромагнетик MnSb_2O_6 обладает двумерной магнитной структурой с треугольным расположением магнитных центров, образованной октаэдрами MnO_6 , которые соединены между собой немагнитными октаэдрами SbO_6 . Его магнитная структура в основном состоянии несоизмерима и представляет собой вращающуюся циклоиду[4]. Такие структуры перспективны для поиска мультиферроэлектричества или взаимосвязанных магнитной и электрической подсистем. В настоящей работе исследована взаимосвязь свойств и структуры при замене группы SbO_6 на TeO_6 .

Материалы Li_2MXO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) в первую очередь исследовались на предмет проводимости по щелочному металлу. Известно о формировании антиферромагнитно упорядоченного состояния в интервале 14 – 20 К для систем $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [5]. В настоящей работе сделано замещение по позиции щелочного металла на ионы натрия и серебра, а также замена силикатных групп SiO_4 на германатные GeO_4 .

В работе впервые реализована комбинация богатых химических замещений в семействах квазидвумерных магнетиков на базе ионов Mn^{2+} со

спином $S = 5/2$, проведены исследования термодинамических и магнитных свойств.

Цель работы состояла в установлении квантового основного магнитного состояния и путей его достижения в низкоразмерных треугольных решетках на базе ионов Mn^{2+} со спином $S = 5/2$.

Поставленные задачи:

1. Установление квантового основного состояния в киральной и розиантной фазах $MnSnTeO_6$ ($P321$ и $P\bar{3}1m$) по измерениям магнитных и тепловых свойств.
2. Определение режима низкоразмерных корреляций для $MnSnTeO_6$ в парамагнитной области спектров электронного парамагнитного резонанса.
3. Установление квантового основного состояния в семействе соединений A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag; X = Si, Ge$) по измерениям магнитных и тепловых свойств.
4. Определение режима низкоразмерных корреляций для A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$) в парамагнитной области в исследованных спектрах электронного парамагнитного резонанса.

Научная новизна.

Диссертационная работа описывает установление квантового основного магнитного состояния и путей его достижения в низкоразмерных треугольных решетках на базе ионов Mn^{2+} со спином $S = 5/2$. Путем химических замещений в полиморфных модификациях $MnSnTeO_6$ и семействе A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$) варьируется расстояние между магнитными центрами внутри треугольников, укладка треугольников в слое и расстояние между двумерными слоями.

В работе установлено антиферромагнитное основное состояние киральной и розиантной фазы MnSnTeO_6 , определены границы его существования на магнитной фазовой диаграмме и исследована динамика низкоразмерных корреляций в парамагнитной области. Для киральной фазы экспериментальные данные также были дополнены первопринципными расчетами.

В семействе A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) установлены температуры формирования магнитно-упорядоченного состояния, определены границы его существования на магнитной фазовой диаграмме, установлен режим низкоразмерных корреляций в парамагнитной области. Экспериментальные данные также были дополнены первопринципными расчетами. В $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ установлен режим корреляций низкоразмерной магнитной подсистемы.

Теоретическая и практическая значимость работы

В настоящей работе исследовались квазидвумерные треугольные антиферромагнетики на базе ионов Mn^{2+} . Такие системы в основном состоянии, зачастую, демонстрируют 120 градусную магнитную подрешетку. Эта фаза в системах с большим спином может быть несоизмеримой или соседствовать с несоизмеримыми коллинеарными/неколлинеарными структурами, в которых могут реализовываться мультитефферроэлектрические эффекты.

Работа выполнялась при финансировании Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-02-00326) и Российского научного фонда (грант 22-43-02020). Результаты настоящей работы могут быть интересны для научных исследований, проводимых в ИОФАН, ИФП РАН, ИФТТ РАН, МИИТ, МИРЭА, МИЭТ, МФТИ, ФИАЕ и др.

Степень достоверности результатов, подтверждена их воспроизводимостью на различных образцах и различных сертифицированных приборах. Эксперименты проводились в строгом соответствии с принципами научного метода и при соблюдении всех необходимых норм и стандартов. Полученные данные были внимательно проанализированы и сопоставлены с результатами теоретических расчетов, что позволило подтвердить их достоверность и точность. Научные выводы, полученные в ходе данного исследования, были представлены научному сообществу через публикацию в рецензируемых зарубежных изданиях, включая те, которые принадлежат к первому квартилю.

Положения, выносимые на защиту:

1. Киральная и розиантная модификации MnSnTeO_6 ($P321$ и $P\bar{3}1m$) демонстрируют антиферромагнитное упорядочение ниже температуры Нееля $T_N^c = 9.9$ К и $T_N^r = 9.8$ К. У обоих полиморфов MnSnTeO_6 присутствуют двумерные магнитные корреляции при $T > T_N$.
2. В семействе соединений $A_2\text{MnXO}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$, $X = \text{Si}, \text{Ge}$) антиферромагнитное состояние формируется ниже T_N , равного 10.1 К для $\text{Li}(\text{Si})$, 24.2 К для $\text{Na}(\text{Si})$, а также 8.1 К для $\text{Li}(\text{Ge})$ и 4.0 К для $\text{Na}(\text{Ge})$, соответственно. При $T > T_N$ в семействе присутствует квазидвумерный характер магнетизма.
3. В силикате серебра марганца $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ отсутствует дальний магнитный до 2 К. В соединении присутствует квазидвумерный характер магнитных корреляций при $T > T_N$.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены на конференциях. В частности, были сделаны три доклада в рамках Международного молодежного научного форума «Ломоносов» (Москва, Россия, в период с 2018 по 2020 годы), а также один доклад на мероприятии «International Conference on Magnetism and Magnetic Materials» (Будапешт, Венгрия, 2018 год).

Публикации. В рамках темы диссертации были опубликованы три статьи в зарубежных научных журналах, включенных в список ВАК и Scopus первого квартиля, а также четыре тезиса докладов.

Автор внес существенный вклад в проведение экспериментов, включая измерения статической и динамической магнитной восприимчивости квазидвумерных магнетиков на основе ионов Mn^{2+} , теплоемкости, анализа спектров электронного парамагнитного резонанса, а также в обработку экспериментальных данных и их сопоставление с результатами первопринципных расчетов. В рамках сотрудничества с научными руководителями были поставлены задачи исследования, спланированы эксперименты, произведено обсуждение полученных результатов, их научная интерпретация и подготовка к публикации.

