

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Раганян Григорий Вартанович

**Низкоразмерный магнетизм в треугольных решетках в
теллуратах и антимонатах переходных металлов**

1.3.10 – Физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Волкова О.С.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА I. ДВУМЕРНЫЕ ТРЕУГОЛЬНЫЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ.....	10
1.1. Модели Изинга и Гейзенберга, модель кристалла на валентных связях и резонирующих валентных связях.....	10
1.2. Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов $S=1/2$, 1.....	12
1.3. Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов $S=3/2$, 2.....	23
1.4. Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов $S=5/2$	28
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ.....	41
2.1. Методика измерения магнитных свойств (СКВИД – магнитометр, вибрационный магнитометр, импульсные поля).....	41
2.2. Квазиadiaбатический метод измерения теплоемкости.....	45
2.3. Спектроскопия ЭПР.....	47
2.4. Синтез образцов $TMSb_2O_6$ и A_2MnTeO_6	48
ГЛАВА III. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ $MnSb_2O_6$	52
3.1. Кристаллическая структура.....	52
3.2. Магнитные свойства.....	53
3.3. Теплоемкость.....	57
3.4. Спектроскопия ЭПР.....	60
3.5. Квантовое основное состояние.....	63
ГЛАВА IV. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ $TMSb_2O_6$ (TM = Co, Ni, Cu).....	65
4.1. Кристаллическая структура.....	65
4.2. Магнитные свойства.....	65
4.3. Теплоемкость.....	68
4.4. Спектроскопия ЭПР.....	70
4.5. Взаимосвязь структуры и свойств в $TMSb_2O_6$ (TM = Co, Ni, Cu).....	72
ГЛАВА V. НИЗКОРАЗМЕРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ A_2MnTeO_6 (A=Li, Na, Ag, Tl).....	73
5.1. Кристаллическая структура.....	73
5.2. Магнитные свойства.....	74

5.3. Теплоемкость.....	78
5.4. Спектроскопия ЭПР.....	80
5.5. Квантовое основное состояние.....	84
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	96

Введение

Вопросы магнетизма в двумерных системах находятся в фокусе современных исследований. С одной стороны, двумерные решетки не могут испытать ни ферро-, ни антиферромагнитного упорядочения при конечной температуре в соответствии с теоремой Мермина-Вагнера. С другой стороны, слабые анизотропные и обменные слагаемые могут способствовать формированию магнитоупорядоченного состояния, которое является предметом особенного интереса в связи с развитием современных информационных и коммуникационных технологий в тонкослойных материалах.

При этом фрустрация или конкуренция обменных магнитных взаимодействий мешает формированию магнитоупорядоченного состояния. Треугольное расположение магнитных ионов в слое обеспечивает геометрическую конкуренцию обменных магнитных взаимодействий и стабилизирует спин-жидкостные состояния даже в решетках с большими спинами.

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

Целью работы является установление квантового основного состояния и определение 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 $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$.

Научная новизна работы

В данной работе впервые проведены систематические исследования двумерных треугольных решеток с различными спинами и магнитной анизотропией в классах антимонатов переходных металлов и смешанных теллуратов марганца и одновалентных ионов. 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 ($\text{TM}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). 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 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}$). Впервые построены магнитные фазовые диаграммы $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$, 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 теллуратов переходных металлов MSb_2O_6 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и A_2MnTeO_6 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}$). 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 теллуратах и антимонатах переходных металлов.

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

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

3) Теллулаты $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже 8.5 и 5.5К. Их антиферромагнитно-упорядоченное состояние описывается 120-градусной структурой в плоскости, сформированной доминирующим обменным магнитным взаимодействием в плоскости и слабым межслоевым обменом. Теллулаты $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния ниже 2.6 и 10.2К.

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в диссертационной работе, определяется использованием высокочистых в химическом отношении образцов теллуратов 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 внутрirosсийских 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)

Публикации

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.

DOI: [10.1103/PhysRevB.105.064416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.064416) *IF* = 1.345 (SJR)

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.

DOI: [10.1103/PhysRevB.102.094433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094433) *IF* = 1.345 (SJR)

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.

DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b03445](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03445) *IF* = 0.928 (SJR)

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 MnSb_2O_6 // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 22. – P. 224416.

DOI: [10.1103/PhysRevB.97.224416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224416) *IF* = 1.345 (SJR)

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 MSb_2O_6 phases (M= Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb_2O_6 // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46. – №. 18. – P. 6059-6068.

DOI: [10.1039/C6DT04859E](https://doi.org/10.1039/C6DT04859E) *IF* = 0.697 (SJR)

А6. 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 MnSb_2O_6 //Physical Review B. – 2016. – V. 94. – №. 10. – P. 104408.

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.104408

IF = 1.345 (SJR)

Личный вклад соискателя. Автор принимал участие в выработке направления исследования. В статьях по антимонату 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 антимоната марганца, использованные для обработки высокополевого электронного спинового резонанса. В статье по антимонатам 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. Раганын 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.

1.1. Модели Изинга и Гейзенберга

Для описания основного состояния треугольной решетки возможно применение моделей Изинга и Гейзенберга. В гамильтониане Изинга предполагается, что у магнитных моментов есть только одно выделенное направление, относительно которого они могут быть направлены вверх или вниз [1]:

$$\hat{H} = J \sum_i S_i^z S_{i+1}^z \quad (1.1)$$

В случае небольших магнитных моментов $S=1/2$ или $S=1$, основное состояние такой решетки описывается моделью кристалла на валентных связях (VBS – valence bond solid), как показано на рисунке 1.1 а [2]. В этом состоянии все спины разбиваются по статическим локализованным парам, называемым валентными связями. Суммарный спин такой частицы и системы в целом равен нулю, а основное состояние является немагнитным. В целом, она применима для магнитных катионов с большой анизотропией. Если валентные связи могут испытывать квантово-механические флуктуации, то основное состояние системы является суперпозицией разных комбинаций валентных связей и описывается моделью резонирующей валентной связи (RVB – resonance valence bond) и может рассматриваться как спиновая жидкость, как показано на рисунке 1.1 b,c.

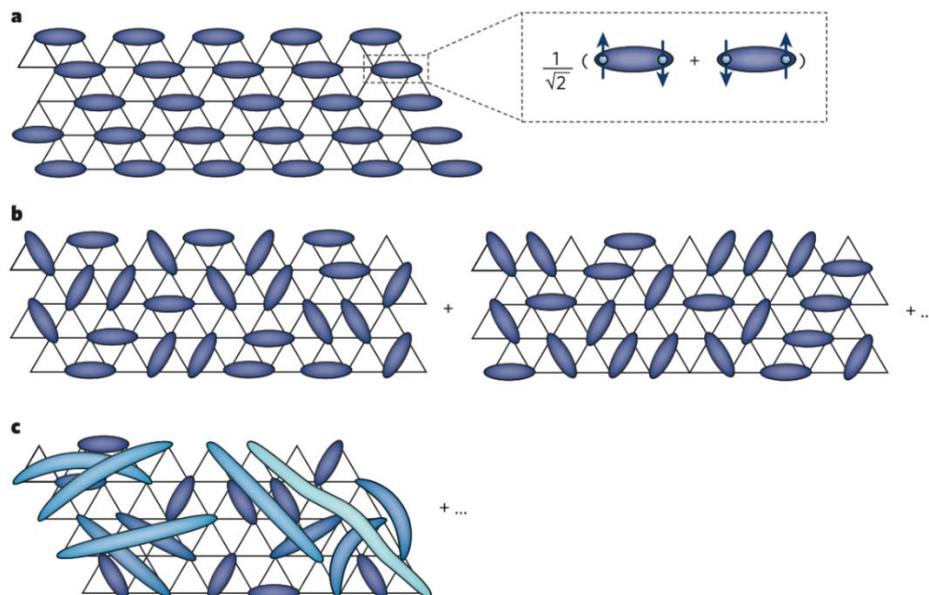


Рис. 1.1. Модели основного состояния фрустрированных треугольных решеток с малым спином: кристалл на валентных связях (а) и резонирующая валентная связь (b,c) [2].

Для ионов с малой анизотропией допустимы три компоненты магнитного момента, описываемый моделью Гейзенберга с гамильтонианом [3]:

$$\hat{H} = J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z) \quad (1.2)$$

Основное состояние такой решетки представляет 120 градусную структуру магнитных моментов в плоскости. Впервые эта структура расположения магнитных моментов была предложена Яфетом и Киттелем в работе [4] для описания антиферромагнитного состояния в ферритах.

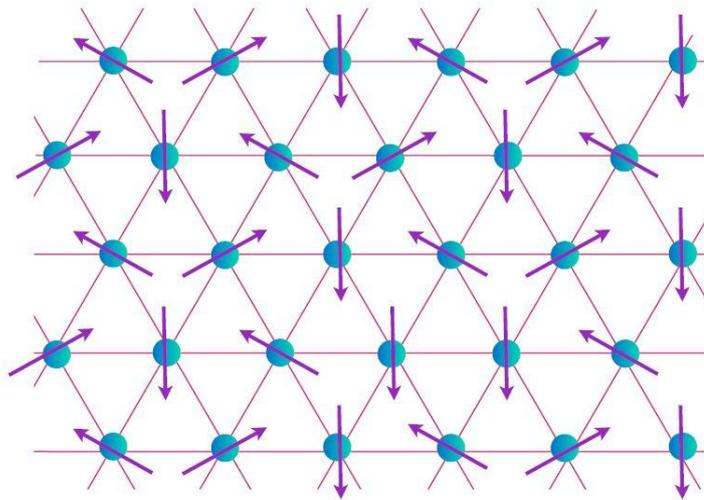


Рис. 1.2. 120-градусная магнитная структура гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке. [4]

Включение вклада от одноионной анизотропии D в описание гамильтониана системы может значительно менять картину формирования основного состояния. В случае если D положительно, то до формирования 120-градусной структуры в основном состоянии возможно формирование спин-хиральных состояний спин-жидкостной фазы в отсутствие дальнего магнитного порядка [5]. Если D отрицательно, то высокотемпературная коллинеарная фаза испытывает фазовый переход в 120-градусную упорядоченную структуру со спиновой хиральностью при низких температурах [6-7]. При $D=0$ ни спиновый порядок, ни хиральный порядок не могут наступить при низкой температуре, но может случиться переход в экзотическую Z_2 -вихревую фазу обсуждавшуюся в работе [8].

1.2 Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов $S=1/2$, 1

Примером хорошо изученного треугольного антиферромагнетика может служить соединение Cs_2CuCl_4 . Катионы меди Cu^{2+} ($S=1/2$) находятся в тетраэдрическом окружении анионов хлора. Как показано на левой панели рисунка 1.3, тетраэдры CuCl_4 формируют однородные цепочки вдоль оси b , смещенные друг относительно друга на полпериода в плоскости bc . Расстояние между катионами меди вдоль оси b составляет 7.142 \AA и вдоль диагонали в плоскости bc 6.902 \AA . Первые данные по магнитным свойствам этого объекта были представлены в работе [9]. Магнитная восприимчивость, измеренная в интервале от 1 до 4 К, содержала широкий максимум. Зависимость $\chi(T)$ была обработана в рамках модели для линейных антиферромагнитных цепочек и позволила оценить интеграл антиферромагнитного взаимодействия в цепочках как $J = 2\text{К}$ (Рис. 1.2).

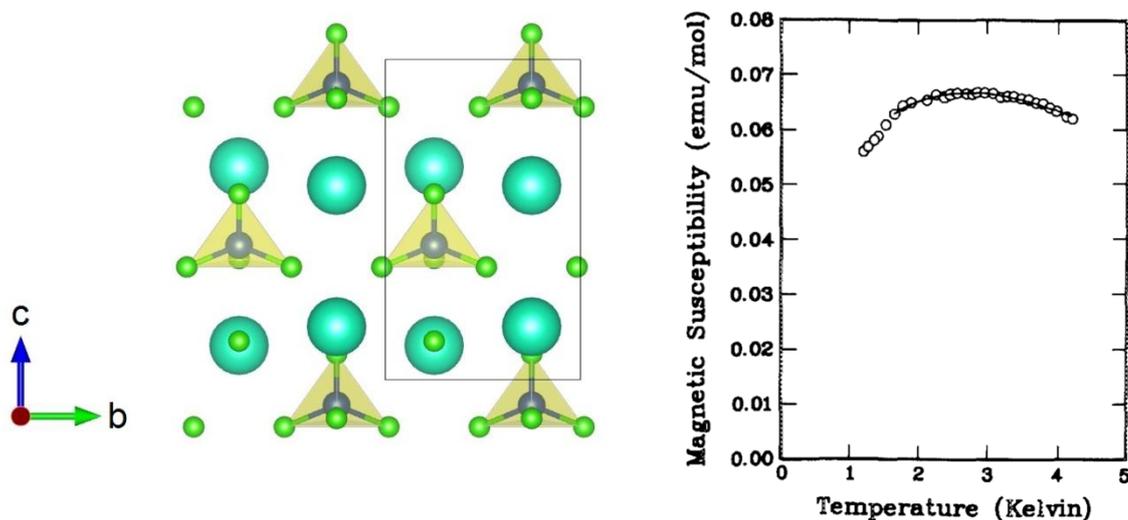


Рис. 1.3. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры Cs_2CuCl_4 . Большими, средними и малыми сферами показаны ионы Cs^+ , Cu^{2+} и Cl^- [10] Правая панель: температурная зависимость магнитной восприимчивости Cs_2CuCl_4 [9].

Детальная характеристика магнитных свойств монокристаллов Cs_2CuCl_4 была выполнена в работе [11]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в поле 0.1 Т вдоль трех кристаллографических осей, представлены на верхней панели рисунка 1.4. Все зависимости содержат широкий корреляционный максимум при температуре $T_{\text{макс}} = 2.8 \text{ К}$. Система испытывает переход в магнитоупорядоченное состояние ниже $T_N = 0.6 \text{ К}$. Обработка зависимостей $\chi(T)$ в моделях одномерных антиферромагнитных цепочек (пунктирная линия) и двумерных треугольных плоскостей (сплошная линия),

показанные на нижней панели рисунка рисунка 1.4, указывают на важность учета антиферромагнитных взаимодействий между цепочками. В целом, систему можно отнести к двумерным треугольным антиферромагнетикам.

Двумерный характер магнетизма в Cs_2CuCl_4 подтверждался также методом неупругого рассеяния нейтронов. Спектры, измеренные вдоль оси a не содержали дисперсии подтверждая малость обменного магнитного взаимодействия между плоскостями. Наблюдавшаяся дисперсия вдоль оси b , как показано на рисунке 1.5, указывает на появление ветвей отвечающих $S=1$ и $1/2$ с периодами π/a и $\pi/2a$. Полученные данные позволяют предположить, что Cs_2CuCl_4 находится вблизи квантовой критической точки, отделяющей спиновую жидкость, описываемую моделью резонирующих валентных связей от магнитоупорядоченного состояния [12].

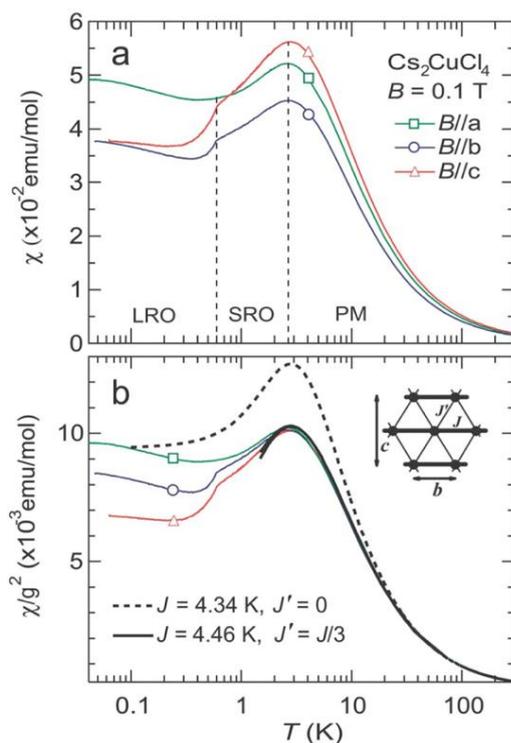


Рис. 1.4. Верхняя панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости для Cs_2CuCl_4 измеренные вдоль трех кристаллографических осей. Надписи PM, SRO и LRO разделяют температурную шкалу на три диапазона: парамагнитная фаза, фаза ближнего магнитного порядка и фаза дальнего магнитного порядка соответственно. Нижняя панель: экспериментальные данные и теоретическая обработка магнитной восприимчивости. Пунктирная линия – обработка в рамках модели для невзаимодействующих одномерных (1D) цепочек, сплошная линия – обработка в рамках модели двумерной треугольной плоскости [11].

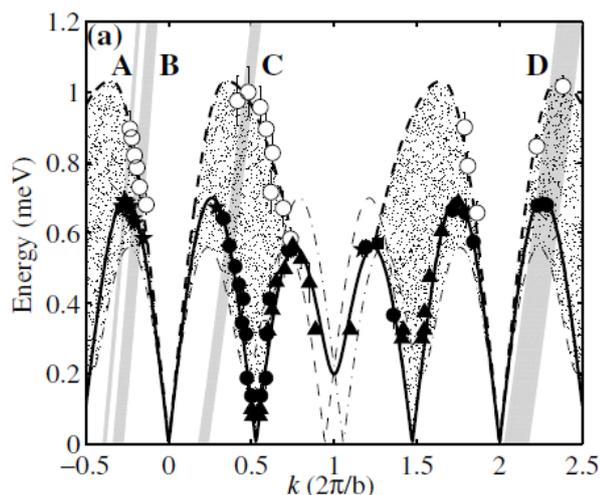


Рис. 1.5. Дисперсия магнитных возбуждений вдоль оси b для Cs_2CuCl_4 [8].

Другой пример двумерной треугольной решетки реализован на базе катиона Co^{2+} в низко-спиновом состоянии со спином $S=1/2$ в антимонате бария кобальта $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$. Это вещество кристаллизуется в гексагональной решетке с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [13]. Как показано на рис. 1.6, его структура состоит из одиночных октаэдров CoO_6 и двойных октаэдров Sb_2O_9 с общей гранью. Магнитные ионы Co^{2+} образуют правильные слои треугольной решетки, параллельные плоскости ab , которые разделены немагнитным слоем, состоящим из двойного октаэдра Sb_2O_9 и ионов Ba^{2+} .

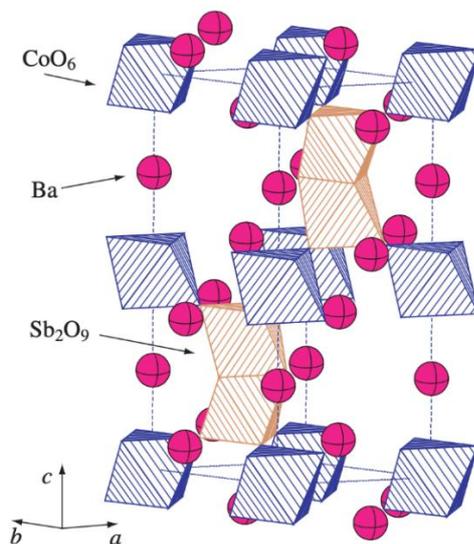


Рис. 1.6. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$. Одиночные магнитоактивные октаэдры CoO_6 чередуются с немагнитными двойными октаэдрами Sb_2O_9 и отдельными сферами катионов Ba . Ионы Co^{2+} образуют правильную треугольную решетку в плоскости ab . Пунктирные линии обозначают элементарную ячейку [13].

На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, как показано на левой панели рис. 1.7, присутствует широкий максимум при 7К характерный для двумерных антиферромагнетиков. Для сравнения экспериментальных данных с теоретическими расчетами из зависимости $\chi(T)$ вычли вклад Ван-Флека. Теоретический расчет магнитной восприимчивости для двумерной треугольной гейзенберговской антиферромагнитной решетки $S=1/2$ позволил оценить обмен как $J=18.2\text{K}$, а g -фактор $g=3.82$. Температурная зависимость теплоемкости, показанная на правой панели рис. 1.7, содержит три λ -аномалии, отвечающие формированию магнитоупорядоченного состояния. Переход при $T_{N1}=3.82\text{K}$ связан с упорядочением компоненты магнитного момента Co^{2+} вдоль оси c так, что $\langle S_1^z \rangle \neq \langle S_2^z \rangle \neq \langle S_3^z \rangle$. Переход при $T_{N2}=3.79\text{K}$ связан с формированием состояния $\langle S_1^z \rangle \approx -2\langle S_2^z \rangle \approx -2\langle S_3^z \rangle$. Переход при $T_{N3}=3.71\text{K}$ связан с формированием 120-градусной антиферромагнитной структуры в перпендикулярно плоскости ab [13]. Эта структура подтверждалась в исследованиях нейтронной дифракции [14-15].

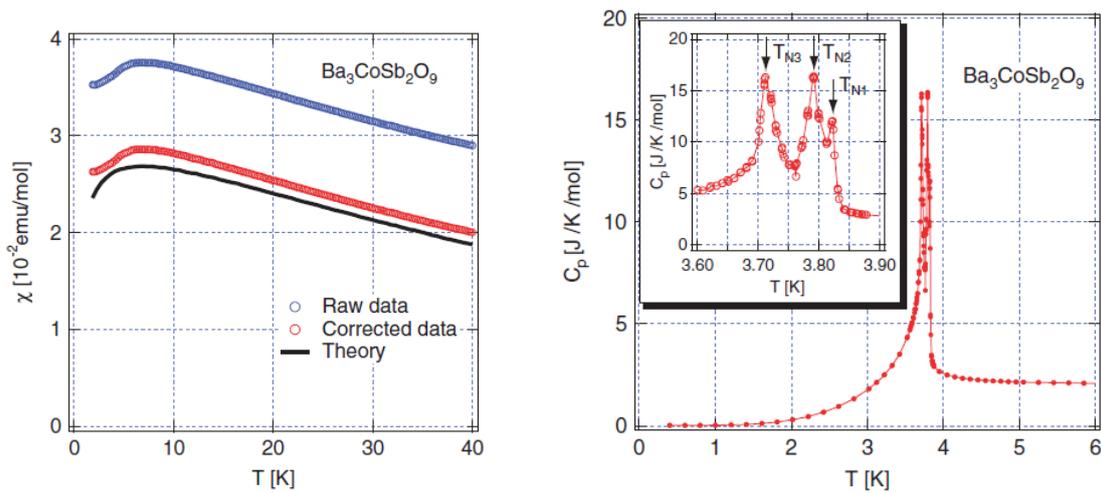


Рис.1.7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (левая панель) и теплоемкости (правая панель) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$. На панели слева экспериментальные данные показаны открытыми точками сверху и дополнены точками ниже после вычитания вклада Ван-Флека вместе с теоретической аппроксимацией для двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика с треугольной решеткой, показанной сплошной линией [13].

На полевых зависимостях намагниченности присутствует плато намагниченности $1/3$, которое связывают с формированием структуры $\uparrow\uparrow\downarrow$. При приложении поля в плоскости ab на кривой намагничивания присутствует дополнительная аномалия, отвечающая плато $3/5$. Все высокополевые измерения спектров ЭПР на разных частотах содержат ясный сигнал поглощения, резонансные данные суммированы на частотно-

полевой диаграмме: показанные на правой панели рисунка 1.8. Коллективные моды ЭПР содержат две ветви, обозначенные как ω_+ и ω_- , которые в нулевом магнитном поле вырождены со щелью порядка 170 ГГц. Обработка коллективных мод ЭПР позволила оценить интеграл обменного взаимодействия в плоскости $J=18.5\text{K}$, между плоскостями $J'=0.48\text{K}$ и анизотропию обменного магнитного взаимодействия $\Delta J=1.02\text{K}$. В целом, $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ ведет себя очень близко к треугольному Гейзенберговскому антиферромагнетику спинов $S=1/2$ несмотря на формирование магнитоупорядоченного состояния [16]. В изоструктурном соединении $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ наблюдалось формирование 120-градусной антиферромагнитной структуры в два этапа $T_{N2}=1.36\text{K}$ и $T_{N1}=1.1\text{K}$, которая испытывала серию плато намагниченности 1/3, 1/2 и 2/3 от момента насыщения [17].

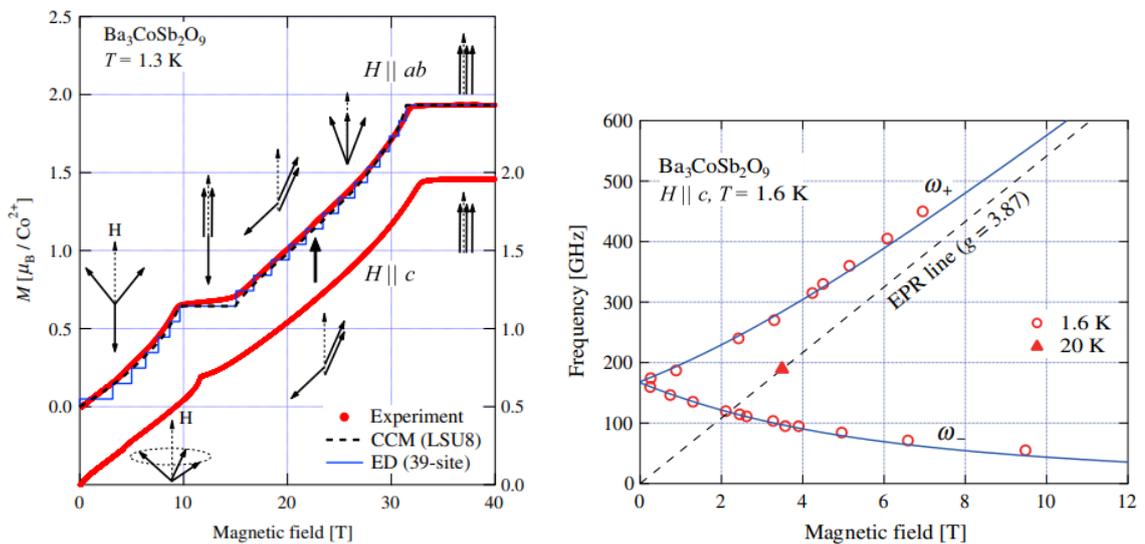


Рис. 1.8. Левая панель: полевые зависимости намагниченности $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$, измеренные при приложении магнитного поля $H \parallel ab$ и c . Стрелками показаны модели трансформации магнитной структуры. Правая панель: частотно-полевая диаграмма коллективных мод ЭПР в $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ для $H \parallel c$. Пустыми символами обозначены точки резонанса, полученные при 1.6 K, где верхняя и нижняя частотные моды помечены как ω_+ и ω_- , соответственно. Сплошными линиями показана обработка 6-подрешеточной модели. Закрашенными символами показаны данные ЭПР для $H \parallel c$ при 20K. Пунктирная линия отвечает сигналу ЭПР для $g=3.87$ [16].

Первым примером неорганического соединения с треугольной решеткой $S=1$ является NiGa_2S_4 [18]. Его кристаллическая структура показана на левой панели рисунка 1.9. Магнитные слои из октаэдров NiS_6 , соединенных по граням обладают идеальной треугольной решеткой и разделены между собой немагнитными слоями соединенных по

вершинам тетраэдров GaS₄. Формальная степень окисления Ni²⁺ отвечает электронной конфигурации $t_{2g}^6 e_g^2$ со спином S=1.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости χ NiGa₂S₄ Кюри-Вейссовский ход при высоких температурах сменяется небольшим максимумом при T*=8.5К, как показано на вставке к рисунку 1.9. Зависимости $\chi(T)$ измеренные при приложении поля в плоскости ab и вдоль оси c, совпадают практически во всем интервале измеренных температур, что указывает на небольшую анизотропию типа легкая плоскость. Максимум при T* связывался не с трехмерным антиферромагнитным порядком, а с формированием спин-стеклового состояния. На температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость отсутствует аномалия λ -типа вплоть до низких температур. Вместе с тем, зависимость C_m(T) демонстрирует два широких пика приблизительно при ~12 и ~80 К. При низких температурах C_m ~ T², что указывает на формирование бесщелевой двумерной антиферромагнитной жидкости.

Спектры электронного парамагнитного резонанса NiGa₂S₄ измеренные в импульсных магнитных полях до 25Т, демонстрировали отчетливый резонанс. Температурная зависимость ширины линии этого резонанса представлена на рисунке 1.10. При T < 30К сигнал смещался в область низких полей при приложении магнитного поля вдоль оси c и в плоскости ab. Ширина линии возрастает в интервале 8.5К<T<80К и имеет излом приблизительно при 23 градусах. Зависимость $\Delta H(T)$ в интервале 80-23К была обработана в рамках модели для двумерного Гейзенберговского антиферромагнетика, как показано пунктирной линией. В интервале от T*=8.5К до 23 К она была обработана в модели Z₂-вихрей и позволила оценить их активационную энергию как E_v=45.2К. Обработка частотно-полевых спектров позволила оценить интеграл антиферромагнитного взаимодействия со вторым следующим соседом как J₃=21К, обмен между ближайшими соседями как ферромагнитный J₁=-4К, со следующим за ближайшим соседом J₂=0К, одноионную анизотропию D/k_B = 0.9К, и продольную и поперечную составляющую g-фактора как g_{||}=2.09 и g_⊥=2.15 [19].

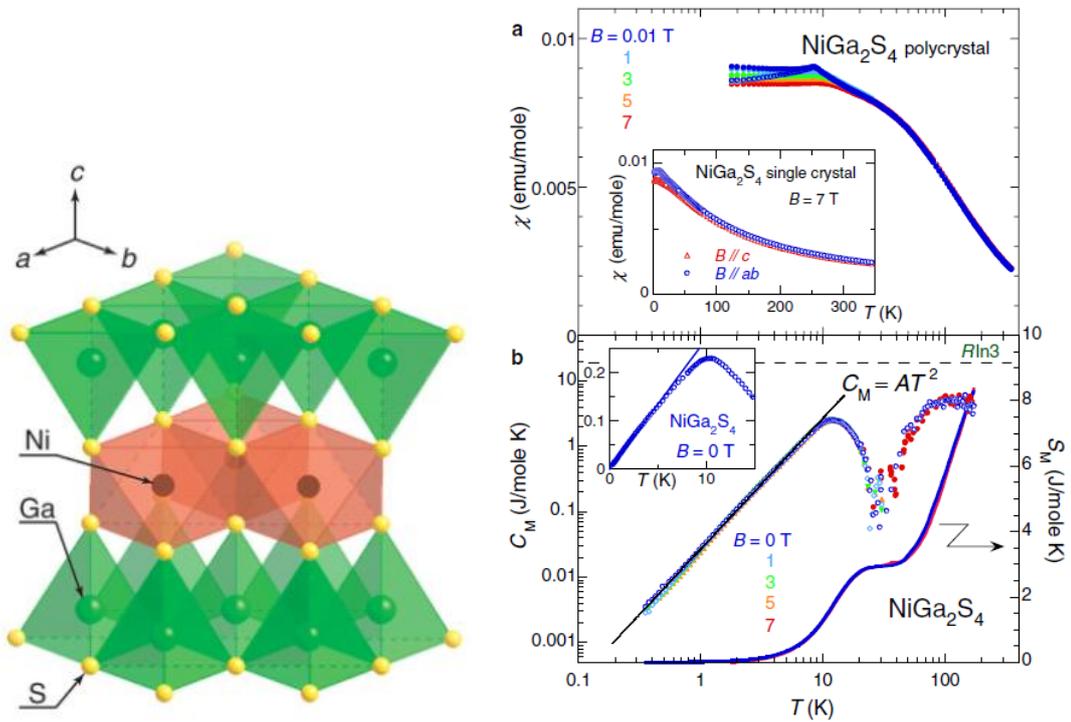


Рис. 1.9. Левая панель: фрагмент слоистой кристаллической структуры NiGa_2S_4 . Правая панель: температурные зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости NiGa_2S_4 , измеренные при вариации магнитного поля [18].

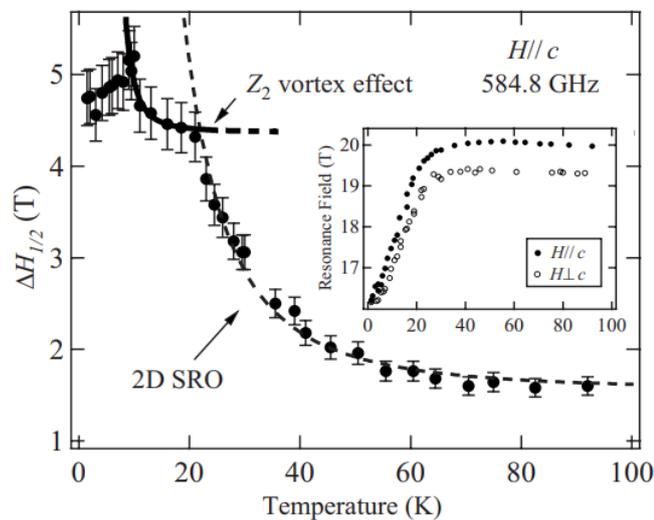


Рис. 1.10. Температурная зависимость полуширины линии в NiGa_2S_4 , полученная из обработки высокополевых спектров для $H||c$. Пунктирными линиями показаны теоретические обработки в модели двумерной треугольной решетки и Z_2 -вихревой структуры. На вставке показана температурная зависимость резонансного поля [19].

Обработка спектров нейтронной дифракции позволила определить волновой вектор магнитной структуры близким к $\mathbf{q}=(1/6, 1/6, 0)$ как $(\eta, \eta, 0)$, $\eta=0.158$. Эта структура представлена на рисунке 1.10 и соответствует четырем независимым 120-градусным структурам, показанным разными цветами.

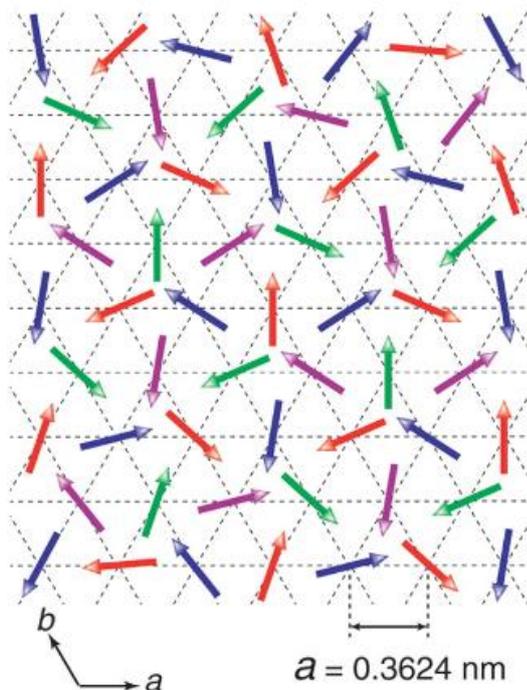


Рис. 1.11. Спиновая структура подрешетки ионов никеля, включающая несоизмеримость, наблюдающаяся в магнитной дифракции нейтронов [18].

В некоторых двумерных треугольных решетках спинов $S=1$ отсутствует прямая связь металл-кислород-металл, так как магнитоактивные катионы никеля находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода, которые соединены между собой в слой через промежуточные группы. Так, соединение $\text{Li}_4\text{NiTeO}_6$ включает двумерные слои из связанных по ребру октаэдров LiO_6 , NiO_6 и TeO_6 , которые разделены между собой слоями Li^+ , как показано на рисунке 1.12.

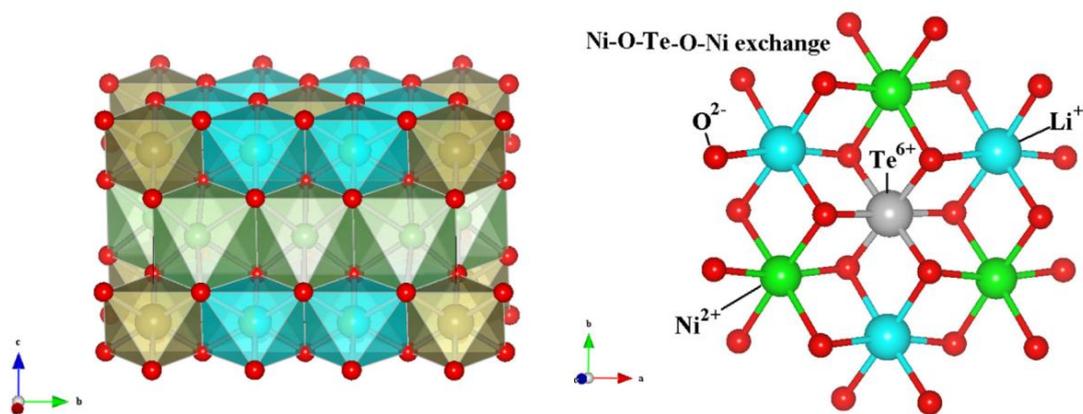


Рис.1.12. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Li}_4\text{NiTeO}_6$ в полиэдрическом представлении. Средний двумерный слой октаэдров LiO_6 разделяет слои составленные из соединенных по ребрам октаэдров LiO_6 , NiO_6 и TeO_6 . Топология многоионного слоя показана справа [20].

На температурной зависимости магнитной восприимчивости, представленной на рисунке 1.13 отсутствуют яркие аномалии, отвечающие формированию магнитоупорядоченного состояния. Однако, Кюри-Вейссовская линейная аппроксимация зависимости $1/\chi$ (Т) пересекает ось абсцисс при $\Theta \sim -11\text{K}$, что указывает на присутствие антиферромагнитного взаимодействия в системе. Обработка спектров электронного парамагнитного резонанса ассиметричной линией Лоренца позволила определить g-фактор, параметр асимметрии и ширину линии. Усредненный g-фактор при комнатной температуре составляет $g=2.08$, что типично для иона Ni^{2+} со спином $S=1$. Ширина линии остается температурно-независимой вплоть до 100 градусов, а затем возрастает, что указывает на присутствие сильных корреляций ближнего порядка в системе. Обработка зависимости $\Delta V(T)$ в модели Кавасаки-Мория-Хубера позволила оценить критическую степень $\beta=1.59$, что характерно для двумерных систем. Первопринципные расчеты интегралов обменных магнитных взаимодействий выявили два антиферромагнитных обмена между ближайшими соседями в плоскости порядка 20К. Было показано, что наиболее выгодными по энергии являются две антиферромагнитные структуры составленные из ферромагнитных цепочек вдоль оси a или вдоль оси b [20].

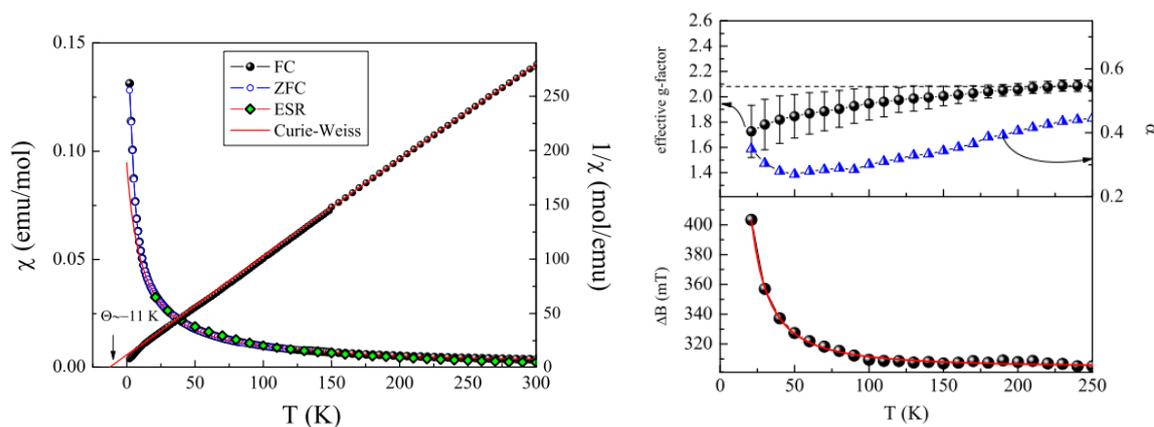


Рис. 1.13. Левая панель: температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости $\text{Li}_4\text{NiTeO}_6$. Магнитные данные дополнены восприимчивостью, полученной при обработке спектров ЭПР (закрашенные ромбы). Сплошными линиями показаны обработки по закону Кюри-Вейсса. Правая панель: температурные зависимости эффективного g-фактора, параметра асимметрии α и ширины линии спектров ЭПР в $\text{Li}_4\text{NiTeO}_6$ [20].

Другой важный пример треугольной решетки $S=1$ был обнаружен в $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ [21]. Как показано на рисунке 1.14, магнитоактивные ионы Ni^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Октаэдры NiO_6 формируют регулярную треугольную двумерную решетку, соединяясь между собой через промежуточные немагнитные октаэдры NbO_6 .

На температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в поле 0.1Т присутствует максимум при $T_N=4.9\text{K}$, отвечающий формированию антиферромагнитно упорядоченного состояния. В больших полях эта аномалия уширяется и проявляет себя как два пика в производной магнитной восприимчивости, как показано на правой панели рисунка 1.14. Схожее поведение наблюдалось в температурных зависимостях теплоемкости. Более ярко эта тенденция наблюдалась в действительной части диэлектрической проницаемости. Один максимум при T_N в нулевом поле трансформировался в систему двойных пиков в полях выше 8Т. В том же поле на полевой зависимости намагниченности наблюдалось плато 1/3 от момента насыщения [21].

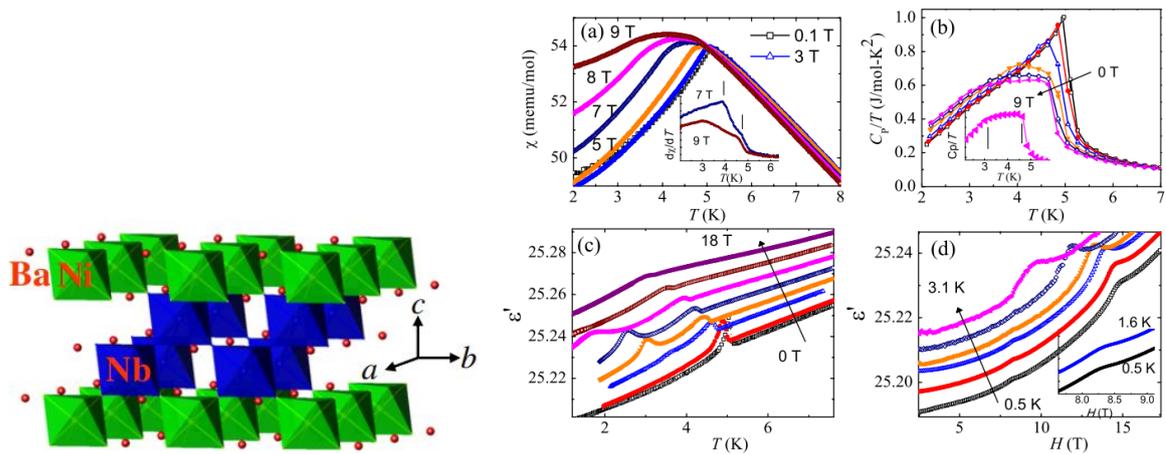


Рис. 1.14. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$. Двумерные слои октаэдров NiO_6 разделены двумя слоями соединенных через вершины октаэдров NiO . Правая панель: Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (a), приведенной теплоемкости $C_p/T(T)$, действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и полевые зависимости $\epsilon'(H)$ для $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ [21].

Результирующая магнитная фазовая диаграмма $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ приведена на рисунке 1.15. В малых магнитных полях это соединение испытывает переход в 120-градусную антиферромагнитную структуру, что подтверждалось данными нейтронной дифракции. Приложение внешнего магнитного поля стабилизировало коллинеарную структуру $\uparrow\uparrow\downarrow$ и скошенную неколлинеарную структуру [21].

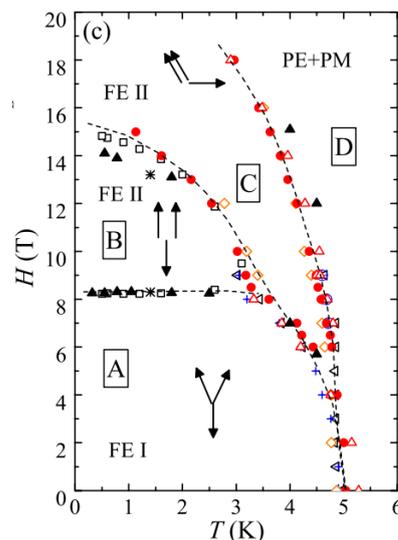


Рис. 1.15. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$. Разными символами отмечены фазовые границы, полученные из измерений диэлектрической проницаемости, теплоемкости, магнитной восприимчивости, а с магнитной восприимчивости. Стрелками показаны модели магнитных структур [21].

1.3. Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов $S=3/2$, 2

Двумерные треугольные решетки со спинами $S=3/2$ могут быть обнаружены среди соединений ванадия и хрома. Так, катионы V^{2+} и Cr^{3+} содержат три электрона на t_{2g} орбиталях, обладают малой анизотропией и формируют симметричные треугольные слои в хлоридах и делафосситах.

Соединения VX_2 ($X=Cl, Br, I$) содержат в своей структуре двумерные треугольные слои, составленные из соединенных по ребру октаэдров VX_6 , как показано на рисунке 1.16. Двумерные слои VX_2 связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями [22].

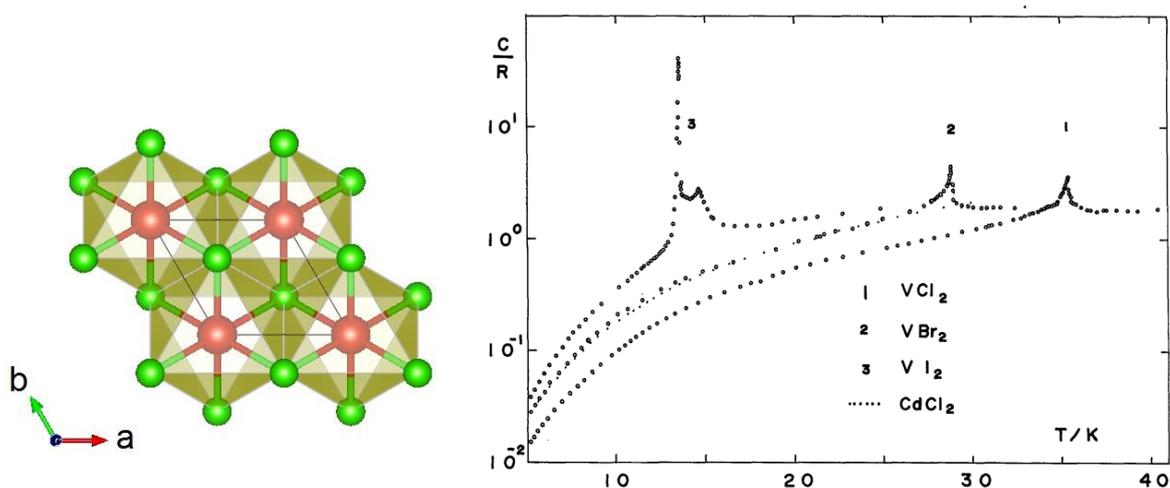


Рис. 1.16. Левая панель: проекция двумерного слоя катионов ванадия (большие сферы) в окружении анионов хлора в плоскости ab в VCl_2 [10]. Правая панель: температурные зависимости теплоемкости для соединений VX_2 [23].

Как показали измерения температурных зависимостей теплоемкости, правая панель рисунка 1.16, все системы семейства VX_2 испытывают переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние ниже 35.4К для Cl, 28.8К для Br и 14.7К для I. Для соединения с йодом имеется дополнительный пик ниже температуры магнитного упорядочения первого рода при температуре 13.5К. Анализ решеточных и магнитных вкладов в теплоемкости показал, что ниже T_N выделяется 4%, 7% и 11% для VCl_2 , VBr_2 , VI_2 от теоретического значения магнитной энтропии. Это указывает на выделение значительной части магнитной энтропии выше T_N связанной с двумерными корреляциями во фрустрированных слоях ванадия [23].

Эксперименты по упругому и неупругому рассеянию нейтронов VBr_2 показали, что антиферромагнитная структура представляет собой 120-градусную решетку с

редуцированным магнитным моментом в плоскости ac . Антиферромагнитные интегралы обменных взаимодействий в слое и между слоями составляют $J=32\text{K}$ и $J'=0.4\text{K}$ (в записи гамильтониана с одним J). Для VCl_2 эти обмены были оценены как 44K и 0.2K [24]. Для этой системы выше температуры Нееля было установлено наличие Z_2 -вихревой области. Анизотропия была определена как $D\sim-0.07\text{K}$ [25].

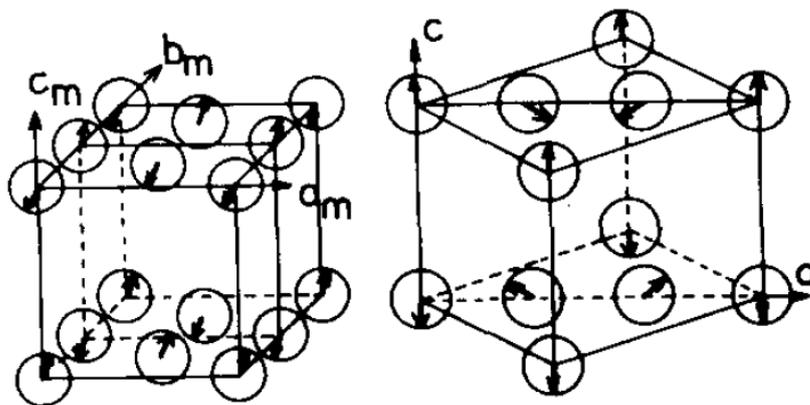


Рис. 1.17. Модели магнитных структур в VI_2 : слева коллинеарная магнитная структура в плоскости ac ; справа 120-градусная магнитная структура в плоскости ac [26].

Анализ данных нейтронной дифракции в соединении VI_2 позволил связать две аномалии в теплоемкости с формированием магнитоупорядоченного состояния. В основном состоянии ниже 13.5K формируется коллинеарная антиферромагнитная структура в плоскости ac , как показано на левой панели рисунка 1.17 [27]. В промежуточной области $13.5\text{K} < T < 14.7\text{K}$ формируется 120-градусная антиферромагнитная структура в плоскости ac [26].

Делафосситы ACrO_2 ($A=\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$) содержат в структуре двумерные треугольные слои хрома в окружении атомов кислорода, разделенные одновалентными катионами металлов в пустотах, как показано на левой панели рисунка 1.18. Соединение с литием переходит в магнитоупорядоченное состояние ниже 62K . Как показано на правой панели рисунка 1.18, 80% магнитной энтропии выделяется выше температуры магнитного перехода. Обработка магнитного вклада в теплоемкость в модели треугольной антиферромагнитной Гейзенберговской решетки позволила оценить интегралы обменных магнитных взаимодействий в слое и между слоями $J_{\parallel}=80\text{K}$, $J_{\perp}=0.1\text{K}$ [28]. В родственном соединении HCrO_2 температура Нееля была установлена как $T_N=20\text{K}$ и обмен в слое $J_{\parallel}=24\text{K}$ [29].

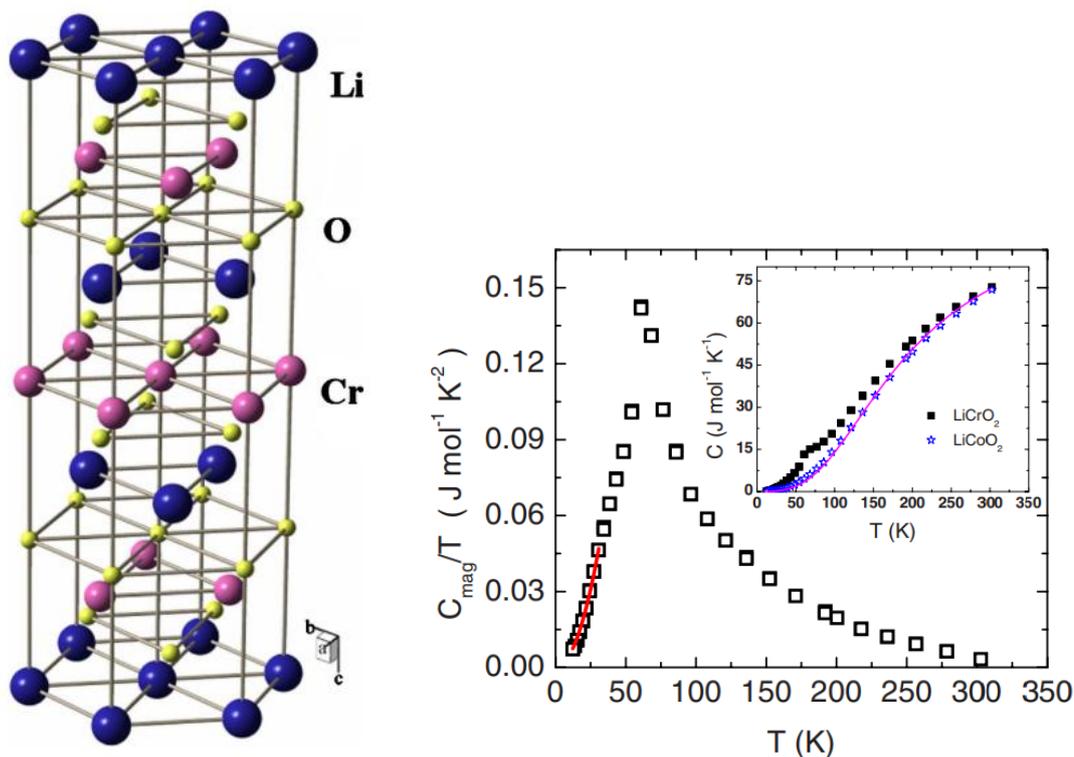


Рис. 1.18. Фрагмент кристаллической структуры LiCrO_2 [28].

Для установления свойств корреляционной фазы выше T_N устанавливались температурные зависимости ширины линии ЭПР спектров в HCrO_2 и LiCrO_2 представленные на левой панели рисунка 1.19. Было показано, что ширина линии зависит от приведенной температуры степенным образом

$$\Delta H_{pp} = A \frac{T - T_N^{-p}}{T_N} \quad (1.3)$$

с коэффициентом $p=0.75$, что приводит к значительному уширению линии вблизи T_N , как показано на средней панели рисунка 1.19. Полученное значение близко к $p=0.61$ для трехмерных треугольных антиферромагнитных решеток Гейзенберга предсказанных теорией Кавасаки [30]. Температурная зависимость ширины линии от приведенной обратной температуры показана на правой панели рисунка 1.19. В таком масштабе зависимость спрямляется в соответствии с теорией Березинского-Костерлица-Таулеса для Z_2 -вихрей, где: $\Delta H_{pp} = A' \exp(E_V/k_B T)$, с энергией активации E_V . Тем самым, энергия активации свободного вихря составляет $E_V=4k_B T_{KM}$, где $T_{KM}=54\text{K}$ для литиевого соединения [29] - это критическая температура, определяемая обменным магнитным взаимодействием и спином системы как $T_{KM}=0.66\text{JS}^2$ [31-33]. Уширение линии спектров ЭПР выше T_N связывалось с тепловыми возбуждениями Z_2 -вихрей.

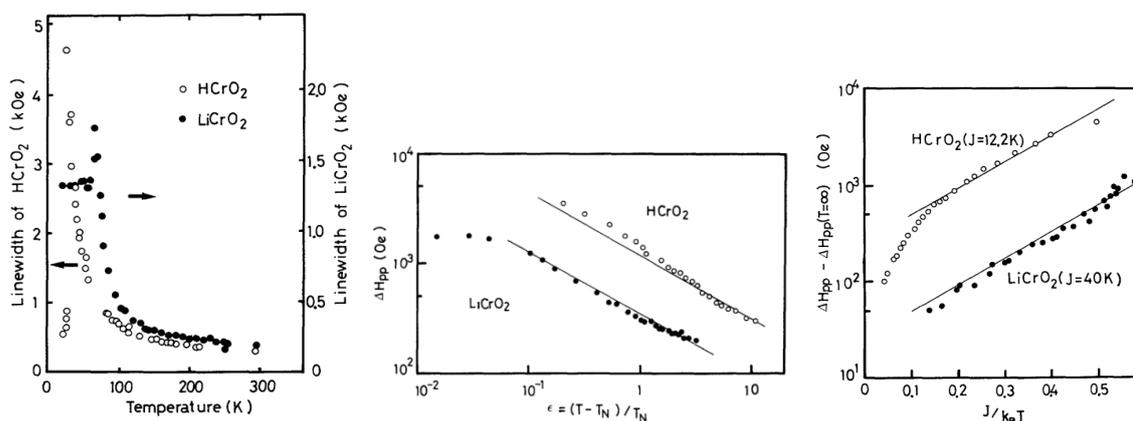


Рис. 1.19. Левая панель: температурная зависимость ширины линии спектров ЭПР в HCrO_2 и LiCrO_2 . Правая панель: ширина линии как функция приведенной температуры $\epsilon = (T - T_N) / T_N$ в двойном логарифмическом масштабе [29].

В целом, для всех соединений семейства ACrO_2 наблюдается уширение линий спектра ЭПР при приближении к температуре формирования антиферромагнитной фазы, которая составляет $T_N = 41, 24\text{K}$ и 21K для $A = \text{Na}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$. Обработка температурных зависимостей ширины линии в модели для двумерных треугольных решеток по формуле 1.3 позволила оценить коэффициент $\rho \sim 0.7-0.9$, что близко к трехмерному случаю. Применение модели Костерлица-Березинского-Таулеса позволила установить формирование магнитных вихрей выше T_N в соединениях с $\text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag}$ с характерными температурами $T_{\text{KT}} = 23, 12$ и 4K [34].

В работе [35] было показано, что соединения CuCrO_2 испытывает магнитное упорядочение в 120-градусную структуру перпендикулярную плоскости ниже $T_N = 25\text{K}$ из-за $D < 0$. Уточнение магнитоэлектрических свойств на монокристаллах выявило две температуры магнитного упорядочения $T_{N2} = 24.2\text{K}$ и $T_{N1} = 23.6\text{K}$. Основное состояние ниже T_{N1} обладает 120-градусной спин-хиральной структурой перпендикулярной плоскости, обладающей ферроэлектрической поляризацией вдоль треугольной плоскости [36].

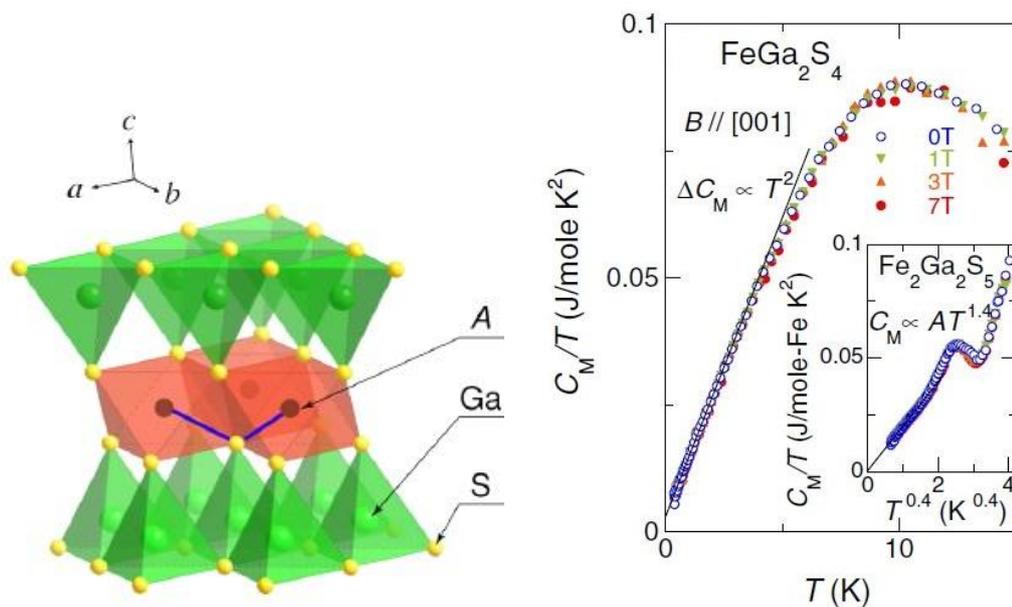


Рис. 1.20. Левая панель: кристаллическая структура FeGa_2S_4 в полиэдрическом представлении. Правая панель: температурные зависимости приведенной теплоемкости при приложении магнитного поля вдоль оси c [37].

Хорошим примером двумерной треугольной Гейзенберговской решетки может служить FeGa_2S_4 . В этом соединении катионы Fe^{2+} обладают спином $S=2$ и формируют регулярную треугольную двумерную плоскость, как показано на левой панели рисунка 1.20 [37]. Структурно это соединение близко к NiGa_2S_4 .

Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости анизотропия χ_{ab}/χ_c в FeGa_2S_4 не велика и достигает только 1.3 при низких температурах. На температурной зависимости теплоемкости отсутствуют яркие аномалии, отвечающие фазовым переходам. Выделенный вклад в магнитной теплоемкости пропорционален $C_m \sim T^2$, что указывает на бесщелевые двумерные магнитные корреляции в системе, как показано на рисунке 1.20 [37].