Структура и объем диссертации. В состав диссертации входят введение, четыре главы, заключение и список литературы, включающий в себя 71 источник. Общий объем работы составляет 101 страница, на которых размещены 65 рисунков, 14 таблиц и 22 формулы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность выбранной темы, выделены цели и задачи исследования, проанализирована научная новизна и базовые принципы, на которых основывается исследование.

В первой главе представлен обзор исследований, посвященных изучению низкоразмерных магнитных систем с треугольными мотивами в расположении магнитных катионов. Обсуждаются исследования их основных термодинамических свойств и магнитных фазовых диаграмм. Также рассматриваются актуальные теоретические подходы, описывающие формирование фундаментальных квантовых состояний в исследуемых материалах.

Во второй главе были использованы следующие экспериментальные методы: исследование теплоемкости проводилось релаксационным методом с использованием системы для измерения физических свойств (модель PPMS-9T от Quantum Design). Измерение магнитных свойств низкоразмерных металлоксидных соединений осуществлялось с помощью опции «вибрационный магнетометр» (модель VSM) в системе для измерения физических свойств (PPMS-9T от Quantum Design). Спектры электронного парамагнитного резонанса измерялись на установке с криогенной системой температурного регулирования, работающей в диапазоне от 6 до 273 К. Сигналы ЭПР регистрировались с помощью портативного ЭПР-спектрометра (модель CMS 8400 производства ADANI) при постоянной частоте $\sim 9,5$ ГГц.

Третья глава посвящена изучению магнитных свойств и установлению основного квантового состояния киральной ($P321$) и розеитной ($P\bar{3}1m$) модификаций $MnSnTeO_6$. Обе модификации обладают слоистой структурой, состоящей из магнитных слоев с ионами Mn^{2+} и немагнитных слоев. В киральной модификации магнитные слои формируют

тримеры Mn, связанные с октаэдрами Te, в то время как немагнитные слои содержат Sn и Te с недостроенным сотообразным порядком. (рис. 1 верхняя панель). В розианитной модификации со структурой $P\bar{3}1m$ (рис. 1, нижняя панель) катионы олова уходят из магнитно-активных слоев, образуя "пчелиные соты".

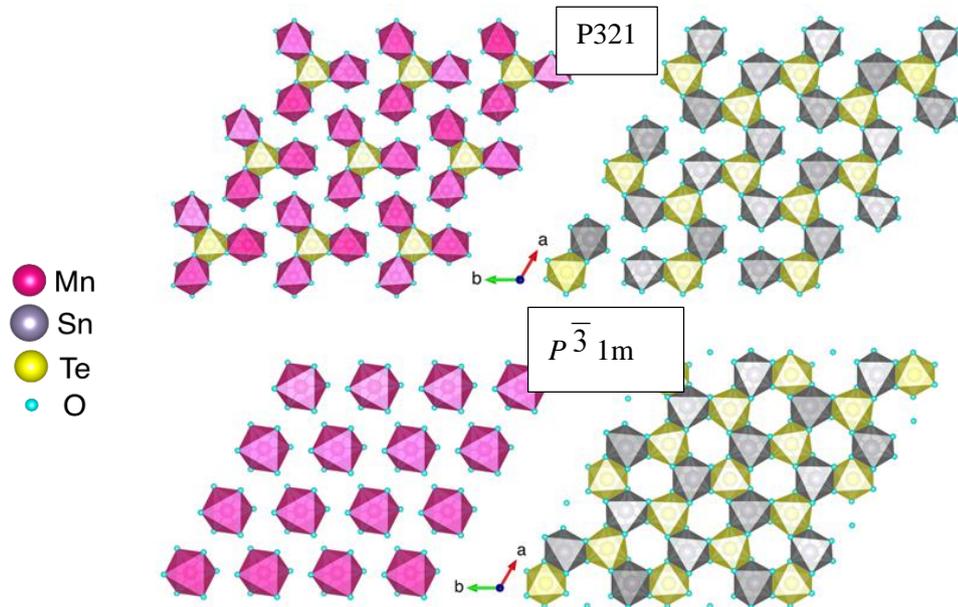


Рис.1. Проекция кристаллической структуры киральной модификации (верхняя панель) и розианитной модификации (нижняя панель) в плоскости ab в $MnSnTeO_6$. Слева показаны магнитоактивные слои, справа немагнитные. Октаэдры MnO_6 , SnO_6 и TeO_6 показаны розовым, серым и желтым цветом, соответственно [A1,A2].

Это приводит к образованию строго двумерной слоистой структуры, где слои изолированных октаэдров марганца MnO_6 чередуются с немагнитными слоями, составленными из связанных октаэдров SnO_6 и TeO_6 .

В обеих модификациях $MnSnTeO_6$, магнитная восприимчивость показывает схожее поведение во всех изученных температурных диапазонах при охлаждении в магнитном поле (FC) и без него (ZFC), подтверждая таким образом высокое качество образцов (см. рис. 3.3). Наблюдается резкий пик в зависимости магнитной восприимчивости от температуры ($\chi(T)$) в условиях слабого магнитного поля, что указывает на формирование дальнего

антиферромагнитного упорядочения при более низких температурах. Температура Нееля, определяемая максимумом в зависимости $\chi(T)$, оценивается в ~ 10.5 К и ~ 9.8 К при магнитном поле $B = 0.1$ Т для киральной P321 и розианитной $P\bar{3}1m$ фаз, соответственно.

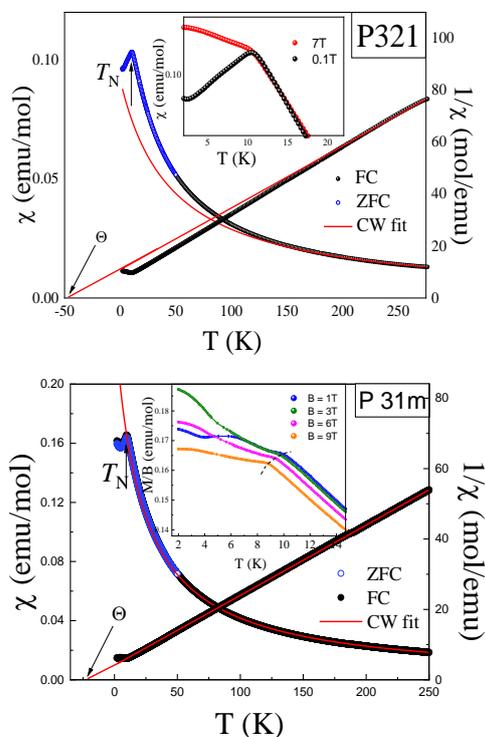


Рис.2. Магнитная восприимчивость двух фаз $MnSnTeO_6$ P321 и $P\bar{3}1m$, измеренная в поле $B=0.1$ Т при охлаждении в поле (FC) заполненными символами и без поля (ZFC) открытыми символами. К правой оси относятся температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$. На вставках приведены зависимости $\chi(T)$ при низких температурах. Сплошными красными линиями показана обработка по закону Кюри-Вейсса.[A1,A2]

В обеих фазах на изотермах намагниченности $M(B)$ при $T = 2$ К наблюдается спин-флоп переход в поле $B_{SF} \sim 0.87$ Тл для фазы P321 и $B_{SF} \sim 1.16$ Тл для фазы $P\bar{3}1m$ типа розианита. Для киральной фазы $MnSnTeO_6$ (P321) полевая зависимость намагниченности была дополнена исследованием в импульсных полях (рис. 3).

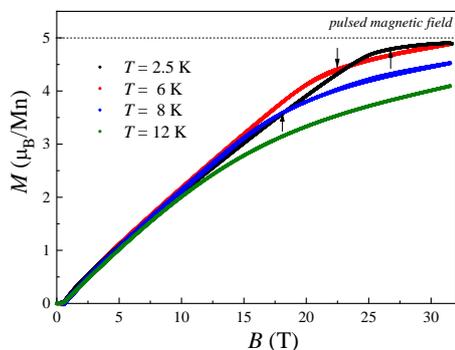


Рис. 3 Полевые зависимости намагниченности $M(B)$ кирального магнетика $MnSnTeO_6$ в импульсных полях при вариации температуры. Стрелками показаны поля насыщения[A2].

Намагниченность выходит на плато в поле: $B_{sat} \sim 26$ Тл при $T = 2.5$ К, а момент насыщения близок к теоретически ожидаемому $M_{sat} = ngS\mu_B = 5.0 \mu_B$ для высокоспинового иона марганца Mn^{2+} ($S = 5/2$). Полученное значение поля

насыщения в рамках теории среднего поля соответствует обменному полю $V_{\text{sat}} \approx V_E$, которое связано с интегралом обменного магнитного взаимодействия, как $g\mu_B V_E = 2zJS$, где z – число ближайших соседей[6]. Для киральной структуры $z = 4$, что позволяет оценить главное обменное магнитное взаимодействие $J = 7$ К. Поле анизотропии можно оценить из поля спин флота, через выражение $V_{\text{sflor}} = (2V_E V_A)^{1/2}$, как $V_A = 0.02$ Т[7]. Это значение отвечает одноионной анизотропии катиона Mn^{2+} [8-9].

Теплоемкость полиморфных модификаций MnSnTeO_6 в нулевом магнитном поле содержит аномалии λ - типа при температурах Нееля $T_N = 9.9$ К(P321) и 8.9 К(P31m). Разница в значениях T_{max} , полученных из температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и $C_p(T)$ типична для низкоразмерных магнетиков. Магнитная энтропия, выделившаяся ниже температуры Нееля, составляет $\Delta S_{\text{magn}} \approx 10.6$ J/mol К для P321 и 11.5 J/mol К для P31m, что существенно ниже полного уровня магнитной энтропии $\Delta S_{\text{magn}} = R \ln(2S+1) = 14.9$ J/(mol К), ожидаемой для системы с Mn^{2+} ($S=5/2$). Это указывает на заметную роль магнитных корреляций ближнего порядка при температурах существенно выше T_N и характерно для низкоразмерных и фрустрированных систем.

Параметры спектров ЭПР для киральной и розиантной модификаций MnSnTeO_6 показаны на рисунке 4. Спектральные линии для обоих образцов начинают значительно уширяться при температуре ниже ~ 150 К. Эффективный g -фактор практически не изменяется с температурой, показывая лишь незначительное смещение резонансного поля при низких температурах для обеих модификаций. Интегральная интенсивность согласуется со статической магнитной восприимчивостью.

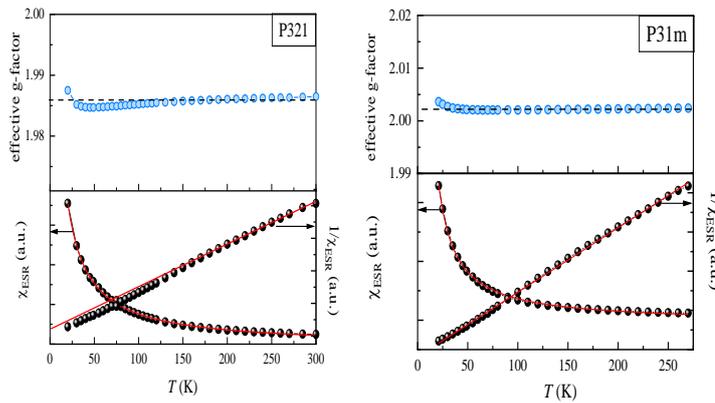


Рис.4 Температурные зависимости параметров ЭПР спектров $MnSnTeO_6$: эффективного g -фактора (верхняя панель) и интегральной интенсивности линии поглощения (нижняя панель) для фазы $P321$ слева и $P\bar{3}1m$ справа соответственно [A1,A2].

Эспериментальные результаты наиболее точно соответствуют модели Кавасаки-Мори-Хубера[10-12] (см. рис. 5) в широком диапазоне температур, $\Delta T \gg T_N$. Полученные нами экспериментальные значения $\beta \sim 1$ для треугольного магнетика $P321$ и $\beta \sim 1.1$ для структуры типа розаита $P\bar{3}1m$ свидетельствует о низкоразмерном (2D) характере спиновой динамики в образцах.