Температурные зависимости χ_c магнитной восприимчивости FeGa_2S_4 демонстрируют максимум в интервале от 16 до 18.8K при вариации частоты от 100 Гц до 10 кГц. Такое поведение отвечает фрустрированной треугольной спиновой решетке. Дополнительное подтверждение такой модели магнитной структуры было получено из Мессбауэровских спектров, измеренных в широком интервале температур. При низких температурах линия спектра сильно уширена и описывается набором дублетов [38].

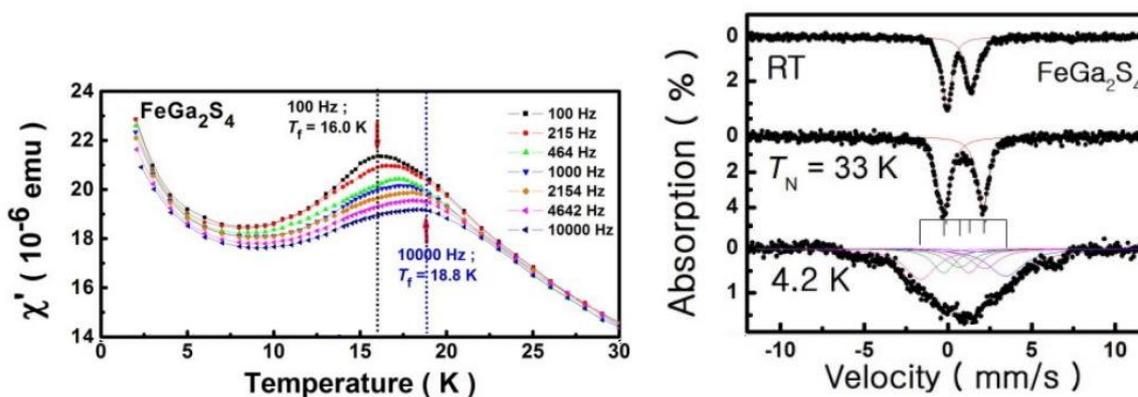


Рис. 1.21. Левая панель: температурные зависимости ас магнитной восприимчивости FeGa₂S₄, полученные на разных частотах. Правая панель: Мессбауэровские спектры FeGa₂S₄ записанные при различных температурах [38].

В родственных соединениях Fe₂Ga₂S₅ и FeIn₂S₄ наблюдается заметное взаимодействие между двумерными треугольными слоями Fe²⁺, что относит эти системы к антиферромагнетикам ниже T_N=113K и 15K [37, 38].

1.4. Треугольные решетки, составленные из магнитных моментов S=5/2

Двумерные треугольные решетки с большими магнитными моментами могут быть обнаружены в соединениях с ионами Fe³⁺ и Mn²⁺. Эти катионы обладают S=5/2 и небольшой магнитной анизотропией. Это приводит к достаточно высоким температурам магнитного упорядочения в преимущественно коллинеарные структуры.

Делафосситы состава AFeO₂ (A=Na⁺, Ag⁺, Cu⁺) содержат в своей структуре треугольную решетку катионов Fe³⁺, которые находятся внутри октаэдрического кислородного окружения. В α-NaFeO₂ октаэдры FeO₆ соединены между собой по ребру, как показано на рисунке 1.22. Соседние магнитные слои смещены друг относительно друга на полпериода по диагонали ab.

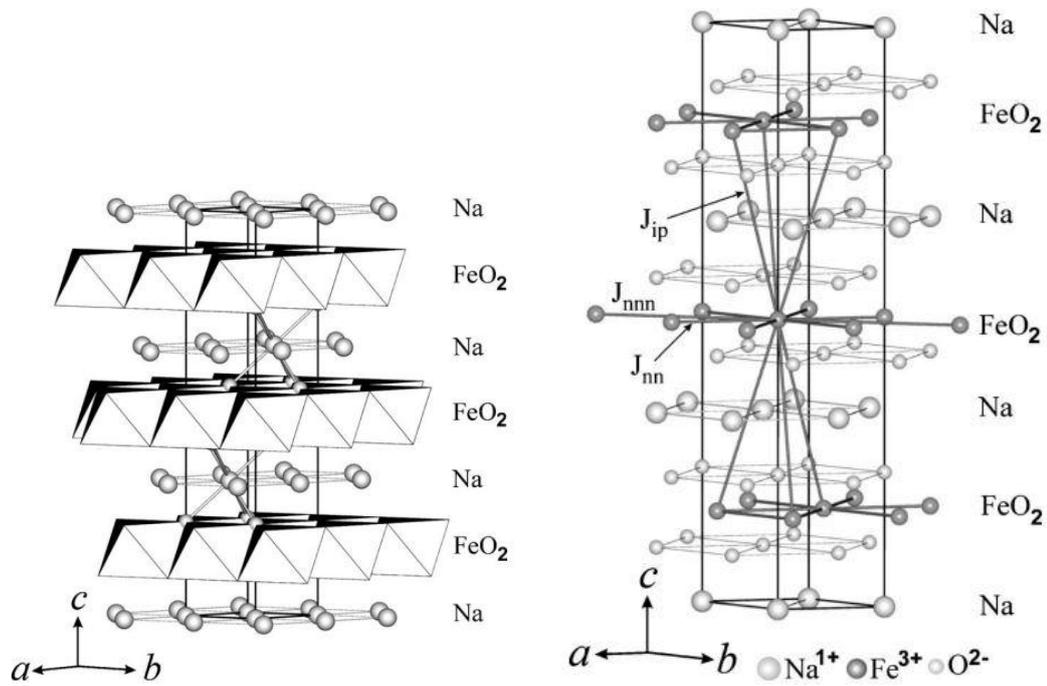


Рис. 1.23. Левая панель: кристаллическая структура α -NaFeO₂ состоящая из гексагональных слоев FeO₂, разделенных атомами натрия. Эти слои смещены друг относительно друга в плоскости *ab*. Правая панель: схема обменных магнитных взаимодействий в слое между ближайшими соседями J_{NN} и со следующими за ближайшими соседями J_{NNN} . Обмен между слоями обозначен как J_{IP} [39].

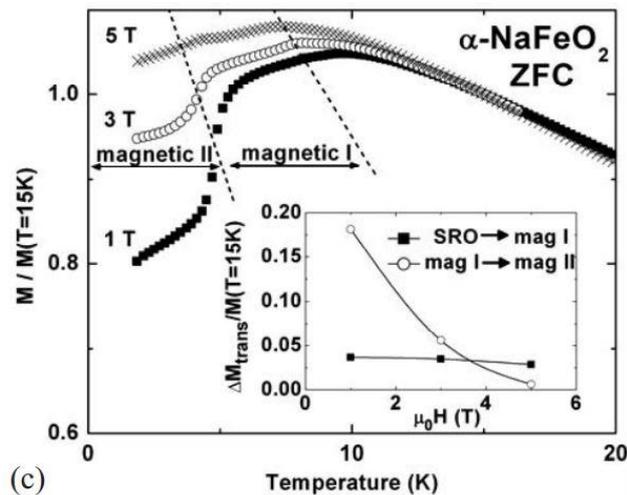


Рис. 1.24. Температурные зависимости магнитной восприимчивости α -NaFeO₂. Пунктирными линиями обозначены области существования магнитоупорядоченные фаз [39].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости α -NaFeO₂ демонстрируют широкий максимум, отвечающий двумерным магнитным корреляциям выше 11 К. При этой температуре на зависимостях $\chi(T)$ присутствует излом и падение магнитной восприимчивости приблизительно на 20% ниже 4К. Магнитные переходы при 11 и 4К связывались с формированием несоизмеримой магнитной фазы и коллинеарной антиферромагнитной структуры типа «страйп» ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) [39].

Для изоструктурного соединения CuFeO₂ в исследованиях намагниченности, диэлектрической проницаемости, электрической поляризации и магнитострикции также были выявлено две температуры формирования магнитоупорядоченного состояния. Ниже $T_{N1}=14$ К система переходит в коллинеарную несоизмеримую фазу. Ниже $T_{N2}=11$ К формируется коллинеарная антиферромагнитная «страйп» структура в плоскости $\langle\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$. Границы существования указанных фаз, а также дополнительные неколлинеарная несоизмеримая и коллинеарная соизмеримая $\langle\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$ фазы приведены на магнитной фазовой диаграмме на рисунке 1.25. Электрическая поляризация наблюдалась только в неколлинеарной магнитной фазе [40].

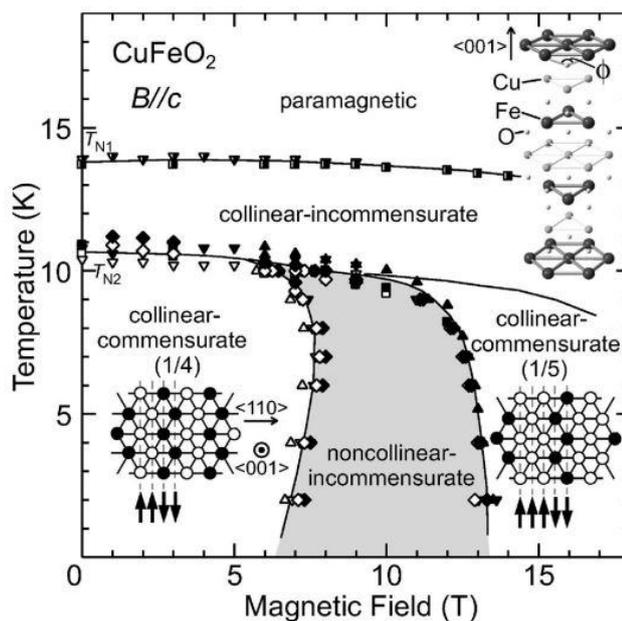


Рис. 1.25. Магнитная фазовая диаграмма CuFeO₂ полученная при приложении магнитного поля b вдоль оси c [40].

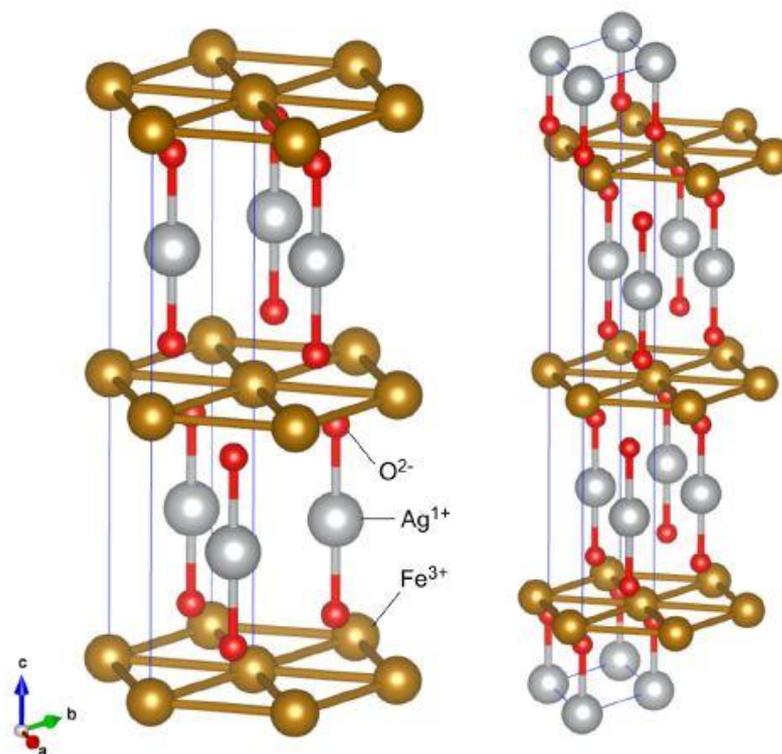


Рис. 1.26. Кристаллические структуры двух полиморфных модификаций $2H\text{-AgFeO}_2$ ($P63/mmc$ слева) и $3R\text{-AgFeO}_2$ ($R3m$ справа) [41].

Для серебряных деляфосситов есть две модификации $2H$ и $3R$, отличающиеся взаимным расположением магнитных слоев, как показано на рисунке 1.26. В модификации $2H$ отсутствует смещение слоев друг относительно друга, тогда как в $3R$ полиморфе слои железа смещены друг относительно друга в плоскости ab подобно соединениям с натрием и медью.

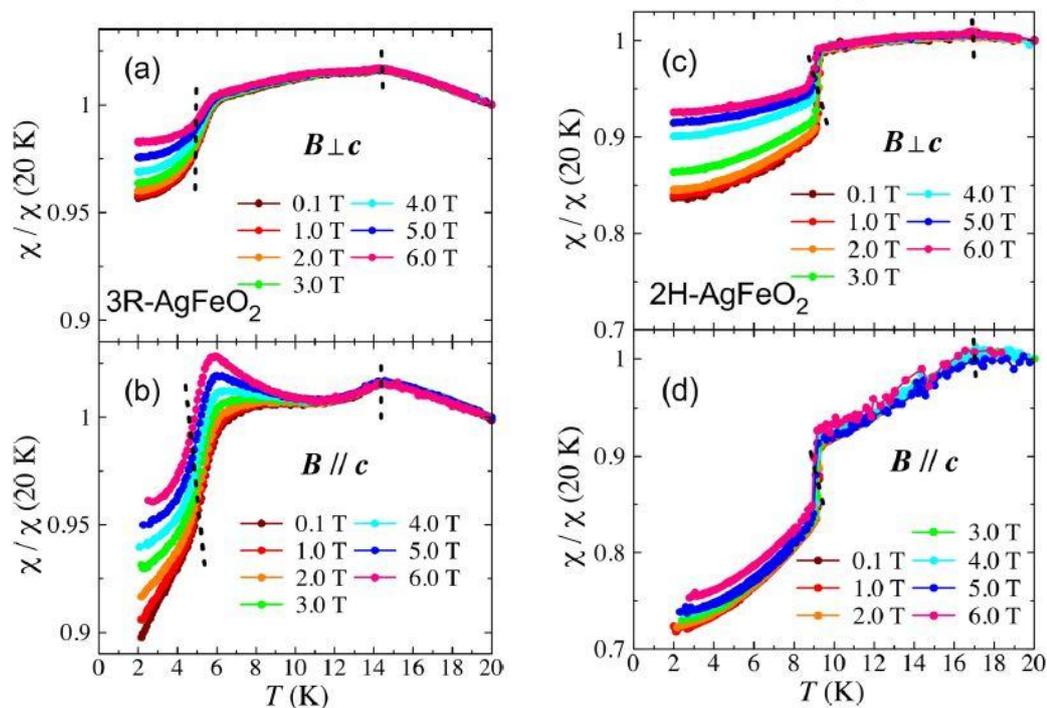


Рис. 1.27. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля перпендикулярно и параллельно гексагональной оси c в $3R\text{-AgFeO}_2$ и $2H\text{-AgFeO}_2$ [42].

Магнитные фазовые переходы происходят для $3R$ модификации ниже 14 и 6 К и для $2H$ модификации ниже 17 и 9.5К в нулевом поле, проявляясь в виде максимумов на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, показанной на рисунке 1.27. Приложение внешнего магнитного поля до 60Т приводит к каскаду магнитных фазовых переходов при $B\parallel c$ для $3R$ -модификации с плато $1/3$ и $1/5$ и одному переходу для $2H$ -модификации, как показано на рисунке 1.28 [42].

Ферроэлектрическая поляризация параллельно и перпендикулярно к двумерным плоскостям возникала только в $3R$ -модификации ниже 6К, что согласовалось с установлением магнитного упорядочения в виде циклоиды, распространявшейся с волновым вектором, равным $(-1/2, q, 1/2; q \sim 0.2)$, с полярной группой $m1'$, показанным на рисунке 1.29. Отсутствие ферроэлектрической поляризации в низкотемпературной фазе $2H$ -модификации объясняется формированием магнитной структуры типа «правильный винт» с волновым вектором $(0, q, 0; q \sim 0.4)$ и неполярной группой $2221'$, показанным на рисунке 1.29. Возникновение поляризации связывалось с взаимодействием типа Дзялошинского-Мории, которое обеспечивает $\mathbf{P}_1 \sim \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j]$ и $\mathbf{P}_2 \sim [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j]$. Для $3R$ -модификации эти компоненты являются ненулевыми, тогда как для $2H$ -модификации они обращаются в ноль [42].

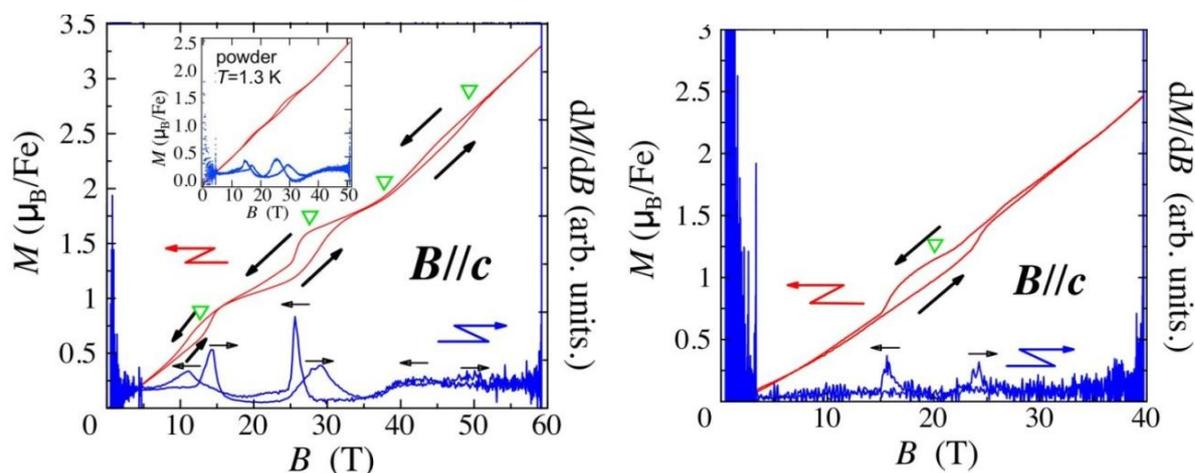


Рис. 1.28. Полевые зависимости намагниченности для 3R-AgFeO₂ (слева) и 2H-AgFeO₂ (справа) при приложении поля вдоль гексагональной оси с [42].

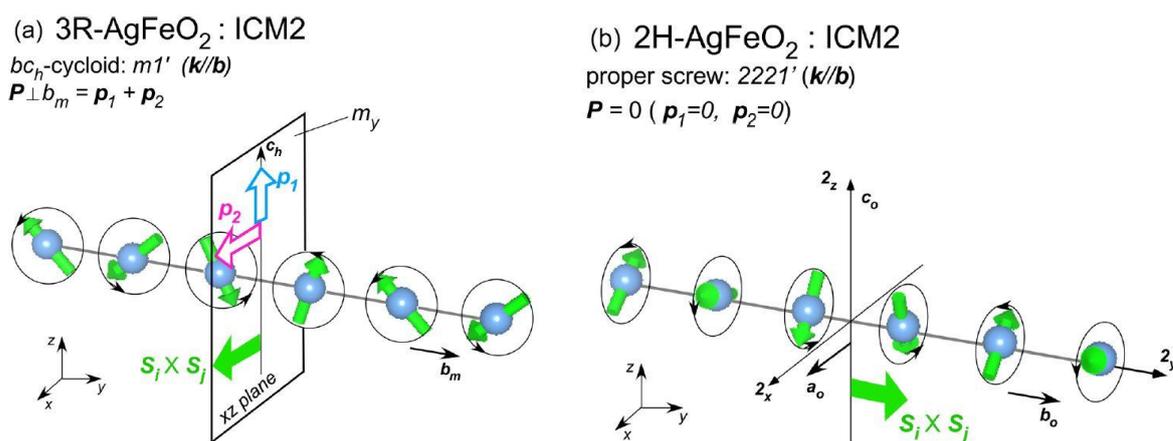


Рис. 1.29. Схематическое представление неколлинеарной спиновой модуляции вдоль оси b и электрической поляризации, возникающей по механизму Дзялошинского-Мории как $\mathbf{P}_1 \sim \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j]$ и $\mathbf{P}_2 \sim [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j]$ для циклоиды в 3R-AgFeO₂ (слева) и правильной винтовой фазы в 2H-AgFeO₂ (справа).

Магнитные состояния промежуточных фаз в интервале $6\text{K} < T < 14\text{K}$ для 3R-модификации [43] и $9.5\text{K} < T < 17\text{K}$ для 2H-модификации [41] исследовались методом нейтронной дифракции на порошках и были отнесены к несоизмеримым магнитным фазам.

Спиновая динамика двумерной треугольной решетки в 3R-AgFeO₂ исследовалась с помощью электронного парамагнитного резонанса. Обработка спектров ЭПР позволила определить g -фактор для ионов Fe^{3+} $g=2$ при комнатной температуре, как показано на верхней панели рисунка 1.30. Уширение линий с понижением температуры обрабатывалось

в теории Кавасаки-Мория-Хубера по формуле 1.3. Параметр p был равен 0.85, что находится в интервале от 0.33 для 3D до 1.5 для 2D Гейзенберговской треугольной решетки [44].

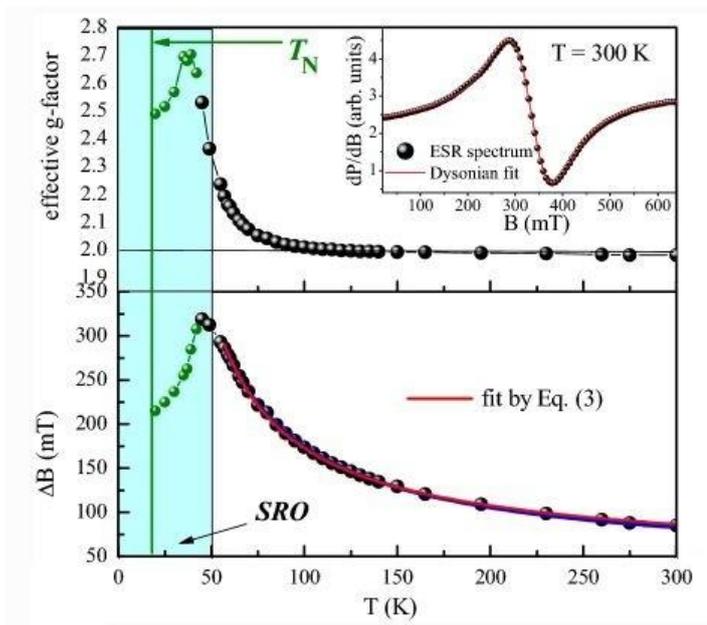


Рис. 1.30. Температурные зависимости эффективного g -фактора (верхняя панель) и ширины линии спектров ЭПР для $3R\text{-AgFeO}_2$. Сплошной линией на нижней панели показана обработка по теории критического уширения [44].

Единственным представителем семейства соединений $A\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с регулярным треугольным двумерным расположением ионов Fe^{3+} в широком интервале температур является $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Его кристаллическая структура приведена на рисунке 1.31. Катионы Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении соединены между собой группами MoO_4 . Температурные зависимости теплоемкости (рис. 1.32) и магнитной восприимчивости указывают на формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния в этой системе ниже температуры ниже $T_N = 3.8\text{K}$ [46].

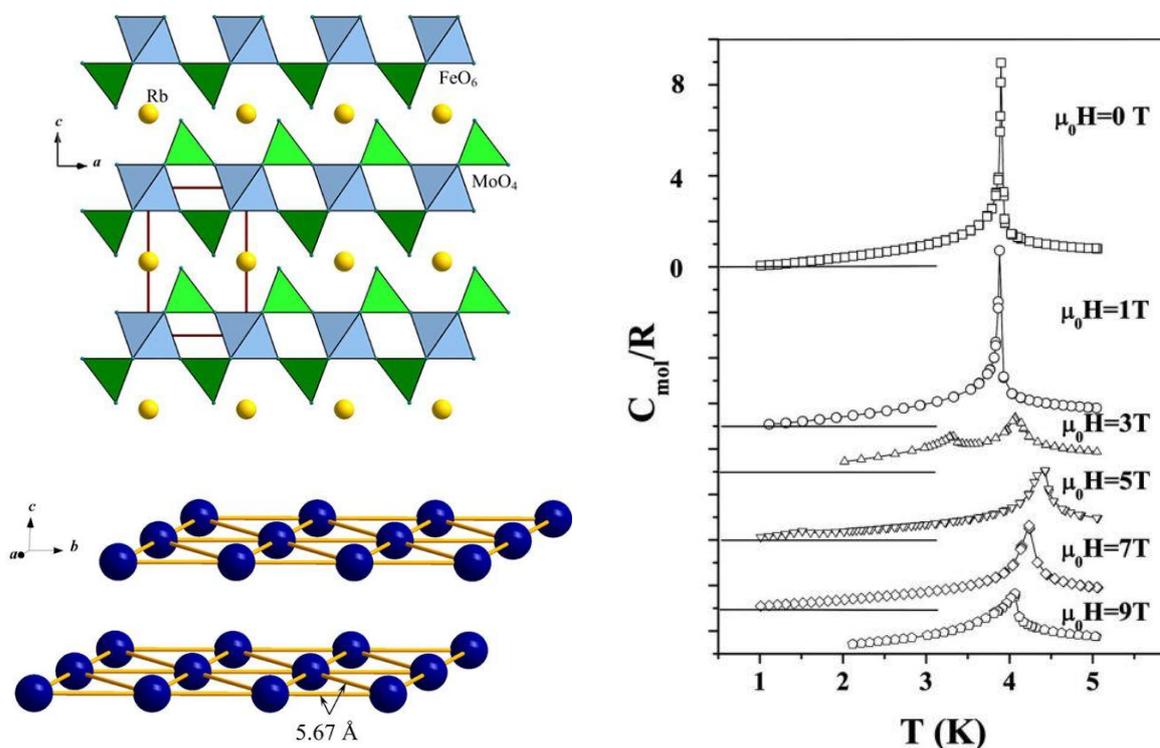


Рис. 1.31. Левая панель: кристаллическая структура $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$. Октаэдры FeO_6 соединены между собой тетраэдрами MoO_4 в регулярные треугольные двумерные слои, показанные справа. Катионы Rb^+ заполняют пустоты между магнитными слоями [45]. Правая панель: температурные зависимости теплоемкости $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ полученные в различных магнитных полях [46].

В исследовании спектров нейтронной дифракции было показано, что магнитоупорядоченное состояние ниже T_N представляет собой 120-градусную структуру, показанную на левой панели рис. 1.32. При приложении внешнего магнитного поля в плоскости ab она трансформируется в решетку $\uparrow\uparrow\downarrow$, показанную на средней панели рисунка 1.32, что сопровождается появлением плато $1/3$ на кривой намагниченности. В поле выше 10Т она трансформируется в скошенную структуру. Антиферромагнитная структура в нулевом поле обладает спонтанной поляризацией [47].

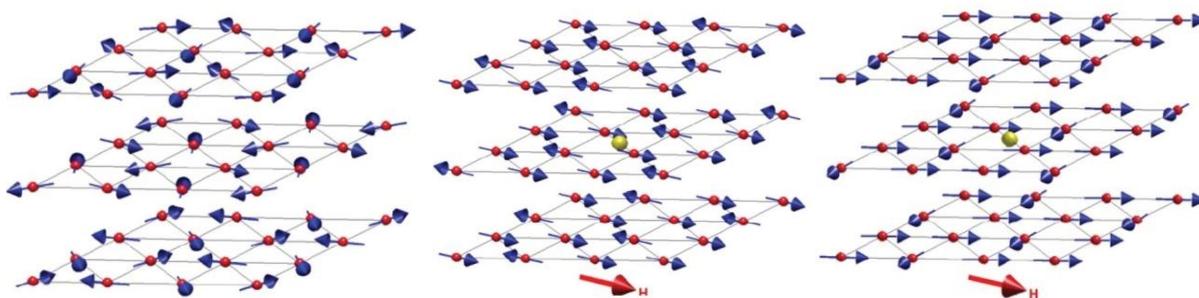


Рис. 1.32. Модели магнитной структуры в $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ в нулевом поле (слева), в поле выше 6Т при $T=2\text{K}$ (средняя панель) и в поле выше 10Т при $T=0.1\text{K}$ [47].

Хорошим примером модельного соединения с двумерной треугольной решеткой марганца может служить $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$. Правильные треугольники катионов Mn^{2+} ($S=5/2$) сформированы в двумерный слой из тригональных бипирамид MnO_5 , как показано на правой панели рисунка 1.33. Обменное магнитное взаимодействие в слое J происходит по супер-обменному пути Mn-O-O-Mn [48].

На всех термодинамических свойствах присутствуют аномалии, отвечающие двум температурам формирования антиферромагнитно-упорядоченного состояния, которые по разному смещаются друг относительно друга во внешнем магнитном поле при приложении перпендикулярно и вдоль магнитоактивной плоскости, как показано на правой панели рисунка 1.33 [48].

Результаты всех термодинамических исследований сведены на магнитной фазовой диаграммы соединения $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$. Видно, что с понижением температуры система сначала испытывает переход в коллинеарную фазу $\uparrow\uparrow\downarrow$, которая трансформируется в 120-градусную структуру при низких температурах. Приложение магнитного поля перпендикулярно магнитоактивной плоскости стабилизирует фазу $\uparrow\uparrow\downarrow$, что сопровождается появлением плато $1/3$ от момента насыщения на кривой намагничивания. Интеграл обменного магнитного взаимодействия в плоскости был оценен как $J=1.2\text{K}$ по магнитным данным. Симуляция методом Монте-Карло температуры магнитного упорядочения при вариации анизотропии D позволила оценить $D/J=0.22$ [48].

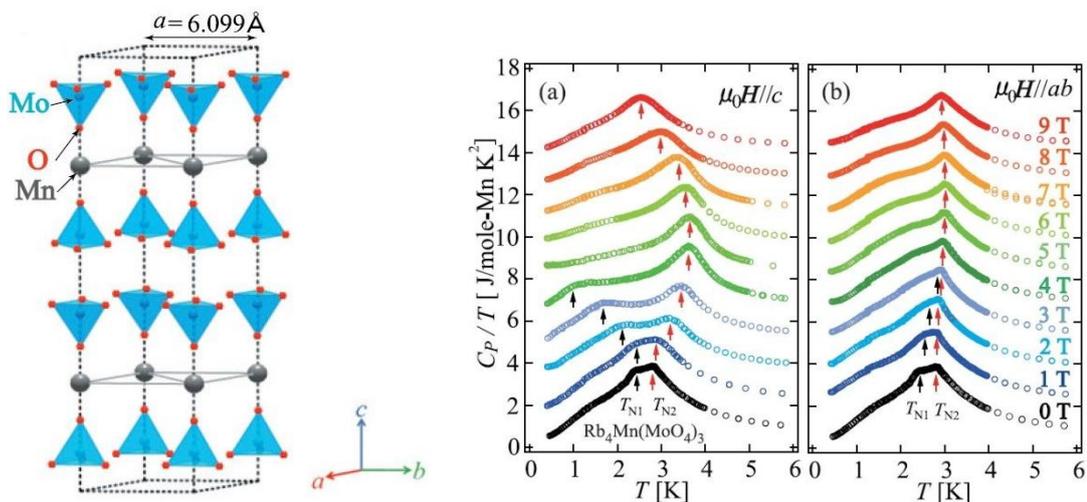


Рис. 1.33. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ с треугольными слоями ионов Mn^{2+} , показанных большими сферами. Слои разделены немагнитными ионами рубидия, которые не показаны и слоями тетраэдров MoO_4 . Правая панель: температурные зависимости теплоемкости $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$, измеренные при приложении внешнего магнитного поля, перпендикулярно и вдоль магнитной плоскости [48].