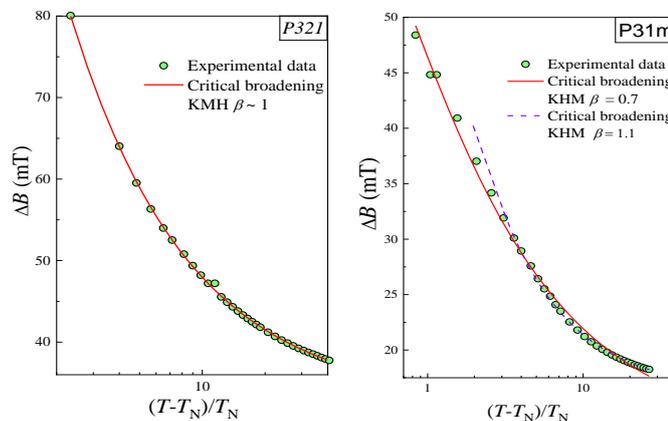


Рис. 5. Температурные зависимости ширины линии поглощения ЭПР для двух фаз $MnSnTeO_6$ (слева $P321$, справа $P\bar{3}1m$): символы – экспериментальные данные, сплошная и пунктирная линии – аппроксимации в рамках теорий критического уширения и БКТ, как указано в тексте. [A1, A2]

На основе данных термодинамических исследований была составлена магнитная фазовая диаграмма для киральной структуры $P321$ $MnSnTeO_6$ (см. рис. 6). При температуре около 10 К в отсутствие магнитного поля

наблюдается переход из парамагнитной фазы в антиферромагнитную. С увеличением магнитного поля, фазовая граница, отражающая этот переход, незначительно сдвигается в направлении более низких температур. Также было обнаружено, что при внешнем магнитном поле около 0.9 Тл и температуре 2 К происходит спин-флоп переход. Магнитное поле насыщения достигается при 26 Тл и температуре 2.5 К. Основное квантовое состояние является антиферромагнитным, и, согласно теоретическим расчетам и данным нейтронных исследований, система упорядочивается в несоизмеримую киральную магнитную структуру.

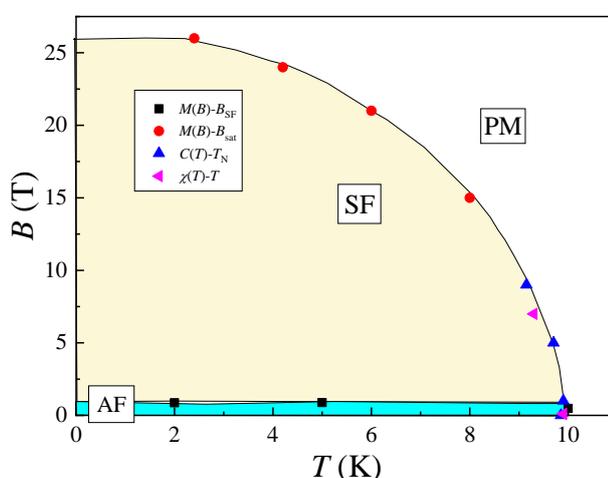


Рис. 6 Магнитная фазовая диаграмма для фазы $MnSnTeO_6P321$. Области PM, AF и SF отвечают парамагнитной, антиферромагнитной и спин-флоп фазам [A2].

Результаты расчетов интегралов обменных магнитных взаимодействий главное обменное магнитное взаимодействие проходит по диагонали между слоями и составляет $J_3 = 7$ К, что хорошо согласуется с данными магнитной.

В четвертой главе описаны исследования термодинамических и резонансных свойств семейства соединений A_2MnXO_4 (A = Li, Na, Ag; X = Si, Ge).

Кристаллическая структура силиката Li_2MnSiO_4 является моноклинной и относится к пространственной группе P21/n. Данная структура имеет слоистую, квазидвумерную структуру, где катионы окружены тетраэдрическими атомами кислорода. Ионы марганца расположены в

отдельных тетраэдрах, что способствует преобладанию обменных взаимодействий и слабому суперсуперобмену между литием, кремнием и марганцем по цепочке Mn – O – X – O – Mn (где X = Li, Si). Здесь магнитная подсистема основана на треугольной геометрии, и с учетом антиферромагнитного взаимодействия между ионами марганца Mn – O – X – O – Mn возможны фрустрации в магнитной подсистеме (см. рисунок 7).

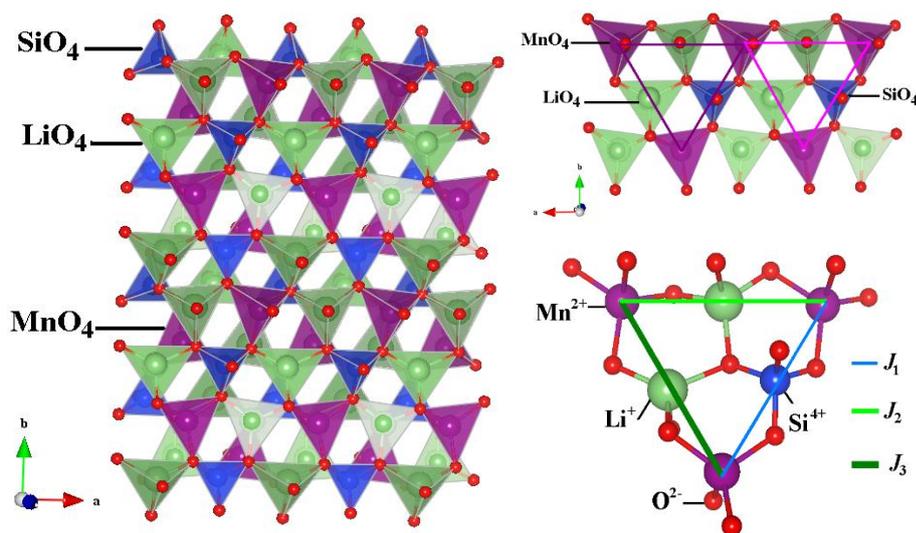


Рис. 7 Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($P21/n$) представлена в плоскости ab , где тетраэдры, расположенные вокруг ионов кремния, марганца и лития, обозначены синим, фиолетовым и зеленым цветами, а ионы кислорода - маленькими красными сферами. В верхней части справа показана треугольная магнитная система с ионами марганца в тетраэдрическом окружении кислорода. На нижней панели справа представлены три обменных интеграла, соответствующие различным суперсуперобменам с участием катионов лития и кремния в цепочке Mn – O – X – O – Mn (где X = Li, Si). [A3].

На рисунке 8 показано сравнение кристаллических структур: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ - пространственная группа $P12_1/n1$ (a), $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ - пространственная группа $Pmn2_1$ (b) и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ - пространственная группа $P1n1$ (c). Три типа структур на рис. 8 существенно различны, они имеют несколько общих черт:

- 1) Все катионы находятся в тетраэдрическом кислородном окружении;
- 2) Соединения $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ имеют моноклинную трехмерную структуру с треугольными мотивами в расположении ионов Mn^{2+} в гафрированном слое.

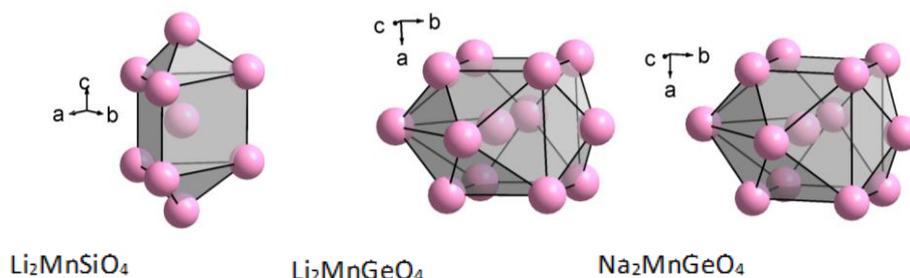


Рис. 8 Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($P12_1/n1$) (a), $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (b) и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (c). На данных панелях показана упаковка ионов Mn с его ближайшими соседними ионами Mn [A3].

Магнитная восприимчивость $\chi=M/B$ демонстрирует пик при температурах ~ 12 К, ~ 4.5 К, ~ 9.6 К и ~ 3.07 К у образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$, соответственно. На рисунке 9 приведена репрезентативная зависимость $\chi(T)$ для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

Изотермы намагниченности $M(B)$ в магнитных полях до 5 Тл для антиферромагнетиков $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ при различных температурах демонстрируют явное изменение кривизны с ростом поля, свидетельствующее о наличии индуцированного магнитным полем спин-переориентационного перехода (скорее всего типа спин-флопа) для всех указанных соединений. При $T = 2$ К критическое значение поля спин-флопа составило $B_{\text{SF}} \sim 1.6$ Т для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, ~ 2.2 Т для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и ~ 1.8 Т для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$, и ~ 1.6 Т для $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$, соответственно.

На правой панели рисунка 9 приведено исследование намагниченности в импульсных магнитных полях для образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. На графике производной намагниченности по полю мы видим две аномалии, первая из них наблюдается в поле примерно 2.2 Тл, что хорошо соответствует данным по измерению намагниченности в статических магнитных полях и отвечает полю спин-флопа. Вторая аномалия достигается в поле 25.7 Тл, где магнитный момент достигает насыщения. Полученное значение момента насыщения составляет $4.7 \mu_B/f.u.$, что несколько ниже теоретического значения $M_{\text{sat}} = \text{ngS} \mu_B = 5 \mu_B$. Это может быть связано с близостью температуры $T = 2$ К, при которой проводилось измерение $M(B)$, к температуре магнитного

упорядочения $T_N = 10$ К. Оценка интеграла обменного взаимодействия может быть сделана по формуле $g\mu_B B_E = 2zJS$, где g фактор Mn^{2+} равен $g = 2$, μ_B – магнетон Бора, поле обмена приблизительно равняется полю насыщения $B_E \approx B_{sat} = 25.7$ Т, число соседей, связанных самым сильным обменом $z=2$, как будет показано в теоретических расчетах ниже. Интеграл антиферромагнитных обменных взаимодействий составил $J \approx 3.5$ К.

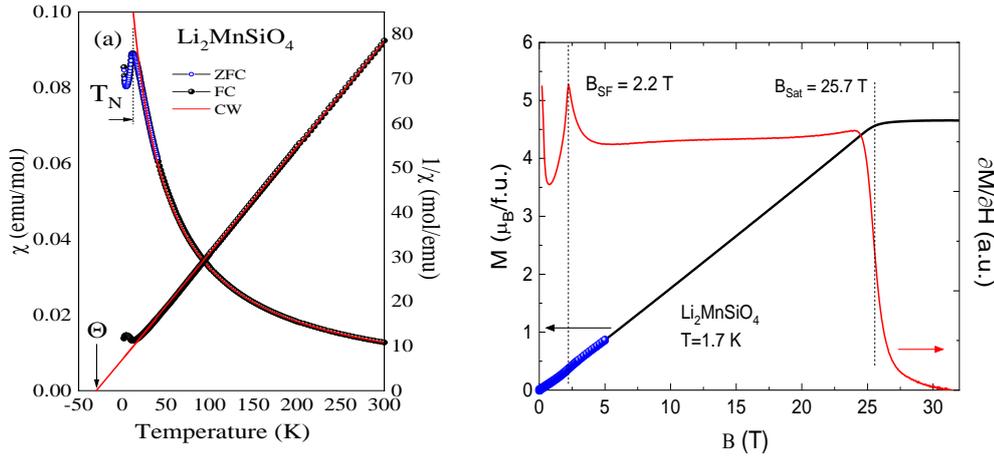


Рис. 9. Магнитная восприимчивость (слева) и полевые зависимости намагниченности и ее производной (справа) для Li_2MnXO_4 . Сплошные красные линии слева представляют аппроксимацию, выполненную в соответствии с законом Кюри-Вейсса. Вертикальные пунктирные линии справа показывают поля спин-флопа и спин-флипа [A3].

Для образца с Ag_2MnSiO_4 наблюдается характерный для парамагнетиков Кюри-Вейссовский рост магнитной восприимчивости с уменьшением температуры, как показано на левой панели рисунка 10. Дальний магнитный порядок не устанавливается вплоть до 1.8 К. Намагниченность Ag_2MnSiO_4 демонстрирует характерную S-образную форму, как показано на правой панели рисунка 10. Поведение намагниченности хорошо описывается модифицированной функцией Бриллюэна, которая учитывает поправку на антиферромагнитные корреляции ближнего порядка Θ^* :

$$M = N_A g \mu_B B S B_S \left(\frac{g \mu_B B S}{k_B (T + \Theta^*)} \right) + \chi_0 \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, g – эффективный g -фактор, полученный из исследований ЭПР, μ_B – магнетон Бора, χ_0 – температурно-независимый вклад.

Данные подтверждают отсутствие дальнего магнитного порядка, но предполагают заметные антиферромагнитные корреляции при $T = 2$ К. Это хорошо согласуется с отрицательным значением температуры Вейсса $\Theta = -9$ К.