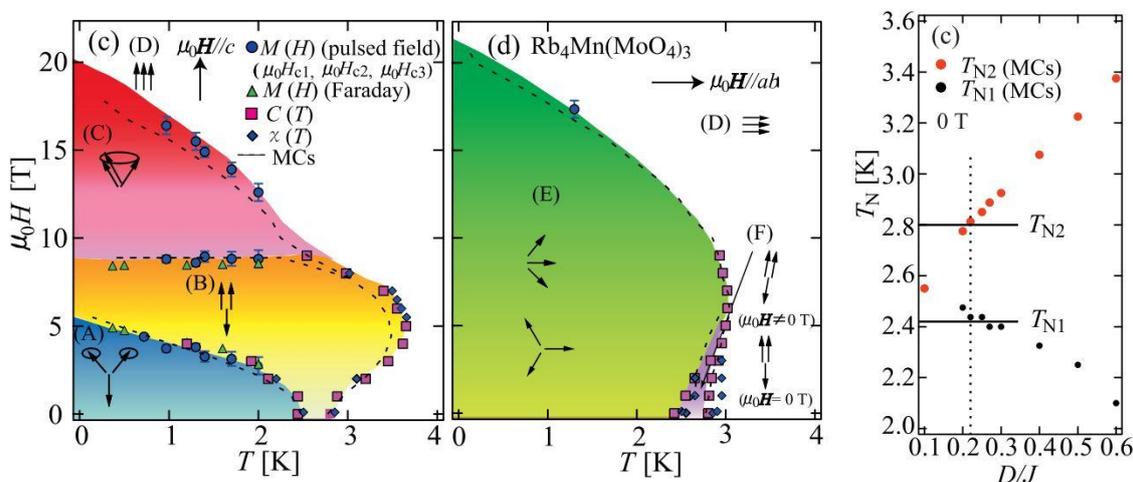


Рис. 1.34. Левые панели: магнитные фазовые диаграммы $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ при приложении магнитного поля перпендикулярно и вдоль магнитоактивного слоя. Правая панель: теоретический расчет температур антиферромагнитного упорядочения при вариации анизотропии D и магнитного обмена J методом Монте-Карло [48].

Параметры магнитной подсистемы в различных треугольных двумерных решетках при вариации катиона от $S=1/2$ до $5/2$, представленные в литературном обзоре и экспериментальной части настоящей работы, собраны в результирующей таблице 1.

Таблица 1. Примеры реализации двумерных треугольных решеток

S	Название	Магнитная модель	T_N, T^*	Корреляционная фаза	J, ΔJ , D	Ссылка
1/2	Cs_2CuCl_4	AF	0.6K		$J_{NN} \sim 4.3 - 4.5\text{K}$	[11]
1/2	$\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$	120° структура \perp плоскости	$T_{N1}=3.82\text{K},$ $T_{N2}=3.79\text{K},$ $T_{N3}=3.71\text{K}$		$J_{NN} \sim 18.2 - 18.5\text{K},$ $\Delta J \sim 1.02\text{K}$	[13]
1/2	$\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$	120° структура \perp плоскости	$T_{N1}=1.1\text{K},$ $T_{N2}=1.36\text{K},$			[17]
1	NiGa_2S_4	4 независимых 120° структуры в плоскости	$T^*=8.5\text{K}$	Z_2 -вихри	$J_{NNN}=21\text{K},$ $J_{NN}=-4\text{K},$ $D=0.9\text{K}$	[19]
1	$\text{Li}_4\text{NiTeO}_6$	-	-	2D Δ -ая Гейзенберговская AF решетка		[20]
1	$\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$	120° структура в плоскости	$T_N=4.9\text{K}$		$J=4.1\text{K}$	[21]
3/2	VCl_2	120° структура \perp плоскости	$T_N=35.4\text{K}$	Z_2 -вихри	$J=44\text{K},$ $D=-0.07\text{K}$	[23]
3/2	VBr_2	120° структура \perp плоскости	$T_N=28.8\text{K}$		$J=32\text{K}$	[24]
3/2	VI_2	коллинеарная AF структура \perp плоскости	$T_{N1}=13.5\text{K},$ $T_{N2}=14.7\text{K}$			[26-27]

		120° структура \perp плоскости				
3/2	HCrO ₂		T _N =20K	Z ₂ -вихри & 3D Δ-ая Гейзенберговск ая AF решетка	J _{NN} =24K	[29]
3/2	LiCrO ₂		T _N =62K	Z ₂ -вихри & 3D Δ-ая Гейзенберговск ая AF решетка	J _{NN} =80K	[28, 29]
3/2	NaCrO ₂		T _N =41K	Z ₂ -вихри & 3D Δ-ая Гейзенберговск ая AF решетка		[34]
3/2	CuCrO ₂	120° структура \perp плоскости	T _{N1} =23.6K, T _{N2} =24.2K	Z ₂ -вихри & 3D Δ-ая Гейзенберговск ая AF решетка	D<0	[34, 35, 36]
3/2	AgCrO ₂		T _N =21K	Z ₂ -вихри & 3D Δ-ая Гейзенберговск ая AF решетка		
2	FeGa ₂ S ₄	нематическое состояние	T _F =16K			[37]
5/2	α-NaFeO ₂	страйп структура ↑↑↓↓ несоизмерима я структура	T _{N1} =13.5K, T _{N2} = 14.7K			[39]
5/2	CuFeO ₂	страйп структура ↑↑↓↓	T _{N1} =11K,			[40]

		коллинеарная несоизмерима я структура	$T_{N2}= 14K$			
5/2	$3R-AgFeO_2$	несоизмерима я магнитная фаза (циклоида) несоизмерима я магнитная фаза	$T_{N1}=6K,$ $T_{N2}= 14K$	3D Δ -ая Гейзенберговск ая AF решетка		[41- 44]
5/2	$2H-AgFeO_2$	несоизмерима я магнитная фаза (винтовая фаза) несоизмерима я магнитная фаза	$T_{N1}=9.5K,$ $T_{N2}= 17K$			[41- 43]
5/2	$RbFe(MoO_4)_2$	120° структура в плоскости	$T_{N1}=3.8K$			[47]
5/2	$Rb_4Mn(MoO_4)_3$	120° структура в плоскости коллинеарная фаза $\uparrow\uparrow\downarrow$	$T_{N1}=9.5K,$ $T_{N2}= 17K$		$J_{NN}=1.2K,$ $D/J=0.22$	[48]

Плоскостью обозначено кристаллографическое направление двумерных треугольных решеток магнитных катионов. J_{NN} – обмен между ближайшими соседями, J_{NNN} – обмен со следующими за ближайшими соседями, как правило в плоскости, D – одноионная анизотропия, ΔJ – обменная анизотропия, T_N – температура Нееля, T^* - нематическая фаза.

2.1. Методика измерения магнитных свойств (СКВИД – магнитометр, вибрационный магнитометр, импульсные поля)

Для измерения температурных $M/H(T)$ и полевых $M(H)$ зависимостей намагниченности квазидвумерных теллуридов и антимонидов переходных металлов использовались СКВИД – магнитометр MPMS XL (Magnetic Property Measurement System), вибрационный магнитометр системы измерения физических свойств PPMS-9T «Quantum Design» и магнитометр импульсных магнитных полей, расположенные на кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ и в лаборатории импульсных магнитных полей в институте физики твердого тела, Дрезден.

Простейший квантовый интерферометр – СКВИД – включает в себя несколько измерительных блоков, как показано на рис. 2.1. Криогенная часть, отмеченная синим контуром, включает систему приемных катушек, преобразователь потока, СКВИД-кольцо и нагреватель СКВИДа. Голова СКВИДа, отмеченная коричневым контуром включает: синхронный детектор, интегратор и осциллятор. Модуль контроля СКВИДа содержит процессор обработки цифровых сигналов (ПОЦС), который обеспечивает синхронное измерение. Приемные катушки намотаны навстречу друг другу с тем, чтобы улучшить соотношение сигнал/шум. В стандартном измерении инструмент перемещает образец через приемные катушки и определяет максимум СКВИД сигнала.

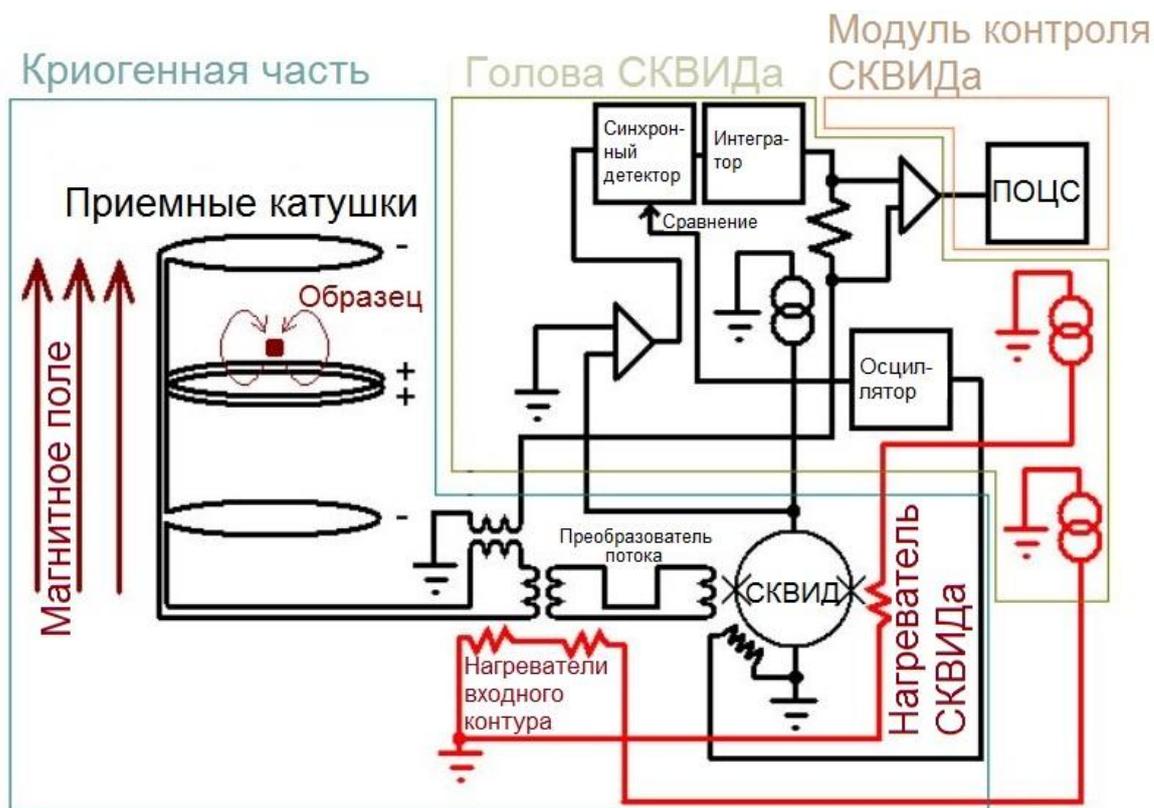


Рис. 2.1. Схема устройства простейшего квантового интерферометра [49].

Прибор позволяет варьировать температуру в интервале 1.9-400К с точностью $\pm 1\%$, магнитное поле в интервале $\pm 7\text{T}$ с однородностью распределения 0.01% по 4 см. Остаточное поле составляет $< 5\text{ Гс}$ в режиме осцилляции и $< 30\text{ Гс}$ в режиме выхода на заданное поле без осцилляций. Чувствительность прибора 10^{-8} етс , рекомендуемый наименьший измеряемый сигнал составляет $6 \cdot 10^{-7}\text{ етс}$.

Измерения на вибрационном магнитометре выполняются при осцилляции образца вблизи центра приемных катушек и синхронной записи наведенного индукционного тока. Использование компактных приемных катушек, намотанных навстречу друг другу, допускает осцилляции образца с достаточно большой амплитудой 1-3 мм на частоте 40 Гц. Минимально измеряемая намагниченность составляет 10^{-6} етс . Как показано на рис. 2.2, магнитометр состоит из линейного VSM двигателя для вибрации образца, системы приемных катушек и электроники, обеспечивающей действие линейного мотора и регистрации и обработки сигнала с приемных катушек. Образец закреплен на конце вставки, которая совершает синусоидальные колебания. Центр осцилляции расположен в центре приемных катушек. Индукционный ток, наведенный в приемных катушках, усиливается и сравнивается с приемным сигналом на синхронном детекторе lock-in.

Вибрационный магнитометр позволяет варьировать температуру в интервале 1.9-400К с точностью 2%, магнитное поле в интервале $\pm 9\text{T}$ с однородностью распределения 0.01% по 3 см. Остаточное поле составляет $< 5\text{ Гс}$ в режиме осцилляции и $< 30\text{ Гс}$ в режиме выхода на заданное поле без осцилляций. Рекомендуемый наименьший измеряемый сигнал составляет 10^{-6} еми .

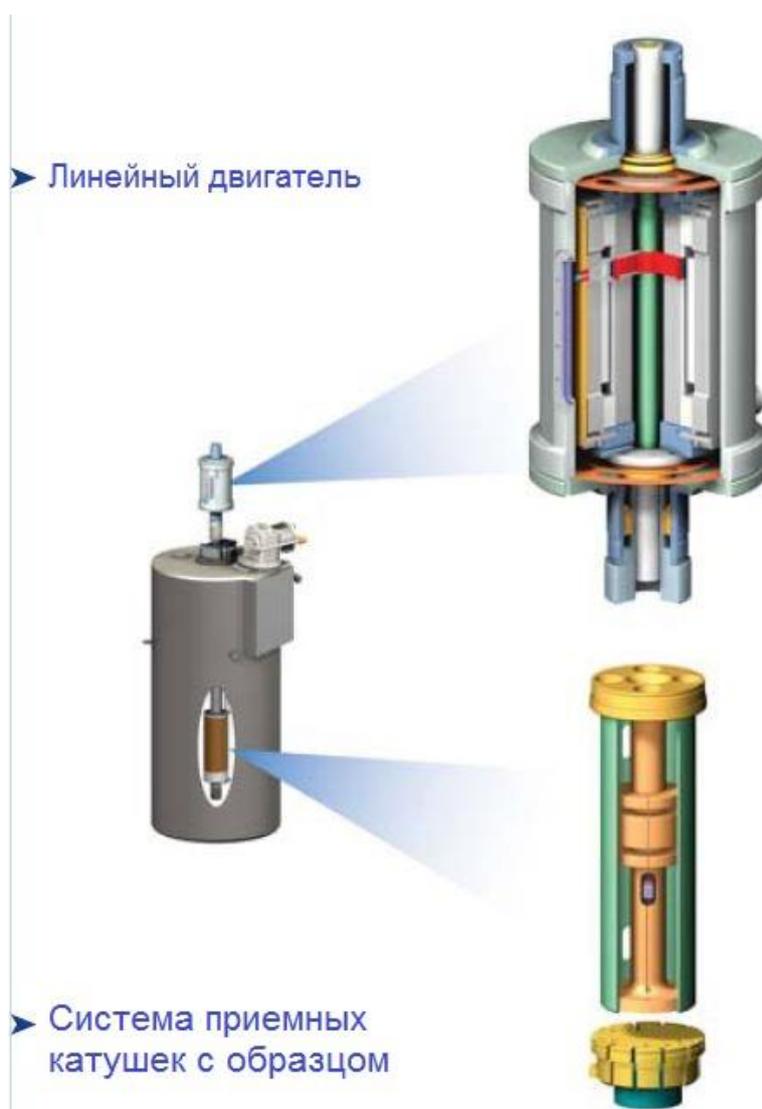


Рис. 2.2. Схема устройства вибрационного магнитометра на базе системы измерения физических свойств [49].

Дополнительная калибровка опции вибрационного магнитометра проводилась по стандартному образцу палладия массой $m = 0.2775\text{ г}$ цилиндрической формы, смонтированному в латунном держателе, как показано на верхней вставке рисунка 2.3. Магнитная восприимчивость палладия составляет $5.25 \cdot 10^{-2}\text{ еми/г}$ при 298К. Тем самым, в поле 1Т момент такого образца должен составлять 0.01443 еми, как показано на рисунке 2.3.

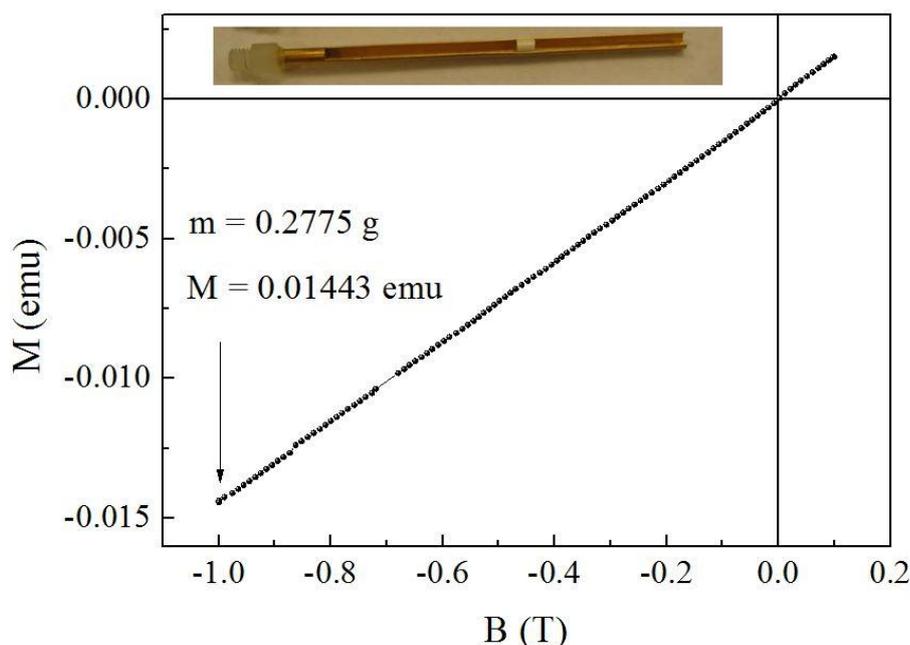


Рис. 2.3. Полевая зависимость намагниченности стандартного палладиевого образца.

Измерения кривых намагничивания антимоанатов марганца в импульсных магнитных полях выполнялись на лабораторной установке Овченко Е.А. на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ в системе с максимальной величиной поля 30 Тл и временем выхода на максимальное значение 8 мс при температурах от 2.5К и выше. Полученные зависимости дополнительно калибровались при с помощью измерений в стационарных магнитных полях до 7 или 9 Тл. Измерения кривых намагничивания теллуриатов марганца в импульсных полях до 55Т выполнялись Скурским Ю.А. и Вавиловой Е.Л. в лаборатории высоких магнитных полей в центре Гельмольца в Дрездене, Розендорфе в Германии.

Измерение кривых намагничивания теллуриатов марганца A_2MnTeO_6 ($A=Li, Na, Ag, Tl$) проводилось в Дрезденской лаборатории сильных магнитных полей. Магнит заряжался одним емкостным модулем 1.44 МДж. Общая длительность импульса составляла около 25 мс и время нарастания 7 мс. Полученная зависимость была масштабирована по данным намагниченности, полученным в постоянных магнитных полях до 9 Тл.

2.2. Квазиadiaбатический метод измерения теплоемкости

Измерение теплоемкости теллуридов марганца и антимонатов переходных металлов выполнялось квазиadiaбатическим релаксационным методом на установке системы измерения физических свойств PPMS фирмы Quantum Design (Physical Properties Measurement System PPMS 9).

Данная система позволяет выполнять автоматизированное измерение теплоемкости. Диапазон измеряемой температуры варьируется от 2 до 400 К, внешнее поле можно менять в диапазоне ± 9 Тл. Измерения выполняются в условиях высокого вакуума до 0.01 мкбар. Масса образца может варьироваться в интервале от 1 до 100 мг. Точность измерения составляет 2% в интервале 2 – 300 К. В эксперименте образец помещается в специальную камеру на микрокалориметрическую кварцевую платформу, как показано на левой панели рисунка 2.4 и на верхней панели рисунка 2.5. Для создания хорошего теплового контакта между образцом и измерительной платформой, на ее поверхность наносилась капля клея Arjepzon N или Arjepzon H для низкотемпературных и высокотемпературных измерений, соответственно.

До выполнения эксперимента проводилась калибровка термометров и нагревателей измерительной ячейки по процедуре, описанной в [49]. Теплоемкость клея измерялась в отдельном эксперименте. Сапфировая подложка подвешена на восьми тонких проводах, обеспечивающих контакт с нагревателем и термометром. Вакуум в измерительной системе достигается с использованием двух угольных насосов. Дополнительная тепловая изоляция измерительной ячейки создается с помощью тепловых экранов. Поверхность кожуха измерительной ячейки блестящая для исключения процессов теплопередачи, связанных с излучением.

В процессе измерения на образец подается импульс тепловой энергии P_0 в интервале времени от 0 до t_1 . Тепловой контакт между подложкой с температурой T_0 и образцом с температурой T обладает сопротивлением R_1 , как показано на средней панели рисунка 2.4. Температура образца при этом изменяется по экспоненциальному закону, как показано на правой панели рисунка 2.4.

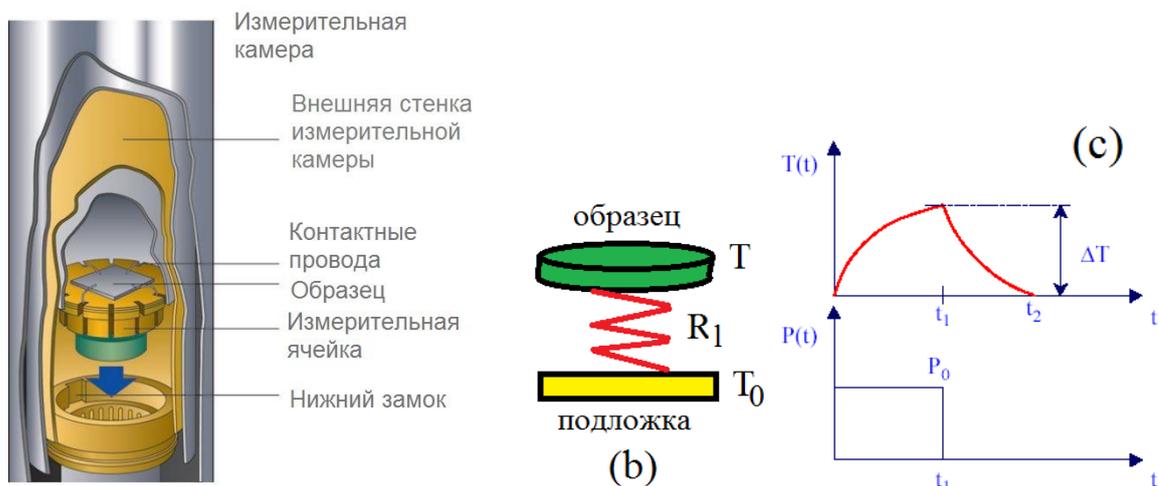


Рис. 2.4. Измерительная камера (левая панель) [49], принципиальная схема измерения теплоемкости релаксационным методом (средняя и правая панели).

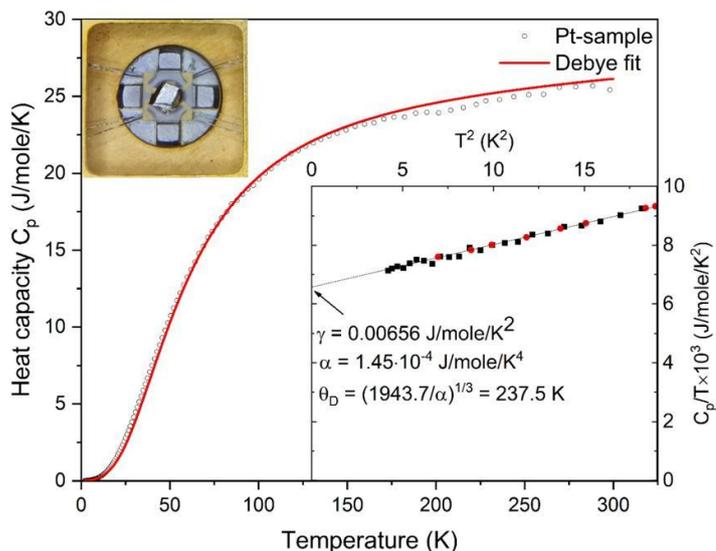


Рис. 2.5. Температурная зависимость теплоемкости стандартного образца палладия. На вставке сверху показана фотография смонтированного образца на измерительной ячейке. На вставке снизу представлена низкотемпературная область приведенной теплоемкости от T^2 . Красными точками показаны данные работы [50].

Опция теплоемкости дополнительно калибровалась с помощью стандартного образца платины массой 15.87 мг. Полученная температурная зависимость теплоемкости представлена на рисунке 2.5. Обработка решеточного вклада функцией Дебая позволила оценить $\Theta_D=237\text{K}$. Обработка в масштабе $C/T(T^2)$ позволила определить коэффициент электронного вклада γT как $\gamma=6.56 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}^2$, что хорошо согласуется с литературными данными [50].

2.3. Спектроскопия ЭПР

Измерение спектров ЭПР проводилось с помощью портативного спектрометра ЭПР CMS 8400 Адани. Этот прибор работает в X-диапазоне на постоянной частоте, которая может меняться в интервале 9.1 – 9.6 ГГц при вариации магнитного поля. Интервал рабочих температур находится в области 6-273К. Минимальная концентрация определяемых парамагнитных центров составляет $5 \cdot 10^{10}$ спинов / Ое. Магнитное поле может варьироваться в интервале от 0 до 0.7Т. Отношение горизонтального магнитного поля в объеме 10×4 мм³, отнесенное к полю в центре резонатора составляет 2×10^{-5} . В приборе используется прямоугольный резонатор Н₁₀₂ с добротностью в ненагруженном состоянии Q=5000.

Как показано на рисунке 2.7, при выполнении измерений ЭПР спектров образцы в виде порошков монтировались в кварцевые ампулы, которые помещались в кварцевый дьюар, оснащенный термопарой и защищенный снаружи медным экраном. Медный экран охлаждался обратным потоком гелия. Для усиления вакуумной изоляции криостата, на внутренних стенках медного экрана есть абсорбционные угольные насосы. После монтажа внутреннее пространство криостата откачивалось форвакуумным насосом до 10^{-2} мбар для обеспечения вакуумной теплоизоляции. Гелий поступает в кварцевый дьюар из транспортного дьюара типа СТГ-10 по транспортной гелиевой магистрали с двойными вакуумированными стенками. Управление потоком гелия через теплообменник осуществляется клапаном маностата. Избыточное давление в транспортном дьюаре создается с помощью мембранного клапана маностата. Температура внутри кварцевого дьюара Т стабилизировалась резистивным нагревателем. Выход на желаемую температуру Т* осуществлялся с помощью температурного контролера.

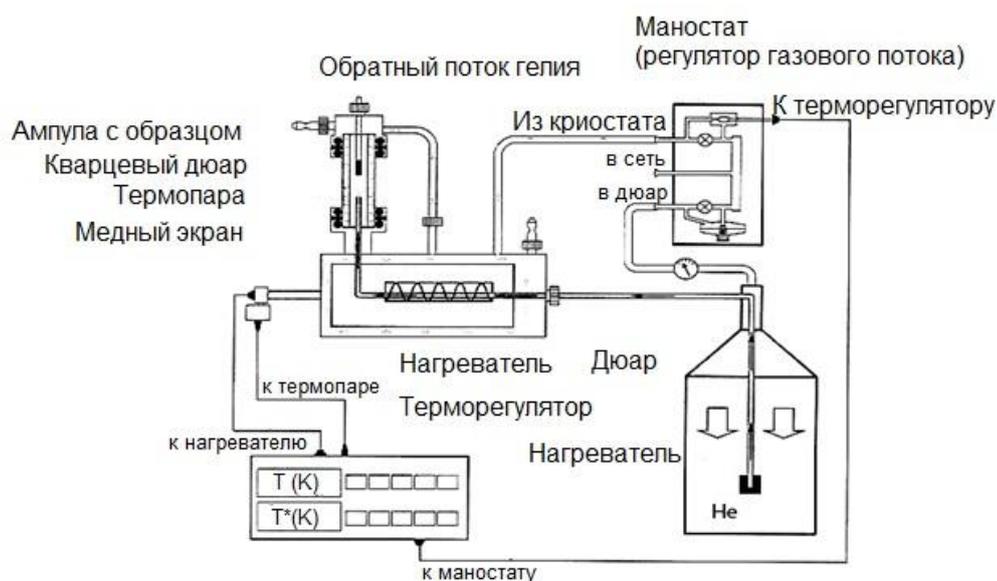


Рис. 2.6. Схема установки X-band ЭПР спектрометра с гелиевой системой терморегуляции продувочного типа [51].

Положение линии в спектре ЭПР характеризует величину эффективного g -фактора. Резонансное значение магнитного поля обратно пропорциональна g -фактору $B_r = h\nu/g\mu_B$, где ν - рабочая частота. Для получения точных значений g -факторов исследуемых образцов прибор калибровался по стандартному образцу дефинилпикрилгидрозила (BDPA) с хорошо известным значением g -фактора $g = 2.0036 \pm 0.0002$ [52] и g -фактор образца определяется из соотношения резонансных полей для

$$g_{obr} = \frac{g_{et}(B_{res})_{et}}{(B_{res})_{obr}}$$

2.4. Синтез образцов MSb_2O_6 и A_2MnTeO_6

Поликристаллические образцы антимонатов MSb_2O_6 ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) и теллуриатов A_2MnTeO_6 ($A = Li, Na, Ag, Tl$) были получены в группе Налбандяна В.Б. на химическом факультете ЮФУ. Все образцы были охарактеризованы на предмет соответствия кристаллической структуры.