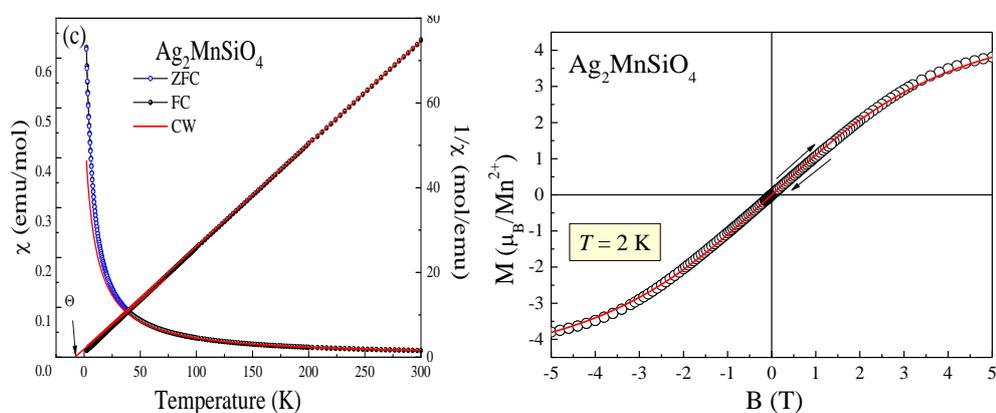


Рис. 10. Полевые зависимости намагниченности при температуре $T = 2$ К для $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$: круглые символы - экспериментальные данные. [A3]

В отличие от кривых намагничивания, полученных для упорядоченных образцов, данные для образца с серебром не показывают каких-либо признаков спин-флоп переходов.

Основные параметры, полученные из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса показаны в таблице 1.

Параметры ЭПР спектров для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ представлены на рис. 11. Хорошо видно, что при температурах ниже ~ 100 К линия значительно уширяется и достигает максимума вблизи T_N . Эффективный g-фактор остается практически неизменным с температурой до 50 К и составляет в среднем $g \approx 2$. Однако при $T < 50$ К значение g-фактора начинает отклоняться от высокотемпературного, что соответствует повышению корреляций ближайшего порядка вблизи температуры магнитного упорядочения.

Сходным образом ведут себя параметры ЭПР спектров всех образцов семейства A_2MnXO_4 ($A = \text{Li}, \text{Na}, X = \text{Si}, \text{Ge}$). В соединении $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ никаких

аномалий на температурной зависимости ширины линии и интегральной интенсивности не наблюдается.

Таблица 1. Основные параметры магнитной подсистемы семейства A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$).

	T_N [K]	χ_0 [emu/mol]	Θ [K]	C [mol/e mu K]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{theor} [μ_B]	g	$f = \Theta/T_N$
Li_2MnSiO_4	10.1	-6.5×10^{-5}	-30	4.17	5.78	5.92	1.99	3
Na_2MnSiO_4	4.2	-7.7×10^{-5}	-27	3.88	5.58	5.92	1.99	6.4
Ag_2MnSiO_4	<1.8	-12×10^{-5}	-9	4.17	5.78	5.95	2.01	>5
Li_2MnGeO_4	8.1	-7.1×10^{-5}	-27	4.34	5.89	5.92	1.99	3.5
Na_2MnGeO_4	4.0	-8.3×10^{-5}	-27	4.22	5.81	5.92	1.99	6.8

Пример разложения спектра показан на вставке к рисунку 11 для Li_2MnSiO_4 . Хорошо видно, что основной вклад в поглощение вносит резонансная мода – линия L_1 (показанная синим цветом), а линия L_2 намного менее интенсивна и, скорее всего, отвечает присутствию небольшого количества примесной фазы. В рамках теории Кавасаки-Мори-Хуббера, были оценены критические экспоненты изменения ширины линии. Для всех исследованных образцов параметр β несколько выше значения 0.33, ожидаемого для 3D антиферромагнетика, и свидетельствует о низкоразмерном характере корреляций в исследованных силикатах и германатах.

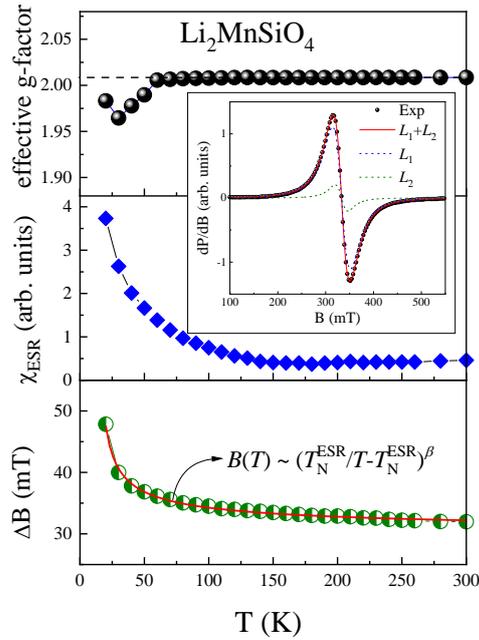


Рис 11. Основные параметры ЭПР для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Температурная зависимость g -фактора (верхняя панель), интегральная интенсивность ЭПР (средняя панель) и ширина линии ЭПР ΔB (нижняя панель). Сплошная красная линия – аппроксимация ширины линии ЭПР в рамках теории Мори-Каваски-Хубера. На вставке представлено разложение линии ЭПР (см текст)[А3].

Результаты исследования термодинамических свойств позволили построить магнитные фазовые диаграммы семейства A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{V}=\text{Si}, \text{Ge}$). В нулевом магнитном поле все представители семейства демонстрируют переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние ниже 10.1 К для $\text{Li}(\text{Si})$, 4.2 К для $\text{Na}(\text{Si})$, 8.1 К для $\text{Li}(\text{Ge})$ и 4 К для $\text{Na}(\text{Ge})$. При приложении внешнего магнитного поля антиферромагнитно упорядоченное состояние подавляется, что сопровождается понижением температуры Нееля. При $T < T_N$ все исследованные соединения демонстрируют спин-флоп переход. Фазовая граница, отвечающая спин-флоп-переходу, слабо зависит от величины магнитного поля, что типично для антиферромагнетиков со сравнительно малой магнитной анизотропией.

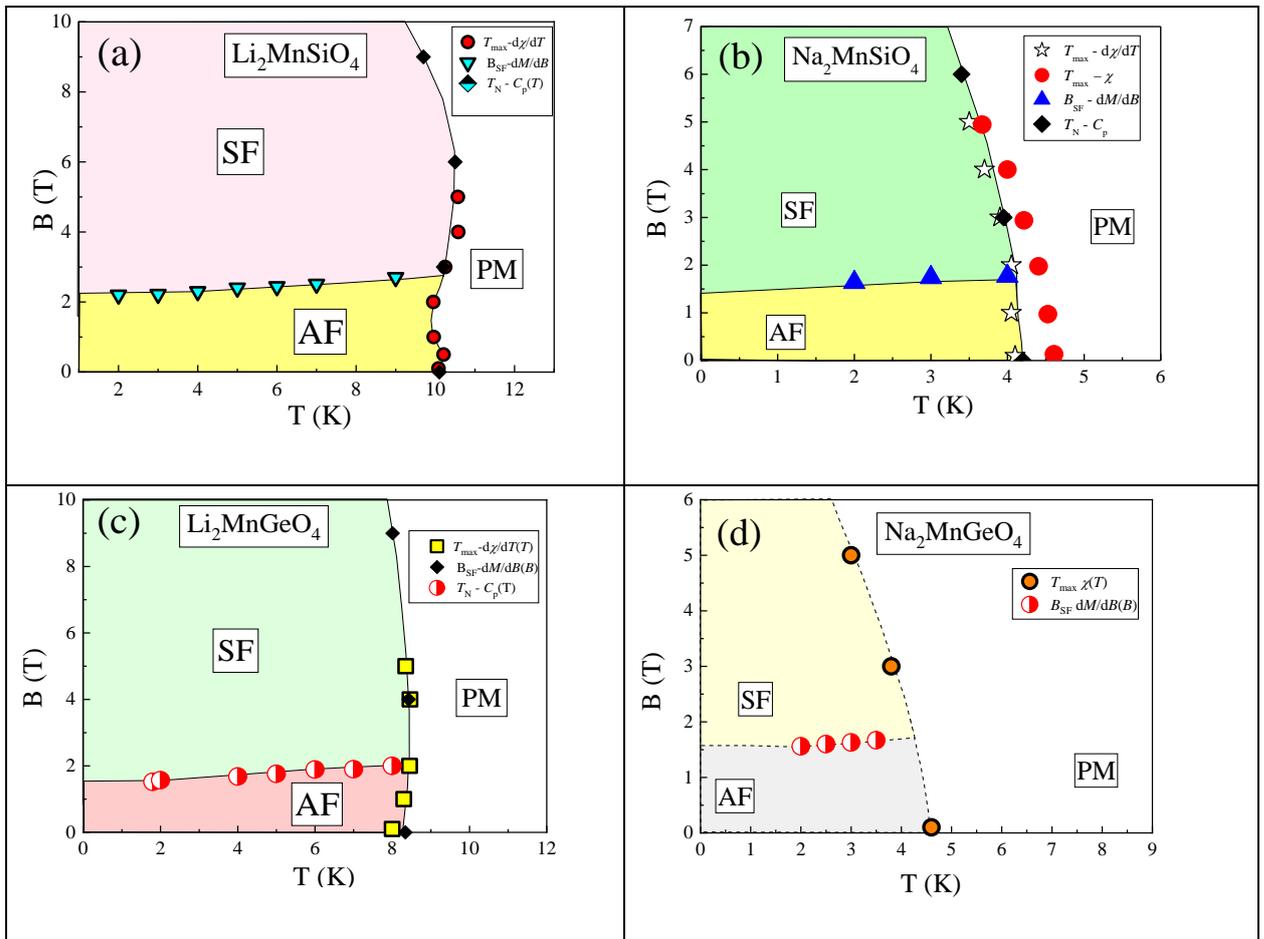


Рис. 12. Магнитные фазовые диаграммы $B(T)$: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (a), $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ (b), $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (c), $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (d). Области PM, AF и SF отвечают парамагнитной, антиферромагнитной и спин-флоп фазам [A3].

Результаты расчетов интегралов обменных магнитных взаимодействий в $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ показали, что главное обменное магнитное взаимодействие проходит по стороне треугольника в магнитной плоскости и составляет $J_1 = 3.2$ К, как показано на рисунке 7. В $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ аналогичный главный обмен находится в треугольной плоскости и оказывается несколько меньше, составляя 0.9 К. В образцах с Ge, обладающих гафрированными треугольными слоями главный магнитный обмен в слое составляет 2.4 К для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и 1.4 К для $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$. В образце с Ag треугольная топология обменов в гафрированной плоскости трансформируется в квадратную решетку, а главный обмен существенно меньше и составляет 0.4 К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе установлено квантовое магнитное состояние и построены магнитные фазовые диаграммы в ряде соединений, включая двух структурных полиморфов квазидвумерного магнетика MnSnTeO_6 и семейства силикатов и германатов Mn и щелочных металлов A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) с треугольной магнитной подсистемой ионов Mn^{2+} .

1. Исследованы статические и динамические магнитные свойства двух новых структурных полиморфов квазидвумерного магнетика MnSnTeO_6 с треугольной магнитной подсистемой ионов Mn^{2+} : кирального ($P321$) и типа розиаита ($P\bar{3}1m$). Из данных по магнитной восприимчивости и теплоемкости установлено, что оба соединения упорядочиваются антиферромагнитно при $T_N = 9.9$ К и $T_N = 8.9$ К соответственно.
2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе удовлетворительно описаны в рамках модифицированного закона Кюри-Вейсса. Параметры магнитной подсистемы свидетельствуют о доминировании антиферромагнитных взаимодействий ($O_{\text{сн}} \sim -46$ К и $\Theta \sim -20$ К для кирального ($P321$) и типа розиаита ($P\bar{3}1m$) соответственно) и существенной фрустрации ($f \sim 5$) в киральном MnSnTeO_6 .
3. Полевые зависимости намагниченности демонстрируют насыщение магнитного момента в умеренных полях ~ 26 Тл в киральном MnSnTeO_6 и обнаруживают присутствие спин-переориентационных переходов при $B_{\text{SF}} \sim 0.9$ Тл и $B_{\text{SF}} \sim 1.1$ Тл соответственно. Суммируя результаты термодинамических данных, были построены магнитные фазовые диаграммы для обоих исследованных полиморфов MnSnTeO_6 .
4. ЭПР спектроскопия обнаруживает присутствие обменно-суженной линии поглощения от ионов Mn^{2+} как в киральной фазе, так и в фазе типа розиаита. Температурная зависимость ширины линии ЭПР проанализирована в рамках теории критического уширения и

возможной реализации сценария Березинского-Костерлица-Таулесса (БКТ) на треугольной двумерной решетке. Данные ЭПР свидетельствуют о двумерном характере магнетизма для обоих исследованных полиморфов MnSnTeO_6 .