Поликристаллический образец $MnSb_2O_6$ был приготовлен серией последовательных отжигов смеси реагентов Mn_2O_3 и Sb_2O_3 взятых в стехиометрическом соотношении при температурах 600, 900 и 1000°C. Каждый отжиг выполнялся в течение 3 часов и сопровождался предварительным перемешиванием реакционной смеси. Полученная рентгенограмма $MnSb_2O_6$, рисунок 2.7, обработанная по методу Ритвельда,

позволила описать его параметры элементарной ячейки в группе симметрии $P31m$ с $a=5.20649\text{\AA}$, $c=4.66276\text{\AA}$, $V=109.462\text{\AA}^3$, $z=1$.

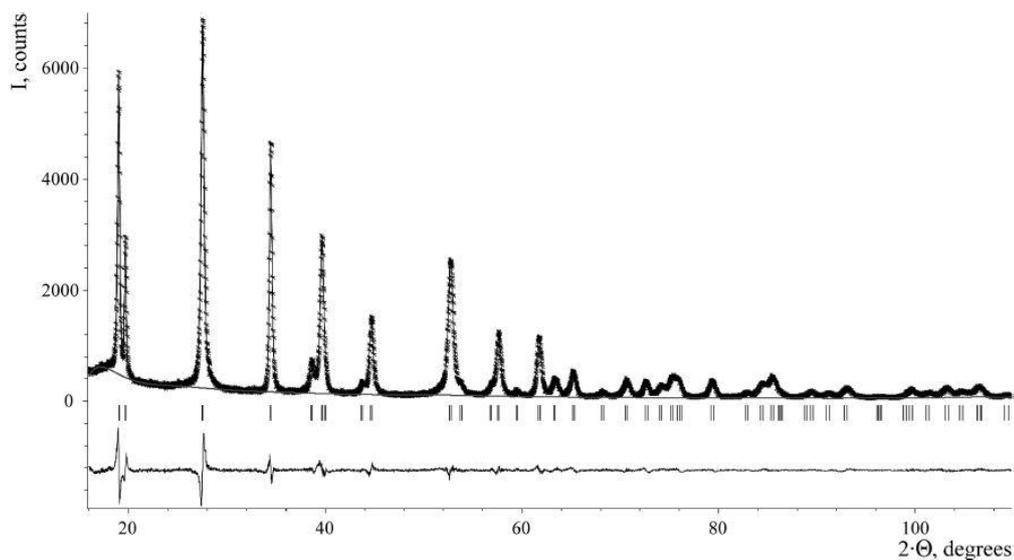


Рис. 2.7. Рентгенограмма $MnSb_2O_6$, обработанная по методу Ритвельда [51]. Экспериментальные точки показаны звездами, линия отвечает вычисленному профилю, линия внизу – разностная кривая, вертикальные линии отвечают позициям брэгговских пиков.

Для сравнения была синтезирована киральная фаза $MnSb_2O_6$ из стехиометрической смеси реагентов Mn_2O_3 , Sb_2O_3 после отжига при 600, 900, 1100 °C в течение трех часов с промежуточным перемешиванием и прессованием. Фазовая частота полученного образца была установлена методом рентгенофазового анализа. Параметры элементарной ячейки были определены в группе симметрии $P321$ как $a=8.8011\text{\AA}$, $c=4.7241\text{\AA}$, $Z=3$.

Синтез поликристаллических образцов MSb_2O_6 проводился из $NaSbO_3$ и MSO_4 , где $M= Ni, Cu, Co, Zn$. Исходные химические реагенты отжигались на первом этапе при температуре 420-500°C в течение 40-80 минут. Дополнительный отжиг полученной смеси проводился при температуре 950°C в течение одного часа. Рентгенограммы образцов MSb_2O_6 приведены на рисунке 2.8 [52]. Параметры ячеек определенные в группе симметрии $P31m$ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры элементарной ячейки систем MSb_2O_6 , определенные в группе симметрии $P31m$ [52].

Состав	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
NiSb ₂ O ₆	5.076	4.5329	101.2
CuSb ₂ O ₆	5.054	4.5881	101.5
CoSb ₂ O ₆	5.1318	4.5520	103.820
ZnSb ₂ O ₆	5.114	4.5679	103.8

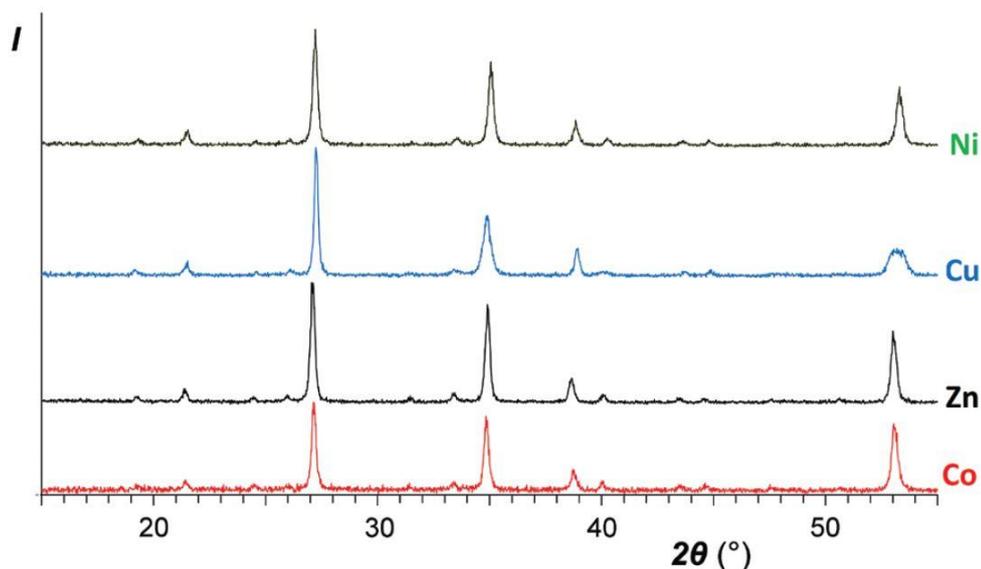


Рис. 2.8. Рентгенограммы образцов MSb₂O₆ (M= Ni, Cu, Co, Zn) [52].

Поликристаллический образец Na₂MnTeO₆ синтезировался из смеси NaMnO₂, NaNO₃ и TeO₂, которая отжигалась при 800°C на воздухе. Рентгенограмма Na₂MnTeO₆, обработанная по методу Ритвельда приведена на рисунке 2.9 (а). Поликристаллические образцы A₂MnTeO₆ (A = Li, Ag и Tl) получались ионно-обменным методом из Na₂MnTeO₆, который обрабатывался соответствующими расплавленными в течение 2 часов при 200°C нитратами LiNO₃, AgNO₃, TlNO₃. Полученная смесь отжигалась с эвтектикой KNO₃+KCl при 335°C. Конечные продукты промывались водой и сушились при 150°C. Рентгенограммы Li₂MnTeO₆, Ag₂MnTeO₆ и Tl₂MnTeO₆, обработанные по методу Ритвельда приведены на рисунках 2.9 (b, c, d) [53]. Параметры ячеек с группой симметрии R31c приведены в таблице 2.2.

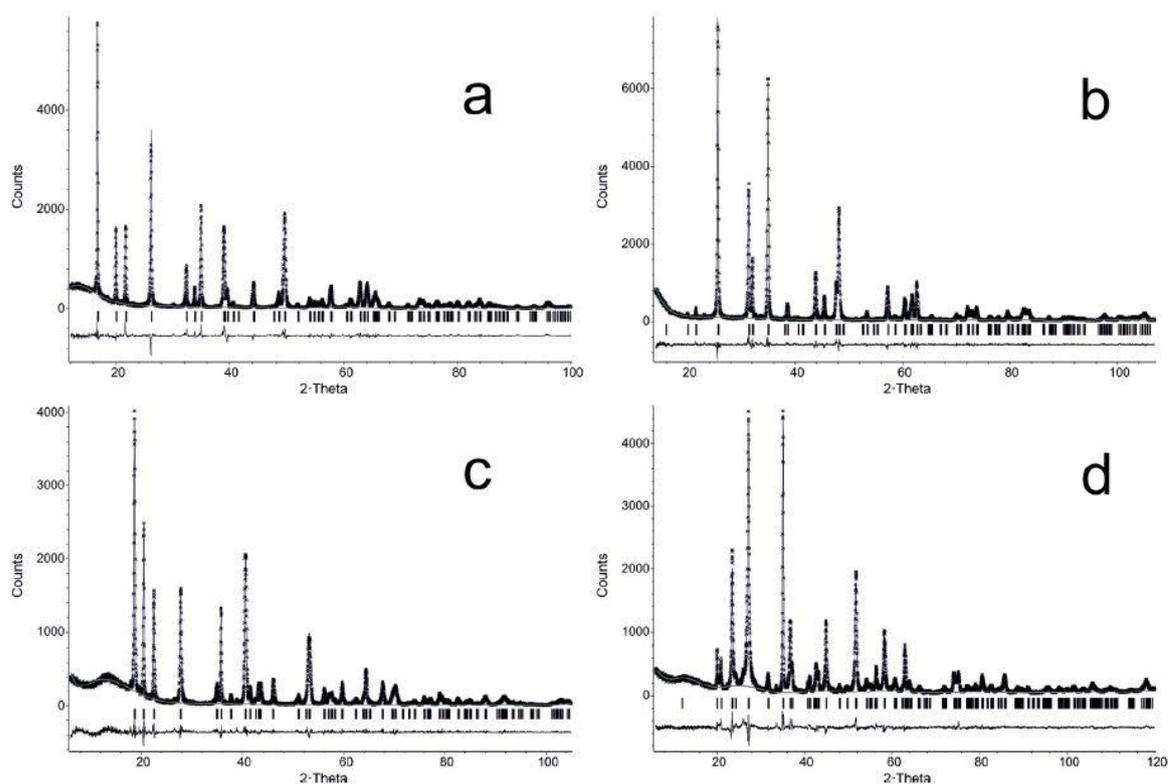


Рис. 2.9. Рентгенограммы A_2MnTeO_6 (a) $A=Na$, (b) $A=Ag$, (c) $A=Li$, (d) $A=Tl$, обработанные по методу Ритвельда [53]. Экспериментальные точки показаны звездами, линия отвечает вычисленному профилю, линия внизу – разностная кривая, вертикальные линии отвечают позициям брэгговских пиков.

Таблица 2.2. Параметры элементарной ячейки систем A_2MnTeO_6 , определенные в группе симметрии $R\bar{3}1c$, $Z=2$ [53].

Состав	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Li_2MnTeO_6	5.01792	9.5289	207.79
Na_2MnTeO_6	5.12127	10.5782	240.27
Ag_2MnTeO_6	5.13333	11.16248	254.74
Tl_2MnTeO_6	5.11483	14.6639	332.23

3.1. Кристаллическая структура

В работе впервые была исследована некиральная модификация MnSb_2O_6 (P31m). Для сравнения была также охарактеризована известная ранее киральная модификация MnSb_2O_6 (P321). Обе модификации этого соединения обладают слоистой структурой с катионным упорядочением по слоям (рис. 3.1). В некиральной модификации слои изолированных октаэдров MnO_6 чередуются с немагнитными связанными по ребру октаэдрами SbO_6 , формирующими плоскости типа пчелиных сот. Катионы марганца в слое располагаются на расстоянии 5.2065 \AA , формируя правильную треугольную решетку. В киральной модификации магнитные октаэды MnO_6 чередуются с немагнитными октаэдрами 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.

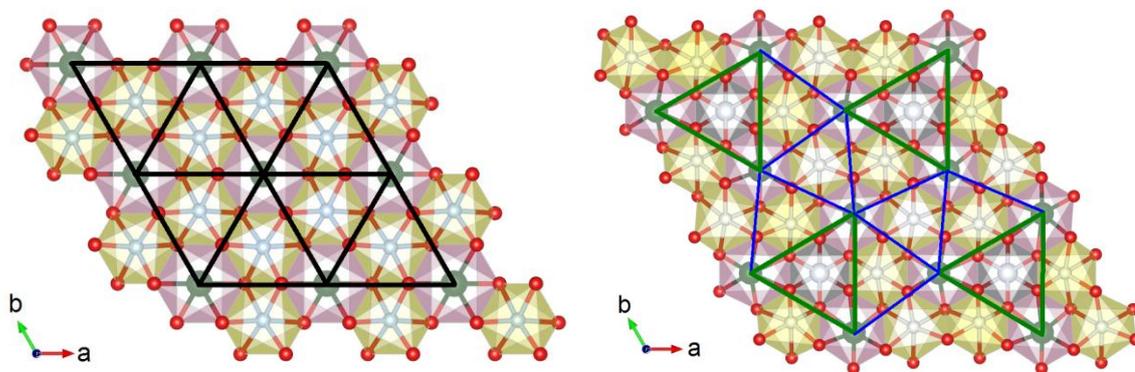


Рис. 3.1. Проекция кристаллической структуры MnSb_2O_6 перпендикулярно оси c в полиэдрическом представлении. Магнитные катионы Mn^{2+} показаны темными сферами в октаэдрическом кислородном окружении и формируют двумерные треугольные слои, топология которых показана толстыми линиями. Немагнитные катионы Sb^{5+} показаны большими светлыми сферами в октаэдрическом кислородном окружении. В некиральной модификации (слева) немагнитные октаэды SbO_6 находятся в другом слое. В киральной модификации (справа) немагнитные октаэды SbO_6 находятся в одном слое с магнитными ионами марганца и между слоями, показанные большими и малыми светлыми сферами.

3.2. Магнитные свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ двух модификаций MnSb_2O_6 , измеренные в полях $B = 0.1$ Т, показаны на рисунке 3.2. Обе зависимости демонстрируют узкие пики при низких температурах, отвечающие формированию антиферромагнитно-упорядоченного состояния. При высоких температурах магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad , \quad (3.1)$$

где χ_0 – температурно-независимый вклад, C – константа Кюри, Θ - температура Вейсса.

В изоляторах температурно-независимое слагаемое χ_0 может включать диамагнитный вклад χ_{dia} от внутренних электронных оболочек и парамагнитный вклад Ван Флека χ_{vV} , который обязан вероятности перехода между основным и возбужденным состоянием системы с энергиями E_0 и E_n . Для Mn^{2+} можно не учитывать вклад Ван Флека. Тем самым, диамагнитный вклад χ_{dia} может быть получен суммированием диамагнитных вкладов ионов, входящих в состав MnSb_2O_6 . Полученное значение составляет $\chi_{\text{dia}} = -1.14 \cdot 10^{-4}$ emu/mol [54].

Константа Кюри C зависит от концентрации магнитных центров и пропорциональна квадрату эффективного момента μ_{eff}^2 , согласно соотношению:

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2 \quad , \quad (3.2)$$

где k_B – константа Больцмана, N_A – число Авогадро.

Теоретическое значение эффективного момента может быть получено с использованием g-фактора, полученного из ЭПР по формуле:

$$\mu_{\text{eff}}^{\text{theor}} = \sqrt{ng^2 S(S+1)} \mu_B \quad (3.3)$$

где n – число магнитных центров, g обозначает g –фактор, S – спиновый магнитный момент.

Полученные из обработки параметры приведены в таблице 3.1.

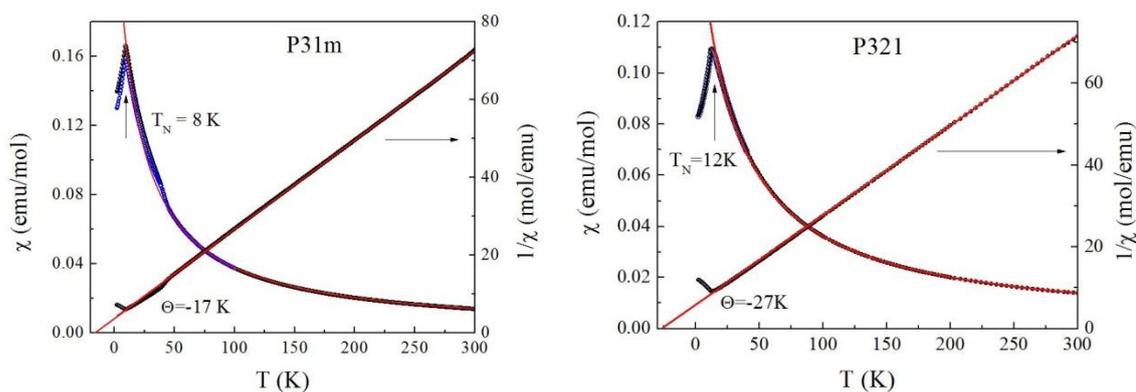


Рис. 3.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости полиморфных модификаций P31m (слева) и P321 (справа) MnSb_2O_6 , измеренные в поле $B=0.1$ Тл в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) (черные символы) и охлаждения без магнитного поля ZFC (синие символы). Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для тех же соединений показаны на правых осях. Сплошные красные кривые - аппроксимация в соответствии с законом Кюри-Вейсса.

Таблица 3.1. Основные параметры магнитной подсистемы некиральной (P31m) и киральной (P321) модификаций антимоанатов MnSb_2O_6 .

Модификация	χ_0 (emu/mol)	C (emuK/mol)	Θ (K)	T_N (K)	μ_{eff} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{ESR}}$ ($\mu_B/\text{f.u.}$)
MnSb_2O_6 (P31m)	$-1.14 \cdot 10^{-4}$	4.4	-17	8	5.9	5.9
MnSb_2O_6 (P321)	$-1.14 \cdot 10^{-4}$	4.6	-27	12	6.1	5.9

Полученные значения эффективного момента близки к теоретическому значению. Отрицательный знак температуры Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе в соответствии с дальнедействующим антиферромагнитным упорядочением. Видно, что и температура Нееля, и температура Вейсса выше в киральной модификации, чем в некиральной. Это может быть связано с понижением фрустрации из-за искажения треугольного магнитного слоя в структуре.

Полевые зависимости намагниченности и их производные для двух модификаций MnSb_2O_6 , измеренные при низких температурах в полях до 5Т показаны на рис. 3.3. Некиральная модификация (P31m) демонстрирует рост намагниченности, которая достигает чуть более $1\mu_B/\text{f.u.}$ в поле 5Т и излом в поле $B_{\text{SF}}^{\text{NC}}=0.72\text{T}$. Излом на

зависимости $M(B)$ более ярко проявляется в виде максимума на производной $dM/dB(B)$. При увеличении температуры поле B_{SF}^{NC} слегка увеличивается. Поведение киральной модификации (P321) в целом похоже на поведение некиральной фазы. Поле спин-флопа при 2K составляет $B_{SF}^C = 1T$. На полевой зависимости производной присутствует дополнительное широкое плечо при $B < B_{SF}$.

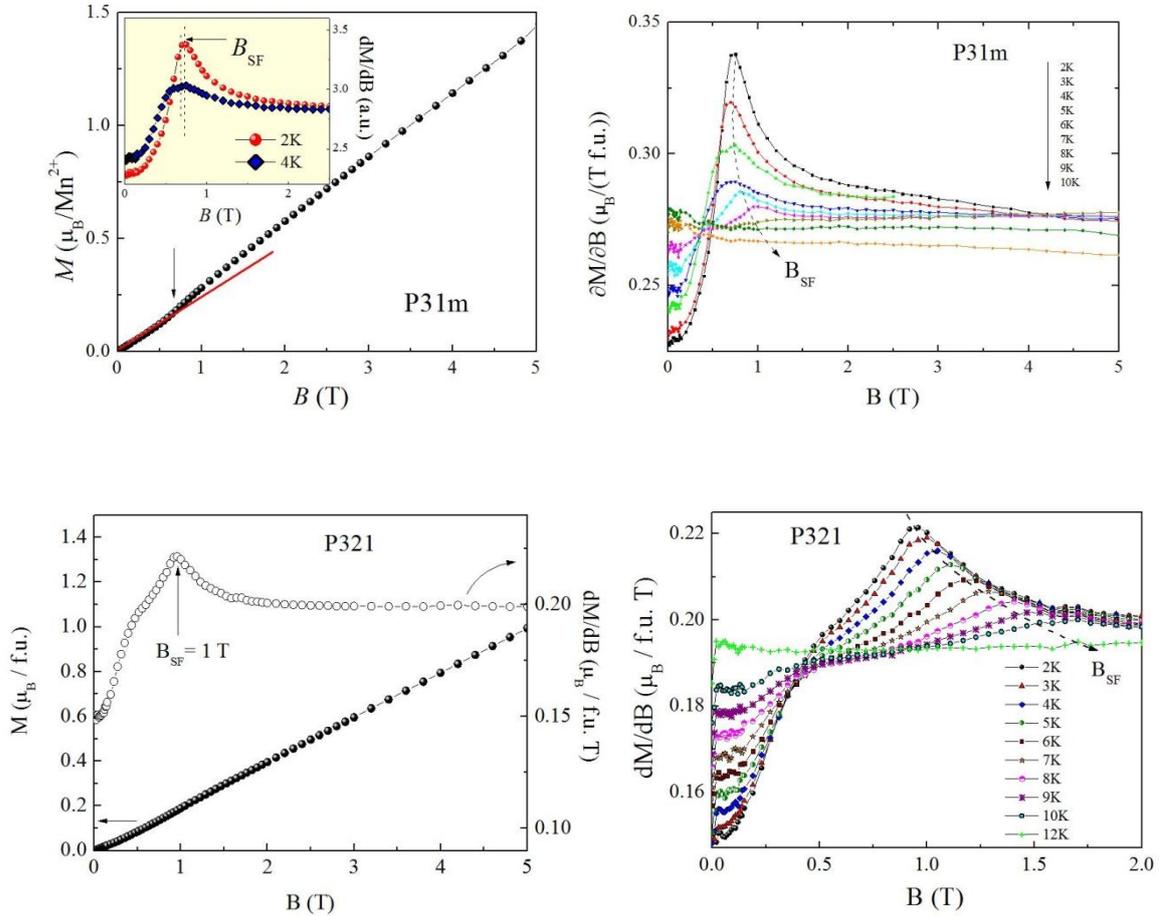


Рис. 3.3. Полевые зависимости намагниченности и их производных при вариации температуры для некиральной (P31m) и киральной (P321) фаз $MnSb_2O_6$. Вертикальными стрелками показано поле спин-флопа [55, 56].

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, как показано на рисунке 3.4. Видно, что поля насыщения в некиральной и киральной 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 $g=2$, как $M_{sat} = ngS \mu_B$.

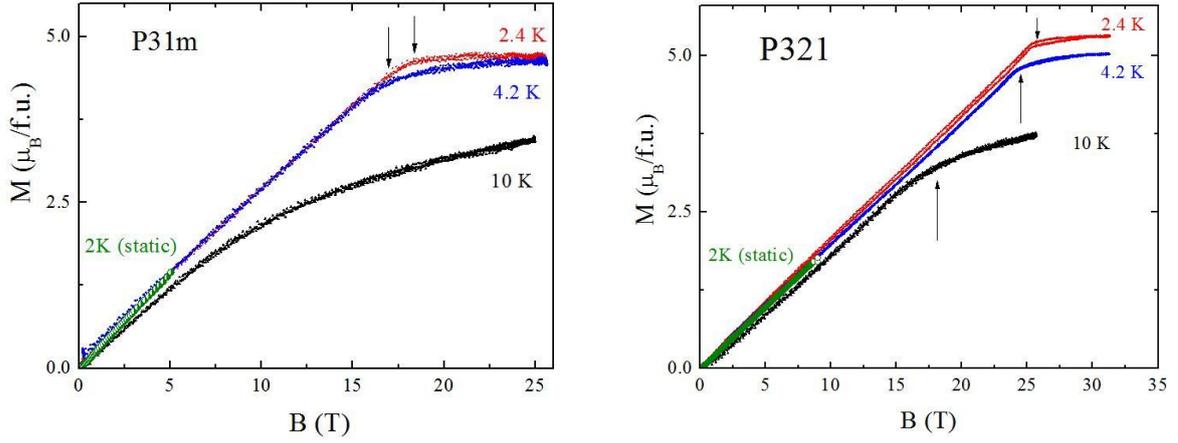


Рис. 3.4. Полевые зависимости намагниченности при вариации температуры для некиральной (P31m) и киральной (P321) фаз MnSb_2O_6 . Стрелками отмечены поля выхода момента на насыщение.

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 в теории среднего поля по формуле [57]:

$$g\mu_B B_E = 2zJS \quad (3.4)$$

где g -фактор для Mn^{2+} со спином $S=5/2$ $g=2$, μ_B – магнетон Бора, z – число соседей. Для двумерной треугольной магнитной плоскости в некиральной модификации MnSb_2O_6 оценка на J составляет $J=0.8\text{K}$.

Поле спин-флопа связано с полем обмена B_E и полем магнитной анизотропии B_A выражением [58]

$$B_{SF}^2 = 2B_A B_E \quad (3.5)$$

Магнитная анизотропия в некиральной модификации MnSb_2O_6 составляет $B_A=0.03\text{T}$, что отвечает одноионной анизотропии катиона Mn^{2+} [59-60].

3.3. Теплоемкость

На температурных зависимостях теплоемкости некиральной и киральной модификаций MnSb_2O_6 присутствуют λ -аномалии при формировании антиферромагнитно упорядоченного состояния при $T_N = 8\text{K}$ и 12K , как показано на рис. 3.5. Теплоемкость твердого тела аддитивна и представляет собой сумму вкладов от кристаллической решетки (фононов - ph), электронов (e) и магнов (m) [61]:

$$C_P = C_{ph} + C_e + C_m \quad (3.4)$$

Для установления магнитного вклада в теплоемкость некиральной модификации решеточный вклад определялся с помощью немагнитного аналога ZnSb_2O_6 .

В модели Дебая предполагается, что частота колебаний атомов ω варьируется в интервале от 0 до максимальной Дебаевской частоты ω_D и фононная теплоемкость описывается функцией [61]:

$$C_{ph} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{T/\theta_D} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.5)$$

где $x = h\omega/kT$, $\theta_D = h\omega_D/k_B$ - температура Дебая, k_B – постоянная Больцмана.

При низких температурах решеточный вклад в теплоемкость пропорционален кубу температуры [58].

$$C_{ph} = \beta T^3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \nu \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (3.6)$$

где R – газовая постоянная, ν - число атомов на формульную ячейку.

Коэффициент β для ZnSb_2O_6 был определен как $6.96 \cdot 10^{-4} \text{ J K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$, что позволило определить температуру Дебая как $\Theta_D \approx 295.9\text{K}$. С учетом разницы в молярных весах для атомов M_i , входящих в формульные единицы ZnSb_2O_6 и MnSb_2O_6 производится перенормировка температуры Дебая по формуле [61]:

$$\frac{(\Theta_D^{\text{MnSb}_2\text{O}_6})^3}{(\Theta_D^{\text{ZnSb}_2\text{O}_6})^3} = \frac{9M_{\text{Zn}}^{3/2} + 2M_{\text{Sb}}^{3/2} + 6M_{\text{O}}^{3/2}}{9M_{\text{Mn}}^{3/2} + 2M_{\text{Sb}}^{3/2} + 6M_{\text{O}}^{3/2}} \quad (3.7)$$

Полученный по формуле (3.7) коэффициент для MnSb_2O_6 составил 1.03, что дает оценку на температуру Дебая равной 311К. Эта оценка позволяет пересчитать коэффициент пропорциональности кубу температуры в формуле (3.6) равным $\beta = 5.82 \cdot 10^{-4} \text{ J K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$. При низких температурах решеточный вклад в теплоемкость практически совпадает с теплоемкостью немагнитного аналога ZnSb_2O_6 , как показано на левой панели рис. 3.5.

В соответствии с уравнением (3.4) магнитный вклад в теплоемкость C_{magn} может быть получен после вычитания из полной теплоемкости C_p решеточного вклада в отсутствие носителей зарядов. Интегрируя зависимость C_{magn}/T можно оценить магнитную энтропию системы [61]:

$$\Delta S_m(T) = \int_0^T \frac{C_m(T)}{T} dT \quad (3.8)$$

Полученная температурная зависимость магнитной энтропии представлена на вставке к левой панели рис. 3.5. Полная магнитная энтропия системы может быть оценена исходя из количества n и величины магнитных моментов S , входящих в состав соединения по формуле [61]:

$$S_{\text{magn}} = nR \ln(2S + 1) \quad (3.9)$$

где R – газовая постоянная. Тем самым, теоретическое значение полной магнитной энтропии для некиральной модификации MnSb_2O_6 составляет 14.9 J/mol K. Экспериментально полученное значение магнитной энтропии близко к теоретическому значению и составляет 13 J/mol K. Видно, что ниже температуры Нееля выделилось порядка 80% от магнитной энтропии, что указывает на трехмерность магнитной подсистемы.

В отсутствие немагнитного аналога для кирального MnSb_2O_6 оценка решеточного вклада в теплоемкость была сделана по формуле (3.6) при вариации температуры Дебая от 180 до 290К. Видно, что магнитная энтропия, определенная по описанной выше процедуре, практически достигает своего теоретического значения при 25К. При $T < T_N$ выделяется 80% от полной магнитной энтропии, что так же говорит о трехмерном характере магнитного упорядочения в системе, как было показано ранее в исследованиях нейтронов и первопринципных расчетах [62-63].

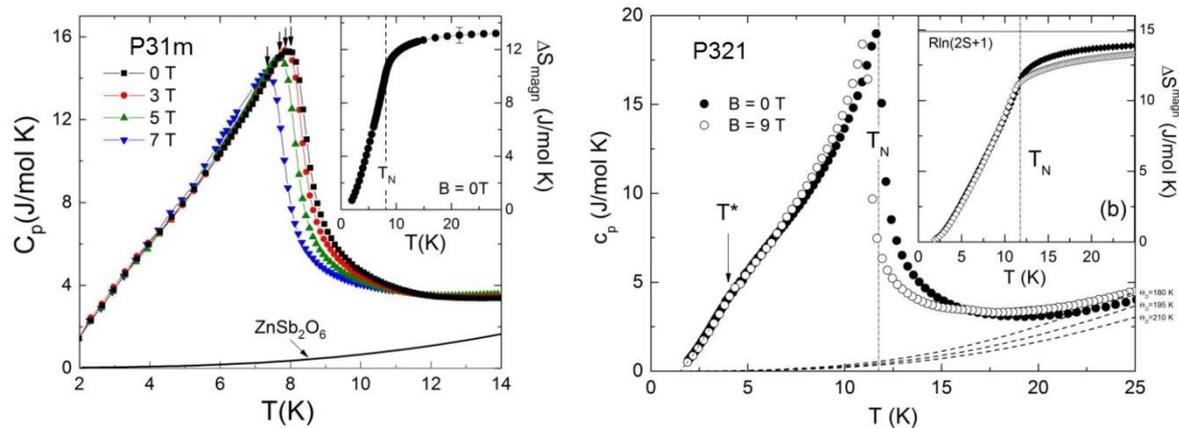


Рис. 3.5. Температурные зависимости удельной теплоемкости для полиморфных модификаций P31m (слева) и P321 (справа) MnSb_2O_6 при приложении внешних магнитных полей в области низких температур. Сплошной и пунктирной линиями показаны решеточные вклады на левой и правой панелях. На вставках представлены температурные зависимости магнитной энтропии [55,56].

3.4. Спектроскопия ЭПР

Киральная (P31m) и некиральная (P321) модификации MnSb_2O_6 были охарактеризованы в измерениях спектров электронного парамагнитного резонанса интервале температур от 6К до 300К, как показано на рисунке 3.6.

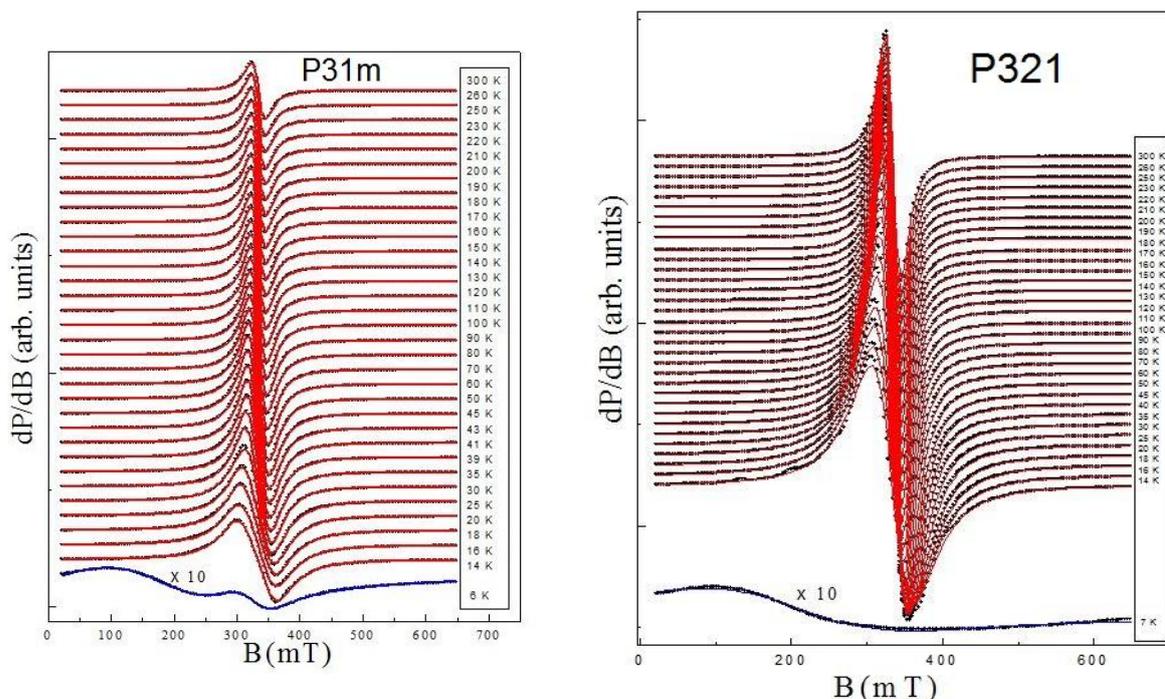


Рис. 3.6. Эволюция спектров электронного парамагнитного резонанса для некиральной (P31m) и киральной (P321) модификаций MnSb_2O_6 . Экспериментальные данные показаны точками, сплошными линиями показана аппроксимация полученных спектров одной или двумя Лоренцевыми функциями.

Во всех спектрах ЭПР наблюдается одиночная обменно-суженная линия первой производной поглощения по полю dP/dB , которая может быть описана суммой двух компонент микроволнового излучения с круговой поляризацией и обработана функцией Лоренца:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B}{(B - B_r)^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B}{(B + B_r)^2 + \Delta B^2} \right], \quad (3.10)$$

с учетом резонансного поля B_r и ее ширины ΔB .

Указанная линия отвечает сигналу от ионов Mn^{2+} . Детальный анализ при низких температурах $T < 80\text{K}$ требует использования дополнительной Лоренцевой линии для

корректного описания полученных спектров электронного парамагнитного резонанса некиральной модификации MnSb_2O_6 . Такой сигнал может быть связан с присутствием примесей.

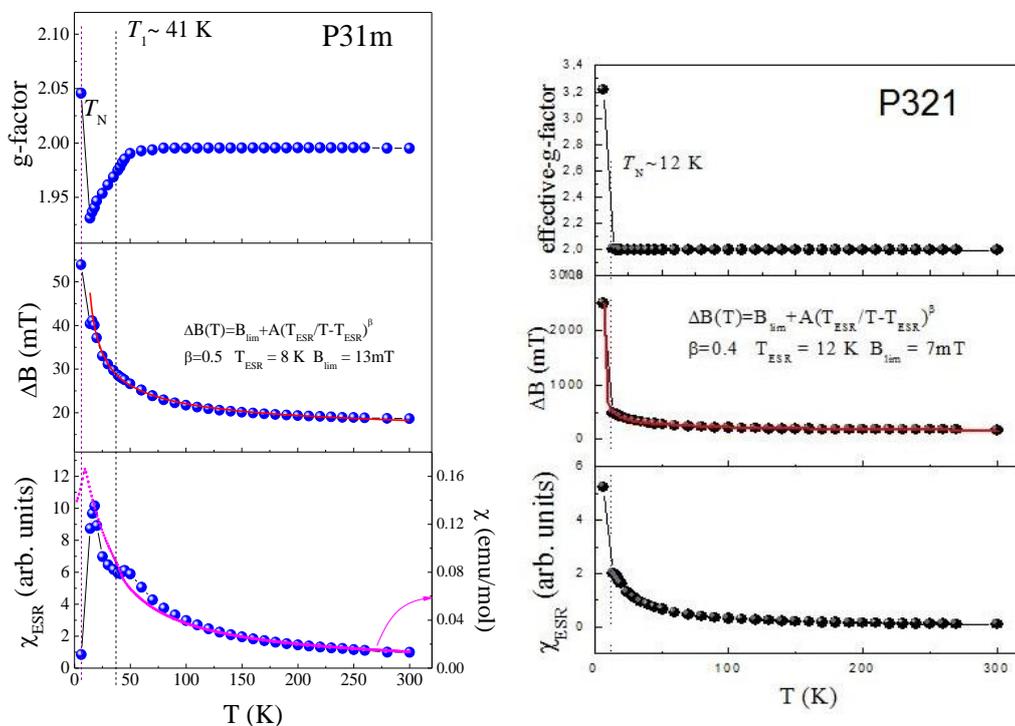


Рис. 3.7. Температурные зависимости эффективного g -фактора (верхние панели), ширины линии ЭПР ΔB (средние панели), и интегральной интенсивности ЭПР (нижние панели) для полиморфных модификаций P31m (слева) и P321 (справа) MnSb_2O_6 . Сплошными линиями представлены теоретические обработки.

Параметры ЭПР спектров, полученные из аппроксимации представлены на рис. 3.7. Величина g -фактора для обеих модификаций не зависит от температуры и близка к 2. При $T < 50$ K g -фактор отклоняется от равновесного значения, что может быть связано с усилением магнитных корреляций при приближении к температуре магнитного упорядочения.

С понижением температуры ширина линии ΔB возрастает ниже 100 K. Это уширение при приближении к T_N^{ESR} может быть объяснено уменьшением флуктуаций магнитной подсистемы [30-32]. В рамках теории Мори-Кавасаки-Хубера, зависимость $\Delta B(T)$ может быть описана как [30, 64-66]:

$$\Delta B(T) = \Delta B^* + A \cdot \left[\frac{T_N^{\text{ESR}}}{T - T_N^{\text{ESR}}} \right]^{\beta} \quad (3.13)$$

где ΔB^* отвечает пределу ширины обменно-суженной линии при высоких температурах. Этот параметр не зависит от температуры. Второе слагаемое описывает критическое поведение при приближении к T^{ESR}_N сверху, а β - критическая экспонента.

Обработка функции $\Delta B(T)$ для некиральной и киральной модификаций $MnSb_2O_6$ дала набор близких параметров, представленных на рисунке 3.7. Полученные значения критических экспонент $\beta=0.5$ и 0.4 близки к $1/3$, соответствующей трехмерному антиферромагнитному упорядочению в соответствии с теорией [30,66].

Двойное интегрирование функции dP/dB позволяет получить величину χ_{ESR} , которая пропорциональна концентрации магнитных центров. Аппроксимация зависимостей $\chi_{ESR}(T)$ законом Кюри-Вейсса в интервале 200-300К позволила оценить температуру Вейсса для некиральной и киральной модификации как -17К и -20К, что находится в хорошем соответствии с данными магнитной характеристики.

3.5. Квантовое основное состояние

Суммируя данные, полученные из исследования полевых и температурных зависимостей намагниченности и теплоемкости, были построены магнитные фазовые диаграммы для киральной и некиральной модификаций MnSb_2O_6 , как показано на рис. 3.8. Оба соединения демонстрируют формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния (AFM) ниже 8 и 12К в нулевом поле, соответственно. Эта фаза испытывает во внешнем магнитном поле 0.7 и 1Т спин-флоп переход, что отвечает области SF на магнитной фазовой диаграмме. Эта фаза ограничена полем спин-флипа, которое составляет 18 и 25Т для некиральной и киральной модификаций, соответственно.

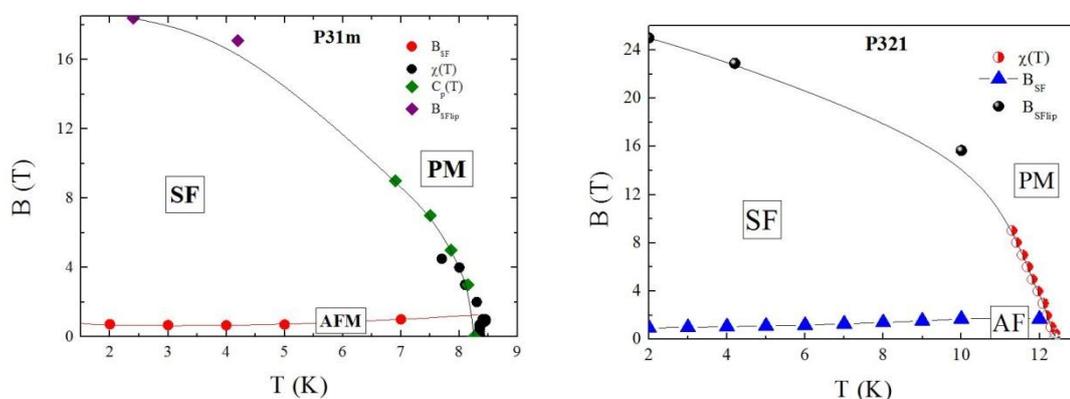


Рис. 3.8. Магнитные фазовые диаграммы для некиральной (P31m) и киральной (P321) модификаций MnSb_2O_6 .

Расчет интегралов обменных магнитных взаимодействий в некиральной модификации MnSb_2O_6 из первых принципов [67] показал, что в системе действует три основных антиферромагнитных взаимодействия, представленные на рис. 3.9. Для энергии Хаббарда $U=4\text{эВ}$ они составляют $J_1=0.96\text{К}$, $J_2=0.54\text{К}$, $J_3=0.57\text{К}$. 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.

В киральной модификации было установлено семь основных антиферромагнитных взаимодействий. Аналогично некиральному MnSb_2O_6 доминирующими оказались обмены между слоями, а внутрислоевые взаимодействия были слабыми и фрустрированными. Основное состояние в исследованиях нейтронной дифракции было установлено в виде несоизмеримой антиферромагнитной структуры с

магнитными моментами перпендикулярно магнитной плоскости из-за одноионной анизотропии [62].

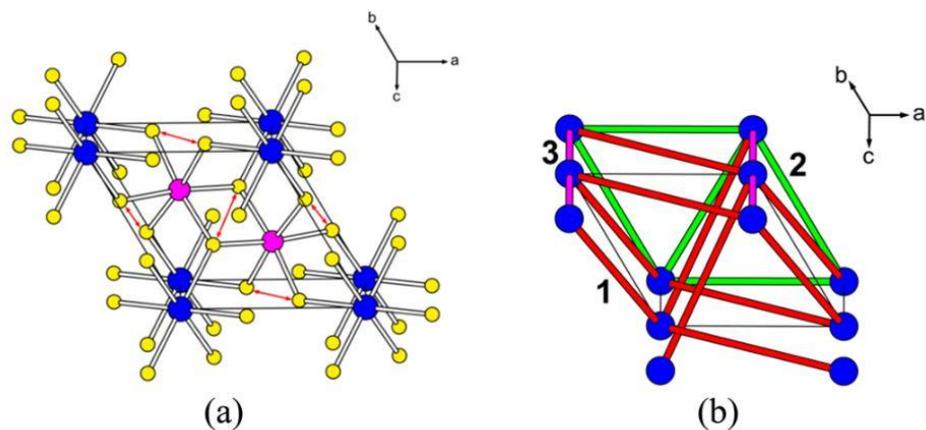


Рис. 3.9. Левая панель: фрагмент кристаллической структуры некирального MnSb₂O₆. Правая панель: топология магнитной подсистемы, основанная на антиферромагнитных обменах, показанных линиями и обозначенными цифрами [67].

4.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура оксидов $TMSb_2O_6$ (TM = Co, Ni, Cu) является тригональной с пространственной группой $R\bar{3}1m$. Структура исследуемых соединений слоистая с катионным упорядочением по слоям и аналогична некиральной модификации $MnSb_2O_6$, показанной на левой панели рисунка 3.1. Ионы переходных металлов во всех соединениях формируют правильную двумерную треугольную магнитную подсистему.

4.2. Магнитные свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ образцов $TMSb_2O_6$ (TM = Co, Ni, Cu), измеренные в полях $B = 0.1$ Т, показаны на рисунках 4.1 и 4.2. Образцы с Co и Ni демонстрируют признаки установления дальнего антиферромагнитного порядка. Для $CoSb_2O_6$ зависимости, измеренные в режимах FC и ZFC, демонстрируют максимум вблизи $T_N=11$ К, что характерно для антиферромагнетика. Для $NiSb_2O_6$ ZFC зависимость демонстрирует максимум и падение, тогда как FC зависимость нарастает ниже $T_N \sim 20$ К. Такое поведение может быть связано с небольшим количеством примесей или присутствием ферромагнитной компоненты из-за подкоса магнитных подрешеток. Система $CuSb_2O_6$ не показывает признаков формирования магнитоупорядоченного состояния вплоть до 2К, 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 3.1, с параметрами, приведенными в таблице 4.1. Полученные значения константы Кюри были использованы для оценки квадрата эффективного момента по формуле 3.2, который, в свою очередь, связан с g-фактором по формуле 3.3. В таблице приведена также для сравнения величина g-фактора, полученная из обработки спектра ЭПР при комнатной температуре. Видно, что данные магнитной характеристики и обработки ЭПР спектров хорошо согласуются, благодаря близости значений g-факторов. Детали обработки ЭПР спектров образцов $TMSb_2O_6$ (TM = Co, Ni, Cu) приведены в параграфе 4.5.

Таблица 4.1. Параметры магнитной подсистемы, полученные при обработке зависимостей $\chi(T)$ по закону Кюри-Вейсса и из обработки ЭПР спектров.

	S	C, emu K/mol	μ_{eff} , $\mu_B/\text{f.u.}$	g-фактор	g-фактор из ЭПР	Θ , К
CoSb_2O_6	$3/2 (\text{Co}^{2+})$	3.0	4.9	$g = 2.5$	$g = 2.3$	-39
NiSb_2O_6	$1 (\text{Ni}^{2+})$	1.3	3.2	$g = 2.3$	$g = 2.2$	-33
CuSb_2O_6	$1/2 (\text{Cu}^{2+})$	0.5	1.9	$g = 2.2$	$g = 2.2$	-4

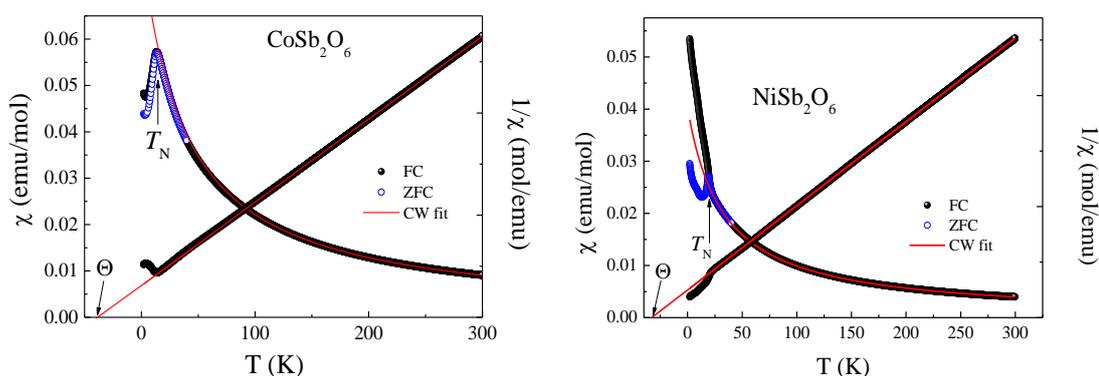


Рис. 4.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для CoSb_2O_6 (слева) и NiSb_2O_6 (справа), измеренные в режимах охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). На правых осях представлены температурные зависимости обратных магнитных восприимчивостей. Сплошными линиями показаны обработки законом Кюри-Вейсса [52].

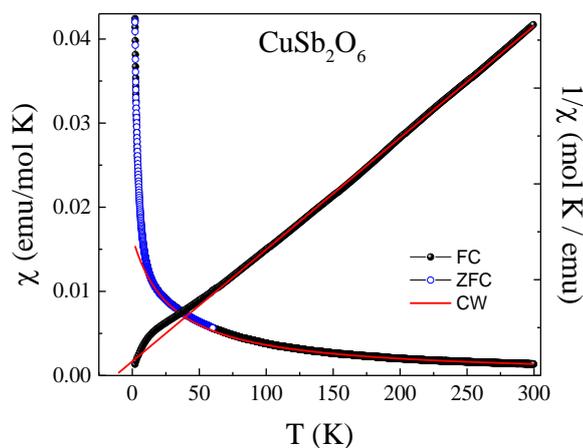


Рис. 4.2. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости CuSb_2O_6 . Сплошными линиями показаны обработки по закону Кюри-Вейсса [52].

Намагниченность соединений TMSb_2O_6 (TM=Co, Ni, Cu), приведенная на рисунках 4.3 и 4.4, растет при приложении внешнего магнитного поля. В соединении CoSb_2O_6 на зависимости $M(B)$ при 2K присутствует прогиб в поле $B_{\text{SF}}^{\text{Co}}=3\text{T}$, отвечающий спин-флоп переходу. Намагниченность достигает порядка $0.8\mu_B/\text{f.u.}$ в поле 9T. При более высокой температуре 10K аномалия при B_{SF} размывается. В соединении NiSb_2O_6 отсутствуют признаки спин-флоп перехода, что свидетельствует в пользу подкоса магнитного момента матрицы в магнитоупорядоченном состоянии. В поле 9T намагниченность достигает $0.35\mu_B/\text{f.u.}$ С повышением температуры намагниченность в полях несколько убывает. В CuSb_2O_6 намагниченность в поле невелика и составляет $0.25\mu_B/\text{f.u.}$ в поле 7T. Ее форма напоминает сильно искаженную функцию Бриллюэна, благодаря корреляциям ближнего порядка в матрице и / или дефектам. Полученная в поле 9T намагниченность не превышает 25% от момента насыщения, который может быть рассчитан по формуле

$$M_{\text{sat}} = ngS\mu_B, \quad (4.1)$$

где n отвечает числу магнитных центров на формульную единицу, S величине спинового момента с соответствующим g -фактором. Величины моментов насыщения и поля спин-флопа для соединений TMSb_2O_6 (TM=Co, Ni, Cu) приведены в таблице 4.2. Тем самым, во всех исследованных системах присутствуют заметно большие антиферромагнитные обменные взаимодействия по сравнению с полями 7-9T.

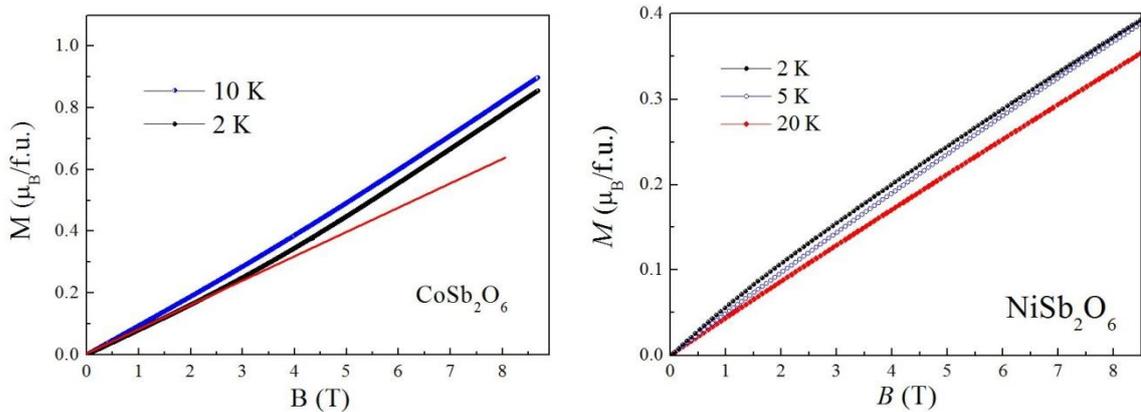


Рис. 4.3. Полевые зависимости намагниченности CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 при вариации температуры [52].

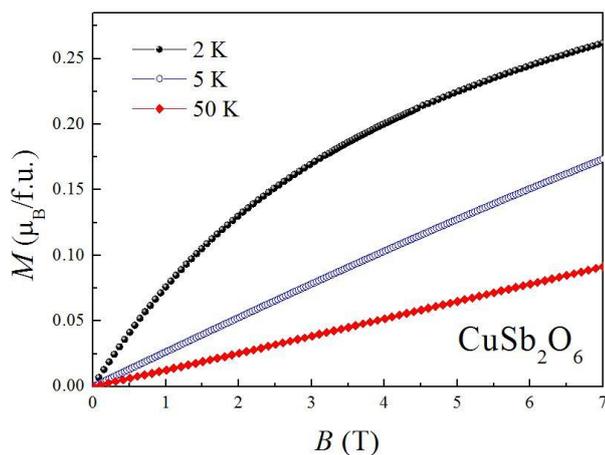


Рис. 4.4. Полевые зависимости намагниченности CuSb_2O_6 при вариации температуры [52].

Таблица 4.2. Магнитные параметры для TMSb_2O_6 (TM=Co, Ni, Cu).

	S	g-фактор из ЭПР	B_{SF} , T	M_S , $\mu_B/\text{f.u.}$
CoSb_2O_6	$3/2$ (Co^{2+})	$g = 2.3$	3	3.45
NiSb_2O_6	1 (Ni^{2+})	$g = 2.2$		2.2
CuSb_2O_6	$1/2$ (Cu^{2+})	$g = 2.2$		1.1

4.3. Теплоемкость

Теплоемкость CoSb_2O_6 представлена на рисунке 4.5. На зависимости $C_p(T)$ в нулевом магнитном поле присутствует аномалия λ -типа при $T_N = 11$ К, отвечающая формированию антиферромагнитно-упорядоченного состояния. При приложении внешнего магнитного поля аномалия λ -типа сдвигается в сторону более низких температур (рис. 4.6), что характерно для антиферромагнетиков.

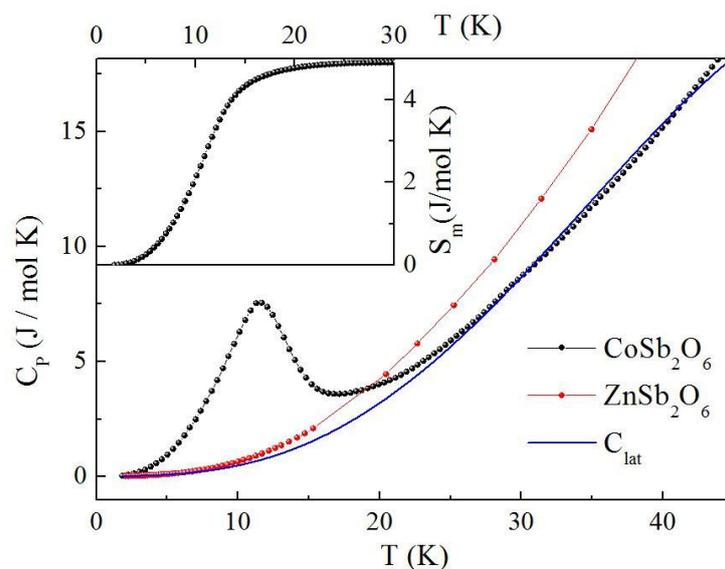


Рис. 4.5. Температурные зависимости удельной теплоемкости для CoSb_2O_6 и немагнитного аналога ZnSb_2O_6 в нулевом магнитном поле. На вставке: температурная зависимость магнитной энтропии.

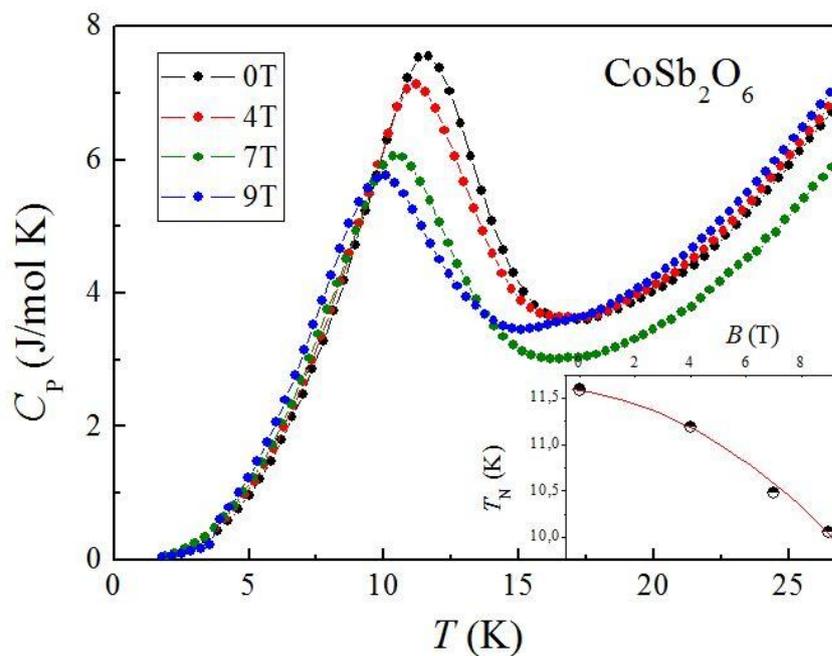


Рис. 4.6. Температурные зависимости теплоемкости CoSb_2O_6 во внешних магнитных полях при низких температурах. На вставке представлена зависимость температуры Нееля от магнитного поля.

Для выделения магнитного вклада в теплоемкость был использован изоструктурный немагнитный аналог ZnSb_2O_6 по методу, описанному в статье [68]. Полная энтропия соединений CoSb_2O_6 и ZnSb_2O_6 приравнивалась в широком интервале

температур. Отношение $S_{\text{CoSb}_2\text{O}_6} / S_{\text{ZnSb}_2\text{O}_6}$ аппроксимировалось при высоких температурах линейной функцией $y=a+bT$ с коэффициентами $a=1.04$ и $b=-5 \cdot 10^{-4}$, как показано на рисунке 4.7. Полученные параметры функции y использовались для построения решеточного вклада в теплоемкость, показанного на рисунке 4.5 сплошной линией, по формуле:

$$C_{lat}(T) = C_{\text{ZnSb}_2\text{O}_6}(yT) \frac{(a + 2bT)}{(a + bT)} \quad (4.2)$$

Магнитный вклад в теплоемкость C_m определялся как разность полной теплоемкости C_p и решеточного вклада C_{lat} . Магнитная энтропия S_m , рассчитанная интегрированием функции C_m/T показана на вставке к рисунку 4.5. Она достигает в CoSb_2O_6 5 J/mol K , что указывает на состояние Co^{2+} с $J_{\text{eff}}=1/2$ при низких температурах [69]. Теоретическое значение магнитной энтропии может быть рассчитано как $S_m = R \ln(2J_{\text{eff}} + 1) = 5.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

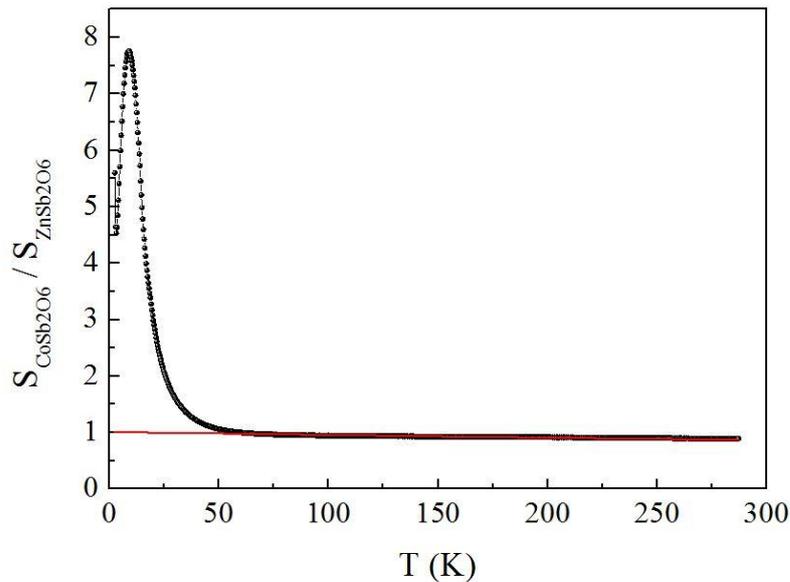


Рис. 4.7. Температурная зависимость отношения энтропий соединений CoSb_2O_6 и ZnSb_2O_6 . Прямой линией показана аппроксимация линейной функцией.

4.4. Спектроскопия ЭПР

ЭПР спектры магнитоупорядоченных образцов CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 исследовались при комнатной температуре. В спектрах видна относительно широкая анизотропная линия, которая характерна для порошковых образцов соединений кобальта и никеля. Теоретическая аппроксимация спектров тремя и двумя линиями Лоренца по формуле

(3.10) позволила определить средние значения g -фактора как $g_{\text{CoSb}_2\text{O}_6} = 2.3 \pm 0.1$ и $g_{\text{NiSb}_2\text{O}_6} = 2.2 \pm 0.1$. Указанные значения типичны для ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в октаэдрическом окружении.