5. Установлено, что основное состояние кирального MnSnTeO_6 стабилизируется семью основными обменными параметрами, предложена возможная модель спиновой конфигурации в удовлетворительном согласии с данными нейтронной дифракции.
6. В настоящей работе впервые исследованы статистические и динамические магнитные свойства A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$). Установлено, что соединения с Li и Na упорядочиваются антиферромагнитно с $T_N \sim 10.1$ К для Li(Si), ~ 4.2 К для Na(Si), а также ~ 8.1 К для Li(Ge) и ~ 4 К для Na(Ge) соответственно, а соединение с Ag не показывает дальнего порядка до 1.8 К, что вероятно обусловлено сильной фрустрацией в магнитной подсистеме, базирующейся для всех образцов на треугольной геометрии.
7. Установлено, что кривые намагничивания для всех образцов, за исключением $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ демонстрируют явное изменение кривизны с ростом поля, свидетельствующее о наличии индуцированного магнитным полем спин-переориентационного перехода (скорее всего типа спин-флопа).
8. Температурные зависимости удельной теплоемкости подтверждают установление дальнего антиферромагнитного порядка и обнаруживают аномалии λ -типа при температуре Нееля в образцах $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. Путем измерения диамагнитных аналогов, выделен магнитный вклад в теплоемкость и определены основные тепловые параметры для исследованных образцов.
9. Обнаружено, что спектры ЭПР представляют собой обменно-суженную линию поглощения Лоренцева типа, отвечающая сигналу от ионов Mn^{2+} с эффективным g-фактором $g \sim 2$.

10. Определены значения T_N и значения критических экспонент β с помощью анализа уширения линии ЭПР в окрестности T_N в рамках теории Кавасаки-Мори-Хубера для канонических антиферромагнитных и спин-стекольных систем и было достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными. Оценка критической экспоненты несколько выше значения 0.33, ожидаемого для 3D антиферромагнетика, и свидетельствует о низкоразмерном характере корреляций в исследованных веществах.
11. Суммируя данные термодинамических исследований при вариации температуры и магнитного поля были построены магнитные фазовые диаграммы A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, X = Si, Ge$).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

[A1] Nalbandyan V., Evstigneeva M., Vasilchikova T., Bukhteev K., Vasiliev A., Zvereva E. Trigonal layered rosielite-related antiferromagnet $MnSnTeO_6$: ion-exchange preparation, structure and magnetic properties //Dalton transactions. – 2018. – Т. 47. – №. 41. – С. 14760-14766. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00212.

Импакт-фактор 2021 по базе данных Web of Science: 4.052

[A2] Zvereva E., Bukhteev K., Evstigneeva M., Komleva E., Raganyan G., Zakharov K., Ovchenkov Y., Kurbakov A., Kuchugura M., Senyshyn A., Streltsov S., Vasiliev A., Nalbandyan V. $MnSnTeO_6$: A Chiral Antiferromagnet Prepared by a Two-Step Topotactic Transformation //Inorganic chemistry. – 2020. – Т. 59. – №. 2. – С. 1532-1546. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03423

Импакт-фактор 2020 по базе данных Web of Science: 4.825 .

[A3] Nalbandyan V., Zvereva E., Shukaev I., Gordon E., Politaev V., Whangbo M., Petrenko A., Denisov R., Markina M., Tzschoppe M., Bukhteev K., Klingeler R., Vasiliev A. A_2MnXO_4 Family (A= Li, Na, Ag; X= Si, Ge): Structural and Magnetic Properties //Inorganic chemistry. – 2017. – Т. 56. – №. 22. – С. 14023-14039. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02130

Импакт-фактор 2017 по базе данных Web of Science: 4.857.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets //Nature. – 2010. – Т. 464. – №. 7286. – С. 199-208.
2. Gong C, Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z. Q., Cava R. J., Louie Steven G., Xia J. and Zhang X. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals //Nature. – 2017. – Т. 546. – №. 7657. – С. 265-269.
3. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., R. Klein D., Cheng R., L. Seyler K., Zhong D., Schmidgall E., A. McGuire M., H. Cobden D., Yao W., Xiao D., Jarillo-Herrero and Xu X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit //Nature. – 2017. – Т. 546. – №. 7657. – С. 270-273.
4. Nalbandyan V., Zvereva E., Nikulin A., Shukaev I., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Abdel-Hafiez M., Chen X.-J., Koo C., Vasiliev A. and Klingeler R. New phase of $MnSb_2O_6$ prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic chemistry. – 2015. – Т. 54. – №. 4. – С. 1705-1711
5. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of Li_2MnSiO_4 cathode materials //Journal of power sources. – 2014. – Т. 253. – С. 315-331.
6. Vasiliev, A. N., Ignatchik, O. L., Sokolov, A. N., Hiroi, Z., Isobe, M. and Ueda, Y. Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-

- based (S= 3 2) pyroxenes (Li, Na) Cr (Si, Ge) 2 O 6 //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 1. – C. 012412.
7. Carlin R. L. Magnetochemistry. – Springer Science & Business Media, 2012.
 8. S.M. Rezende, A. Azevedo, R.L. Rodríguez-Suárez, Introduction to antiferromagnetic magnons, J. Appl. Phys. 126, 151101 (2019)
 9. J. Barak, V. Jaccarino, S.M. Rezendo, The magnetic anisotropy of MnF₂ AT=0 K, J. Magn. Magn. Mater. 9, 323-332 (1978).
 10. 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. – T. 6. – №. 9. – C. 3180.
 11. Kawasaki K. Anomalous spin relaxation near the magnetic transition //Progress of Theoretical Physics. – 1968. – T. 39. – №. 2. – C. 285-311.
 12. Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points //Physics Letters A. – 1968. – T. 26. – №. 11. – C. 543.