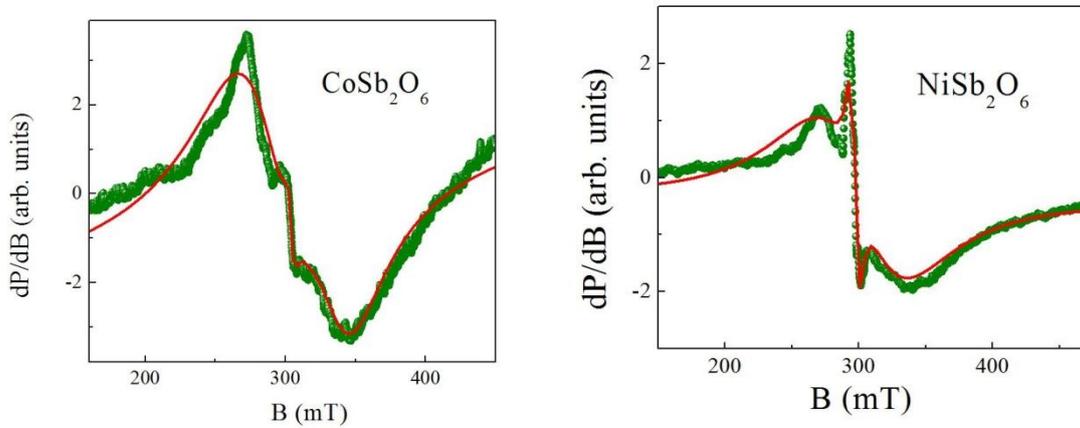


Рис. 4.8. ЭПР спектры CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 , полученные при $T=300\text{K}$ на частоте $\nu=9.5\text{ГГц}$. Сплошной линией показаны обработки суммой двух функций Лоренца.

Спектры ЭПР CuSb_2O_6 при температурах от 6 до 300K представлены на левой панели рисунка 4.9. Во всех представленных спектрах есть широкая анизотропная линия поглощения, что характерно для порошковых спектров соединений Cu^{2+} . Интенсивность линии поглощения растет вплоть до гелиевых температур, свидетельствуя о том, что образец остается в парамагнитном состоянии. Удовлетворительное описание спектров достигнуто суммой двух резонансных мод L_1 и L_2 по формуле 3.10. Этим модам соответствуют две главные компоненты анизотропного g -тензора. Средние значения главных компонент g -тензора равны $g_{\parallel} = 2.20$ и $g_{\perp} = 2.19$, что находится в диапазоне типичных значений для иона меди Cu^{2+} . Эффективный g -фактор практически не зависит от температуры, а ширина линии поглощения уменьшается и проходит через минимум вблизи 50 К. При более низких температурах тренд изменяется, и линия поглощения уширяется, что, по-видимому, отвечает возрастанию роли 3D магнитных корреляций. Интегральная интенсивность $\chi_{\text{esr}}(T)$ хорошо согласуется со статической магнитной восприимчивостью $\chi(T)$ (правая нижняя панель рисунка 4.9) и подтверждает преобладание антиферромагнитных корреляций.

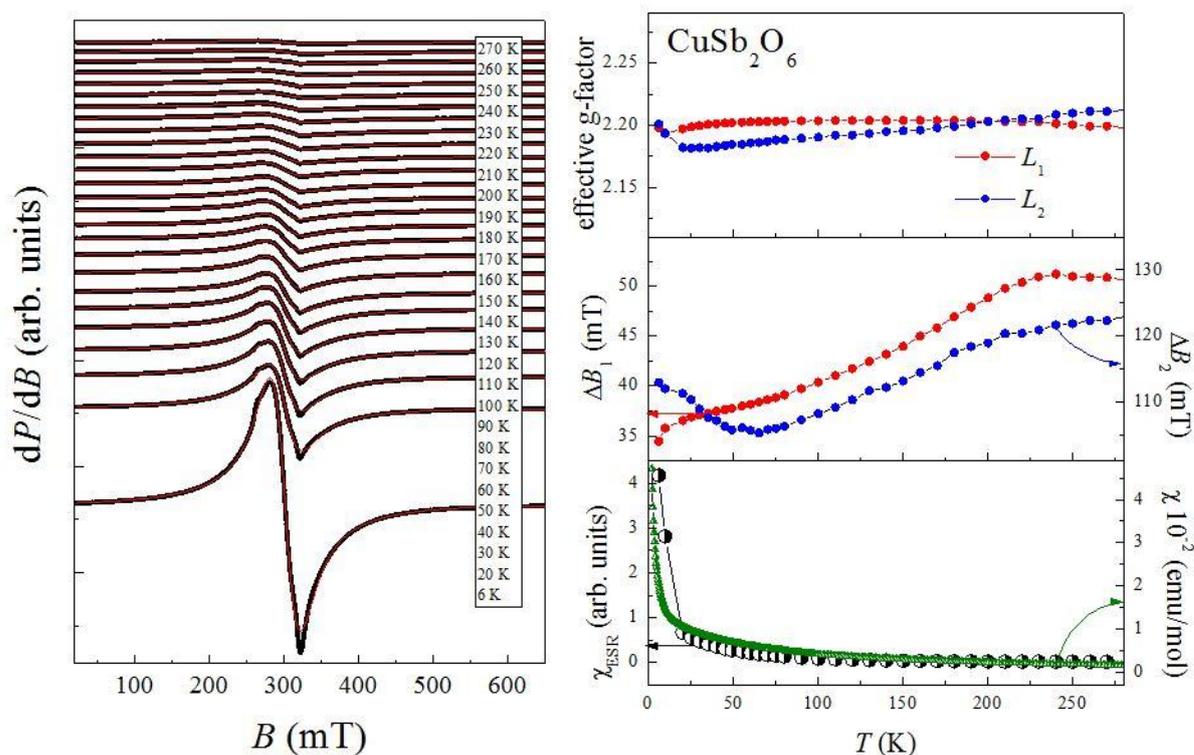


Рис. 4.9. Левая панель: спектры ЭПР CuSb_2O_6 при различных температурах. Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – обработка суммой двух Лоренцианов. Правая панель: температурные зависимости эффективного g-фактора (верхнее поле), ширины линии ЭПР ΔB (среднее поле), и интегральной интенсивности ЭПР (нижнее поле) для CuSb_2O_6 . На нижнем поле для сравнения приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

4.5. Взаимосвязь структуры и свойств в TMSb_2O_6 (TM = Co, Ni, Cu)

Тем самым, в исследовании магнитных, тепловых и резонансных свойств TMSb_2O_6 (TM = Co, Ni, Cu) было установлено формирование антиферромагнитно упорядоченного состояния в CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 при температурах 11 и 20 К. В CuSb_2O_6 отсутствие дальнего магнитного порядка наблюдалось вплоть до 1.5 К что подтверждалось данными нейтронной дифракции [52]. Температуры антиферромагнитного упорядочения, пропорциональные величине магнитного момента, находятся в хорошем согласии с предположением $J_{\text{eff}}=1/2$ для Co^{2+} и $S=1$ для Ni^{2+} . Отсутствие дальнего магнитного порядка в CuSb_2O_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.

5.1. Кристаллическая структура

Все соединения A_2MnTeO_6 ($A=Li, Na, Ag, Tl$) имеют одинаковую кристаллическую структуру с пространственной группой $P-31c$. Магнитные слои соединенных по ребру октаэдров $Mn^{4+}O_6$ и $Te^{6+}O_6$, обладают геометрией типа «пчелиные соты», как показано на рис. 5.1, левая панель. Они разделены между собой немагнитными катионами металлов A^+ , как показано на рисунке 5.1, правая панель. Магнитные ионы Mn^{4+} формируют треугольную решетку, что позволяет ожидать фрустрацию обменных магнитных взаимодействий.

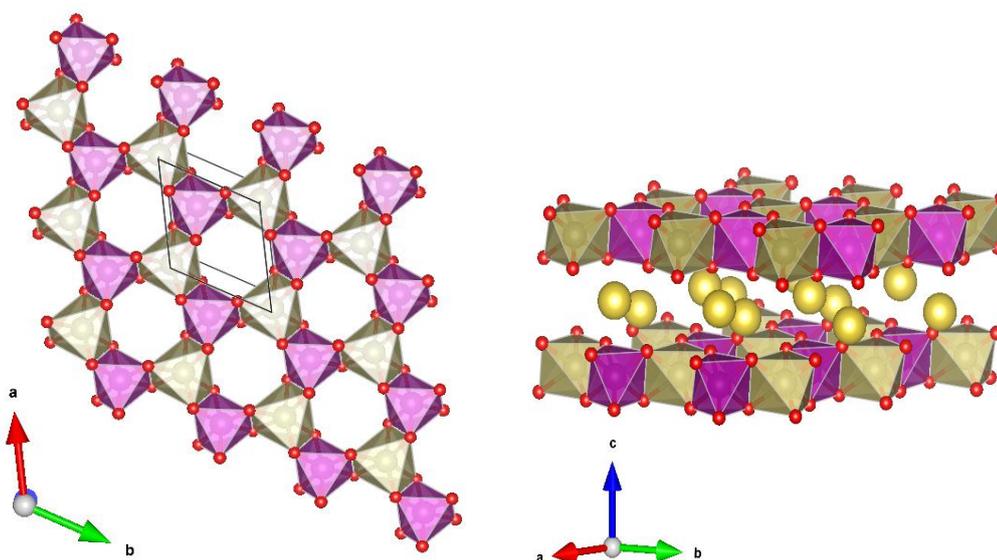


Рис. 5.1. Полиэдрическое представление слоистой кристаллической структуры A_2MnTeO_6 . Левая панель: проекция магнитоактивного слоя в плоскости (ab) с чередующимися, связанными по ребру октаэдрами MnO_6 и TeO_6 . Правая панель: трехмерное представление кристаллической структуры. Темными и светлыми октаэдрами показаны единицы MnO_6 и TeO_6 , соответственно.

5.2. Магнитные свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ четырех теллуратов марганца A_2MnTeO_6 ($A = Li, Na, Ag, Tl$), измеренные в поле $B = 0.1$ Т, показаны на рисунке 5.2. Зависимости, измеренные в режимах охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC), не демонстрируют расхождения, подтверждая отсутствие каких-либо эффектов спинового беспорядка. 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 5.1. При приложении внешнего магнитного поля вид зависимостей $\chi(T)$ трансформировался в сторону искаженных функций Бриллюэна, как показано на рисунке 5.3. При температурах ниже ~ 100 К для всех образцов наблюдается заметное отклонение зависимостей $\chi(T)$ от закона Кюри-Вейсса, что свидетельствует о присутствии больших обменных магнитных взаимодействий в системе.

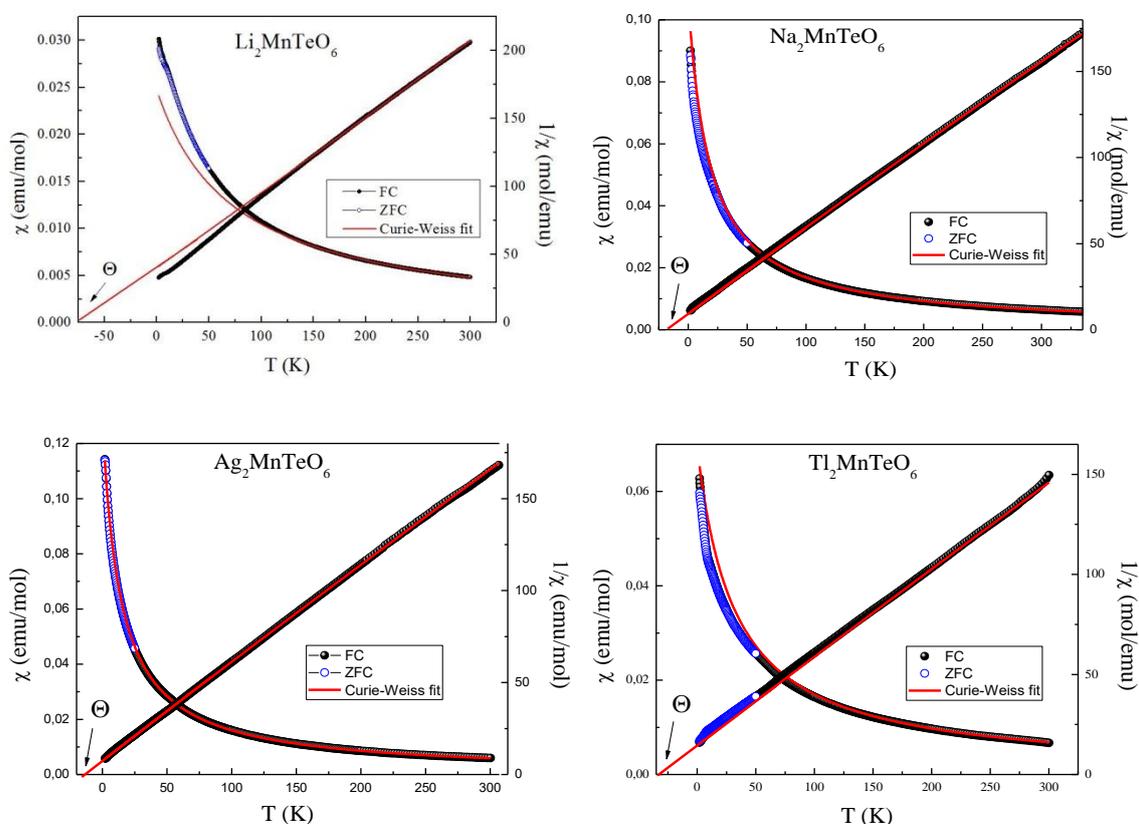


Рис. 5.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости A_2MnTeO_6 ($A = Ag, Li, Na, Tl$), полученные в $B=0.1$ Тл в режимах охлаждения в магнитном поле (FC) (черные символы) и без поля ZFC (синие символы). На правых осях представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$. Сплошные красные линии – обработка по закону Кюри-Вейсса.

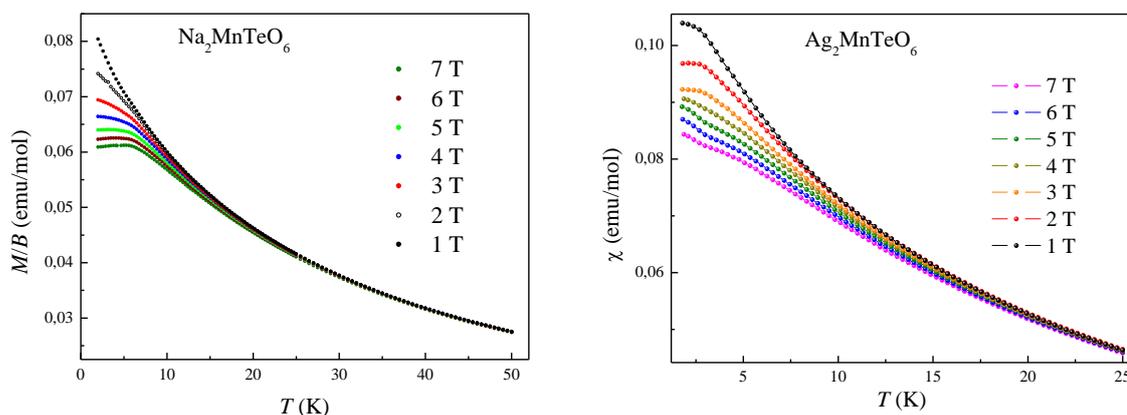


Рис. 5.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых соединений A_2MnTeO_6 ($A = Na, Ag$) при вариации поля, полученные после охлаждения в магнитном поле (FC).

В области высоких температур магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса (3.1). Параметры магнитной подсистемы в парамагнитной области представлены в таблице 5.1. Диамагнитный вклад χ_{dia} определялся независимо путем суммирования констант Паскаля для диамагнитных вкладов ионов, входящих в формульную единицу вещества и фиксировался при аппроксимации для уменьшения количества варьируемых параметров [54]. Эффективные моменты для $A=Li, Na, Ag$ близки к теоретическому значению, рассчитанному по формуле (3.3). Завышенное значение для $A=Tl$ может быть связано с превышением содержания ионов марганца по сравнению с теллуrom $Mn/Te=1.5$ [53]

Таблица 5.1. 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	Θ_{Weiss}, K
Li_2MnTeO_6	3.8^+	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

Как видно из таблицы для всех образцов значение температуры Вейсса отрицательное и относительно большое по величине в сравнении с максимумом на зависимостях $\chi(T)$ в больших полях, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий и заметную фрустрацию магнитной подсистемы с порядком фрустрации $f = T_N/\Theta \sim 5$.

Полевые зависимости намагниченности в статических магнитных полях, записанные в режиме охлаждения ZFC, для исследуемого семейства образцов A_2MnTeO_6 ($M = Li, Na, Ag, Tl$) при $T = 2$ К представлены на левой панели рис. 5.4. Кривые намагничивания имеют слегка S-образную форму с отсутствием каких-либо признаков индуцированных магнитным полем спин-переориентационных переходов и вполне типичны для легкоплоскостных антиферромагнетиков с сильными корреляциями ближнего порядка. С ростом температуры изотермы намагничивания становятся более линейными (правая панель рис. 5.4), свидетельствуя об уменьшении вклада близкодействующих обменных взаимодействий.

Полевые зависимости для теллуриатов Li_2MnTeO_6 и Na_2MnTeO_6 при $T = 1.4$ К представлены на рис. 5.5. Установлено, что в натриевом образце намагниченность достигает насыщения в полях $B_{flip} \sim 35$ Т, тогда как литиевый теллуриат демонстрирует насыщение только в области предельных достигнутых в эксперименте полей в окрестности $B_{flip} \sim 55$ Т. Аналогично данным, полученным в статических магнитных полях изотермы намагничивания не выявляют никаких дополнительных особенностей, предполагающих индуцированные магнитным полем фазовые переходы.

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 по формуле (3.4), 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 в $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ составила $J_1=4.0\text{K}$ и в $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ $J_1=2.6\text{K}$.

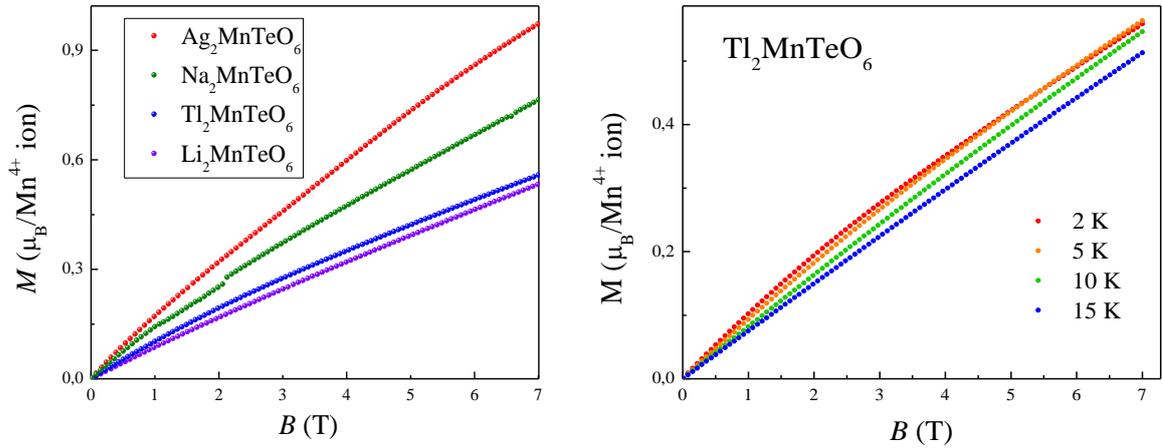


Рис. 5.4. (слева) Полевые зависимости намагниченности образцов A_2MnTeO_6 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl}$) при $T = 2 \text{ K}$. (справа) Полевые зависимости намагниченности $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ при вариации температуры [53].

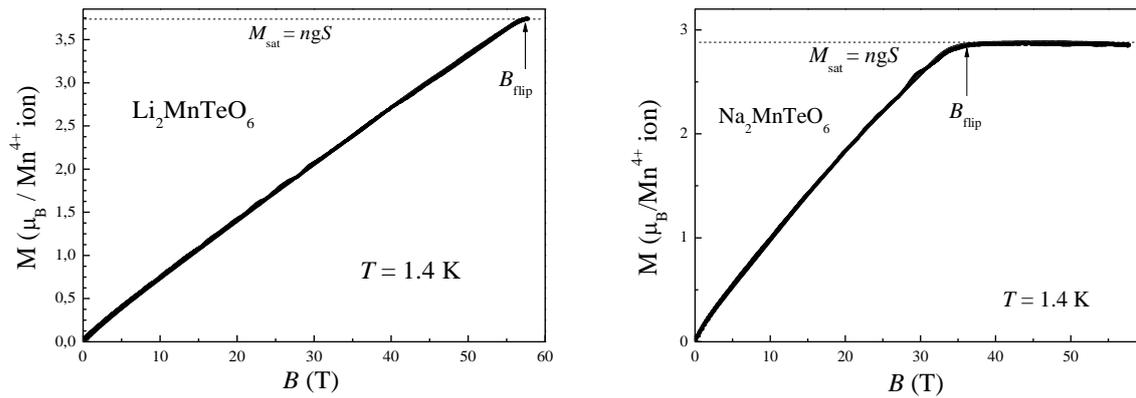


Рис. 5.5. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 1.4 \text{ K}$ в импульсных магнитных полях для $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$

5.3. Теплоемкость

Температурные зависимости теплоемкости образцов A_2MnTeO_6 ($A = Li, Na, Ag, Tl$) приведены на рисунках 5.6-5.8. Все зависимости $C_p(T)$ в нулевом магнитном поле демонстрируют отчетливую аномалию λ -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. В магнитных полях положение аномалии λ -типа на $C_p(T)$ сдвигается в сторону более низких температур для Li и Na, что характерно для антиферромагнетиков (рис. 5.6-5.7).

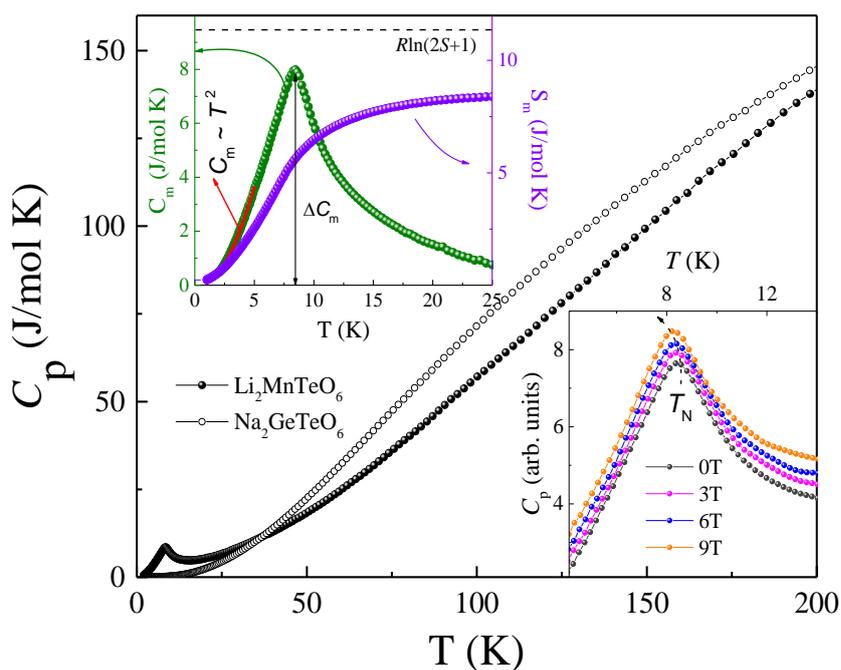


Рис. 5.6. Температурные зависимости теплоемкости Li_2MnTeO_6 (закрытые символы) и немагнитного изоструктурного аналога Na_2GeTeO_6 (открытые символы). На нижней вставке представлены зависимости $C_p(T)$ при вариации магнитного поля. На верхней вставке представлены температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость и магнитной энтропии [70].

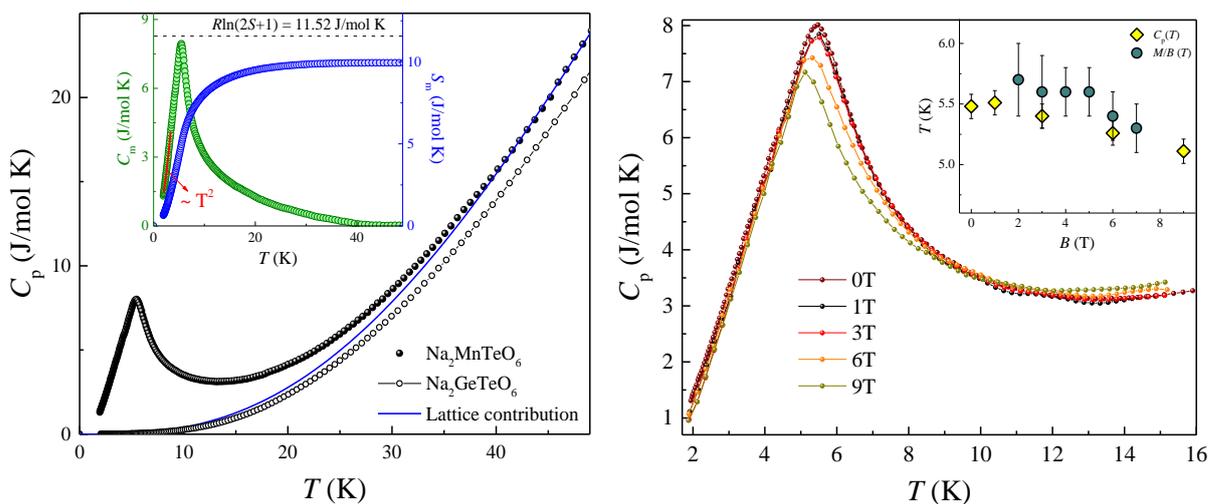


Рис. 5.7. Левая панель: температурные зависимости теплоемкости $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ (закрытые символы) и немагнитного изоструктурного аналога $\text{Na}_2\text{GeTeO}_6$ (открытые символы). На верхней вставке представлены температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость и магнитной энтропии. Правая панель: зависимости $C_p(T)$ при вариации магнитного поля. На верхней вставке представлена полевая зависимость температуры магнитного упорядочения T_N [71].

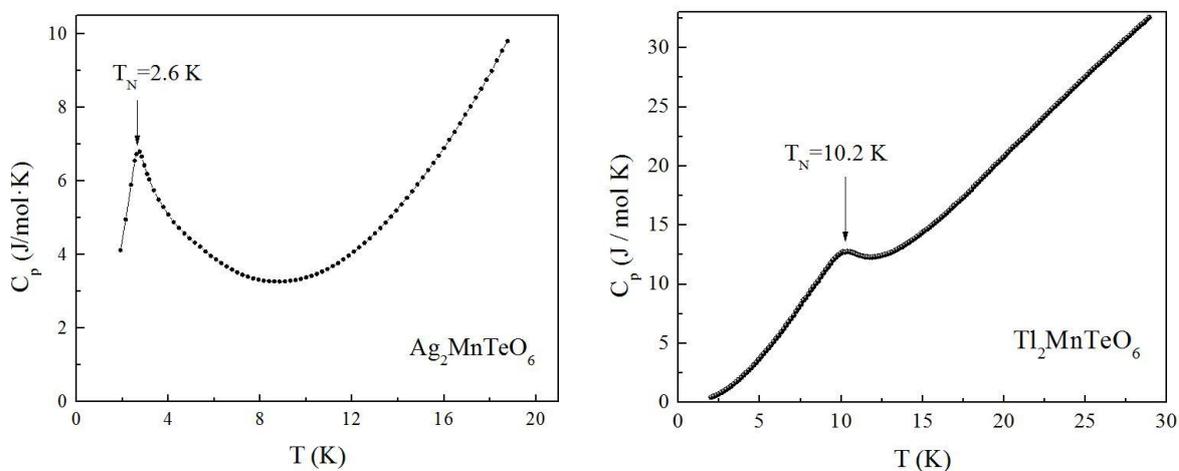


Рис. 5.8. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ (левая панель) и $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ (правая панель). Стрелками отмечены температуры Нееля.

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 $\Theta_D=420\text{K}$. После учета разницы молярных масс между Li и Na, Mn и Ge [61]. 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 верхней вставке рисунка 5.6 для $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и на вставке к левой панели рисунка 5.7 для $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$. 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 J/mol K (Li) и 10 J/mol K (Na). Эти величины близки к теоретическому значению $\Delta S_m = R \ln(2S+1) = 11.5$ J/mol K. Видно, что ниже температуры Нееля выделяется менее 50% магнитной энтропии, что указывает на присутствие фрустрации в системе при высоких температурах.

5.4. Спектроскопия ЭПР

ЭПР спектры при температурах от 6 до 300К для поликристаллических теллуридов $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ представлены на рисунке 5.9. На всех спектрах присутствует широкая линия Лоренцева типа, отвечающая сигналу от ионов Mn^{4+} в октаэдрическом окружении. Линии в спектрах ЭПР $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ могут быть описаны с помощью суммы двух Лоренцианов. Это свидетельствует о присутствии небольшого количества примесной фазы. При низких температурах для обоих образцов сигнал ЭПР деградирует.

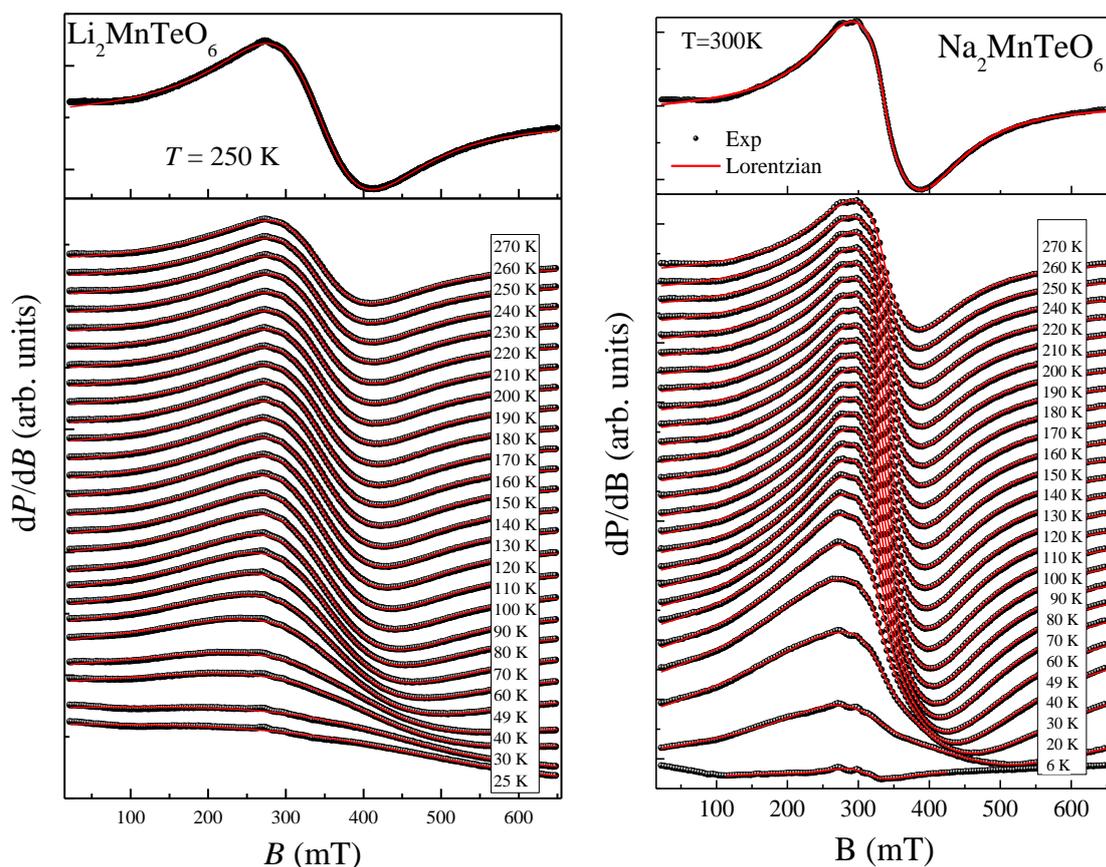


Рис. 5.9. Спектры ЭПР для $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ (слева) и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ (справа) при различных температурах. Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – обработка спектров функциями Лоренцева типа. На верхних панелях показаны примеры разложения спектров на основную и примесную компоненты при $T = 250$ К.

Обработка спектров ЭПР была выполнена по формуле (3.10). Полученные из аппроксимации параметры ЭПР спектров показаны на рис. 5.10. Статическая и динамическая магнитные восприимчивости хорошо согласуются во всем исследованном интервале температур. Доминирующий вклад в спектры ЭПР $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ вносит линия L_1 , соответствующая матрице, а слабоинтенсивная линия L_2 соответствует сигналу от примесной фазы. С понижением температуры линия поглощения уширяется, эффективный g -фактор отклоняется от 2 ниже ~ 150 К (Na) и ~ 175 К (Li). Это указывает на широкий интервал температур существования корреляций ближнего порядка, что характерно для низкоразмерных и фрустрированных систем.

Зависимость $\Delta B(T)$ хорошо описывается моделью критического уширения Кавасаки-Мория-Хубера. Результаты аппроксимации по формуле (3.13) представлены в таблице 5.2. Значения T^{ESR}_N близки к температуре Нееля T_N , полученной из измерений теплоемкости. Критическая экспонента β для обоих образцов близка к 1, что заметно больше $1/3$, характерной для трехмерных Гейзенберговских антиферромагнетиков.

Такое увеличение критической экспоненты указывает на двумерный характер обменных корреляций в исследуемом семействе образцов.

ЭПР спектры теллуриатов серебра и талия исследовались при температурах вблизи комнатной, как показано на рисунке 5.11. В спектрах видна относительно широкая анизотропная линия. Теоретическая аппроксимация спектров одиночной функцией Лоренца по формуле (3.10) позволило определить среднее значение g -фактора как $g_{Ag}=1.97\pm 0.01$ и $g_{Ti}=1.96\pm 0.01$. Указанные значения типичны для ионов Mn^{4+} в октаэдрическом окружении.

Таблица 5.2. Параметры образцов, полученные из аппроксимации температурной зависимости ширины линии ЭПР в рамках теории критического уширения ширины линии.

Образец	B_{lim}	T^{ESR_N}	β
Li_2MnTeO_6	90 mT	11 ± 2 K	0.90 ± 0.5
Na_2MnTeO_6	78 mT	7.5 ± 2 K	0.85 ± 0.5

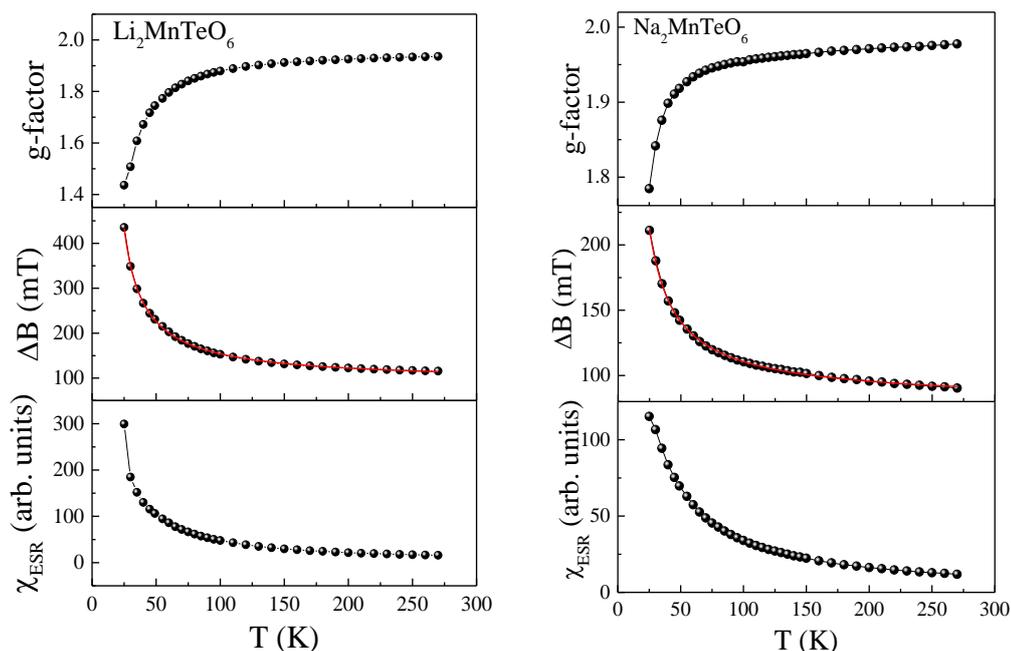


Рис. 5.10. Температурные зависимости эффективного g -фактора (верхние панели), ширины линии ΔB (средние панели) и интегральной интенсивности ЭПР χ_{ESR} (нижние панели) для Li_2MnTeO_6 и Na_2MnTeO_6 . Сплошные красные линии показывают обработку по модели (3.13).

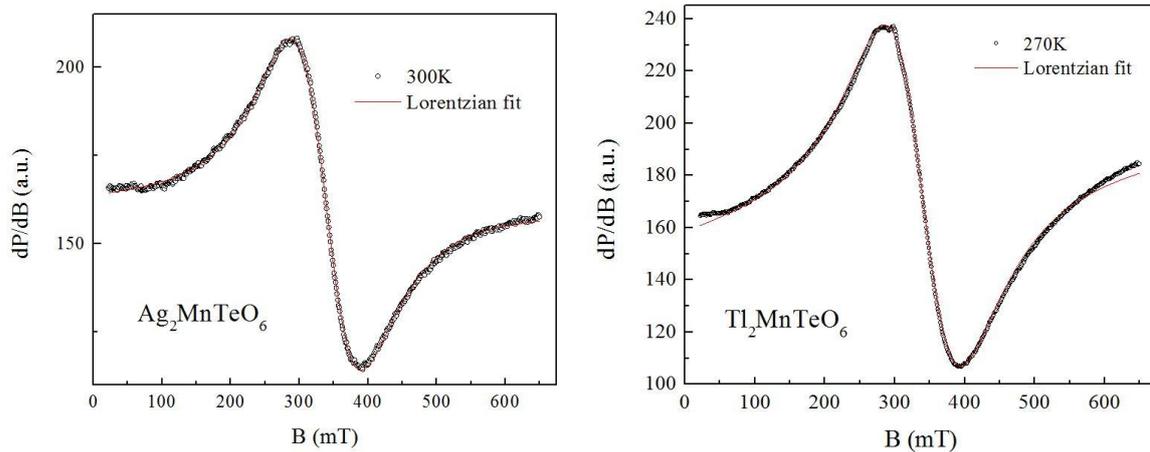


Рис. 5.11. Спектры ЭПР при температурах вблизи комнатной для $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$. Экспериментальные данные показаны точками, сплошной линией показана обработка функцией Лоренца.

5.5. Квантовое основное состояние

Оценка интегралов обменного магнитного взаимодействия из первых принципов была выполнена для A_2MnTeO_6 , где $A=Li, Na$. Упрощенная модель расположения магнитных ионов Mn^{4+} ($d^3, S=3/2$) показана на рисунке 5.12. 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 Li_2MnTeO_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 $\mathbf{k}=(1/3,1/3,0)$. Модель расположения магнитных моментов и магнитная фазовая диаграмма, полученная из данных термодинамической характеристики приведены на рисунке 5.2 [70]. В пределах одного треугольника магнитные моменты смотрят «внутри» или «наружу».

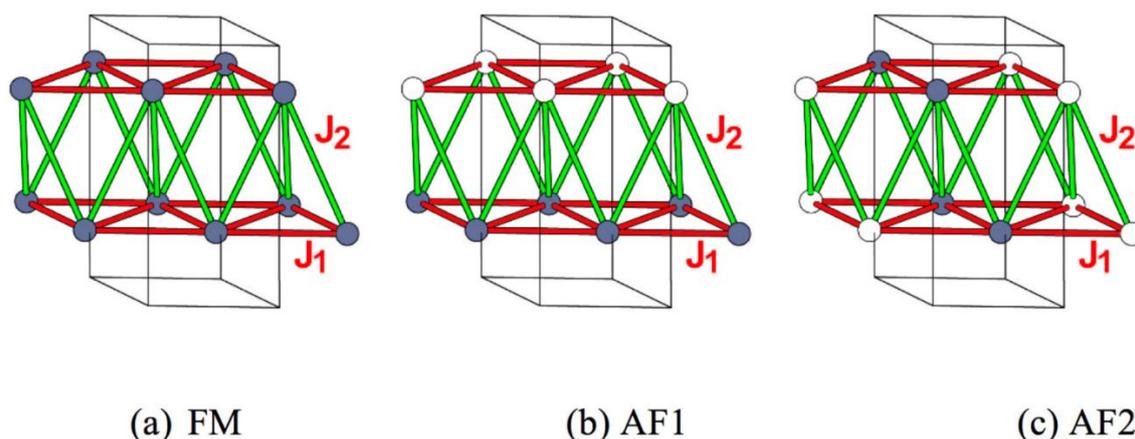


Рис. 5.12. Модель магнитной структуры для A_2MnTeO_6 ($A = Li, Na$) в ферромагнитной структуре (FM) и двух антиферромагнитных состояниях (AF1 и AF2). Сплошными линиями показаны пути обменного магнитного взаимодействия в магнитных плоскостях и между плоскостями. Темные и светлые сферы обозначают направления магнитного момента вверх и вниз соответственно [70].

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 [71]. Модель расположения магнитных моментов и магнитная фазовая диаграмма, полученная из данных термодинамической характеристики приведены на рисунке 5.13 [70].

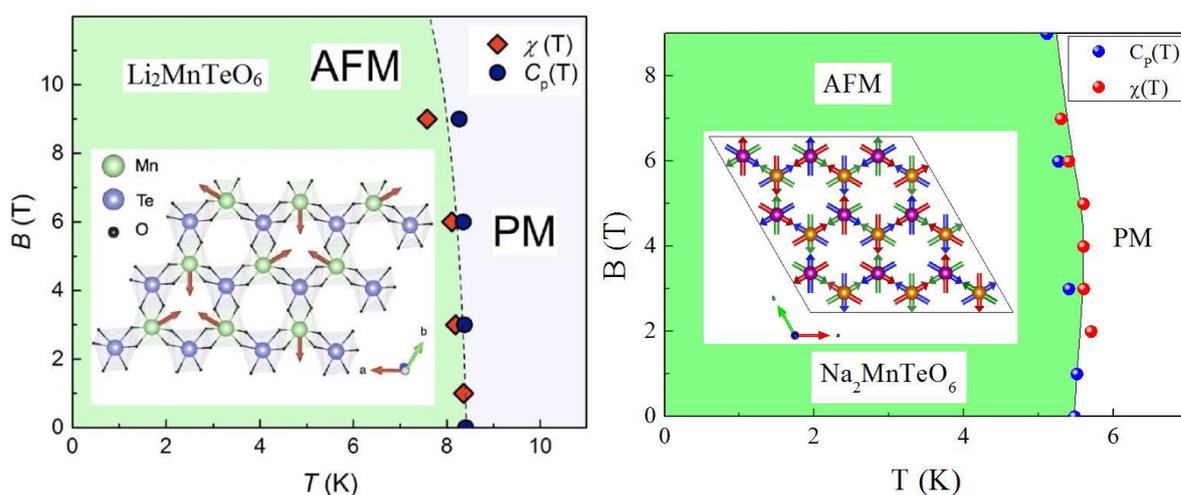


Рис. 5.13. Магнитные фазовые диаграммы для $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ и $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$. На вставках показаны модели магнитных структур [70, 71].

Магнитная структура A_2MnTeO_6 ($\text{A}=\text{Ag}, \text{Tl}$) методом нейтронной дифракции исследовалась в работе [73]. Было показано, что в $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ при $T < T_N$ формируется антиферромагнитная структура с волновым вектором $\mathbf{k}=(1/3,1/3,1/3)$ как в $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$. 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 $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ 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 связано с нестехиометрией образца и избытком иона марганца по сравнению с ионами теллура.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 $T_N=8\text{K}$ 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 $J=0.8\text{K}$ и величина одноионной магнитной анизотропии как $B_A=0.03\text{T}$. В спектрах электронного парамагнитного резонанса обнаружена одиночная обменно-суженная линия поглощения, которая существенно уширяется при понижении температуры с эффективным g-фактором при $T = 300\text{K}$ $g = 1.993 \pm 0.005$. 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 CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 при температурах 11 и 20K. В CuSb_2O_6 отсутствие дальнего магнитного порядка наблюдалось вплоть до 1.5K. В ЭПР спектрах CoSb_2O_6 и NiSb_2O_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 CuSb_2O_6 обнаружена линия, соответствующая g-фактору $g_{\text{Cu}}=2.2$, интенсивность которой возрастает с понижением температуры.

4) Температуры антиферромагнитного упорядочения 11K и 20K в CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 , пропорциональные величине магнитного момента, находятся в хорошем согласии с предположением $J_{\text{eff}}=1/2$ для Co^{2+} и $S=1$ для Ni^{2+} . Отсутствие дальнего магнитного порядка в CuSb_2O_6 связывается с ослаблением межслоевого обмена из-за

преимущественного расположения единственной магнитоактивной орбитали катиона Cu^{2+} dx^2-y^2 в магнитоактивной плоскости.

5) В теллуратах $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ 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 $J_{\text{Li}}=4\text{К}$ и $J_{\text{Na}}=2.6\text{К}$. 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 $T = 300\text{К}$ 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 теллуратах $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ising E. Report on theory of ferromagnetism//Z.Phys. – 1925. – V. 31. – P. 253-258.
2. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets //Nature. – 2010. – V. 464. – №. 7286. – P. 199-208.
3. Heisenberg W. On the theory of ferromagnetism //Z.Phys. – 1928. – V. 49. – P. 619-636.
4. Yafet Y., Kittel C. Antiferromagnetic arrangements in ferrites //Physical Review. – 1952. – V. 87. – №. 2. – P. 290.
5. Miyashita S., Shiba H. Nature of the phase transition of the two-dimensional antiferromagnetic plane rotator model on the triangular lattice //Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – V. 53. – №. 3. – P. 1145-1154.
6. Miyashita S., Kawamura H. Phase transitions of anisotropic Heisenberg antiferromagnets on the triangular lattice //Journal of the Physical Society of Japan. – 1985. – V. 54. – №. 9. – P. 3385-3395.
7. Miyashita S. Magnetic properties of Ising-like Heisenberg antiferromagnets on the triangular lattice //Journal of the Physical Society of Japan. – 1986. – V. 55. – №. 10. – P. 3605-3617.
8. Kawamura H., Miyashita S. Phase transition of the two-dimensional Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice //Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – V. 53. – №. 12. – P. 4138-4154.
9. Carlin R.L., Burriel R., Palacio F., Carlin R.A., Keij S.F., Carnegie D.W. Linear chain antiferromagnetic interactions in Cs_2CuCl_4 //Journal of Applied Physics. – 1985. – V. 57. – №. 8. – P. 3351-3352.
10. Momma K., Izumi F. An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets. Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett. – 2006. – V. 7. – P. 106-119.
11. Tokiwa, Y., Radu, T., Coldea, R., Wilhelm, H., Tylczynski, Z., Steglich, F. Magnetic phase transitions in the two-dimensional frustrated quantum antiferromagnet Cs_2CuCl_4 //Physical Review B. – 2006. – V. 73. – №. 13. – P. 134414.
12. Coldea R., Tennant D.A., Tsvelik A.M., Tylczynski Z. Experimental realization of a 2D fractional quantum spin liquid //Physical Review Letters. – 2001. – V. 86. – №. 7. – P. 1335.

13. Shirata Y., Tanaka H., Matsuo A., Kindo K. Experimental realization of a spin-1/2 triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet //Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – №. 5. – P. 057205.
14. Doi Y., Hinatsu Y., Ohoyama K. Structural and magnetic properties of pseudo-two-dimensional triangular antiferromagnets Ba₃MSb₂O₉ (M= Mn, Co, and Ni) //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – №. 49. – P. 8923.
15. Ito S., Kurita N., Tanaka H., Ohira-Kawamura S., Nakajima K., Itoh S., Kuwahara K., Kakurai K. Structure of the magnetic excitations in the spin-1/2 triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet Ba₃CoSb₂O₉ //Nature Communications. – 2017. – V. 8. – №. 1. – P. 235.
16. Susuki T., Kurita N., Tanaka T., Nojiri H., Matsuo A., Kindo K., Tanaka H. Magnetization process and collective excitations in the S=1/2 triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet Ba₃CoSb₂O₉ //Physical Review Letters. – 2013. – V. 110. – №. 26. – P. 267201.
17. Lee M., Hwang J., Choi E.S., Ma J., Dela Cruz C.R., Zhu M., Ke X., Dun Z.L., Zhou H.D. Series of phase transitions and multiferroicity in the quasi-two-dimensional spin-1/2 triangular-lattice antiferromagnet Ba₃CoNb₂O₉ //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 10. – P. 104420.
18. Nakatsuji S., Nambu Y., Tonomura H., Sakai O., Jonas S., Broholm C., Tsunetsugu H., Qiu Y., Maeno Y. Spin disorder on a triangular lattice //Science. – 2005. – V. 309. – №. 5741. – P. 1697-1700.
19. Yamaguchi H., Kimura S., Hagiwara M., Nambu Y., Nakatsuji S., Maeno Y., Kindo K. High-field electron spin resonance in the two-dimensional triangular-lattice antiferromagnet NiGa₂S₄ //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 18. – P. 180404.
20. Zvereva E.A., Nalbandyan V.B., Evstigneeva M.A., Koo H.J., Whangbo M.H., Ushakov A.V., Medvedev B.S., Medvedeva L.I., Gridina N.A., Yalovega G.E., Churikov A.V., Vasiliev A.N., Büchner B. Magnetic and electrode properties, structure and phase relations of the layered triangular-lattice tellurate Li₄NiTeO₆ //Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 225. – P. 89-96.
21. Hwang J., Choi E.S., Ye F., Dela Cruz C.R., Xin Y., Zhou H.D., Schlottmann P. Successive magnetic phase transitions and multiferroicity in the spin-one triangular-lattice antiferromagnet Ba₃NiNb₂O₉ //Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – №. 25. – P. 257205.
22. Villadsen J. Note on the Crystal Structure of Vanadium Dichloride //ACTA CHEMICA SCANDINAVICA. – 1959. – V. 13. – №. 10. – P. 2146-2146.

23. Takeda K., Ubukoshi K., Haseda T., Hirakawa K. Heat capacities of the two-dimensional triangular Heisenberg antiferromagnets VX_2 (X; Cl, Br, and I) //Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – V. 53. – №. 4. – P. 1480-1486.
24. Kadowaki H., Ubukoshi K., Hirakawa K. Neutron scattering study of the triangular-lattice antiferromagnet VBr_2 //Journal of the Physical Society of Japan. – 1985. – V. 54. – №. 1. – P. 363-373.
25. Kadowaki H., Ubukoshi K., Hirakawa K., Martínez J.L., Shirane G. Experimental study of new type phase transition in triangular lattice antiferromagnet VCl_2 //Journal of the Physical Society of Japan. – 1987. – V. 56. – №. 11. – P. 4027-4039.
26. Kuindersma S.R., Sanchez J.P., Haas C. Magnetic structures of VI_2 : Long-and short-range order and Mössbauer spectroscopy //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1980. – V. 15. – P. 517-518.
27. Kuindersma S.R., Haas C., Sanchez J.P., Al R. Magnetic structures and properties of VI_2 //Solid State Communications. – 1979. – V. 30. – №. 6. – P. 403-408.
28. Alexander L.K., Büttgen N., Nath R., Mahajan A.V., Loidl A. 7Li NMR studies on the triangular lattice system $LiCrO_2$ //Physical Review B. – 2007. – V. 76. – №. 6. – P. 064429.
29. Ajiro Y., Kikuchi H., Sugiyama S.I., Nakashima T., Shamoto S.I., Nakayama N., Kiyama M., Yamamoto N., Oka Y. Z_2 Vortex-induced broadening of the EPR linewidth in the two-dimensional triangular lattice antiferromagnets, $HCrO_2$ and $LiCrO_2$ //Journal of the Physical Society of Japan. – 1988. – V. 57. – №. 7. – P. 2268-2271.
30. Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points //Physics Letters A. – 1968. – V. 26. – №. 11. – P. 543.
31. Berezinskii V.L. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing a continuous symmetry group. II. Quantum systems //Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1971. – V. 61. – P. 1144.
32. Berezinskii V.L. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing a continuous symmetry group. II. Quantum systems //Sov. Phys. JETP. – 1972. – V. 34. – №. 3. – P. 610-616.
33. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1973. – V. 6. – №. 7. – P. 1181.
34. Hemmida M., von Nidda H.A.K., Loidl A. ESR in 2D triangular chromium lattices //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – V. 200. – №. 2. – P. 022016.

35. Kadowaki H., Kikuchi H., Ajiro Y. Neutron powder diffraction study of the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet CuCrO_2 //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – V. 2. – №. 19. – P. 4485.
36. Kimura K., Nakamura H., Ohgushi K., Kimura T. Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 14. – P. 140401.
37. Nakatsuji S., Tonomura H., Onuma K., Nambu Y., Sakai O., Maeno Y., Macaluso R.T., Chan J.Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: Comparative study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 //Physical Review Letters. – 2007. – V. 99. – №. 15. – P. 157203.
38. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa_2S_4 and FeIn_2S_4 //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V. 438. – P. 121-125.
39. McQueen T., Huang Q., Lynn J.W., Berger R.F., Klimczuk T., Ueland B.G., Schiffer P., Cava R.J. Magnetic structure and properties of the $S=5/2$ triangular antiferromagnet $\alpha\text{-NaFeO}_2$ //Physical Review B. – 2007. – V. 76. – №. 2. – P. 024420.
40. Kimura T., Lashley J.C., Ramirez A.P. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 //Physical Review B. – 2006. – V. 73. – №. 22. – P. 220401.
41. Terada N., Khalyavin D.D., Manuel P., Tsujimoto Y., Belik A.A. Magnetic ordering and ferroelectricity in multiferroic 2H-AgFeO_2 : Comparison between hexagonal and rhombohedral polytypes //Physical Review B. – 2015. – V. 91. – №. 9. – P. 094434.
42. Terada N., Ikedo Y., Sato H., Khalyavin D.D., Manuel P., Orlandi F., Tsujimoto Y., Matsushita Y., Miyake A., Matsuo A., Tokunaga, M. Difference in magnetic and ferroelectric properties between rhombohedral and hexagonal polytypes of AgFeO_2 : A single-crystal study //Physical Review B. – 2019. – V. 99. – №. 6. – P. 064402.
43. Terada N., Khalyavin D.D., Manuel P., Tsujimoto Y., Knight K., Radaelli P.G., Suzuki H.S., Kitazawa H. Spiral-spin-driven ferroelectricity in a multiferroic delafossite AgFeO_2 //Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – №. 9. – P. 097203.
44. Zvereva E.A., Vasilchikova T.M., Stratan M.I., Belik A.A., Vasiliev A.N. Spin Dynamics of Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet 3R-AgFeO_2 //Applied Magnetic Resonance. – 2019. – V. 50. – P. 637-648.
45. Sobolev A.V., Kozlyakova E.S., Glazkova I.S., Morozov V.A., Ovchenkov E.A., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Ovanesyan N.S., Kadyrova Y.M., Khaikina E.G., Molla K. Thermodynamic Properties, Mössbauer Study, and First-Principles Calculations of

- TiFe(MoO₄)₂ //The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – №. 34. – P. 19746-19755.
46. Svistov L.E., Smirnov A.I., Prozorova L.A., Petrenko O.A., Micheler A., Büttgen N., Shapiro A.Y., Demianets L.N. Magnetic phase diagram, critical behavior, and two-dimensional to three-dimensional crossover in the triangular lattice antiferromagnet RbFe(MoO₄)₂ //Physical Review B. – 2006. – V. 74. – №. 2. – P. 024412.
47. Svistov L.E., Smirnov A.I., Prozorova L.A., Petrenko O.A., Micheler A., Büttgen N., Shapiro A.Y., Demianets L.N. Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice //Physical Review Letters. – 2007. – V. 98. – №. 26. – P. 267205.
48. Ishii R., Tanaka S., Onuma K., Nambu Y., Tokunaga M., Sakakibara T., Kawashima N., Maeno Y., Broholm C., Gautreaux D.P., Chan J.Y. Successive phase transitions and phase diagrams for the quasi-two-dimensional easy-axis triangular antiferromagnet Rb₄Mn(MoO₄)₃ //Europhysics Letters. – 2011. – V. 94. – №. 1. – P. 17001.
49. Руководство пользователя для системы измерения магнитных свойств MPMS-3, системы измерения физических свойств (приложение) //Quantum Design 2016 С. 161
50. Shoemaker G.E., Rayne J.A. Specific heat of platinum from 1.4 to 100 K //Physics Letters A. – 1968. – V. 26. – №. 6. – P. 222-223.
51. 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 MnSb₂O₆ prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – №. 4. – P. 1705-1711.
52. 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 MSb₂O₆ phases (M= Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb₂O₆ //Dalton Transactions. – 2017. – V. 46. – №. 18. – P. 6059-6068.
53. 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 A₂Mn(4+)TeO₆ (A= Li, Na, Ag, or Tl) //Inorganic Chemistry. – 2019. – V. 58. – №. 9. – P. 5524-5532.
54. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic corrections and Pascal's constants //Journal of Chemical Education. – 2008. – V. 85. – №. 4. – P. 532.

55. Koo C., Werner J., Tzschoppe M., Abdel-Hafiez M., Biswas P.K., Sarkar R., Klauss H.H., Raganyan G.V., Ovchencov E.A., Nikulin A.Y., Vasiliev, A.N. Magnetism and the phase diagram of MnSb_2O_6 //Physical Review B. – 2018. – V. 97. – №. 22. – P. 224416.
56. Werner J., Koo C., Klingeler R., Vasiliev A.N., Ovchencov Y.A., Polovkova A.S., Raganyan G.V., Zvereva E.A. Magnetic anisotropy and the phase diagram of chiral MnSb_2O_6 //Physical Review B. – 2016. – V. 94. – №. 10. – P. 104408.
57. Vasiliev A.N., Ignatchik O.L., Sokolov A.N., Hiroi Z., Isobe M., Ueda Y. Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-based ($S=3/2$) pyroxenes $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ //Physical Review B. – 2005. – V. 72. – №. 1. – P. 012412.
58. Carlin R.L. Magnetochemistry. – Springer Science & Business Media, 2012.
59. Rezende S.M., Azevedo A., Rodríguez-Suárez R.L. Introduction to antiferromagnetic magnons //Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – №. 15.
60. Barak J., Jaccarino V., Rezende S.M. The magnetic anisotropy of MnF_2 at 0 K //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. – V. 9. – №. 4. – P. 323-332.
61. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. – London : Imperial College Press, 2003.
62. Johnson R.D., Cao K., Chapon L.C., Fabrizi F., Perks N., Manuel P., Yang J.J., Oh Y.S., Cheong S.W., Radaelli P.G. MnSb_2O_6 : a polar magnet with a chiral crystal structure //Physical Review Letters. – 2013. – V. 111. – №. 1. – P. 017202.
63. Reimers J.N., Greedan J.E., Subramanian M.A. Crystal structure and magnetism in MnSb_2O_6 : Incommensurate long-range order //Journal of Solid State Chemistry. – 1989. – V. 79. – №. 2. – P. 263-276.
64. 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. – V. 6. – №. 9. – P. 3180.
65. Kawasaki K. Anomalous spin relaxation near the magnetic transition //Progress of Theoretical Physics. – 1968. – V. 39. – №. 2. – P. 285-311.
66. Mori H., Kawasaki K. Antiferromagnetic resonance absorption //Progress of Theoretical Physics. – 1962. – V. 28. – №. 6. – P. 971-987.
67. 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_2O_6 prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – №. 4. – P. 1705-1711.

68. Losee D.B., McElearney J.N., Shankle G.E., Carlin R.L., Cresswell P.J., Robinson W.T. An Anisotropic Low-Dimensional Ising System, $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its Structure and Canted Antiferromagnetic Behavior //Physical Review B. – 1973. – V. 8. – №. 5. – P. 2185.
69. 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.
70. 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.Y., 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.
71. 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.
72. Vavilova E.L., Moskvina A.S., Arango Y.C., Sotnikov A., Drechsler S.L., Klingeler R., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Kataev V., Büchner B. Quantum electric dipole glass and frustrated magnetism near a critical point in $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ //Europhysics Letters. – 2009. – V. 88. – №. 2. – P. 27001.
73. Susloparova A.E., Kurbakov A.I. Neutron Diffraction Study of the Effect of Changes in the Crystal Structure of A_2MnTeO_6 (A= Ag, Tl) on the Spin Configuration //Physics of Metals and Metallography. – 2022. – V. 123. – №. 7. – P. 662-667.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодарю д.ф.-м.н. Звереву Елену Алексеевну, человека, вдохнувшего в меня интерес к науке и обучившего большинству экспериментальных методик для исследования химических соединений.

Выражаю глубокую благодарность д.ф.-м.н. Волковой Ольге Сергеевне за помощь в работе над диссертацией, моральную поддержку и ценные обсуждения.

Благодарю к.х.н. Налбандяна Владимира Бабкеновича за предоставленные для исследования образцы

Так же я благодарю проф. Васильева Александра Николаевича за возможность заниматься наукой и теплую атмосферу на кафедре физики температур и сверхпроводимости.